



República Federativa do Brasil  
Ministério da Economia  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

**(11) PI 0720018-8 B1**



**(22) Data do Depósito: 12/12/2007**

**(45) Data de Concessão: 05/04/2022**

---

**(54) Título:** COMPOSIÇÃO DE COMBUSTÍVEL LIVRE DE CHUMBO, E, MÉTODO PARA APERFEIÇOAR O ÍNDICE DE OCTANO DE UMA GASOLINA LIVRE DE CHUMBO

**(51) Int.Cl.:** C10L 1/223; C10L 10/10; C10L 10/00.

**(30) Prioridade Unionista:** 14/12/2006 US 60/869925.

**(73) Titular(es):** SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B. V.

**(72) Inventor(es):** RAYMOND EDWARD PAGGI; JOSEPH MICHAEL RUSSO; TIMOTHY MICHAEL SHEA.

**(86) Pedido PCT:** PCT US2007087257 de 12/12/2007

**(87) Publicação PCT:** WO 2008/076759 de 26/06/2008

**(85) Data do Início da Fase Nacional:** 12/06/2009

**(57) Resumo:** COMPOSIÇÃO DE COMBUSTÍVEL LIVRE DE CHUMBO, E, METODOS PARA APERFEIÇOAR O ÍNDICE DE OCTANO DE UMA GASOLINA LIVRE DE CHUMBO, E PARA REDUZIR DEPÓSITOS DE VÁLVULA DE ADMISSÃO EM UM MOTOR DE COMBUSTÃO INTERNA. É produzida uma composição de combustível que contém uma quantidade maior de uma mistura de hidrocarbonetos na faixa de ebulição de gasolina e uma quantidade menor de um certo composto aditivo de anilina. Uso de tal composto aditivo de anilina em um motor de combustão também é fornecido.

## COMPOSIÇÃO DE COMBUSTÍVEL LIVRE DE CHUMBO, E, MÉTODO PARA APERFEIÇOAR O ÍNDICE DE OCTANO DE UMA GASOLINA LIVRE DE CHUMBO

### **Campo da invenção**

[001] A presente invenção refere-se a uma composição de gasolina e ao seu uso, particularmente, em motores de combustão.

### **Fundamentos da invenção**

[002] Motores a gasolina de combustão interna iniciada por centelha exigem combustível de um nível de octano mínimo que depende do projeto do motor. Se um tal motor é operado sobre uma gasolina que tem um índice de octano menor do que a exigência mínima para o motor, "batida-de-pinos" ocorrerá.

[003] Geralmente, "batida-de-pinos" ocorre quando um combustível, especialmente gasolina, inflama-se ou detona-se espontânea e prematuramente em um motor antes da ignição iniciada pela vela de ignição. Pode ser adicionalmente caracterizada como uma produção heterogênea de radicais livres que basicamente interferem com uma frente de onda de chama. Gasolinas podem ser refinadas para terem índices de octano suficientemente altos para operar motores de compressão alta hodiernos, mas tal refino é caro e intensivo em energia. Para aumentar o nível de octano em custo diminuído, têm sido desenvolvidos numerosos aditivos metálicos que, quando adicionados à gasolina, aumentam sua taxa de octano e por essa razão são eficazes no controle do barulho do motor. O problema com os aditivos de combustível gasolina anti-batida-de-pinos, contudo, é a toxicidade alta de seus produtos de combustão. Por exemplo, a decomposição térmica de polialquil-plumbatos, mais particularmente tetrametil- e tetraetil-chumbo, são chumbo e óxidos de chumbo. Todos estes aperfeiçoadores de octano metálicos têm sido banidos em âmbito nacional, porque seus produtos de oxidação produzem chumbo metálico e uma variedade de sais de óxido de

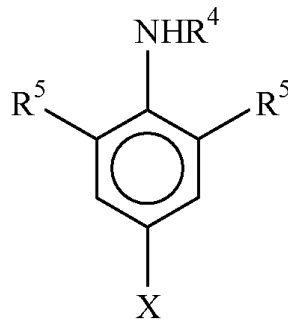
chumbo. Chumbo e óxidos de chumbo são neurotoxinas potentes e, na forma gasosa de um escapamento automotivo, tornam-se neuroativas.

[004] Por conseguinte, seria desejável identificar agentes não-metálicos anti-batida-de-pinos que produziram poucos produtos de combustão tóxicos comparados com os agentes metálicos anti-batida-de-pinos, e que produziram um aumento necessário em taxas de octano para eliminar a "batida-de-pinos" e ter aditivos que são eficazes em níveis de concentração baixa.

### **Sumário da invenção**

[005] De acordo com certos aspectos da invenção, em uma modalidade da presente invenção é produzida uma composição de gasolina compreendendo (a) uma quantidade maior de uma mistura de hidrocarbonetos na faixa de ebulição de gasolina e (b) uma quantidade menor de um composto aditivo de fórmula:

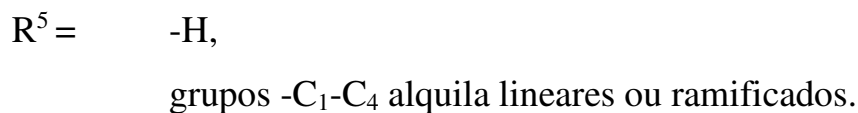
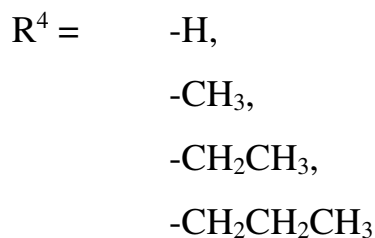
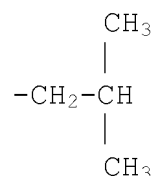
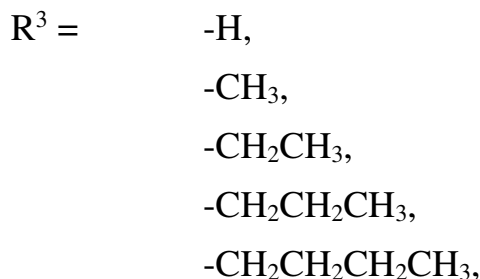
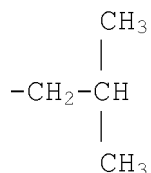
Fórmula I



na qual

X = -OR<sup>1</sup>,  
-NR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>

R<sup>1</sup> e R<sup>2</sup> = -CH<sub>3</sub>,  
-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>,  
-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>,  
-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>,



[006] Em outra modalidade, a presente invenção fornece um método para aperfeiçoar o índice de octano de uma gasolina que compreende adicionar uma porção maior de uma mistura de gasolina, uma quantidade menor de pelo menos um composto de anilina tendo fórmula I.

[007] Em ainda outra modalidade, a presente invenção fornece um método a método para reduzir depósitos de válvula de admissão em um motor de combustão interna que compreende queimar dentro de dito motor tal composição de combustível descrita acima.

### **Descrição breve dos desenhos**

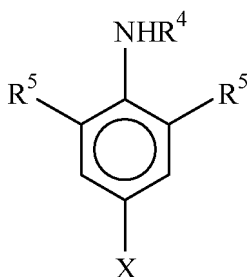
[008] Figura - Esta figura mostra um gráfico do aumento (R+M/2) dos Exemplos.

### **Descrição detalhada da invenção**

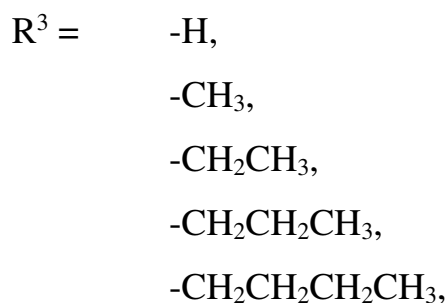
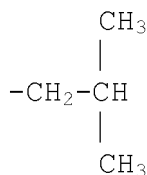
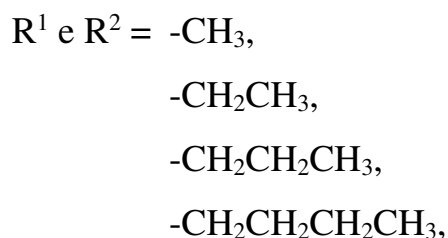
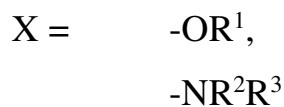
[009] Temos verificado que o aditivo de combustível de gasolina

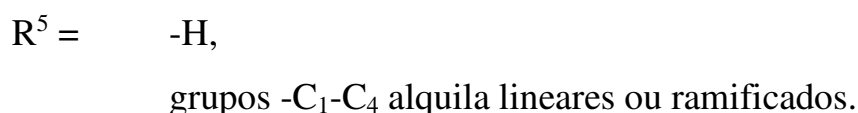
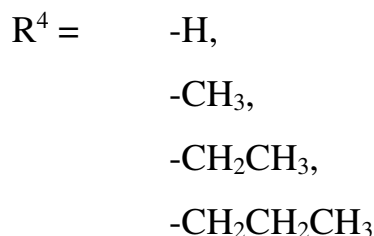
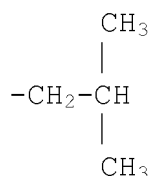
anti-batida-de-pinos da presente invenção proporciona aumentos significativos em índice de octano à composição de gasolina até mesmo com uma taxa de tratamento baixa.

[0010] A composição de combustível livre de chumbo da presente invenção compreende pelo menos um de certos compostos de anilina substituída. Compostos de anilina que são preferidos incluem compostos tendo a fórmula geral:



na qual





[0011] Estes compostos de anilina alquilada estão disponíveis nas Aldrich Chemical Company e Eastman Kodak Company. Várias rotas de síntese podem ser usadas na preparação dos compostos de anilina úteis na invenção. Por exemplo, um anel aromático substituído (alcoxil- ou dialquil-amina-substituído) ativado pode ser permitido ser nitrato com mistura sulfúrica/nítrica a zero graus para gerar um grupo nitro correspondente que através de redução é convertido a uma amina aromática. A amina aromática correspondente poderia ser depois reagida com cloro e então tratada sob pressão com metanol para produzir as espécies N-metiladas. Podem ser usados outros métodos para preparar os compostos de anilina úteis na invenção que são conhecidos por uma pessoa experiente na arte de síntese orgânica.

[0012] Compostos de anilina podem ser, por exemplo, p-metóxi-anilina, p-N-metil-1, 4-diamino-benzeno, p-etóxi-anilina, (bis-N,N'-metil)-1,4-diamino-benzeno, p-n-propóxi-anilina, p-n-butóxi-anilina, p-2-metil-1-propóxi-anilina, p-N-dimetil-anilina, p-N-dietil-anilina, p-N-1-dipropil-anilina, p-N-di-1-butil-anilina, p-N-di-2-metil-1-propil-anilina, p-metóxi-2,6-dimetil-anilina, p-metóxi-2,6-dietil-anilina, p-metóxi-2,6-di-1-propil-anilina, p-metóxi-2,6-di-1-butil-anilina, p-metóxi-2,6-di-2-metil-propil-anilina, p-etóxi-2,6-dimetil-anilina, p-etóxi-2,6-dietil-anilina, p-etóxi-2,6-di-1-propil-

anilina, p-etóxi-2,6-di-1-butil-anilina, p-etóxi-2,6-di-2-metil-1-propil-anilina, p-N-dimetil-N'-metil-anilina, p-N-dietilN'-etil-anilina, p-N-dimetil-2,6-dimetil-N'-metil-anilina, p-N-dimetil-2,6-dietil-N'-metil-anilina, p-Ndimetil-2,6-(1-propil)-N'-metil-anilina, p-N-dimetil-2,6-(1-butil)-N'-metil-anilina, p-N-dimetil-2,6-(2-metil1-propil)-N'-metil-anilina, p-N-dietil-2,6-dimetil-N'metil-anilina, p-N-dietil-2,6-dietil-N'-metil-anilina, p-N-dietil-2,6-(1-propil)-N'-metil-anilina, p-N-dietil-2,6-(1-butil)-N'-metil-anilina, p-N-dietil-2,6-(2-metil-1propil)-N'-metil-anilina, p-N-di-1-propil-2,6-dimetil-N'-metil-anilina, p-N-di-1-propil-2,6-dietil-N'-metil-anilina, p-N-di-1-propil-2,6-(1-propil)-N'-metil-anilina, p-N-di-1-propil-2,6-(1-butil)-N'-metil-anilina, p-N-di-1-propil-2,6-(2-metil-1-propil)-N'-metil-anilina.

[0013] A composição de combustível da presente invenção compreende uma quantidade maior de uma mistura de hidrocarbonetos na faixa de ebulição de gasolina e uma quantidade menor de pelo menos um composto de Fórmula I. Como aqui usado, o termo "quantidade menor" significa menor do que cerca de 10% em peso da composição de combustível total, preferivelmente menor do que cerca de 1% em peso da composição de combustível total e mais preferivelmente menor do que cerca de 0,1% em peso da composição de combustível total. Contudo, o "quantidade menor" conterà pelo menos alguma quantidade, preferivelmente pelo menos 0,001%, mais pelo menos pelo menos 0,01% em peso da composição de combustível total.

[0014] Combustíveis de hidrocarboneto líquidos adequados da faixa de ebulição de gasolina são misturas de hidrocarbonetos tendo uma faixa de ebulição de cerca de cerca de 25°C a cerca de 232°C e compreendem misturas de hidrocarbonetos saturados, hidrocarbonetos olefínicos e hidrocarbonetos aromáticos. São preferidas as misturas de gasolina tendo um teor de hidrocarboneto saturado variando de cerca de 40% a cerca de 80% em volume, um teor de hidrocarboneto olefínico de 0% a cerca de 30% em

volume e um teor de hidrocarboneto aromático de cerca de 10% a cerca de 60% em volume. O combustível base é derivado de gasolina de destilação direta, gasolina polimérica, gasolina natural, olefinas diméricas e trimerizadas, misturas de hidrocarbonetos aromáticos sinteticamente produzidos, ou de estoques de petróleo cataliticamente craqueados ou termicamente craqueados, e misturas destes. A composição de hidrocarboneto e o nível de octano do combustível base não são críticos. O nível de octano,  $(R+M)/2$ , estará geralmente acima de cerca de 85. Qualquer combustível base de motor convencional pode ser empregado na prática da presente invenção. Por exemplo, hidrocarbonetos na gasolina podem ser substituídos por até uma quantidade substancial de alcoóis ou éteres convencionais, convencionalmente conhecidos para uso em combustíveis. Os combustíveis base estão desejavelmente substancialmente livres de água porque água poderia impedir uma combustão suave.

[0015] Normalmente, as misturas de combustível de hidrocarboneto às quais a invenção é aplicada estão substancialmente livres de chumbo, mas podem conter quantidades menores de agentes de mistura tais como metanol, etanol, dietil-terc-butil-éter, metil-terc-butil-éter, terc-amil-metil-éter e semelhantes, a de cerca de 0,1% em volume a cerca de 15% em volume do combustível base, embora quantidades maiores possam se utilizadas. Os combustíveis também podem conter aditivos convencionais incluindo antioxidantes tais como compostos fenólicos, e.g., 2,6-di-terc-butil-fenol ou fenileno-diaminas, e.g., N,N'-di-sec-butil-p-fenileno-diamina, corantes, desativadores de metal, eliminadores de névoa, tais como resinas de alquil-fenol-formaldeído etoxiladas do tipo poliéster. Inibidor de corrosão, tal como um éster de álcool poli-hídrico de um derivado de ácido succínico tendo em pelo menos um de seus átomos de carbono alta um grupo hidrocarboneto alifático substituído ou não-substituído tendo de 20 a 50 átomos de carbono, por exemplo, pentaeritritol-diéster de poliisobutileno - ácido succínico

substituído, o grupo poliisobutileno tendo um peso molecular médio de cerca de 950, em uma quantidade de cerca de 1 ppm (partes por milhão) em peso a cerca de 1000 ppm em peso, também podem estar presentes.

[0016] Uma quantidade eficaz de um ou mais compostos de Fórmula I é introduzida na zona de combustão do motor em uma variedade de maneiras para aperfeiçoar o índice de octano e/ou prevenir o acúmulo de depósitos, ou para realizar a redução de depósitos na válvula de admissão ou a modificação de depósitos existentes que estão relacionados com a exigência de octano. Como mencionado, um método preferido é adicionar uma quantidade menor de um ou mais compostos de Fórmula I no combustível. Por exemplo, um ou mais compostos de Fórmula I podem ser adicionados diretamente no combustível ou misturados com um ou mais veículos e/ou um ou mais agentes adicionais para formar um concentrado de aditivo que pode ser então adicionado em uma data mais tarde no combustível.

[0017] A quantidade de anilinas alquiladas (ou aminas aromáticas alquiladas) usada dependerá da variação particular de Fórmula I usada, do motor, do combustível, e da presença ou ausência de veículos e detergentes adicionais. Geralmente, cada composto Fórmula I é adicionado em uma quantidade de até cerca de 3% em peso, especialmente de cerca de 0,01% em peso, mais preferivelmente de cerca de 0,05% em peso, ainda mais preferivelmente de cerca de 0,1% em peso, a cerca de 2% em peso, mais preferivelmente a cerca de 1,9% em peso, ainda mais preferivelmente a cerca de 1,5% em peso baseada no peso total da composição de combustível.

[0018] As composições de combustível da presente invenção também podem conter um ou mais detergentes adicionais. Quando detergentes adicionais são utilizados, a composição de combustível compreenderá uma mistura de uma quantidade maior de hidrocarbonetos na faixa de ebulição de gasolina como descrito aqui acima, uma quantidade menor de um ou mais detergentes adicionais. Como observado acima, um veículo como descrito

anteriormente também pode ser incluído. Como aqui usado, o termo "quantidade menor" significa menor do que cerca de 10% em peso da composição de combustível total, preferivelmente menor do que cerca de 1% em peso da composição de combustível total e mais preferivelmente menor do que cerca de 0,1% em peso da composição de combustível total. Contudo, o termo "quantidade menor" conterà pelo menos alguma quantidade, preferivelmente pelo menos 0,001%, mais preferivelmente pelo menos 0,01% em peso da composição de combustível total.

[0019] Os um ou mais detergentes adicionais são adicionados diretamente nos hidrocarbonetos, misturados com um ou mais veículos, misturados com um ou mais compostos de Fórmula I, ou misturados com um ou mais compostos de Fórmula I e um ou mais veículos antes de serem adicionados no hidrocarboneto. Os compostos de Fórmula I podem ser adicionados na refinaria, em um terminal, no local de venda a varejo, ou pelo consumidor.

[0020] A taxa de tratamento dos pacotes de detergente de aditivo de combustível que contém um ou mais detergentes adicionais na composição de combustível final está geralmente dentro da faixa de cerca de 0,007 por cento em peso a cerca de 0,76 por cento em peso baseada na composição de combustível final. O pacote de detergente de aditivo de combustível pode conter um ou mais detergentes, eliminadores de névoa, inibidor de corrosão e solvente. Em adição ao veículo agente de fluidez pode ser algumas vezes adicionado para ajudar a evitar o emperramento da válvula de admissão em temperatura fria.

[0021] Depósitos em válvula de admissão em um motor de combustão interna podem ser reduzidos pela queima em tal motor de uma composição de combustível compreendendo: (a) uma quantidade maior de uma mistura de hidrocarbonetos na faixa de ebulição de gasolina e (b) uma quantidade menor de um composto aditivo de fórmula I.

[0022] Embora a invenção seja suscetível a várias modificações e formas alternativas, suas modalidades específicas são mostradas por meio de exemplos aqui descritos em detalhe. Deve ser entendido, que a descrição detalhada da mesma não é intencionada para limitar a invenção à forma particular revelada, mas ao contrário, a intenção é cobrir todas modificações, equivalentes e alternativas caindo dentro do espírito e do escopo da presente invenção como definidos pelas reivindicações anexadas. A presente invenção será ilustrada pela seguinte modalidade ilustrativa, que é fornecida apenas como ilustração e não é para ser entendida em nenhuma maneira como limitante da invenção reivindicada.

### **Métodos de teste de octano**

[0023] O Índice de Octano de Pesquisa (RON, *research octane number*) (ASTM D2699) e o Índice de Octano de Motor (MON, *motor octane number*) (ASTM D2700) serão as técnicas usadas na determinação do aperfeiçoamento de octano R+M/2 do combustível. O RON e o MON de um combustível de motor de ignição por centelha são determinados usando um motor de teste padrão e condições de operação para comparar sua característica de batida-de-pino com aquelas de misturas de combustível de referência primárias de índice de octano conhecido. Taxa de compressão e razão de combustível-ar são ajustadas para produzir intensidade de batida-de-pino padrão para o combustível amostra, medida por um sistema de instrumento medidor de detonação eletrônico específico. Uma tabela guia de intensidade de batida-de-pino padrão relaciona taxa de compressão de motor com nível de índice de octano para este método específico. O procedimento específico para o RON pode ser encontrado em ASTM D-2699 e para o MON pode ser encontrado em ASTM D-2700. Tabela I contém as condições de motor necessárias na determinação de RON e MON de um combustível.

**Tabela I****Condições de teste para RON e MON**

Condições de motor de teste	Índice de octano de pesquisa	Índice de octano de motor
Método de teste	ASTM D-2699-92	ASTM D-2700-92
Motor	Cooperative Fuels Research (CFR) Engine	Cooperative Fuels Research (CFR) Engine
RPM do motor	600 RPM	900 RPM
Temperatura do ar de admissão	Vara com pressão barométrica (eq 88kPa=19,4°C, 101,6kPa = 52,2°C)	38°C
Umidade do ar de admissão	3,56 - 7,12 g H <sub>2</sub> O/kg de ar seco	3,56 - 7,12 g H <sub>2</sub> O/kg de ar seco
Temperatura da mistura de admissão	não especificada	149°C
Temperatura de líquido de arrefecimento	100°C	100°C
Temperatura do óleo	57°C	57°C
Avanço de ignição-fixado	13 graus BTDC	Varia com taxa de compressão (eq 14-26 graus BTDC)
Venturi do carburador	ajustado de acordo com a altitude do motor (eq 0-500 m = 14,3; 500 -1000 m = 15,1 mm)	14,3 mm

**Combustível base**

[0024] O combustível base neste teste foi combustível base regular de R+M/2 = 87. As propriedades físicas do combustível base podem ser encontradas em Tabela II.

**Tabela II****Propriedades físicas do combustível base**

Densidade API	61,9
RVP	13,45
Destilação, (°C)	
IBP	30,6
10%	41,83
20%	50,67
30%	60,56
40%	71,94
50%	85,50
60%	103,4
70%	126,8
80%	153,7
90%	176,1
95%	192,9
Pt. Final	223,7

% Recuperado	97,2
% Resíduo	1,1
% Perda	1,7
FIA (% vol )	
Aromático	28
Olefinas	12,7
Saturados	59,3
Goma (mg/100 ml)	
Indesejado	3
MON	81,9
RON	92
R+M/2	87
Oxigenados	Nenhum

### Exemplos 1-13 e Exemplos Comparativos 1-2

[0025] Os antioxidantes foram, cada um, adicionados em um galão de combustível base de octano 87 a 0,5% em peso (14,2 gramas), 1,0% em peso (28,4 gramas), e 2,0% em peso (56,8 gramas) de acordo com a Tabela III. A N,N-dimetil-p-fenileno-diamina foi testada a 1,62 % em peso (46,0 gramas) para um galão de combustível base de octano 87. Os aditivos individuais foram submetidos três vezes ao teste de RON e MON. Gráfico em figura detalha o aperfeiçoamento de octano (R+M/2) médio dos exemplos.

Tabela III

Exemplo #	Aditivo	Quantidade de aditivo(% em peso)
Comparativo 1	MTBE	0,5
Comparativo 2	difenil-amina	0,5
1	p-metóxi-anilina	0,5
2	p-metóxi-anilina	1,0
3	p-metóxi-anilina	2,0
4	p-etóxi-anilina	0,5
5	p-etóxi-anilina	1,0
6	p-etóxi-anilina	2,0
7	N-metil-anilina	0,5
8	N-metil-anilina	1,0
9	N-metil-anilina	2,0
10	N-metil-p-metóxi-anilina	0,5
11	N-metil-p-metóxi-anilina	1,0
12	N-metil-p-metóxi-anilina	2,0
13	N,N-dimetil-1,4-fenileno-diamina	1,62

[0026] Figura detalha os resultados de vários aditivos anti-batida-de-pino em várias taxas de tratamento e seu aperfeiçoamento de octano total em relação a um combustível base de octano 97. Os resultados médios de anti-batida-de-pino (R+M/2) são mostrados na figura. Aditivos de anti-batida-de-

pino convencionais tais como MTBE (metil-t-butil-éter) e difenil-amina a 0,5 % em peso reforçam o valor de octano do combustível em menos da metade de um número. Contudo as bases para esta patente aperfeiçoam o índice de octano total do combustível em 1-5 números.

REIVINDICAÇÕES

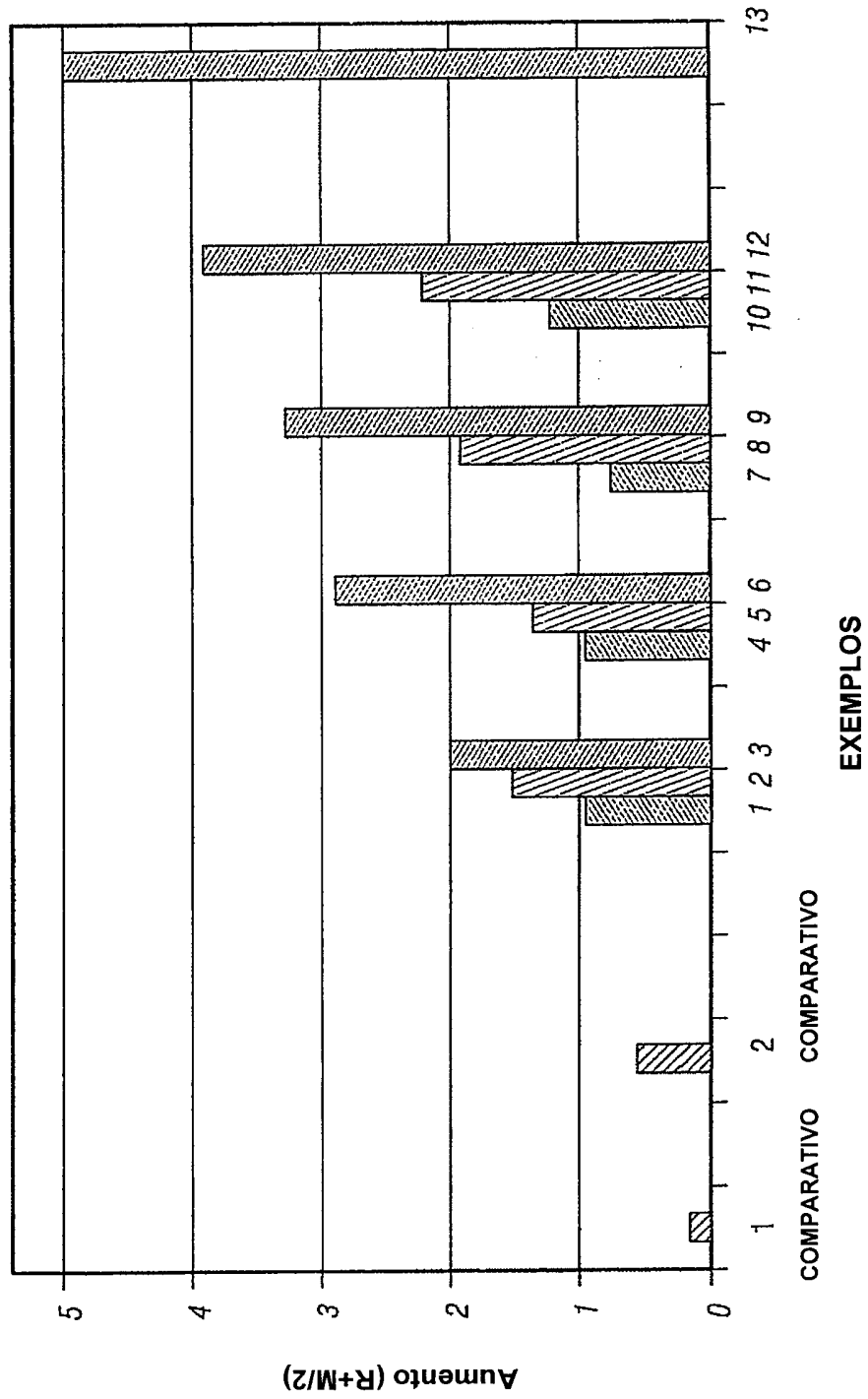
1. Composição de combustível livre de chumbo, compreendendo:

(a) uma quantidade maior de uma mistura de hidrocarbonetos na faixa de ebulição de gasolina;

e caracterizada pelo fato de compreender:

(b) uma quantidade menor de N-metil-p-metóxianilina, em que o N-metil-p-metóxianilina está presente em uma quantidade de pelo menos 0,01% em peso e menor que 0,1% em peso do total da composição de combustível.

2. Método para aperfeiçoar o índice de octano de uma gasolina livre de chumbo, compreendendo adicionar em uma porção maior de uma mistura de gasolina uma quantidade menor de N-metil-p-metóxianilina, caracterizado pelo fato de que o N-metil-p-metóxianilina está presente em uma quantidade de pelo menos 0,01% em peso e menor que 0,1% em peso do total da composição de combustível.



FIGURA