



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 353 446**

(51) Int. Cl.:

C07C 29/17 (2006.01)

C07C 45/50 (2006.01)

C07C 45/74 (2006.01)

C07C 47/21 (2006.01)

C07C 201/02 (2006.01)

C07C 203/04 (2006.01)

C10L 1/22 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Número de solicitud europea: **08708209 .5**

(96) Fecha de presentación : **25.01.2008**

(97) Número de publicación de la solicitud: **2114844**

(97) Fecha de publicación de la solicitud: **11.11.2009**

(54) Título: **Decilnitratos ramificados y su empleo como rectificadores de combustión y/o rectificadores del índice de cetano en combustibles.**

(30) Prioridad: **29.01.2007 EP 07101307**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
02.03.2011

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
02.03.2011

(73) Titular/es: **BASF SE**
67056 Ludwigshafen, DE

(72) Inventor/es: **Rebholz, Uwe;**
Karl, Jörn;
Nordmann, Gero;
Kormann, Claudius y
Karrer, Lothar

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

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).

DECILNITRATOS RAMIFICADOS Y SU EMPLEO COMO RECTIFICADORES DE COMBUSTION Y/O RECTIFICADORES DEL INDICE DE CETANO EN COMBUSTIBLES.

DESCRIPCION

La presente invención se refiere a decilnitratos ramificados especiales, así como a una mezcla de los mismos, a la obtención de estos decilnitratos ramificados y de esta mezcla, además se refiere a un combustible y a un concentrado de aditivos de combustible, que contienen estos decilnitratos ramificados o esta mezcla, así como al
10 empleo de estos decilnitratos ramificados o de esta mezcla como rectificador de combustión y/o rectificador del índice de cetano en combustibles.

Nitratos orgánicos son conocidos desde hace tiempo como aceleradores de inflamación en combustibles, en especial en destilados medios. Nitratos orgánicos se emplean también desde hace tiempo para el aumento del índice de cetano en
15 combustibles diesel. Indices de cetano superiores conducen a arranque de motor mas rápido, especialmente en clima frío, a ruidos de motor más suaves, a combustión más completa, a menor desprendimiento de humo, y bajo ciertas circunstancias a menor coquefacción de inyector.

Nitratos orgánicos típicos, que son apropiados como rectificador de
20 combustión en combustibles Otto o como rectificadores de índice de cetano en combustibles diesel, son nitratos de alcanoles de cadena corta y media lineales y ramificados, y nitratos de cicloalcanoles, como nitrato de n-hexilo, nitrato de 2-etilhexilo, nitrato de n-heptilo, nitrato de n-octilo, nitrato de iso-octilo, nitrato de sec-octilo, nitrato de n-nonilo, nitrato de n-decilo, nitrato de n-dodecilo, nitrato de
25 ciclopentilo, nitrato de ciclohexilo, nitrato de metilciclohexilo y nitrato de isopropilciclohexilo. El más significativo comercialmente de éstos es el nitrato de 2-etilhexilo. Los citados nitratos orgánicos y su aplicación como rectificador de combustión, o bien rectificador del índice decetano, se describen, a modo de ejemplo, en los documentos US 6 676 715 B2, US-A 4 473 378, US 2003/0110684 A1, US 7
30 018 433 B2, US-A 5 782 937 y US 7 029 506 B2.

Por lo demás, la US 2 280 217 da a conocer en la tabla 2 los índices de cetano de una serie de nitratos de alquilo, que aumentan de nuevo a partir del nitrato de decilo de modo inesperado.

En la US-A 479 905 se describe la obtención de nitratos orgánicos mediante
5 nitración de una mezcla de alcoholes alifáticos primarios, por ejemplo n-octanol, 2-etilhexanol, n-decanol o 2-etiloctanol, y alcoxialcanoles, por ejemplo 2-etoxietanol o 2-butoxietanol, por medio de ácido nítrico y ácido sulfúrico. Las mezclas de nitratos obtenidas de este modo son apropiadas como rectificadores del índice de cetano en combustibles diesel.

10 Los nitratos orgánicos descritos en el estado de la técnica como rectificador de combustión y/o rectificador del índice de cetano presentan una serie de inconvenientes, en especial estabilidad térmica deficiente, volatilidad demasiado elevada, y eficacia insuficiente. Una volatilidad demasiado elevada como consecuencia de un punto de ebullición más reducido, que se presenta naturalmente
15 en compuestos con peso molecular más reducido, ejerce una influencia desfavorable sobre olor, sobre punto de inflamación, y con ello sobre el riesgo de seguridad vinculado con tales compuestos, en el contacto con los mismos. La experiencia del especialista del ramo enseña que con pesos moleculares más elevados, según expectativa, se reduce ciertamente la volatilidad, pero también descende la eficacia
20 como rectificador de combustión y/o rectificador de índice de cetano.

Las soluciones propuestas en el estado de la técnica para suprimir los problemas de termoestabilidad, como la mezcla de nitratos orgánicos altamente eficaces, pero también especialmente sensibles a explosión, como nitratos de alquilo con 1 a 3 átomos de carbono, con nitratos de peso molecular más elevado pero
25 menos eficaces, como nitratos de octilo (descrita en la US-A 4 473 378), o como la estabilización de rectificadores de cetano con compuestos heterocíclicos con grupos hidrocarburo de cadena más larga (descrita en la US 6 676 715 B2), tampoco son convincentes.

Por lo tanto, existía la tarea de poner a disposición nitratos orgánicos que
30 presentaran una mayor eficacia, o al menos la misma que rectificadores de combustión o rectificadores del índice de cetano, como el standard de mercado nitrato de 2-etilhexilo, pero que poseyeran además una volatilidad más reducida, un

punto de inflamación más elevado y una temperatura de descomposición autocatalítica superior, es decir, una mayor termoestabilidad que éstos. Además, también es deseable una reducción del contenido en nitrógeno porcentual de los nitratos orgánicos a disponer, para mantener reducido el contenido de óxidos de nitrógeno en los gases de escape. No en último término se debe perseguir también una buena resolución a baja temperatura.

Sorprendentemente se descubrió que los decilnitratos ramificados especiales cumplen esta tarea.

El nitrato de 2-etiloctanol como decanol ramificado es conocido ya por la US-A 4 479 905. No obstante, ya que los decilnitratos ramificados especiales hallados constituyen nuevas sustancias, son objeto de la presente invención decilnitratos ramificados de la fórmula I



en la que R^1 designa un resto n-propilo o iso-propilo, y R^2 significa un resto alquilo lineal o ramificado con 5 átomos de carbono.

Como resto alquilo con 5 átomos de carbono para R^2 se puede presentar, a modo de ejemplo, n-pentilo, 1-metilbutilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 1-etilpropilo, 1,1-dimetilpropilo, 2,2-dimetilpropilo o 1,2-dimetilpropilo.

Decilnitratos ramificados típicos de la fórmula I son:

- (Ia) nitrato de 2-n-propilheptilo ($R^1 = n\text{-propilo}$, $R^2 = n\text{-pentilo}$)
- (Ib) nitrato de 2-iso-propilheptilo ($R^1 = \text{iso-propilo}$, $R^2 = n\text{-pentilo}$)
- (Ic) nitrato de 2-n-propil-4-metilhexilo ($R^1 = n\text{-propilo}$, $R^2 = 2\text{-metilbutilo}$)
- (Id) nitrato de 2-iso-propil-4-metilhexilo ($R^1 = \text{iso-propilo}$, $R^2 = 2\text{-metilbutilo}$)
- (Ie) nitrato de 2-n-propil-5-metilhexilo ($R^1 = n\text{-propilo}$, $R^2 = 3\text{-metilbutilo}$)
- (If) nitrato de 2-iso-propil-5-metilhexilo ($R^1 = \text{iso-propilo}$, $R^2 = 3\text{-metilbutilo}$)
- (Ig) nitrato de 2-n-propil-4,4-dimetilpentilo ($R^1 = n\text{-propilo}$, $R^2 = 2,2\text{-dimetilpropilo}$)
- (Ih) nitrato de 2-iso-propil-4,4-dimetilpentilo ($R^1 = \text{iso-propilo}$, $R^2 = 2,2\text{-dimetilpropilo}$)

La obtención de los citados decilnitratos ramificados de la fórmula I se efectúa convenientemente mediante nitración de los correspondientes decanoles

ramificados por medio de una mezcla de ácido nítrico y ácido sulfúrico (habitualmente denominado "ácido sulfonítrico"). Preferentemente se trabaja con una mezcla constituida por ácido nítrico aproximadamente al 65 % en peso, y ácido sulfúrico aproximadamente al 96 % en peso, en proporción molar de
5 aproximadamente 2 : 3 como ácido sulfonítrico. El ácido sulfonítrico se emplea habitualmente en exceso elevado frente al decanol ramificado a nitrogenar, a modo de ejemplo en proporción molar NHO_3 respecto a decanol de 10 : 1 a 25 : 1. La reacción de nitración se lleva a cabo generalmente a temperaturas de -10 a +25°C, preferentemente a 0 hasta +15°C, bajo refrigeración suficiente. Debido al fuerte
10 carácter exotérmico de la reacción de nitración, en este caso se deben cumplir medidas de seguridad apropiadas. Tal procedimiento de obtención se describe en la US-A 4 479 905 para otros nitratos de alquilo.

Un decanol ramificado a emplear para la nitración descrita anteriormente es, a modo de ejemplo, 2-n-propilheptanol. Una posible vía de síntesis para 2-n-
15 propilheptanol es la condensación de 1-pentanol, o una mezcla de metilbutan-1-oles en presencia de hidróxido de metal alcalino, por ejemplo hidróxido potásico, a temperaturas elevadas.

Para la presente invención es de interés especial una mezcla especial constituida por los citados decilnitratos ramificados, que representa una nueva
20 mezcla de sustancias. Por lo tanto, también es objeto de la presente invención una mezcla de decilnitratos ramificados, que contiene como componentes

un 10 a un 99 % en peso, en especial un 40 a un 97 % en peso de nitrato de 2-n-propilheptilo (compuesto Ia),
un 1 a un 90 % en peso, en especial un 3 a un 60 % en peso de nitrato de 2-n-
25 propil-4-metilhexilo y/o nitrato de 2-n-propil-5-metilhexilo (compuesto Ic, o bien Ie), y
un 0 a un 50 % en peso, en especial un 0 a un 30 % en peso de otros decilnitratos ramificados, en especial aquellos según la fórmula I, a modo de ejemplo uno o varios de los compuestos Ib, Id, Ie, If, Ig o Ih,
30 dando por resultado un 100 % en peso la suma de los citados componentes. Las fracciones de decilnitratos ramificados aislados en tal mezcla se pueden determinar fácilmente con métodos analíticos habituales, como la cromatografía de gases.

Un representante típico de esta mezcla es nitrato de 2-n-propilheptilo de calidad técnica, que contiene generalmente un 80 a un 95 % en peso de compuesto la puro, un 5 a un 15 % en peso de compuesto(s) Ic y/o Ie puros, y un 0 a un 10 % en peso de otros decilnitratos ramificados, dando por resultado un 100 % en peso la suma de todos los decilnitratos ramificados. Un representante típico de los otros decilnitratos ramificados es nitrato de 2-iso-propilheptilo (compuesto (Ib)), que es convenientemente identificable con los métodos analíticos habituales, también en cantidades reducidas. Además, esta mezcla puede contener aún productos secundarios en cantidades reducidas a causa de la obtención. A modo de ejemplo en la US-A 4 426 542 se describe 2-n-propilheptanol técnico y su obtención como precursor de éste nitrato de 2-n-propilheptilo de calidad técnica.

La obtención de la citada mezcla de decilnitratos ramificados, en especial del nitrato de 2-n-propilheptilo técnico descrito anteriormente se efectúa de modo conveniente mediante una secuencia de síntesis, que está caracterizada por los siguientes pasos de procedimiento:

- (a) hidroformilación de butenos para dar aldehídos con 5 átomos de carbono,
- (b) dimerización de aldehídos con 5 átomos de carbono mediante condensación aldólica para dar los correspondientes derivados de acroleína con 10 átomos de carbono,
- (c) hidrogenado de derivados de acroleína con 10 átomos de carbono para dar los correspondientes decanoles, y
- (d) nitrogenado de decanoles por medio de una mezcla de ácido nítrico y ácido sulfúrico para dar la mezcla de decilnitratos ramificados.

El paso de procedimiento (a) se describe, a modo de ejemplo, en la US-A 4 287 370. Mediante hidroformilación de una corriente de hidrocarburos con 4 átomos de carbono, que contiene como componente principal 1-buteno, además de 2-buteno, isobuteno, y en caso dado butanos, por medio de un complejo catalizador de rodio se obtiene una mezcla de aldehído n-valérico (n-pentanal), aldehído iso-valérico (2-metilbutanal), y en caso dado componentes secundarios, como 3-metilbutanal, mediante este procedimiento de hidroformilación empleado preferentemente. Según composición de la sustancia de empleo y condiciones de reacción, la proporción

ponderal de aldehído n-valérico respecto a aldehído iso-valérico fluctúa, en la mayor parte de los casos se sitúa en el intervalo de 8 : 1 a 20 : 1.

El paso de procedimiento (b) se describe, a modo de ejemplo, en la US-A 5 434 313. Mediante condensación aldólica, preferentemente por medio de hidróxido metálico alcalino acuoso, mediante este procedimiento de dimerización empleado preferentemente, a partir del aldehído n-valérico obtenido en el paso de procedimiento (a) se obtiene 2-n-propil-3-n-butilacroleína (2-n-propil-2-heptenal), y a partir del aldehído iso-valérico obtenido se obtiene 2-n-propil-3-sec-butilacroleína (2-n-propil-4-metil-2-hexenal). Mediante aldehídos isómeros con 5 átomos de carbono, obtenidos eventualmente en cantidades reducidas de modo concomitante, se pueden producir otros derivados isómeros de acroleína con 10 átomos de carbono.

En el paso de procedimiento (c), los derivados de acroleína con 10 átomos de carbono obtenidos en el paso de procedimiento (b) se hidrogenan con hidrógeno para dar los correspondientes decanoles ramificados según métodos habituales. A tal efecto se emplea habitualmente catalizadores de hidrogenado heterogéneos, a modo de ejemplo a base de níquel, cobalto o cobre, por ejemplo níquel Raney o cobalto sobre Kieselgur. A partir de la 2-n-propil-3-n-butilacroleína (2-n-propil-2-heptenal), en este caso se produce 2-n-propilheptanol, y a partir de la 2-n-propil-3-sec-acroleína (2-n-propil-4-metil-2-hexenal) se produce 2-n-propil-4-metilhexanol.

El nitrogenado de decanoles ramificados en el paso de procedimiento (c) se efectúa en el paso de procedimiento (d) por medio de una mezcla de ácido nítrico y ácido sulfúrico (habitualmente denominado "ácido sulfonítrico"). Preferentemente se trabaja con una mezcla constituida por ácido nítrico aproximadamente al 65 % en peso, y ácido sulfúrico aproximadamente al 96 % en peso, en proporción molar de aproximadamente 2 : 3 como ácido sulfonítrico. El ácido sulfonítrico se emplea habitualmente en exceso elevado frente a los decanoles ramificados a nitrogenar, a modo de ejemplo en proporción molar NHO_3 respecto a decanoles de 10 : 1 a 25 : 1. La reacción de nitración se lleva a cabo generalmente a temperaturas de -10 a +25°C, preferentemente a 0 hasta +15°C, bajo refrigeración suficiente. Debido al fuerte carácter exotérmico de la reacción de nitración, en este caso se deben cumplir medidas de seguridad apropiadas. Tal procedimiento de obtención se describe en la US-A 4 479 905 para otros nitratos de alquilo.

Ya que los citados decilnitratos ramificados, y en especial la citada mezcla de decilnitratos ramificados muestran la acción deseada en combustibles como rectificador de combustión o rectificador de índice de cetano, además es objeto de la presente invención un combustible que contiene aditivos, que comprende una
5 fracción mayor de un combustible básico, una fracción más reducida de al menos uno de los citados decilnitratos ramificados, o de la citada mezcla de decilnitratos ramificados, así como, en caso dado, otros aditivos combustibles habituales, en las cantidades habituales a tal efecto.

El combustible que contiene aditivos según la invención comprende
10 generalmente 20 a 2000 ppm en peso, en especial 100 a 1500 ppm en peso, sobre todo 250 a 1200 ppm en peso de decilnitratos ramificados. Cuotas de dosificación típicas son 500 ppm en peso o 1000 ppm en peso.

Los decilnitratos ramificados según la invención se pueden emplear en principio en todos los tipos de combustible básicos, a modo de ejemplo en
15 combustible Otto, en combustible de destilado medio, en este caso especialmente en combustible diesel y aceite combustible, en combustible de turbinas o en queroseno, para la mejora de la combustión.

En una forma de ejecución preferente, el combustible que contiene aditivos según la invención contiene un combustible Otto como combustible básico. En este
20 caso entran en consideración todas las composiciones de combustible Otto comerciales. Como representante típico, en este caso se citará el combustible básico Eurosuper según EN 228 habitual en el mercado. Además, también son posibles campos de empleo para la presente invención composiciones de combustible Otto de especificación según WO 00/47698.

En otra forma de ejecución preferente, el combustible que contiene aditivos según la invención comprende un combustible de destilado medio, en especial un
25 combustible diesel, como combustible básico. En el caso de combustibles de destilado medio y combustibles diesel se trata habitualmente de refinados de petróleo, que tienen en general un intervalo de ebullición de 100 a 400°C. En la
30 mayor parte de los casos, éstos son destilados con un punto 95 % hasta 360°C, o también superior. No obstante, éstos pueden ser también los denominados "Ultra low sulfur diesel" o "City diesel", caracterizados por un punto 95 %, a modo de ejemplo,

de un máximo de 345°C, y un contenido en azufre de un máximo de un 0,005 % en peso, o por un punto 95 %, a modo de ejemplo, de un máximo de 285°C, y un contenido en azufre de un máximo de un 0,001 % en peso. Además de los combustibles diesel obtenibles mediante refinado, cuyos componentes principales constituyen parafinas de cadena más larga, son apropiados aquellos que son obtenibles mediante gasificado de carbón o licuefacción de gas [combustibles "gas to liquid" (GTL)]. También son apropiadas mezclas de los combustibles diesel citados anteriormente con combustibles regenerativos, como biodiesel o bioetanol. Actualmente son de especial interés combustibles diesel con contenido en azufre reducido, es decir, con un contenido en azufre de menos de un 0,05 % en peso, preferentemente de menos de un 0,02 % en peso, en especial de menos de un 0,005 % en peso, y especialmente de menos de un 0,001 % en peso de azufre. Los combustibles diesel pueden contener también agua, por ejemplo en una cantidad hasta un 20 % en peso, a modo de ejemplo en forma de microemulsiones diesel-agua, o como el denominado "white diesel".

Además, el combustible que contiene aditivos según la invención puede contener también un aceite combustible. En el caso de aceites combustibles se trata, a modo de ejemplo, de refinados de petróleo pobres en azufre o ricos en azufre, o de destilados de hulla o lignito, que presentan habitualmente un intervalo de ebullición de 150 a 400°C. En el caso de aceites combustibles se puede tratar de aceite combustible standard según DIN 51603-1, que posee un contenido en azufre de un 0,005 a un 0,2 % en peso, o se trata de aceites combustibles pobres en azufre, con un contenido en azufre de un 0 a un 0,005 % en peso. Como ejemplos de aceite combustible cítese en especial aceite combustible para instalaciones de calefacción por fuel oil domésticas, o aceite combustible EL.

Además, el combustible que contiene aditivos según la invención puede comprender también un combustible de turbinas. En este caso se trata, a modo de ejemplo, de un combustible para turbinas líquido habitual en la aviación civil o militar. Entre éstos cuentan, a modo de ejemplo, combustibles de denominación Jet Fuel A, Jet Fuel A-1, Jet Fuel B, Jet Fuel JP-4, JP-5, JP-7, JP-8 y JP-8+100. Jet A y Jet A-1 son especificaciones de combustible para turbina a base de queroseno adquiribles comercialmente. Jet B es un combustible mezclado adicionalmente a base

de fracciones de nafta y queroseno. JP-4 es equivalente a Jet B. JP-5, JP-7, JP-8 y JP-8+100 son combustibles para turbinas militares, como se emplean, a modo de ejemplo, en la marina y fuerzas aéreas. Estas normas designan en parte formulaciones que contienen ya otros aditivos, como inhibidores de corrosión, 5 inhibidores de formación de hielo, disipadores estáticos, etc.

Los decilnitratos ramificados según la invención, o la mezcla de decilnitratos ramificados según la invención, se pueden añadir al combustible básico, en especial al combustible diesel, por separado o en forma de paquetes de octanos diesel. Tales paquetes de octanos diesel constituyen concentrados de aditivos de combustible, y 10 contienen generalmente, además de disolventes, una serie de componentes adicionales como coaditivos, a modo de ejemplo aceites soporte, rectificadores de fluidez en frío, inhibidores de corrosión, desemulsionantes, agentes antiturbidez, agentes antiespumantes, otros rectificadores del índice de cetano, otros rectificadores de combustión, antioxidantes o estabilizadores, antiestáticos, metalocenos, 15 desactivadores metálicos, solubilizadores, marcadores y/o colorantes.

En una forma de ejecución preferente, el combustible que contiene aditivos según la invención, en este caso especialmente combustibles Otto y combustibles diesel, contiene, además de los decilnitratos ramificados según la invención o la mezcla de decilnitratos ramificados según la invención, que a continuación se 20 denominan componente (A), al menos un detergente, como aditivo para combustible adicional, a continuación denominado componente (B).

Se designan detergentes o aditivos de detergente (B) habitualmente inhibidores de sedimentación para combustibles. En el caso de los detergentes se trata preferentemente de sustancias anfífilas, que poseen al menos un resto 25 hidrocarburo hidrófobo con un peso molecular promedio en número (M_n) de 85 a 20000, en especial de 300 a 5000, sobre todo de 500 a 2500, y al menos una agrupación polar, que es seleccionada entre

- (Ba) grupos mono- o poliamino con hasta 6 átomos de nitrógeno, teniendo propiedades básicas al menos un átomo de nitrógeno;
- 30 (Bb) grupos nitro, en caso dado en combinación con grupos hidroxilo;
- (Bc) grupos hidroxilo en combinación con grupos mono- o poliamino, teniendo propiedades básicas al menos un átomo de nitrógeno;

- (Bd) grupos carboxilo o sus sales metálicas alcalinas o alcalinotérreas;
- (Be) grupos ácido sulfónico o sus sales metálicas alcalinas o alcalinotérreas;
- (Bf) agrupaciones polioxi-alquileo con 2 a 4 átomos de carbono, que están terminadas mediante grupos hidroxilo, grupos mono- o poliamino, teniendo propiedades básicas al menos un átomo de nitrógeno, o mediante grupos carbamato;
- (Bg) grupos carboxilato;
- (Bh) agrupaciones derivadas de anhídrido de ácido succínico con grupos hidroxi y/o amino y/o amido y/o imido; y/o
- (Bi) agrupaciones generadas mediante reacción de Mannich de fenoles substituidos con aldehídos y mono- o poliaminas.

El resto hidrocarburo hidrófobo en los anteriores aditivos de detergente, que proporciona la solubilidad suficiente en la composición de aceite combustible, tiene un peso molecular promedio en número (M_n) de 85 a 20000, en especial de 300 a 5000, sobre todo de 500 a 2500. Como resto hidrocarburo hidrófobo típico, en especial en combinación con las agrupaciones polares (Ba), (Bc), (Bh) y (Bi), entran en consideración grupos alquilo o alqueno de cadena más larga, en especial el resto polipropenilo, polibutenilo y poliisobutenilo, respectivamente con $M_n = 300$ a 5000, en especial de 500 a 2500, sobre todo de 700 a 2300.

Como ejemplos de los anteriores grupos de aditivos de detergente cítense los siguientes:

aditivos que contienen grupos mono- o poliamino (Ba) son preferentemente polialqueno mono- o polialqueno poliaminas a base de polipropeno o polibuteno convencional (es decir, con dobles enlaces predominantemente en posición media), o poliisobuteno con $M_n = 300$ a 5000. Si en la obtención de aditivos se parte de polibuteno o poliisobuteno con dobles enlaces predominantemente en posición media (en la mayor parte de los casos en la posición β y γ), se ofrece la vía de obtención mediante cloración y subsiguiente aminación, o mediante oxidación del doble enlace con aire u ozono para dar el compuesto carbonílico o carboxílico, y subsiguiente aminación bajo condiciones reductoras (hidrogenantes). En este caso, para la aminación se pueden emplear aminas, como por ejemplo amoniaco, monoaminas o poliaminas, como dimetilaminopropilamina, etilendiamina, dietilentriamina,

trietilentetraamina o tetraetilenpentaamina. En especial en la WO-A-94/24231 se describen aditivos correspondientes a base de polipropeno.

Otros aditivos preferentes que contienen grupos monoamino (Ba) son los productos de hidrogenado de los productos de reacción de poliisobutenos con un
5 grado medio de polimerización $P = 5$ a 100, con óxidos de nitrógeno, o mezclas de óxidos de nitrógeno y oxígeno, como se describen en especial en la WO-A-97/03946.

Otros aditivos preferentes que contienen grupos monoamino (Ba) son los compuestos obtenibles a partir de epóxidos de poliisobuteno mediante reacción con aminas y subsiguiente deshidratación y reducción de aminoalcoholes, como se
10 describen en especial en la DE-A-196 20 262.

Aditivos que contienen grupos nitro (Bb), en caso dado en combinación con grupos hidroxilo, son preferentemente productos de reacción de poliisobutenos de grado medio de polimerización $P = 5$ a 100 o 10 a 100, con óxidos de nitrógeno o mezclas de óxidos de nitrógeno y oxígeno, como se describen en especial en la WO-
15 A-96/03367 y la WO-A-96/03479. Estos productos de reacción constituyen generalmente mezclas de nitropoliisobutenos puros (por ejemplo α , β -dinitropoliisobuteno) y hidroxinitropoliisobutenos mixtos (por ejemplo α -nitro- β -hidroxipoliisobuteno).

Aditivos que contienen grupos hidroxilo en combinación con grupos mono- o
20 poliamino (Bc) son especialmente productos de reacción de epóxidos de poliisobuteno, obtenibles preferentemente a partir de poliisobuteno que presenta dobles enlaces predominantemente terminales, con $M_n = 300$ a 5000, con amoníaco, mono- o poliaminas, como se describen en especial en la EP-A-476 485.

Aditivos que contienen grupos carboxilo o sus sales metálicas alcalinas o
25 alcalinotérreas (Bd) son preferentemente copolímeros de olefinas con 2 a 40 átomos de carbono con anhídrido de ácido maleico con un peso molecular total de 500 a 20000, cuyos grupos carboxilo se han hecho reaccionar completa o parcialmente para dar las sales metálicas alcalinas o alcalinotérreas, y un resto remanente de grupos carboxilo se ha hecho reaccionar con alcoholes o aminas. Tales aditivos son
30 conocidos en especial por la EP-A-307 815. Tales aditivos sirven principalmente para la inhibición del desgaste del asiento de válvulas, y se pueden emplear ventajosamente, como se describe en la WO-A-87/01126, en combinación con

detergentes para combustibles habituales, como poli(iso)-butenaminas o polietteraminas.

Aditivos que contienen grupos ácido sulfónico o sus sales metálicas alcalinas o alcalinotérreas (Be) son preferentemente sales metálicas alcalinas o alcalinotérreas de un sulfosuccinato de alquilo, como se describe en especial en la EP-A-639 632. Tales aditivos sirven principalmente para la inhibición del desgaste del asiento de válvulas, y se pueden emplear ventajosamente en combinación con detergentes para combustibles habituales, como poli(iso)-butenaminas o polietteraminas.

Aditivos que contienen agrupaciones polioxi-alquilenos con 2 a 4 átomos de carbono (Bf) son preferentemente poliéteres o polietteraminas, que son obtenibles mediante reacción de alcoholes con 2 a 60 átomos de carbono, alcanodiolos con 6 a 30 átomos de carbono, mono- o di-alquilaminas con 2 a 30 átomos de carbono, alquilociclohexanolos con 1 a 30 átomos de carbono o alquilfenolos con 1 a 30 átomos de carbono, con 1 a 30 moles de óxido de etileno y/u óxido de propileno y/u óxido de butileno por grupo hidroxilo o grupo amino, y, en el caso de polietteraminas, mediante aminación por reducción subsiguiente con amoníaco, monoaminas o poliaminas. Tales productos se describen en especial en la EP-A-310 875, la EP-A-356 725, la EP-A-700 985 y la US-A-4 877 416. En el caso de poliéteres, tales productos cumplen también propiedades de aceite soporte. Son ejemplos típicos butoxilatos de tridecanol- o isotridecanol, butoxilatos de isononilfenol, así como butoxilatos y propoxilatos de poliisobutanol, así como los correspondientes productos de reacción con amoníaco.

Aditivos que contienen grupos carboxilato (Bg) son preferentemente ésteres de ácidos mono-, di- o tricarbónicos con alcoholes o polioles de cadena larga, en especial aquellos con una viscosidad mínima de 2 mm²/s a 100°C, como se describen en especial en la DE-A-38 38 918. Como ácidos mono-, di- o tricarbónicos se pueden emplear ácidos alifáticos o aromáticos, como esterálcoholes, o bien -polioles, son apropiados sobre todo representantes de cadena larga, a modo de ejemplo con 6 a 24 átomos de carbono. Representantes típicos de ésteres son adipatos, ftalatos, iso-ftalatos, tereftalatos y trimelitatos de iso-octanol, iso-nonanol, iso-decanol y de isotridecanol. Tales productos cumplen también propiedades de aceite soporte.

Agrupaciones derivadas de anhídrido de ácido succínico, con aditivos que contienen grupos hidroxilo y/o amino y/o amido y/o imido (Bh) son preferentemente los correspondientes derivados de anhídrido de ácido succínico substituido con alquilo o alquenilo, y en especial los correspondientes derivados de anhídrido de ácido poliisobutenilsuccínico, que son obtenibles mediante reacción de poliisobuteno convencional o altamente reactivo, con $M_n = 300$ a 5000, con anhídrido de ácido maleico por vía térmica, o a través del poliisobuteno clorado. En este caso son de especial interés derivados con poliaminas alifáticas, como etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetraamina o tetraetilenpentaamina. En el caso de las agrupaciones con grupos hidroxilo y/o amino y/o amido y/o imido se trata, a modo de ejemplo, de grupos ácido carboxílico, amidas de ácido de monoaminas, amidas de ácido de di- o poliaminas, que presentan, además de la función amida, grupos amina libres, derivados de ácido succínico con una función ácido y una función amida, imidas de ácido carboxílico con monoaminas, imidas de ácido carboxílico con di- o poliaminas, que presentan, además de la función imida, grupos amino libres, o diimidas, que se forman mediante la reacción de di- o poliaminas con dos derivados de ácido succínico. Tales aditivos de combustible se describen en especial en la US-A-4 849 572.

Aditivos que contienen agrupaciones (Bi) generadas mediante reacción de Mannich de fenoles substituidos con aldehídos y mono- o poliaminas son preferentemente productos de reacción de fenoles substituidos con poliisobuteno con formaldehído y mono- o poliaminas, como etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetraamina, tetraetilenpentaamina o dimetilaminopropilamina. Los fenoles substituidos con poliisobutenilo pueden proceder de poliisobuteno convencional o altamente reactivo, con $M_n = 300$ a 5000. Tales "bases de Mannich de poliisobuteno" se describen en especial en la EP-A-831 141.

Para la definición más exacta de aditivos de combustible indicados por separado, en este caso se hace referencia expresamente a las manifestaciones de los documentos del estado de la técnica citados con anterioridad.

Son especialmente preferentes aditivos de detergente del grupo (Bh). En este caso se trata preferentemente de los productos de reacción de anhídridos de ácido succínico substituidos con alquilo o alquenilo, en especial de anhídridos de ácido

poliisobutenilsuccínico, con aminas y/o alcoholes. Por consiguiente, en este caso se trata de derivados procedentes de anhídrido de ácido alquil-, alquenil- o poliisobutenil-succínico, con grupos amino y/o amido y/o imido y/o hidroxilo. Se sobrentiende que estos productos de reacción son obtenibles no sólo en el caso de
5 empleo de anhídrido de ácido succínico substituido, sino también en el caso de empleo de ácido succínico substituido, o derivados de ácido apropiados, como halogenuros o ésteres de ácido succínico.

En una forma de ejecución especialmente preferente, el combustible que contiene aditivos según la invención comprende como aditivos de combustible
10 adicionales al menos un detergente a base de una imida de ácido succínico substituida con poliisobutenilo. Especialmente son de interés las imidas con poliaminas alifáticas. En este caso, poliaminas especialmente preferentes son etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetraamina, pentaetilenhexaamina, y sobre todo tetraetilenpentaamina. El resto poliisobutenilo posee un peso molecular
15 promedio en número M_n preferentemente de 500 a 5000, de modo especialmente preferente de 500 a 2000, y en especial de aproximadamente 1000.

Los citados aditivos de detergente (B) se emplean preferentemente junto con el componente (A) en combinación con al menos un aceite soporte.

Aceites soporte minerales apropiados son fracciones que se producen en la
20 elaboración de petróleo, como Brightstock, o aceites básicos con viscosidades, a modo de ejemplo, de la clase SN 500-2000; pero también hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos parafínicos y alcoxi alcanos. Del mismo modo es útil una fracción conocida como "hydrocrack oil", y que se produce en el refinado de aceite mineral (fracción de destilado en vacío con un intervalo de ebullición de aproximadamente
25 360 a 500°C, obtenible a partir de un aceite mineral natural hidrogenado e isomerizado por catálisis bajo presión elevada, así como desparafinado). Del mismo modo son apropiadas mezclas de aceites soporte minerales citados anteriormente.

Ejemplos de aceites soporte sintéticos apropiados son seleccionados entre: poliolefinas (polialfaolefinas o poliolefinas internas), (poli)ésteres, (poli)alcoxilatos,
30 poliéteres, polieteraminas alifáticas, poliéteres iniciados con alquilfenol, polieteraminas iniciadas con alquilfenol, y carboxilatos de alcanos de cadena larga.

Son ejemplos de poliolefinas apropiadas polímeros de olefina con $M_n = 400$ a 1800, sobre todo a base de polibuteno o poliisobuteno (hidrogenado o no hidrogenado).

Son ejemplos de poliéteres o polieteraminas convenientes preferentemente
5 compuestos que contienen agrupaciones polioxi-alquileo con 2 a 4 átomos de carbono, que son obtenibles mediante reacción de alcoholes con 2 a 60 átomos de carbono, alcanodiolos con 6 a 30 átomos de carbono, mono- o di-alquilaminas con 2 a 30 átomos de carbono, alquilociclohexanoles con 1 a 30 átomos de carbono o alquilfenoles con 1 a 30 átomos de carbono, con 1 a 30 moles de óxido de etileno y/u
10 óxido de propileno y/u óxido de butileno por grupo hidroxilo o grupo amino, y, en el caso de polieteraminas, mediante aminación por reducción subsiguiente con amoníaco, monoaminas o poliaminas. Tales productos se describen en especial en la EP-A-310 875, la EP-A-356 725, la EP-A-700 985 y la US-A-4 877 416. A modo de ejemplo, se pueden emplear como polieteraminas aminas de óxido de poli-alquileo
15 con 2 a 6 átomos de carbono, o derivados funcionales de las mismas. Son ejemplos típicos a tal efecto butoxilatos de tridecanol o isotridecanol, butoxilatos de isononilfenol, así como butoxilatos y propoxilatos de poliisobutenol, así como los correspondientes productos de reacción con amoníaco.

Son ejemplos de carboxilatos de alcoholes de cadena larga en especial ésteres
20 de ácidos mono-, di- o tricarbónicos con alcoholes o polioles de cadena larga, como se describen en especial en la DE-A-38 38 918. Como ácidos mono-, di- o tricarbónicos se pueden emplear ácidos alifáticos o aromáticos, como esteralcoholes, o bien -polioles, son apropiados sobre todo representantes de cadena larga, a modo de ejemplo con 6 a 24 átomos de carbono. Representantes típicos de
25 ésteres son adipatos, ftalatos, iso-ftalatos, tereftalatos y trimelitatos de iso-octanol, iso-nonanol, iso-decanol y de iso-tridecanol, como por ejemplo ftalato de di-(n- o iso-tridecilo).

Otros sistemas de aceite soporte apropiados se describen, a modo de ejemplo, en la DE-A 38 26 608, la DE-A 41 42 241, la DE-A 43 09 074, la EP-A 0 452 328 y
30 la EP-A 0 548 617. Son ejemplos de aceites soporte sintéticos especialmente apropiados poliéteres iniciados con alcohol, con aproximadamente 5 a 35, como por ejemplo aproximadamente 5 a 30 unidades óxido de alquileo con 3 a 6 átomos de

carbono, como por ejemplo seleccionadas entre unidades óxido de propileno, óxido de n-butileno y óxido de i-butileno, o mezclas de las mismas. Son ejemplos no limitantes de alcoholes iniciadores apropiados alcanoles de cadena larga, o fenoles substituidos con alquilo de cadena larga, representando el resto alquilo de cadena
5 larga en especial un resto alquilo con 6 a 18 átomos de carbono de cadena lineal o ramificado. Como ejemplos preferentes se deben citar tridecanol y nonilfenol.

Otros aceites soporte sintéticos apropiados son alquilfenoles alcoxilados, como se describen en la DE-A 101 02 913.

Aceites soporte preferentes son aceites soporte sintéticos, siendo
10 especialmente preferentes poliéteres.

Al combustible que contiene aditivos según la invención se añade el aditivo para detergente (B) o una mezcla de diversos aditivos de detergente de tal naturaleza, en una cantidad total preferentemente de 10 a 2000 ppm en peso, de modo especialmente preferente de 20 a 1000 ppm en peso, más preferentemente de 50 a
15 500 ppm en peso, y en especial de 50 a 200 ppm en peso, por ejemplo de 70 a 150 ppm en peso.

Si se emplea concomitantemente un aceite soporte, éste se añade al combustible que contiene aditivos según la invención en una cantidad preferentemente de 1 a 1000 ppm en peso, de modo especialmente preferente de 10 a
20 50 ppm en peso, y en especial de 20 a 100 ppm en peso.

Rectificadores de fluidez en frío apropiados como coaditivos son, a modo de ejemplo, copolímeros de etileno con al menos otro monómero insaturado, por ejemplo copolímeros de etileno-acetato de vinilo.

Inhibidores de corrosión apropiados como otros coaditivos son, a modo de
25 ejemplo succinatos, sobre todo con polioles, derivados de ácido graso, por ejemplo oleatos, ácidos grasos oligomerizados, y etanolaminas substituidas.

Desemulsionantes apropiados como otros coaditivos son, a modo de ejemplo, las sales alcalinas y alcalinotérreas de sulfonatos de fenol y naftalina substituidos con alquilo, y las sales metálicas alcalinas y alcalinotérreas de ácido graso, además de
30 alcohoxilatos de alcohol, por ejemplo etoxilatos de alcohol, alcoxilatos de fenol, por ejemplo etoxilatos de terc-butilfenol o etoxilatos de terc-pentilfenol, ácidos grasos, alquilfenoles, productos de condensación de óxido de etileno y óxido de propileno,

por ejemplo copolímeros en bloques de óxido de etileno-óxido de propileno, polietileniminas y polisiloxanos.

Agentes antiturbidez apropiados como otros coaditivos son, a modo de ejemplo, condensados de fenol-formaldehído alcoxilados.

5 Agentes antiespumantes apropiados como otros coaditivos son, a modo de ejemplo, polisiloxanos modificados con poliéter.

Rectificadores del índice de cetano y combustión apropiados como otros coaditivos son, a modo de ejemplo, los nitratos de alquilo diferentes a los decilnitratos ramificados según la invención, por ejemplo nitrato de ciclohexilo, y en
10 especial nitrato de 2-etilhexilo, y peróxidos, por ejemplo peróxido de di-terc-butilo.

Antioxidantes apropiados como otros coaditivos son, a modo de ejemplo, fenoles substituidos, por ejemplo 2,6-di-terc-butilfenol y 2,6-di-terc-butil-3-metilfenol, así como fenilendiamina, por ejemplo N,N'-di-sec-butil-p-fenilendiamina.

Desactivadores metálicos apropiados como otros coaditivos son, a modo de
15 ejemplo, derivados de ácido salicílico, por ejemplo N,N'-disaliciliden-1,2-propanodiamina.

Como disolventes son apropiados, en especial para paquetes de octanos diesel, a modo de ejemplo disolventes apolares, en especial hidrocarburos aromáticos y alifáticos, por ejemplo tolueno, xilenos, "white spirit", así como las mezclas
20 técnicas de disolventes de las denominaciones Shellsol® (fabricante: Royal Dutch/Shell Group), Exxol® (fabricante: ExxonMobil) y Solvent Naphta. Además, en este caso entran en consideración, en especial en mezcla con los citados disolventes apolares orgánicos, disolventes polares orgánicos, sobre todo alcoholes, como 2-etilhexanol, decanol e isotridecanol.

25 Si se emplean concomitantemente los citados coaditivos y/o disolventes, éstos se aplican en las cantidades habituales a tal efecto.

También es objeto de la presente invención un concentrado de aditivos de combustible, a modo de ejemplo un paquete de octanos diesel, que contiene, referido respectivamente a la cantidad total de concentrado de aditivos de combustible,

30 (A) un 0,5 a un 80 % en peso, en especial un 5 a un 75 % en peso, sobre todo un 10 a un 70 % en peso, de al menos un decilnitrato ramificado según la

invención, o de una mezcla de decilnitratos ramificados según la invención, así como

(B) un 0,5 a un 60 %, en especial un 3 a un 55 % en peso, sobre todo un 5 a un 50 % en peso de al menos un detergente, en especial al menos un
5 detergente a base de una imida de ácido succínico substituido con poliisobutenilo.

Además, el concentrado de aditivos de combustible según la invención contiene generalmente uno o varios de los coaditivos adicionales citados anteriormente, y/o de los disolventes citados anteriormente.

10 Además es objeto de la presente invención el empleo de los decilnitratos ramificados según la invención, o de la mezcla de decilnitratos ramificados según la invención, como rectificador de combustión y/o rectificador del índice de cetano en combustibles.

Los decilnitratos ramificados según la invención y la mezcla de los mismos
15 según la invención son tan eficaces como el standard del mercado nitrato de 2-etilhexilo como aditivo para combustible en relación al aumento del índice de cetano en combustible diesel. No obstante, en comparación con nitrato de 2-etilhexilo, éstos presentan una volatilidad más reducida, un punto de inflamación más elevado, y una temperatura de descomposición autocatalítica más elevada, es decir, una mayor
20 termoestabilidad. Además, también poseen un contenido en nitrógeno porcentual más reducido (nitrato de 2-etilhexilo: 8,0 % en peso, N-decilnitratos: 6,9 % en peso de N), y por consiguiente proporcionan un contenido más reducido en óxidos de nitrógeno en los gases de escape. Presentan una buena resolución a baja temperatura, en especial un pour point reducido. Además se observó que reducen la expulsión de
25 partículas creciente en el transcurso del funcionamiento del motor, reduciendo o impidiendo, entre otros efectos, también la formación de depósitos en los sistemas de entrada y sistemas de inyección (inyectores) de los motores. Este efecto se observa en especial en motores diesel de inyección directa, especialmente en sistemas de inyección de carriles comunes.

30 Los siguientes ejemplos explicarán la presente invención, sin limitarla.

Ejemplo: determinación de índices de cetano con combustible diesel

Los índices de cetano del mismo combustible diesel comercial sin rectificador del índice de cetano (ensayo 1), con nitrato de 2-etilhexilo como rectificador del índice de cetano (ensayos 2 y 4), y con un nitrato de 2-n-propilheptilo de calidad técnica, que contenía un 88 % en peso de nitrato de 2-n-propilheptilo puro, junto con un 11,5 % en peso de nitrato de 2-n-propil-4-metilhexilo y nitrato de 2-n-propil-5-metilhexilo, así como un 0,5 % en peso de otros decilnitratos ramificados (de ellos un 0,1 % en peso nitrato de 2-iso-propilhexilo) (ensayos 3 y 5), se determinaron según la norma EN ISO 5165 en un motor BASF-MWM según DIN 51 773, y se corrigieron según EN 590 a nivel CFR. La siguiente tabla muestra los resultados:

Ensayo	Rectificador del índice de cetano	Dosificación	Resultado
nº1	Sin	-	50,3
nº2	Nitrato de 2-etilhexilo	500 ppm en peso	52,7
nº3	Nitrato de 2-n-propilheptilo, calidad técnica	500 ppm en peso	52,0
nº4	Nitrato de 2-etilhexilo	1000 ppm en peso	53,4
nº5	Nitrato de 2-n-propilheptilo, calidad técnica	1000 ppm en peso	53,4

En el caso de una dosificación de 500 ppm en peso de rectificador de índice de cetano, el valor para el nitrato de 2-n-propilheptilo de calidad técnica se sitúa en el orden de magnitud del standard de mercado nitrato de 2-etilhexilo, con una dosificación de 1000 ppm en peso, ambos valores son idénticos.

REIVINDICACIONES

1.- Decilnitratos ramificados de la fórmula I



5

en la que R^1 designa un resto n-propilo o iso-propilo, y R^2 significa un resto alquilo lineal o ramificado con 5 átomos de carbono.

2.- Procedimiento para la obtención de decilnitratos ramificados según la reivindicación 1, caracterizado porque se nitra los decanoles ramificados correspondientes por medio de una mezcla de ácido nítrico y ácido sulfúrico.

3.- Mezcla de decilnitratos ramificados, que comprende como componentes un 10 a un 99 % en peso de nitrato de 2-n-propilheptilo, un 1 a un 90 % en peso de nitrato de 2-n-propil-4-metilhexilo y/o nitrato de 2-n-propil-5-metilhexilo, y un 0 a un 50 % en peso de otros decilnitratos ramificados según la fórmula I en la reivindicación 1,

15

dando por resultado un 100 % en peso la suma de los citados componentes.

4.- Procedimiento para la obtención de la mezcla de decilnitratos ramificados según la reivindicación 3, caracterizado por los pasos de procedimiento

20

(A) hidroformilación de butenos para dar aldehídos con 5 átomos de carbono, (B) dimerización de aldehídos con 5 átomos de carbono mediante condensación aldólica para dar los correspondientes derivados de acroleína con 10 átomos de carbono,

25

(C) hidrogenado de derivados de acroleína con 10 átomos de carbono para dar los correspondientes decanoles, y (D) nitrogenado de decanoles por medio de una mezcla de ácido nítrico y ácido sulfúrico para dar la mezcla de decilnitratos ramificados.

30

5.- Combustible que contiene aditivos, que comprende una mayor fracción de un combustible básico, una menor fracción de al menos un decilnitrato ramificado según la reivindicación 1, o una mezcla de decilnitratos ramificados según la reivindicación 3, así como, en caso dado, otros aditivos de combustible habituales en las cantidades habituales a tal efecto.

6.- Combustible que contiene aditivos según la reivindicación 5, que comprende 20 a 2000 ppm en peso de decilnitratos ramificados.

7.- Combustible que contiene aditivos según la reivindicación 5 o 6, que comprende un combustible de destilado medio como combustible básico.

5 8.- Combustible que contiene aditivos según la reivindicación 5 o 6, que comprende un combustible Otto como combustible básico.

9.- Combustible que contiene aditivos según las reivindicaciones 5 a 8, que comprende como otros aditivos de combustible al menos un detergente a base de una imida de ácido succínico substituida con poliisobutenilo.

10 10.- Concentrado de aditivos de combustible, que contiene, referido respectivamente a la cantidad total de concentrado de aditivos de combustible,

(A) un 0,5 a un 80 % en peso de al menos un decilnitrato ramificado según la reivindicación 1, o de una mezcla de decilnitratos ramificados según la reivindicación 3, así como

15 (B) un 0,5 a un 60 % en peso de al menos un detergente.

11.- Empleo de decilnitratos ramificados según la reivindicación 1, o de una mezcla de decilnitratos ramificados según la reivindicación 3 como rectificador de combustión y/o rectificador del índice de cetano en combustibles.