



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2011 01032**

(22) Data de depozit: **18/10/2011**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/05/2016** BOPI nr. **5/2016**

(41) Data publicării cererii:
28/06/2013 BOPI nr. **6/2013**

(73) Titular:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
CHIMIE ȘI PETROCHIMIE - ICECHIM,
SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR.202,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO**

(72) Inventatori:
• **NEAMȚU CONSTANTIN,
STR.SOLD.VASILE CROITORU NR.5, BL.3,
SC.A, ET.7, AP.42, SECTOR 5,
BUCUREȘTI, B, RO;**

• **RĂCEANU GHEORGHE, STR.CUPOLEI
NR.7, BL.2 A, SC.1, AP.47, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **STEPAN EMIL, BD.TIMIȘOARA NR.49,
BL.Cc 6, SC.A, ET.3, AP.12, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
RO a 2003 00797 A2; EP 2049623 B1

(54) **ADITIV PENTRU MOTORINĂ**



RO 128511 B1

1 Invenția se referă la un aditiv pentru motorină, ce reduce punctul de curgere și tempe-
ratura limită de filtrabilitate. Aditivul respectiv se utilizează în compoziții de motorină, în scopul
3 scăderii temperaturii de congelare, a temperaturii limită de filtrabilitate și pentru împiedicarea
depunerii microcristalelor de parafină din motorină, în condiții de temperatură scăzută.

5 Este cunoscut faptul că toate tipurile de motorine au un conținut mai mic sau mai mare
de normal-parafine, în funcție de țiteiul din care provin și de procesele tehnologice de obținere
7 a acestora. Este, de asemenea, cunoscut faptul că utilizarea în perioada sezonului rece, în
motoarele cu aprindere prin compresie (motoare Diesel), a motorinelor parafinoase generează
9 numeroase dificultăți legate în principal de punctul de congelare relativ ridicat al acestor
motorine. Deoarece, practic, nu se poate realiza o deparafinare avansată a motorinelor fără a
11 afecta drastic calitățile combustibile ale acestora (știut fiind faptul că normal-parafinele
reprezintă compuși cu un înalt conținut cetanic), în scopul scăderii punctului de congelare a
13 motorinelor parafinoase, au fost sintetizați și testați o serie de aditivi constând în special în:
polimeri de etilenă sau propilenă cu mase moleculare mici, polialchilnaftaline, copolimeri etilenă-
15 vinilacetat, terpolimeri etilenă-vinilacetat-alt monomer, esteri de dioli polieterici ai acizilor grași
superiori etc.

17 Deoarece noile tipuri de automobile dotate cu motoare Diesel sunt prevăzute cu filtre
de combustibil amplasate direct în rezervoarele de combustibil, în perioadele de iarnă s-a
19 constatat o alimentare deficitară cu carburant a motorului, din cauza înfundării filtrului cu cristale
de parafină, deși nu se atinsese încă punctul de congelare a motorinei respective. Din acest
21 motiv, atât pe plan intern, dar mai ales internațional s-a impus introducerea unui nou parametru
de caracterizare a comportamentului la rece al motorinelor, și anume, temperatura limită de
23 filtrabilitate, adică temperatura sub care motorinele sunt incapabile să treacă prin ochiurile
standardizate ale unei site cu un anumit debit într-un timp dat.

25 În vederea scăderii temperaturii limită de filtrabilitate a combustibililor de tip motorină,
în literatura de specialitate sunt propuse mai multe tipuri de compuși, ca, de exemplu, copoli-
27 meri etilenă-vinilacetat, terpolimeri etilenă-vinilacetat-monomer, copolimeri de alchil(met)acrilati
cu vinilacetat, esteri de dioli polieterici ai acizilor grași superiori, amestecuri ale acestora etc.
29 Dezavantajul acestor tipuri de produse rezidă din faptul că ele se obțin, în general, prin
tehnologii laborioase, ce necesită condiții drastice de lucru. De exemplu, obținerea copolimerilor
31 de etilenă cu alt monomer necesită presiuni de lucru de zeci și chiar sute de atmosfere și, de
asemenea, temperaturi relativ ridicate. Mulți dintre acești compuși necesită materii prime
33 scumpe și, în general, deficitare pe piața internă (și chiar externă). Unii dintre acești compuși
au, în același timp, un domeniu redus de eficacitate, limitat în special de natura țiteiului din care
35 a fost obținută motorina, și de procedeele de obținere a acesteia.

37 O clasă distinctă de compuși depresanți de punct de congelare și de punct limită de
filtrabilitate pentru motorine o constituie cea formată din copolimeri de esteri ai unor acizi
dicarboxilici nesaturați cu diverși alți monomeri. Un exemplu elocvent îl constituie copolimerii
39 de vinilacetat cu dialchilfumarati, unde radicalii alchil ai esterului fumaric pot fi identici sau
diferiți. Acești copolimeri au, în general, o eficacitate bună de depresare a punctului de
41 congelare și de filtrabilitate a motorinelor, sunt ușor de obținut și nu necesită materii prime
scumpe.

43 Este cunoscut un asemenea aditiv pentru motorine, ce are drept componentă activă un
copolimer de vinilacetat cu dialchilfumarat având circa 12 atomi de carbon în catenele alchil,
45 sau dialchilmaleat având circa 14 atomi de carbon în catenele alchil (**RO 11108**). Acest compus
prezintă dezavantajul unei eficacități relativ modeste asupra depresării punctului de congelare
47 și de filtrabilitate a motorinelor, chiar la doze de utilizare relativ ridicate (1500 ppm). De
asemenea, procedeul de obținere a copolimerului descris de brevetul de mai sus necesită timpi
49 de reacție lungi, și nu permite obținerea unui polimer cu structură controlată sub aspectul
distribuției radicalilor alchil de-a lungul lanțului copolimer.

RO 128511 B1

Se cunoaște, de asemenea, un biocombustibil obținut prin transesterificarea glicerol formalului (amestec de heterociclu 1,3-dioxolanic și heterociclu 1,3-dioxanic) direct cu trigliceride de origine vegetală sau animală, în cataliză acidă sau bazică (EP 2049623 B1). Biocombustibilul conform invenției conține minimum 85% compuși de mai sus. Nu sunt prezentate date referitoare la proprietățile de curgere sau filtrabilitate la temperaturi scăzute ale acestui biocombustibil.

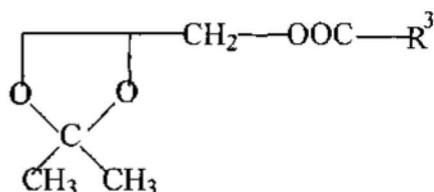
Problema tehnică pe care o rezolvă prezenta invenție este obținerea unei compoziții aditive pentru motorine, care să poată fi folosită drept aditivi de depresare (scădere) a punctului de congelare (PC) și a temperaturii limită de filtrabilitate (TLF) pentru motorine bază, cu eficacități ridicate chiar la doze foarte mici de utilizare, care să permită o scădere a punctului de congelare a motorinei sub -25°C , și a temperaturii limită de filtrabilitate sub -17°C , la doze de utilizare de circa 500 ppm.

Aditivul conform invenției înlătură dezavantajele menționate anterior prin aceea că este compus dintr-o soluție hidrocarbonată conținând:

a) 20...40% copolimer având 15...35% greutate acetat de vinil și 65...85% greutate dialchilfumarat mixt asimetric, cu structura moleculară $\text{R}^1\text{OOC CH:CH COOR}^2$,

unde R^1 = radical alchil inferior C_{1-12} , liniar, ramificat sau ciclic, iar R^2 = radical alchil superior liniar C_{14-22} , iar hidrocarbura utilizată până la 100% ca solvent poate fi constituită din alcani C_{6-18} , hidrocarburi aromate sau alchilaromate mononucleare C_{6-20} , sau amestecuri ale acestora;

b) 20...40% ester al unui acid alifatic $\text{C}_4\text{-C}_{22}$ cu (2,2-dimetil-[1,3]dioxolan-4-il)-metanol (Solketal acilat), având următoarea formulă generală:



unde R^3 este un radical alchil $\text{C}_4\text{-C}_{22}$ preponderent liniar.

Aditivul conform invenției prezintă următoarele avantaje:

- are o eficacitate foarte ridicată atât ca depresant al punctului de congelare, cât și ca depresant al temperaturii limită de filtrabilitate a motorinelor, chiar și la doze de utilizare de 400 ppm substanță activă;

- este total miscibil cu combustibilii tip motorină;

- prin conținutul de oxigen, îmbunătățește arderea motorinei, reducând emisiile de funingine;

- nu modifică deloc caracteristicile fizice ale motorinei aditivate impuse conform SR EN 590, acționând doar asupra comportamentului motorinei la temperaturi scăzute;

- necesită, pentru obținere, materii prime uzuale și relativ ieftine.

Se dau în continuare 12 exemple de realizare a invenției.

Exemplul 1

Etapa 1 - sinteza componentei polimerice

Într-un balon de sticlă de 1 l, prevăzut cu agitare, termometru, manta de încălzire și echipat cu condensator și dispozitiv Dean-Stark, se încarcă 98 g anhidridă maleică (1 mol). Se pornește încălzirea și, după topirea anhidridei maleice, se pornește agitarea și se dozează 100 g ciclohexanol (1 mol). Se menține temperatura de reacție în intervalul $80\text{...}85^{\circ}\text{C}$ timp de

RO 128511 B1

1 30 min. Se formează fumarat de ciclohexil, peste care se introduc sub agitare 280 g toluen,
242 g hexadecanol-1 [alcool cetilic] (1 mol) și 3 g acid sulfuric 98%. Se pornește încălzirea și,
3 la temperatura de 110°C, începe să distileze azeotrop apă-toluen. Se separă apa în dispozitivul
Dean-Stark, iar toluenul se recirculă. În decurs de 4 h se ridică progresiv temperatura, pe
5 măsură ce se separă apa de reacție. În final se colectează 18,2 g fracție apoasă. Masa de
reacție se tratează sub agitare, la temperatura de 125...130°C, cu 10 g carbonat de sodiu,
7 pentru neutralizarea acidității. Se filtrează reziduul solid. Rezultă 698 g soluție de hexadecil-
ciclohexil fumarat în toluen, având concentrație de 60% în greutate. Prin distilarea la vid a
9 toluenului, se obține hexadecil, ciclohexil fumarat cu indice de saponificare de
264...268 mg KOH/g și indice de aciditate de 1...2 mg KOH/g.

11 O parte din dialchifumaratul astfel obținut este supus etapei următoare, de copolimeri-
zare cu acetat de vinil. Pentru aceasta, într-un balon de sticlă de 500 ml, cu 3 gături, prevăzut
13 cu refrigerent ascendent și agitator mecanic, se introduc 25 g dialchil fumarat sub formă de
soluție în toluen, 20 g acetat de vinil și solvent toluen, astfel încât cantitatea totală de solvent
15 să fie 51 g. Amestecul de reacție se încălzește pe o baie de ulei la aproximativ 60...70°C, se
adaugă 0,2 g peroxid de benzoil și se ridică temperatura masei de reacție la 100°C. După 4 h,
17 amestecul se răcește la 60...70°C și se adaugă o nouă porție de peroxid de benzoil în greutate
de 0,2 g. Temperatura se ridică apoi din nou la 100°C, unde amestecul se menține încă 4 h.

19 *Etapa 2 - sinteza esterului de (2,2-dimetil-[1,3]dioxolan-4-il)-metil (solketal acilat)*

21 Sinteza esterului de solketal s-a realizat printr-un proces de transesterificare între
solketal (proveniență Sigma Aldrich, puritate 98%) și diverși esteri metilici ai acizilor C₄-C₂₂, în
cataliza de metoxid de potasiu preparat *in situ*, astfel:

23 Într-o instalație formată dintr-un balon cu 4 gături, prevăzut cu agitare acționată electric,
termometru, calotă încălzită electric, balon prevăzut cu condensator răcitor, răcit cu agent termic
25 de -20°C, termometru, balon colector pentru distilat și o pompă de vid protejată cu trapa de
răcire, se introduce 1 mol solketal. Se pornește agitarea și se introduce în balon hidroxid de
27 potasiu granule 85%, în proporție de 1,3% raportat la solketal, dizolvat în metanol. Se încălzește
masa de reacție până la 100°C, și se colectează prin distilare un condens metanolic. Spre
29 sfârșitul perioadei de încălzire se cuplează pompa de vid, pentru completa îndepărtare a
metanolului și a apei din sistem. Peste amestecul din balon se introduce oleat de metil p. a.
31 (proveniența Sigma Aldrich, puritate 96%), în raport stoechiometric față de solketal. Se
încălzește sub agitare masa de reacție, menținându-se în intervalul 120...140°C și sub vid, prin
33 cuplarea pompei de vid. După un timp de reacție variabil, în funcție de esterul utilizat, s-a
colectat distilatul metanolic, ce poate fi reutilizat în proces. Masa de reacție se răcește și se
35 îndepărtează catalizatorul prin filtrare. Produsul brut se purifică prin distilare la vid, utilizând
aceeași instalație. Se separă capul de distilare format în majoritate din reactanți, care se poate
37 reutiliza la șarjele ulterioare, contribuind la mărirea randamentului global de reacție. Se
colectează fracția conținând solketal esterul, iar la sfârșitul distilării rămâne în balon o cantitate
39 mică de reziduu. Puritatea produselor finale a fost determinată prin analiza GC-MS/MS,
obținându-se un oleat de (2,2-dimetil-[1,3]dioxolan-4-il)-metil (solketal ester) de puritate 98,3%.

41 *Etapa 3 - obținerea aditivului final*

43 Peste masa de reacție obținută la etapa 1 se adaugă, sub agitare continuă, 40 g oleat
de (2,2-dimetil-[1,3]dioxolan-4-il)-metil (compusul (1) în care R³ este alchil C₁₈ nesaturat) și se
45 menține sub agitare la temperaturi de circa 55...60°C, timp de 30...45 min, pentru o omoge-
nizare completă. La sfârșit, amestecul se răcește treptat, sub agitare continuă, la temperatura
camerei, și se adaugă 65 g toluen pentru o concentrație de 40% (masic) produs activ în solvent.
47 La transvazare produsul se filtrează pentru îndepărtarea eventualelor impurități.

Exemplele 2...5

Exemplele 2...5 s-au desfășurat în condiții asemănătoare cu cele de la exemplul 1, cu deosebirea că s-au folosit diferite cupluri de alcooli la faza de preparare a dialchilfumaratului, iar hidrocarburile utilizate ca solvent de reacție au fost diferite. De asemenea, la faza de sinteză a copolimerului s-au folosit diverși inițiatori radicalici de tip peroxidic, iar parametrii de reacție (timpul de reacție și temperatura de reacție) au variat între limite relativ strânse.

Solketal esterul s-a preparat conform procedurii de la exemplul 1, etapa 2, utilizând diverși esteri metilici ai acizilor C₄-C₂₂. Natura radicalului R³ și doza de utilizare a esterului (1) au fost modificate de la un exemplu la altul.

Condițiile concrete de realizare a exemplelor 2...5 sunt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

Nr. exemplu	Compoziție dialchilfumarat		Solvent hidrocarbonat	Copolimer	Ester de solketal (1) (SOLK)	
	R ¹	R ²			Raport masic VA/DAF(%)	Natură radical R ³
2	n-C ₄	n-C ₁₈	o, m, p-xilen	15/85	n-C ₁₂ saturat	40/60
3	2-etilhexil	amestec C ₁₆ -C ₁₈ (70/30% g)	parafină C ₁₂ -C ₁₆	20/80	n-C ₄ saturat	50/50
4	n-C ₁₂	n-C ₁₆	motorină	30/70	n-C ₂₂ nesaturat	60/40
5	n-C ₆	amestec C ₁₄ -C ₁₆ -C ₁₈ (4/48/48% g)	toluen	25/75	n-C ₁₈ nesaturat	60/40

VA = acetat de vinil

DAF = dialchilfumarat

SOLK = Ester de solketal (fig. 1)

Exemplul 6

Faza de sinteză a dialchilfumaratului s-a desfășurat în condiții similare celor de la exemplele 1...5, însă faza de sinteză a copolimerului s-a desfășurat în condiții diferite, în sensul că s-a folosit drept inițiator de polimerizare azoizobutironitrilul (AIBN), în diverse concentrații, iar durata de reacție a fost redusă la 2...2,5 h, și temperatura de reacție a fost mai mică.

Astfel, într-un balon de sticlă de 1 l, prevăzut cu agitare, termometru, manta de încălzire și echipat cu condensator și dispozitiv Dean-Stark, se încarcă 98 g anhidrida maleică (1 mol). Se pornește încălzirea și, după topirea anhidridei maleice, se pornește agitarea și se dozează 100 g ciclohexanol (1 mol). Se menține temperatura de reacție în intervalul 80...85°C, timp de 30 min. Se formează fumarat de ciclohexil, peste care se introduc sub agitare 280 g xilen, 242 g hexadecanol-1 [alcool cetilic] (1 mol) și 3 g acid sulfuric 98%. Se pornește încălzirea și, la temperatura de 115°C, începe să distile azeotropic apa și xilenul. Se separă apa în dispozitivul Dean-Stark, iar xilenul se recirculă. În decurs de 4 h se ridică progresiv temperatura, pe măsură ce se separă apa de reacție. În final se colectează 17,8 g fracție apoasă. Masa de reacție se tratează sub agitare la temperatura de 125...130°C cu 10 g carbonat de potasiu, pentru

RO 128511 B1

neutralizarea acidității. Se filtrează reziduul solid. Rezultă 702 g soluție de hexadecil, ciclohexil fumarat în xilen, având concentrație de 60% în greutate. Prin distilarea la vid a xilenului, se obține hexadecil, ciclohexil-fumarat cu indice de saponificare de 260...263 mg KOH/g și indice de aciditate de 1,5...2 mg KOH/g.

O parte din dialchilfumaratul astfel obținut a fost supus etapei următoare, de copolimerizare cu acetat de vinil. Pentru aceasta, într-un balon de sticlă de 250 ml, cu 3 găuri, prevăzut cu refrigerent ascendent și agitator mecanic, se introduc 32 g dialchil fumarat sub formă de soluție în xilen, 8 g acetat de vinil, 0,5 g inițiator azoizobutironitril și solvent xilen, astfel încât cantitatea totală de solvent să fie 40 g. Amestecul de reacție se încălzește apoi la 85...90°C pe o baie de ulei, sub agitare, timp de 2,5 h.

Peste masa de reacție astfel obținută se adaugă, sub agitare continuă, 50 g octoat de (2,2-dimetil-[1,3]dioxolan-4-il)-metil (compusul (1) în care R³ este alchil C₈ saturat) și se menține sub agitare 30 min, preparat conform procedurii de la exemplul 1, etapa 2, utilizând octoat de metil și solketal.

La final, amestecul se răcește, se filtrează și se utilizează ca atare, în calitate de aditiv pentru motorină, având o concentrație de circa 60% produs activ în solvent.

Exemplele 7...10

Exemplele 7...10 s-au desfășurat în condiții asemănătoare cu cele de la exemplul 6, cu deosebirea că s-au folosit diferite cupluri de alcooli la faza de preparare a dialchilfumaratului, iar hidrocarburile utilizate ca solvent de reacție au fost diferite. De asemenea, parametrii de reacție (timpul de reacție și temperatura de reacție) au variat între limite relativ strânse. Natura radicalului R³ și concentrația de utilizare a esterului (1) au fost modificate de la un exemplu la altul. Condițiile concrete de realizare a exemplelor 7...10 sunt prezentate în tabelul 2.

Tabelul 2

Nr. exemplu	Compoziție dialchilfumarat		Solvent hidrocarbonat	Copolimer	Ester de solketal (1) (SOLK)	
	R ¹	R ²			Raport masic VA/DAF (%)	Natură radical R ³
7	C ₁	n-C ₁₈	o, m, p-xilen	25/75	n-C ₁₂ saturat	40/60
8	2-etilhexil	amestec C ₁₆ -C ₁₈ (70/30% g)	fracție dietilbenzen	20/80	amestec n-C ₁₆ -C ₁₈	50/50
9	n-C ₁₂	n-C ₁₆	motorină	30/70	n-C ₂₂ nesaturat	60/40
10	n-C ₆	amestec C ₁₄ -C ₁₆ -C ₁₈ (4/48/48% g)	o, m, p-xilen	35/65	n-C ₁₈ nesaturat	60/40
11	n-C ₄	n-C ₄	o, m, p-xilen	25/75	i-C ₈ saturat	25/75
12	n-C ₁₈	n-C ₁₈	o, m, p-xilen	25/75	n-C ₄ saturat	30/70

VA = acetat de vinil

DAF = dialchilfumarat

SOLK = ester de solketal (fig. 1)

RO 128511 B1

Exemplele 11...12

În paralel au fost preparate două mostre de copolimer de acetat de vinil cu dialchilfumarati simetrici, utilizând același mod de lucru ca la exemplele 6...10, cu deosebirea că sinteza dialchilfumaratului s-a efectuat într-o singură etapă, utilizând 2 moli din același alcool la 1 mol de anhidridă maleică. Condițiile concrete de realizare a exemplelor 11...12 sunt prezentate tot în tabelul 2.

Eficacitatea aditivilor preparați în conformitate cu exemplele de mai sus a fost testată pe o motorină bază tip 1 (de iarnă), la o concentrație de aditivare de 500...1000 ppm substanță activă, referitor la capacitatea de reducere a punctului de congelare (PC) și a temperaturii limită de filtrabilitate (TLF) a motorinei respective. De asemenea, s-a urmărit influența aditivării asupra unor proprietăți fizice (densitate și viscozitate) ale motorinei aditate, pentru a corespunde prevederilor standardului SR EN 590, referitor la motorine (densitate la 15°C = 820...845 kg/m³, respectiv, viscozitate la 40°C = 2,0...4,5 mm²/s). Rezultatele sunt prezentate în tabelul 3.

Tabelul 3

Aditiv utilizat		Caracteristici motorină aditivată			
Tipul	Doză aditiv	PC	TLF	Densitate, cf. SREN ISO 3675	Viscozitate la 40°C, cf. EN ISO 3104
U.M.	(ppm s.a.)	°C	°C	Kg/m ³	mm ² /s
motorină bază tip I (iarna)	-	- 10	- 8	822	2,45
Cf. Ex. 1	500	- 29	- 20	828	2,66
Cf. Ex. 2	500	- 30	- 21	827	2,75
Cf. Ex. 3	500	- 31	- 19	823	2,49
Cf. Ex. 4	500	- 29	- 17	838	3,67
Cf. Ex. 5	500	- 31	- 20	832	3,45
Cf. Ex. 6	500	- 29	- 18	828	3,02
Cf. Ex. 7	500	- 27	- 18	828	3,15
Cf. Ex. 8	500	- 32	- 20	836	3,90
Cf. Ex. 12	500	- 26	- 17	837	4,04
Cf. Ex. 10	500	- 32	- 21	835	3,74
Cf. Ex. 11	500	- 15	- 11	826	2,89
Cf. Ex. 11	1000	- 17	- 12	834	3,87
Cf. Ex. 12	500	- 21	- 15	824	2,66
Cf. Ex. 12	1000	- 26	- 16	833	3,22

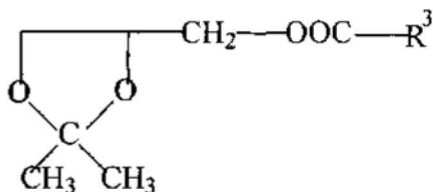
RO 128511 B1

Revendicări

1. Aditiv pentru motorină, pe bază de soluție de copolimeri, pentru reducerea punctului de curgere și a temperaturii limită de filtrabilitate, **caracterizat prin aceea că** este constituit din:

a) 20...40% copolimer având 15...35% greutate acetat de vinil și 65...85% greutate dialchilfumarat mixt asimetric, cu structura moleculară $R^1OOC\ CH:CH\ COOR^2$, unde R^1 = radical alchil inferior C_{1-12} , liniar, ramificat sau ciclic, iar R^2 = radical alchil superior liniar C_{14-22} ,

b) 20...40% Solketal acilat constând în ester al unui acid alifatic C_4-C_{22} cu (2,2-dimetil-[1,3]dioxolan-4-il)-metanol, având următoarea formulă generală:



c) până la 100% solvent ales dintre alcani C_{6-18} , hidrocarburi aromate sau alchilaromate mononucleare C_{6-20} , sau amestecuri ale acestora.

2. Aditiv conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** R^3 este un radical alchil C_4-C_{22} .

