



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 280 242**

51 Int. Cl.:
C10L 1/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **00962686 .2**

86 Fecha de presentación : **15.09.2000**

87 Número de publicación de la solicitud: **1224247**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **24.07.2002**

54 Título: **Composición de combustible.**

30 Prioridad: **23.09.1999 GB 9922553**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.09.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.09.2007

73 Titular/es: **BP OIL INTERNATIONAL LIMITED**
Chertsey Road
Sunbury-on-Thames, Middlesex TW16 7BP, GB

72 Inventor/es: **Butler, Graham y**
Clark, Alisdair Quentin

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 280 242 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composición de combustible.

Esta invención se refiere a una composición de combustible, en particular a una composición de gasolina para usos en transporte, por ejemplo uso en vehículos a motor o aviación.

Durante muchos años los fabricantes de motores de combustión por ignición con chispa se han afanado en una eficacia superior para hacer un uso óptimo de los combustibles hidrocarbonados. Pero tales motores requieren gasolinas de octanaje superior, lo que se ha alcanzado en particular mediante la adición de aditivos organoplumbíferos y más tarde con la llegada de las gasolinas sin plomo mediante la adición de MTBE. Pero la combustión de cualquier gasolina da lugar a emisiones en los gases de escape, por ejemplo de dióxido de carbono, monóxido de carbono, óxidos de nitrógeno (NOx) e hidrocarburos tóxicos, y tales emisiones no son deseables.

Se ha descubierto que las gasolinas sin plomo tienen un índice de octano alto pero producen bajas emisiones durante la combustión.

La presente invención proporciona una gasolina sin plomo formulada de acuerdo con la reivindicación 1.

A no ser que se indique otra cosa, todos los porcentajes en esta memoria descriptiva son en volumen, y las descripciones de un número de intervalos de cantidades en la composición o la gasolina para dos o más ingredientes incluyen descripciones de todas las subcombinaciones de todos los intervalos con todos los ingredientes.

Los compuestos A son alcanos de 8-12 átomos de carbono (especialmente 8 ó 10 carbonos) con al menos 4 ramas, por ejemplo 4-6 ramas, preferiblemente 4 ó 5 o especialmente 4 ramas, de metilo y/o etilo. Se prefieren las ramas de metilo. Los compuestos tienen habitualmente su cadena de átomos de carbono más larga, denominada posteriormente aquí su cadena principal, con 4-7, por ejemplo 4-6 átomos de carbono de cadena (especialmente 4 ó 5) a los que están ligadas las ramas de metilo y/o etilo. Ventajosamente, especialmente en relación con los agrupamientos primero a décimo que se describen más adelante, no existen grupos ramificados que constituyan las ramas distintos de metilo o etilo, y, en la cadena principal de átomos de carbono, especialmente no existen grupos alquilo lineales de más de 2 carbonos ni grupos 1,2-etileno o 1,3-propileno en la cadena, y especialmente no hay grupos metileno en la cadena, excepto como parte de un grupo etilo; así, no existen especialmente grupos n-propilo o n-butilo formando parte de la cadena principal. Preferiblemente, existe al menos un compuesto (A) alcano de 9-12, por ejemplo 9 ó 10 carbonos, y en este caso existe habitualmente menos de 50% o 10% de un compuesto de alcano de 8 carbonos, por ejemplo con tres ramas de metilo.

Los compuestos pueden tener 1 ó 2 grupos metilo o etilo unidos al mismo átomo de carbono de la cadena principal, especialmente 1 ó 2 grupos metilo y 0 ó 1 grupos etilo. El átomo de carbono en la cadena principal en el que se produce la ramificación no es terminal, es decir, es un carbono interno en la cadena principal, especialmente el carbono numerado 2, 3 y/o 4 en la cadena principal. Así, ventajosamente, el compuesto tiene substituyentes metilo geminales en los átomos de carbono de la posición 2, 3 ó 4, especialmente la posición 2, pero en particular la posición 3.

En un primer agrupamiento de compuestos A, existe al menos un par de substituyentes de rama de metilo geminales y están en la posición 2, o existen 2 ó 3 pares de ramas geminales, estando al menos 2 pares en átomos de carbono vecinos (es decir, adyacentes), como en un grupo -CMe₂-CMe₂-.

En un segundo agrupamiento de los compuestos A, existen 1, 2 ó 3 pares de substituyentes de rama de metilo geminales en una cadena principal de 4-6 carbonos, y si está presente alguna estructura etilCMe₂, hay dos grupos etilCMe₂ en el compuesto. Los compuestos del segundo agrupamiento tienen ventajosamente un valor del MON de al menos 100.

En un tercer agrupamiento de los compuestos, existe un agrupamiento de ramas de metilo geminales, es decir -CMe₂-, en la cadena principal, mientras que en uno o ambos de los átomos de carbono adyacentes de la cadena principal existen 1 ó 2 ramas de metilo o etilo, especialmente 1 ó 2 ramas de metilo.

En un cuarto agrupamiento de los compuestos, existen 1, 2 ó 3 pares de ramas de metilo geminales. Si existen 2 ó 3 pares, entonces al menos 2 pares están sobre átomos de carbono adyacentes de la cadena principal, y, si solo hay un par, entonces está preferiblemente en el carbono de la cadena principal de la posición 2 y existe una rama de metilo al menos en el carbono de la cadena principal de la posición 3. Tales compuestos tienen habitualmente un valor del RON de al menos 111. Ventajosamente, los compuestos son de 8 ó 10 átomos de carbono.

En un quinto agrupamiento el compuesto tiene 2 ó 3 pares de ramas de metilo geminales, estando al menos 2 pares en átomos de carbono adyacentes de la cadena principal, y el compuesto tiene una estructura simétrica. Tales compuestos tienen habitualmente un valor del RON de al menos 120 y especialmente son de 8 ó 10 átomos de carbono.

En un sexto agrupamiento, los compuestos tienen una cadena principal lineal de 4 a 6 carbonos y tienen 4-6, por ejemplo 4, 5 ó 6, especialmente 4 ramas de metilo, en al menos un grupo geminal (CMe₂), especialmente en ausencia de un grupo 1,2-etilo en la cadena principal.

ES 2 280 242 T3

En un séptimo agrupamiento, los compuestos tienen una cadena principal lineal de 5 ó 6 carbonos y tienen 4-6, por ejemplo 4, 5 ó 6, especialmente 4 ramas, en al menos un grupo geminal, con la condición de que si existen 4 ramas de metilo y el compuesto contiene un grupo etilCMe_2 , entonces el compuesto contiene dos de tales grupos etilCMe_2 . Tales compuestos son habitualmente líquidos a 25°C y generalmente tienen un valor del RON de más de 105. Especialmente, existen solo ramas de metilo; tales compuestos tienen habitualmente un valor del MON de al menos 101.

Ventajosamente, en un octavo agrupamiento, los compuestos A contiene 1, 2 ó 3 átomos de carbono con ramas de metilo geminales, y, si solo existe uno de tales átomos de carbono con ramas geminales, entonces existen una o dos ramas en un átomo de carbono vecino con respecto al geminal, y cualquier grupo de cadena de etilo-C- en la cadena principal tiene 5 átomos de carbono, es decir es $(\text{etil})_2\text{CH}$ o etilCMe_2 . Especialmente, existen 2 ó 3 átomos de carbono vecinos en la cadena principal, soportando cada uno 2 ramas de metilo.

Una subclase particularmente preferida (noveno agrupamiento) para el compuesto A son alcanos con substituyentes alquilo en átomos de carbono internos vecinos, con un total de 4, 5 ó 6 átomos de carbono en dichos substituyentes.

Entre estas subclases se prefieren aquellas especialmente con grupos metilo geminales en átomos de carbono de cadena internos. Compuestos A de la subclase particularmente preferidos tienen 4 ó 5 substituyentes metilo en la cadena principal carbonada, especialmente con al menos 2 en el mismo átomo de carbono de la cadena principal (en particular en dos grupos $-\text{CMe}_2-$), especialmente en un grupo $-\text{CMe}_2-\text{CMe}_2$.

En otro aspecto de la invención se proporciona una composición combinada sin plomo que tiene un valor del MON de al menos 81 u 85 y un valor del RON de al menos 91 ó 94, que comprende el componente (a) un total de al menos 10 ó 15% de uno o más compuestos de alcano ramificados A^1 de 8-12 carbonos (especialmente con 4-7 ó 4-6 átomos de carbono en la cadena principal), con al menos 4 ramas de metilo o etilo y con al menos 2 átomos de carbono de la cadena principal que son átomos de carbono secundarios y/o terciarios, con la condición de que si existen solo dos de tales átomos de carbono, entonces ambos son terciarios, existiendo un mínimo de al menos 1, 2, 5 ó 10% (en volumen de la composición) de al menos un compuesto A^1 individual, y un componente (b) de naturaleza y en una cantidad que se describen aquí, con la condición preferida que se describe aquí. En el componente A^1 anterior, que puede ser igual o diferente de A, puede haber así en un décimo agrupamiento en la cadena principal átomos de carbono internos (es decir, no terminales) que son (i) 2 ó 3 carbonos terciarios, (ii) especialmente los vecinos, o (iii) 2 carbonos terciarios y uno secundario o (iv) 2 carbonos terciarios y 1 ó 2 primarios o (v) 1 ó 2 terciarios y 1 ó 2 secundarios sometidos a al menos 4 ramas, en particular (vi) con el carbono terciario y secundario vecino y (vii) cuando existen 2 terciarios, estos son vecinos o no vecinos y (viii) con 1 ó 2 carbonos terciarios y secundarios vecinos sometidos a al menos 4 ramas. Los compuestos A^1 habitualmente están libres de 2 átomos de carbono internos primarios de la cadena principal sobre carbonos vecinos, es decir, como en el grupo 1,2-etileno. Preferiblemente, cualesquiera átomos de carbono internos primarios de la cadena principal no están entre, por ejemplo adyacentes a ambos lados de, un carbono terciario y/o secundario por una parte y un carbono terciario y/o secundario por otra parte. Especialmente, al menos dichos 2 átomos de carbono de la cadena principal anteriores en los compuestos A^1 son vecinos.

En otra categoría, el undécimo agrupamiento es de compuestos A^1 que contienen, con la condición de al menos 4 grupos ramificados, (i) como al menos un extremo de la cadena principal un grupo de fórmula CHR^1R^2 en la que cada uno de R^1 y R^2 , que son iguales o diferentes, es un grupo metilo o etilo, o (ii) como al menos un extremo de la cadena principal un grupo de fórmula $\text{CR}^1\text{R}^2\text{R}^3$ donde R^1 y R^2 son como se definen anteriormente y R^3 es metilo o etilo. Se prefieren tales compuestos A^1 que tienen tanto (i) como (ii), especialmente cuando el grupo CHR^1R^2 es CHMe_2 cuando el compuesto tiene 8 carbonos o una cadena principal de 5 carbonos y cuando todos los átomos de carbono internos de la cadena principal son secundarios o terciarios.

Los compuestos A o A^1 pueden tener un punto de ebullición a una presión de 1 bar de $150-175^\circ\text{C}$, $130-140^\circ\text{C}$, $110-129^\circ\text{C}$ o $90-109^\circ\text{C}$. En particular, el punto de ebullición es preferiblemente al menos 105°C , por ejemplo $105-175^\circ\text{C}$, con la condición preferida de que sea al menos 112°C , tal como $112-175^\circ\text{C}$, a no ser que el compuesto A o A^1 tenga 4 ramas de alquilo.

En otra categoría los compuestos A o A^1 pueden tener 4-6 ramas de metilo y/o etilo en una cadena principal de 4-7 ó 4-6 carbonos, y especialmente una relación de átomos de carbono en las ramas a átomos de carbono en la cadena principal de al menos 0,63:1, por ejemplo 0,63-1,6:1, tal como 0,63-1,0:1. Los compuestos tienen habitualmente 9 ó 10 carbonos, a no ser que la relación anterior sea al menos 0,63, 0,75 ó 0,9.

Compuestos preferidos son 3,3,4,4-tetrametilhexano ($\text{A}1$), 2,2,3,3-tetrametilbutano ($\text{A}2$), 2,2,3,3-tetrametilpentano ($\text{A}7$), 2,2,3,3,4-pentametilpentano ($\text{A}12$), 2,2,3,4,4-pentametilpentano ($\text{A}13$), 2,3,3,4-tetrametilpentano ($\text{A}14$), 2,2,3,4-tetrametilpentano ($\text{A}15$), 2,2,3,3,4,4-hexametilpentano ($\text{A}16$), 2,2,4,4,6-pentametilheptano. De estos, ($\text{A}1$) y ($\text{A}2$) son los más preferidos siendo también muy valioso ($\text{A}7$).

Los compuestos A y A^1 bien son compuestos conocidos y pueden elaborarse de acuerdo con la bibliografía publicada o bien son nuevos y pueden elaborarse mediante métodos convencionales conocidos de por sí en la bibliografía (por ejemplo, según se describe en Kirk Othmer Encyclopaedia of Chemical Technology 3ª Ed. Publ. Wiley). Ejemplos de métodos adecuados de preparación son técnicas de acoplamiento carbono-carbono conocidas para elaborar alcanos. La técnica puede implicar reacciones de uno o más, habitualmente 1 ó 2, cloruros, bromuros o yoduros de alquilo con

ES 2 280 242 T3

un metal elemental del Grupo IA, IIA, IB o IIB de la Tabla Periódica de Advanced Inorganic Chemistry de F.A. Cotton + G. Wilkinson, Pub. Interscience Nueva York 2ª Ed. 1966, especialmente sodio, magnesio o zinc. El haluro de alquilo es habitualmente de cadena ramificada de 3-6 carbonos, en particular con ramas de metilo o etilo, y especialmente con el átomo de halógeno ligado a un grupo CMe_2 en al menos uno de los haluros de alquilo. Preferiblemente, el haluro es de fórmula MeCMe_2X o EtCMe_2X , donde X es Cl, Br o I, y el otro haluro, si existe, es un haluro de alquilo terciario o uno secundario, por ejemplo de fórmula RR^1CHX , en la que al menos uno de R y R^1 es un grupo alquilo ramificado, por ejemplo de 3-5 carbonos, tal como isopropilo o t-butilo, y el otro (si existe) es metilo o etilo, o un haluro de alquilo ramificado primario, por ejemplo de fórmula $\text{R}^{11}\text{CH}_2\text{X}$, en la que R^{11} es un grupo alquilo ramificado de 4-5 carbonos con ramas de metilo o etilo, tal como isobutilo o isoamilo. Alternativamente, ambos haluros pueden ser secundarios, por ejemplo de fórmula RR^1CHX , según se define anteriormente, y $\text{R}^{\text{III}}\text{R}^{\text{IV}}\text{CHX}$, donde R^{III} es metilo o etilo y R^{IV} es como se define para R, tal como isopropilo, o uno puede ser secundario (como anteriormente) y uno puede ser primario (por ejemplo haluro de metilo o etilo). Los métodos de acoplamiento óptimos para cualquier compuesto A o A^1 particular dependen de la disponibilidad del haluro o los haluros de alquilo precursores, de modo que además de los tipos anteriores, también puede usarse el acoplamiento a través de haluros de metilo o etilo con haluros de alquilo ramificados de 6-9 carbonos, por ejemplo bromuro de pentametiltilo y bromuro de metilmagnesio, para formar A2. El haluro o los haluros de alquilo pueden reaccionar entre sí en presencia del metal (como en una reacción de Wurtz con sodio), o uno puede reaccionar en primer lugar con el metal para formar un compuesto organometálico, por ejemplo un reactivo de Grignard u organozinc, seguido por reacción del compuesto organometálico con el otro haluro de alquilo. Si se desea, la reacción con el reactivo de Grignard puede ser en presencia de un metal del Grupo IB o IIB, tal como plata, zinc o cobre (especialmente cobre de alta actividad). Si se desea, el reactivo de Grignard procedente de uno o ambos haluros de alquilo puede hacerse reaccionar con el último metal para formar otra especie metálica alquílica, por ejemplo compuestos de plata alquílicos o compuestos de cobre alquílicos, que pueden desproporcionarse hasta el alcano acoplado. El reactivo o los reactivos de Grignard también pueden reaccionar con un haluro cuproso para formar especies de cobre alquílicas para la desproporción. Finalmente, un compuesto organometálico, en el que el metal es del Grupo IA o IIA, por ejemplo Li o Mg, puede acoplarse mediante reacción con un complejo cuproso para dar un alcano acoplado. El uso de solo un haluro de alquilo da un alcano simétrico, mientras que el uso de una mezcla de haluros de alquilo da una mezcla de alcanos, habitualmente cada uno de los dímeros simétricos y un alcano asimétrico formado a partir de ambos haluros de alquilo.

Las reacciones organometálicas anteriores se efectúan habitualmente bajo condiciones inertes, es decir anhidras, y en presencia de oxígeno, por ejemplo bajo nitrógeno seco. Habitualmente se realizan en un disolvente inerte, por ejemplo un hidrocarburo o éter seco. Al final de la reacción cualquier material organometálico residual se descompone mediante la adición de un compuesto con hidrógeno activo, por ejemplo agua o un alcohol, y los alcanos se separan por destilación, bien directamente o bien después de la distribución entre una fase orgánica y acuosa.

Ejemplos de los procedimientos anteriores son el acoplamiento de cloruro de terc-butilo en presencia de Mg y éter dietílico para formar el compuesto A(2) (según se describe por D.T. Flood y otros, J. Amer Chem. Soc. 56, (1934) 1211, o R.E. Marker y otros, J. Amer Chem. Soc. 60, (1938) 2598 o F.C. Whiteman y otros, J. Amer Chem. Soc. 55, (1933) 380), y el correspondiente acoplamiento de haluros de EtCMe_2 para formar el compuesto A1. Otras preparaciones de alcanos altamente ramificados se describen en M Tamura y J. Kochi, J. Amer. Chem. Soc. Vol. 93, Parte 6 (24 de marzo de 1971) y F.O. Ginah y otros, J. Org. Chem. Vol. 199, 55 pp 584-589 y R.Y. Levina y V.K. Daukshas, Zhur. Obschei Khim. Vol. 29 (1959) y F L Howard y otros, J Res. Nat. Bur. Standards Research Paper RP1779, Vol 38, marzo de 1947, pp 365-395. Las descripciones de estos documentos se incorporan en la presente mediante referencia.

Los alcanos en bruto elaborados mediante los procedimientos anteriores, especialmente los simétricos, pueden usarse como tales en las combinaciones de la invención o pueden purificarse adicionalmente, por ejemplo mediante destilación en primer lugar. Los alcanos asimétricos en bruto también pueden purificarse, pero preferiblemente se usan como tales ya que los alcanos obtenidos como subproducto a menudo son hidrocarburos útiles para la combinación, por ejemplo, el acoplamiento de tBuX y EtCMe_2X como se describe anteriormente produce una mezcla de alcanos que contienen A1, A2 y A7.

Otros métodos conocidos para elaborar los alcanos A o A^1 son la reacción de compuestos metálicos alquílicos, por ejemplo reactivos de Grignard, con compuestos carbonílicos tales como aldehídos, cetonas, ésteres o anhídridos, para formar carbinoles de cadena ramificada, que se deshidratan hasta la olefina correspondiente, que se hidrogena hasta el alcano. Así, puede elaborarse 2,2,3,4-tetrametilpentano a partir de bromuro de isopropilmagnesio y metil-t-butilcetona (seguido por deshidratación e hidrogenación).

Así, la presente invención produce una composición combinada sin plomo de un valor del MON de al menos 81 u 85 y un valor del RON de al menos 91 ó 94, que comprende (a) un total de al menos 10 ó 15% de uno o más compuestos de hidrocarburo ramificado A o A^1 , habiendo un mínimo de al menos 1, 2 ó 5% de al menos un compuesto A o A^1 individual, y (b) al menos 20% de al menos un hidrocarburo líquido diferente de pe 60-160°C que tiene un valor del MON de al menos 70, un valor del RON de al menos 90, especialmente cuando (b) no está dentro de la definición de A o A^1 . Ejemplos de los hidrocarburos líquidos son parafinas, tales como alcanos de cadena lineal o ramificada de 4-8 carbonos, tales como isobutano, butano, isopentano, dimetilalcanos tales como 2,3-dimetilbutano, cicloalcanos, tales como ciclopentano y ciclohexano, compuestos aromáticos y olefinas.

ES 2 280 242 T3

Otra composición combinada sin plomo de la invención de un valor del MON de al menos 81 u 85 y un valor del RON de al menos 91 ó 94 comprende el componente (a) como anteriormente y el componente (b) al menos 20% de al menos uno de una nafta de destilación directa, un alquilado, un isomerado (pe 25-80°C), un reformado pesado, un reformado ligero (pe 20-79°C), un hidrocraqueado, un alquilado de aviación (pe 30-190°C), gasolina de destilación directa, alcohol craqueado, tal como alcohol craqueado catalítico pesado o ligero o alcohol craqueado con vapor de agua. Los productos de destilación directa se producen directamente a partir de crudo de petróleo mediante destilación atmosférica. La nafta puede ser nafta ligera de pe 30-90°C o nafta media de pe 90-150°C o nafta pesada de pe 150-220°C.

En las combinaciones de la invención, la cantidad de al menos uno de los compuestos individuales A o A¹ es habitualmente al menos 1, 2 ó 5%, o al menos 10 ó 15%, tal como 5-60%, por ejemplo 15-60% u 8-25%, 20-35% o 30-55% o 2-10%. La cantidad de 2,2,4-trimetilpentano, si está presente, es habitualmente al menos 10% de la composición. Las cantidades totales de trimetilpentanos en la combinación son preferiblemente menos de 69% de la combinación, pero ventajosamente al menos 26% (especialmente cuando la cantidad de compuestos aromáticos es menor que 17%). Si un alcano de 9 ó 10 carbonos es (a), entonces la cantidad de 2,2,4-trimetilpentano es especialmente menor que 70 ó 50%. Pueden estar presentes más de uno de tales compuestos A o A¹, por ejemplo, de RON superiores e inferiores, en relaciones en peso de 9:1 a 0,5:99,5, tales como 0,5:1 a 5:1 ó 5:95 a 20:80, particularmente para mezclas de compuestos A¹ y A² y/o con puntos de ebullición superiores o inferiores (presión atmosférica), por ejemplo aquellas en las que los compuestos A y/o A¹ tienen puntos de ebullición que difieren en al menos 10°C, por ejemplo al menos 40°C, tales como 10-70°C o 20-50°C, siendo las cantidades relativas como las descritas anteriormente. En las combinaciones, las cantidades de compuestos A o A¹ de RON al menos 138, por ejemplo A1, pueden ser 1-40%, tal como 2-10 ó 20-35%, mientras que las de compuestos A o A¹ de RON 120-138, por ejemplo A2, pueden ser 1-60, tal como 5-60, 8-25 ó 30-55% (especialmente cuando se usan con el compuesto de RON superior) o 15-50% cuando se usan como único compuesto A. Las cantidades totales de todos los compuestos A y A¹ (si existen) en la combinación son al menos 10 ó 15%, tal como 15-70, por ejemplo 15-60, 15-40 ó 30-55% o 40-60% o 10-35%.

La combinación también puede comprender corrientes de refinería predominantemente alifáticas que son habitualmente líquidas, por ejemplo a 20°C, tales como nafta, gasolina de destilación directa (también conocida como nafta ligera, pe 25-120°C), alquilado e isomerado. Las cantidades en total de estos pueden ser 10-70%, 10-30, 30-70 o 35-65%. Las cantidades de nafta pueden ser 0-70% o 1-70%, tales como 10-30, 30-70 o 35-65%, mientras que las cantidades de nafta ligera pueden ser de 0 ó 1-70, tales como 1-20 o especialmente 30-65%, y las cantidades de nafta media pueden ser 0 ó 1-55, tal como 3-20 ó 15-55%. La relación en volumen de nafta ligera a media puede ser de 50:1 a 1:50, tal como 0,5-20:1 ó 1:0,5-50. Las cantidades de alquilado o isomerado (si están presentes) pueden ser 0,5-20%, tales como 1-10%, mientras que las cantidades de hidrocraqueado pueden ser 0,5-30%, por ejemplo 10-30%. Una combinación preferida comprende 20-60% de compuesto A o A¹ e inversamente 80-40% de gasolina de destilación directa, siendo la suma de estos substancialmente 100%.

Las combinaciones de la invención contienen habitualmente en total al menos 70% de compuestos saturados, tal como 70-98% o 70-90% o 90-98%.

Si se desea, y especialmente para gasolina de aviación, las combinaciones pueden contener un componente hidrocarbonado que es un hidrocarburo alifático saturado de 4-6 carbonos y tiene un punto de ebullición de menos de 80°C bajo presión atmosférica, tal como 20-50°C, y especialmente es por sí mismo de un Índice de Octano del Motor mayor que 88, en particular al menos 90, por ejemplo 88-93 ó 90-92. Ejemplos del componente hidrocarbonado incluyen alcanos de 4 ó 5 carbonos, en particular iso-pentano, que puede ser una fracción hidrocarbonada substancialmente pura o en bruto procedente de un reformado o isomerado que contiene al menos 30%, por ejemplo 30-80%, tal como 50-70%, siendo el contaminante principal hasta 40% de monometilpentanos y hasta 50% de dimetilbutanos. El componente hidrocarbonado puede ser un alcano de punto de ebullición (a presión atmosférica) de -20°C a +20°C, por ejemplo, n- y/o iso-butano opcionalmente en combinaciones con el alcano C₅ de 99,5:0,5 a 0,5:99,5, por ejemplo 88:12 a 75:25. Se prefiere el n-butano solo o mezclado con isopentano, especialmente en las proporciones anteriores, y en particular con una cantidad en volumen de butano en la composición de hasta 20%, tal como 1-15%, por ejemplo 1-8, 3-8 u 8-15%, especialmente 1-3,5%.

El componente hidrocarbonado que hierve a menos de 80°C, en particular isopentano, también puede estar presente en composiciones de la invención que contienen al menos un compuesto A o A¹, de al menos 10 átomos de carbono, en particular los que hierven a 160°C o más, tales como A1 y A12-14. Cantidades relativas de estos compuestos A o A¹ con respecto al componente de bajo punto de ebullición, por ejemplo isopentano, pueden ser 1-9:9-1, tales como 5-9:5-1, especialmente con menos de 20% de A o A¹ en la composición.

Pueden estar presentes hidrocarburos cicloalifáticos, por ejemplo de 5-7 carbonos, tales como ciclopentano o ciclohexano, pero habitualmente en cantidades de menos de 15% del total, por ejemplo 1-10%.

Las composiciones de la invención también contienen preferiblemente como componente (d) al menos una olefina (en particular con un doble enlace por molécula) que es un alqueno líquido de 5-10, por ejemplo 6-8, carbonos, tal como un alqueno lineal o ramificado, por ejemplo penteno, isopenteno, hexeno, isohexeno o hepteno o 2-metil-2-penteno, o una mezcla que comprende alquenos que pueden elaborarse craqueando, por ejemplo craqueando catalíticamente o térmicamente, un residuo de crudo de petróleo, por ejemplo un residuo atmosférico o de vacío; la mezcla

ES 2 280 242 T3

puede ser alcohol pesado o ligero craqueado catalíticamente (o una mezcla de los mismos). El craqueo puede estar apoyado por vapor de agua. Otros ejemplos de mezclas que contienen olefinas son "bisómero C6", polimerado catalítico y dimato. Las mezclas olefinicas contienen habitualmente al menos 10% p/p de olefinas, tal como al menos 40%, tal como 40-80% p/p. Mezclas preferidas son (xi) alcohol craqueado con vapor de agua, (xii) alcohol craqueado catalíticamente, (xiii) bisómero C6 y (xiv) polimerado catalítico, aunque los alcoholes opcionalmente craqueados catalíticamente son los más ventajosos. Las cantidades en la composición total de las mezclas olefinicas, especialmente la suma de (xi)-(xiv) (si están presentes), pueden ser 0-55, por ejemplo 10-55 ó 18-37, tal como 23-35 ó 20-55, tal como 40-55%. Las cantidades de (xi) y (xii) (si están presentes) en total en la composición son preferiblemente 18-55, tal como 18-35, 18-30 ó 35-55% (en volumen).

La olefina o la mezcla de olefinas tiene habitualmente un valor del MON de 70-90, habitualmente un valor del RON de 85-95 y un valor del ROAD de 80-92.

La cantidad en volumen de olefina u olefinas en total en la composición de gasolina de la invención puede ser 0% ó 0-30%, por ejemplo 0,1-30%, tal como 1-30%, en particular 2-25, por ejemplo 2-14% (especialmente 3-10). Habitualmente, la composición contiene al menos 1% de olefina y un máximo de 18% o especialmente un máximo de 14%, pero puede estar substancialmente libre de olefina.

Las composiciones también pueden contener como componente (e) al menos un compuesto aromático, preferiblemente un compuesto alquil aromático tal como tolueno u o-, m- o p-xileno o una mezcla de los mismos o un trimetilbenceno. Los compuestos aromáticos pueden haberse añadido como compuestos simples, por ejemplo tolueno, o pueden añadirse como una mezcla de compuestos aromáticos que contiene al menos 30% p/p de compuestos aromáticos, tal como 30-100%, especialmente 50-90%. Tales mezclas pueden elaborarse a partir de gasolina catalíticamente reformada o craqueada obtenida a partir de nafta pesada. Ejemplos de tales mezclas son (xxi) reformado catalítico y (xxii) reformado pesado o alcohol pesado craqueado con vapor de agua. Las cantidades de los compuestos simples, por ejemplo tolueno, en la composición pueden ser 0-35%, tal como 2-33%, por ejemplo 10-33%, mientras que las cantidades de las mezclas de compuestos aromáticos, especialmente el total de los reformados (xxi) y (xxii) (si existen), en la composición pueden ser 0-50%, tal como 1-33%, por ejemplo 2-15% ó 2-10% ó 15-32% v/v, y la cantidad total de reformados (xxi), (xxii) y compuestos simples añadidos (por ejemplo, tolueno) puede ser 0-50%, por ejemplo 0,5-20% ó 5-40, tal como 15-35 ó 5-25% v/v.

Los compuestos aromáticos tienen habitualmente un valor del MON de 90-110, por ejemplo 100-110, y un valor del RON de 100-120, tal como 110-120, y un valor del ROAD de 95-110. La cantidad en volumen de compuestos aromáticos en la composición es habitualmente 0% ó 0-50%, tal como menos de 40% o menos de 28%, o menos de 20%, tal como 1-50%, 2-40%, 3-28%, 4-25%, 5-20% (especialmente 10-20%), 4-10% ó 20-35%, especialmente de tolueno. La composición de gasolina también puede estar substancialmente libre de compuesto aromático. Se prefieren cantidades de compuestos aromáticos de menos de 42%, por ejemplo menos de 35% o especialmente menos de 30% o 18%. Preferiblemente, la cantidad de benceno es menor que 5%, preferiblemente menor que 1,5% ó 1%, por ejemplo 0,1-1% del volumen total o menos de 0,1% del peso total de la composición.

Las composiciones también pueden contener como componente (f) al menos un intensificador del octanaje de oxigenado, habitualmente de un Índice de Octano del Motor de al menos 96-105, por ejemplo 98-103. El oxigenado puede ser cualquier molécula líquida orgánica y que consiste preferiblemente en CH y al menos un átomo de oxígeno, por ejemplo 1-5, de p.e. menor que 225°C. El intensificador del octanaje es habitualmente un éter, por ejemplo un éter dialquílico, en particular uno asimétrico, preferiblemente en el que cada alquilo tiene 1-6 carbonos, en particular un alquilo que es un alquilo de cadena ramificada de 3-6 carbonos, en particular un alquilo terciario, especialmente de 4-6 carbonos, tal como terc-butilo o terc-amilo, y siendo el otro alquilo de 1-6, por ejemplo 1-3, carbonos, especialmente lineal, tal como metilo o etilo. Ejemplos de tales oxigenados incluyen metil-terc-butil-éter (MTBE), etil-terc-butil-éter y metil-terc-amil-éter. El oxigenado también puede ser un éter cíclico, en particular con 5 ó 6 átomos de anillo en el o cada anillo, tal como furano o tetrahydrofurano, y sus derivados de alquilo inferior, por ejemplo metilo. El oxigenado también puede ser un alcohol de 1-6 carbonos, por ejemplo etanol. El oxigenado también puede ser un carbonato orgánico, por ejemplo un carbonato de dialquilo, con 1-3 átomos de carbono en cada alquilo, por ejemplo carbonato de dimetilo.

La cantidad en volumen del oxigenado puede ser 0 ó 0-25%, tal como 1-25%, 2-20%, 2-10% ó 5-20%, especialmente 5-15%, pero ventajosamente menos de 3%, tal como 1-3% (especialmente de MTBE y/o etanol). El oxigenado también puede estar substancialmente ausente de la composición o la gasolina de la invención, que es así un combustible substancialmente hidrocarbonado.

La presente invención también proporciona una gasolina sin plomo formulada que comprende una composición combinada de la invención que comprende el componente (a) y (b) y al menos un aditivo para gasolina, por ejemplo como el descrito anteriormente, comprendiendo en particular la gasolina menos de 5%, por ejemplo menos de 4%, de triptano o 2,2,3-trimetilpentano.

La combinación de la invención contiene al menos un componente (a) y un componente (b) y, opcionalmente, también (c) a (f), y la gasolina sin plomo formulada también contiene al menos un aditivo para gasolinas, por ejemplo un aditivo para gasolinas para motores o gasolinas de aviación, por ejemplo como los listados en ASTM D-4814, cuyo

ES 2 280 242 T3

contenido se incorpora aquí mediante referencia, o según se especifica por un organismo regulador, por ejemplo US California Air Resources Board (CARB) o Environmental Protection Agency (EPA). Estos aditivos son distintos de los ingredientes de combustibles líquidos, tales como MTBE. Tales aditivos pueden ser los libres de plomo descritos en Gasoline and Diesel Fuel Additives, K Owen, Publicado por J. Wiley, Chichester, UK, 1989, Capítulos 1 y 2, USP 3955938, EP 0233250 o EP 288296, cuyos contenidos se incorporan mediante referencia. Los aditivos pueden ser aditivos de precombustión o de combustión. Ejemplos de aditivos son antioxidantes, tales como los de tipo amínico o fenólico, inhibidores de la corrosión, aditivos anticongelantes, por ejemplo éteres glicólicos o alcoholes, aditivos detergentes para motores tales como los del tipo de imida de ácido succínico, polialquilenamina o polieteramina, y aditivos antiestáticos tales como agentes tensioactivos anfólicos, desactivantes de metales, tales como el de tipo tioamida, inhibidores de la ignición superficial tales como compuestos de fósforo orgánicos, mejoradores de la combustión tales como sales de metales alcalinos y sales de metales alcalinotérreos de ácidos orgánicos o monoésteres de ácido sulfúrico de alcoholes superiores, aditivos contra la recesión del asentamiento de las válvulas, tales como compuestos de metales alcalinos, por ejemplo sales sódicas o potásicas tales como boratos o carboxilatos, por ejemplo, sulfosuccinatos, y agentes colorantes, tales como tintes azoicos. Pueden usarse uno o más aditivos (por ejemplo, 2-4) de tipos iguales o diferentes, especialmente combinaciones de al menos un antioxidante y al menos un aditivo detergente. Se prefieren antioxidantes tales como uno o más fenoles impedidos, por ejemplo unos con un grupo butilo terciario en una o ambas posiciones orto con respecto al grupo hidroxilo fenólico, en particular según se describe en el Ejemplo 1 posteriormente aquí. En particular, los aditivos pueden estar presentes en la composición en cantidades de 0,1-100 ppm, por ejemplo 1-20 ppm de cada uno, habitualmente de un antioxidante, especialmente uno o más fenoles impedidos. Las cantidades totales de aditivo habitualmente no son mayores que 1000 ppm, por ejemplo 1-1000 ppm.

Las composiciones y las gasolinas están libres de compuestos organoplumbíferos y habitualmente de aditivos de manganeso tales como carbonilos de manganeso.

Las composiciones y las gasolinas pueden contener hasta 0,1% de azufre, por ejemplo 0,000-0,02%, tal como 0,002-0,01% p/p.

Las composiciones de gasolina de la invención tienen habitualmente un valor del MON de 80 a 105, tal como 85-105, 85-90, 90-105 ó 93-105, por ejemplo, pero especialmente 94-102. El valor del RON es habitualmente 90-115, por ejemplo 102-115, tal como 98-112 ó 105-112, ó 93-98, por ejemplo 94,5-97,5, ó 97-101, mientras que el valor del ROAD es habitualmente 85-110 u 85-107, por ejemplo 98-106 ó 102-108 u 85-95. Las composiciones de gasolina preferidas tienen MON 83-93, RON 93-98 y ROAD 85-95 o MON 85-90, RON 94-101 y ROAD 89-96, pero especialmente MON 93-98, RON 102-108, ROAD 98-106 ó MON 95-105, RON 102-115, por ejemplo, 108-115 y ROAD 98-106. El valor calorífico neto de la gasolina (también llamado energía específica) es habitualmente al menos 4,19 MJ/kg (18000 Btu/lb) por ejemplo, al menos 43,0, 43,5 ó 44,0 MJ/kg (18500, 18700 ó 18900 Btu/lb), tal como 43,0-45,4 MJ/kg (18500-19500 Btu/lb), tal como 43,5-44,9 ó 44,0-44,7 MJ/kg (18700-19300 ó 18900-19200 Btu/lb); el valor calorífico puede ser al menos 42 MJ/kg, por ejemplo al menos 43,5 MJ/kg, tal como 42-45 ó 43-45, tal como 43,5-44,5 MJ/kg. La gasolina tiene habitualmente un intervalo de ebullición (ASTM D86) de 20-225°C, en particular hirviendo como mucho 5%, por ejemplo 0-5% o 1-3%, en el intervalo 161-200°C. La gasolina es habitualmente tal que a 70°C al menos 10% se evapora mientras que se evapora 50% al alcanzar una temperatura en el intervalo de 77-120°C, preferiblemente 77-116°C y, para 185°C, se evapora un mínimo de 90%. La gasolina también es habitualmente tal que puede evaporarse 8-50%, por ejemplo 10-40%, a 70°C, 40-74% a 100°C, 70-99,5% a 150°C y 90-100% puede evaporarse a 180°C; preferiblemente se ha evaporado 46-65% para 100°C. La presión de vapor de Reid de la gasolina a 37,8°C medida de acuerdo con ASTM D323 es habitualmente 30-120, por ejemplo 40-100, tal como 61-80 o preferiblemente 50-80, 40-65, por ejemplo 45-65, 40-60 ó 40-50 kPa. Especialmente, la gasolina o la combinación tienen un valor del RON de 90-115, un valor del MON de 85-105, un contenido de compuestos aromáticos de menos de 35%, un contenido de olefinas de menos de 14%, menos de 1% de benceno, el % evaporado a 70°C es 10-40%, el % evaporado a 100°C es 40-74%, el % evaporado a 150°C es 70-99,5% y una RVP de 40-60 kPa.

Las composiciones de gasolina cuando están libres de oxigenados tienen habitualmente una relación atómica de H:C de al menos 1,8:1, por ejemplo al menos 2,0:1 o al menos 2,1 ó 2,2:1, tal como 1,8-2,3:1 ó 2,0-2,2:1. Ventajosamente, la composición de gasolina cumple los siguientes criterios.

$$\text{Átomo H : C} \times [1 + \text{oxi}] \times \left[\frac{\text{Calor de Combustión Neto}}{200} + \text{ROAD} \right] \geq y,$$

en donde Átomo H:C es la fracción de hidrógeno a carbono en los hidrocarburos de la composición, oxi significa la fracción molar de oxigenado, si existe en la composición, Calor de Combustión Neto es la energía derivada de quemar 454 g (1 lb) de peso de combustible (en forma gaseosa) en oxígeno para dar agua y dióxido de carbono gaseoso expresada en unidades de MJ/kg [Btu/lb entre 430,35] e y es al menos 350, 380, 410 ó 430, en particular 350-440, por ejemplo 380-420, especialmente 400-420.

ES 2 280 242 T3

Entre las combinaciones preferidas de la invención están combinaciones sin plomo que comprenden como componente (a) al menos 5 ó 10% de al menos un compuesto individual A o A¹ y el componente (b) según se define anteriormente, con la condición de que cuando el compuesto A o A¹ sea un alcano de 9 ó 10 átomos de carbono, la combinación contenga al menos 10% de un alcano de 6 ó 7 carbonos y un MON de al menos 70 y un RON de al menos 90, y preferiblemente contenga menos de 5% en total de 2,2,3-trimetilpentano o 2,2,3-trimetilbutano.

Gasolinas sin plomo formuladas preferidas de la invención comprenden al menos un aditivo para gasolina y la combinación sin plomo preferida anterior, con la condición de que cuando el compuesto A o A¹ sea un alcano de 9 ó 10 átomos de carbono, la combinación contenga preferiblemente menos de 5% en total de 2,2,3-trimetilpentano y 2,2,3-trimetilbutano.

Combinaciones y gasolinas preferidas de la invención pueden tener valores del MON de 94-105 (por ejemplo, 97-105), valores del RON de 103-115 (por ejemplo, 107-115), valores del ROAD de 98-110 (por ejemplo, 102-110), contenidos de compuesto A o A¹ de 30-60%, por ejemplo 40-60% (que comprenden 1 ó 2 compuestos A o A¹, especialmente A1 y/o A2), contenidos de nafta total de 35-65% (por ejemplo, 35-55%) y 1-5% de butano, conteniendo las combinaciones 1-8%, por ejemplo 2-6%, de compuestos aromáticos, 0-1% de olefinas y 91-99% (por ejemplo, 94-98%) de compuestos saturados. Estas son combinaciones y gasolinas substancialmente alifáticas de índices de octano muy altos, sin el uso de oxigenados tales como MTBE, y también están substancialmente saturadas.

Otras combinaciones y gasolinas de octanaje muy alto de la invención pueden tener valores del MON de 94-102, por ejemplo 94-99, valores del RON de 105-115, valores del ROAD de 99-107, contenidos de compuesto A o A¹ de 30-60%, por ejemplo 30-50% (que comprenden 1 ó 2 compuestos A o A¹, especialmente A1 y/o A2), contenidos de nafta media de 5-30% y conteniendo de fracción olefínica total, tales como alcohol craqueado con vapor de agua, de 30-50%, y 1-5% de butano, conteniendo las combinaciones 10-25% de compuestos aromáticos, por ejemplo 12-18% de compuestos aromáticos, 4-14% de olefinas, por ejemplo 6-12%, y 60-90%, tal como 70-80% de compuestos saturados. Estos materiales de alto octanaje se obtienen sin el uso de oxigenados.

Combinaciones y gasolinas adicionales de la invención pueden tener valores del MON de 84-90, valores del RON de 93-98, valores del ROAD de 86-94 y contienen compuesto A o A¹ en una cantidad de 15-35% (especialmente de A2), nafta total de 40-65% y fracciones olefínicas, tales como alcohol craqueado con vapor de agua, de 15-45% y 0 ó 1-5% de butano, con contenidos de compuestos aromáticos de 5-25%, tales como 10-18%, contenidos de olefina de 2-14% y contenidos de compuestos saturados de 70-90%.

Otras combinaciones y gasolinas de la invención pueden contener 10-35% de compuesto A o A¹ (especialmente A2) y nafta 30-50%, hidrocrackeado 10-30%, alquilado y/o isomerado 2-10% y reformado 3-12%.

Otras combinaciones y gasolinas de la invención pueden contener 10-35% de compuesto A o A¹ (especialmente A2) y 3-12% de reformado, 1-20% de nafta ligera/gasolina de destilación directa, así como alquilado e isomerado, conteniendo preferiblemente la combinación y la gasolina al menos 70% de compuestos saturados.

La invención puede proporcionar gasolinas para motores, en particular de valores del RON de 91, 95, 97, 98 y 110, con niveles de octanaje altos pero bajos valores de emisión durante la combustión, en particular de al menos uno de hidrocarburos totales, NOx, monóxido de carbono y dióxido de carbono, especialmente tanto de hidrocarburos totales como de dióxido de carbono. Así, la invención también proporciona el uso de un compuesto A, particularmente A1 o A2, en gasolinas sin plomo de un MON de al menos 80, por ejemplo de 80 a menos de 98, por ejemplo, como un aditivo para o un componente de la misma, para reducir los niveles de emisión durante la combustión, especialmente de al menos uno de hidrocarburos totales, NOx, monóxido de carbono y dióxido de carbono, especialmente tanto de hidrocarburos totales como de dióxido de carbono. La invención también proporciona un método para reducir emisiones de gases de escape en la combustión de combustibles de gasolina sin plomo de un MON de al menos 80, que comprende tener al menos 10% de componente (a), en particular A1 o A2, presente en el combustible que es una gasolina de la invención. La invención también proporciona el uso de una gasolina sin plomo de la invención en un motor de combustión por ignición con chispa para reducir las emisiones de gases de escape. En las composiciones, las gasolinas, los métodos y los usos de la invención el componente (a) se usa preferiblemente en una cantidad eficaz para reducir las emisiones. Las composiciones de la invención pueden usarse en motores supercargados o turbocargados, o en los aspirados normalmente. El compuesto A, preferiblemente A1 o A2, puede reducir uno o más de los niveles de emisión anteriores mejor que una mezcla de compuestos aromáticos y oxigenados con un índice de octano similar y habitualmente disminuye también el consumo de combustible.

Las gasolinas de la invención pueden usarse en motores de combustión interna con ignición por chispa. Pueden usarse para mover mecánicamente vehículos en tierra y/o en el mar y/o en el aire; la invención también proporciona un método para mover tales vehículos mediante la combustión de una gasolina de la invención. El vehículo tiene habitualmente un conductor y especialmente está destinado a transportar al menos un pasajero y/o carga.

Los tamaños de los motores para el uso de gasolina para motores son habitualmente al menos 45 cc, por ejemplo 45-10000 cc, por ejemplo al menos 200 cc, tal como 500-10000 cc, en particular 950-2250 cc, tal como 950-1550 ó 1250-

ES 2 280 242 T3

1850 cc o 2500-10000 cc, tal como 2500-5000 ó 5000-9000 cc. Los motores tienen al menos un cilindro, pero preferiblemente al menos 2 ó 3 cilindros, por ejemplo 3-16, especialmente 4-6 u 8 cilindros; cada cilindro es habitualmente de 45-1250 cc, por ejemplo 200-1200 cc, en particular 240-520 cc o 500-1000 cc. Los motores pueden ser motores de 2 tiempos, pero preferiblemente son de 4 tiempos. Pueden usarse motores giratorios, por ejemplo del tipo Wankel. Las máquinas motrices pueden usarse para accionar vehículos con al menos 2 ruedas, por ejemplo 2-4 ruedas con tracción, tales como bicicletas, triciclos y coches de 3 ruedas a motor, caravanas y coches a motor, en particular los vehículos legislados para el uso en una carretera pública pero también campo a través, por ejemplo vehículos con tracción a las 4 ruedas, coches deportivos para uso en carretera y coches de carreras, incluyendo coches de carreras de velocidad pura y coches de carreras en pista. La energía del motor se conectará preferiblemente a las ruedas motrices a través de un sistema de caja de cambios y embrague, u otra forma para accionar el sistema de tracción, para alcanzar la transmisión desde un estado estacionario a uno móvil. El motor y el tren de transmisión permitirán un intervalo de velocidad de rodada del vehículo real de entre 1-350 km/h, preferiblemente entre 5-130 km/h y permiten una variación continua de la velocidad del mismo. La velocidad de rodada del vehículo se reduce habitualmente mediante un mecanismo de frenada acoplado al vehículo, aplicándose la frenada generalmente mediante fricción. El motor puede enfriarse bien mediante aire o bien mediante agua, usándose movimiento de aire inducido por un vehículo móvil para enfriar el motor directamente o indirectamente. El vehículo comprende un medio para facilitar un cambio de dirección del vehículo, por ejemplo un volante o mando. Habitualmente, al menos 10% de la distancia recorrida por el vehículo se lleva a cabo a más de 5 km/h.

Los motores que usan gasolina para aviación son habituales en aviones accionados por pistones, es decir con al menos un motor que acciona un medio para mover mecánicamente aire, tal como al menos una hélice. Cada motor habitualmente acciona al menos un eje de transmisión de hélice 1 ó 2 hélices. El avión puede tener 1-10 hélices, por ejemplo 2-4. Los motores del avión tienen habitualmente al menos 2 cilindros, por ejemplo de 2 a 28 cilindros, cada uno de los cuales tiene preferiblemente un volumen de más de 700 cc, tal como 700-2000 cc, por ejemplo 1310 cc. El tamaño total del motor es habitualmente 3700-50000 cc, por ejemplo de 3700 a 12000 cc, para un avión de pasajeros ligero de doble motor, de 12000 a 45000 cc para uso en carga o líneas aéreas de 2 ó 4 motores (por ejemplo, 15-200 pasajeros, tal como de 50 a 150 pasajeros). Los motores pueden tener una relación de potencia a peso del motor de al menos 0,45 CV/kg (0,3 Hp/lb) de peso del motor, por ejemplo 0,45-0,67 CV/kg (0,3-2 Hp/lb), y pueden tener una relación de potencia a volumen del cilindro de al menos 0,03 CV/cm³ (0,5 Hp/pulgada cúbica) por ejemplo 0,03-0,13 (0,5-2). Los cilindros pueden disponerse en hileras, en formación en V, en formación en H, planos ("horizontalmente opuestos") o radialmente alrededor de un eje de transmisión de hélice común. Pueden usarse una o más hileras/círculos de cilindros, por ejemplo plano 2, plano 4, plano 6, V12, 1, 2 ó 3 círculos o 7 cilindros, etc. Cada cilindro tiene una y más preferiblemente al menos dos bujías. Opcionalmente puede usarse un sistema de engranajes para accionar la hélice y/o un supercargador. Alternativamente, también puede estar presente un cargador del tubo de escape. Las salidas de escape pueden ser individuales o disponerse en un tubo común y preferiblemente apuntar en la dirección opuesta al avance del vuelo. Pueden estar presentes aletas en el exterior del motor para el enfriamiento del aire. Más de 90% de la distancia recorrida por el motor, cuando está en uso, se consume habitualmente a 152 metros (500 pies) o más por encima del nivel del suelo. Típicamente, durante más de 90% del tiempo en el que el motor está funcionando, el motor funciona por encima de 1000 rpm, por ejemplo entre 1000 y 3500 rpm.

El avión tiene habitualmente al menos un depósito que tiene una capacidad de al menos 100 l, especialmente con una capacidad de total de al menos 1000 l. Un avión pequeño y microligero puede tener depósitos substancialmente de menor capacidad pero puede funcionar con la gasolina sin plomo descrita.

Las gasolinas de la invención pueden elaborarse en una refinería combinando los ingredientes para producir al menos 200.000 l/día de gasolina, tal como 1-10 millones l/día. La gasolina puede distribuirse a una pluralidad de puntos de venta al por menor para gasolina para motores, opcionalmente a través de puntos de venta al por mayor o a granel, por ejemplo depósitos de contención, tales como los de al menos 2 millones de l de capacidad, por ejemplo 5-15 millones de l. La distribución puede ser mediante una tubería o en depósitos transportados por carretera, tren o agua, siendo los depósitos de al menos 5000 l de capacidad. En los puntos al por menor, por ejemplo una estación de repostaje, la gasolina para motores se dispensa a una pluralidad de usuarios, es decir, los conductores de los vehículos, por ejemplo a una velocidad de al menos 100 o 10000 usuarios diferentes al día. Para uso en aviación, la gasolina habitualmente se elabora en una refinería para producir al menos 1000 barriles al día (o 100.000 l/día) tal como 0,1-2 millones de l/día. La gasolina de aviación se distribuye habitualmente mediante cisterna por carretera, tren o agua, o por tuberías directamente a los depósitos de distribución o mantenimiento del aeropuerto, por ejemplo, de al menos 300.000 l de capacidad, desde los cuales se distribuye mediante tubería o depósito (por ejemplo, un camión cisterna para dar combustible a una pluralidad de aviones, por ejemplo al menos 5/día por depósito; el avión puede tener uno o más depósitos a bordo, cada uno de los cuales de al menos 100 l de capacidad).

La presente invención se ilustra en los siguientes Ejemplos.

Ejemplos 1-7

Se elaboran diversas combinaciones sin plomo con compuesto A1 y/o A2 y diversas corrientes de refinería según se muestra en la Tabla 1.

ES 2 280 242 T3

Se elaboraron 7 gasolinas formuladas, que contenían cada una una de las combinaciones anteriores y 15 mg/l de un antioxidante fenólico, mínimo de 55% de 2,4-dimetil-6-terc-butil-fenol, mínimo de 15% de 4-metil-2,6-di-terc-butilfenol, con el resto como una mezcla de monometil- y dimetil-terc-butilfenoles.

En cada caso, las gasolinas se probaron con respecto al MON y RON, y su presión de vapor de Reid a 37,8°C. Los resultados se muestran en la Tabla 1, que también muestra sus análisis y su perfil de destilación (de acuerdo con ASTM D86).

Ejemplo 8

Se determinaron las características de emisiones durante la combustión de las gasolinas formuladas de los Ej. 1-7.

Los combustibles se prueban en un motor de investigación de un solo cilindro a una velocidad/carga de 50/14,3 rps/Nm con una graduación LAMBDA de 1,01, y la graduación de ignición se optimiza para la combinación comparativa. Las emisiones de CO, CO₂, hidrocarburos totales, NO_x se miden a partir de los gases de escape. Los resultados se promedian y muestran una reducción en las emisiones en comparación con un combustible sin plomo estándar.

Ejemplo 9 y Ejemplo Comparativo A

Se elaboró una combinación sin plomo con 2,2,4,4,6-pentametilheptano, combinado con diversas corrientes de refinería según se muestra en la Tabla 3. El Ej. Comp. A, con reformado pesado, cumple el requisito Europe 2005 para combustible de alto octanaje con un RON 97,0, un MON 86,3, una RVP a 37,8°C de 54,7 kPa, un perfil de destilación de acuerdo con ASTM D86, 10% de evaporación a 52,9°C, 50% a 107,0°C y 90% a 166,1°C.

Se elaboraron 2 gasolinas formuladas, que contenían cada una una de las combinaciones anteriores y 15 mg/l del antioxidante fenólico usado en los Ej. 1-7.

En cada caso, se analizaron las gasolinas. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

Se determinaron las características de emisiones durante la combustión de las gasolinas formuladas del Ej. 9 y el Ej. Comp. A.

Los combustibles se probaron como en los Ej. 1-7 en un motor de investigación de un solo cilindro a una velocidad/carga de 20/7/2 rps/Nm con una graduación LAMBDA de 1,01, y la graduación de ignición se optimizó para la combinación comparativa A. Las emisiones de CO, CO₂, óxidos de carbono totales, hidrocarburos totales y NO_x se midieron a partir de los gases de escape como también el consumo de combustible (expresado en g/h¹ Wh). Los resultados se promediaron y se compararon con el Ej. Comp. A. Los grados de cambio eran como los dados en la Tabla 4.

(Tabla pasa a página siguiente)

ES 2 280 242 T3

TABLA 3

	Comp. A	8
	Combustible de Base	
% de la formulación v/v		
Butano	3	3
Alcohol craqueado catalíticamente de gama completa	20	20
Alquilado	40	40
Alcohol hidrocraqueado ligero	7	7
Alcohol craqueado con vapor de agua de gama completa	10	10
Reformado pesado	20	
2,2,4,4,6-Pentametilheptano		20
Densidad kg/l	0,7487	0,7264
C:H	1:1,889	1:2,076
C% p/p	86,4	85,25
H% p/p	13,6	14,75
Benceno % v/v	0,6	0,6
Compuestos aromáticos % v/v	29,4	9,4
Olefinas % v/v	9,0	9,0

TABLA 4

Ejemplo	CO	CO ₂	CO _x	THC	NO _x	Ahorro de Combustible
Comp. A	0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%
9	-1,7%	-2,7%	-2,7%	3,1%	-4,5%	0,1%

Las cifras indican % de cambio con relación a la base (Combustible (Comp. A)).

ES 2 280 242 T3

TABLA 1

Ej.	1	2	3	4	5	6	7
Butano	47	36	54	28	2,9		
Compuesto A2	20,0	10,0	49,2	28,0	41,6	24,1	20,4
Compuesto A1	27,2	26,4	4,7	-	-		
Nafta Media	7,4	0,07	27,3	48,0	17,9		23,7
Nafta Ligera	43,2	60,6	13,6	1,5	-	41,1	35,4
Hidrocraqueado						21,5	
Reformado						7,8	
Alquilado						5,6	
Alcohol Craqueado con Vapor de Agua				19,7	37,6		20,4
% de Compuestos Aromáticos	4,0	4,7	3,6	11,6	15,2		12,3
% de Olefinas	0,2	0,2	0,1	5,2	9,7		5,5
% de Compuestos Saturados	95,8	95,1	96,3	83,2	75,1		82,2
RON	110,0	104,5	110,0	95,0	110,0		95,0
MON	100,0	95,5	100,0	86,0	96,9		86,0
RVP.kPa	50,0	60,0	50,0	50,0	50,0		52,3
ROAD	105	100	105	90,5	103,45		90,5
E70% v/v	22,8	33,4	10,5	16,7	19,0		31,4
E100% v/v	49,9	60,0	49,0	49,0	51,1		53,5
E150% v/v	78,0	78,0	99,0	96,9	99,0		78,0
E180% v/v	92,8	92,6	100,0	99,8	100,0		93,2
Benceno % v/v	0,3	0,03	0,3	0,12	0,23		0,12
Azufre % p/v				0,0005	0,0005		0,0004

ES 2 280 242 T3

Ejemplo 10

Se elaboró una combinación sin plomo con 2,2,3,3-tetrametilbutano (12%), alquilado (45%), reformado (6%), isomerado (20%) y nafta, es decir una gasolina de destilación directa (17%). El tetrametilbutano contenía 86,6% de 2,2,3,3-tetrametilbutano, 2,6% de 2,2,4-trimetilpentano, 3,7% de cis-3-metilhexeno-2 y 6% de substancias desconocidas y de punto de ebullición superior. Se elaboró substancialmente de acuerdo con el procedimiento de Marker y Oakwood J. Amer. Chem. Soc. 1938, 60, 258.

La combinación se mezcló con 15 mg/ml del antioxidante fenólico usado en el Ej. 1-3. La gasolina formulada se probó con respecto al MON y al RON, que se encontró que eran 88,7 y 93,0, respectivamente, el valor del ROAD es 90,85.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Una gasolina sin plomo formulada de un MON de al menos 80 y un RON de 90-115 que comprende al menos un aditivo para gasolinas para motores o aviación, y una composición combinada sin plomo que tiene un Índice de Octano del Motor (MON) de al menos 81 y un Índice de Octano de Investigación (RON) de al menos 91, composición combinada que comprende:

componente (a); un total de al menos 15% en volumen de la composición combinada de al menos un compuesto hidrocarbonado de cadena ramificada A, existiendo un mínimo de al menos 10% de al menos un compuesto A individual, en donde el compuesto A es un alcano de 8-12 átomos de carbono con 4, 5 ó 6 ramas, que son metilo o etilo, y un total de al menos 20% en volumen de al menos un componente (b), que es al menos un hidrocarburo líquido o una mezcla de los mismos de pe 60-160°C, que tiene un valor del MON de al menos 70 y un valor del RON de al menos 90.
2. Una gasolina de acuerdo con la reivindicación 1, en la que, en el al menos un hidrocarburo de cadena ramificada, existe al menos un par de ramas de metilo geminales que están en la posición 2 de la cadena principal carbonada.
3. Una gasolina de acuerdo con la reivindicación 2, en la que, en el al menos un hidrocarburo de cadena ramificada, existen dos o tres pares de ramas geminales, estando al menos dos pares sobre átomos de carbono adyacentes.
4. Una gasolina de acuerdo con la reivindicación 1, en la que, en el al menos un hidrocarburo de cadena ramificada, existen uno, dos o tres pares de substituyentes de rama de metilo geminales en una cadena principal de 4-6 carbonos, y, si está presente cualquier estructura etil-CMe₂, entonces existen dos grupos etil-CMe₂ en el compuesto.
5. Una gasolina de acuerdo con la reivindicación 1, en la que, en el al menos un hidrocarburo de cadena ramificada, existe un agrupamiento de rama de metilo geminal en la cadena principal y en uno o ambos de los átomos de carbono adyacentes de la cadena principal existen una o dos ramas de metilo o etilo, especialmente una o dos ramas de metilo.
6. Una gasolina de acuerdo con la reivindicación 1, en la que, en el al menos un hidrocarburo de cadena ramificada, existen uno, dos o tres pares de ramas de metilo geminales en la cadena principal y, si existen dos o tres pares geminales, entonces al menos dos pares están sobre átomos de carbono de la cadena principal adyacentes y, si existe solo un par geminal, entonces está en la posición 2 de la cadena carbonada principal y hay una rama de metilo al menos en la posición 3 de la cadena carbonada principal.
7. Una gasolina de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el al menos un hidrocarburo de cadena ramificada tiene dos o tres pares de ramas de metilo geminales, estando al menos dos pares en átomos de carbono adyacentes y teniendo el compuesto una estructura simétrica.
8. Una gasolina de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el al menos un hidrocarburo de cadena ramificada tiene una cadena principal lineal de cuatro o seis átomos de carbono y tiene de cuatro a seis ramas de metilo, en al menos un grupo geminal, especialmente en ausencia de un grupo 1,2-etilo en la cadena principal.
9. Una gasolina de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el al menos un hidrocarburo de cadena ramificada tiene una cadena principal lineal de cinco o seis átomos de carbono y tiene de cuatro a seis ramas en al menos un grupo geminal, con la condición de que si existen cuatro ramas de metilo y el compuesto contiene un grupo etil-CMe₂, entonces el compuesto contiene dos de tales grupos etil-CMe₂.
10. Una gasolina de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el al menos un hidrocarburo de cadena ramificada tiene uno, dos o tres átomos de carbono con ramas de metilo geminales y, si existe solo uno de tales átomos de carbono con ramas de metilo geminales, entonces existen una o dos ramas en un átomo de carbono vecino al geminal y cualquier grupo de cadena etil-C- en la cadena principal tiene cinco átomos de carbono.
11. Una gasolina de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el al menos un hidrocarburo de cadena ramificada es un alcano con substituyentes alquilo en átomos de carbono internos vecinos con un total de cuatro, cinco o seis átomos de carbono en dichos substituyentes.
12. Una gasolina de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el al menos un hidrocarburo de cadena ramificada no tiene grupos ramificados distintos de metilo o etilo.
13. Una gasolina de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el al menos un hidrocarburo de cadena ramificada tiene una cadena principal de átomos de carbono en la que ni grupos n-propilo ni n-butilo forman parte de la cadena principal.
14. Una gasolina de acuerdo con la reivindicación 1, en la que dicho hidrocarburo es al menos uno de 3,3,4,4-tetrametilhexano, 2,2,3,3-tetrametilbutano, 2,2,3,3-tetrametilpentano, 2,2,3,3,4-pentametilpentano, 2,2,3,4,4-pentametilpentano, 2,3,3,4-tetrametilpentano, 2,2,3,4-tetrametilpentano, 2,2,3,3,4,4-hexametilpentano, 2,2,4,4,6-pentametil-

ES 2 280 242 T3

heptano, especialmente al menos uno de 2,2,3,3-tetrametilbutano, 3,3,4,4-tetrametilhexano y 2,2,3,3-tetrametilpentano y más especialmente al menos uno de 2,2,3,3-tetrametilbutano y 3,3,4,4-tetrametilhexano.

5 15. Una gasolina de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en donde la gasolina comprende además como componente (d) al menos una olefina, que es un alqueno líquido de cinco a diez carbonos.

16. Una gasolina de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, en donde la gasolina comprende además como componente (e) al menos un compuesto aromático.

10 17. Una gasolina de acuerdo con la reivindicación 16, en la que la cantidad de compuestos aromáticos es menor que 42%.

15 18. Una gasolina de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, en donde la gasolina comprende además como componente (f) al menos un intensificador del octanaje de oxigenado.

19. Una gasolina de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, en la que la composición de gasolina tiene un valor del RON de 90-115, un valor del MON de 85-105, un contenido de compuestos aromáticos de menos de 35%, un contenido de olefinas de un máximo de 14%, benceno en menos de 1%, % evaporado a 70°C 10-40%, % evaporado a 100°C 40-74%, % evaporado a 150°C 70-99,5% y una RVP de 40-60 kPa.

20 20. Una gasolina sin plomo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19, en la que cuando el hidrocarburo de cadena ramificada es un alcano de 9 ó 10 átomos de carbono, entonces la composición combinada contiene menos de 5% en total de 2,2,3-trimetilpentano y 2,2,3-trimetilbutano.

25 21. Una gasolina de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, en la que uno o más aditivos para gasolina están presentes y se seleccionan del grupo que consiste en antioxidantes del tipo amínico o fenólico, inhibidores de la corrosión, aditivos anticongelantes que son éteres glicólicos o alcoholes, aditivos detergentes para el motor del tipo imida de ácido succínico, polialquilenamina o polieteramina, y aditivos antiestáticos que son agentes tensioactivos anfolíticos, desactivadores de metales de tipo tioamida, inhibidores de la ignición superficial que son compuestos de fósforo orgánicos, mejoradores de la combustión que son sales de metales alcalinos y sales de metales alcalinotérreos de ácidos orgánicos o monoésteres de ácido sulfúrico de alcoholes superiores, aditivos contra la recesión del asentamiento de la válvula que son compuestos de metales alcalinos y son sales sódicas o potásicas de boratos o carboxilatos, incluyendo sulfosuccinatos, y agentes colorantes que son tintes azoicos.

30 22. Una gasolina de acuerdo con la reivindicación 21, en la que están presentes combinaciones de al menos un antioxidante y al menos un aditivo detergente.

35 23. Una gasolina de acuerdo con la reivindicación 22, en la que están presentes antioxidantes tales como uno o más fenoles impedidos, por ejemplo los que tienen un grupo butilo terciario en una o ambas posiciones orto con respecto al grupo hidroxilo fenólico.

40 24. Un método para reducir emisiones de gases de escape en la combustión de un combustible de gasolina sin plomo de un MON de al menos 80 y un RON de 90-115, combustible que es una gasolina formulada de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 23, método que comprende tener presente en dicha gasolina al menos 10% en volumen de componente (a).

45 25. Método de acuerdo con la reivindicación 24, en el que la gasolina es una gasolina sin plomo para motores.

50 26. Método de acuerdo con la reivindicación 24, en el que la gasolina es una gasolina sin plomo para aviación.

55

60

65