

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 973 156**

51 Int. Cl.:

C07C 59/74 (2006.01)

C07C 57/26 (2006.01)

C07C 47/225 (2006.01)

C07C 47/42 (2006.01)

C11C 3/00 (2006.01)

C10M 129/40 (2006.01)

C10N 30/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.12.2019** **PCT/CN2019/130789**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.07.2021** **WO21134602**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.12.2019** **E 19958128 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.02.2024** **EP 4083011**

54 Título: **Inhibidor de obstrucción de diésel con bajo contenido de azufre, método de preparación del mismo y uso del mismo**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
18.06.2024

73 Titular/es:
CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION (50.0%)
22 Chaoyangmen North Street Chaoyang District Beijing 100728, CN y
SINOPEC DALIAN RESEARCH INSTITUTE OF PETROLEUM AND PETROCHEMICALS CO., LTD. (50.0%)

72 Inventor/es:
LI, LANPENG;
CAO, CHANGHAI;
CHENG, JIN;
LI, XIUZHENG y
WANG, YIDI

74 Agente/Representante:
BERTRÁN VALLS, Silvia

ES 2 973 156 T3

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

DESCRIPCIÓN

Inhibidor de obstrucción de diésel con bajo contenido de azufre, método de preparación del mismo y uso del mismo

5 **Campo técnico**

La invención se refiere al campo técnico de los inhibidores de obstrucción de base biológica, y en particular se refiere a un compuesto útil como inhibidor de obstrucción a base de aceite vegetal y a un método de preparación del mismo, a un inhibidor de obstrucción a base de aceite vegetal y a un método de preparación y a un uso del mismo, así como a un inhibidor de obstrucción de diésel con bajo contenido de azufre que contiene el inhibidor de obstrucción a base de aceite vegetal y un diésel con bajo contenido de azufre que usa el inhibidor de obstrucción.

Antecedentes de la técnica

15 El consumo de combustible diésel ha ido aumentando año tras año junto con el uso generalizado de motores diésel. Sin embargo, el gran consumo de combustible diésel conduce inevitablemente a un aumento adicional de las sustancias nocivas que se descargan de los vehículos. Dado que la emisión de sustancias nocivas ha supuesto un grave impacto sobre el medio ambiente ecológico, la salud humana y el desarrollo económico, los gobiernos de varios países han promulgado sucesivamente estrictas normativas sobre emisiones, limitando las emisiones de desechos peligrosos de los vehículos diésel. Según la norma nacional V implementada en China con respecto a la emisión de diésel, el valor límite de contenido de azufre en el diésel se reducirá a menos de 10 ppm, implementándose los requisitos de diésel desulfurado en las refinerías nacionales. En la actualidad, en China se adoptan tecnologías de reducción de azufre, tales como el hidrot ratamiento y el hidro craqueo, de modo que el contenido de azufre del fueloil se reduce considerablemente; sin embargo, el contenido de compuestos polares en el diésel es excesivamente bajo, por lo que la lubricidad del diésel se reduce significativamente, se producen fenómenos de abrasión y daños en un gran número de bombas de diésel, aparece con frecuencia el problema de obstrucción de la rejilla de filtro y la boquilla de un motor, acortando así la vida útil de las bombas de diésel.

Con el fin de resolver el problema de la abrasión y el daño de las bombas de diésel, generalmente se añaden agentes antidesgaste al combustible diésel. Los agentes antidesgaste actualmente disponibles en el mercado comprenden principalmente ácidos grasos insaturados, ésteres de ácidos grasos insaturados y derivados de amida de los mismos, en los que los agentes antidesgaste de tipo ácido dominan aproximadamente el 70 % del mercado, representando los agentes antidesgaste de tipo éster y los agentes antidesgaste de tipo amida aproximadamente el 30 % del mercado.

El problema de la lubricidad del diésel puede resolverse de manera deseable añadiendo ácido oleico vegetal al diésel con bajo contenido de azufre. Sin embargo, el ácido oleico vegetal contiene principalmente una determinada cantidad de ácidos grasos saturados con un alto punto de condensación; debido a que el punto de ebullición de los ácidos grasos saturados es cercano al del ácido oleico vegetal, es difícil separar completamente los ácidos grasos saturados del ácido oleico vegetal usando los medios de separación existentes, tales como un método de congelación y exprimido y/o un método de refinación por destilación, de modo que el punto de condensación del ácido oleico vegetal en el mercado generalmente es superior a -8 °C, y no puede alcanzarse la norma de uso del inhibidor de obstrucción de tipo ácido con un punto de condensación no superior a -12 °C especificado en la norma empresarial Q/SHCG 57-2014 "Aditivo lubricante para Combustibles Diesel" especificado por el Grupo Sinopec.

Además, el agente antidesgaste no puede resolver de manera deseable el problema de que el suministro de aceite es insuficiente debido a la obstrucción de la rejilla de filtro y de la boquilla de un motor, de modo que se desgasta un atomizador de aceite y el motor falla, acortándose la vida útil de una bomba de diésel. Por tanto, es necesario la investigación y el desarrollo adicionales de un producto inhibidor de obstrucción adecuado para diésel con bajo contenido de azufre.

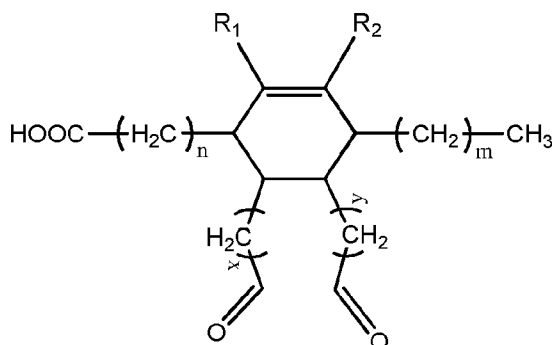
El documento CN 109576021 A describe un método para preparar un agente para mejorar la lubricidad de un diésel con bajo contenido de azufre, que comprende mezclar un éster de ácido dicarboxílico insaturado y un inhibidor de polimerización a 150-180 °C, y añadir gradualmente biodiesel de aceite de tung.

Sumario de la invención

Con el fin de resolver los defectos de la técnica anterior, la invención proporciona un inhibidor de obstrucción a base de aceite vegetal, un método de preparación y un uso del mismo. El inhibidor de obstrucción a base de aceite vegetal preparado por la invención tiene las ventajas de punto de condensación bajo, índice de acidez bajo, razón de combinación baja, lubricidad deseada y similares, y el producto de inhibidor de obstrucción combinado puede cumplir los requisitos de lubricidad y el punto de condensación especificados por la norma nacional V de China.

En un primer aspecto, la presente invención proporciona un compuesto representado por la fórmula (I):

65



Fórmula (I)

en la que x e y son cada uno un número entero entre 0 y 4; m y n son cada uno un número entero entre 3 y 9, y $10 \leq m+n \leq 14$; R_1 y R_2 se seleccionan respectivamente de H, un grupo alquilo lineal o ramificado C1-C6 o un grupo cicloalquilo C3-C6.

Preferiblemente, $m=4$ o $m=5$, y $m+n=12$.

Preferiblemente, x e y son cada uno independientemente 0 ó 1. Los valores de x e y son iguales o diferentes.

Preferiblemente, R_1 y R_2 se seleccionan respectivamente de H, metilo o etilo. R_1 y R_2 son iguales o diferentes.

En un segundo aspecto, la presente invención proporciona un uso del compuesto como inhibidor de obstrucción a base de aceite vegetal.

En un tercer aspecto, la presente invención proporciona un método para preparar un inhibidor de obstrucción a base de aceite vegetal, en el que el método comprende las siguientes etapas:

(1) someter un aceite vegetal no conjugado a una haptorreacción con un álcali o una disolución alcohólica de un álcali en condiciones de reacción de isomerización;

(2) acidificar y lavar un producto obtenido a partir de la haptorreacción, y luego separar una fase acuosa para obtener un ácido graso de aceite vegetal modificado;

(3) poner en contacto el ácido graso de aceite vegetal modificado con un dialdehído insaturado en condiciones de reacción de adición de Diels-Alder;

(4) retirar los materiales de partida sin reaccionar para obtener un inhibidor de obstrucción a base de aceite vegetal.

Preferiblemente, el aceite vegetal no conjugado de la etapa (1) es un aceite vegetal que tiene dobles enlaces no conjugados carbono-carbono y un contenido en ácido linolénico de no más del 0,6 % y un índice de yodo de no menos de 60 mg de KOH/g, preferiblemente de no menos de 85 mg de KOH/g; el aceite vegetal no conjugado es preferiblemente uno o más seleccionados del grupo que consiste en aceite de maíz, aceite de semilla de algodón, aceite de cacahuete, aceite de sésamo y aceite de *Xanthoceras* de hoja brillante.

Preferiblemente, en el que el álcali en la etapa (1) es hidróxido de potasio y/o hidróxido de sodio siendo la cantidad usada de 0,5-0,6 veces la del aceite vegetal no conjugado en masa; el alcohol es alcohol dihidroxilado saturado, preferiblemente alcohol dihidroxilado saturado C2-C5, preferiblemente al menos uno de etilenglicol, 1,3-propanodiol y 1,4-butanodiol, y la cantidad usada de dicho alcohol es 2,5-3,5 veces la del aceite vegetal no conjugado en masa.

Preferiblemente, las condiciones de la reacción de isomerización en la etapa (1) comprenden una temperatura de 180-220 °C y un tiempo de 3-5 horas.

Preferiblemente, el dialdehído insaturado en la etapa (3) tiene 4-12 átomos de carbono, preferiblemente uno o más seleccionados del grupo que consiste en 2-buten-dialdehído, 2-penten-dialdehído, 2-hexen-dialdehído, 3-hexen-dialdehído, 2-hepten-dialdehído, 3-hepten-dialdehído, 2-octen-dialdehído, 3-octen-dialdehído y 4-octen-dialdehído, siendo la razón molar del dialdehído insaturado con respecto al ácido graso de aceite vegetal preferiblemente de 0,5:1-3:1, más preferiblemente de 0,8:1-2: 1.

Preferiblemente, el tiempo de puesta en contacto en la etapa (3) es de 0,5-2 h, y la temperatura es preferiblemente de 190-210 °C.

Preferiblemente, el modo de retirar los materiales de partida sin reaccionar comprende someter la mezcla obtenida a

partir del proceso de puesta en contacto a una destilación a presión reducida bajo una presión de 30-150 Pa, preferiblemente 65-120 Pa, y una temperatura de 180-220 °C, preferiblemente 195-205 °C.

5 En un cuarto aspecto, la presente invención proporciona además un inhibidor de obstrucción a base de aceite vegetal preparado con el método de preparación mencionado anteriormente del inhibidor de obstrucción a base de aceite vegetal, y una composición de inhibidor de obstrucción de diésel con bajo contenido de azufre que comprende el inhibidor de obstrucción a base de aceite vegetal.

10 Preferiblemente, la composición de inhibidor de obstrucción de diésel con bajo contenido de azufre comprende el 70-90 % en peso de inhibidor de obstrucción a base de aceite vegetal, el 0,2-2 % en peso de antioxidante y el 8-29 % en peso de aceite de disolvente de hidrocarburo aromático, basado en la cantidad total de la composición de inhibidor de obstrucción de diésel con bajo contenido de azufre. Preferiblemente, la composición de inhibidor de obstrucción de combustible diésel con bajo contenido de azufre consiste en un inhibidor de obstrucción a base de aceite vegetal, un antioxidante y un aceite de disolvente de hidrocarburo aromático.

15 En un quinto aspecto, la presente invención proporciona además un diésel con bajo contenido de azufre con propiedad de inhibición de obstrucción mejorada, que comprende un diésel con bajo contenido de azufre y un inhibidor de obstrucción, en el que el inhibidor de obstrucción es el inhibidor de obstrucción a base de aceite vegetal o la composición de inhibidor de obstrucción de diésel con bajo contenido de azufre mencionados anteriormente.

20 Preferiblemente, el contenido de dicho inhibidor de obstrucción a base de aceite vegetal (es decir, el compuesto representado por la fórmula (I) o una combinación de dos o más compuestos del mismo) es de 0,008-0,01 partes en peso en relación con 100 partes en peso de diésel con bajo contenido de azufre.

25 En un sexto aspecto, la presente invención también proporciona un método para mejorar la propiedad de inhibición de obstrucción del diésel con bajo contenido de azufre, en el que el método comprende añadir el compuesto, o el inhibidor de obstrucción a base de aceite vegetal, o la composición de inhibidor de obstrucción de diésel con bajo contenido de azufre mencionados anteriormente al diésel con bajo contenido de azufre.

30 Preferiblemente, el contenido de dicho inhibidor de obstrucción a base de aceite vegetal (es decir, el compuesto representado por la fórmula (I) o una combinación de dos o más compuestos del mismo) es de 0,008-0,01 partes en peso en relación con 100 partes en peso de diésel con bajo contenido de azufre.

35 La presente invención usa un aceite vegetal como material de partida, y obtiene en primer lugar un ácido graso de aceite vegetal modificado, y luego introduce un grupo polar de dialdehído insaturado con una longitud de cadena determinada en una cadena molecular del ácido graso de aceite vegetal modificado, de manera que el producto obtenido puede resolver de manera deseable el problema de la obstrucción de una boquilla de filtro de motor, reducir el número de fallas del motor, mejorar la vida útil de un motor y reducir la cantidad de uso de un inhibidor de obstrucción. El motivo puede ser que la molécula comprende dos grupos aldehído y un carboxilo, lo que no sólo aumenta la polaridad molecular, sino que también la estructura del anillo alifático favorece la reducción de la acción de unión intermolecular, puede resolver el problema de la reproducción de bacterias en el combustible diésel y evita los fenómenos de reproducción de bacterias y la aparición de obstrucción del filtro por excrementos de bacterias en el diésel después de un almacenamiento a largo plazo. Además, el compuesto también tiene lubricidad y, en comparación con el agente antidesgaste de diésel con bajo contenido de azufre de tipo ácido existente, el producto tiene un punto de condensación y un índice de acidez más bajos, muestra un mejor efecto lubricante, reduce la razón de combinación, evita la corrosión en los motores diésel y es particularmente adecuado para su uso en regiones frías.

40 Los indicadores de rendimiento del inhibidor de obstrucción a base de aceite vegetal preparado por la invención, tales como punto de condensación, punto de inflamación, contenido de metal y estabilidad de almacenamiento a baja temperatura, pueden cumplir con los requisitos de lubricidad especificados en la norma nacional V de China. La invención tiene las características de un procedimiento tecnológico sencillo y conveniente, materiales de partida fácilmente disponibles, bajo coste y fácil para la producción industrial.

55 **Breve descripción de los dibujos**

La figura 1 y la figura 2 ilustran el espectrograma de resonancia magnética nuclear de hidrógeno del ácido graso de aceite de soja modificado obtenido en la etapa (1) y el producto de inhibidor de obstrucción obtenido en la etapa (2) del ejemplo 1 de la invención, respectivamente.

60 La figura 3 y la figura 4 ilustran el espectrograma de infrarrojos del ácido graso de aceite de soja modificado obtenido en la etapa (1) y el producto de inhibidor de obstrucción obtenido en la etapa (2) del ejemplo 1 de la invención, respectivamente.

65 La figura 5 muestra un espectrograma de masas de TOF del inhibidor de obstrucción preparado en el ejemplo 1.

La figura 6 ilustra un espectrograma de resonancia magnética nuclear de carbono (^{13}C -RMN) del inhibidor de obstrucción preparado en el ejemplo 1.

5 La figura 7 ilustra el espectrograma de resonancia magnética nuclear de hidrógeno (^1H -RMN) del inhibidor de obstrucción preparado en el ejemplo 1.

Descripción detallada de realizaciones preferidas

10 Los puntos terminales y cualquier valor de los intervalos divulgados en el presente documento no se limitan a los intervalos o valores precisos, y debe entenderse que tales intervalos o valores comprenden los valores adyacentes a los intervalos o valores. En cuanto a los intervalos numéricos, los valores de punto final de los diversos intervalos, los valores de punto final y el valor de punto individual de los diversos intervalos, y los valores de punto individual pueden combinarse entre sí para producir uno o más intervalos numéricos nuevos, que debe considerarse que se han divulgado específicamente en el presente documento.

15 En la presente invención, el aceite vegetal no conjugado se refiere a un aceite vegetal que contiene dobles enlaces no conjugados, en el que comprende diversos ácidos grasos saturados y ácidos grasos insaturados, por ejemplo, un ácido graso lineal o ramificado que tiene 12-22 átomos de carbono. Preferiblemente, el contenido de ácidos grasos insaturados es de no menos del 70% en peso, preferiblemente de no menos del 75% en peso, basado en la cantidad total de aceite vegetal no conjugado. El ácido graso saturado es, por ejemplo, ácido esteárico y/o ácido palmítico. El ácido graso insaturado se refiere a un ácido graso que contiene dobles enlaces insaturados, pudiendo ser el número de dichos dobles enlaces insaturados de uno, dos, tres o más, preferiblemente, el número de los dobles enlaces insaturados en el aceite vegetal no conjugado es de 2-5, tal como uno o más seleccionados del grupo que consiste en ácido oleico, ácido linoleico y ácido linoléico. Preferiblemente, el contenido de ácidos grasos que comprenden dos o más dobles enlaces insaturados es de no menos del 40 % en peso basado en la cantidad total del aceite vegetal no conjugado; el contenido de ácido linoleico es más preferiblemente del 40-70 % en peso, más preferiblemente del 45-65 % en peso. El contenido de ácidos grasos insaturados de doble enlace conjugado (por ejemplo, ácido alfa-eleosteárico) es de menos del 60 % en peso, preferiblemente menos del 50 % en peso, más preferiblemente menos del 40 % en peso, basado en la cantidad total de aceite vegetal no conjugado.

20 En la presente invención, los contenidos de diversos ácidos grasos saturados y ácidos grasos insaturados se miden mediante un método de cromatografía de gases.

25 En la presente invención, el contenido de ácido oleico, ácido linoleico, ácido esteárico y similares en el aceite vegetal no conjugado puede determinarse sometiendo el aceite vegetal no conjugado a una cromatografía de gases y comparando el aceite vegetal no conjugado con muestras patrón tales como ácido oleico, ácido linoleico, ácido esteárico, y el número de dobles enlaces insaturados puede determinarse adicionalmente con referencia al número de dobles enlaces insaturados de diversos ácidos grasos.

30 Preferiblemente, el índice de yodo del aceite vegetal no conjugado es de 60-155 $\text{mg (I}_2\text{) (100 g)}^{-1}$, preferiblemente de 85-130 $\text{mg (I}_2\text{) (100 g)}^{-1}$.

35 Preferiblemente, el índice de acidez del aceite vegetal no conjugado es de 180-210 mg (KOH) g^{-1} , preferiblemente de 190-200 mg (KOH) g^{-1} .

40 En la presente invención, el índice de acidez y índice de yodo del aceite vegetal no conjugado se miden según los métodos de las normas nacionales GB/T5530-2005 y GB/T5532-2008 de China, respectivamente.

45 Preferiblemente, el aceite vegetal no conjugado tiene un peso molecular de 700-1.000, preferiblemente de 850-950.

50 Dado que los expertos en la técnica conocen los tipos de ácidos grasos de aceites vegetales en la naturaleza, ya se han separado completamente diferentes ácidos grasos. Los expertos en la técnica pueden conocer la composición de ácidos grasos del aceite vegetal no conjugado obteniendo con antelación los cromatogramas de gases de diversas muestras patrón de ácidos grasos y luego comparando los cromatogramas de gases de dicho aceite vegetal no conjugado con diversas muestras patrón de ácidos grasos, para obtener el peso molecular (promedio) del aceite vegetal no conjugado. La invención usó dicho método para obtener el peso molecular del aceite vegetal no conjugado.

55 En la presente invención, el aceite vegetal no conjugado es preferiblemente uno o más seleccionados del grupo que consiste en aceite de maíz, aceite de semilla de algodón, aceite de cacahuete, aceite de sésamo y aceite de *Xanthoceras* de hoja brillante.

60 En la presente invención, el álcali en la etapa (1) puede ser cualquiera de diversas sustancias alcalinas capaces de proporcionar un entorno para la reacción de isomerización, y es preferiblemente hidróxido de potasio y/o hidróxido de sodio. La cantidad usada de dicho álcali es preferiblemente de 0,5-0,6 veces la masa del aceite vegetal no conjugado.

5 En la presente invención, el aceite vegetal no conjugado puede someterse directamente a una reacción de isomerización en presencia de un álcali. Según una realización preferida de la invención, el álcali se usa en forma de una disolución alcohólica del álcali. Preferiblemente, el alcohol es un alcohol dihidroxilado saturado, más preferiblemente un alcohol dihidroxilado saturado que tiene 2-7 átomos de carbono, más preferiblemente un alcohol dihidroxilado saturado que tiene 2-4 átomos de carbono, y de manera particularmente preferible al menos uno de etilenglicol, 1,3-propanodiol y 1,4-butanodiol. La cantidad usada del alcohol es preferiblemente de 2,5-3,5 veces la masa del aceite vegetal no conjugado.

10 En la etapa (1), el aceite vegetal no conjugado, el álcali inorgánico y el alcohol dihidroxilado contenido opcionalmente se mezclan y se agitan para la reacción a la temperatura de 160-180 °C durante 3-5 horas. La velocidad de agitación es preferiblemente de 100-500 rpm, y más preferiblemente de 300-400 rpm. El reactor puede ser un reactor usado convencionalmente con función de agitación, siendo preferible controlar automáticamente la temperatura, la presión, la velocidad de agitación y similares.

15 En la presente invención, la acidificación en la etapa (2) se realiza preferiblemente a un pH de 2-3 mediante el uso de un ácido orgánico, que puede ser al menos uno de ácido clorhídrico, ácido sulfúrico y ácido nítrico.

20 En la presente invención, el proceso de lavado se realiza preferiblemente usando agua destilada, agua desionizada y similares, hasta que el agua de lavado es neutra y la fase acuosa se separa después de permanecer en reposo y estratificarse.

25 A través de la etapa (1), al menos una parte de los dobles enlaces no conjugados en los ácidos grasos insaturados no conjugados en el aceite vegetal no conjugado pueden convertirse en dobles enlaces conjugados mediante isomerización. La generación de reacción puede verificarse a través de los métodos de resonancia magnética nuclear y detección por infrarrojos.

30 En la presente invención, el dialdehído insaturado en la etapa (3) es dialdehído insaturado que tiene 4-12 átomos de carbono, preferiblemente uno o más seleccionados del grupo que consiste en 2-buten-dialdehído, 2-penten-dialdehído, 2-hexen-dialdehído, 3-hexen-dialdehído, 2-hepten-dialdehído, 3-hepten-dialdehído, 2-octen-dialdehído, 3-octen-dialdehído y 4-octen-dialdehído.

35 Los dialdehídos insaturados mencionados anteriormente están disponibles comercialmente o se preparan con métodos conocidos, por ejemplo, el 2-penten-dialdehído puede prepararse haciendo reaccionar bromuro de cianógeno con el anillo de piridina para convertir el átomo de nitrógeno en el anillo de un átomo de nitrógeno trivalente a un átomo de nitrógeno pentavalente, y sometiéndolo al anillo de piridina a una reacción de hidrólisis para obtener penten-dialdehído; alternativamente, el tiocianato reacciona con cloramina T para generar cloruro de cianógeno, que luego reacciona con ácido isonicotínico y se somete a hidrólisis para generar penten-dialdehído (véase CHEN Hui-zhu, *et al*, "Determination of tiocianate in milk and dairy products by spectrophotometry", Chinese Journal of Health Laboratory technology, 2012 (08): 46-48). El 3-hexen-dialdehído puede prepararse mediante la oxidación de 3-hexen-1,6-diol (disponible comercialmente) con un catalizador de cobre. El 4-octen-dialdehído puede obtenerse a partir de la oxidación del 1,5-ciclooctadieno. Los expertos en la técnica conocen bien los métodos específicos mencionados anteriormente y no se repetirán en el presente documento.

40

45 Según una realización preferida de la invención, la razón molar del dialdehído insaturado con respecto al ácido graso de aceite vegetal (cantidad total del ácido graso insaturado y el ácido graso saturado) es de 0,5:1-3:1, preferiblemente de 0,8:1-2:1.

50 En la etapa (3) de la presente invención, el ácido graso de aceite vegetal modificado y el dialdehído insaturado se colocan en un reactor y se someten a reacción durante 0,5-2 h a la temperatura de 180-220 °C, preferiblemente 190-210 °C.

55 Preferiblemente, la puesta en contacto de la etapa (3) se realiza en condiciones ultrasónicas, y más preferiblemente, todo el proceso de puesta en contacto de la etapa (3) se realiza en condiciones ultrasónicas. La potencia ultrasónica es preferiblemente de 100 W-600 W, más preferiblemente de 200-300 W.

60 En la etapa (3), el doble enlace insaturado conjugado en el ácido graso insaturado y el enlace insaturado en el dialdehído insaturado se someten a una reacción de adición de Diels-Alder, y ciclación para obtener un compuesto que tiene una estructura representada por la fórmula (I). La generación/existencia del compuesto con una estructura representada por la fórmula (I) puede verificarse mediante cromatografía de gases, espectrometría de masas TOF, espectroscopía infrarroja, espectroscopía por resonancia magnética nuclear de hidrógeno y espectroscopía por resonancia magnética nuclear de carbono. Por ejemplo, la formación de un nuevo pico característico en cromatografía de gases puede demostrar la aparición de una reacción, y en combinación con la espectrometría de masas TOF, puede obtenerse la información del peso molecular de un nuevo compuesto formado por la reacción; la espectroscopía infrarroja puede usarse para deducir y conocer el mecanismo de reacción y el grupo funcional específico del nuevo compuesto formado mediante la reacción; la información del peso molecular de la

65

espectrometría de masas TOF y la información del grupo funcional de la espectroscopía infrarroja se utilizan en combinación con los resultados de la espectroscopía por resonancia magnética nuclear de hidrógeno y la espectroscopía por resonancia magnética nuclear de carbono, de modo que puede obtenerse la estructura molecular del producto del nuevo compuesto formado mediante la reacción.

5 En la presente invención, los materiales de partida sin reaccionar en la mezcla obtenida después de la reacción en la etapa (3) pueden retirarse mediante varios modos, y preferiblemente mediante destilación a presión reducida. Preferiblemente, la destilación a presión reducida se realiza bajo una presión de 30-150 Pa, más preferiblemente de 65-120 Pa, y a una temperatura de 180-220 °C, más preferiblemente de 195-205 °C. A menos que se especifique otra cosa en la presente invención, la presión se refiere a una presión absoluta.

15 Cabe señalar que, debido a la alta estereoselectividad de la reacción de adición de Diels-Alder, se obtiene una mezcla de dos isómeros mediante el método anterior, y los dos isómeros tienen desplazamientos químicos próximos y polaridades similares, y el mismo peso molecular, por lo que los dos isómeros habitualmente existen en forma de mezcla. A menos que se especifique otra cosa en la presente invención, el compuesto representado por la fórmula (I) o el inhibidor de obstrucción a base de aceite vegetal es exactamente una mezcla de dos isómeros.

20 En un tercer, la invención proporciona además un inhibidor de obstrucción de diésel con bajo contenido de azufre que contiene el inhibidor de obstrucción a base de aceite vegetal, que comprende principalmente el 70-90 % en peso de inhibidor de obstrucción a base de aceite vegetal, el 0,2-2 % en peso de antioxidante y el 8-29 % en peso de aceite de disolvente de hidrocarburo aromático.

25 El antioxidante pueden ser diversas sustancias con resistencia a la oxidación adecuadas para el inhibidor de obstrucción de diésel, y generalmente se selecciona un antioxidante fenólico. El antioxidante fenólico puede ser monofenol, bisfenol, difenol y polifenol, o una mezcla de los mismos en cualquier proporción, tales como o-terc-butilfenol, p-terc-butilfenol, 2-terc-butil-4-metilfenol, 6-terc-butil-2-metilfenol, 6-terc-butil-3-metilfenol; 4-terc-butil-2,6-dimetilfenol, 6-terc-butil-2,4-dimetilfenol; 2,4-di-terc-butilfenol, 2,5-di-terc-butilfenol, 2,6-di-terc-butilfenol; 2,5-di-terc-butil-4-metilfenol, 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol (BHT, antioxidante T501), 4,6-di-terc-butil-2-metilfenol; 2,4,6-tri-terc-butilfenol, 2-alil-4-metil-6-terc-butilfenol, 2-sec-butil-4-terc-butilfenol, 4-sec-butil-2,6-di-terc-butilfenol, 4-nonil-2,6-di-terc-butilfenol, 2,6-di-terc-butil-4-etilfenol (antioxidante DBEP), 2,6-di-terc-butil-4-n-butilfenol (antioxidante 678); 2(3)-terc-butil-4-hidroxianisol (BHA), 2,6-di-t-butil-alfa-metoxi-p-cresol (BHT-MO), 4-hidroxi-2,6-di-t-butilfenol (antioxidante 754), 2,6-di-t-butil-alfa-dimetilamino-p-cresol (antioxidante 703), 4,4'-isopropilideno-bisfenol (bisfenol A), 2,2'-bis-(3-metil-4 hidroxifenil)propano (bisfenol C), 4,4'-dihidroxibifenilo (antioxidante DOD), 4,4'-dihidroxi-3,3',5,5'-tetra-t-butilbifenilo (antioxidante 712), 2,2'-metileno-bis-(4-metil-6-t-butilfenol) (antioxidante de bisfenol 2246), 4,4'-metileno-bis-(2-metil-6-terc-butilfenol) (antioxidante de metileno 736), 2,2'-metileno-bis-(4-etil-6-terc-butilfenol) (antioxidante 425), 2,2'-metileno-bis-(4-metil-6-ciclohexilfenol) (antioxidante ZKF), 2,2'-metileno-bis[4-metil-6-(alfa-metilciclohexil)fenol] (antioxidante WSP), 2,2'-metileno-bis-(6-alfa-metilbencil-p-cresol), 4,4'-metileno-bis-(2,6-di-terc-butilfenol) (antioxidante T511), 4,4'-metileno-bis-(2-terc-butilfenol) (antioxidante 702), 2,2'-etilen-bis-(4-metil-6-terc-butilfenol) (antioxidante 2246), 4,4'-butileno-bis-(6-terc-butil-m-cresol) (antioxidante BBM, antioxidante TCA) y similares.

40 En la presente invención, diésel con bajo contenido de azufre se refiere al combustible diésel que tiene un contenido de azufre de menos de 10 ppm.

45 Cuando el compuesto representado por la fórmula (I) proporcionada por la invención se usa para mejorar la propiedad de inhibición obstrucción del diésel con bajo contenido de azufre, el compuesto puede añadirse directamente al aceite de base de diésel con bajo contenido de azufre, o puede combinarse con otros aditivos tales como un antioxidante para formar una fórmula (composición) de inhibidor de obstrucción y luego añadirse al diésel con bajo contenido de azufre, con el fin de obtener el diésel con bajo contenido de azufre con la propiedad de inhibición de obstrucción mejorada.

50 En la presente invención, por motivos de diferenciación, el diésel antes y después de la adición de dicho inhibidor de obstrucción se denomina diésel con bajo contenido de azufre y el diésel con bajo contenido de azufre con propiedad de inhibición de obstrucción mejorada, respectivamente. La propiedad de inhibición de obstrucción mejorada significa que se mejora la propiedad de inhibición de obstrucción de dicho diésel independientemente de la magnitud de la mejora, en comparación con el diésel antes de la adición del inhibidor de obstrucción.

55 El inhibidor de obstrucción a base de aceite vegetal del diésel con bajo contenido de azufre y el método de preparación y el efecto de aplicación del mismo se describen más adelante con referencia a los ejemplos. Los ejemplos se implementan bajo la premisa del esquema técnico de la invención, y proporcionan realizaciones detalladas y procedimientos operativos específicos, pero el alcance de protección de la invención no se limita a los siguientes ejemplos.

60 A menos que se especifique otra cosa, cada uno de los métodos experimentales en los siguientes ejemplos se refiere a los métodos convencionales en la técnica. Todos los reactivos son productos disponibles comercialmente o se preparan con los métodos convencionales.

El índice de acidez del producto inhibidor de obstrucción preparado por la invención se midió según el método especificado en la norma nacional GB/T7304 de China, el punto de condensación se determinó según el método especificado en la norma nacional GB/T510 de China, y el diámetro de la huella de desgaste (correspondiente a la lubricidad) del diésel con bajo contenido de azufre se midió según el método especificado en la norma de la industria petroquímica SH/T0765 de China.

Tasa de conversión de los ácidos grasos de aceites vegetales $A = (m_1 - m_2) / m_1 \times 100 \%$, en la que m_1 indica la masa del ácido graso de aceite vegetal cargada en la segunda etapa de reacción; m_2 indica la masa del ácido graso de aceite vegetal separada después de la reacción.

Los modelos de equipos y las condiciones de análisis adoptados para la prueba de cromatografía de gases fueron los siguientes: las muestras se prepararon según la norma nacional GB/T17376 "Grasas y aceites animales y vegetales - Preparación de ésteres metílicos de ácidos grasos" de China; el instrumento fue Thermo DSQ II y la columna cromatográfica fue Agilent DB-1 HT; las condiciones fueron las siguientes: la temperatura inicial fue 170 °C, la temperatura se mantuvo durante 1 min, la temperatura se aumentó hasta 350 °C a una velocidad de aumento de temperatura de 5 °C/min, luego la temperatura se mantuvo durante 5 min, la temperatura de la entrada de muestra fue de 260 °C, la temperatura del detector fue de 280 °C, la razón de fraccionamiento fue de 20:1 y el volumen de inyección de muestra fue de 1 µl.

En la presente invención, los modelos de equipos y las condiciones de análisis adoptados para la espectroscopía infrarroja fueron los siguientes: el instrumento fue Thermo NICOLET 6700; la condición fue recubrimiento de CaF₂, el intervalo de exploración fue de 400-4000 cm⁻¹, la resolución fue de 4 cm⁻¹, y el número de exploraciones fue de 32 veces.

El modelo del equipo y las condiciones de análisis adoptados para el análisis del espectrograma por resonancia magnética nuclear de hidrógeno fueron los siguientes: el instrumento fue el modelo Bruker AVANCE III 500; las condiciones fueron las siguientes: la temperatura de prueba fue de 300 K, la frecuencia de resonancia (SFO1) fue de 500 MHz, el disolvente fue cloroformo deuterado, el marcador interior fue tetrametilsilano, el ancho espectral (SWH) fue de 10.000 Hz, el ancho de pulso (P1) fue de 10 µs, el tiempo de muestreo fue de 3,27 s, el número de muestreos (NS) fue de 64 veces y el tiempo de retardo (D1) fue de 10 s.

El modelo del equipo y las condiciones de análisis adoptados para el análisis del espectrograma por resonancia magnética nuclear de carbono fueron los siguientes: el instrumento fue el modelo Bruker AVANCE III 500; las condiciones fueron las siguientes: la temperatura de prueba fue de 300 K, la frecuencia de resonancia (SFO1) fue de 125 MHz, el disolvente fue cloroformo deuterado, el marcador interior fue tetrametilsilano, el ancho espectral (SWH) fue de 10.000 Hz, el ancho de pulso (P1) fue de 10 µs, el tiempo de muestreo fue de 3,27 s, el número de muestreos (NS) fue de 64 veces y el tiempo de retardo (D1) fue de 10 s.

El modelo de equipo y las condiciones de análisis adoptados para la espectrometría de masas TOF en la invención fueron los siguientes: el instrumento fue un espectrómetro de masas de tiempo de vuelo de ionización por desorción láser asistido por matriz microfex Bruker; las condiciones fueron las siguientes: se disolvieron ditranol (ditranol, 20 mg/ml) y trifluoroacetato de sodio (10 mg/ml) en tetrahidrofurano para preparar un disolvente para su uso. La matriz fue ácido α -ciano-4-hidroxicinámico (HCCA), el HCCA se disolvió en dicho disolvente y se sometió a una disolución ultrasónica para preparar una disolución saturada, que se centrifugó para la reserva; se disolvió la muestra que iba a detectarse en el disolvente (10 mg/ml), se tomaron una disolución de polipéptido y un sobrenadante de disolución de matriz con igual volumen y se mezclaron uniformemente, luego se añadió gota a gota 1 µl de la disolución mezclada a una placa de muestra para el secado y la cristalización naturales. Entonces se envió el cristal a un espectrómetro de masas para su análisis. La detección se realizó adoptando un modo de reflexión catiónica, en el que la tensión de reflexión fue de 19 kV. La señal de exploración individual se transmitió 200 veces para obtener un espectrograma de masas, y se realizaron la corrección del nivel inicial y el marcaje de picos mediante el uso del software de análisis incorporado de dicho instrumento.

Ejemplo 1

(1) Se colocaron en un reactor 1.000 g de aceite de maíz (con un índice de yodo de 125 mg de KOH/g y otras propiedades mostradas en la tabla 1 siguiente), 3.500 g de etilenglicol y 600 g de KOH y se mezclaron uniformemente, y se sometieron a agitación y reacción a 160 °C durante 5 horas, se acidificó el producto con ácido clorhídrico hasta que el pH fue de 2,5, y luego se lavó con agua para que fuera neutro, el producto permaneció en reposo y se estratificó para separar una fase acuosa, obteniendo de ese modo el ácido graso de aceite de maíz modificado.

(2) Se tomaron 100 g de ácido graso de aceite de maíz modificado y 44,5 g de 2-buten-dialdehído (también conocido como dialdehído maleico, el fabricante fue Shanghai Jinjinle industrial Co., Ltd., la pureza fue del 99 %, el producto descrito a continuación fue el mismo) y se añadieron a un reactor de ondas ultrasónicas, se sometieron los

compuestos a agitación a 300 rpm y reacción durante 1 h a la temperatura de reacción de 130 °C y la potencia ultrasónica de 200 W para finalizar la reacción; después de enfriar el sistema de reacción hasta temperatura ambiente, se realizó la destilación a presión reducida, se recogieron las fracciones generadas a la temperatura de 200 °C y una presión de 65 Pa para obtener un producto inhibidor de obstrucción. La tasa de conversión del ácido graso de aceite de maíz fue del 48,2 %, el producto tuvo un índice de acidez de 122,5 mg de KOH/g y un punto de condensación de -26,5 °C.

La figura 1 y la figura 2 ilustran los cromatogramas de gases del ácido graso de aceite de maíz modificado y el producto que no se separó después de la reacción de cicloadición, respectivamente; tal como puede observarse, El pico característico del producto objetivo apareció en un tiempo de ejecución de 14,04 min después de la reacción de cicloadición, y el pico característico que representa el ácido graso de aceite de maíz modificado desapareció en el tiempo de ejecución aproximadamente 7,8 min, lo que demostró que se produjo la reacción de adición de Diels-Alder en el sistema.

La figura 3 y la figura 4 ilustra el espectrograma de infrarrojos del ácido graso de aceite de maíz modificado y el producto obtenido después de la separación, respectivamente, en las que el pico de absorción a 985 cm⁻¹ era el pico característico del doble enlace conjugado carbono-carbono, el pico de absorción a 2,751 cm⁻¹ era el pico característico del grupo aldehído, pudiendo determinarse que el producto reaccionado comprendía el grupo funcional grupo aldehído, además, el pico característico del doble enlace conjugado carbono-carbono desapareció sustancialmente, lo que demuestra que el grupo aldehído se introdujo satisfactoriamente en la cadena molecular del ácido graso de aceite de maíz modificado a través de la reacción de adición de Diels-Alder.

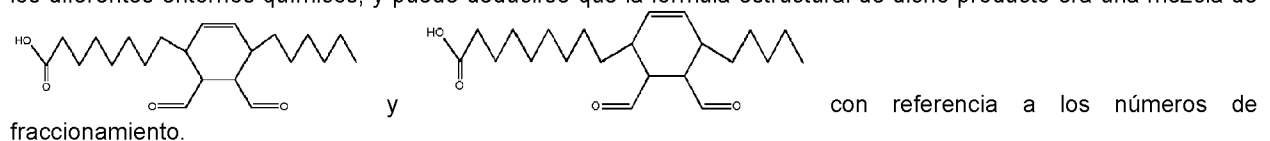
La figura 5 ilustra el espectrograma de masas de TOF del inhibidor de obstrucción preparado, puede considerarse que el producto tenía un peso molecular de 364. Puede determinarse que el producto tenía un grupo funcional grupo carboxilo en la molécula producto con referencia al índice de acidez 122,5 mg de KOH/g del producto y el peso molecular de dicho producto.

La figura 6 ilustra un espectrograma por resonancia magnética nuclear de carbono (¹³C-RMN) del inhibidor de obstrucción preparado, en el que el desplazamiento químico de δ = 178 ppm asignado al carbono en el grupo carboxilo grupo; el desplazamiento químico de δ = 204 ppm asignado al carbono en el grupo aldehído; el desplazamiento químico de δ = 132 ppm asignado al carbono en el doble enlace carbono-carbono. Según la intensidad del pico de absorción, el número de grupo aldehído en la molécula producto fue 2 veces la del carboxilo, y el número de dobles enlaces carbono-carbono fue el mismo que el del carboxilo.

Dado que el producto tenía un grupo funcional carboxilo en la molécula, el producto comprendía 2 grupos aldehído y 1 doble enlace carbono-carbono.

La figura 7 ilustra el espectrograma por resonancia magnética nuclear de hidrógeno (¹H-RMN) del inhibidor de obstrucción preparado, en el que los desplazamientos químicos δ=9,7 ppm, δ=5,9 ppm, δ=2,7 ppm, δ=2,2 ppm,

δ=1,3 ppm, δ=0,9 ppm se asignaron respectivamente a $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{H—}$, —HC=CH— , así como a $\overset{\text{H}}{\underset{|}{\text{C}}}$, $\text{—CH}_2\text{—}$ y —CH_3 en los diferentes entornos químicos, y puede deducirse que la fórmula estructural de dicho producto era una mezcla de



Tal como puede observarse a partir de los espectrogramas anteriores con referencia a los materiales de partida, una estructura de anillo alifático y un grupo funcional polar basado en aldehído se introdujeron satisfactoriamente en una cadena molecular del ácido graso de aceite vegetal a través de una reacción de modificación, siendo el inhibidor de obstrucción producto exactamente una mezcla de los compuestos con una estructura representada por la fórmula (I), en la que x=0, y=0, m=5, n=7, R₁ y R₂ eran cada uno H, y x=0, y=0, m=4, n=8 y R₁ y R₂ eran cada uno H.

Ejemplo 2

(1) Se colocaron en un reactor 1.000 g de aceite de maíz, 2.500 g de etilenglicol y 500 g de KOH y se mezclaron uniformemente, y se sometieron a agitación y reacción a 180 °C durante 3 horas, se acidificó el producto con ácido clorhídrico hasta que el pH fue de 2, y luego se lavó con agua para que fuera neutro, el producto permaneció en reposo y se estratificó para separar una fase acuosa, obteniendo de ese modo el ácido graso de aceite de maíz modificado.

(2) Se tomaron 100 g de ácido graso de aceite de maíz modificado y 58,8 g de 2-buten-dialdehído y se añadieron a un reactor de ondas ultrasónicas, se sometieron los compuestos a agitación a 300 rpm y reacción durante 2 h a la temperatura de reacción de 110 °C y la potencia ultrasónica de 100 W para finalizar la reacción; después de enfriar

el sistema de reacción hasta temperatura ambiente, se realizó la destilación a presión reducida, se recogieron las fracciones generadas a la temperatura de 200 °C y una presión de 65 Pa para obtener un producto inhibidor de obstrucción. La tasa de conversión del ácido graso de aceite de maíz fue del 47,2 %, el producto tuvo un índice de acidez de 122,1 mg de KOH/g y un punto de condensación de -26,3 °C.

La resonancia magnética nuclear, la espectroscopía infrarroja, la cromatografía de gases y la espectrometría de masas TOF mostraron que el producto era exactamente una mezcla de los compuestos con una estructura representada por la fórmula (I), en la que $x=0$, $y=0$, $m=5$, $n=7$, R_1 y R_2 eran cada uno H, y $x=0$, $y=0$, $m=4$, $n=8$, y R_1 y R_2 eran cada uno H.

Ejemplo 3

(1) Se colocaron en un reactor 1.000 g de aceite de maíz, 3.000 g de etilenglicol y 550 g de KOH y se mezclaron uniformemente, y se sometieron a agitación y reacción a 170 °C durante 4 horas, se acidificó el producto con ácido clorhídrico hasta que el pH fue de 3, y luego se lavó con agua para que fuera neutro, el producto permaneció en reposo y se estratificó para separar una fase acuosa, obteniendo de ese modo el ácido graso de aceite de maíz modificado.

(2) Se tomaron 100 g de ácido graso de aceite de maíz modificado y 24,7 g de 2-buten-dialdehído y se añadieron a un reactor de ondas ultrasónicas, se sometieron los compuestos a agitación a 300 rpm y reacción durante 0,5 h a la temperatura de reacción de 150 °C y la potencia ultrasónica de 300 W para finalizar la reacción; después de enfriar el sistema de reacción hasta temperatura ambiente, se realizó la destilación a presión reducida, se recogieron las fracciones generadas a la temperatura de 200 °C y una presión de 65 Pa para obtener un producto inhibidor de obstrucción. La tasa de conversión del ácido graso de aceite de maíz fue del 49,3 %, el producto tuvo un índice de acidez de 121,7 mg de KOH/g y un punto de condensación de -27,0 °C.

La resonancia magnética nuclear, la espectroscopía infrarroja, la cromatografía de gases y la espectrometría de masas TOF mostraron que el producto era exactamente una mezcla de los compuestos con una estructura representada por la fórmula (I), en la que $x=0$, $y=0$, $m=5$, $n=7$, R_1 y R_2 eran cada uno H, y $x=0$, $y=0$, $m=4$, $n=8$, y R_1 y R_2 eran cada uno H.

Ejemplo 4

El procedimiento de preparación y las condiciones operativas en el ejemplo 4 fueron los mismos que en el ejemplo 1, excepto en que se usó aceite de semilla de algodón (con un índice de yodo de 108 mg de KOH/g) como material de partida de la reacción para obtener el producto inhibidor de obstrucción. La tasa de conversión del ácido graso de aceite de semilla de algodón fue del 45,3 %, el producto tuvo un índice de acidez de 122,4 mg de KOH/g y un punto de condensación de -26,8 °C.

La resonancia magnética nuclear, la espectroscopía infrarroja, la cromatografía de gases y la espectrometría de masas TOF mostraron que el producto era exactamente una mezcla de los compuestos con una estructura representada por la fórmula (I), en la que $x=0$, $y=0$, $m=5$, $n=7$, R_1 y R_2 eran cada uno H, y $x=0$, $y=0$, $m=4$, $n=8$, y R_1 y R_2 eran cada uno H.

Ejemplo 5

El procedimiento de preparación y las condiciones operativas en el ejemplo 5 fueron los mismos que en el ejemplo 1, excepto en que se usó aceite de cacahuete (con un índice de yodo de 95 mg de KOH/g) como material de partida de la reacción para obtener el producto inhibidor de obstrucción. La tasa de conversión del ácido graso de cacahuete fue del 25,5 %, el producto tuvo un índice de acidez de 122,0 mg de KOH/g y un punto de condensación de -26,8 °C.

La resonancia magnética nuclear, la espectroscopía infrarroja, la cromatografía de gases y la espectrometría de masas TOF mostraron que el producto era exactamente una mezcla de los compuestos con una estructura representada por la fórmula (I), en la que $x=0$, $y=0$, $m=5$, $n=7$, R_1 y R_2 eran cada uno H, y $x=0$, $y=0$, $m=4$, $n=8$, y R_1 y R_2 eran cada uno H.

Ejemplo 6

El procedimiento de preparación y las condiciones operativas en el ejemplo 6 fueron los mismos que en el ejemplo 1, excepto en que se usó aceite de *Xanthoceras* de hoja brillante (con un índice de yodo de 116 mg de KOH/g) como material de partida de la reacción para obtener el producto inhibidor de obstrucción. La tasa de conversión del ácido graso de aceite de *Xanthoceras* de hoja brillante fue del 39,5 %, el producto tuvo un índice de acidez de 122,2 mg de KOH/g y un punto de condensación de -26,8 °C.

La resonancia magnética nuclear, la espectroscopía infrarroja, la cromatografía de gases y la espectrometría de

masas TOF mostraron que el producto era exactamente una mezcla de los compuestos con una estructura representada por la fórmula (I), en la que $x=0$, $y=0$, $m=5$, $n=7$, R_1 y R_2 eran cada uno H, y $x=0$, $y=0$, $m=4$, $n=8$, y R_1 y R_2 eran cada uno H.

5 Ejemplo 7

El procedimiento de preparación y las condiciones operativas en el ejemplo 7 fueron los mismos que en el ejemplo 1, excepto en que se usaron 50,8 g de 2-penten-dialdehído como material de partida de la reacción para obtener el producto inhibidor de obstrucción. La tasa de conversión del ácido graso de aceite de maíz fue del 44,2 %, el producto tuvo un índice de acidez de 119,6 mg de KOH/g y un punto de condensación de -25,8 °C.

La resonancia magnética nuclear, la espectroscopía infrarroja, la cromatografía de gases y la espectrometría de masas TOF mostraron que el producto era exactamente una mezcla de los compuestos con una estructura representada por la fórmula (I), en la que $x=0$, $y=1$, $m=5$, $n=7$, R_1 y R_2 eran cada uno H, y $x=0$, $y=1$, $m=4$, $n=8$, y R_1 y R_2 eran cada uno H.

15 Ejemplo 8

El procedimiento de preparación y las condiciones operativas en el ejemplo 8 fueron los mismos que en el ejemplo 1, excepto en que se usaron 57,2 g de 3-hexen-dialdehído como material de partida de la reacción para obtener el producto inhibidor de obstrucción. La tasa de conversión del ácido graso de aceite de maíz fue del 42,5 %, el producto tuvo un índice de acidez de 117,4 mg de KOH/g y un punto de condensación de -24,3 °C.

La resonancia magnética nuclear, la espectroscopía infrarroja, la cromatografía de gases y la espectrometría de masas TOF mostraron que el producto era exactamente una mezcla de los compuestos con una estructura representada por la fórmula (I), en la que $x=1$, $y=1$, $m=5$, $n=7$, R_1 y R_2 eran cada uno H, y $x=1$, $y=1$, $m=4$, $n=8$, y R_1 y R_2 eran cada uno H.

25 Ejemplo 9

El procedimiento de preparación y las condiciones operativas en el ejemplo 9 fueron los mismos que en el ejemplo 1, excepto en que se usaron 70,0 g de 4-octen-dialdehído como material de partida de la reacción para obtener el producto inhibidor de obstrucción. La tasa de conversión del ácido graso de aceite de maíz fue del 30,5 %, el producto tuvo un índice de acidez de 115,7 mg de KOH/g y un punto de condensación de -20,3 °C.

La resonancia magnética nuclear, la espectroscopía infrarroja, la cromatografía de gases y la espectrometría de masas TOF mostraron que el producto era exactamente una mezcla de los compuestos con una estructura representada por la fórmula (I), en la que $x=2$, $y=2$, $m=5$, $n=7$, R_1 y R_2 eran cada uno H, y $x=2$, $y=2$, $m=4$, $n=8$, y R_1 y R_2 eran cada uno H.

30 Ejemplo 10

El procedimiento de preparación y las condiciones operativas en el ejemplo 10 fueron los mismos que en el ejemplo 1, excepto en que se usó 1,3-propanodiol para reemplazar al etilenglicol para obtener un producto inhibidor de obstrucción. La tasa de conversión del ácido graso de aceite de maíz fue del 44,1 %, el producto tuvo un índice de acidez de 122,4 mg de KOH/g y un punto de condensación de -26,3 °C.

35 Ejemplo 11

El procedimiento de preparación y las condiciones operativas en el ejemplo 11 fueron los mismos que en el ejemplo 1, excepto en que se usó 1,4-butanodiol para reemplazar al etilenglicol para obtener un producto inhibidor de obstrucción. La tasa de conversión del ácido graso de aceite de maíz fue del 40,2 %, el producto tuvo un índice de acidez de 122,2 mg de KOH/g y un punto de condensación de -26,5 °C.

40 Ejemplo comparativo 1

El procedimiento de preparación y las condiciones operativas en el ejemplo comparativo 1 fueron los mismos que en el ejemplo 1, excepto en que se preparó un inhibidor de obstrucción mediante el uso de aceite de palma que tiene un índice de yodo de 49 mg de KOH/g como material de partida de la reacción. La tasa de conversión del ácido graso de aceite de palma fue menor del 6,4 %, y la tasa de conversión de dicho inhibidor de obstrucción fue demasiado baja, de modo que no generó beneficio económico.

45 Ejemplo comparativo 2

El procedimiento de preparación y las condiciones operativas en el ejemplo comparativo 2 fueron los mismos que en el ejemplo 1, excepto en que el aceite vegetal y el dialdehído insaturado se usaron directamente para la reacción,

pero el producto no pudo sintetizarse porque la reacción no se realizó.

Ejemplo comparativo 3

5 El procedimiento de preparación y las condiciones operativas en el ejemplo comparativo 3 fueron los mismos que en el ejemplo 1, excepto en que se usó aceite de tung con dobles enlaces conjugados como material de partida de la reacción, el sistema de reacción generó una reacción secundaria de reticulación, la tasa de conversión del ácido graso de aceite de tung fue del 51,2 %, y el punto de condensación del producto fue de -9 °C. El punto de condensación fue demasiado alto, de manera que el producto no cumplió con los requisitos de uso.

10

Tabla 1

	Tipos de ácido graso	Aceite vegetal					Aceite de <i>Xanthoceras</i> de hoja brillante
		Aceite de maíz	Aceite de semilla de algodón	Aceite de palma	Aceite de tung	Aceite de cacahuete	
Composición de ácidos grasos (%)	Ácido palmítico	10,9	21,6	42,2	--	10,8	10
	Ácido esteárico	2,0	2,6	1,6	4	2,8	2
	Ácido oleico	25,4	18,6	37,3	8	42,5	31
	Ácido linoleico	59,6	54,4	11,4	4	37,4	48
	Ácido linolénico	0,6	0,7	--	--	0,1	--
	Ácido α -eleosteárico	--	--	--	84	--	--
Propiedades	Número de dobles enlaces insaturados	4,5	3,9	2,2	7,5		
	Índices de yodo	102-130	90-119	40-60	160-180	90-100	100-120

Ejemplo de prueba 1

15

Se llevaron a cabo pruebas mediante el uso de diésel con bajo contenido de azufre (diésel-1 con bajo contenido de azufre) que tenía un contenido de azufre de menos de 10 ppm y diésel hidrorrefinado (diésel-2 con bajo contenido de azufre) que tenía un diámetro de la huella de desgaste de más de 580 μm , mostrándose sus propiedades específicas en la tabla 2. Los inhibidores de obstrucción preparados en los ejemplos y los ejemplos comparativos se añadieron respectivamente al diésel con bajo contenido de azufre mencionado anteriormente para realizar pruebas de rendimiento del producto, y los resultados se muestran en la tabla 3 y la tabla 4.

20

Tabla 2

Tipos	diésel-1 con bajo contenido de azufre	diésel-2 con bajo contenido de azufre
Lubricidad/ μm	588	684
Viscosidad (20 °C) / $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	4,37	4,24
Acidez / $\text{mg KOH} \cdot 100\text{ml}^{-1}$	<0,01	<0,01
Punto de condensación / °C	-25	-35
Punto de filtración en frío / °C	-20	-31
Densidad / $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	817,0	805,0
Hidrocarburos aromáticos tricíclicos / %	0,1	0,1
Hidrocarburos aromáticos totales / %	8,5	4,2
Contenido de azufre / ppm	7	4
Intervalo de destilación / °C	50 %	275
	90 %	305
	95 %	310

Tabla 3

Muestras	Cantidad añadida / ppm	Diámetro de la huella de desgaste / μm	Si cumple con el requisito de lubricidad de la norma nacional V	Si el agente modificador precipitó a la temperatura de $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$
diésel-1 con bajo contenido de azufre + aceite de maíz	80 ppm	568	No	Sí
diésel-1 con bajo contenido de azufre + producto en la etapa (1) del ejemplo 1	80 ppm	462	No	Sí
diésel-1 con bajo contenido de azufre + aceite de semilla de algodón	80 ppm	569	No	Sí
diésel-1 con bajo contenido de azufre + producto en la etapa (1) del ejemplo 4	80 ppm	464	No	Sí
diésel-1 con bajo contenido de azufre + aceite de cacahuete	80 ppm	571	No	Sí
diésel-1 con bajo contenido de azufre + producto en la etapa (1) del ejemplo 5	80 ppm	473	No	Sí
diésel-1 con bajo contenido de azufre + aceite de <i>Xanthoceras</i> de hoja brillante	80 ppm	565	No	Sí
diésel-1 con bajo contenido de azufre + producto en la etapa (1) del ejemplo 6	80 ppm	455	Sí	Sí
diésel-1 con bajo contenido de azufre + ejemplo 1	80 ppm	373	Sí	No
diésel-1 con bajo contenido de azufre + ejemplo 2	80 ppm	375	Sí	No
diésel-1 con bajo contenido de azufre + ejemplo 3	80 ppm	380	Sí	No
diésel-1 con bajo contenido de azufre + ejemplo 4	80 ppm	375	Sí	No
diésel-1 con bajo contenido de azufre + ejemplo 5	80 ppm	371	Sí	No
diésel-1 con bajo contenido de azufre + ejemplo 6	80 ppm	370	Sí	No
diésel-1 con bajo contenido de azufre + ejemplo 7	80 ppm	345	Sí	No
diésel-1 con bajo contenido de azufre + ejemplo 8	80 ppm	390	Sí	No

diésel-1 con bajo contenido de azufre + ejemplo 9	80 ppm	404	Sí	No
diésel-1 con bajo contenido de azufre + ejemplo 10	80 ppm	378	Sí	No
diésel-1 con bajo contenido de azufre + ejemplo 11	80 ppm	386	Sí	No
diésel-1 con bajo contenido de azufre + ejemplo comparativo 3	80 ppm	472	No	Sí

Tabla 4

Muestras	Cantidad añadida / ppm	Diámetro de la huella de desgaste / μm	Si cumple con el requisito de lubricidad de la norma nacional V	Si el agente modificador precipitó a la temperatura de $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$
diésel-2 con bajo contenido de azufre + aceite de maíz	100 ppm	652	No	Sí
diésel-2 con bajo contenido de azufre + producto en la etapa (1) del ejemplo 1	100 ppm	476	No	Sí
diésel-2 con bajo contenido de azufre + aceite de semilla de algodón	100 ppm	655	No	Sí
diésel-2 con bajo contenido de azufre + producto en la etapa (1) del ejemplo 4	100 ppm	477	No	Sí
diésel-2 con bajo contenido de azufre + aceite de cacahuete	100 ppm	658	No	Sí
diésel-2 con bajo contenido de azufre + producto en la etapa (1) del ejemplo 5	100 ppm	484	No	Sí
diésel-2 con bajo contenido de azufre + aceite de <i>Xanthoceras</i> de hoja brillante	100 ppm	637	No	Sí
diésel-2 con bajo contenido de azufre + producto en la etapa (1) del ejemplo 6	100 ppm	458	Sí	Sí
diésel-2 con bajo contenido de azufre + ejemplo 1	100 ppm	375	Sí	No
diésel-2 con bajo contenido de azufre + ejemplo 2	100 ppm	366	Sí	No
diésel-2 con bajo contenido de azufre + ejemplo 3	100 ppm	381	Sí	No

diésel-2 con bajo contenido de azufre + ejemplo 4	100 ppm	378	Sí	No
diésel-2 con bajo contenido de azufre + ejemplo 5	100 ppm	372	Sí	No
diésel-2 con bajo contenido de azufre + ejemplo 6	100 ppm	371	Sí	No
diésel-2 con bajo contenido de azufre + ejemplo 7	100 ppm	346	Sí	No
diésel-2 con bajo contenido de azufre + ejemplo 8	100 ppm	393	Sí	No
diésel-2 con bajo contenido de azufre + ejemplo 9	100 ppm	405	Sí	No
diésel-2 con bajo contenido de azufre + ejemplo 10	100 ppm	382	Sí	No
diésel-2 con bajo contenido de azufre + ejemplo 11	100 ppm	393	Sí	No
diésel-2 con bajo contenido de azufre + ejemplo comparativo 3	100 ppm	476	No	Sí

5 Tal como puede observarse a partir de las tablas 3 y 4, el efecto lubricante del diésel con bajo contenido de azufre no fue deseable cuando se adoptó directamente el aceite vegetal o se adoptó el producto de la etapa (1), la lubricidad del diésel con bajo contenido de azufre no cumplió el requisito de lubricidad del diésel de la norma nacional V en China, y el agente modificador precipitó a la temperatura de -20 °C o -30 °C. El ácido graso de aceite vegetal modificado por la invención obviamente mejoró la lubricidad del diésel con bajo contenido de azufre; cuando la cantidad añadida fue de 80 ppm o 100 ppm, el diésel combinado con bajo contenido de azufre puede cumplir con el requisito de lubricidad del diésel de la norma nacional V (el diámetro de la huella de desgaste fue de no más de 460 μm) y no hubo precipitación de dicho agente modificador a la temperatura de -20 °C o -30 °C. Se demostró que el inhibidor de obstrucción producto preparado tenía un efecto lubricante obvio y un punto de condensación bajo, y la cantidad usada fue pequeña.

Ejemplo de prueba 2

15 Con el fin de demostrar que el producto de la invención tenía la propiedad de inhibición de obstrucción, se tomó respectivamente 1 l de cada producto diésel-1 con bajo contenido de azufre y se le añadieron 20 ml de agua, la mezcla se agitó violentamente y luego se almacenó en un espacio cerrado, y se compararon los contaminantes totales de las muestras de diésel al añadirseles los productos de los ejemplos y los ejemplos comparativos (los contaminantes totales comprendían principalmente bacterias generadas en el diésel y excrementos de las mismas, y el filtro puede obstruirse debido a un contenido excesivamente alto de los contaminantes totales), determinándose la detección de los contaminantes totales según la norma nacional GB/T33400 de China, y los resultados se muestran en la tabla 5 tal como sigue:

Tabla 5

Muestras	Cantidad añadida /ppm	Contaminantes totales detectados después de la formulación / ppm	Contaminantes totales detectados después de 6 meses de reposo / ppm
Diesel sin añadir el inhibidor de obstrucción	-	16,1	28,2
diésel-1 con bajo contenido de azufre + ejemplo 1	80 ppm	16,2	16,4
diésel-1 con bajo contenido de azufre + ejemplo 2	80 ppm	16,1	16,4
diésel-1 con bajo	80 ppm	16,2	16,5

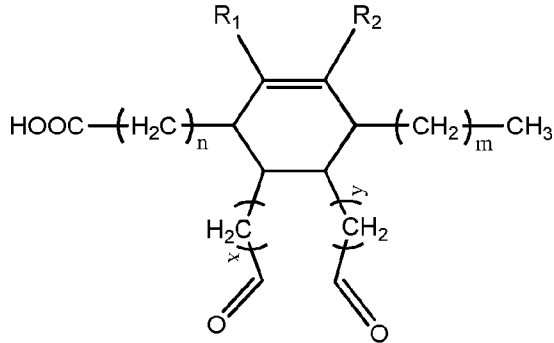
ES 2 973 156 T3

contenido de azufre + ejemplo 3			
diésel-1 con bajo contenido de azufre + ejemplo 4	80 ppm	16,2	16,4
diésel-1 con bajo contenido de azufre + ejemplo 5	80 ppm	16,3	16,4
diésel-1 con bajo contenido de azufre + ejemplo 6	80 ppm	16,2	16,3
diésel-1 con bajo contenido de azufre + ejemplo 7	80 ppm	16,2	16,6
diésel-1 con bajo contenido de azufre + ejemplo 8	80 ppm	16,2	16,4
diésel-1 con bajo contenido de azufre + ejemplo 9	80 ppm	16,2	16,4
diésel-1 con bajo contenido de azufre + ejemplo 10	80 ppm	16,1	16,5
diésel-1 con bajo contenido de azufre + ejemplo 11	80 ppm	16,2	16,5
diésel-1 con bajo contenido de azufre + ejemplo comparativo 3	80 ppm	16,6	28,8

5 Tal como se puede observar a partir de la tabla 5, el contenido de contaminantes totales en el diésel sin añadir el inhibidor de obstrucción aumentó conjuntamente con la prolongación del tiempo de reposo; el producto añadido mejoró obviamente la propiedad antibacteriana del diésel con bajo contenido de azufre; cuando la cantidad de adición fue de 80 ppm, el contenido de contaminantes totales se mantuvo básicamente sin cambios después de que el diésel combinado con bajo contenido de azufre se mantuvo en reposo durante 6 meses.

REIVINDICACIONES

1. Compuesto representado por la fórmula (I):



en la que x e y son cada uno un número entero entre 0 y 4; m y n son cada uno un número entero entre 3 y 9, y $10 \leq m+n \leq 14$; R₁ y R₂ se seleccionan respectivamente de H, un grupo alquilo lineal o ramificado C₁-C₆ o un grupo cicloalquilo C₃-C₆;

preferiblemente, m es 4 ó 5;

preferiblemente, x e y son cada uno independientemente 0 ó 1;

preferiblemente, m+n=12;

preferiblemente, R₁, R₂ se seleccionan respectivamente de H, metilo o etilo.

2. Uso del compuesto según la reivindicación 1, como inhibidor de obstrucción de diésel con bajo contenido de azufre.
3. Método para preparar un inhibidor de obstrucción a base de aceite vegetal, en el que el método comprende las siguientes etapas:

(1) someter un aceite vegetal no conjugado a una haptorreacción con un álcali o una disolución alcohólica de un álcali en condiciones de reacción de isomerización, en el que el aceite vegetal no conjugado de la etapa (1) es un aceite vegetal que tiene dobles enlaces no conjugados carbono-carbono y un contenido en ácido linolénico de no más del 0,6 % y un índice de yodo de no menos de 60 mg de KOH/g, preferiblemente de no menos de 85 mg de KOH/g;

(2) acidificar y lavar un producto obtenido a partir de la haptorreacción, y luego separar una fase acuosa para obtener un ácido graso de aceite vegetal modificado;

(3) poner en contacto el ácido graso de aceite vegetal modificado con un dialdehído insaturado en condiciones de reacción de adición de Diels-Alder;

(4) retirar los materiales de partida sin reaccionar del producto obtenido a través del proceso de puesta en contacto de la etapa (3).

4. Método según la reivindicación 3, en el que el aceite vegetal no conjugado es uno o más seleccionado del grupo que consiste en aceite de maíz, aceite de semilla de algodón, aceite de cacahuete, aceite de sésamo y aceite de *Xanthoceras* de hoja brillante; y/o, el álcali en la etapa (1) es hidróxido de potasio y/o hidróxido de sodio siendo la cantidad usada de 0,5-0,6 veces la del aceite vegetal no conjugado en masa; el alcohol es alcohol dihidroxilado saturado, preferiblemente al menos uno de etilenglicol, 1,3-propanodiol y 1,4-butanodiol, y la cantidad usada de dicho alcohol es 2,5-3,5 veces la del aceite vegetal no conjugado en masa.
5. Método según la reivindicación 3 ó 4, en el que las condiciones de la reacción de isomerización en la etapa (1) comprenden una temperatura de 180-220 °C y un tiempo de 3-5 horas.

6. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 3-5, en el que el dialdehído insaturado en la etapa (3) tiene 4-12 átomos de carbono, preferiblemente uno o más seleccionados del grupo que consiste en 2-buten-dialdehído, 2-penten-dialdehído, 2-hexen-dialdehído, 3-hexen-dialdehído, 2-hepten-dialdehído, 3-

hepten-dialdehído, 2-octen-dialdehído, 3-octen-dialdehído y 4-octen-dialdehído, siendo la razón molar del dialdehído insaturado con respecto al ácido graso de aceite vegetal preferiblemente de 0,5:1-3:1, más preferiblemente de 0,8:1-2: 1.

- 5 7. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 3-6, en el que las condiciones de la reacción de adición de Diels-Alder de la etapa (3) comprenden una temperatura de 190-210 °C y un tiempo de 0,5-2 horas.
- 10 8. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 3-7, en el que el modo de retirar los materiales de partida sin reaccionar en la etapa (4) comprende someter la mezcla obtenida a partir del proceso de puesta en contacto a una destilación a presión reducida bajo una presión de 30-150 Pa, preferiblemente 65-120 Pa, y una temperatura de 180-220 °C, preferiblemente 195-205 °C.
- 15 9. Inhibidor de obstrucción a base de aceite vegetal producido con el método de preparación según una cualquiera de las reivindicaciones 3-8.
- 20 10. Composición de inhibidor de obstrucción de diésel con bajo contenido de azufre que comprende el compuesto según la reivindicación 1 o el inhibidor de obstrucción a base de aceite vegetal según la reivindicación 9.
- 25 11. Composición de inhibidor de obstrucción de diésel con bajo contenido de azufre según la reivindicación 10, en la que la composición de inhibidor de obstrucción de diésel con bajo contenido de azufre comprende el 70-90 % en peso de inhibidor de obstrucción a base de aceite vegetal, el 0,2-2 % en peso de antioxidante y el 8-29 % en peso de aceite de disolvente de hidrocarburo aromático, basado en la cantidad total de la composición de inhibidor de obstrucción de diésel con bajo contenido de azufre.
- 30 12. Diésel con bajo contenido de azufre con propiedad de inhibición de obstrucción mejorada, que comprende un diésel con bajo contenido de azufre y un inhibidor de obstrucción, en el que el inhibidor de obstrucción es el compuesto según la reivindicación 1, o el inhibidor de obstrucción a base de aceite vegetal según la reivindicación 9, o la composición de inhibidor de obstrucción de diésel con bajo contenido de azufre según la reivindicación 10 u 11.
- 35 13. Diésel con bajo contenido de azufre según la reivindicación 12, en el que el inhibidor de obstrucción es el compuesto según la reivindicación 1, y el contenido de dicho inhibidor de obstrucción es de 0,008-0,01 partes en peso en relación con 100 partes en peso del aceite de base de diésel con bajo contenido de azufre; el inhibidor de obstrucción es el inhibidor de obstrucción a base de aceite vegetal según la reivindicación 9, el contenido de dicho inhibidor de obstrucción a base de aceite vegetal es de 0,008-0,01 partes en peso en relación con 100 partes en peso del aceite de base de diésel con bajo contenido de azufre; el inhibidor de obstrucción es la composición de inhibidor de obstrucción de diésel con bajo contenido de azufre según la reivindicación 10 u 11, el contenido de dicha composición de inhibidor de obstrucción de diésel con bajo contenido de azufre en lo que se refiere al inhibidor de obstrucción a base de aceite vegetal es de 0,008-0,01 partes en peso en relación con 100 partes en peso del aceite de base de diésel con bajo contenido de azufre.
- 40 45 14. Método para mejorar la propiedad de inhibición de obstrucción de diésel con bajo contenido de azufre, en el que el método comprende añadir el compuesto según la reivindicación 1, o el inhibidor de obstrucción a base de aceite vegetal según la reivindicación 9, o la composición de inhibidor de obstrucción de diésel con bajo contenido de azufre según la reivindicación 10 u 11 al diésel con bajo contenido de azufre.
- 50 55 60 15. Método según la reivindicación 14, en el que el inhibidor de obstrucción es el compuesto según la reivindicación 1, y el contenido de dicho inhibidor de obstrucción es de 0,008-0,01 partes en peso en relación con 100 partes en peso del aceite de base de diésel con bajo contenido de azufre; el inhibidor de obstrucción es el inhibidor de obstrucción a base de aceite vegetal según la reivindicación 9, el contenido de dicho inhibidor de obstrucción a base de aceite vegetal es de 0,008-0,01 partes en peso en relación con 100 partes en peso del aceite de base de diésel con bajo contenido de azufre; o el inhibidor de obstrucción es la composición de inhibidor de obstrucción de diésel con bajo contenido de azufre según la reivindicación 10 u 11, el contenido de dicha composición de inhibidor de obstrucción de diésel con bajo contenido de azufre en lo que se refiere al inhibidor de obstrucción a base de aceite vegetal es de 0,008-0,01 partes en peso en relación con 100 partes en peso del diésel con bajo contenido de azufre.

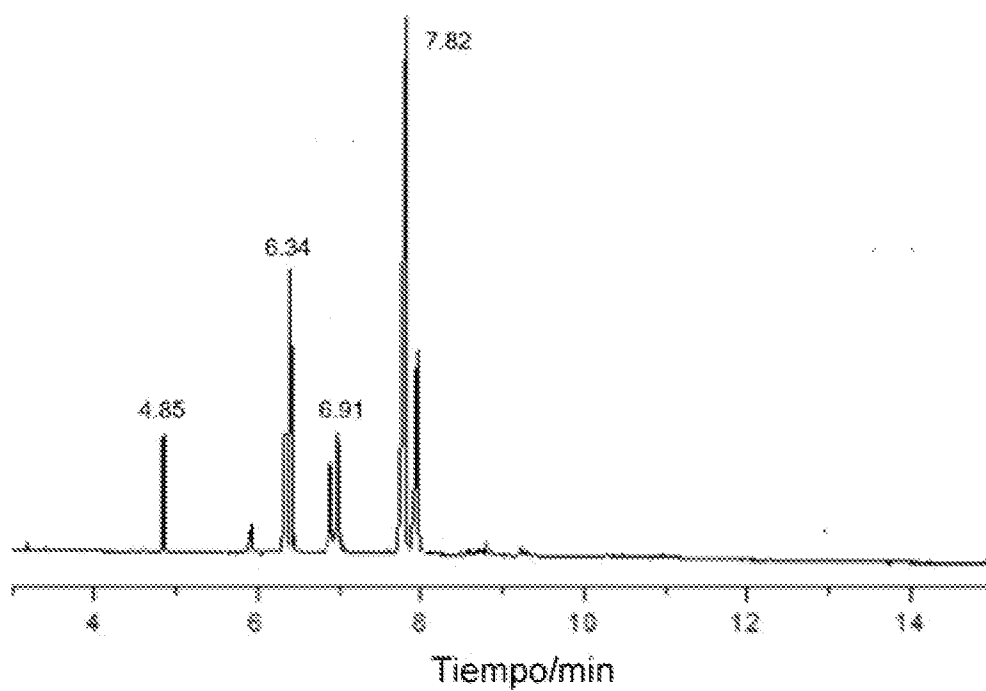


FIG. 1

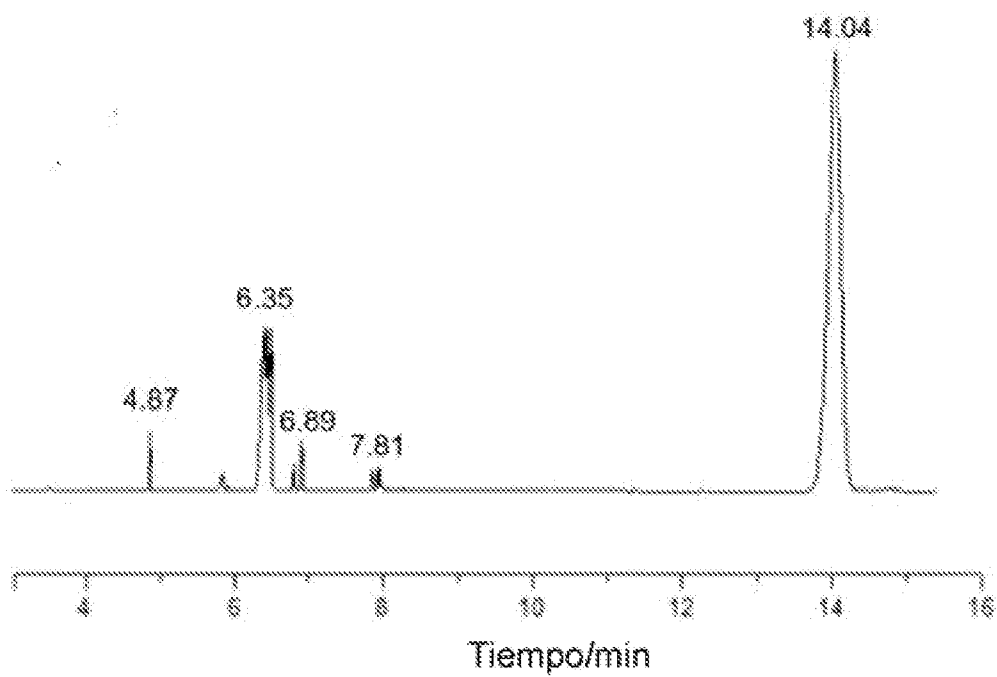


FIG. 2

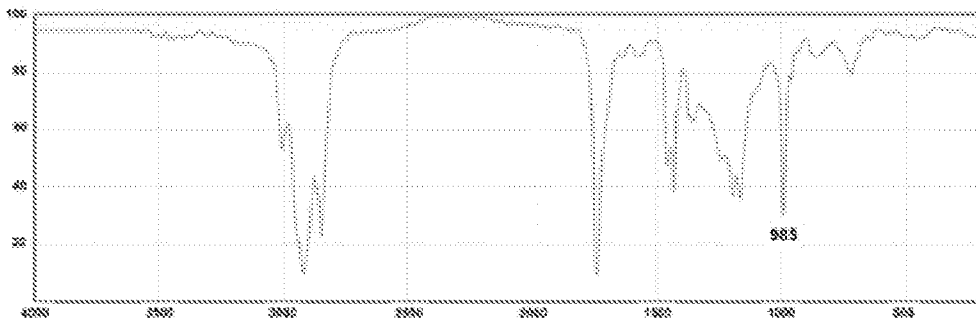


FIG. 3

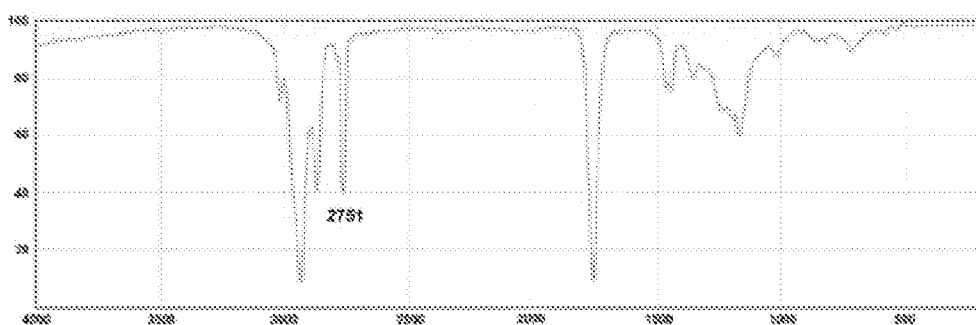


FIG. 4

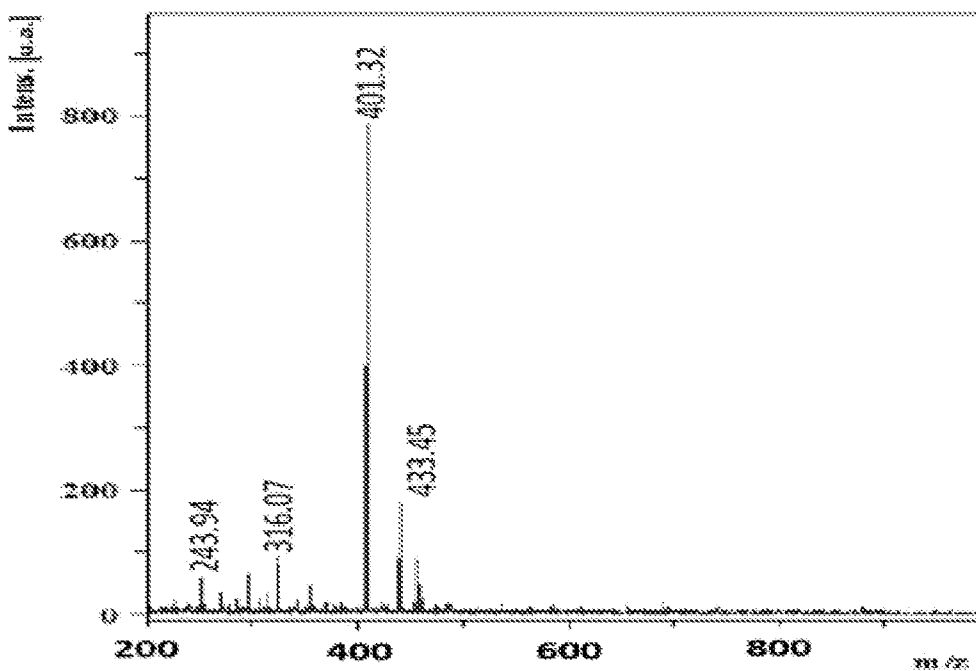


FIG. 5

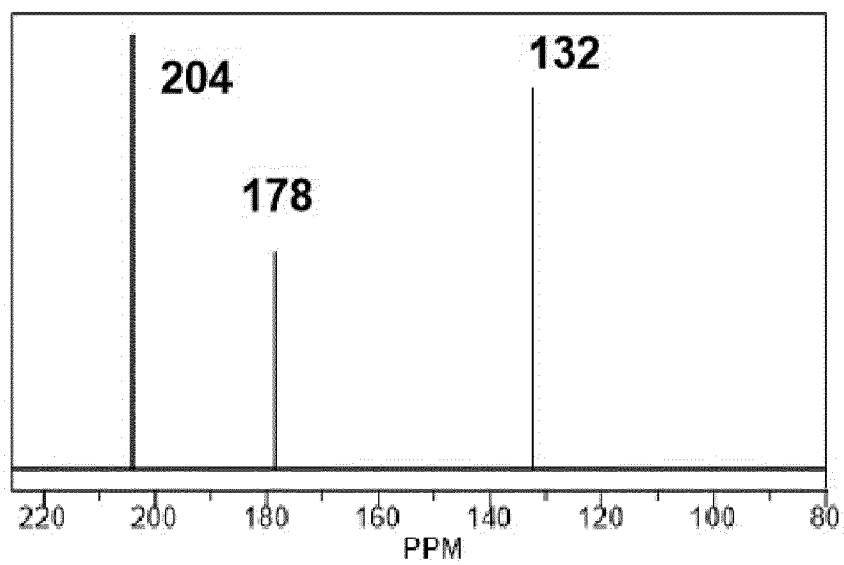


FIG. 6

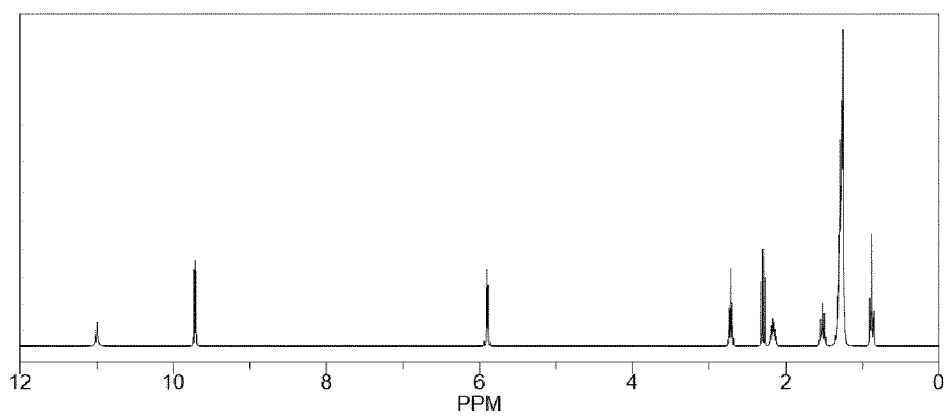


FIG. 7