



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0702269-7 B1

(22) Data do Depósito: 03/05/2007

(45) Data de Concessão: 16/08/2016



* B R F I D 7 0 2 2 6 9 B 1 *

(54) Título: ALCANOLAMIDAS E USO DO MESMO COMO ADITIVOS DE COMBUSTÍVEL

(51) Int.Cl.: C10M 105/68; C10L 1/00; C07C 67/08; C10L 10/04; C10L 10/08

(30) Prioridade Unionista: 21/09/2006 US 11/534,048

(73) Titular(es): AFTON CHEMICAL CORPORATION

(72) Inventor(es): WILLIAM J. COLUCCI, ABBAS KADKHODAYAN

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"ALCANOLAMIDAS E USO DO MESMO COMO ADITIVOS DE COMBUSTÍVEL"**.

Campo da Invenção

A presente invenção refere-se a composições contendo alcanolamida, e mais particularmente a composições contendo alcanolamida formada pela reação de um ácido graxo e dietanolamina (DEA) que contém baixos níveis de subprodutos indesejáveis. Estas composições são particularmente adequadas para uso como aditivos de combustível. A invenção também refere-se a métodos para reduzir o atrito em combustíveis de diesel, aumentar a economia de combustível em combustíveis de gasolina, e proporcionar controle antienvelhecimento ou estabilidade aos combustíveis em geral.

Antecedentes da Invenção

Motores que queimam combustível de hidrocarboneto líquido são usados em uma ampla variedade de aplicações que incluem motores para automóveis, motores para transporte comercial, motores marítimos, geração de eletricidade e compressores. Tais motores em geral são relativamente ineficientes e podem emitir quantidades significativas de gases e partículas poluentes. Isto é particularmente preocupante quando os motores são usados em áreas urbanas, por exemplo cidades onde a poluição resultante afeta um número significativo de pessoas, mas também é bastante preocupante em outras situações.

Combustíveis de hidrocarboneto líquido tipicamente incluem inúmeros aditivos para melhorar a eficiência de combustão, reduzir os níveis de poluentes, modificar as características de combustão do combustível e manter a limpeza do motor.

Dispersantes e detergentes, por exemplo aminas de baixo peso molecular, são usados para melhorar a limpeza do motor. Aditivos que podem reduzir os níveis de atrito ou de alguma forma melhorar a eficiência em um motor são de particular interesse uma vez que eles podem melhorar a economia do combustível. Melhoras mesmo pequenas na eficiência teriam impacto expressivo em escala global.

Uma família de químicos de utilidade significativa como aditivos de combustível que foi descoberta são as alcanolamidas formadas pela reação de ácidos graxos com dietanolamina (DEA). Estes aditivos são particularmente adequados para uso como aditivos de combustíveis de gasolina mas também podem ser adequados para uso em outros combustíveis de hidrocarboneto líquido, tal como diesel. Entretanto, existe um problema significativo com os métodos existentes de produção de alcanolamidas e com os subprodutos formados pelos mesmos. Foi descoberto que tendem a se formar subprodutos durante o processo de reação. Uma impureza particularmente significativa, bis-hidroxietil piperazina (BHEP), é formada pela dimerização de duas moléculas de DEA. A BHEP cristaliza da composição, particularmente se presente em concentrações superiores a 5000 ppm, embora concentrações mais baixas também possam ser problemáticas em algumas circunstâncias. Isto tem conseqüências significativas no sentido de que, quando a composição é usada como aditivo de combustível, a BHEP pode entupir as entradas de combustível ou causar outras acumulações indesejáveis no motor. Além disso, a cristalização de BHEP da composição pode resultar em problemas com a composição, perceptíveis ao usuário final, como depósitos de BHEP aparecendo, por exemplo, nos barris da composição o que daria a aparência de um lote contaminado ou imperfeito, mesmo que não apresentasse efeitos danosos da BHEP em uso. Por conseguinte os efeitos da presença significativa de BHEP em uma composição de alcanolamida fazem dela um constituinte indesejável.

Por conseguinte, é desejável oferecer uma composição compreendendo uma alcanolamida aperfeiçoada, que contenha uma quantidade reduzida de subprodutos reacionais indesejáveis, particularmente BHEP, e que seja adequada para uso como aditivo de combustível de hidrocarboneto líquido.

Sumário da Descrição

De acordo com a presente descrição oferecemos uma composição compreendendo uma alcanolamida, produzida pelo método que compreende as etapas de:

a) combinar DEA e um ácido graxo a uma taxa de adição baixa para formar uma mistura de ácido graxo e DEA onde a quantidade molar total de ácido graxo na mistura é maior que a quantidade molar total de DEA na mistura;

5 b) aplicar pelo menos um vácuo parcial à mistura; e

c) manter a mistura a uma temperatura adequada e pressão reduzida e por tempo suficiente para que a reação prossiga para formar a composição.

10 Por "DEA" e/ou "dietanolamina" entende-se qualquer molécula ou fonte de $H-N-(CH_2CH_2OH)_2$ e todo e qualquer precursor da mesma capaz de gerá-la in situ, ou misturas compreendendo a mesma. Isto pode incluir, por exemplo porém sem limitação, o sal de dietanolamina de um ácido de Lewis.

15 A reação geralmente deve continuar até formar a alcanolamida de qualidade desejada. Tipicamente isto é obtido quando a quantidade de DEA diminuiu para um nível aceitável, por exemplo 2% ou menos, de preferência 1% ou menos.

20 A uma baixa taxa de adição de DEA, as condições não-estequiométricas (isto é, excesso de ácido graxo) e/ou a aplicação de uma redução de pressão foram praticadas no passado para reduzir a taxa de produção e/ou a quantidade total de BHEP. Usar estes parâmetros de reação significa que é possível obter níveis de BHEP indesejável significativamente abaixo de 5000 ppm. A otimização do método significa que níveis de BHEP de 3000 ppm ou menos podem ser facilmente obtidos. Em geral é
25 desejável reduzir os níveis de BHEP o máximo possível, mas as desvantagens de um nível insignificante de BHEP devem ser compensadas pela eficiência do processo global. Níveis de BHEP de 3000 ppm ou menos são em muitos casos satisfatórios uma vez que a tendência da BHEP de cristalizar da composição fica significativamente reduzida ou eliminada em tais níveis.
30 No entanto, em certas circunstâncias são desejáveis composições contendo BHEP em níveis de 2000 ppm ou menos.

Adequadamente a quantidade total de ácido graxo em relação à

DEA está em uma modalidade na faixa de proporções molares de cerca de 1 : 0,4 - 1,0 (ácido graxo : DEA), e em uma outra modalidade na faixa de cerca de 1 : 0,5 - 0,85, ainda em uma outra modalidade cerca de 1 : 0,6 - 0,8, tal como cerca de 1 : 0,7.

5 Taxas de adição adequadas para DEA variam de cerca de 0,0001 % de DEA total por minuto a cerca de 10 % de DEA total por minuto, de preferência de cerca de 0,001 % a cerca de 5 %, mais preferivelmente de cerca de 0,001 % a cerca de 1 %, particularmente de cerca de 0,002 % a cerca de 0,5 %. Em geral, é preferível uma taxa de adição mais lenta para
10 minimizar a acumulação de BHEP, mas esta deve ser compensada contra o aumento do tempo necessário para produzir um lote da composição para uma duração inaceitável ou nada econômica.

Em uma modalidade da presente invenção tanto a adição de DEA ao ácido graxo quanto a reação (isto é, o tempo à temperatura de reação) são conduzidas a vácuo. No entanto, em algumas modalidades pode
15 ser satisfatório se a adição de DEA não for conduzida a vácuo, ou pode a um vácuo menor que o da reação. Adequadamente o vácuo é uma pressão absoluta de 500 mm Hg (pressão absoluta) ou menos, de preferência 250 mm Hg ou menos, mais preferivelmente 125 mm Hg ou menos, especialmente 50 mm Hg ou menos. Em geral, um vácuo maior (mais forte) é útil em
20 termos de acelerar o processo de reação e limitar a produção de BHEP. No entanto, pode ser desejável reduzir o vácuo (isto é, aumentar a pressão) durante a adição de DEA ou em outros pontos durante a reação para reduzir a formação de espuma. Adequadamente o vácuo é mantido durante uma parte
25 substancial da reação, de preferência essencialmente por todo o tempo da reação. A redução de pressão pode ser mantida por substancialmente todo o tempo da reação e substancialmente todo o tempo de adição da DEA ao ácido graxo.

Adequadamente a reação é conduzida a uma temperatura de
30 cerca de 100°C a cerca de 170°C, de preferência de cerca de 125°C a cerca de 160°C, mais preferivelmente de cerca de 145°C a cerca de 155°C, em particular de cerca de 148°C a cerca de 152°C. Em uma modalidade esta

temperatura é mantida por substancialmente todo o tempo da reação.

É preferível que a reação ocorra por no máximo 16 horas, de preferência 12 horas ou menos, mais preferivelmente 8 horas ou menos, especialmente 6 horas ou menos. Se a reação continuar por mais de 16 horas geralmente observa-se uma acumulação excessiva de BHEP. O tempo de prosseguimento da reação geralmente é considerado como sendo o tempo pelo qual a temperatura é mantida à temperatura de reação desejada (isto é, em uma modalidade preferida, a uma temperatura entre 148°C e 152°C). Em geral a DEA é adicionada ao ácido graxo a uma temperatura abaixo da temperatura de reação, tipicamente em torno de 135°C a 140°C. O calor produzido pela reação exotérmica entre a DEA e o ácido graxo pode ser então usado para aumentar a temperatura até a temperatura de reação; naturalmente é possível esfriar a mistura ou fornecer calor adicional para manter a reação à temperatura desejada. Assim o tempo da reação em muitos casos pode ser considerado a partir do final da adição de DEA até o momento em que a reação é interrompida, isto é, deixada esfriar.

O termo ácido graxo conforme aqui usado refere-se a ácidos monocarboxílicos, dicarboxílicos e policarboxílicos alifáticos e derivados dos mesmos, por exemplo, ésteres metílico, etílico e/ou isopropílico de ácido graxo, ou monoglicerídeos, diglicerídeos e triglicerídeos de ácido graxo. O termo ácido graxo pode incluir uma mistura de dois ou mais ácidos graxos e derivados dos mesmos.

Ácidos graxos preferidos para uso na presente invenção podem conter adequadamente de 8 a 24, de preferência de 10 a 22, mais preferivelmente de 12 a 20, e particularmente de 12 a 18 átomos de carbono.

Ácidos graxos adequados podem ser obtidos de fontes naturais tais como, por exemplo, ésteres vegetais ou animais (por exemplo óleo de palma, óleo de semente de colza, óleo de semente de palma, óleo de coco, óleo de babaçu, óleo de soja, óleo de rícino, sebo, óleos de baleia ou peixe, graxa, banha de porco e misturas dos mesmos). Os ácidos graxos também podem ser preparados sinteticamente, por exemplo da maneira descrita em "Fatty Acids in Industry", Ed. Robert W Johnson, Earl Fritz, Marcel Dekker

Inc., 1989 ISBN 0-8247-7672-0.

Portanto, ácidos graxos adequados incluem cocoato, ácidos cáprico, láurico, mirístico, palmítico, esteárico, oléico, linoléico, araquidônico, erúcico e/ou beênico ou uma mistura de dois ou mais destes. Ácidos graxos de cadeia ramificada específicos adequados para uso na presente invenção incluem iso-ácidos tais como ácido isoesteárico, ácido isopalmítico, ácido isomirístico, ácido isoaraquídico e ácido isobeênico; neo-ácidos tal como ácido neodecanóico; e outros ácidos tais como ácidos 2-etil hexanóico. Ácidos graxos de cadeia ramificada particularmente adequados contêm ramificações laterais alquila (presas diretamente a um átomo de carbono da cadeia linear mais comprida) tendo em média menos de 5, de preferência menos de 3, mais particularmente na faixa de 1,05 a 2, especialmente 1,1 a 1,5 átomos de carbono, isto é, as ramificações laterais são predominantemente grupos metila.

Um ácido graxo particularmente eficaz para uso no método e nas composições da presente invenção é o ácido isoesteárico (ISAC), tal como os materiais comercialmente disponíveis Prisorine[®] 3501, 3502, 3503 ou 3505 (ex Uniqema).

Para obter níveis particularmente baixos de BHEP é preferível que a reação seja conduzida à pressão mais baixa possível, a DEA seja adicionada o mais lentamente possível, a temperatura seja mantida entre 148°C e 152°C pela duração da reação e que não se deixe a reação continuar por mais de 16 horas. Acredita-se que cada uma destas condições tenha um papel no desenvolvimento de aceleração da reação e/ou na limitação de acumulação de BHEP. Por conseguinte, os melhores resultados são obtidos quando todas as condições acima são aplicadas e otimizadas, mas resultados satisfatórios podem ser obtidos sem que todas as condições acima sejam aplicadas, ou quando uma ou mais dessas não estiverem otimizadas.

Na preparação das composições da presente invenção, são úteis as seguintes etapas:

(a) colher amostras da mistura à medida em que reação avança;

(b) determinar o índice de acidez da amostra; e

(c) interromper a reação quando o índice de acidez cair para 1,2, ou interromper a reação quando o índice de acidez for menor que 2 e o índice de acidez não variar por mais 0,1 em relação a uma amostra anterior.

5 O produto reacional aqui produzido como uma composição é em uma modalidade um hidrocarboneto líquido e em uma outra modalidade é ou compreende um hidrocarboneto sólido ou semi-sólido que é solúvel ou dispersível no combustível desejado. Esta composição de produto reacional compreende alcanolamida diol, alcanolamida diéster, alcanolamida monoéster,
10 e misturas dos mesmos.

Adequadamente a amostra anterior é colhida de 20 minutos a 2 horas antes, de preferência de 40 minutos a 1 hora e 20 minutos antes, e convenientemente cerca de 1 hora antes.

De acordo com um outro aspecto, a presente invenção também
15 fornece uma composição compreendendo alcanolamida que é o produto de uma reação entre um ácido graxo e DEA, onde a composição contém menos de 5000 ppm de BHEP.

Em uma outra modalidade a composição compreende menos de 3000 ppm de BHEP, e em ainda uma terceira modalidade menos de 2000
20 ppm. Estas composições são úteis como aditivos de combustível para obter economia de combustível melhorada em motor a gasolina, lubricidade de combustível melhorada em combustíveis de diesel de baixo teor de enxofre (e ULSD), e como agente antienvelhecimento para controle da vida de prateleira e da estabilidade de um combustível.

Portanto a presente invenção fornece métodos para obter economia de combustível melhorada em motores a gasolina, métodos para obter lubricidade de combustível melhorada em combustíveis de diesel de baixo teor de enxofre (e ULSD), e métodos para obter antienvelhecimento ou controle melhorado da vida de prateleira e/ou estabilidade de um combustível
30 pela incorporação no combustível das composições de alcanolamida produzidas de acordo com a presente invenção.

Dessa forma, a presente invenção também fornece um produto

de combustível acabado contendo, entre outras coisas, uma grande quantidade de um combustível, tal como uma gasolina ou um combustível de diesel, e uma pequena quantidade de uma composição de alcanolamida, onde a composição de alcanolamida tem menos de 5000 ppm de BHEP. Em outras modalidades a quantidade de BHEP na alcanolamida no produto de combustível acabado é menor que 3000 e menor que 2000 ppm.

Os combustíveis básicos usados na formulação das composições de combustível de acordo com a presente invenção incluem quaisquer combustíveis básicos adequados para uso na operação de motores de combustão interna de ignição por centelha, tais como gasolinas para motores chumbados ou não-chumbados e para aviação, diesel, e as chamadas gasolinas reformuladas que tipicamente contêm hidrocarbonetos da faixa de ebulição de gasolina e agentes de misturação oxigenados solúveis em combustível, tais como álcoois, éteres e outros compostos orgânicos contendo oxigênio adequados. Oxigenados adequados incluem, por exemplo, metanol, etanol, isopropanol, t-butanol, álcoois C₁ a C₅ mistos, metil terc-butil éter, terc-amil metil éter, etil terc-butil éter, e éteres mistos. Os oxigenados, quando usados, normalmente estarão presentes no combustível básico em uma quantidade abaixo de cerca de 25% em volume, por exemplo em uma quantidade que proporcione um teor de oxigênio no combustível total na faixa de cerca de 0,5 a cerca de 5% em volume.

As composições de combustível podem compreender uma grande quantidade de um combustível básico e uma pequena quantidade de uma composição de aditivo de combustível. Por uma "grande quantidade" entende-se maior ou igual a cerca de 50%. Por uma "pequena quantidade" entende-se menor que cerca de 50%.

Em uma modalidade a composição é o produto do método apresentado acima em maiores detalhes.

A composição de alcanolamida da presente invenção em uma modalidade tem as seguintes propriedades físicas:

Aspecto:	líquido viscoso, âmbar claro
Índice de acidez (mg KOH/g):	2,0 max

	Índice de alcalinidade (kg KOH/g):	30 max
	Teor de DEA (%):	1,0 max
	Ponto de fulgor, °C (°F) (PMCC):	220 min
	Teor de BHEP:	<5000 ppm
5	Teor de água:	0,1 max

Destas propriedades as mais significativas são o teor de BHEP e o teor de DEA, e as outras propriedades físicas são indicadores de adequabilidade particular. Por conseguinte, em uma modalidade da presente invenção a composição tem um teor de BHEP < 5000 ppm e um teor de DEA = 1%.

De acordo com um outro aspecto da presente invenção oferecemos um aditivo de combustível que é ou inclui uma composição compreendendo uma alcanolamida que é o produto de uma reação entre um ácido e DEA, onde a composição contém menos de 5000 ppm de BHEP, de preferência menos de 3000 ppm de BHEP, especialmente menos de 2000 ppm. Em uma modalidade a alcanolamida é preparada pelos métodos descritos neste relatório.

Abaixo estão dados outros detalhes de uma composição adequada.

De acordo com um outro aspecto a presente invenção oferece um combustível de hidrocarboneto líquido que inclui um composto compreendendo uma alcanolamida que é o produto de uma reação entre um ácido graxo e DEA, onde a composição contém menos de 5000 ppm de BHEP, de preferência menos de 3000 ppm de BHEP, especialmente menos de 2000 ppm. Em uma outra modalidade o combustível de hidrocarboneto líquido é uma gasolina grau de combustível. Em uma modalidade alternativa o combustível é um diesel grau de combustível. Combustíveis de gasolina ou diesel adequados incluem aqueles adequados para uso, por exemplo, em geradores, queimadores fixos e aquecedores domésticos, motores para automóveis de transporte comercial ou motores para automóveis domésticos (tais como caminhões e carros), motores marítimos e/ou compressores.

Adequadamente a composição pode, se desejado, compreender

de cerca de 0,1% a cerca de 5% em volume do combustível, ou de cerca de 0,5% a cerca de 4%, ou de cerca de 0,75% a cerca de 3%, especialmente de cerca de 1% a cerca de 2%.

De acordo com um outro aspecto a presente invenção oferece o uso de uma composição compreendendo uma alcanolamida que é o produto da reação entre um ácido graxo e DEA, onde o produto reacional contém menos de 5000 ppm de BHEP, de preferência menos de 3000 ppm de BHEP, especialmente menos de 2000 ppm, como aditivo de combustível de hidrocarboneto. Em uma modalidade o composto pode ser usado como agente modificador de atrito. Em uma outra modalidade o composto pode ser usado para melhorar a economia de combustível na unidade de combustível. Ainda uma outra utilidade da alcanolamida produzida de acordo com a presente invenção é como agente antiemperramento de válvula ("anti-valve sticking agent").

Em uma outra modalidade oferecemos um método para reduzir ou eliminar o emperramento de válvula em um motor que faz a combustão de um combustível e possui válvulas de admissão e/ou válvulas de exaustão, compreendendo abastecer de combustível e operar o referido motor com uma composição de combustível compreendendo uma alcanolamida que é o produto da reação entre um ácido graxo e DEA, onde o produto reacional contém menos de 5000 ppm de BHEP, de preferência menos de 3000 ppm de BHEP, especialmente menos de 2000 ppm.

Modalidades da presente invenção serão agora descritas a título exemplificativo apenas. Deve observar-se que as modalidades descritas não limitam o escopo da invenção.

Descrição das Modalidades Preferidas

Exemplo de um Processo de Produção de uma Composição

Um exemplo de um processo para a produção de uma composição de acordo com a presente invenção envolve uma reação que produz uma DEA amida (isto é, uma alcanolamida). A reação de ácido graxo e dietanolamina (DEA) forma DEA amidas e água. A água subproduto pode ser removido por extração a vácuo, isto é, destilação.

Durante a reação para formar a alcanolamida a partir de ácido e DEA, foi observado que durante o curso da reação forma-se uma impureza que é um derivado de piperazina, bis-hidroxiethyl piperazina (BHEP). A BHEP pode precipitar do produto reacional com o tempo, particularmente a uma
5 concentração maior que 5000 ppm de modo que é essencial manter este subproduto sob controle. A formação deste subproduto indesejável constitui um problema significativo na produção de alcanolamidas. Para limitar o nível desta impureza, de acordo com a presente invenção, diversas medidas são tomadas durante o processo de fabricação.

10 O tempo à temperatura (isto é, tempo de reação) para esta reação geralmente é limitado a 16 horas e de preferência significativamente menos. Conduzir a reação além de 16 horas causa um acúmulo de BHEP e geralmente deve ser evitado.

Deve ser observado que esta reação oferece uma exceção à
15 tendência geral de um desvio do índice de alcalinidade em outros produtos relacionados. O índice de alcalinidade do produto desta reação geralmente permanece estável por causa das condições de reação que não deixam virtualmente nenhuma DEA livre no produto.

Um processo de reação exemplificativo pode ser resumido da
20 seguinte maneira:

- A dietanolamina DEA é mantida derretida sendo mantida a $38 \pm 5,5$ °C (100 ± 10 °F).

- O reator é deixado pronto para receber os reagentes (um reator adequado pode ser um reator R3200).

25 - O reator é carregado com o ácido graxo, isto é, ácido isoesteárico (por exemplo ácido isoesteárico disponível sob o nome comercial Prisorine[®] 3501, 3502, 3503 ou 3505 (ex Uniqema)). O ácido isoesteárico pode ser adicionado à taxa máxima para o reator particular. Obviamente a quantidade de reagentes será alterada para se ajustar ao volume do reator particu-
30 lar, embora seja mantida a proporção desejada dos reagentes.

- O agitador é programado para operar a uma velocidade adequada para obter misturação satisfatória da mistura.

- O reator é aquecido até 138 °C (280 °F). O aquecedor do reator pode então ser desligado. A reação exotérmica do ácido graxo e da DEA vai aumentar a temperatura até o nível desejada para a reação.

5 - O reator é carregado com DEA, para dar uma proporção molar de 1 : 0,7 (ácido isoesteárico : DEA). A DEA deve ser adicionada lentamente, por exemplo a uma velocidade em torno de 11,34 Kg/min (25 lbs/min) para uma carga de DEA total de 3488 kg (7690 lbs) - o que corresponderia a uma carga de ácido isoesteárico de 14656 kg (32310 lbs).

10 - A reação será aquecida até 149 °C (300 °F) à taxa de 0,8 °C/min (1,5 °F/min) e a destilação de água é iniciada. O aquecimento geralmente é fornecido pela reação exotérmica entre o ácido graxo e a DEA, mas aquecimento adicional ou resfriamento podem ser fornecidos se necessário e/ou para manter a temperatura desejada. O acúmulo excessivo de espuma no início da destilação deve ser controlado.

15 - Quando a temperatura atinge 149 °C (300 °F) o tempo é registrado. Isto é usado para medir o tempo total à temperatura para o lote (isto é, "tempo de reação").

20 - O reator é mantido a 149 °C (300 °F) e o vácuo é diminuído até o nível desejado (por exemplo abaixo de 50 mm Hg). É importante que isto seja observado por causa do acúmulo de espuma excessiva no começo da tampa de vácuo.

- Uma vez atingido vácuo total, as condições são mantidas. Não se deve deixar a temperatura ultrapassar 153 °C (307,5 °F).

25 - A mistura no reator tem amostras colhidas regularmente para verificar o progresso da reação (por exemplo, de hora em hora).

- Quando cada amostra é colhida o tempo total para o lote a 149°C (300°F) é registrado. Os resultados da análise das amostras estão registrados. Os parâmetros finais de índice de acidez e de alcalinidade adequados para o produto reacional são:

30 - Índice de acidez: 2,0 max

- Índice de alcalinidade: 30 max

- Cada amostra é comparada com os seguintes parâmetros para

determinar se o final da reação foi atingido. Se um dos três parâmetros de lote for atingido então deve-se prosseguir para a etapa seguinte no processo. Se nenhum dos três parâmetros a seguir for atingido, as condições de reação devem ser mantidas e novas amostras do lote colhidas posteriormente. Geralmente não existem ajustes operacionais para o lote. Os parâmetros de reação usados para assinalar o final são os seguintes:

- O índice de acidez é 1,2 ou menos;
- O índice de acidez é 2,0 ou menos e dentro de 0,1 unidade do índice de acidez da amostra anterior; ou
- O tempo total para o lote a 149 °C (300 °F) chega a 16 horas.
- Uma vez atingido um dos três critérios acima, a mistura é resfriada e o vácuo é rompido.

A mistura reacional tem mais uma vez amostras colhidas para verificar as propriedades finais do lote e os resultados são registrados. Os resultados devem estar dentro dos seguintes parâmetros:

Cor Gardner:	5 max
Índice de acidez:	2,0 max
Índice de alcalinidade:	30 max
Água (%):	0,1 max

Presumindo que o lote está dentro da especificação, o produto reacional é então transferido do reator para barris ou outros recipientes, conforme apropriado.

Este método descrito acima é capaz de produzir uma composição contendo alcanolamida com um teor de BHEP inferior a 3000 ppm conforme determinado por cromatografia gasosa. Pode ser possível que otimização adicional do processo venha a resultar em níveis ainda mais baixos de BHEP, e tal processo otimizado está dentro do escopo da presente invenção.

Exemplo Comparativo

Como uma reação de controle o processo descrito acima foi repetido com as seguintes diferenças:

- Foi usada uma mistura estequiométrica de DEA e ácido iso-

teórico (isto é, uma proporção molar de 1 : 1).

- A DEA não foi adicionada lentamente, mas ao contrário à velocidade máxima obtida com o reator. De resto as condições de reação foram idênticas.

- 5 O produto desta reação tipicamente contém pelo menos 6000 ppm de BHEP. Quando o produto foi armazenado em barris por um período de duas semanas, depósitos significativos de BHEP desenvolveram-se nas laterais do barril.

Produção de um Combustível Modificado

- 10 A composição produzida no método acima é particularmente adequada para uso como aditivo de combustível para combustível de gasolina. Para formar um combustível modificado entre 1 e 2% em volume da composição podem em uma modalidade ser adicionados ao combustível de gasolina.

- 15 O combustível modificado produzido possui várias propriedades vantajosas, que incluem, porém sem limitação, reduzir o atrito no motor em que ele é usado, dessa forma aumentando a eficiência.

- Foram efetuadas três experiências de emperramento de válvulas de motor. Estas tinham dois níveis de contaminação de BHEP no aditivo de combustível de dietanolamida. Um nível era de 1965 ppm de BHEP e as outras duas experiências tinham 3664 ppm de BHEP na gasolina. Foi verificado que a amostra contendo o nível de 1965 ppm de BHEP oferecia a melhor taxa de passagem em todos os testes relevantes de compressão de motor e combustível.
- 20

- 25 Podem ser feitas modificações nos exemplos descritos sem que se saia do escopo da presente invenção.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição compreendendo um alcanolamida que é produto de uma reação entre um ácido graxo e DEA, onde a composição contém menos de 5000 partes por milhão (ppm) de bis-hidroxietil piperazina (BHEP).
- 5 2. Composição compreendendo uma alcanolamida, preparada pelo método compreendendo as etapas de:
 - (a) adicionar dietanolamina (DEA) a um ácido graxo a uma taxa de adição baixa para formar uma mistura de ácido graxo e DEA onde a quantidade molar total de ácido graxo na mistura é superior à quantidade
 - 10 molar total de DEA;
 - (b) aplicar um vácuo à mistura; e
 - (c) manter a mistura a uma temperatura adequada e por um tempo suficiente para que ocorra uma reação para formar a composição.
- 15 3. Composição de acordo com a reivindicação 2 onde o ácido graxo é selecionado do grupo que consiste em cocoato, ácidos cáprico, láurico, mirístico, palmítico, esteárico, oléico, linoléico, araquidônico, erúico e beênico e misturas dos mesmos.
4. Composição de acordo com a reivindicação 1 ou 2 onde o ácido graxo compreende ácido isoesteárico.
- 20 5. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes onde o ácido graxo é ácido isoesteárico.
6. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes onde a DEA é adicionada a uma taxa de 0,0001 % de DEA total por minuto a cerca de 10 % de DEA total por minuto.
- 25 7. Composição de acordo com a reivindicação 5 onde a DEA é adicionada a uma taxa de cerca de 0,001 % de DEA total por minuto a cerca de 5 % de DEA total por minuto.
8. Composição de acordo com a reivindicação 6 onde a DEA é adicionada a uma taxa de cerca de 0,001 % de DEA total por minuto a cerca
- 30 de 1 % de DEA total por minuto.
9. Composição de acordo com a reivindicação 7 onde a DEA é adicionada a uma taxa de 0,002 % de DEA total por minuto a 0,5 % de DEA

total por minuto.

10. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes onde a quantidade total de ácido graxo em relação à DEA está na faixa de proporções molares de cerca de 1 : 0,4 - 1,0 (ácido graxo :
5 DEA).
11. Composição de acordo com a reivindicação 9 onde a faixa de proporções molares é de 1 : 0,5 - 0,85 (ácido graxo : DEA).
12. Composição de acordo com a reivindicação 10 onde a faixa de proporções molares é de 1 : 0,6 - 0,8 (ácido graxo : DEA).
- 10 13. Composição de acordo com a reivindicação 11 onde a faixa de proporções molares é de 1 : 0,7 (ácido graxo : DEA).
14. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes onde a mistura é mantida a uma pressão de cerca de 500 mm Hg ou menos por uma parte substancial do tempo da reação.
- 15 15. Composição de acordo com a reivindicação 13 onde a mistura é mantida a uma pressão de cerca de 250 mm Hg ou menos por uma parte substancial do tempo da reação.
16. Composição de acordo com a reivindicação 14 onde a mistura é mantida a uma pressão de cerca de 125 mm Hg ou menos por uma parte substancial do tempo da reação.
- 20 17. Composição de acordo com a reivindicação 15 onde a mistura é mantida a uma pressão de cerca de 50 mm Hg ou menos por uma parte substancial do tempo da reação.
18. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações 13 a 16 onde a pressão é mantida por essencialmente todo o tempo da reação.
- 25 19. Composição de acordo com a reivindicação 17 onde a pressão é mantida por essencialmente todo o tempo da reação e todo o tempo da adição da DEA.
- 30 20. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes onde a mistura é mantida a uma temperatura de cerca de 100 °C a cerca de 170 °C.

21. Composição de acordo com a reivindicação 19 onde a mistura é mantida a uma temperatura de cerca de 125 °C a cerca de 160 °C.

22. Composição de acordo com a reivindicação 20 onde a mistura é mantida a uma temperatura de cerca de 145 °C a cerca de 155 °C.

5 23. Composição de acordo com a reivindicação 21 onde a mistura é mantida a uma temperatura de cerca de 148 °C a cerca de 152 °C.

24. Composição de acordo com a reivindicação 1, onde a composição contém menos de 5000 ppm de BHEP.

10 25. Composição de acordo com a reivindicação 1, onde a composição contém menos de 3000 ppm de BHEP.

26. Composição de acordo com a reivindicação 1, onde a composição contém menos de 2000 ppm de BHEP.

15 27. Composição compreendendo uma alcanolamida que é produto de uma reação entre um ácido graxo e DEA, onde a composição contém menos de 5000 partes por milhão (ppm) de bis-hidroxietyl piperazina (BHEP).

28. Composição de acordo com a reivindicação 27 onde a composição contém menos de 3000 ppm de BHEP.

20 29. Composição de acordo com a reivindicação 27 onde a composição contém menos de 2000 ppm de BHEP.

30. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações 2 a 29 que tem um teor de DEA menor que 1,0%.

31. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 30 que tem as seguintes propriedades físicas:

- 25
- Aspecto: líquido viscoso, âmbar claro
 - Índice de acidez (mg KOH/g): 2,0 max
 - Índice de alcalinidade (kg KOH/g): 30 max
 - Teor de DEA (%): 1,0 max
 - Ponto de fulgor, °C (°F) (PMCC): 220 min
 - 30 - Teor de BHEP: <5000 ppm
 - Teor de água: 0,1 max

32. Aditivo de combustível que inclui uma composição compre-

endendo uma alcanolamida que é produto de uma reação entre um ácido graxo e DEA, onde a composição contém menos de 5000 ppm de BHEP.

33. Aditivo de combustível de acordo com a reivindicação 32 onde a composição contém menos de 3000 ppm de BHEP.

5 34. Aditivo de combustível de acordo com a reivindicação 33 onde a composição contém menos de 2000 ppm de BHEP.

35. Aditivo de combustível de acordo com qualquer uma das reivindicações 28 a 31 onde a composição é o produto do método como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 22.

10 36. Combustível de hidrocarboneto líquido que inclui uma composição compreendendo uma alcanolamida que é produto de uma reação entre um ácido graxo e DEA, onde a composição contém menos de 5000 ppm de BHEP.

15 37. Combustível de acordo com a reivindicação 36 que é um grau de gasolina de combustível

38. Uso de uma composição compreendendo uma alcanolamida que é produto de uma reação entre um ácido graxo e DEA, onde a composição contém menos de 5000 ppm de BHEP, como aditivo de hidrocarboneto líquido.

20 39. Uso de acordo com a reivindicação 38 onde a composição é usada como aditivo modificador de atrito.

25 40. Método para prevenir e/ou reduzir a formação de depósitos em um motor, compreendendo abastecer de combustível e operar o referido motor com uma composição de combustível como definido na reivindicação 33.

41. Método para obter uma economia de combustível melhorada em um motor a gasolina, compreendendo abastecer de combustível e operar o referido motor com uma composição de combustível como definido na reivindicação 36.

30 42. Método para obter lubrificidade de combustível melhorada em combustíveis de baixo teor de enxofre ou ULSD diesel, compreendendo abastecer de combustível e operar o referido motor com uma composição de

combustível como definido na reivindicação 36.

43. Método para obter controle melhorada da vida de prateleira e/ou da estabilidade de um combustível, compreendendo adicionar ao combustível um aditivo de combustível como definido na reivindicação 32.

5 44. Método para reduzir ou eliminar o emperramento de válvulas em um motor que faz a combustão de um combustível e possui válvulas de admissão, compreendendo abastecer de combustível e operar o referido motor com uma composição de combustível como definido na reivindicação 32.

RESUMO

Patente de Invenção: "ALCANOLAMIDAS E USO DO MESMO COMO ADITIVOS DE COMBUSTÍVEL".

5 A presente invenção refere-se a composições contendo alcanolamida, e mais particularmente a composições contendo alcanolamida formada pela reação de um ácido graxo e dietanolamina (DEA) que contêm níveis baixos de subprodutos indesejados. Tais composições são particularmente adequadas para uso como aditivos de combustível.