



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 334 438**

51 Int. Cl.:
C10L 1/188 (2006.01)
C10L 1/14 (2006.01)
C10L 10/02 (2006.01)
C10L 10/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03250899 .6**
96 Fecha de presentación : **13.02.2003**
97 Número de publicación de la solicitud: **1344813**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **17.09.2003**

54 Título: **Composiciones de aditivos para combustibles de motores diésel equipados con trampas de partículas.**

30 Prioridad: **13.03.2002 EP 02251757**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
10.03.2010

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
10.03.2010

73 Titular/es: **Infineum International Limited**
P.O. Box 1, Milton Hill
Abingdon, Oxfordshire OX13 6BB, GB

72 Inventor/es: **Collier, Philip Edward y**
Caprotti, Rinaldo

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 334 438 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).

ES 2 334 438 T3

DESCRIPCIÓN

Composiciones de aditivos para combustibles de motores diésel equipados con trampas de partículas.

5 Esta invención se refiere a nuevas composiciones de aditivo para combustible. Más particularmente, esta invención se refiere a aditivos para combustible de carboxilato metálico que se ha encontrado que son muy efectivos para mejorar la calidad de las emisiones de la combustión de fueloils, particularmente combustibles diésel. Estos aditivos de carboxilato son útiles para reducir la formación de hollín y la acumulación de partículas en los tubos de escape diésel y los sistemas de evacuación de calderas y son especialmente efectivos para mejorar el rendimiento de trampas de
10 partículas que se usan en los sistemas de escape de motores diésel, entre otros usos.

Se espera que los motores diésel equipados con trampas de partículas, montadas en la corriente de escape, para “atrapar” o recoger partículas en el tubo de escape para prevenir su emisión a la atmósfera sean de mayor uso en los próximos años.

15 Los motores diésel que funcionan sin trampas de partículas emiten hidrocarburos sin quemar (HC), monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrógeno (NO_x), y partículas, todos los cuales están sometidos a la reglamentación actual o propuesta. Los problemas para controlar estos contaminantes están agravados porque hay un compromiso entre partículas y óxidos de nitrógeno - cuando se modifican las condiciones de combustión para favorecer las bajas emisiones de óxidos de nitrógeno, se incrementan las partículas. Las trampas de partículas se emplean para reducir la severidad de las emisiones de partículas.

Ahora parece que se requerirá una combinación de técnicas, que incluyen trampas diésel y sistemas que usan óxidos de nitrógeno, para cumplir objetivos realistas de aire limpio. Esta manera de reducir partículas será necesaria porque las técnicas disponibles para la reducción de NO_x, tales como cambios del encendido y la recirculación de escape, requieren un compromiso con las partículas. La consecución de más bajas emisiones de NO_x, hidrocarburos sin quemar, y monóxido de carbono, controlando las partículas durante periodos de tiempo razonables, sigue planteando un desafío técnico.

25 Las partículas diésel, su efecto y control, están en el centro de mucho interés y controversia. Su química e impacto medioambiental presenta cuestiones complejas. Generalmente, la materia de partículas diésel es principalmente partículas sólidas de carbono y compuestos metálicos con hidrocarburos adsorbidos, sulfatos y especies acuosas. Entre las especies adsorbidas están aldehídos e hidrocarburos aromáticos policíclicos. Se ha publicado que algunos de estos compuestos orgánicos son potenciales carcinógenos o mutágenos. Los hidrocarburos sin quemar están relacionados con el olor a diésel característico e incluyen aldehídos tales como formaldehído y acroleína. La necesidad de controlar nanopartículas es probable que conduzca a disposiciones que requieran trampas.

30 Desgraciadamente, incrementar la recuperación de partículas simplemente modificando el diseño o el tamaño de las trampas incrementaría la velocidad de acumulación de contrapresión dentro de la trampa, que provoca aumento de consumo de combustible y poca facilidad de conducción. Además, el control de los distintos contaminantes parece estar interrelacionado, incrementando la reducción de uno a veces los niveles de otro. Modificando la combustión para conseguir una oxidación más completa, se pueden conseguir disminuciones de los contaminantes que son el resultado de la combustión incompleta, pero los NO_x aumentan típicamente en estas condiciones.

45 Está claro que se requerirán trampas diésel (catalizadas o sin catalizar) para controlar las partículas, especialmente cuando se hacen esfuerzos para controlar los NO_x.

El uso de trampas diésel y la necesidad de mejorarlas ha dado como resultado mucha investigación y un gran número de patentes y publicaciones técnicas. Las trampas se construyen típicamente de metal o cerámica y son capaces de recoger las partículas del tubo de escape y soportar el calor producido por la oxidación de los depósitos carbonáceos que se deben eliminar por quema a intervalos regulares.

55 Esta eliminación por quema, o regeneración, podría ocurrir por sí misma si la temperatura de funcionamiento de la trampa fuera suficientemente alta. Sin embargo, en la situación típica, la temperatura del tubo de escape no es suficientemente alta constantemente, y las medidas secundarias tales como calentar eléctricamente para elevar la temperatura de la trampa o usar un catalizador sobre el revestimiento para reducir la temperatura de combustión de las partículas, no han tenido éxito totalmente.

60 Se describe una trampa para partículas de motor diésel, por ejemplo, en la Patente de EE.UU. No. 5.344.467 expedida el 6 de Septiembre de 1994, que enseña el uso de una combinación de un complejo organometálico y un antioxidante. El complejo organometálico es soluble o dispersable en el combustible diésel y se deriva de un compuesto orgánico que contiene por lo menos dos grupos funcionales unidos a una unión hidrocarbonada.

65 El documento WO99/36488 publicado el 22 de Julio de 1999 describe composiciones de aditivo para combustible que contienen por lo menos una especie soluble en combustible o dispersable en combustible que contiene hierro en combinación sinérgica con por lo menos una especie soluble en combustible o dispersable en combustible que contiene un metal del grupo de los alcalinotérreos. Se dice que esta combinación de aditivos metálicos mejora el funcionamiento de las trampas de filtro de partículas diésel.

ES 2 334 438 T3

También es pertinente para el asunto de esta invención la Patente de EE.UU. No. 4.946.609 expedida el 7 de Agosto de 1990, que enseña el uso de compuesto de hierro tales como ferroceno, derivados de ferroceno y sales de hierro de ácidos orgánicos como aditivos para aceites lubricantes usados para motores diésel. Se enseña que la presencia de los compuestos de hierro en el aceite lubricante facilita la regeneración de los filtros de partículas diésel.

5 El documento WO94/11467 publicado el 26 de Mayo de 1994 enseña un método para mejorar el funcionamiento de trampas diésel por medio del uso de un aditivo para combustible que comprende composiciones solubles en el combustible de un metal del grupo del platino en cantidades efectivas para rebajar las emisiones de hidrocarburos sin quemar y monóxido de carbono de la trampa. Los metales del grupo del platino comprenden platino, paladio, rodio o indio.

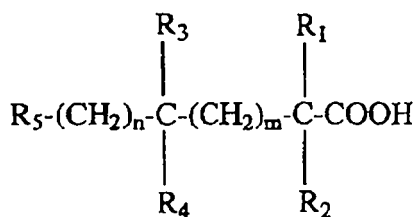
10 El documento EP-A-0 420 034 describe el uso de una mezcla de hierro soluble en aceite y sales de magnesio de ácidos monocarboxílicos de C₆ a C₈ alifáticos saturados como un auxiliar de combustión para combustibles líquidos. Los ácidos pueden ser lineales o ramificados, en particular α -ramificados, y todos los ácidos nombrados como ejemplos, siendo preferido el ácido 2-etilhexanoico, carecen de un átomo de carbono α cuaternario.

15 El documento FR-A-2 495 180 describe el uso de sales orgánicas de hierro y/o de manganeso como productos auxiliares de combustión para combustibles líquidos. Se afirma que las sales son de ácidos carboxílicos alifáticos que contienen de 3 a 10 átomos de carbono. Los ácidos pueden lineales o ramificados, en particular, α -ramificados y todos los ácidos nombrados como ejemplos, por ejemplo, el ácido 2-etilhexanoico, carecen de un átomo de carbono α cuaternario.

20 El documento EP-A-0 199 558 describe el uso de sales de metales pesados de ácidos teloméricos carboxílicos de cadena ramificada tales como aquellos de Fe para mejorar la filtrabilidad, punto de vertido y punto de turbidez de combustibles hidrocarbonados líquidos. Los ácidos representados carecen de un átomo de carbono α cuaternario.

30 La presente invención está basada en el descubrimiento de que sales de hierro de los ácidos neocarboxílicos descritos en la presente memoria proporcionan disoluciones o dispersiones en disolventes hidrocarbonados que son estables en el almacenamiento en un amplio intervalo de temperatura y que son efectivas para mejorar el funcionamiento de trampas de partículas de motores diésel y más generalmente útiles para controlar el hollín y la acumulación de materia en partículas en tubos de escape y sistemas de evacuación para grandes motores y calderas.

35 Según la presente invención se han descubierto composiciones de aditivo para combustible estables para su uso con fueloils y especialmente en combustibles para uso en motores diésel equipados con trampas de partículas que comprenden disoluciones o dispersiones estables de un neocarboxilato de hierro soluble en aceite derivado de un compuesto de la fórmula



40 en la que R₁, R₂, R₃ y R₄ representan hidrógeno o un hidrocarbilo que tiene 1-30 átomos de carbono (C₁-C₃₀), pero en la que por lo menos dos de R₁, R₂, R₃ o R₄ son hidrocarbilo de C₁-C₃₀ y tanto R₁ como R₂ deben ser hidrocarbilo; R₅ es un hidrocarbilo que tiene de 1 a 120 átomos de carbono y m y n pueden ser cada uno cero o un número entero tal que el número total de átomos de carbono en el neocarboxilato no es más de 125, comprendiendo la disolución o dispersión 20-80% en peso del neocarboxilato y 80-20% en peso de un disolvente hidrocarbonado. La fórmula anterior representa un ácido neocarboxílico, es decir, que tiene el átomo de carbono que está en α respecto al carbono carbonilo conectado a otros cuatro átomos de carbono. El término hidrocarbilo se desea que se aplique a radicales alifáticos o aromáticos compuestos principalmente de carbono e hidrógeno, opcionalmente substituidos con oxígeno o nitrógeno, preferentemente alifáticos y particularmente alquilo o alquilo substituido de cadena lineal o ramificada, siendo los substituyentes nitrógeno u oxígeno. Lo más preferentemente el carboxilato es un neodecanoato.

50 Los ejemplos apropiados de restos R₅ son grupos hidrocarbilo hechos de homo- o inter-polímeros (por ejemplo, copolímeros, terpolímeros) de mono- y di-olefinas que tienen de 2 a 10 átomos de carbono, tales como etileno, propileno, 1-buteno, isobuteno, butadieno, isopreno, 1-hexeno, 1-octeno, etc. Típicamente, estas olefinas son 1-monoolefinas. Este hidrocarbilo se puede derivar también de análogos halogenados (por ejemplo, clorados y bromados) de tales homo- o inter-polímeros o de poliéteres.

ES 2 334 438 T3

El hidrocarbilo es predominantemente saturado. El hidrocarbilo es predominantemente de naturaleza alifática, esto es, que no contienen más de un grupo de resto (cicloalquilo, cicloalqueno o aromático) no alifático de 6 o menos átomos de carbono por cada 10 átomos de carbono en el sustituyente. Usualmente, sin embargo, el hidrocarbilo no contiene más de uno de tales grupos no alifáticos por cada 50 átomos de carbono, y en muchos casos, no contiene de ningún modo tales grupos no alifáticos; esto es, los sustituyentes típicos son puramente alifáticos. Típicamente, estos hidrocarbilos puramente alifáticos son grupos alquilo o alqueno.

Una fuente preferida del resto R_5 son poli(isobuteno)s obtenidos por polimerización de una corriente de refinería de C_4 que tiene un contenido de buteno de 35 a 75% en peso y un contenido de isobuteno de 30 a 60% en peso en presencia de un catalizador ácido de Lewis tal como tricloruro de aluminio o trifluoruro de boro. Estos polibutenos predominantemente contienen unidades de monómero que se repiten de la configuración $-C(CH_3)_2CH_2-$.

Otros aspectos de la invención incluyen: un método para mejorar el funcionamiento de un motor diésel equipado con una trampa para emisiones de partículas en el tubo de escape del motor diésel que comprende añadir al combustible diésel usado en dicho motor la disolución o dispersión de aditivo para combustible de la invención; y un método para controlar la formación de hollín y la acumulación de materia en partículas en el tubo de escape y sistemas de evacuación para grandes motores y calderas, que comprende añadir al fueloil usado en ellos la disolución o dispersión de aditivo para combustible de la invención.

La sal de hierro puede ser sales de Fe^{+2} o Fe^{+3} o una de sus mezclas. La sal de hierro puede contener también óxido ferroso o férrico, que es el resultado del procedimiento usado para preparar la sal de hierro de ácido neocarboxílico, que se conocen en la técnica como "alcalinas" cuando contienen óxido.

El aditivo de sal de hierro puede ser también ácido, esto es, la composición de sal del aditivo de neocarboxilato de hierro puede contener hasta alrededor de 20% de ácido libre sin reaccionar, tal como 1-20% en peso de ácido libre, más preferentemente 0-10%, lo más preferentemente 0-5% de ácido libre.

El aditivo de sal de neocarboxilato de hierro de esta invención puede ser alcalino, ácido o neutro, pero preferentemente es neutro.

La sal puede ser neutra porque contiene una relación estequiométrica de cationes de hierro a aniones de neocarboxilato. También puede ser ácida o alcalina. Las sales ácidas contienen un exceso de ácido carboxílico/carboxilato sobre el que sería considerado estequiométrico y las sales alcalinas contienen un exceso de especies metálicas sobre la relación estequiométrica. Este exceso de metal puede existir en una o una combinación de formas que incluyen óxidos, hidróxidos o sales oxídicas mixtas. También pueden estar presentes complejos metálicos polinucleares de tipo reticular.

Para sales alcalinas, el exceso de metal se puede introducir, intencionada o no intencionadamente, durante el procedimiento de la reacción principal o alternativamente se puede introducir subsecuentemente a esta vía posteriormente al tratamiento. Los óxidos e hidróxidos de metal elemental son materias primas comunes para el procedimiento de alcalinización.

El disolvente usado para preparar las disoluciones o dispersiones de aditivo estables se puede caracterizar generalmente como petróleo normalmente líquido o hidrocarburo sintético o hidrocarburo oxigenado o disolventes alcohólicos, tales como etanol, 2-etilhexanol o disolvente de alcohol isodecílico. Los ejemplos típicos incluyen queroseno, queroseno hidrogenado, disolventes isoparafínicos y parafínicos y disolventes hidrocarbonados alifáticos nafténicos, disolventes aromáticos, dímeros y oligómeros superiores de propileno, buteno y olefinas similares y sus mezclas. Son apropiados los productos comerciales tales como "Solvesso", "Varsol", "Norpar" e "Isopar". Tales disolventes pueden contener también grupos funcionales distintos de carbono e hidrógeno con tal de que dichos grupos no afecten adversamente al rendimiento de la composición de aditivo. Son preferidos los disolventes hidrocarbonados parafínicos e isoparafínicos. Preferentemente, el disolvente tiene un punto de inflamación mayor de 20°C, más preferentemente mayor de 40°C, lo más preferentemente mayor de 55°C.

Las sales de neocarboxilatos de hierro de la presente invención se pueden usar como aditivos en una amplia variedad de fueloils, particularmente fueloils diésel.

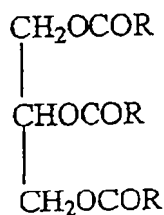
Tales fueloils incluyen fueloil de "destilado medio" que se refiere a fueloils basados en petróleo obtenibles al refinar petróleo crudo como fracción desde la fracción ligera de queroseno o combustible para aviones hasta la fracción de fueloil pesado. Estos fueloils pueden comprender también destilados atmosféricos o a vacío, gasoil craqueado o una mezcla en cualquier proporción de destilado obtenido directamente y destilado craqueado térmica y/o catalíticamente o hidrocrackeado. Los ejemplos incluyen corrientes hidrocrackeadas, queroseno, combustible para reactores, combustible diésel, combustible de calefacción, gasoil de craqueo, aceite de ciclo ligero y gasoil a vacío. Tales fueloils de destilado medio usualmente hierven en un intervalo de temperatura, generalmente dentro del intervalo de 100°C a 500°C, tal como se mide según la ASTM D86, más especialmente entre 150°C y 400°C.

También es apropiado el fueloil residual usado en motores diésel marinos y en aplicaciones estacionarias, de ferrocarril, hornos y calderas.

ES 2 334 438 T3

Los fueloils basados en vegetales preferidos son triglicéridos de ácidos monocarboxílicos, por ejemplo, ácidos que contienen 10-25 átomos de carbono, y típicamente tienen la fórmula general mostrada a continuación

5



10

15

en la que R es un radical alifático de 10-25 átomos de carbono que puede ser saturado o insaturado.

Generalmente, tales aceites contienen glicéridos de varios ácidos, variando el número y tipo con la fuente vegetal del aceite.

20

Los fueloils apropiados incluyen también de 1-50% en peso de aceites vegetales o ésteres metílicos de ácidos grasos con fueloils diésel basados en petróleo. También son apropiados los combustibles emulsionados con agua y alcoholes, que contienen tensioactivos apropiados.

25

Los ejemplos de aceites son aceite de colza, aceite de cilandro, aceite de soja, aceite de semilla de lino, aceite de semilla de algodón, aceite de girasol, aceite de ricino, aceite de oliva, aceite de cacahuete, aceite de maíz, aceite de almendra, aceite de semilla de palma, aceite de coco, aceite de semilla de mostaza, sebo de vacuno y aceites de pescado. El aceite de colza, que es una mezcla de ácidos grasos parcialmente esterificados con glicerol, es preferido ya que está disponible en grandes cantidades y se puede obtener de un modo simple prensando la colza. Los ésteres de ácidos grasos de aceite de lejías celulósicas son también apropiados como combustibles.

30

Los ejemplos preferidos adicionales de fueloils basados en vegetales son ésteres alquílicos, tales como ésteres metílicos, de ácidos grasos de aceites vegetales o animales. Tales aceites se pueden obtener por transesterificación.

35

Como ésteres de alquilo inferior de ácidos grasos, se deben tener en consideración los siguientes, por ejemplo como mezclas comerciales: los ésteres de etilo, propilo, butilo y especialmente de metilo de ácidos grasos con 12 a 22 átomos de carbono, por ejemplo, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido palmitoléico, ácido esteárico, ácido oléico, ácido elaídico, ácido petrosélico, ácido ricinoléico, ácido elaeosteárico, ácido linoléico, ácido linoléico, ácido eicosanoico, ácido gadoleico, ácido docosanoico o ácido erúrico, que tienen un número de yodo de 50 a 150, especialmente de 90 a 125. Las mezclas con propiedades particularmente ventajosas son aquellas que contienen principalmente, es decir, hasta por lo menos 50% en peso, tal como 1-5% en peso o 1-15% en peso de ésteres metílicos de ácidos grasos con 16 a 22 átomos de carbono y 1, 2 o 3 dobles enlaces. Los ésteres de alquilo inferior preferidos de ácidos grasos son los ésteres de metilo de ácido oléico, ácido linoléico, ácido linoléico y ácido erúrico.

40

45

Las mezclas comerciales del citado tipo se obtienen por ejemplo por escisión y esterificación de grasas y aceites naturales por su transesterificación con alcoholes alifáticos inferiores. Para la producción de ésteres de alquilo inferior de ácidos grasos es ventajoso partir de grasas y aceites con alto número de yodo, tales como, por ejemplo, aceite de palma, aceite de semilla de lino, aceite de lejías celulósicas, aceite de girasol, aceite de colza, aceite de cilantro, aceite de ricino, aceite de soja, aceite de semilla de algodón, aceite de cacahuete, o sebo de vacuno. Son preferidos los ésteres de alquilo inferior de ácidos grasos basados en una nueva variedad de aceite de colza, cuyo componente de ácido graso se deriva de más de 80% en peso de ácidos grasos insaturados con 18 átomos de carbono.

50

El más preferido como fueloil basado en vegetales es un éster metílico de colza.

55

Las composiciones de fueloil de la invención, preferentemente composiciones de combustible diésel, contienen una cantidad efectiva de uno o más de los carboxilatos metálicos o complejos descritos anteriormente para rebajar la temperatura de ignición de las partículas del tubo de escape formadas al quemar el combustible diésel. La concentración de estos carboxilatos o complejos metálicos en los combustibles de la invención se expresa usualmente desde el punto vista del nivel de adición del metal de tales carboxilatos. Estos combustibles contienen por lo menos de 1 parte a 25 partes de metal por partes en millón (ppm) en peso de combustible, preferentemente de alrededor de 2 a alrededor de 10 partes de metal por partes por millón de combustible, y lo más preferentemente de 5 a alrededor de 10 partes de metal por partes por millón en peso de combustible.

60

65

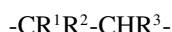
Las composiciones de combustible diésel de la invención pueden contener, además de las anteriormente indicadas sales de neocarboxilato de hierro, otros aditivos que son bien conocidos por los expertos en la técnica. Estos incluyen colorantes, mejoradores de cetano, inhibidores de corrosión tales como ácidos y anhídridos succínicos alquilados, agentes bacteriostáticos, inhibidores de goma, desactivadores metálicos, desemulsionantes, lubricantes de los cilindros superiores y agentes anticongelantes, antioxidantes y aditivos antiestáticos.

ES 2 334 438 T3

El aditivo metálico de esta invención se puede usar también en combinación con los distintos aditivos de lubricidad que se usan ahora comúnmente en combustibles de bajo azufre. Tales aditivos de lubricidad incluyen ésteres de alcohol monohidroxilado o polihidroxilado de ácidos carboxílicos de C₂-C₅₀ tales como monooleato de glicerol, ésteres de ácidos polibásicos con alcoholes monohidroxilados de C₁-C₅, ésteres de ácidos carboxílicos dimerizados, productos de reacción de ácidos policarboxílicos y epóxidos tales como 1,2-epoxietano y 1,2-epoxipropano y aditivos de lubricidad derivados de ácidos grasos tales como ésteres metílicos de ácido graso de aceite vegetal.

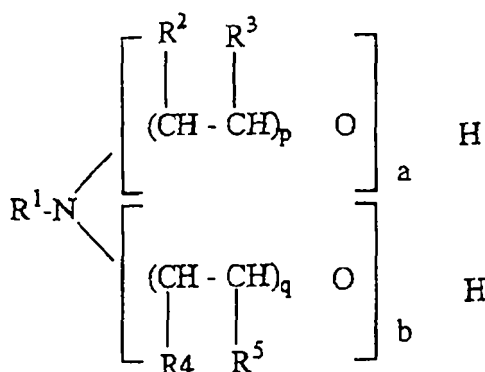
Los ejemplos adicionales son aditivos de lubricidad preparados combinando los anteriormente mencionados ésteres de ácidos carboxílicos de C₂-C₅₀ con un dispersante sin cenizas que comprende un compuesto nitrogenado acilado que tiene un sustituyente hidrocarbilo de por lo menos 10 átomos de carbono preparado haciendo reaccionar un agente de acilación con un compuesto amino, tal como los productos de reacción de anhídrido poliisobutenilsuccínico (C₅₀-C₅₀₀) con etileno-poliaminas que tienen de 3 a 7 átomos de nitrógeno.

Otros agentes de lubricidad son combinaciones de los ésteres anteriormente mencionados con copolímeros de etileno-éster insaturado que tienen, además de unidades derivadas de etileno, unidades de la fórmula

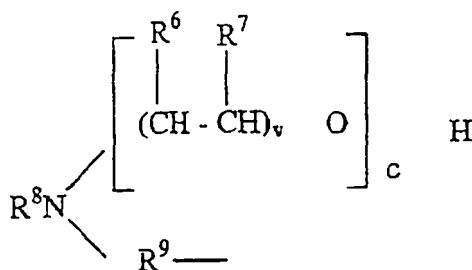


en la que R¹ representa hidrógeno o metilo; R² representa COOR⁴, en la que R⁴ representa un grupo alquilo que tiene de 1 a 9 átomos de carbono que es una cadena lineal o, si contiene 2 o más átomos de carbono, ramificada, o R² representa OOCR⁵, en la que R⁵ representa R⁴ o H; y R³ representa H o COOR⁴. Los ejemplos son copolímeros de etileno-acetato de vinilo y etileno-propionato de vinilo y otros copolímeros en los que está presente 5-40% de éster vinílico.

Otros aditivos de lubricidad son hidroxiaminas de la fórmula



en la que R¹ es un radical alqueno que tiene uno o más dobles enlaces o un radical alquilo y que contiene de 4 a 50 átomos de carbono, o un radical de la fórmula



en la que cada uno de R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ y R⁷ es independientemente hidrógeno o un radical alquilo inferior; R⁸ es un radical alqueno que tiene uno o más dobles enlaces o un radical alquilo y que contiene de 4 a 50 átomos de carbono; R⁹ es un radical alqueno que contiene de 2 a 35, por ejemplo, de 2 a 6 átomos de carbono; cada uno de p, q y v es un número entero entre 1 y 4; y cada uno de a, b y c puede ser O, con tal de que por lo menos uno de a, b o c sea un número entero entre 1 y 75.

ES 2 334 438 T3

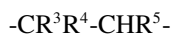
El aditivo de sal de neocarboxilato de hierro de la invención se puede usar también en combinación con otro aditivo de rendimiento diésel tal como (i) los productos de reacción de agentes de acilación succínicos substituidos con hidrocarbilo, teniendo el hidrocarbilo un Mn de 250-2500 y una o más polialquilen-poliaminas, especialmente trietilen-tetraamina o poliaminas que tienen más de 6 átomos de N por molécula, (ii) detergentes de polialquilenamina que son derivados de polialquilenos de más de 250 unidades de masa, que son ellos mismos preferentemente derivados de alquenos de C₂₋₁₀ y más preferentemente de buteno y/o isobuteno. Se preparan uniendo amoníaco, aminas, poliaminas, alquilaminas o alcanolaminas a y/o entre estos polímeros. Se pueden usar varios métodos para conseguir esto, por ejemplo, son conocidas en la técnica rutas vía cloración, hidroformilación, epoxidación y ozonólisis. Los ejemplos típicos, que son también bien conocidos en la técnica, son poliisobutenomonoamina ("PIBA") y poliisobuteno-etilendiamina ("PIB-EDA"). Se describen ejemplos adicionales en los documentos EP244616 y WO 98/28346, (iii) agentes antiespuma que contienen silicio tales como copolímeros de bloques de siloxano o (iv) mejoradores de cetano tales como nitrato de 2-etilhexilo.

Los aditivos de sal de neocarboxilato de hierro de esta invención se pueden usar también en combinación con aditivos de flujo en frío tales como

un polímero de dieno de bloque hidrogenado soluble en aceite, que comprende por lo menos un bloque cristizable, obtenible por polimerización de extremo con extremo de un dieno lineal, y por lo menos un bloque no cristizable, siendo obtenible el bloque no cristizable por polimerización de la configuración 1,2 de un dieno lineal, por polimerización de un dieno ramificado, o por una mezcla de tales polimerizaciones, u

otro mejorador de flujo en frío como se define en (A)-(F) a continuación.

(A) Un copolímero de etileno-éster insaturado, más especialmente uno que tiene, además de unidades derivadas de etileno, unidades de la fórmula



en la que R³ representa hidrógeno o metilo, R⁴ representa COOR⁶, en la que R⁶ representa un grupo alquilo que tiene de 1 a 9 átomos de carbono, que es de cadena liberal o, si contiene 3 o más átomos de carbono, ramificada, o R⁴ representa OOCR⁷, en la que R⁷ representa R⁶ o H, y R⁵ representa H o COOR⁶. También son apropiados terpolímeros y tetrapolímeros tales como hexanoato de etilvinil-2-etilo-acetato de vinilo.

Estos pueden comprender un copolímero de etileno con un éster etilénicamente insaturado, o sus derivados. Un ejemplo es un copolímero de etileno con un éster de un alcohol saturado y un ácido carboxílico insaturado, pero preferentemente el éster es uno de un alcohol insaturado con un ácido carboxílico saturado. Es ventajoso un copolímero de etileno-éster de vinilo; es preferido un copolímero de un etileno-acetato de vinilo, etileno-propionato de vinilo, etileno-hexanoato de vinil-2-hexilo, o etileno-octanoato de vinilo.

Como se describe en la Patente de EE.UU. No. 3961916, las composiciones mejoradoras del flujo pueden comprender un amortiguador del crecimiento de cera y un agente de nucleación. Este amortiguador puede ser, por ejemplo, un etileno-éster insaturado tal como se describe anteriormente, especialmente un etileno-acetato de vinilo con un peso molecular (Mn, medido por cromatografía de permeación de gel frente a un estándar de poliestireno) de más de 14.000, ventajosamente como mucho 10.000, preferentemente de 2.000 a 6.000, y más preferentemente de 2.000 a 5.500, y un contenido de éster de 7,5% a 35%, preferentemente de 10 a 20, y más preferentemente de 10 a 17, de porcentaje molar.

Está dentro del alcance de la invención incluir un nuclear adicional, por ejemplo, un etileno-éster insaturado, especialmente acetato de vinilo, copolímero que tiene un peso molecular promedio numérico en el intervalo de 1.200 a 20.000, y un contenido de éster de vinilo de 0,3 a 10, ventajosamente de 3,5 a 7,0 por ciento molar.

(B) Un polímero peine.

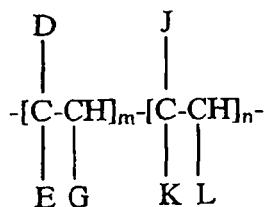
Tales polímeros son polímeros en los que ramas que contienen grupos hidrocarbilo cuelgan del esqueleto principal del polímero, y se discuten en "Comb-Like Polymers. Structure and Properties", N. A. Platé and V.P. Shibaev, J. Poly. Sci. Macromolecular Revs., 8, p 117 a 253 (1974).

Generalmente, los polímeros peine tienen una o más ramas de hidrocarbilo de cadena larga, por ejemplo, ramas de oxihidroxicarbilo, que normalmente tienen de 10 a 30 átomos de carbono, que cuelgan de una cadena principal de polímero, estando dichas ramas unidas directamente o indirectamente a la cadena principal. Los ejemplos de unión indirecta incluyen la unión vía átomos o grupos interpuestos, unión que puede incluir la unión covalente y/o electrovalente tal como en una sal.

ES 2 334 438 T3

Ventajosamente, el polímero peine es un homopolímero o un copolímero, que tiene por lo menos 25 y preferentemente por lo menos 40, más preferentemente por lo menos 50, por ciento en moles de las unidades de las cuales tienen, cadenas laterales que contienen por lo menos 6, y preferentemente por lo menos 10 átomos.

5 Como ejemplos de polímeros peine preferidos se han mencionado aquellos de la fórmula general



10

15

20 en la que

$\text{D} = \text{R}^{11}, \text{COOR}^{11}, \text{OCOR}^{11}, \text{R}^{12}\text{COOR}^{11}, \text{o } \text{OR}^{11},$

25

$\text{E} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{D}, \text{o } \text{R}^{12},$

$\text{G} = \text{H} \text{ o } \text{D}$

$\text{J} = \text{H}, \text{R}^{12}, \text{R}^{12}\text{COOR}^{11}, \text{ o un arilo o grupo heterocíclico},$

30

$\text{K} = \text{H}, \text{COOR}^{12}, \text{OCOR}^{12}, \text{OR}^{12}, \text{ o } \text{COOH},$

$\text{L} = \text{H}, \text{R}^{12}, \text{COOR}^{12}, \text{OCOR}^{12}, \text{COOH}, \text{ o arilo},$

35

$\text{R}^{11} \geq \text{hidrocarbilo de } \text{C}_{10},$

$\text{R}^{12} \geq \text{hidrocarbilo de } \text{C}_1 \text{ o hidrocarbilenos},$

40

y m y n representan fracciones molares, siendo m finito y preferentemente dentro del intervalo de 1,0 a 0,4, siendo n menos de 1 y preferentemente en el intervalo de 0 a 0,6.

R^{11} ventajosamente representa un grupo hidrocarbilo con de 10 a 30 átomos de carbono, mientras que R^{12} ventajosamente representa un grupo hidrocarbilo o hidrocarbilenos con de 1 a 30 átomos de carbono.

45

El polímero peine puede contener unidades derivadas de otros monómeros si se desea o requiere.

50

Estos polímeros peine pueden ser copolímeros de anhídrido maleico o ácidos fumárico o itacónico y otro monómero etilénicamente insaturado, por ejemplo, una α -olefina, incluyendo estireno, o un éster insaturado, por ejemplo, acetato de vinilo u homopolímero de ácidos fumárico o itacónico. Se prefiere, pero no es esencial que se usen cantidades equimolares de los comonómeros aunque son apropiadas proporciones molares en el intervalo de 2 a 1 y de 1 a 2. Los ejemplos de olefinas que se pueden copolimerizar con ,por ejemplo, anhídrido maleico, incluyen, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, y 1-octadeceno.

55

El grupo ácido o anhídrido del polímero peine se puede esterificar por cualquier técnica apropiada y aunque es preferido no es esencial que el anhídrido maleico o el ácido fumárico esté por lo menos esterificado al 50%. Los ejemplos de los alcoholes que se pueden usar incluyen n-decan-1-ol, n-dodecan-1-ol, n-tetradecan-1-ol, n-hexadecan-1-ol, y noctandecan-1-ol. Los alcoholes pueden incluir también hasta una rama metilo por cadena, por ejemplo, 1-metilpentadecan-1-ol o 2-metiltridecan-1-ol. El alcohol puede ser una mezcla de alcoholes normales y con una sola rama metilo.

60

Se prefiere usar alcoholes puros en lugar de las mezclas de alcohol comercialmente disponibles pero si se usan mezclas el R^{12} se refiere al número medio de átomos de carbono en el grupo alquilo; si se usan alcoholes que contienen una rama en las posiciones 1 o 2, R^{12} se refiere al segmento de la cadena principal lineal del alcohol.

65

Estos polímeros peine pueden ser especialmente polímeros de fumarato o itaconato y los copolímeros tales como, por ejemplo, aquellos descritos en los documentos EP-A-153176, EP-A-153177 y EP-A-225688, y WO91/16407.

ES 2 334 438 T3

Los polímeros peine de fumarato particularmente preferidos son copolímeros de fumaratos de alquilo y acetato de vinilo, en los que los grupos alquilo tienen de 12 a 20 átomos de carbono, más especialmente los polímeros en los que los grupos alquilo tienen 14 átomos de carbono o en los que los grupos alquilo son una mezcla de grupos alquilo de C₁₄/C₁₆, preparados, por ejemplo, copolimerizando en disolución una mezcla equimolecular de ácido fumárico y acetato de vinilo y haciendo reaccionar el copolímero resultante con el alcohol o mezcla de alcoholes, que son preferentemente alcoholes de cadena lineal. Cuando se usa la mezcla es ventajosamente una mezcla 1:1 en peso de alcoholes normales de C₁₄ y C₁₆. Además, se pueden usar ventajosamente mezclas del éster de C₁₄ con el éster mixto de C₁₄/C₁₆. En tales mezclas, la relación de C₁₄ a C₁₄/C₁₆ está ventajosamente en el intervalo de 1:1 a 4:1, preferentemente de 2:1 a 7:2, y lo más preferentemente alrededor de 3:1, en peso. Los polímeros peine particularmente preferidos son aquellos que tienen un peso molecular promedio numérico, tal como se mide por osmometría en fase vapor, de 1.000 a 100.000, más especialmente de 1.000 a 30.000.

Otros polímeros peine apropiados son los polímeros y copolímeros de α -olefinas y los copolímeros esterificados de estireno y anhídrido maleico, y los copolímeros esterificados de estireno y ácido fumárico; se pueden usar según la invención mezclas de dos o más polímeros peine y, como se indica anteriormente, tal uso puede ser ventajoso. Otros ejemplos de polímeros peine son polímeros hidrocarbonados, por ejemplo, copolímeros de etileno y por lo menos una α -olefina, teniendo preferentemente la α -olefina como mucho 20 átomos de carbono, siendo los ejemplos n-deceno-1 y n-dodeceno-1. Preferentemente, el peso molecular promedio numérico de tal copolímero es por lo menos 30.000 medido por GPC. Los copolímeros hidrocarbonados se pueden preparar por métodos conocidos en la técnica, por ejemplo, usando un catalizador del tipo Ziegler.

(C) Compuestos nitrogenados polares.

Tales compuestos son compuestos nitrogenados polares solubles en aceite que tienen uno o más, preferentemente dos o más, substituyentes de la fórmula >NR¹³, en la que R¹³ representa un grupo hidrocarbilo que contiene de 8 a 40 átomos, tal substituyente o uno o más de tales substituyentes puede estar en la forma de un catión derivado de ellos. El compuesto nitrogenado polar soluble en aceite es generalmente uno capaz de actuar como inhibidor de crecimiento de cristal de cera en combustibles, comprende, por ejemplo, uno o más de los siguientes compuestos:

Una sal de amina y/o amida formada haciendo reaccionar por lo menos una proporción molar de una amina substituida con hidrocarbilo con una proporción molar de un ácido de hidrocarbilo que tiene de 1 a 4 grupos ácido carboxílico o su anhídrido, siendo el(los) substituyente(s) de fórmula >NR¹³ de la fórmula -NR¹³R¹⁴ en la que R¹³ se define como anteriormente y R¹⁴ representa hidrógeno o R¹³, con tal de que R¹³, y R¹⁴ sean iguales o diferentes, constituyendo dichos substituyentes parte de la sal de amina y/o grupos amida del compuesto.

Se pueden usar éster/amidas, que contienen de 30 a 300, preferentemente de 50 a 150, átomos de carbono totales. Estos compuestos nitrogenados se describen en la Patente de EE.UU. No. 4.211.534. Las aminas apropiadas son predominantemente aminas primarias, secundarias, terciarias o cuaternarias de C₁₂ a C₄₀ o sus mezclas, pero se pueden usar aminas de cadena más corta con tal de que el compuesto nitrogenado resultante sea soluble en aceite, que contienen normalmente de alrededor de 30 a 300 átomos de carbono totales. El compuesto nitrogenado contiene preferentemente por lo menos un segmento alquílico de cadena lineal de C₈ a C₄₀, preferentemente de C₁₄ a C₂₄.

Las aminas apropiadas incluyen las primarias, secundarias, terciarias o cuaternarias, pero son preferibles las secundarias. Las aminas terciarias y cuaternarias solo forman sales de amina. Los ejemplos de aminas incluyen tetradecilamina, cocoamina, y amina de sebo hidrogenado. Los ejemplos de aminas secundarias incluyen dioctadecilamina y metilbehenilamina. También son apropiadas las mezclas de amina tales como aquellas derivadas de materiales naturales. Una amina preferida es una amina de sebo hidrogenado secundaria, cuyos grupos alquilo son derivados de grasa de sebo hidrogenado compuesta de aproximadamente 4% de C₁₄, 31% de C₁₆ y 59% de C₁₈.

Los ejemplos de ácidos carboxílicos apropiados y sus anhídridos para preparar los compuesto nitrogenados incluyen ácido etilendiaminotetraacético, y ácidos carboxílicos basados en esqueletos cíclicos, por ejemplo, ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, ácido ciclohexeno-1,2-dicarboxílico, ácido ciclopentano-1,2-dicarboxílico y ácido naftalenodicarboxílico, y ácidos 1,4-dicarboxílicos incluyendo dialquil-espirobis lactonas. Generalmente, estos ácidos tienen de alrededor de 5 a 13 átomos de carbono en el resto cíclico. Los ácidos preferidos útiles en la presente invención son ácidos bencenodicarboxílicos, por ejemplo, ácido ftálico, ácido isoftálico, y ácido tereftálico. El ácido ftálico y su anhídrido son particularmente preferidos. El compuesto particularmente preferido es la sal de amida-amina formada haciendo reaccionar 1 porción molar de anhídrido ftálico con 2 porciones molares de amina de sebo dihidrogenada. Otro compuesto preferido es la diamida formada deshidratando esta sal de amida-amina.

Otros ejemplos son derivados de ácido dicarboxílico substituido con alquileo o alquilo de cadena larga tales como sales de amina de monoamidas de ácido succínico substituido, cuyos ejemplos son conocidos en la técnica y se describen en la Patente de EE.UU. No. 4.147.520, por ejemplo. Las aminas apropiadas pueden ser aquellas descritas anteriormente.

Otros ejemplos son condensados, por ejemplo, aquellos descritos en el documento EP-A-327427.

ES 2 334 438 T3

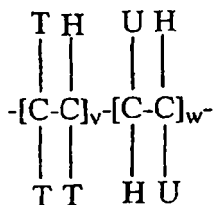
(D) Un compuesto que contiene un sistema de anillo cíclico que tiene por lo menos dos sustituyentes de la fórmula general a continuación sobre el sistema de anillo



en la que A es un grupo hidrocarbilo alifático de cadena lineal o ramificada opcionalmente interrumpido por uno o más heteroátomos, y R^{15} y R^{16} son iguales o diferentes y cada uno es independientemente un grupo hidrocarbilo que contiene de 9 a 40 átomos opcionalmente interrumpido por uno o más heteroátomos, siendo los sustituyentes iguales o diferentes y estando el compuesto opcionalmente en la forma de una de sus sales. Ventajosamente, A tiene de 1 a 20 átomos de carbono y es preferentemente un grupo metileno o polimetileno. Tales compuestos se describen en los documentos WO 93/04148 y WO 94/07842.

(E) Un polímero hidrocarbonado

Los ejemplos de polímeros hidrocarbonados apropiados son aquellos de la fórmula general



en la que

$T = H$ o R^{21} en donde

$R^{21} =$ hidrocarbilo de C_1 a C_{40} , y

$U = H, T$, o arilo

y v y w representan fracciones en moles, estando v dentro del intervalo de 1,0 a 0,0, estando w en el intervalo de 0,0 a 1,0.

Los ejemplos de polímeros hidrocarbonados se describen en el documento WO 91/11488.

Los copolímeros preferidos son copolímeros de etileno y α -olefina, que tienen un peso molecular promedio numérico de por lo menos 30.000. Preferentemente, la α -olefina tiene como mucho 28 átomos de carbono. Los ejemplos de tales olefinas son propileno, 1-buteno, isobuteno, n-octeno-1, isoocteno-1, n-deceno-1, y n-dodeceno-1. El copolímero puede comprender también pequeñas cantidades, por ejemplo, hasta 10% en peso de otros monómeros copolimerizables, por ejemplo, olefinas distintas de α -olefinas, y dienos no conjugados. El copolímero preferido es un copolímero de etileno-propileno.

El peso molecular promedio numérico del copolímero de α -olefina y etileno es, como se indica anteriormente, preferentemente por lo menos 30.000, medido por cromatografía de permeación de gel (GPC) con relación a estándares de poliestireno, ventajosamente por lo menos 60.000 y preferentemente por lo menos 80.000. Funcionalmente no se plantea límite superior pero las dificultades de mezcla son el resultado de la viscosidad incrementada a pesos moleculares por encima de alrededor de 150.000, y los intervalos de peso molecular preferidos son de 60.000 y 80.000 a 120.000.

Ventajosamente, el copolímero tiene un contenido molar de etileno entre 50 y 85 por ciento. Más ventajosamente, el contenido de etileno está dentro del intervalo de 57 a 80%, y preferentemente está en el intervalo de 58 a 73%; más preferentemente de 62 a 71%, y lo más preferentemente de 65 a 70%.

Los copolímeros de etileno- α -olefina son copolímeros de etileno-propileno con un contenido molar de etileno de 62 a 71% y un peso molecular promedio numérico en el intervalo de 60.000 a 120.000; los copolímeros especialmente preferidos son los copolímeros de etileno-propileno con un contenido de etileno de 62 a 71% y un peso molecular de 80.000 a 100.000.

ES 2 334 438 T3

Los copolímeros se pueden preparar por cualquiera de los métodos conocidos en la técnica, por ejemplo, usando un catalizador del tipo Ziegler. Los polímeros deben ser sustancialmente amorfos, dado que los polímeros muy cristalinos son relativamente insolubles en fueloil a bajas temperaturas.

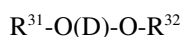
5 Otros polímeros hidrocarbonados apropiados incluyen un copolímero de etileno- α -olefina de bajo peso molecular, ventajosamente con un peso molecular promedio numérico de como mucho 7.500, ventajosamente de 1.000 a 6.000, y preferentemente de 2.000 a 5.000, medido por osmometría en fase vapor. Las α -olefinas apropiadas son como se indica anteriormente, o estireno, siendo la preferida de nuevo propileno. Ventajosamente el contenido de etileno es de 60 a 77 por ciento en moles, aunque para los copolímeros de etileno-propileno se puede emplear con ventaja hasta 86
10 por ciento en peso molar.

(F) Un compuesto de polioxialquileno

15 Los ejemplos son ésteres de polioxialquileno, éteres, éster/éteres y sus mezclas, particularmente aquellos que contienen por lo menos uno, preferentemente por lo menos dos, grupos alquilo lineales de C_{10} a C_{30} y un grupo polioxialquilenglicol de peso molecular hasta 5.000, preferentemente de 200 a 5.000, conteniendo el grupo alquilo en dicho polioxialquilenglicol de 1 a 4 átomos de carbono. Estos materiales forman el objetivo del documento EP-A-0061985. Otros de tales aditivos se describen en la Patente de EE.UU. No. 4.491.455.

20

Los ésteres, éteres o éster/éteres preferidos son aquellos de la fórmula general



25

en la que R^{31} y R^{32} son iguales o diferentes y representan

(a) n-alquil-

30

(b) n-alquil-CO-

(c) n-alquil-O-CO(CH₂)_x-, o

35

(d) n-alquil-O-CO(CH₂)_x-CO-

40

siendo x, por ejemplo, de 1 a 30, siendo el grupo alquilo lineal y conteniendo de 10 a 30 átomos de carbono, y representando D el segmento de polialquileno del glicol en el que el grupo alquileno tiene de 1 a 4 átomos de carbono, tal como un resto polioximetileno, polioxietileno o polioxitrimetileno que es sustancialmente lineal; puede estar presente algún grado de ramificación con cadenas laterales de alquilo inferior (tal como en polioxipropilenglicol) pero se prefiere que el glicol sea sustancialmente lineal. D puede contener también nitrógeno.

45

Los ejemplos de glicoles apropiados son polietilenglicoles (PEG) y polipropilenglicoles (PPG) lineales que tienen un peso molecular de 100 a 5.000, preferentemente de 200 a 2.000. Se prefieren los ésteres y los ácidos grasos que contienen de 10 a 30 átomos de carbono son útiles para reaccionar con los glicoles para formar los aditivos de éster, siendo preferido usar un ácido graso de C_{18} - C_{24} , especialmente ácido behénico. Los ésteres se pueden preparar también esterificando ácidos grasos polietoxilados o alcoholes polietoxilados.

50

Los diésteres de polioxialquileno, diéteres, éster/ésteres y sus mezclas son apropiados como aditivos, siendo preferidos los diésteres para su uso en destilados de estrecho intervalo de ebullición, cuando pueden estar también presentes cantidades minoritarias de monoéteres y monoésteres (que se forman a menudo en el procedimiento de fabricación). Se prefiere que esté presente una cantidad principal del compuesto de dialquilo. En particular, son preferidos diésteres esteárico o behénico de polietilenglicol, polipropilenglicol o mezclas de polietilenglicol/polipropilenglicol.

55

Otros ejemplos de compuestos de polioxialquileno son aquellos descritos en las publicaciones de Patente Japonesa Nos. 2-51477 y 3-34790, y las aminas alcoxiladas esterificadas descritas en los documentos EP-A-117108 y EP-A-326356.

60

En una realización de la invención la disolución o dispersión de sal de neocarboxilato de hierro se combina con el combustible diésel por adición directa, o como parte de un concentrado como se discute anteriormente o en mezclas con otros aditivos para combustible como se describe aquí, y el combustible diésel se usa para hacer funcionar un motor diésel equipado con una trampa para partículas en el sistema de escape. El combustible diésel que contiene el aditivo está contenido en un depósito de combustible, se transmite al motor diésel donde se quema, y la sal metálica reduce la temperatura de ignición de las partículas de escape recogidas en la trampa para partículas del sistema de escape. En otra realización, se usa el procedimiento de funcionamiento precedente excepto que la disolución de aditivo se mantiene a bordo del aparato que está siendo movido por el motor diésel (por ejemplo, automóvil, autobús, camión, etc.) en un dispensador de aditivo para combustible separado aparte del combustible diésel. La disolución o dispersión de aditivo se combina o mezcla con el combustible diésel durante la recarga del depósito de combustible diésel. En esta última realización, la disolución o dispersión de aditivo se mantiene en el dispensador de aditivo para combustible

65

ES 2 334 438 T3

y puede formar parte de un concentrado de aditivo para combustible del concentrado que se está combinando con el combustible diésel. Otras técnicas comprenden añadir el aditivo de sal de neocarboxilato de hierro en colector de admisión o escape o añadir el aditivo al combustible en almacenes de combustible previamente al llenado del depósito del vehículo movido por diésel.

5

Una realización adicional de esta invención es el uso de las sales de neocarboxilato de hierro como aditivos para fueloil pesado que se usa, por ejemplo, en ferrocarriles, generación de energía y aplicaciones de tipo marino que emplean grandes motores y calderas u hornos.

10 El combustible pesado puede tener en particular una o más de las siguientes características:

- (i) un punto de destilación (ASTM D86) de más de 330°C, preferentemente mayor de 360°C, más preferentemente mayor de 400°C, y lo más preferentemente mayor de 430°C;
- 15 (ii) un número de cetano (medido por ASTM D613) de menos de 53, preferentemente menos de 49, más preferentemente menos de 45;
- (iii) un contenido aromático de más de 15% en peso, preferentemente mayor de 25% y más preferentemente mayor de 40%; y
- 20 (iv) un residuo de carbono Ramsbottom (por la ASTM D524) de más de 0,01% en masa, preferentemente mayor de 0,15% en masa, más preferentemente mayor de 0,3% en masa, tal como 1% o 5% en masa, y lo más preferentemente mayor de 10% en masa.

25

Tal como se definió antes, los combustibles diésel marinos pueden en particular contener corrientes tales como las corrientes producidas del craqueo catalítico de fluidos. Teniendo tales materiales usualmente una densidad a 15°C de 900 a 970 kg/m³ y caracterizados por bajos valores de número de cetano, que varían típicamente de 10 o más bajos hasta alrededor de 30 a 35; de procedimientos de craqueo térmico, como separación de viscosidades y coquificación. Teniendo tales corrientes un intervalo de densidad a 15°C de 830 a 930 kg/m³ y un valor de cetano de 20 a 50; y de hidro craqueo que usa condiciones severas, por ejemplo, temperatura por encima de 400°C acompañada de presiones de 130 bar o mayores, para producir corrientes caracterizadas por un número de cetano de 45 a 60 y que tienen un intervalo de densidades a 15°C de 800 a 860 kg/m³.

30

Típicamente, los combustibles marinos son según la especificación estándar ASTM D-2069 y pueden ser destilados o combustibles residuales como se describe dentro de esta memoria descriptiva, y pueden en particular tener contenidos de azufre de más de 0,05%, preferentemente mayores de 0,1%, más preferentemente mayores de 0,2% en peso, y una viscosidad cinemática a 40°C en cSt de por lo menos 1,40.

35

Ejemplos

40

Una serie de compuestos de hierro en disolventes hidrocarbonados a concentraciones variables se sometieron a ensayos de estabilidad siendo almacenados a temperaturas de -30°C a +40°C durante hasta 80 días. Los resultados muestran que solo los compuestos de neocarboxilato de hierro exhibieron la estabilidad requerida. El oleato de hierro (coloidal), 2-etilhexanoato de hierro y ciclopentadienil hierro (ferroceno) fallaron después de un día en todos los intervalos de temperatura. Los resultados están en la siguiente Tabla. La separación de fase y la pérdida de homogeneidad se registró como fallo.

45

50

(Tabla pasa a página siguiente)

55

60

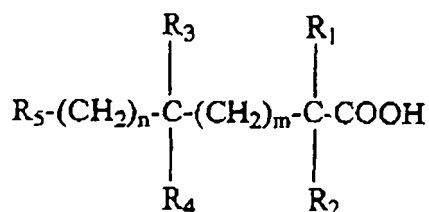
65

Tabla - Ensayos de estabilidad

% en peso de hierro en el compuesto	Compuesto de hierro	Concentración, % en peso	% en peso de hierro en el producto final	Estabilidad a -30°C	Estabilidad a -20°C	Estabilidad a -10°C	Estabilidad a 0°C	Estabilidad a 20°C	Estabilidad a 40°C
14	Oleato de hierro alcalino	20	2,8	Falló después de 1 día	Falló después de 1 día	Falló después de 1 día	Falló después de 1 día	Falló después de 1 día	Falló después de 1 día
14		40	5,6	Falló después de 1 día	Falló después de 1 día	Falló después de 1 día	Falló después de 1 día	Falló después de 1 día	Falló después de 1 día
14		60	8,4	Falló después de 1 día	Falló después de 1 día	Falló después de 1 día	Falló después de 1 día	Falló después de 1 día	Falló después de 1 día
14		80	11,2	Falló después de 1 día	Falló después de 1 día	Falló después de 1 día	Falló después de 1 día	Falló después de 1 día	Falló después de 1 día
6	2- etilhexanoato de hierro	20	1,2	Falló después de 1 día	Falló después de 1 día	Falló después de 1 día	Falló después de 1 día	Falló después de 1 día	Falló después de 7 días
6		40	2,4	Falló después de 1 día	Falló después de 1 día	Falló después de 1 día	Falló después de 1 día	Falló después de 1 día	Falló después de 7 días
6		60	3,6	Falló después de 1 día	Falló después de 1 día	Falló después de 1 día	Falló después de 1 día	Falló después de 1 día	Falló después de 1 día
6		80	4,8	Falló después de 1 día	Falló después de 1 día	Falló después de 1 día	Falló después de 1 día	Falló después de 1 día	Falló después de 1 día
30	Ferroceno	1	0,3	Falló después de 1 día	Falló después de 1 día	Falló después de 1 día	Falló después de 1 día	Falló después de 1 día	Falló después de 7 días
30		5	1,5	Falló después de 1 día	Falló después de 1 día	Falló después de 1 día	Falló después de 1 día	Falló después de 1 día	Falló después de 7 días
6	Neodecanoato de hierro	40	2,4	Pasa después de 180 días	Pasa después de 180 días	Pasa después de 180 días	Pasa después de 180 días	Pasa después de 180 días	Pasa después de 180 días

REIVINDICACIONES

1. Una composición de aditivo para combustible que comprende una disolución o dispersión de una sal de neocarboxilato de hierro soluble en aceite derivada de un compuesto de la fórmula:



en la que R_1 , R_2 , R_3 y R_4 representan hidrógeno o un hidrocarbilo que tiene 1-30 átomos de carbono (C_1 - C_{30}), pero en la que por lo menos dos de R_1 , R_2 , R_3 o R_4 son hidrocarbilo de C_1 - C_{30} y tanto R_1 como R_2 deben ser hidrocarbilo; R_5 es un hidrocarbilo que tiene de 1 a 120 átomos de carbono y m y n pueden ser cada uno cero o un número entero tal que el número total de átomos de carbono en el neocarboxilato no es más de 125, comprendiendo la disolución o dispersión 20-80% en peso del neocarboxilato y 80-20% en peso de un disolvente hidrocarbonado.

2. La composición de la reivindicación 1, en la que R_1 y R_2 son ambos hidrocarbilo y R_3 y R_4 son hidrógeno.

3. La composición de la reivindicación 2, en la que el neocarboxilato de hierro es neodecanoato de hierro.

4. La composición de la reivindicación 1, en la que el disolvente es un disolvente hidrocarbonado parafínico o isoparafínico.

5. Una composición de fueloil que comprende un fueloil que contiene la composición de aditivo de la reivindicación 1, la reivindicación 2 o la reivindicación 3.

6. La composición de la reivindicación 5, en la que el fueloil es un combustible diésel.

7. La composición de la reivindicación 5, en la que el fueloil es un fueloil pesado usado en ferrocarriles, generación de energía y aplicaciones marinas que emplean grandes motores y calderas u hornos.

8. La composición de la reivindicación 7, en la que el fueloil pesado tiene una o más de las siguientes características:

- (i) un punto de destilación (ASTM D86) de más de 330°C, preferentemente mayor de 360°C, más preferentemente mayor de 400°C, y lo más preferentemente mayor de 430°C;
- (ii) un número de cetano (medido por ASTM D613) de menos de 53, preferentemente menos de 49, más preferentemente menos de 45;
- (iii) un contenido aromático de más de 15% en peso, preferentemente mayor de 25% y más preferentemente mayor de 40%; y
- (iv) un residuo de carbono Ramsbottom (por la ASTM D524) de más de 0,01% en masa, preferentemente mayor de 0,15% en masa, más preferentemente mayor de 0,3% en masa, tal como 1% o 5% en masa, y lo más preferentemente mayor de 10% en masa.

9. La composición de la reivindicación 5, en la que el fueloil es un fueloil residual usado en motores diésel marinos y en aplicaciones estáticas, de ferrocarriles, hornos y calderas.

10. La composición de cualquiera de las reivindicaciones 5 a 9, en la que el neocarboxilato de hierro es neodecanoato de hierro.

11. La composición de la reivindicación 5, en la que el fueloil contiene de 2 a 25 ppm de metal.

12. La composición de la reivindicación 11, en la que el fueloil es un combustible diésel y el neocarboxilato es neodecanoato de hierro.

ES 2 334 438 T3

13. Un método para mejorar el funcionamiento de un motor diésel equipado con una trampa para emisiones de partículas en el tubo de escape del motor diésel que comprende añadir al combustible diésel usado en dicho motor la disolución o dispersión de aditivo para combustible de la reivindicación 1.

5 14. El método de la reivindicación 13, en el que la disolución o dispersión de aditivo para combustible comprende neodecanoato de hierro.

10 15. Un método para controlar la formación de hollín y la acumulación de materia en partículas en el tubo de escape y sistemas de evacuación para grandes motores y calderas, que comprende añadir al fueloil usado en ellos la disolución o dispersión de aditivo para combustible de la reivindicación 1.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65