

ADITIVOS DE COMBUSTIBLE DE POLIAMIDA

CAMPO TÉCNICO

[001] Esta divulgación se refiere a composiciones de aditivos para combustible y composiciones de combustible. Más específicamente, esta divulgación se relaciona con compuestos de poliamida alifática de cadena larga que pueden prevenir la corrosión/óxido al mismo tiempo que brindan protección antidesgaste/fricción.

ANTECEDENTES

[002] En los últimos años se han realizado esfuerzos considerables para mejorar la economía de combustible de los vehículos de motor. En general, la eficiencia de los motores de automóviles se ve enormemente mejorada por la presencia de una lubricación eficaz, particularmente en la interfaz de las piezas móviles que son propensas a una alta fricción y un desgaste excesivo. Por lo tanto, un enfoque para mejorar la economía de combustible ha sido desarrollar lubricantes y aditivos para aceites lubricantes que reduzcan la fricción del motor y, por lo tanto, reduzcan los requisitos de energía.

[003] Algunos de estos esfuerzos se han centrado en modificadores de fricción, que son aditivos de aceites lubricantes conocidos que pueden reducir la fricción límite adsorbiéndose o reaccionando sobre superficies metálicas para formar películas delgadas de baja resistencia al corte.

[004] Los modificadores de fricción se han utilizado en aceites para engranajes de deslizamiento limitado, fluidos para transmisiones automáticas, lubricantes para guías deslizantes y fluidos para tractores multipropósito. En particular, con el deseo de aumentar la economía de combustible, se han agregado modificadores de fricción a los lubricantes del cárter de los automóviles. Estos modificadores de fricción generalmente operan en condiciones de capa límite a temperaturas donde los aditivos antidesgaste y de presión extrema aún no son reactivos formando capas monomoleculares delgadas de productos polares solubles en aceite físicamente adsorbidos o capas de reacción que exhiben una fricción significativamente menor en comparación con los típicos agentes antidesgaste o de extrema presión. Sin embargo, en condiciones más severas y en régimen de lubricación mixta, estos modificadores de fricción se agregan con un agente antidesgaste o de extrema presión.

[005] El tipo más común de agente antidesgaste o de extrema presión es el dialquilditiofosfato de zinc (ZnDTP o ZDDP). ZDDP limita el desgaste formando una tribopelícula

protectora gruesa en las superficies que se frotan. Aunque ZDDP se ha utilizado ampliamente en vehículos de motor durante muchas décadas, algunos estudios recientes han demostrado que las películas antidesgaste a base de fósforo pueden causar un aumento significativo en la fricción en contactos lubricados de alta presión y de película delgada. Esto, a su vez, puede tener un efecto negativo en la eficiencia del combustible.

[006] Si bien ha sido importante reducir la fricción con aditivos lubricantes, existe la posibilidad de mejorar aún más la eficiencia del combustible con aditivos para combustible. Dado que las condiciones de una cámara de combustión interna son sustancialmente diferentes de las de un cárter, no es un hecho que un aditivo o clase de aditivos en particular que ha proporcionado beneficios de rendimiento en un aceite lubricante proporcione beneficios similares en el combustible. Por lo tanto, existe la necesidad de desarrollar aditivos para combustible que puedan reducir la fricción y/o mejorar la economía de combustible.

DESCRIPCIÓN DE LA FIGURA

[007] La FIG. 1 se describe en la sección de Ejemplos.

COMPENDIO DE LA INVENCION

[008] En un aspecto, se proporciona un método para prevenir o reducir la corrosión o el desgaste en un motor de gasolina suministrando una composición de combustible que comprende un producto de reacción de ácido graso y poliamina.

[009] En otro aspecto, se proporciona un método para prevenir o reducir la corrosión o el desgaste en un motor de gasolina mientras se proporciona protección antidesgaste o contra la fricción suministrando una composición de combustible que comprende un aditivo de combustible que comprende un producto de reacción de ácido graso y poliamina.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

Introducción

[010] En esta memoria descriptiva, las siguientes palabras y expresiones, cuando se utilizan, tienen el significado que se les atribuye a continuación.

[011] "Gasolina" o "componentes del intervalo de ebullición de la gasolina" se refiere a una composición que contiene al menos predominantemente hidrocarburos C₄-C₁₂. En una modalidad, la gasolina o los componentes del intervalo de ebullición de la gasolina se definen además para referirse a una composición que contiene al menos predominantemente hidrocarburos C₄-C₁₂ y que además tiene un intervalo de ebullición de alrededor de 37,8 °C (100

°F) a alrededor de 204 °C (400 °F). En una modalidad alternativa, la gasolina o los componentes del intervalo de ebullición de la gasolina se definen para referirse a una composición que contiene al menos predominantemente hidrocarburos C₄-C₁₂ y que además tiene un intervalo de ebullición de alrededor de 37,8 °C (100 °F) a alrededor de 204 °C (400 °F) y se definen también para cumplir con las ASTM D4814.

[012] El término “diésel” se refiere a combustibles destilados medios que contienen al menos predominantemente hidrocarburos C₁₀-C₂₅. En una modalidad, el diésel se define además para referirse a una composición que contiene al menos predominantemente hidrocarburos C₁₀-C₂₅ y que además tiene un intervalo de ebullición de alrededor de 165,6 °C (330 °F) a alrededor de 371,1 °C (700 °F). En una modalidad, el diésel se define además para referirse a una composición que contiene al menos predominantemente hidrocarburos C₁₀-C₂₅ y que además tiene un intervalo de ebullición de alrededor de 165,6 °C (330 °F) a alrededor de 371,1 °C (700 °F) y se definen también para cumplir con las ASTM D975.

[013] El término "soluble en aceite" significa que para un aditivo determinado, la cantidad necesaria para proporcionar el nivel deseado de actividad o rendimiento se puede incorporar disolviéndolo, dispersándolo o suspendiéndolo en un aceite de viscosidad lubricante. Generalmente, esto significa que al menos 0,001% en peso del aditivo se puede incorporar en una composición de aceite lubricante. El término “soluble en combustible” es una expresión análoga para los aditivos disueltos, dispersos o suspendidos en el combustible.

[014] Una "cantidad menor" significa menos del 50 % en peso de una composición, expresado con respecto al aditivo indicado y con respecto al peso total de la composición, considerado como ingrediente activo del aditivo.

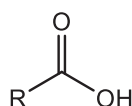
[015] Un "motor" o "motor de combustión" es un motor térmico donde la combustión del combustible se produce en una cámara de combustión. Un “motor de combustión interna” es un motor térmico donde la combustión del combustible se produce en un espacio confinado (“cámara de combustión”). Un “motor de encendido por chispa” es un motor térmico donde la combustión se enciende mediante una chispa, generalmente de una bujía. Esto contrasta con un "motor de encendido por compresión", típicamente un motor diésel, donde el calor generado por la compresión junto con la inyección de combustible es suficiente para iniciar la combustión sin una chispa externa.

[016] La presente invención proporciona composiciones de aditivos para combustible y composiciones de combustible con uno o más beneficios de rendimiento. En algunas modalidades, las composiciones son efectivas para prevenir o reducir la corrosión o el óxido. En algunas modalidades, las composiciones son efectivas para prevenir o reducir el desgaste o la fricción. En particular, la reducción de la fricción puede conducir a mejoras en la eficiencia del combustible. En algunas modalidades, las composiciones son multifuncionales porque proporcionan dos o más beneficios (por ejemplo, reducción de corrosión/óxido y desgaste/fricción).

[017] En general, la composición de aditivo para combustible es producto de una reacción entre un ácido graso y una poliamina que da como resultado una poliamida de cadena larga. Mientras que los inhibidores de oxidación y/o desgaste convencionales se basan en composiciones de tipo ácido orgánico, las poliamidas de la presente invención no son ácidas, lo que minimiza las interacciones con contaminantes potenciales del proceso de refinación que pueden dar como resultado la formación de depósitos o una mayor obstrucción del filtro. Otras ventajas serán evidentes a partir de la divulgación en este documento.

Ácido graso

[018] Según la presente invención, el aditivo para combustible es el producto de una reacción de amidificación entre un ácido graso y una poliamina. Puede usarse cualquier ácido graso compatible con la presente invención. El ácido graso típico puede tener la siguiente estructura:



donde R es un resto orgánico que tiene alrededor de de 5 a 40 átomos de carbono, tal como de 8 a 35 átomos de carbono, de 10 a 30 átomos de carbono o de 15 a 25 átomos de carbono. En algunas modalidades, R incluye uno o más heteroátomos. Los ácidos grasos adecuados incluyen ácidos grasos saturados e insaturados. El ácido graso también puede ser un ácido monocarboxílico o puede tener más de un resto ácido (por ejemplo, ácido dicarboxílico).

[019] En algunas modalidades, el ácido graso es un ácido graso alifático. Ejemplos de ácidos grasos saturados incluyen ácidos grasos alifáticos. El grupo alifático puede ser lineal o ramificado.

[020] Los ácidos alifáticos adecuados incluyen, de modo no taxativo, ácido hexanoico, ácido heptanoico, ácido octanoico, ácido nonanoico, ácido decanoico, ácido undecanoico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido araquídico, ácido behénico, ácido 2-etilbutírico, ácido 3,3-dimetilbutírico, ácido 2-metilpentanoico, ácido 2-metilhexanoico, ácido 4-metilhexanoico, ácido 5-metilhexanoico, ácido 2,2-dimetilpentanoico, ácido 2-propilpentanoico, ácido 2-etilhexanoico, ácido 2-metilheptanoico, ácido isooctanoico, ácido 3,5,5-trimetilhexanoico, ácido 4-metiloctanoico, ácido 4-metilnonanoico, ácido isodecanoico, ácido 2-butiloctanoico, ácido isotridecanoico, ácido 2-hexildecanoico, ácido isopalmítico, ácido isoesteárico, ácido 3-ciclohexilpropiónico, ácido 4-ciclohexilbutírico y ácido ciclohexanopentanoico.

[021] Los ácidos grasos insaturados adecuados incluyen ácidos grasos que contienen enlace carbono-carbono doble o triple. Los ácidos grasos insaturados representativos incluyen ácido palmitoleico, ácido miristoleico, ácido sapiénico, ácido oleico, ácido elaídico, ácido vaccénico, ácido linoleico, ácido linoelaídico, ácido α -linoelaídico, ácido araquidónico, ácido eicosapentaenoico, ácido erúico y ácido docasaheptaenoico.

Poliamina

[022] Preferiblemente, la poliamina tiene al menos tres átomos de nitrógeno de amina por molécula, y más preferiblemente, de 4 a 12 nitrógenos de amina por molécula. Las más preferidas son las poliaminas que tienen de alrededor de 6 a 10 átomos de nitrógeno por molécula.

[023] Las polialquenopoliaminas preferidas también contienen de alrededor de 4 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 2 a 3 átomos de carbono por unidad de alquileo. La poliamina tiene preferentemente una relación carbono-nitrógeno de 1:1 a 10:1.

[024] Las poliaminas adecuadas incluyen polialquilenopoliaminas. Tales poliaminas contendrán típicamente de alrededor de 2 a alrededor de 12 átomos de nitrógeno y de alrededor de 2 a alrededor de 24 átomos de carbono. Los ejemplos específicos incluyen dietilentriamina (DETA), trietilentetramina (TETA), tetraetilenpentamina (TEPA), pentaetilenhexamina (PEHA) y polialquilenaminas (HPA) más pesadas.

[025] Otros ejemplos específicos de poliaminas incluyen N,N'-bis-(2-aminoetil)piperazina) (Bis AEP), N-[(2-aminoetil)2-aminoetil]piperazina) (PEEDA), 1-(2-

aminoetil)-4-[(2-aminoetil)amino]etil]-piperazina) (AEPEEDA) y 1-[2-[[2-[(2-aminoetil)amino]etil]amino]etil]-piperazina) (PEDETA).

[026] Muchas de las poliaminas adecuadas para su uso en la presente invención están disponibles comercialmente y otras pueden prepararse mediante métodos que son bien conocidos en la técnica. Por ejemplo, los métodos para preparar aminas y sus reacciones se detallan en "The Organic Chemistry of Nitrogen" de Sidgewick, Clarendon Press, Oxford, 1966; "Chemistry of Organic Compounds" de Noller, Saunders, Filadelfia, 2.^a ed., 1957; y "Encyclopedia of Chemical Technology" de Kirk-Othmer, 2.^a edición, especialmente volumen 2, págs. 99 116.

[027] El reactivo de poliamina puede ser un compuesto único, pero típicamente será una mezcla de compuestos que reflejan poliaminas comerciales. Normalmente, la poliamina comercial será una mezcla donde predominen uno o varios compuestos con la composición media indicada. Por ejemplo, la tetraetilenpentamina preparada mediante la polimerización de aziridina o la reacción de dicloroetileno y amoníaco tendrá miembros amina tanto superiores como inferiores, por ejemplo, trietilentetramina, piperazinas sustituidas y pentaetilenhexamina, pero la composición será en gran medida tetraetilenpentamina y la fórmula empírica de la composición total de aminas se aproximará mucho a la de la tetraetilenpentamina.

[028] Otros ejemplos de poliaminas adecuadas incluyen mezclas de aminas de diversos pesos moleculares. Se incluyen mezclas de dietilentriamina y poliamina pesada. Una mezcla de poliamina preferida es una mezcla que contiene 20 % en peso de dietilentriamina y 80 % en peso de poliamina pesada.

Reacción

[029] El aditivo para combustible de la presente invención es un producto de reacción de ácido graso y poliamina. El producto de reacción es una poliamida o una poliamida de ácido graso. Las poliamidas de la presente invención pueden obtenerse comercialmente o sintetizarse mediante cualquier método conocido.

[030] Como ejemplo ilustrativo, en la patente estadounidense número 3.169.980, que se incorpora a la presente como referencia, se describe una reacción entre un ácido graso y una poliamina. Aquí la poliamida se prepara haciendo reaccionar el ácido graso y la poliamina a temperaturas en el intervalo de alrededor de 120 °C (248 °F) a alrededor de 260 °C (500 °F). La reacción de amidificación requiere de alrededor de 2 a 10 horas. A continuación se elimina

el agua condensada. Es posible que se necesiten presiones reducidas para lograr la amidificación a temperaturas de reacción más bajas. La proporción de ácido graso y poliamina puede ser tal que los moles de ácido graso sean iguales a los equivalentes molares de los grupos amina en la poliamina.

- 5 [031] A continuación se describe una poliamida resultante de tetraetilenpentamina y una mezcla de ácidos grasos de cadena lineal y ramificada. Se carga un recipiente de reacción con una mezcla de tetraetilenpentamina e inhibidor de espuma de silicona. La mezcla se cubre con gas nitrógeno y se calienta a alrededor de 120°C. A continuación, se introduce una mezcla de ácidos grasos y se eleva la temperatura de reacción para eliminar el agua. Se eleva de nuevo
10 la temperatura a presión atmosférica durante alrededor de una hora y luego se mantiene al vacío durante alrededor de 7 horas.

Composiciones de combustible

[032] Los compuestos de la presente divulgación pueden ser útiles como aditivos en combustibles de hidrocarburos que hierven en el intervalo de gasolina o diésel.

- 15 [033] La concentración de los compuestos de poliamida de la presente divulgación en combustible de hidrocarburos puede variar de 25 a 5000 partes por millón (ppm) en peso (por ejemplo, de 50 a 1000 ppm).

- [034] Los compuestos de la presente divulgación se pueden formular como un concentrado usando un solvente orgánico oleófilo estable inerte (es decir, soluble en
20 combustible de hidrocarburo) que hierve en un intervalo de 65°C a 205 °C. Un solvente de hidrocarburo alifático o aromático puede como benceno, tolueno, xileno o aromáticos de alto punto de ebullición o diluyentes aromáticos. Los alcoholes alifáticos que contienen de 2 a 8 átomos de carbono, como el etanol, el isopropanol, el metil isobutil carbinol, el *n*-butanol y similares, en combinación con los disolventes de hidrocarburos, también son adecuados para
25 su uso con los presentes aditivos. En el concentrado, la cantidad de aditivo puede tener un intervalo de entre el 10 y el 70 % en peso (por ejemplo, entre el 20 y el 40 % en peso).

- [035] En los combustibles de gasolina, pueden emplearse otros aditivos bien conocidos, como oxigenados (por ejemplo, etanol, metil éter de *tert*-butilo), otros agentes antidetonantes y detergentes/dispersantes (por ejemplo, aminas de hidrocarbilo, aminas de hidrocarbilo
30 poli(oxialquileño), succinimidas, productos de reacción de Mannich, ésteres aromáticos de

polialquilfenoxialcanos o polialquilfenoxiaminoalcanos). Además, puede haber modificadores de la fricción, antioxidantes, desactivadores de metales y desemulsionantes.

[036] En los combustibles diésel, pueden emplearse otros aditivos bien conocidos, como depresores del punto de fluidez, mejoradores del flujo, mejoradores del cetano y similares.

5 [037] También se puede usar un fluido o aceite portador no volátil y soluble en combustible con los compuestos de esta divulgación. El fluido portador es un vehículo líquido soluble en hidrocarburos químicamente inerte que aumenta sustancialmente el residuo no volátil (NVR) o la fracción líquida libre de disolventes de la composición de aditivo para combustible sin contribuir abrumadoramente al aumento del requisito de octanaje. El fluido portador puede
10 ser un aceite natural o sintético, tal como aceite mineral, aceites de petróleo refinados, polialcanos y alquenos sintéticos, incluidas polialfaolefinas hidrogenadas y no hidrogenadas, aceites sintéticos derivados de polioxialquileo, tales como los descritos en las patentes estadounidenses números 3.756.793; 4.191.537; y 5.004.478; y en los núm. de publ. de las solicitudes de patentes europeas 356.726 y 382.159.

15 [038] Los fluidos portadores pueden emplearse en cantidades comprendidas entre 35 y 5000 ppm en peso del combustible de hidrocarburos (por ejemplo, entre 50 y 3000 ppm del combustible). Cuando se emplean en un concentrado de combustible, los fluidos portadores pueden estar presentes en cantidades que varían del 20 al 60 % en peso (por ejemplo, del 30 al 50 % en peso).

20 [039] Los siguientes ejemplos ilustrativos no pretenden ser limitantes.

EJEMPLOS

[040] La poliamida ensayada es el producto de reacción del ácido isoesteárico y la tetraetilenpentamina (TEPA). Inicialmente, se prepararon y probaron 6 muestras para detectar corrosión según ASTM D665B. Las muestras contienen solo combustible base (Muestras 1 y 2)
25 o combustible base y poliamida (Muestras 3, 4, 5 y 6) en cantidades variables.

[041] El resumen de las muestras analizadas y los resultados de corrosión (ASTM D665B) se muestran en la Tabla 1 a continuación. La confirmación visual de la prueba de corrosión se muestra claramente en la FIG. 1.

Tabla 1

Muestra	Descripción	Corrosión (%)	Clasificación
1	Combustible base	93,62	Oxidación severa
2	Combustible base	93,42	Oxidación severa
3	Combustible base + poliamida 50 PPMW	0,46	Oxidación moderada
4	Combustible base + poliamida 50 PPMW	0,20	Oxidación moderada
5	Combustible base + poliamida 100 PPMW	0,04	Oxidación ligera
6	Combustible base + poliamida 100 PPMW	0,04	Oxidación ligera (sin oxidación)

[042] Se realizaron pruebas adicionales para medir el rendimiento de fricción de la poliamida según ASTM 6079. La muestra 7 contiene solo el combustible base. Las muestras 8, 9, 10 y 11 contienen la formulación inicial 1 o la formulación inicial 2 y cantidades variables de poliamida.

5 [043] La Tabla 2 resume las muestras analizadas y los resultados (ASTM 6079).

Tabla 2

Muestra	Combustible base	Aditivo	N.º de ejecución	X (µm)	Y (µm)	Promedio (µm)	Coefficiente de fricción
7	Combustible base	Combustible base	Ejecución 1	802	774	788	0,515

8	Combustible base + Metiléter de t-butilo (BL1)	50 ppmw poliamida	Ejecución 1	563	437	500	0,283
			Ejecución 2	546	466	506	0,281
9	Combustible base + Metiléter de t-butilo (BL1)	100 ppmw poliamida	Ejecución 1	491	380	436	0,242
			Ejecución 2	462	386	424	0,234
10	Combustible base + E10 (BL2)	50 ppmw poliamida	Ejecución 1	757	730	744	0,515
			Ejecución 2	754	726	740	0,524
11	Combustible base + E10 (BL2)	100 ppmw poliamida	Ejecución 1	736	697	717	0,432
			Ejecución 2	750	710	730	0,498

Formulación de referencia 1 (BL1): Combustible base + mezcla de detergentes para combustible + 5 % en volumen de metil éter de terc-butilo

Formulación base 2 (BL2): Combustible base + mezcla de detergentes para combustible + E10

RESUMEN

Se proporciona un método para prevenir o reducir la corrosión o el desgaste en motores de gasolina. La etapa del método incluye suministrar una composición de combustible que comprende un producto de reacción de ácido graso y poliamina.