

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: 82401335.3

(51) Int. Cl.³: **C 10 L 1/22**

(22) Date de dépôt: 16.07.82

(30) Priorité: 30.07.81 FR 8114870

(43) Date de publication de la demande:
09.02.83 Bulletin 83/6

(84) Etats contractants désignés:
BE DE GB IT LU NL SE

(71) Demandeur: INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE
4, Avenue de Bois-Préau
F-92502 Rueil-Malmaison(FR)

(71) Demandeur: ELF FRANCE Société Anonyme dite:
137, Rue de l'Université
F-75340 Paris Cedex 07(FR)

(72) Inventeur: Maldonado, Paul
20, rue Centrale
F-69360 Saint Symphorien d'Ozon(FR)

(72) Inventeur: Leger, Robert
rue Pierre Semard 5, résidence Cazardes
F-69520 Grigny(FR)

(72) Inventeur: Cohen, Choua
111, avenue Barthélémy Buyer
F-69005 Lyon(FR)

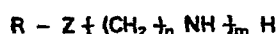
(72) Inventeur: Sillion, Bernard
13, rue des Erables
F-78150 Rocquencourt(FR)

(74) Mandataire: Congard, Roger-Paul
INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE 4, avenue de
Bois-Préau
F-92502 Rueil-Malmaison(FR)

(54) Additifs azotes utilisables comme agents d'abaissement du point de trouble des distillats moyens d'hydrocarbures et compositions de distillats moyens d'hydrocarbures renfermant lesdits additifs.

(57) On décrit des additifs utilisables notamment pour abaisser le point de trouble des distillats moyens, qui consistent en des produits de masse molaire de 300 à 10.000 résultant de la réaction d'au moins un composé à fonction amine primaire sur un composé dicarboxylique choisi parmi l'anhydride maléique, les anhydrides alkylmaléiques, les anhydrides alcénylsucciniques et les anhydrides polyalcénylsucciniques, les acides et les esters d'alcyle inférieur correspondants.

Le composé à fonction amine primaire peut répondre à la formule générale



où R est un radical alkyle, Z peut représenter -NH-, -NR'- (R' étant un radical alkyle), ou -O-; n est un nombre entier de 2 à 4; et m peut être zéro ou un nombre entier de 1 à 4; ou à la formule générale



où R⁵ est un radical alcoylène.

Ces additifs peuvent être ajoutés aux distillats moyens (en particulier aux gazoles) à des concentrations de 20 à 2.000 g/tonne.

ADDITIFS AZOTES UTILISABLES COMME AGENTS D'ABAISSEMENT DU POINT DE
TROUBLE DES DISTILLATS MOYENS D'HYDROCARBURES ET COMPOSITIONS DE
DISTILLATS MOYENS D'HYDROCARBURES RENFERMANT LESDITS ADDITIFS

L'invention concerne de nouveaux additifs azotés utilisables comme agents d'abaissement du point de trouble des distillats moyens d'hydrocarbures (fuel -oils, gazoles), ainsi que les compositions de distillats moyens renfermant les dits additifs.

5

Les distillats de pétrole concernés par l'invention consistent en des distillats moyens (fuel -oils, gazoles) dont l'intervalle de distillation (norme ASTM D 86-67) se situe entre 150°C et 450°C.

Les gazoles considérés plus particulièrement ont un intervalle de distillation allant d'une température initiale comprise entre 160°C et 190°C à une température finale comprise entre 350°C et 390°C.

10

Il existe sur le marché un grand nombre de produits préconisés pour améliorer la température limite de filtrabilité et le point d'écoulement des coupes pétrolières riches en paraffines, tels que par exemple :

15

- les polymères à base d'oléfines à longue chaîne,
 - les copolymères à base d'alpha-oléfines,
 - les copolymères éthylène-acétate de vinyle,
 - les N-acylaminoéthylesters de polymères contenant des acides,
- ou encore :
- des composés halocarbonés.

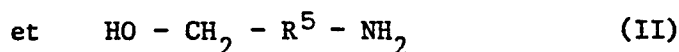
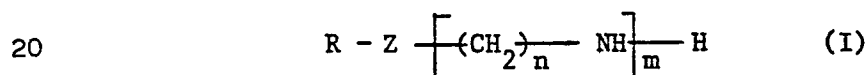
20

- Ces produits agissent sur les phénomènes cinétiques de cristallisation et modifient la taille des cristaux, permettant l'emploi de la suspension à une température plus basse sans colmatage des canalisations et des filtres. Les produits mentionnés ci-dessus ne modifient pas
- 5 la température à laquelle apparaissent les premiers cristaux de paraffine. En effet, il a été considéré jusqu'à présent que cette température était une donnée dépendant du poids moléculaire et de la formule des paraffines et de la nature du solvant.
- 10 L'abaissement du point de trouble des distillats moyens (notamment des gazoles) par un additif, présenterait un intérêt important pour les raffineurs, car il permettrait, sans modifier le schéma de distillation, de respecter les spécifications, qui évoluent actuellement dans le sens d'une plus grande sévérité.
- 15 On a maintenant découvert que certains composés chimiques, dont une définition est donnée plus loin, ont, lorsqu'ils sont ajoutés aux distillats moyens, la propriété de ne laisser apparaître les premiers cristaux de paraffines qu'à une température plus basse que celle à
- 20 laquelle ces cristaux apparaîtraient en l'absence de tels additifs. Cette propriété est d'autant plus inattendue qu'elle se conserve après plusieurs cycles de réchauffage et de refroidissement et se manifeste par un mécanisme qui n'est pas encore expliqué.
- 25 Cette classe de composés chimiques présente également un effet sur d'autres propriétés des distillats moyens (notamment des gazoles), en modifiant le comportement du milieu qui contient les paraffines précipitées.
- 30 Ainsi, les composés préconisés dans l'invention ont une action importante sur la température limite de filtrabilité et la température d'écoulement.
- 35 Lorsque les cristaux de paraffines dont la formation est provoquée par le refroidissement sont apparus, leur tendance naturelle est de

se rassembler par gravité dans la partie basse. Ce phénomène, généralement connu sous le terme de sédimentation, provoque le bouchage des canalisations et des filtres et est préjudiciable à la bonne utilisation des distillats moyens et notamment des gazoles. Les composés chimiques préconisés dans l'invention peuvent diminuer notablement la vitesse de sédimentation des paraffines formées par refroidissement des gazoles et autres distillats moyens.

Enfin, les produits préconisés pour leurs propriétés mentionnées ci-dessus confèrent en outre aux gazoles et distillats moyens auxquels ils sont ajoutés, des propriétés anti-corrosion sur les surfaces métalliques.

D'une manière générale, les additifs de l'invention peuvent être définis comme des produits de masse moléculaire moyenne d'environ 300 à 10 000, résultant de la condensation d'au moins un composé comprenant une fonction amine primaire répondant à l'une des formules générales suivantes (I) et (II) :



sur au moins un composé dicarboxylique qui sera défini plus loin.

Dans la formule (I), R représente en général un radical aliphatique saturé monovalent, comprenant de 1 à 30 atomes de carbone ; Z peut, suivant les cas, être un atome d'oxygène ou représenter un groupement divalent du type $-NR'$, R' pouvant être soit un atome d'hydrogène, soit un radical aliphatique monovalent ; n est un nombre entier de 2 à 4, et m peut avoir la valeur zéro ou être un nombre entier de 1 à 4.

Les composés de formule (I) ci-dessus peuvent consister en des amines primaires de formule R^1-NH_2 (dans ce cas, dans la formule (I), Z représente le groupement $-NH-$, et la valeur de m est zéro).

De préférence, le radical R^1 est linéaire et renferme de 12 à 30, et plus particulièrement de 16 à 25 atomes de carbone. Comme exemples spécifiques de ces amines, on peut citer : la dodécylamine, la tétradécylamine, l'hexadécylamine, l'octadécylamine, l'écicosylamine
 5 et la docosylamine. L'hexadécylamine et l'octadécylamine étant préférées.

Les composés de formule (I) peuvent encore consister en des polyamines dérivées d'amines aliphatiques saturées répondant à la formule :

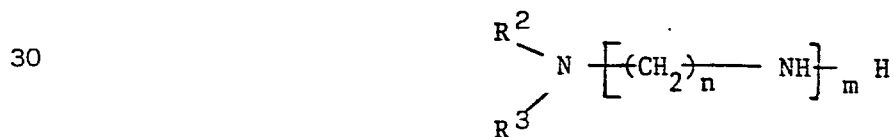


qui correspond à la formule générale (I) dans laquelle Z représente le groupement $-NH-$; m peut avoir une valeur de 1 à 4 et n une valeur de 2 à 4, de préférence 3.

15 De préférence, le radical R^1 est linéaire et renferme de 12 à 30 et plus particulièrement de 16 à 25 atomes de carbone.

Comme composés spécifiques, on peut citer : le N-dodécyl diamino-1,3 propane, le N-tétradécyl diamino-1,3 propane, le N-hexadécyl diamino-1,3 propane, le N-octadécyl diamino-1,3 propane, le
 20 N-écicosyl diamino-1,3 propane, le N-docosyl diamino-1,3 propane, la N-hexadécyldipropylène triamine, la N-octadécyl dipropylène triamine, la N-écicosyldipropylène triamine et la N-docosyldipropylène triamine. Le plus avantageusement, on utilise les N-docosyl-, N-écicosyl-, N-octadécyl-, N-hexadécyl- ou encore N-dodécyl-diamino 1,3 propane,
 25 ainsi que la N-hexadécyl- et la N-octadécyl- dipropylène - triamine.

Les composés de formule (I) peuvent également consister en des polyamines répondant à la formule :



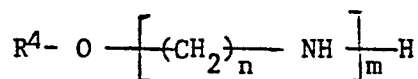
où R^2 et R^3 , identiques ou différents, sont chacun un radical alkyle ayant de 1 à 24 et de préférence de 8 à 22 atomes de carbone, R^2 et R^3 renfermant à eux deux de préférence de 16 à 32 atomes de carbone ; n a une valeur de 2 à 4 et m une valeur de 1 à 4.

5 Comme composés spécifiques, on peut citer le N, N-diéthyl-diamino-1,2 éthane, le N,N-diisopropyldiamino-1,2 éthane, le N,N-dibutyl-diamino-1,2 éthane, le N,N-diéthyl-diamino-1,4 butane, le N,N-diméthyl-diamino-1,3 propane, le N,N-diéthyl-diamino-1,3 propane, le N,N-dioctyl-diamino-1,3 propane, le N,N-didécyldiamino-1,3 propane, 10 le N,N didodécyl-diamino-1,3 propane, le N,N-ditétradécyl-diamino-1,3 propane, le N,N-dihexadécyldiamino-1,3 propane, le N,N-dioctadécyldiamino-1,3 propane, la N,N-didodécyldipropylènetriamine, la N,N-ditétradécyldipropylène triamine, la N,N-dihexadécyldipropylène triamine et la N,N-dioctadécyldipropylènetriamine.

15

Enfin les composés de formule (I) considérés dans l'invention peuvent consister en des éther-amines répondant plus particulièrement à la formule :

20



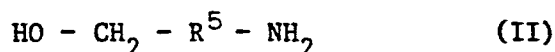
25

qui correspond à la formule générale (I) dans laquelle Z est un atome d'oxygène ; de préférence, le radical R^4 est linéaire et renferme de 12 à 24 atomes de carbone, m est un nombre entier de 1 à 4 et n est un nombre entier de 1 à 4, préférentiellement 2 ou 3.

30

Parmi les éther-amines, on peut citer comme composés spécifiques : la méthoxy-2 éthylamine, la méthoxy-3 propylamine, la méthoxy-4 butylamine, l'éthoxy-3 propylamine, l'octyloxy-3 propylamine, la 10 décyl oxy-3 propylamine, l'hexadécyl oxy-3 propylamine, l'écicosyloxy-3 propylamine, la docosyloxy-3 propylamine, le N-(octyloxy-3 propyl) diamino-1,3 propane, le N-(décyl oxy-3 propyl) diamino-1,3 propane, la (triméthyl-2,4,6 décyl) oxy-3 propylamine et le N-[(triméthyl-2,4,6 30 décyl) oxy-3 propyl] diamino-1,3 propane.

Le composé à fonction amine primaire mis en jeu dans la préparation des additifs de l'invention peut aussi consister en un aminoalcool de formule (II) :



5 où R^5 représente un radical aliphatique saturé divalent, linéaire ou ramifié, de préférence linéaire, renfermant de 1 à 18 et de préférence de 10 à 18 atomes de carbone.

Comme exemples spécifiques, on peut citer :

10 la monoéthanolamine, 1' amino-1 propanol-3, 1' amino-1 butanol-4, 1' amino-1 pentanol-5, 1' amino-1 hexanol-6, 1' amino-1 heptanol-7, 1' amino-1 octanol-8, 1' amino-1 décanol-10, 1' amino-1 undécanol-11, 1' amino-1 tridécanol-13, 1' amino-1 tétradécanol-14, 1' amino-1 hexadécanol-16, 1' amino-2 méthyl-2 propanol-1, 1' amino-2 butanol-1
15 et 1' amino-2 pentanol-1.

Il doit être entendu que, sans sortir du cadre de l'invention, il est possible de mettre en jeu un ou plusieurs composés répondant à la formule (I) et/ou un ou plusieurs composés répondant à la
20 formule (II).

Les composés dicarboxyliques sur lesquels on effectue la condensation d'un composé de formule (I) ou d'un composé de formule (II) tels que décrits précédemment, sont plus particulièrement choisis parmi les anhydrides d'acides α, β -dicarboxyliques
25 aliphatiques et de préférence insaturés, tels que par exemple l'anhydride maléique, les anhydrides alkylmaléiques, par exemple l'anhydride méthylmaléique (ou citraconique) ou encore parmi les anhydrides alcényl-succiniques, par exemple ceux obtenus
30 par action d'au moins une oléfine- α de préférence linéaire (ayant par exemple de 10 à 30 atomes de carbone) sur l'anhydride maléique. On peut mentionner plus spécifiquement l'anhydride n-octadécényl succinique ou l'anhydride dodécényl-succinique. Il est possible, bien entendu, d'utiliser des mélanges de deux (ou plus) de ces
35 composés.

On peut également, dans le cadre de l'invention, utiliser des anhydrides polyalcényl-succiniques, comme par exemple des anhydrides polyisobuténylsucciniques, dont la masse moléculaire est comprise entre 500 et 2000 et, préférentiellement, entre 1000 et 1700. La
5 préparation de ce type d'anhydride est bien connue de l'art antérieur.

Au lieu des anhydrides mentionnés ci-dessus, il est possible d'utiliser les acides dicarboxyliques correspondants, ainsi que les diesters d'alkyle légers de ceux-ci (tels que, par exemple, les esters de méthyle, éthyle, propyle et butyle).
10

Les composés à fonction amine primaire de formules (I) et (II) sont habituellement utilisés à raison de 1,02 à 1,2 mole, de préférence de 1,05 à 1,1 mole, par mole de composé dicarboxylique.
15 On peut également mettre en jeu un léger défaut de composé à fonction amine primaire (I) ou (II), jusqu'à 0,9 mole par mole de composé dicarboxylique. La proportion est donc, en général, de 0,9 à 1,2 mole/mole.

20 La condensation des composés de formule (I) et/ou (II), sur les composés dicarboxyliques (par exemple acides dicarboxyliques, esters, ou de préférence anhydrides) peut être faite sans solvant, mais de préférence on utilisera un solvant consistant
25 plus particulièrement en un hydrocarbure aromatique ou naphthéno-aromatique de point d'ébullition compris entre 70° et 250°C par exemple : le toluène, les xylènes, le diisopropylbenzène ou bien encore une coupe pétrolière ayant l'intervalle de distillation approprié.

30 Pour préparer les compositions d'additifs considérées dans l'invention, on peut dans la pratique procéder de la manière suivante : Dans un réacteur contenant le composé dicarboxylique, et en maintenant la température entre 30°C et 80°C, on introduit

peu à peu le composé de formule (I) et/ou (II). On élève ensuite la température à 120° C - 200° C en éliminant les produits volatils formés (eau ou alcools), soit par entraînement avec un courant de gaz inerte, soit par distillation azéotropique avec le solvant
5 choisi ; la concentration en matière sèche est par exemple de 40 à 70 %, le plus souvent voisine de 60 %.

La durée de réaction, après addition des réactifs, est comprise par exemple entre 1 et 8 heures et de préférence entre 3 et 6 heures.

10 Les additifs considérés dans l'invention sont particulièrement intéressants pour améliorer le point de trouble des distillats moyens du pétrole (notamment des gazoles) c'est-à-dire pour diminuer la température d'apparition des premiers cristaux de n-paraffines contenues
15 dans ceux-ci.

Bien que le mécanisme d'action de ces additifs sur la température d'apparition des cristaux de paraffines dans les distillats moyens n'ait pas encore été clairement élucidé, on observe une nette amélioration du point de trouble des distillats moyens traités par ces
20 additifs, lorsqu'ils sont ajoutés à des concentrations allant par exemple de 20 à 2 000 g par tonne de distillat moyen. Les concentrations préférées vont de 100 à 2000 g/t. L'abaissement du point de trouble peut aller par exemple jusqu'à 5° C, quelquefois davantage.

25 De plus, il est remarquable de constater que les additifs considérés dans l'invention qui sont efficaces sur l'amélioration du point de trouble des distillats moyens ont d'autre part la propriété d'inhiber la sédimentation des n-paraffines dans les distillats moyens
30 au repos, d'améliorer la température limite de filtrabilité et la température d'écoulement et d'inhiber la corrosion des surfaces métalliques en contact avec ces distillats.

Ainsi, dans la gamme de concentration de l'additif, de 20 g à
35 2 000 g par tonne, il est possible d'observer un abaissement de la température de filtrabilité pouvant aller par exemple jusqu'à 12° C,

un abaissement du point d'écoulement pouvant aller jusqu'à 20° C, une diminution de la proportion de paraffines sédimentées et un effet anticorrosion net observé en particulier sur les métaux ferreux.

- 5 Pour formuler les compositions de distillats moyens de l'invention, il est possible d'ajouter les additifs directement au distillat moyen par une simple opération de mélange.
- Il est cependant souvent avantageux de les introduire sous la forme de "solutions mères" préparées au préalable dans les solvants déjà
10 mentionnés plus haut.

Les "solutions mères" peuvent contenir par exemple de 20 à 60 % en poids d'additifs.

- 15 Les exemples suivants illustrent l'invention et ne doivent en aucune manière être considérés comme limitatifs.

Exemple 1

- On introduit dans un réacteur de 20 l muni d'une bonne agitation
20 2.700 g d'une polyamine commerciale (contenant un mélange, environ 27 % de palmityl 1,3 propane-diamine et 70 % de stéaryl 1,3 propane-diamine ayant un équivalent de 370 g pour une amine primaire) et 2.700 g de xylène, on dissout l'amine à 50°C et on refroidit ensuite à 30°C, on rajoute une solution de 699 g d'anhydride maléique
25 dissout dans 1.050 g de xylène en maintenant la température intérieure à 40°C ; l'addition dure une heure, on chauffe ensuite pendant 3 h à reflux de xylène, la température intérieure est de 144°C, on élimine par distillation 157 g d'eau correspondant à 128 g d'eau de réaction^{et} 29 g d'eau contenue dans l'amine ; à la fin de la réaction
30 on distille 500 g de xylène pour obtenir une solution à 50 % en poids de l'additif I dans le xylène.

L'additif I a été analysé après évaporation du solvant. Sa masse moléculaire en nombre, mesurée par tonométrie, est de 1800. Le spectre infra-rouge en couche mince montre l'existence de bandes imides à 1700 et 1780 cm^{-1} , amide secondaire à 1635 et 1560 cm^{-1} et amine secondaire à 3300 cm^{-1} .

Les additifs II à VII présentent les mêmes bandes que l'additif I. Leurs masses moléculaires sont comprises entre 1500 et 3000.

On teste l'activité de cet additif I dans deux coupes de gazole d'origine Aramco dont les caractéristiques sont indiquées au tableau I ci-après.

TABLEAU I

	Distillation ASTM		% distillé à 350°C	Masse volumique à 15°C en (Kg/l)
	Pi.°C	Pf.°C		
GAZOLE N° 1	181	382	89	0.846
GAZOLE N° 2	186	385	87	0.847

L'effet de l'additif I sur l'abaissement du point de trouble de chacune des deux coupes de gazole, en fonction de la concentration en additif, déterminé suivant la méthode NF T 60 105, est montré au tableau II ci-après.

TABLEAU II

CONCENTRATION EN ADDITIF (% poids)	POINT DE TROUBLE (°C) GAZOLE N° 1	POINT DE TROUBLE °C GAZOLE N° 2
0	+ 2	+ 6
0,01	+ 1	+ 5
0,05	0	+ 4
0,1	- 1	+ 2
0,15	- 1	+ 2
0,2	- 2	+ 1

Exemple 2

Dans cet exemple, on utilise à 0,1 % en poids dans les deux coupes de gazole utilisées dans l'exemple 1, des additifs qui diffèrent principalement par la nature de l'amine de départ, la méthode de
5 préparation étant la même que dans l'exemple 1.

Additif I : produit utilisé dans l'exemple 1

Additif II : produit de la condensation sur l'anhydride maléique de la N-stéaryl-dipropylène triamine ;

Additif III : produit de la condensation sur l'anhydride maléique
10 de la stéaryl-amine.

Les résultats sont indiqués au tableau III ci-après.

TABLEAU III

15	POINT DE TROUBLE (°C)	GAZOLE N° 1	GAZOLE N° 2
	Sans additif	+ 2	+ 6
	+ 0,1 % additif I	- 1	+ 2
	+ 0,1 % additif II	0	+ 3
20	+ 0,1 % additif III	+ 1	+ 5

On constate que l'effet d'abaissement du point de trouble est le plus important dans le cas de l'additif I, dans lequel l'amine de départ est un mélange de deux N-alkyl 1,3 propane diamines.

25 Exemple 3

Dans cet exemple, on utilise à raison de 0,1 % en poids dans les deux mêmes gazoles que précédemment, des additifs qui diffèrent essentiellement par la longueur de la chaîne alkyle de l'amine de départ :

30

Ainsi on utilise :

Additif I : produit utilisé dans l'exemple 1

Additif IV : produit de la condensation sur l'anhydride maléique
de la N-béhényl 1,3 propane diamine (béhényl = C₂₂)

5 Additif V : produit de la condensation sur l'anhydride maléique
de la N-lauryl,3 propane diamine (lauryl = C₁₂)

Les résultats des déterminations du point de trouble sont indiqués
au tableau IV ci-après.

10

TABLEAU IV

POINT DE TROUBLE (°C)	GAZOLE N° 1	GAZOLE N° 2
Sans additif	+ 2	+ 6
+ 0,1 % additif I	- 1	+ 2
15 + 0,1 % additif IV	- 1	+ 2
+ 0,1 % additif V	+ 1	+ 5

que

On remarque l'additif dérivant d'une diamine à chaîne alkyle de 12
atomes de carbone est nettement moins efficace que ceux qui dérivent
de diamine à chaîne alkyle plus longue:18 ou 22 atomes de carbone.

20

Exemple 4

Dans cet exemple, on utilise, à raison de 0,1 % en poids dans les
deux mêmes gazoles que précédemment, des additifs qui diffèrent
entre eux essentiellement par la nature du composé dicarboxylique
25 de départ.

Ainsi on utilise :

- Additif I : produit utilisé dans l'exemple 1, dérivant de l'anhydride maléique
- Additif VI : produit de la condensation de la N-stéaryl 1,3 propane diamine sur l'anhydride méthylmaléique (citraconique)
- Additif VII : produit de la condensation de la N-stéaryl 1,3 propane diamine sur l'anhydride n-octalécenyl succinique.

Les points de trouble déterminés sont indiqués au tableau V ci-après :

TABLEAU V

POINT DE TROUBLE (°C)	GAZOLE N° 1	GAZOLE N° 2
Sans additif	+ 2	+ 6
+ 0,1 % additif I	- 1	+ 2
+ 0,1 % additif VI	0	+ 3
+ 0,1 % additif VII	0	+ 3

Exemple 5

- Dans cet exemple, on a testé l'action inhibitrice d'un additif, selon l'invention, sur la sédimentation des n-paraffines cristallisant dans une coupe de gazole maintenue au repos à basse température.

L'additif utilisé est l'additif I déjà utilisé précédemment.

- Deux éprouvettes de 100 cm³ sont remplies d'une coupe gazole caractérisée par l'intervalle de distillation PI = 186°C, PF = 385°C - (gazole n° 2 déjà utilisé précédemment).

Dans la première éprouvette, on n'introduit pas d'additif.

Dans la deuxième éprouvette, on introduit 0,1 % en poids de l'additif I.

Les deux éprouvettes sont bouchées hermétiquement, puis laissées au repos en chambre froide à -10°C pendant une semaine.

Au bout d'une semaine, le degré de sédimentation des paraffines ayant précipité, exprimé par le volume de la phase supérieure limpide,

5 est noté dans le tableau suivant :

TABLEAU VI

	EPROUVETTE N° 1 GAZOLE NON ADDITIVE	EPROUVETTE N° 2 GAZOLE + ADDITIF I
10	50 % vol	15 % vol

Toutes les paraffines précipitées se retrouvent donc dans 50 % du volume dans le gazole non additivé, ce qui rend la partie inférieure plus difficile à utiliser par colmatage des pompes, filtres et canalisations.

15 Pour le gazole additivé, il n'y a que 15 % de phase supérieure limpide. Les paraffines sont dans 85 % du volume total. Elles sont mieux dispersées et plus faciles à véhiculer.

Exemple 6

20

Dans cet exemple, on teste l'effet d'un additif selon l'invention sur la température limite de filtrabilité (TLF) des deux coupes de gazole déjà décrites précédemment.

25

Les TLF sont déterminées suivant la norme NF M 07 - 042

TABLEAU VII

CONCENTRATION EN ADDITIF I (% poids)	TLF GAZOLE N° 1	TLF GAZOLE N° 2
0	0°C	+ 3°C
0,15	- 8°C	- 5°C
0,20	- 9°C	- 9°C

Exemple 7

10 Dans cet exemple, on teste l'effet anti-corrosion de l'additif I de l'exemple 1.

Le produit I a été utilisé dans les deux gazoles n° 1 et n° 2 déjà décrits précédemment, à la concentration de 0,01 % en poids.

15

Le test de corrosion consiste à étudier la corrosion par de l'eau de mer synthétique, d'éprouvettes cylindriques en acier ou en fer poli selon la norme ASTM D 665 modifiée de la façon suivante :

La température est de 32,2°C et la durée : 20 heures

20 Les deux gazoles n° 1 et n° 2 non additivés donnent des éprouvettes rouillées à 100 % de leur surface et les deux gazoles contenant 0,01 % en poids d'additif donnent des éprouvettes intactes à 0 % de rouille.

Exemple 8

25 Dans cet exemple on teste l'effet de l'additif I selon l'invention sur le point d'écoulement de coupes gazoles. Les points d'écoulement sont déterminés suivant la norme française NFT 60105 ; l'additif est essayé à 0,1 % en poids. Les résultats sont indiqués au tableau VIII ci-après.

TABLEAU VIII

GAZOLE	DISTILLATION ASTM		%distillé à 350°	masse volumique kg/l à 15°C	POINT D'ECOULEMENT	
	P _i °C	P _f °C			sans additif	avec additif
n° 1	181	382	89	0,846	- 6°C	- 9°C
n° 2	186	385	87	0,847	- 3°C	- 9°C
n° 3	201	366	93	0,833	- 3°C	-15°C
n° 4	186	386	89	0,833	- 3°C	- 21°C

Exemple 9

10 Dans un réacteur de 3 l, muni d'un système de séparation d'eau de
Dean et Stark et d'une bonne agitation, on introduit une solution
constituée par 294 g (3 moles) d'anhydride maléique dissous dans
500 g de xylène. En maintenant la température de cette solution entre
30 et 40° C, on y ajoute, en 1,5 h, une solution obtenue à partir
15 de 1230 g (3 moles) de N,N-didodécyldiamino 1,3 propane et de 1000 g
de xylène. L'ensemble est porté pendant 3 heures au reflux du xylène,
temps pendant lequel on recueille 55 g d'eau évacués hors du milieu
réactionnel. Le produit de la réaction constitue l'additif VIII qui
se trouve en solution dans le xylène à une concentration très voisine
20 de 50 % en poids.

Exemple 10

En suivant un mode opératoire identique à celui de l'exemple 9, on
procède à la condensation de 532 g (2 moles) d'anhydride dodécénylsuc-
25 cinique sur 820 g (2 moles) de N,N-didodécyldiamino-1,3 propane.
Le produit de la condensation constitue l'additif IX, dont la concen-
tration dans le xylène est ajustée pour obtenir une valeur de 50 %
en poids.

Exemple 11

Dans cet exemple, on utilise un anhydride polyisobutényl-succinique de masse voisine de 1200, présentant 0,90 fonction anhydride pour 1000 g. En suivant le mode opératoire de l'exemple 9, on condense

5 1200 g (1 mole) de cet anhydride polyisobutényl-succinique sur un mélange de produits constitué par 289 g (0,5 mole) de N,N-diocetadécylldiamino-1,3 propane et 40,8 g (0,4 mole) de N,N-diméthylldiamino-1,3 propane en solution dans du xylène. Le produit

10 de la réaction constitue l'additif X, sa concentration pondérale dans le xylène est ajustée à 50 % en poids.

On a testé l'effet des additifs VIII, IX et X ainsi obtenus sur le point de trouble (déterminé selon la norme NF T 60-105), la température limite de filtrabilité (déterminée selon la norme NF M 07-

15 042) et le point d'écoulement (déterminé selon la norme NF T 60-105) des deux gazoles n° 1 et n° 2, la concentration des additifs étant, dans chaque cas, de 0,1 % en poids.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau IX ci-après

20

TABEAU IX

25

Additifs	Point de trouble (°C)		T.L.F. (°C)		Point d'écoulement (°C)	
	G ₁	G ₂	G ₁	G ₂	G ₁	G ₂
0,1% VIII	- 1	+ 3	- 4	0	- 9	- 9
0,1% IX	- 2	+ 2	- 5	- 3	- 12	- 9
0,1% X	- 3	+ 1	- 7	- 5	- 12	- 9
sans	+ 2	+ 6	0	+ 3	- 6	- 3

EXEMPLE 12

On introduit dans un réacteur de 3 l muni d'une bonne agitation 294 g (3 moles) d'anhydride maléique dissout dans 500 g de xylène et on refroidit à 30°C. On rajoute une solution de 797 g (3,1 moles) de (triméthyl-2,4,6 décyl)oxy-3 propylamine, dans 324 g de xylène, en maintenant la température inférieure à 40°C. L'addition dure une heure, on chauffe ensuite pendant 3 heures à reflux du xylène. La température intérieure est de 144°C. On élimine par distillation 67 g d'eau correspondant à 54 g d'eau de réaction et 13 g d'eau contenue dans l'amine ; à la fin de la réaction, on dilue par 200 g de xylène pour obtenir une solution à 50% en poids de l'additif XI dans le xylène.

L'additif XI a été analysé après évaporation du solvant. Sa masse moléculaire en nombre, mesurée par tonométrie, est de 500. Le spectre infra-rouge en couche mince montre l'existence de bandes imides à 1700 et 1780 cm^{-1} , amide secondaire à 1635 et 1560 cm^{-1} et éther à 1100 cm^{-1} .

Les additifs XII à XVI, dont la préparation est donnée dans les exemples suivants, présentent les mêmes bandes d'absorption infra-rouge que celles de l'additif XI, leurs masses moléculaires sont comprises entre 600 et 3000.

EXEMPLES 13 et 14

Dans ces exemples, on utilise le même mode de préparation que celui décrit dans l'exemple 12, en conservant des rapports molaires similaires, mais en utilisant des composés aminés différents.

EXEMPLE 13

L'additif XII est obtenu par condensation de l'anhydride maléique sur le N- [(triméthyl-2,4-6, décyl)oxy-3] propyl diamino-1,3 propane.

EXEMPLE 14

Le produit de condensation, sur l'anhydride maléique d'un mélange renfermant en moles, 55 % d'éthanolamine et 45% d'une coupe commerciale de N-alkyl propylènediamines, dont les chaînes alkyles consistent en

environ 27% de chaîne en C₁₆ et 72% de chaîne en C₁₈ (masse moléculaire équivalente : 370 pour une fonction amine primaire) conduit à l'additif XIII.

5

EXEMPLES 15 à 17

Ces exemples sont conduits suivant le mode opératoire décrit dans l'exemple 12, en maintenant des rapports molaires entre les réactifs identiques à celui donné dans l'exemple 12.

10

EXEMPLE 15

On procède à la condensation de la (triméthyl-2,4-6 décyl)oxy-3 propylamine sur un anhydride polyisobutényl-succinique de masse environ 1000, présentant 0,675 fonction anhydre pour 1000 g, ce qui fournit l'additif XIV.

15

EXEMPLE 16

La (triméthyl-2,4-6 décyl)oxy-3 propylamine est condensée sur l'anhydride alcényl succinique obtenu par réaction, en quantités équimoléculaires, d'anhydride maléique sur une coupe d'oléfines- α linéaires, renfermant approximativement 49% d'oléfine en C₂₀, 42% en C₂₂ et 9% en C₂₄. Le résultat de cette condensation fournit l'additif XV.

20

EXEMPLE 17

25

On condense sur l'anhydride alcénylsuccinique utilisé dans l'exemple 16, de l'éthanolamine, en utilisant un rapport molaire de 1/1 entre l'éthanolamine et la teneur en anhydride de l'anhydride alcénylsuccinique utilisé. On obtient ainsi l'additif XVI.

30

Dans les exemples qui précèdent, les additifs sont obtenus en solution dans le xylène dont on ajuste la quantité de façon à obtenir des solutions d'additifs à 50% en poids dans le xylène.

On teste l'activité de ces compositions d'additifs en les incorporant à raison de 0,1 % en poids d'additif par rapport au gazole, aux deux coupes de gazoles d'origine ARAMCO, désignées par G₁ et G₂, dont les caractéristiques ont été indiquées plus haut.

5

Pour chacune des compositions ainsi formées, trois déterminations ont été effectuées :

- le point de trouble suivant la méthode NF T 60-105
- la température limite de filtrabilité (TLF) par la méthode NF M 07-042
- le point d'écoulement par la méthode NF T 60-105.

Les résultats de ces déterminations sont rassemblées dans le tableau X ci-après :

15

TABLEAU X

20

25

ADDITIFS	Point de trouble (°C)		TLF (°C)		Point d'écoulement (°C)	
	G ₁	G ₂	G ₁	G ₂	G ₁	G ₂
sans	+2	+6	0	+3	-6	-3
0,1 % XI	-1	+3	-6	-2	-9	-6
0,1% XII	-1	+3	-3	0	-12	-9
0,1% XIII	-2	+3	-7	-5	-12	-9
0,1% XIV	-1	+3	-3	0	-9	-9
0,1% XV	-3	+2	-8	-4	-24	-21
0,1% XVI	-2	+2	-8	-5	-21	-18

EXEMPLE 18

Dans cet exemple, on a testé l'action inhibitrice d'un additif selon l'invention, sur la sédimentation des n-paraffines cristallisant dans une coupe de gazole maintenue au repos à basse température.

30

Deux éprouvettes de 100 cm³ sont remplies d'une coupe gazole caractérisée par l'intervalle de distillation PI = 186°C, PF = 385°C (gazole G₂ déjà utilisé précédemment).

5 Dans la première éprouvette, on n'introduit pas d'additif.

Dans la deuxième éprouvette, on introduit 0,1 % en poids de l'additif XI. Les deux éprouvettes sont bouchées hermétiquement puis laissées au repos en chambre froide à -10°C pendant une
10 semaine.

Au bout d'une semaine, le degré de sédimentation des paraffines ayant précipité, exprimé par le volume de la phase supérieure limpide, est noté dans le tableau suivant :

15

TABLEAU XI

EPROUVETTE N° 1 GAZOLE NON ADDITIVE	EPROUVETTE N° 2 GAZOLE + ADDITIF XI
50% vol.	15% vol.

20

Toutes les paraffines précipitées se retrouvent donc dans 50% du volume dans le gazole non additivé, ce qui rend la partie inférieure plus difficile à utiliser par colmatage des pompes, filtres et canalisations.

25 Pour le gazole additivé, il n'y a que 15% de phase supérieure limpide. Les paraffines sont dans 85% du volume total. Elles sont mieux dispersées et plus faciles à véhiculer.

EXEMPLE 19

30 Dans cet exemple, on teste l'effet anti-corrosion de l'additif XI de l'exemple 12.

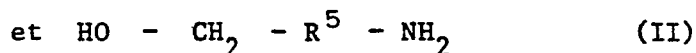
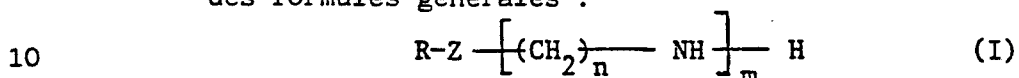
Le produit XI a été utilisé dans les deux gazoles G₁ et G₂ déjà décrits précédemment à la concentration de 0,01 % en poids.

Le test de corrosion consiste à étudier la corrosion par l'eau de mer synthétique, d'éprouvettes cylindriques en acier ou en fer poli, selon la norme ASTM D 665 modifiée de la façon suivante : la température est de 32,2°C et la durée de 20 heures.

Les deux gazoles G₁ et G₂ non additivés donnent des éprouvettes rouillées à 100% de leur surface et les deux gazoles contenant 0,01 % en poids d'additif donnent des éprouvettes intactes à 0% de rouille.

REVENDECATIONS

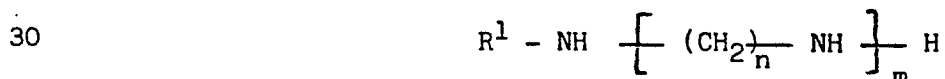
1. - Additif utilisable notamment pour abaisser le point de trouble de distillats moyens, caractérisé en ce qu'il présente une masse moléculaire de 300 à 10.000 et résulte de la réaction sur au moins un composé dicarboxylique aliphatique choisi parmi les anhydrides maléiques et alkylmaléiques, les anhydrides alcénylsucciniques et polyalcénylsucciniques, les acides dicarboxyliques et les diesters d'alkyles légers correspondants, d'au moins un composé à fonction amine primaire répondant à l'une des formules générales :



où R représente un radical aliphatique saturé monovalent de 1 à 30 atomes de carbone, Z est choisi parmi les groupements - NR' - dans lesquels R' représente un atome d'hydrogène ou un radical aliphatique saturé monovalent de 1 à 30 atomes de carbone, et l'atome d'oxygène - O -, n est un nombre entier de 2 à 4, m est zéro ou un nombre entier de 1 à 4 ; et R⁵ représente un radical aliphatique saturé divalent de 1 à 18 atomes de carbone.

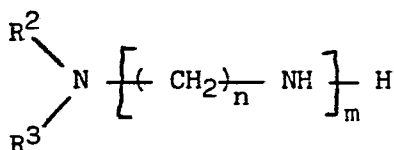
2. - Additif selon la revendication 1, caractérisé en ce que le composé à fonction amine primaire (I) consiste en au moins une mono-amine de formule R¹ NH₂ où R¹ représente un radical alkyle linéaire de 12 à 30 atomes de carbone.

3. - Additif selon la revendication 1, caractérisé en ce que le composé à fonction amine primaire (I) consiste en au moins une polyamine de formule



où R^1 représente un radical alkyle linéaire de 12 à 30 atomes de carbone, n est un nombre entier de 2 à 4 et m un nombre entier de 1 à 4.

- 5 4. - Additif selon la revendication 1, caractérisé en ce que le composé à fonction amine primaire (I) consiste en au moins une polyamine de formule

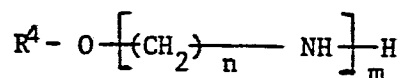


10

où R^2 et R^3 représentent chacun un radical alkyle linéaire de 8 à 24 atomes de carbone, R^2 et R^3 renfermant ensemble de 16 à 32 atomes de carbone, n est un nombre entier de 2 à 4 et m un nombre entier de 1 à 4.

15

5. - Additif selon la revendication 1, caractérisé en ce que le composé à fonction amine primaire (I) consiste en au moins une éther-amine de formule :

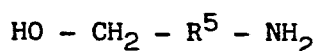


20

où R^4 représente un radical alkyle linéaire de 12 à 24 atomes de carbone, n est un nombre entier de 2 à 4 et m un nombre entier de 1 à 4.

25

6. - Additif selon la revendication 1, caractérisé en ce que le composé à fonction amine primaire (II) consiste en au moins un amino-alcool de formule :



30

où R^5 représente un radical alkylène linéaire de 10 à 18 atomes de carbone.

7. - Additif selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que ledit composé dicarboxylique aliphatique est choisi parmi l'anhydride maléique, l'anhydride méthylmaléique, les anhydrides n-octadécényl- et dodécényl-succiniques et les anhydrides polyisobuténylsucciniques de masse moléculaire de 500 à 2000.

8. - Additif selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la réaction mise en oeuvre pour sa préparation comprend le mélange, à une température de 30 à 80° C, dudit composé dicarboxylique avec ledit composé de formule (I) ou (II) en proportions sensiblement équimolaires, et le chauffage du mélange résultant à une température de 120 à 200° C pendant une durée de 1 à 8 heures.

9. - Composition de distillat moyen, caractérisée en ce qu'elle comprend une proportion majeure de distillat moyen ayant un intervalle de distillation entre 150 et 450° C, et une proportion mineure, suffisante pour en abaisser le point de trouble d'au moins un additif selon l'une des revendications 1 à 8.

10. - Composition de distillat moyen selon la revendication 9, caractérisée en ce que ledit distillat moyen consiste en une coupe de gazole ayant un intervalle de distillation allant d'une température initiale de 160 à 190° C à une température finale de 350 à 390° C.

11. - Composition de distillat moyen selon l'une des revendications 9 et 10, caractérisée en ce que la proportion dudit additif est de 20 à 2000 g/tonne.

12. - Composition de distillat moyen selon la revendication 11, caractérisée en ce que la proportion dudit additif est d'environ 100 g/tonne.