

A2

**DEMANDE  
DE CERTIFICAT D'ADDITION**

②

**N° 81 06911**

Se référant : au brevet d'invention n° 79 06783 du 16 mars 1979.

---

⑤④ Complexes organo-solubles à haute teneur en fer utilisables comme adjuvants de combustion dans les combustibles liquides.

⑤① Classification internationale (Int. Cl. <sup>3</sup>). C 07 C 143/02; C 08 F 8/36, 10/00, 36/04;  
C 10 L 1/24, 10/02.

②② Date de dépôt..... 3 avril 1981.

③③ ③② ③① Priorité revendiquée :

④① Date de la mise à la disposition du  
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 40 du 8-10-1982.

---

⑦① Déposant : INSTITUT FRANÇAIS DU PETROLE, résidant en France.

⑦② Invention de : Maurice Born, Lucienne Briquet et Gabriel de Gaudemaris.

⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④ Mandataire :

---

Certificat(s) d'addition antérieur(s) : 1<sup>er</sup>, n° 80 04410.

La présente addition concerne des complexes organo-solubles du fer, leur préparation et leur utilisation comme additifs améliorant la combustion des combustibles liquides.

5 Dans le brevet principal, on a décrit des complexes organo-solubles du fer utilisables notamment comme additifs d'amélioration de la combustion des combustibles liquides et consistant d'une manière générale en des complexes organo-solubles formés entre au moins un  
10 acide sulfonique et du fer et dans lesquels le rapport entre le nombre d'équivalents-gramme d'acide sulfonique et le nombre d'atomes-gramme de fer a une valeur qui va le plus souvent d'environ 1/6 à environ 1/10, mais qui peut être aussi faible qu'environ 1/12.

15 La préparation de ces complexes organo-solubles du fer est réalisée dans le brevet principal par un procédé dans lequel on a fait réagir un acide sulfonique avec de l'hydroxyde ferrique (fraîchement préparé séparément, on prépare in situ, par réaction d'une base sur un sel ferrique), la réaction étant effectuée en présence d'un système solvant à deux constituants, comprenant :

- 20 a) au moins un composé liquide choisi parmi les hydrocarbures aromatiques légers et les hydrocarbures aliphatiques halogénés légers (ayant par exemple un point d'ébullition de 80 à 230°C) ; et  
b) au moins un mono-alcool aliphatique saturé inférieur (ayant par exemple un point d'ébullition de 65 à 85°C).

25 Le mélange réactionnel constitué comme indiqué ci-dessus est ensuite chauffé (en général au reflux du constituant le plus volatil) jusqu'à fluidification du milieu. Puis on sépare une phase aqueuse et une phase organique, à partir de laquelle le complexe organo-soluble peut être récupéré, après séchage, filtration et élimination éventuelle du solvant organique présent.

30 Pour préparer les complexes organo-solubles du fer ayant les teneurs en fer les plus élevées, le brevet principal prévoit de mettre en jeu en outre dans le milieu réactionnel une certaine quantité d'un

acide carboxylique aliphatique inférieur (le plus souvent l'acide acétique).

Selon le brevet principal, les complexes organo-solubles du fer sont ajoutés aux combustibles liquides (gazoles, fuel-oils) en des proportions correspondant par exemple à 10 à 150 ppm en poids de fer, par rapport au poids du combustible liquide.

Dans une première addition à ce brevet, la définition du constituant (b) du système solvant mis en jeu, a été étendue à d'autres composés organiques liquides renfermant au moins une fonction oxygénée et présentant une miscibilité au moins partielle en milieu aqueux et une miscibilité substantielle en milieu hydrocarboné.

Dans le brevet principal et dans la première addition, l'acide sulfonique utilisé comme substance de départ était défini de façon large comme pouvant consister en un acide sulfonique aliphatique, alicyclique ou aromatique, mais il était mentionné qu'on utilisait le plus souvent un acide sulfonique aromatique, tel qu'un acide alkylbenzène sulfonique, qui pouvait être choisi non seulement parmi les acides alkylbenzènesulfoniques renfermant d'environ 10 à 20 atomes de carbone, mais aussi parmi les "acides alkylbenzènesulfoniques lourds" qui renferment d'environ 20 à 35 atomes de carbone.

Or, on s'est maintenant aperçu que certains acides sulfoniques aliphatiques donnaient, dans la préparation de complexes organo-solubles du fer, des résultats au moins aussi bons que les acides sulfoniques aromatiques considérés en particulier dans le brevet principal et dans la première addition. Ainsi :

On s'est aperçu que les complexes organo-solubles du fer préparés à partir de ces acides sulfoniques aliphatiques par le procédé décrit dans le brevet principal et dans la première addition présentaient des rapports entre le nombre d'atomes-gramme de fer et le nombre d'équivalents-gramme d'acide sulfonique dont la valeur pouvait être de 6 : 1 à 12 : 1 et parfois même aller jusqu'à environ 15 : 1.

Les acides sulfoniques aliphatiques utilisés pour préparer les complexes organo-solubles du fer de la présente addition consistent plus particulièrement en composés à longue chaîne aliphatique, linéaire ou ramifiée, sulfonés.

- 5 Ils dérivent avantageusement, par sulfonation, d'oléfines à longue chaîne ou de polymères ou de copolymères d'oléfines ou de dioléfines conjuguées ; ces oléfines, ces polymères ou copolymères présentant un taux d'insaturation éthylénique moyen d'environ 0,2 à 1,2 double liaison par molécule, et une masse moléculaire moyenne allant d'en-  
10 viron 250 à 3000.

Comme polyoléfines particulièrement avantageuses, on peut citer les polyisobutènes de masses moléculaires variées, par exemple de 250 à 1500 environ.

- 15 La sulfonation des composés aliphatiques considérés peut être effectuée selon toute technique usuelle, en particulier au moyen de l'anhydride sulfurique en solution dans un solvant tel que le dichloro-1,2-éthane ou dilué dans un gaz inerte.

- 20 Les conditions opératoires du procédé de préparation des complexes organo-solubles du fer selon la présente addition ne diffèrent pas sensiblement de celles qui font notamment l'objet du brevet principal et de la première addition, dont les descriptions sont incluses par voie de référence dans la présente addition.

- 25 Les complexes organo-solubles du fer selon la présente addition présentent une teneur en fer élevée, qui correspond à un rapport du nombre d'atomes-gramme de fer au nombre d'équivalents-gramme d'acide sulfonique d'environ 6 : 1 à 12 : 1. Ce rapport peut être plus élevé encore et aller par exemple jusqu'à 15 : 1 environ.

- 30 Dans leur utilisation comme adjuvants de combustion, les complexes organo-solubles du fer de la présente addition peuvent être ajoutés aux divers combustibles liquides (gazoles, fuel-oils) sous la forme

de composés solides, ou encore sous la forme de solution dans le milieu organique dans lequel ils ont été obtenus. Dans ce cas, on choisit en général les proportions de solvants mis en jeu au départ de telle manière que la solution finale du complexe du fer ait une teneur pondérale en fer de l'ordre de 10 %.

La proportion de complexe organo-soluble du fer introduite dans les combustibles liquides peut être variée. Elle est en général de 10 à 150 ppm, de préférence de 30 à 100 ppm, calculée en poids de fer par rapport au poids du combustible liquide.

10 Les exemples suivants illustrent la présente addition, mais ils ne doivent en aucune manière en limiter la portée aux réalisations pratiques particulières qu'on y décrit.

#### EXEMPLE 1

Dans un réacteur Grignard en verre, de 2 litres, muni d'une double enveloppe et d'un système d'agitation, on introduit successivement :

- 15 - 141 g d'un acide sulfonique provenant de la sulfonation partielle d'un polyisobutène de masse moléculaire moyenne de 340 (Taux de sulfonation du polymère : 36,45 % poids; Masse moléculaire de l'acide sulfonique : 420 ; Acide sulfurique libre : 4,7 % en poids) soit  $11,22 \cdot 10^{-2}$  mole d'acide sulfonique ;
- 20 -  $448 \text{ cm}^3$  de diisopropylbenzène ; et
- $38 \text{ cm}^3$  d'éther monoéthylique du diéthylèneglycol

On ajoute ensuite 423 g d'une solution aqueuse commerciale de chlorure ferrique à 42 % poids (ce qui correspond à 1,094 atome-gramme ou à 61,15 g de fer) et 37 g d'acide acétique glacial (soit 0,617 mole).

25 Sous vigoureuse agitation, on introduit ensuite goutte à goutte, en deux heures,  $330 \text{ cm}^3$  (303,6g) d'une solution aqueuse commerciale d'ammoniaque à 20,88% poids, en maintenant la température du milieu inférieure ou égale à 40°C ; le "pseudo-pH" se fixe à une valeur égale à 3.

Le mélange prend alors l'aspect d'une pâte colloïdale relativement

fluide. On laisse réagir encore une heure puis, par l'intermédiaire du fluide caloporteur circulant dans la double enveloppe, le mélange est chauffé jusqu'au reflux (100-108°C), en prenant toutefois la précaution de ne pas dépasser une température de paroi du réacteur d'environ 130°C.

La température, ainsi fixée est maintenue pendant trois heures. On assiste, durant cette période de reflux, à la fluidification progressive et totale du milieu réactionnel.

La température du fluide caloporteur est ensuite abaissée de façon à fixer la température intérieure du réacteur vers 90°C (température nécessaire pour éviter la précipitation du chlorure d'ammonium à partir de la phase aqueuse), puis on arrête l'agitation.

La phase organique se sépare aisément en une demi-heure ; la phase aqueuse inférieure est écartée.

15 On récupère ainsi 620 g d'une solution organique brun-rouge constituant l'additif, caractérisée par une teneur en fer de 9,5 % en poids (soit 58,9 g de fer) et par une teneur en eau en solution d'environ 1,2 % en poids.

20 Le taux de transformation du fer minéral en fer organo-soluble est donc supérieur à 96 %.

Le rapport du nombre d'atomes-gramme de fer au nombre de moles d'acide sulfonique dans l'additif est de 9 : 1.

#### EXEMPLE 2

Dans les mêmes conditions que dans l'exemple 1, on introduit dans le réacteur Grignard, successivement à la température ambiante :

- 25
- 101 g du même acide sulfonique que celui utilisé dans l'exemple 1, soit  $8,35 \cdot 10^{-2}$  mole.
  - 448 cm<sup>3</sup> de diisopropylbenzène ; et
  - 38 cm<sup>3</sup> d'éther monoéthylique du diéthylèneglycol .

On ajoute ensuite 423 g de la solution aqueuse commerciale de chlorure ferrique à 42 % en poids (ce qui correspond à 1,094 atome-gramme ou à 61,15 g de fer) et 37 g d'acide acétique glacial (soit 0,617 mole).

5      Sous vigoureuse agitation, on introduit ensuite goutte à goutte, en deux heures, 340 cm<sup>3</sup> (312,8 g) de la solution aqueuse commerciale d'ammoniaque à 20,88 % poids, en maintenant la température du milieu inférieure ou égale à 40°C ; le "pseudo-pH" se fixe à une valeur égale à 3.

10     La suite de l'expérimentation est effectuée comme décrit dans l'exemple 1.

On recueille ainsi 563 g d'une solution organique constituant l'additif, caractérisée par une teneur en fer de 10,5 % en poids (soit 59,1 g de fer) et par une teneur en eau en solution de 1,2 % en poids.

15     Le taux de transformation du fer minéral en fer organo-soluble est donc supérieur à 96 %.

Le rapport du nombre d'atomes-gramme de fer au nombre de moles d'acide sulfonique dans l'additif est de 12,6 : 1.

### EXEMPLE 3

Dans les mêmes conditions opératoires que dans les exemples 1 et 2, on introduit successivement dans le réacteur :

- 20 - 98,2 g d'un acide sulfonique provenant de la sulfonation partielle d'un polyisobutène de masse moléculaire moyenne de 300 (Taux de sulfonation du polymère : 39 % en poids ; masse moléculaire de l'acide sulfonique : 380 ; acide sulfurique libre : 5,8 % en poids) soit  $9,49 \cdot 10^{-2}$  mole d'acide sulfonique;
- 25 - 448 cm<sup>3</sup> de diisopropylbenzène;
- 38 cm<sup>3</sup> d'éther monoéthylique du diéthylèneglycol;
- 423 g de la solution aqueuse commerciale du chlorure ferrique (1,094 atome-gramme de fer ou 61,15 g) et 37 g d'acide acétique; et

- 330 cm<sup>3</sup> (303,6 g) de la solution aqueuse commerciale d'ammoniaque à 20,88 % en poids.

5 L'expérimentation est poursuivie comme dans les exemples précédents, mais on ajoute 200 cm<sup>3</sup> d'heptane lors de la décantation pour faciliter la séparation des phases.

La phase organique est récupérée puis évaporée sous une pression réduite de  $2,67 \cdot 10^3$  Pa pour éliminer l'heptane.

10 On recueille ainsi 516 g d'une solution organique constituant l'additif ; caractérisée par une teneur en fer de 10,1 % en poids ( soit 52,1 g) et par une teneur en eau en solution de 1,1 % en poids.

Le taux de transformation du fer minéral en fer organo-soluble est donc supérieur à 85 %.

Le rapport du nombre d'atome-gramme de fer au nombre de moles d'acide sulfonique dans l'additif est de 9,8 : 1.

REVENDICATIONS

- 1- Complexe organo-soluble formé entre au moins un acide sulfonique et du fer ferrique selon la revendication 1 du brevet principal, caractérisé en ce que ledit acide sulfonique consiste en un acide sulfonique à longue chaîne aliphatique et en ce que le rapport R du nombre d'atomes-gramme de fer au nombre d'équivalents-gramme d'acide sulfonique dans ledit complexe est d'environ 6 : 1 à 15 : 1.
- 2- Complexe organo-soluble selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit acide sulfonique résulte de la sulfonation d'une oléfine à longue chaîne, d'un polymère ou d'un copolymère d'oléfine ou de dioléfine conjuguée, présentant un taux d'insaturation moyen d'environ 0,2 à 1,2 double liaison par molécule et une masse moléculaire moyenne d'environ 250 à 3000.
- 3- Complexe organo-soluble selon la revendication 2, caractérisé en ce que ledit acide sulfonique résulte de la sulfonation d'un polyisobutène.
- 4- Procédé de préparation d'un complexe organo-soluble selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'il comprend :
- la mise en contact d'au moins un acide sulfonique à longue chaîne aliphatique avec de l'hydroxyde ferrique en des proportions convenables pour obtenir la valeur du rapport R recherchée, en présence d'un système solvant comprenant :
    - a) au moins un liquide organique non miscible à l'eau, choisi parmi les hydrocarbures aromatiques légers et les hydrocarbures aliphatiques halogénés légers présentant un point d'ébullition de 80 à 230°C ; et,
    - b) au moins un liquide organique renfermant au moins une fonction oxygénée et présentant une miscibilité à l'eau au moins partielle et une miscibilité substantielle aux hydrocarbures ;
  - et la séparation d'une phase aqueuse et d'une phase organique, ladite phase organique renfermant en solution le complexe recherché.

5- Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que ledit acide sulfonique résulte de la sulfonation d'une oléfine à longue chaîne, d'un polymère ou d'un copolymère d'oléfine ou de dioléfine conjugagée, présentant un taux d'insaturation moyen d'environ 0,2 à 1,2 double liaison par molécule et une masse moléculaire moyenne d'environ 250 à 3000.

6- Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que ledit acide sulfonique résulte de la sulfonation d'un polyisobutène.

7- Complexe organo-soluble du fer obtenu sous la forme d'une solution renfermant environ 10 % en poids de fer par un procédé selon l'une des revendications 4 à 6.

8- Combustible liquide, caractérisé en ce qu'il comprend à titre d'additif une proportion mineure d'au moins un complexe organo-soluble du fer selon l'une des revendications 1 à 3 ou 7.

9- Combustible liquide selon la revendication 8, caractérisé en ce que la proportion dudit complexe organo-soluble du fer correspond à une concentration en fer de 10 à 150 ppm en poids.

10- Combustible liquide selon la revendication 9, caractérisé en ce que la proportion du complexe organo-soluble du fer correspond à une concentration en fer de 30 à 100 ppm en poids.