



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 1007948-3 B1



(22) Data do Depósito: 25/02/2010

(45) Data de Concessão: 15/05/2018

(54) Título: "MÉTODO DE REMOÇÃO DE DEPÓSITOS PROVENIENTES DE UM MOTOR A DIESEL, COMPOSIÇÃO DE COMBUSTÍVEL DIESEL E USOS DE UM ADITIVO PARA LIMPEZA DE MOTOR"

(51) Int.Cl.: C10L 1/22; C10L 10/18; C10L 1/222; C10L 1/226; C10L 1/238; C10L 10/00

(30) Prioridade Unionista: 25/02/2009 GB 0903165.9

(73) Titular(es): INNOSPEC LIMITED

(72) Inventor(es): JACQUELINE REID

**“MÉTODO DE REMOÇÃO DE DEPÓSITOS PROVENIENTES DE UM
MOTOR A DIESEL, COMPOSIÇÃO DE COMBUSTÍVEL DIESEL E USOS DE
UM ADITIVO PARA LIMPEZA DE MOTOR”**

[0001] A presente invenção se refere às composições de combustível e aos correspondentes métodos e usos. Em particular, a invenção se refere aos aditivos para composições de combustível diesel e ao uso desses aditivos na limpeza de motores.

[0002] Devido à legislação e demanda de consumo nos últimos anos, os motores a diesel tornaram-se muito mais eficientes em energia, apresentando desempenho melhorado e as emissões foram reduzidas.

[0003] Essas melhorias no desempenho e emissões foram causadas por melhorias no processo de combustão. Para atingir a atomização de combustível necessária para esta combustão melhorada, foi desenvolvido o equipamento de injeção de combustível, o qual usa pressões mais elevadas de injeção e diâmetros reduzidos de orifício do bico do injetor de combustível. A pressão de combustível no bico do injetor é agora comumente em excesso de 150 MPa (1500 bar). Para atingir essas pressões, o trabalho que deve ser feito no combustível também aumenta a temperatura do combustível. Essas temperaturas e pressões elevadas podem causar degradação do combustível.

[0004] Motores a diesel com sistemas de combustível de alta pressão podem incluir, mas não estão limitados a, motores a diesel pesados e motores a diesel menores do tipo de automóveis de passageiros. Os motores a diesel pesados podem incluir motores muito potentes tais como MTU da série 4000 a diesel com 20 cilindros alternativos com potência de saída até 4300 kW ou motores tais como o Renault dXi 7 com 6 cilindros e uma potência de saída em torno de 240 kW. Um típico motor a diesel de automóvel de passageiro é o Peugeot DW10 com 4 cilindros e uma potência de saída de 100 kW ou menos dependendo da variante.

[0005] Em todos os motores a diesel relacionados nesta invenção, uma característica comum é um sistema de combustível de alta pressão.

Tipicamente pressões em excesso de 135 MPa (1350 bar) são usadas, mas muitas vezes podem existir pressões de até 200 MPa (2000 bar) ou mais.

[0006] Dois exemplos não limitativos desses sistemas de combustível de alta pressão são: o sistema de injeção de conduto comum (*common rail injection system*), no qual o combustível é comprimido utilizando uma bomba de alta pressão que o fornece às válvulas de injeção de combustível através de um conduto comum; e o sistema de injeção unitária que integra a bomba de alta pressão e a válvula de injeção de combustível em um conjunto, alcançando as pressões de injeção mais altas possíveis excedendo 200 MPa (2000 bar). Em ambos os sistemas, na pressurização do combustível, o combustível fica quente, frequentemente em temperaturas em torno de 100 °C, ou acima.

[0007] Em sistemas de conduto comum, o combustível é armazenado a altas pressões no conduto do acumulador central ou acumuladores separados antes de ser distribuído aos injetores. Frequentemente, parte do combustível aquecido é retornada ao lado de baixa pressão do sistema de combustível ou retornado ao tanque de combustível. No sistema de injeção unitária, o combustível é comprimido no injetor para gerar as elevadas pressões de injeção. Isto, por sua vez, aumenta a temperatura do combustível.

[0008] Em ambos os sistemas, o combustível está presente no corpo do injetor antes da injeção, onde é aquecido ainda devido ao calor da câmara combustível. A temperatura do combustível na extremidade do injetor pode ser tão alta quanto 250 a 350 °C.

[0009] Assim, o combustível é forçado em pressões de 135 MPa (1350 bar) até 200 MPa (2000 bar) e temperaturas de cerca de 100 °C a 350 °C antes da injeção, algumas vezes sendo recirculado novamente no sistema de combustível, aumentando assim o tempo para o qual o combustível experimenta essas condições.

[00010] Um problema comum com motores a diesel é a obstrução do injetor, particularmente o corpo do injetor, e o bico do injetor. A obstrução pode ocorrer no filtro de combustível. A obstrução do bico do injetor ocorre quando o

bico fica obstruído com depósitos do combustível diesel. A obstrução dos filtros de combustível pode estar relacionada à recirculação do combustível de volta para o tanque de combustível. Depósitos aumentam com a degradação do combustível. Depósitos podem assumir a forma de resíduos carbonáceos como coque ou resíduos como goma ou adesivo. Combustíveis diesel se tornam mais e mais instáveis quanto mais aquecidos forem, particularmente se aquecidos sob pressão. Assim, motores a diesel com sistemas de combustível de alta pressão podem causar degradação aumentada de combustível.

[00011] O problema da obstrução do injetor pode ocorrer ao usar qualquer tipo de combustíveis diesel. No entanto, alguns combustíveis podem ser particularmente propensos a causar obstrução ou a obstrução pode ocorrer rapidamente quando esses combustíveis são usados. Por exemplo, foi verificado que combustíveis contendo biodiesel produzem a obstrução do injetor mais facilmente. Combustíveis diesel contendo espécies metálicas podem também conduzir ao aumento de depósitos. Espécies metálicas podem ser adicionadas deliberadamente a um combustível nas composições aditivas ou podem estar presentes como espécies contaminantes. A contaminação ocorre se espécies metálicas dos sistemas de distribuição de combustível, sistemas de distribuição do veículo, sistemas de combustível do veículo, outros componentes metálicos e óleos lubrificantes se tornarem dissolvidos ou dispersos no combustível.

[00012] Metais de transição, em particular, causam o aumento de depósitos, particularmente espécies de cobre e zinco. Esses podem estar tipicamente presentes em níveis de poucos ppb (partes por bilhão) até 50 ppm, mas acredita-se que os níveis de probabilidade para causar problemas são de 0,1 a 50 ppm, por exemplo, 0,1 a 10 ppm.

[00013] Quando os injetores ficam bloqueados ou parcialmente bloqueados, a distribuição do combustível é menos eficiente e há pouca mistura do combustível com o ar. Ao longo do tempo, isto leva a uma perda na

potência do motor, aumento das emissões de exaustão e pouca economia de combustível.

[00014] Conforme o tamanho do orifício do bico do injetor é reduzido, o impacto relativo do acúmulo de depósito se torna mais significativo. Por simples aritmética, uma camada de depósito de 5 μm dentro de um orifício de 500 μm reduz a área de fluxo em 4 %, enquanto a mesma camada de depósito de 5 μm em um orifício de 200 μm reduz a área de fluxo em 9,8 %.

[00015] Aditivos que reduzem a formação de depósitos em um motor são conhecidos. Seria desejável prover um aditivo para combustíveis diesel que auxiliariam a remoção de depósitos que já foram formados em um motor, em particular, depósitos que foram formados nos injetores.

[00016] Foi verificado que uma composição de combustível ao ser queimada em um motor a diesel remove depósitos deste, efetuando, assim, a “limpeza” de um motor já obstruído.

[00017] A “limpeza” de um motor obstruído pode prover vantagens significativas. Por exemplo, a limpeza superior pode levar a um aumento na potência e/ou um aumento da economia do combustível. Além disso, a remoção de depósitos de um motor, em particular dos injetores pode levar a um aumento no intervalo de tempo antes de ser necessária a manutenção ou substituição do injetor, reduzindo, assim, os custos de manutenção.

[00018] De acordo com um primeiro aspecto da presente invenção, é provido um método de remoção de depósitos de um motor a diesel, o método compreendendo a combustão no motor de uma composição de combustível diesel compreendendo um aditivo de limpeza do motor, em que o aditivo de limpeza do motor é o produto de uma reação de Mannich entre:

- (a) um aldeído;
- (b) amônia, hidrazina ou uma amina; e
- (c) um fenol opcionalmente substituído;

em que o ou cada substituinte do componente fenol (c) tem um peso molecular médio de menos de 400.

[00019] Qualquer aldeído pode ser usado como componente aldeído (a). Preferivelmente, o componente aldeído (a) é um aldeído alifático. Preferivelmente o aldeído tem de 1 a 10 átomos de carbono, preferivelmente de 1 a 6 átomos de carbono, mais preferivelmente de 1 a 3 átomos de carbono. Mais preferivelmente o aldeído é formaldeído.

[00020] O componente (b) pode ser selecionado a partir de amônia, hidrazina ou uma amina. Pode ser uma monoamina, por exemplo, uma alquil amina opcionalmente substituída. Aminas preferidas incluem aminas primárias C1 a C4, por exemplo, metilamina, e aminas secundárias.

[00021] Em modalidades preferidas, o componente (b) compreende uma poliamina, que é um componente que inclui dois ou mais grupos amina.

[00022] Nessas modalidades, o componente poliamina (b) pode ser selecionado a partir de qualquer composto que inclui dois ou mais grupos amina. Preferivelmente a poliamina é uma polialquíleno-poliamina. Preferivelmente, a poliamina é uma polialquíleno-poliamina em que o componente alquíleno tem de 1 a 6, preferivelmente de 1 a 4, mais preferivelmente de 2 a 3 átomos de carbono. Mais preferivelmente, a poliamina é uma polietíleno-poliamina.

[00023] Preferivelmente a poliamina tem de 2 a 15 átomos de nitrogênio, preferivelmente de 2 a 10 átomos de nitrogênio, mais preferivelmente de 2 a 8 átomos de nitrogênio.

[00024] Em modalidades particularmente preferidas, o componente poliamina (b) inclui o grupo $R^1R^2NCHR^3CHR^4NR^5R^6$, em que cada R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 e R^6 é independentemente selecionado a partir de hidrogênio, e um substituinte alquila, alquenila, alquinila, arila, alquilarila ou arilaquila opcionalmente substituído.

[00025] Assim, os reagentes poliamina usados para preparar os produtos da reação de Mannich como aditivo para limpeza de motor no método da

presente invenção preferivelmente incluem um resíduo etileno diamina opcionalmente substituído.

[00026] Preferivelmente, pelo menos um de R¹ e R² é hidrogênio. Preferivelmente ambos dos R¹ e R² são hidrogênio.

[00027] Preferivelmente, pelo menos dois de R¹, R², R⁵ e R⁶ são hidrogênio.

[00028] Preferivelmente, pelo menos um de R³ e R⁴ é hidrogênio. Em algumas modalidades preferidas cada um de R³ e R⁴ é hidrogênio. Em algumas modalidades R³ é hidrogênio e R⁴ é alquila, por exemplo, alquila C₁₋₄, particularmente metila.

[00029] Preferivelmente, pelo menos um de R⁵ e R⁶ é um substituinte alquila, alquenila, alquinila, arila, alquilarila ou arilaquila opcionalmente substituído.

[00030] Em modalidades em que pelo menos um de R¹, R², R³, R⁴, R⁵ e R⁶ não é hidrogênio, cada um é independentemente selecionado a partir de um grupo alquila, alquenila, alquinila, arila, alquilarila ou arilaquila opcionalmente substituído. Preferivelmente cada um é independentemente selecionado a partir de hidrogênio e um grupo alquila C(1-6) opcionalmente substituído.

[00031] Em compostos particularmente preferidos, cada um de R¹, R², R³, R⁴, R⁵ e R⁶ é hidrogênio e R⁶ é um substituinte alquila, alquenila, alquinila, arila, alquilarila ou arilaquila opcionalmente substituído. Preferivelmente R⁶ é um grupo alquila C(1-6) opcionalmente substituído.

[00032] Esse grupo alquila pode ser substituído com um ou mais grupos selecionados a partir de hidroxila, amino (particularmente amino não substituído: -NH-, -NH₂), sulfo, sulfoxi, alcoxi C(1-4), nitro, halo (particularmente cloro ou flúor) e mercapto.

[00033] Pode haver um ou mais heteroátomos incorporados na cadeia alquila, por exemplo, O, N ou S para prover um éter, uma amina, ou um tioéter.

[00034] Substituintes particularmente preferidos R¹, R², R³, R⁴, R⁵ e R⁶ são hidroxialquila C(1-4) e aminoalquila C(1-4), particularmente HO-CH₂-CH₂- e H₂N-CH₂-CH₂-.

[00035] Adequadamente, os resíduos de poliamina incluem apenas funcionalidade amina, ou funcionalidades amina e álcool.

[00036] A poliamina pode, por exemplo, ser selecionada a partir de etilenodiamina, dietilenotriamina, trietilenotetramina, tetraetilenopentamina, pentaetilenohexamina, hexaetilenoheptamina, heptaetilenoctamina, propano-1,2-diamina, 2(2-amino-etilenoamino)etanol, e N^{1,N¹}-bis(2-aminoetil)etilenodiamina(N(CH₂CH₂NH₂)₃). Mais preferivelmente, a poliamina compreende tetraetilenopentamina ou particularmente etilenodiamina.

[00037] Fontes comercialmente disponíveis de poliaminas contêm tipicamente misturas de isômeros e/ou oligômeros, e produtos preparados a partir dessas misturas comercialmente disponíveis caem dentro do escopo da presente invenção.

[00038] As poliaminas usadas para formar o aditivo para limpeza do motor da presente invenção podem ser estruturas de cadeias simples ou ramificadas e podem incluir estruturas cíclicas.

[00039] Componente fenol opcionalmente substituído (c) pode ser substituído com 0 a 4 grupos no anel aromático (além do fenol OH). Por exemplo, pode ser um fenol tri- ou dissustituído. Mais preferivelmente o componente (c) é um fenol monossustituído. A substituição pode ser na(s) posição(ões) orto, e/ou meta, e/ou para.

[00040] Cada grupo fenólico pode ser orto, meta ou para substituído com o resíduo aldeído/amina. Compostos nos quais o resíduo aldeído é orto ou para substituído são mais comumente formados. Podem resultar misturas de compostos. Em modalidades preferidas, o fenol de partida é para substituído e assim resulta nos produtos orto substituídos.

[00041] O fenol pode ser substituído com qualquer grupo comum, por exemplo, um ou mais de um grupo alquila, um grupo alquenila, um grupo

alquinila, um grupo nitrila, um ácido carboxílico, um éster, um éter, um grupo alcoxi, um grupo halo, um grupo hidroxila adicional, um grupo mercapto, um grupo alquilmercapto, um grupo alquilsufoxi, um grupo sulfoxi, um grupo arila, um grupo arilalquila, um grupo nitro ou grupo amina substituído ou não substituído.

[00042] Preferivelmente, o fenol carrega um ou mais substituintes alquila opcionalmente substituídos. O substituinte alquila pode ser opcionalmente substituído com, por exemplo, resíduos hidroxila, halo, (particularmente cloro e flúor), alcoxi, alquila, mercapto, aquilsulfoxi, aril ou amino. Preferivelmente, o grupo alquila consiste essencialmente de átomos de carbono e nitrogênio. O fenol substituído pode incluir um resíduo alquenila ou alquinila incluindo uma ou mais ligações duplas e/ou triplas. Mais preferivelmente, o componente (c) é um grupo fenol substituído com alquila, no qual a cadeia alquila é saturada. A cadeia alquila pode ser linear ou ramificada.

[00043] Preferivelmente o componente (c) é monoalquil fenol, particularmente um monoalquil fenol parassubstituído.

[00044] Preferivelmente componente (c) compreende um fenol substituído com alquila, no qual o fenol carrega uma ou mais cadeias alquila com um total de menos 28 átomos de carbono, preferivelmente menos de 24 átomos de carbono, mais preferivelmente menos de 20 átomos de carbono, preferivelmente menos de 18 átomos de carbono, preferivelmente menos de 16 átomos de carbono e mais preferivelmente menos de 14 átomos de carbono.

[00045] Preferivelmente o ou cada substituinte alquila do componente (c) tem de 4 a 20 átomos de carbono, preferivelmente de 6 a 18, mais preferivelmente de 8 a 16, especialmente de 10 a 14 átomos de carbono. Em uma modalidade particularmente preferida, o componente (c) é um fenol com um substituinte alquila C12.

[00046] Em algumas modalidades, componente (c) pode incluir um substituinte alquila C1 a C4, por exemplo, um substituinte metila. Assim, o componente (c) pode ser derivado de um componente metilfenol (ou seja,

cresol). Nessas modalidades, são preferidos compostos orto cresol derivado. O componente (c) pode compreender o próprio cresol, por exemplo, orto cresol ou pode ser ainda substituído. Compostos adequados incluem compostos ortocresol parassubstituídos, por exemplo, para-dodecil orto-metilfenol.

[00047] Em modalidades preferidas, o ou cada substituinte do componente fenol (c) tem um peso molecular de menos de 350, preferivelmente menos de 300, mais preferivelmente menos de 250 e mais preferivelmente menos de 200. O ou cada substituinte do componente fenol (c) pode adequadamente ter um peso molecular de 100 a 250, por exemplo, de 150 a 200.

[00048] Moléculas do componente (c) preferivelmente têm um peso molecular de menos de 1800, preferivelmente menos de 800, preferivelmente menos de 500, preferivelmente menos de 450, preferivelmente menos de 400, preferivelmente menos de 350, mais preferivelmente menos de 325, preferivelmente menos de 300 e mais preferivelmente menos de 275.

[00049] Como detalhado acima, o componente (b) pode ser selecionado a partir de amônia, hidrazina e uma amina. Em algumas modalidades, o aditivo para limpeza de motor da presente invenção pode ser um composto oligomérico ou polimérico.

[00050] O versado na técnica apreciara que espécies poliméricas incluem tipicamente uma mistura de moléculas de comprimento de cadeia variante em torno de um comprimento de cadeia médio. Preferivelmente, quando o aditivo para limpeza de motor da presente invenção é uma espécie polimérica ou oligomérica, inclui uma média de 1 a 50 unidades repetidas, preferivelmente de 1 a 20 unidades repetidas, mais preferivelmente de 1 a 10 unidades repetidas.

[00051] Preferivelmente, o aditivo para limpeza de motor tem um peso molecular médio em número de menos de 10000, preferivelmente menos de 7500, preferivelmente menos de 2000, mais preferivelmente menos de 1500.

[00052] Adequadamente, o peso molecular médio em número do aditivo para limpeza de motor é de 300 a 2000, preferivelmente de 300 a 1500, mais preferivelmente de 400 a 1300.

[00053] Preferivelmente, o aditivo para limpeza de motor tem um peso molecular de menos de 900, mais preferivelmente menos de 850 e mais preferivelmente menos de 800.

[00054] Os componentes (a), (b) e (c) podem compreender cada um uma mistura de compostos e/ou uma mistura de isômeros.

[00055] O aditivo para limpeza de motor da presente invenção é preferivelmente o produto reacional obtido pela reação dos componentes (a), (b) e (c) em uma razão molar de 10:1:10 a 0,1:1:0,1, preferivelmente de 5:1:5 a 0,1:1:0,1, mais preferivelmente de 3:1:3 a 0,5:1:0,5.

[00056] Em algumas modalidades na qual o componente (b) é amônia e o aditivo para limpeza de motor é um polímero, a razão dos componentes (a):(b):(c) usada para preparar o aditivo é aproximadamente 2:1:1.

[00057] Em modalidades preferidas, para formar o aditivo para limpeza de motor da presente invenção, componentes (a) e (b) são preferivelmente reagidos em uma razão molar de 4:1 a 1:1, adequadamente de 3:1 a 1:1 (aldeído:amônia/hidrazina/amina), preferivelmente de 2:1 a 1:1.

[00058] Para formar um aditivo para limpeza de motor preferido da presente invenção, a razão molar do componente (a) para o componente (c) na mistura reacional é preferivelmente pelo menos 0,75:1, preferivelmente de 0,75:1 a 4:1, preferivelmente de 1:1 a 4:1, mais preferivelmente de 1:1 a 2:1. Pode haver um excesso de aldeído. Em modalidades preferidas, a razão molar do componente (a) para o componente (c) é aproximadamente 1:1, por exemplo, de 0,8:1 a 1,5:1 ou de 0,9:1 a 1,25:1.

[00059] Para formar um aditivo para limpeza de motor preferido da presente invenção, a razão molar do componente (c) para o componente (b) na mistura reacional usada para preparar o aditivo para limpeza de motor é adequadamente pelo menos 1,2:1, por exemplo, pelo menos 1,3:1 ou pelo

menos 1,4:1. Em algumas modalidades, pode ser pelo menos 1,5:1, preferivelmente pelo menos 1,6:1, mais preferivelmente pelo menos 1,7:1, por exemplo, pelo menos 1,8:1, ou pelo menos 1,9:1. A razão molar do componente (c) para o componente (b) pode ser até 5:1, por exemplo, pode ser até 4:1, ou até 3,5:1. Adequadamente é até 3,25:1, até 3:1, até 2,5:1, até 2,3:1 ou até 2,1:1.

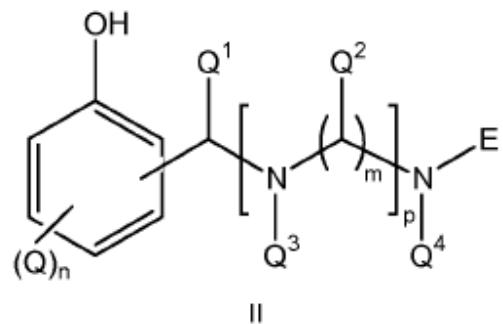
[00060] Alguns compostos preferidos para uso na presente invenção são tipicamente formados pela reação dos componentes (a), (b) e (c) em uma razão molar de 2 partes de (a) para 1 parte de (b) \pm 0,2 partes de (b), para 2 partes de (c) \pm 0,4 partes de (c), preferivelmente aproximadamente 2:1:2 (a:b:c).

[00061] Em outras modalidades preferidas, o aditivo para limpeza de motor é formado pela reação dos componentes (a), (b) e (c) em uma razão molar de 1 parte de (a) para 1 parte de (b) \pm 0,2 partes de (b), para 1 parte de (c) \pm 0,2 partes de (c), preferivelmente aproximadamente 1:1:1 (a:b:c).

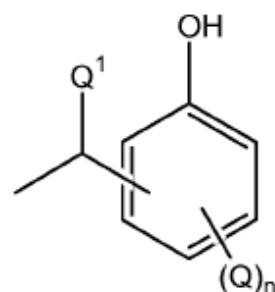
[00062] Em outras modalidades preferidas, o aditivo para limpeza de motor é formado pela reação dos componentes (a), (b) e (c) em uma razão molar de 2 partes de (a) para 1 parte de (b) \pm 0,2 partes de (b), para 1,5 parte de (c) \pm 0,2 partes de (c), preferivelmente aproximadamente 2:1:1,5 (a:b:c).

[00063] O versado na técnica apreciaria que os produtos da reação de Mannich do aditivo para limpeza de motor da presente invenção fossem misturas complexas dos produtos resultantes da reação de diferentes razões dos componentes (a), (b) e (c). Misturas de isômeros podem também estar presentes.

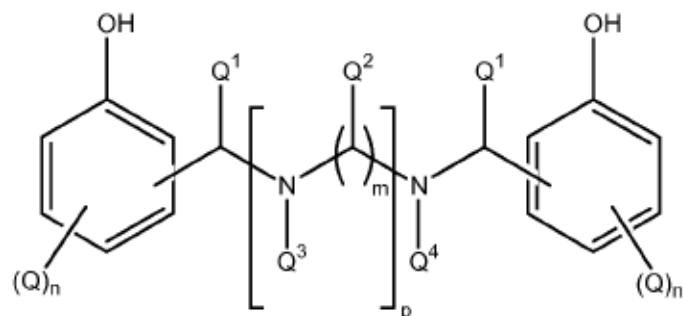
[00064] Os aditivos para limpeza de motor da presente invenção podem compreender compostos com uma variedade de estruturas. Por exemplo, pode incluir compostos definidos pela fórmula geral II



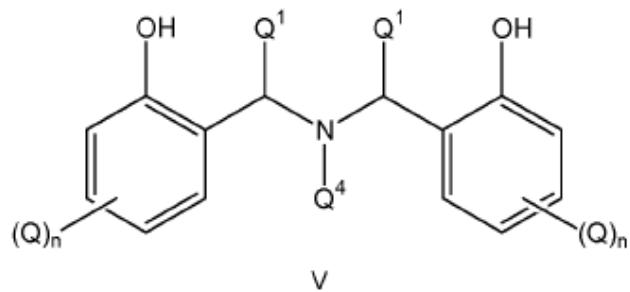
onde E representa um átomo de hidrogênio ou um grupo de fórmula



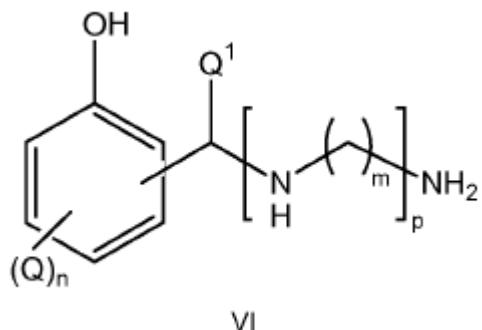
pode incluir compostos de fórmula III



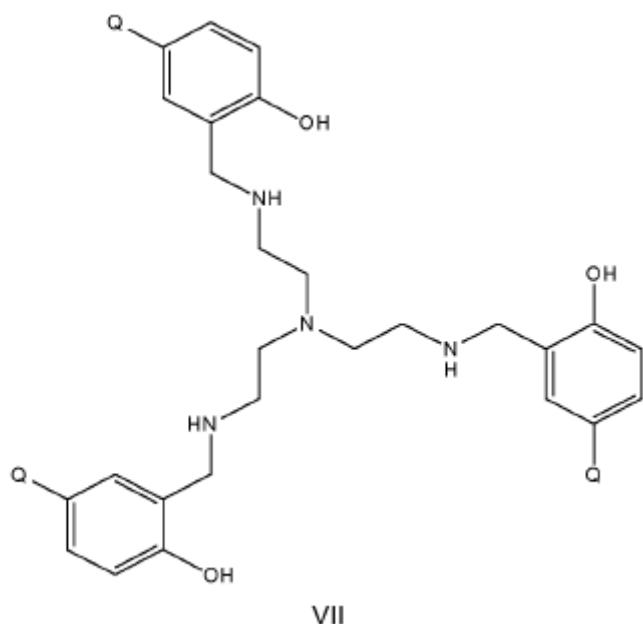
pode incluir compostos de fórmula V



pode incluir compostos de fórmula VI



pode incluir compostos de fórmula (VII)



[00065] Nas estruturas II a VII acima o/cada Q é independentemente selecionado a partir de um grupo alquila opcionalmente substituído, Q¹ é um resíduo do componente aldeído, m é de 0 a 6, n é de 0 a 4, p é de 0 a 12, Q² é selecionado a partir de hidrogênio e um grupo alquila opcionalmente substituído, Q³ é selecionado a partir de hidrogênio e um grupo alquila opcionalmente substituído, Q⁴ é selecionado a partir de hidrogênio, NH₂ e um grupo alquila opcionalmente substituído, por exemplo, um grupo alquila substituído com amino.

[00066] n pode ser 0, 1, 2, 3 ou 4. Preferivelmente n é 1 ou 2, mais preferivelmente 1.

[00067] m é preferivelmente 0, 2 ou 3, mas pode ser maior e o grupo alquíleno pode ser de cadeia linear ou ramificado. Mais preferivelmente m é 2.

[00068] Q é preferivelmente um grupo alquila opcionalmente substituído com até 30 carbonos. Q pode ser substituído com resíduos halo, hidroxi, amino, sulfoxi, mercapto, nitro, arila ou pode incluir uma ou mais ligações duplas. Preferivelmente, Q é um grupo alquila simples consistindo essencialmente de átomos de carbono e hidrogênio e é predominantemente saturado. Q preferivelmente tem de 5 a 20, mais preferivelmente de 10 a 15 átomos de carbono. Mais preferivelmente Q é uma cadeia alquila de 12 átomos de carbono.

[00069] Q¹ pode ser qualquer grupo adequado. Pode ser selecionado a partir de um grupo arila, alquila ou alquinila opcionalmente substituído com halo, hidroxi, nitro, amino, sulfoxi, mercapto, alquila, arila ou alquenila. Preferivelmente Q¹ é hidrogênio ou um grupo alquila opcionalmente substituído, por exemplo, grupo alquila com 1 a 4 átomos de carbono. Mais preferivelmente Q¹ é hidrogênio.

[00070] Preferivelmente p é de 0 a 7, mais preferivelmente de 0 a 6, mais preferivelmente de 0 a 4.

[00071] Quando um grupo Q² não for hidrogênio, pode ser um grupo alquila de cadeia linear ou ramificada. O grupo alquila pode ser opcionalmente substituído. Esse grupo alquila pode incluir tipicamente um ou mais substituintes hidroxila e/ou amino.

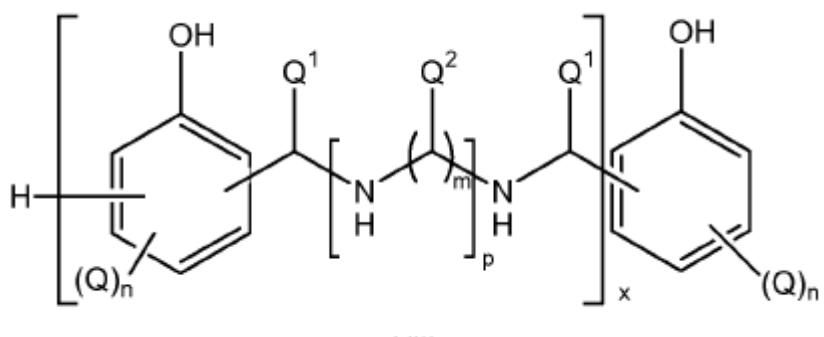
[00072] Quando Q³ não for hidrogênio, pode ser um grupo alquila de cadeia linear ou ramificada. O grupo alquila pode ser opcionalmente substituído. Esse grupo alquila pode incluir tipicamente um ou mais substituintes hidroxila e/ou amino.

[00073] Em algumas modalidades, Q⁴ pode ser um grupo alquila de cadeia linear ou ramificada. O grupo alquila pode ser opcionalmente substituído. Esse grupo alquila pode incluir tipicamente um ou mais substituintes hidroxila e/ou amino. Em algumas modalidades preferidas, p é 0 e

Q^4 é um grupo alquila substituído com amino, por exemplo, o resíduo de uma poliamina, como aqui definido como componente (b).

[00074] O versado na técnica apreciaria que os produtos da reação de Mannich do aditivo para limpeza de motor da presente invenção fossem misturas complexas dos produtos. Em particular – o versado na técnica compreenderia que podem estar presentes as misturas de isômeros dos produtos acima.

[00075] Em algumas modalidades preferidas, o aditivo para limpeza de motor pode incluir oligômeros e polímeros resultantes da reação dos componentes (a), (b) e (c). esses podem incluir moléculas com as fórmulas apresentadas na figura VIII



VIII

em que Q , Q^1 , Q^2 , n , m e p são conforme descritos acima e x é de 1 a 12, por exemplo, de 1 a 8, mais preferivelmente de 1 a 4.

[00076] De acordo com um segundo aspecto da presente invenção, é provida uma composição de combustível diesel para uso no método do primeiro aspecto. Características preferidas do segundo aspecto são conforme definidas em relação ao primeiro aspecto.

[00077] O aditivo para limpeza de motor está preferivelmente presente na composição de combustível diesel em uma quantidade de pelo menos 5 ppm, preferivelmente pelo menos 10 ppm, mais preferivelmente pelo menos 20 ppm, por exemplo, pelo menos 30 ppm, pelo menos 40 ppm ou pelo menos 50 ppm. Em algumas modalidades, o aditivo para limpeza de motor está presente em

uma quantidade de pelo menos 100 ppm, por exemplo, pelo menos 105 ppm, pelo menos 110 ppm ou pelo menos 120 ppm.

[00078] O aditivo para limpeza de motor pode estar presente em uma quantidade de até 20000 ppm, por exemplo, até 10000 ppm, adequadamente até 8000 ppm, preferivelmente até 6000 ppm, por exemplo, até 5000 ppm.

[00079] Adequadamente, o aditivo pode estar presente de 100 a 800 ppm, por exemplo, de 200 a 500 ppm.

[00080] Adequadamente, o aditivo pode estar presente de 300 a 1000 ppm, por exemplo, de 400 a 800 ppm.

[00081] Adequadamente, o aditivo pode estar presente de 500 a 2000 ppm, por exemplo, de 800 a 1500 ppm.

[00082] Adequadamente, o aditivo pode estar presente de 1000 a 3000 ppm, por exemplo, de 1500 a 2500 ppm.

[00083] Adequadamente, o aditivo para limpeza de motor pode estar presente de 150 a 700 ppm, por exemplo, de 180 a 600 ppm.

[00084] Adequadamente, o aditivo para limpeza de motor pode estar presente de 120 a 490 ppm, por exemplo, de 125 a 475 ppm.

[00085] Adequadamente, o aditivo para limpeza de motor pode estar presente de 520 a 980 ppm, por exemplo, de 550 a 950 ppm ou de 600 a 900 ppm.

[00086] Em algumas modalidades, a composição de combustível diesel compreende dois ou mais aditivos para limpeza de motor do tipo aqui descrito. Nessas modalidades, as quantidades dadas acima se referem à quantidade total de todos esses aditivos presentes na composição de combustível diesel.

[00087] Como previamente mencionado, combustíveis contento biodiesel ou metais são conhecidos por causarem obstrução. Combustíveis pesados, por exemplo, aqueles contendo altos níveis de metais e/ou altos níveis de biodiesel podem requerer taxas de tratamento mais altas do aditivo para limpeza de motor do que combustíveis que são menos pesados.

[00088] O aditivo para limpeza de motor pode ser adicionado ao combustível como aditivo limpo ou pode primeiro ser dissolvido em um diluente, por exemplo, um solvente aromático. Alternativamente, pode ser suspenso ou dissolvido em um carreador e, então, adicionado ao combustível diesel. O carreador formará, então, parte da composição combustível resultante.

[00089] Carreadores para aditivos de combustível são conhecidos pelo versado na técnica e incluem, por exemplo, poliéteres, polibutenos e óleos minerais. Carreadores preferidos para uso na presente invenção incluem carreadores poliéter, por exemplo, etoxilados de alquila e propoxilados de alquila.

[00090] Em algumas modalidades preferidas, a composição de combustível diesel compreende ainda um aditivo compreendendo um sal de amônio quaternário. Esses “aditivos de sal de amônio quaternário” compreendem o produto reacional de espécies compreendendo nitrogênio com pelo menos um grupo amina terciária e um agente quaternizante.

[00091] Assim, a presente invenção pode prover adequadamente uma composição de combustível diesel compreendendo um aditivo para limpeza de motor do primeiro aspecto (“um aditivo de Mannich”) e um aditivo de sal de amônio quaternário.

[00092] As espécies contendo nitrogênio com pelo menos um grupo amina terciária usado para preparar aditivo de sal de amônio quaternário podem ser selecionadas a partir de:

- (I) o produto racional de um agente acilante substituído com hidrocarbila e um composto compreendendo pelo menos um grupo amina terciária e um grupo amina primária, amina secundária ou álcool;
- (II) um produto da reação de Mannich compreendendo um grupo amina terciária; e
- (III) uma amina substituída com polialquileno com pelo menos um grupo amina terciária.

[00093] Exemplos de sal de amônio quaternário e métodos para preparação do mesmo são descritos nas seguintes patentes, que estão aqui incorporadas por referência, US 4,253,980, US 3,778,371, US 4,171,959, US 4,326,973, US 4,338,206 e US 5,254,138.

[00094] Componente (i) pode ser considerado como o produto reacional de um agente acilante substituído com hidrocarbila e um composto com um átomo de oxigênio ou nitrogênio capaz de condensar com o dito agente acilante e ainda ter um grupo amino terciário.

[00095] Quando a espécie contendo nitrogênio inclui o componente (i), o agente acilante substituído com hidrocarbila é preferivelmente um ácido mono- ou policarboxílico (ou seu equivalente reativo), por exemplo, um ácido succínico, ftálico ou propiônico substituído.

[00096] Os substituintes hidrocarbila nesses agentes acilantes compreendem pelo menos 8, mais preferivelmente pelo menos 12, por exemplo, 30 ou 50 átomos de carbono. Pode compreender até 200 átomos de carbono. Preferivelmente, o substituinte hidrocarbila do agente acilante tem um peso molecular médio em número (Mn) de entre 170 a 2800, por exemplo, de 250 a 1500, preferivelmente de 500 a 1500 e mais preferivelmente de 500 a 1100. Um Mn de 700 a 1300 é particularmente preferido, por exemplo, de 700 a 1000.

[00097] Exemplo de grupos a base de substituinte hidrocarbila contendo pelo menos oito átomos de carbono são n-octil, n-decil, n-dodecil, tetrapropenil, n-octadecil, oleil, cloroctadecil, triicontanil, etc. Os substituintes a base de hidrocarbila pode ser preparados a partir de homo- ou interpolímeros (por exemplo, copolímeros, terpolímeros) de mono- e diolefinas com 2 a 10 átomos de carbono, por exemplo, etileno, propileno, 1-butano, isobuteno, bustadieno, isopreno, 1-hexeno, 1-octeno, etc. Preferivelmente essas olefinas são 1-monoolefinas. O substituinte hidrocarbila pode ser também derivado de análogos halogenados (por exemplo, clorados ou bromados) desses homo- ou interpolímeros. Alternativamente, os substituintes podem ser formados de

outras fontes, por exemplo, alcenos monoméricos de alto peso molecular (por exemplo, 1-tetraconteno) e seus análogos clorados e análogos hidroclorados, frações alifáticas de petróleo, por exemplo, ceras de parafina e seus análogos clorados e craqueados e análogos hidroclorados, óleos brancos, alcenos sintéticos, por exemplo, produzidos pelo processo de Ziegler-Natta (por exemplo, graxas de poli(etileno)) e outras fontes conhecidas por aquele versão na técnica. Qualquer insaturação no substituinte pode se desejado ser reduzida ou eliminada pela hidrogenação de acordo com procedimentos conhecidos na arte.

[00098] O termo “hidrocarbila” como aqui usado indica um grupo com um átomo de carbono ligado diretamente ao resíduo da molécula e com um caráter de hidrocarboneto predominantemente alifático. Grupos a base de hidrocarbila adequados podem conter grupos não hidrocarbonetos. Por exemplo, podem conter até um grupo não hidrocarbila para cada dez átomos de carbono desde que este grupo não hidrocarbila não altere significativamente o caráter predominantemente hidrocarboneto do grupo. Aqueles versados na técnica estarão conscientes desses grupos, que incluem, por exemplo, hidroxila, halo (particularmente cloro e flúor), alcoxila, alquilmercaptopo, alquilsulfóxi, etc. Substituintes preferidos a base de hidrocarbila são hidrocarbonetos puramente alifáticos em caráter e não contêm esses grupos.

[00099] Os substituintes a base de hidrocarbila são preferivelmente predominantemente saturados, ou seja, contêm não mais do que uma ligação insaturada carbono-carbono para cada dez ligações simples carbono-carbono presentes. Mais preferivelmente, contêm não mais que uma ligação insaturada não aromática carbono-carbono para cada 50 ligações carbono-carbono presentes.

[000100] Em algumas modalidades preferidas, os substituintes a base de hidrocarbila são poli(isobuteno)s conhecidos na arte. Assim, em modalidades particularmente preferidas, o agente acilante substituído por hidrocarbila é um anidrido succínico substituído por poliisobutenil.

[000101] A preparação de anidrido succínico substituído por poliisobutenil (PIBSA) é documentada na arte. Processos adequados incluem poliisobutenos reagindo termicamente com anidrido maléico (veja, por exemplo, documentos US-A 3,361,673 e US-A 3,018,250), e reagindo um halogenado, em particular, um poliisobuteno (PIB), clorado, com anidrido maléico (veja, por exemplo, documento US-A 3,172,892). Alternativamente, o anidrido succínico poliisobutenil pode ser preparado pela mistura de poliolefina com anidrido maléico e passando cloro através da mistura (veja, por exemplo, documento GB-A 949,981).

[000102] Poliisobutenos convencionais e assim denominados poliisobutenos “altamente reativos” são adequados para uso na invenção. Poliisobutenos altamente reativos neste contexto são definidos como poliisobutenos, em que pelo menos 50 %, preferivelmente 70 % ou mais, das ligações duplas olefínicas terminais são do tipo vinilideno como descrito no documento EP0565285. Poliisobutenos particularmente preferidos são aqueles com mais de 80 mol % e até 100 % de grupos terminais vinilideno, tais como aqueles descritos no documento EP1344785.

[000103] Outros grupos hidrocarbila preferidos incluem aqueles com uma olefina interna, por exemplo, como descrito no pedido publicado WO2007/015080, em nome do titular.

[000104] Uma olefina interna como aqui usada significa qualquer olefina contendo predominantemente ligação dupla não-alfa, ou seja, uma beta ou olefina superior. Preferivelmente esses materiais são substancialmente completamente beta ou olefinas superiores, por exemplo, contendo menos que 10 % em peso de alfa olefina, mais preferivelmente menos que 5 % em peso ou menos que 2 % em peso. Olefinas internas típicas incluem Neodeno 1518IO disponível da Shell.

[000105] Olefinas internas são algumas vezes conhecidas como olefinas isomerizadas e podem ser preparadas a partir de alfa olefinas por um processo de isomerização conhecido na arte, ou são disponíveis de outras

fontes. O fato de que são também conhecidas como olefinas internas reflete que não devem necessariamente ser preparadas por isomerização.

[000106] Exemplos de compostos contendo nitrogênio ou oxigênio capazes de condensar com o agente acilante e ainda tendo um grupo amino terciário podem ser inclusos, mas não são limitados a: N,N-dimetil-aminopropilamina, N,N-dietil-aminopropilamina, N,N-dimetil-aminoetilamina. Os compostos contendo nitrogênio ou oxigênio capazes de condensar com o agente acilante e ainda tendo um grupo amino terciário podem ainda incluir compostos heterocíclicos substituídos por amino alquil tais como 1-(3-aminopropil)imidazol e 4-(3-aminopropil)morfolina, 1-(2-aminoetil)piperidina, 3,3-diamino-N-metil-dipropilamina e 3'3-aminobis(N,N-dimetilpropilamina). Outros tipos de compostos contendo nitrogênio ou oxigênio capazes de condensar com o agente acilante e tendo um grupo amino terciário incluem alcanolaminas incluindo, mas não limitadas a, trietanolamina, trimetanolamina, N,N-dimetilaminopropanol, N,N-dimetilaminoetanol, N,N-dietilaminopropanol, N,N-dietilaminoetanol, N,N-dietilaminobutanol, N,N,N-tris(hidroxietil)amina, N,N,N-tris(hidroximetil)amina, N,N,N-tris(aminoetil)amina, N,N-dibutilaminopropilamina e N,N,N'-trimetil-N'-hidroxietil-bisaminoetiléter, N,N-bis(3-dimetilaminopropil)-N-isopropanolamina; N-(3-dimetilaminopropil)-N,N-diisopropanolamina; N'-(3-(dimetilamino)propil)-N,N-dimetil 1,3-propanodiamina; 2-(2-dimetilaminoetoxi)etanol, e N,N,N'-trimetilaminoetil-ethanolamina.

[000107] A preparação de aditivos de sal de amônio quaternário, em que a espécie contendo nitrogênio inclui o componente (i), é descrita no documento WO2006/135881.

[000108] O componente (ii) é um produto da reação de Mannich tendo uma amina terciária. A preparação dos sais de amônio quaternário formados a partir da espécie contendo nitrogênio incluindo o componente (ii) é descrita no documento US 2008/0052985.

[000109] O produto da reação de Mannich tendo um grupo amina terciária é preparado a partir da reação de um fenol substituído por hidrocarbila, um aldeído e uma amina.

[000110] O substituinte hidrocarbila do fenol substituído por hidrocarbila pode ter de 6 a 400 átomos de carbono, adequadamente de 30 a 180 átomos de carbono, por exemplo, de 10 ou 40 a 110 átomos de carbono. Este substituinte hidrocarbila pode ser derivado de uma olefina ou poliolefina. Olefinas úteis incluem alfa-olefinas, tais como 1-deceno, que são comercialmente disponíveis.

[000111] As poliolefinas que podem formar o substituinte hidrocarbila podem ser preparadas pela polimerização dos monômeros de olefina por métodos de polimerização bem conhecidos e são também comercialmente disponíveis.

[000112] Algumas poliolefinas preferidas incluem poliisobutilenos com um peso molecular médio em número de 400 a 3000, em outro exemplo de 400 a 2500, e em um exemplo adicional de 400 ou 500 a 1500.

[000113] O fenol substituído por hidrocarbila pode ser preparado pela alquilação do fenol com uma olefina ou poliolefina descrita acima, tal como, um poliisobutíleno ou polipropileno, usando métodos de alquilação bem conhecidos.

[000114] Em algumas modalidades, o fenol pode incluir um substituinte alquila de peso molecular mais baixo, por exemplo, conforme é descrito em relação ao primeiro aspecto.

[000115] O aldeído usado para formar o detergente de Mannich pode ter de 1 a 10 átomos de carbono, e é geralmente formaldeído ou um equivalente reativo deste, tal como formalina ou paraformaldeído.

[000116] A amina usada para formar o detergente de Mannich pode ser uma monoamina ou uma poliamina.

[000117] Exemplos de monoaminas incluem, mas não são limitados a, etilamina dimetilamina, dietilamina, n-butilamina, dibutilamina, alilamina,

isobutilamina, cocoamina, estearilamina, laurilamina, metilaurilamina, oleilamina, N-metil-octilamina, dodecilamina, dietanolamina, morfolina e octadecilamina. Exemplos de poliaminas adequadas são definidos em relação ao primeiro aspecto.

[000118] A preparação de aditivos de sal de amônio quaternário, em que a espécie contendo nitrogênio inclui o componente (iii), é descrita, por exemplo, no documento US 2008/0113890.

[000119] As aminas substituídas por polialceno tendo pelo menos um grupo amino terciário da presente invenção podem ser derivadas de um polímero olefínico e uma amina, por exemplo, amônia, momoaminas, poliaminas ou suas misturas. Podem ser preparadas por uma série de métodos, tais como aqueles descritos e referidos no documento US 2008/0113890.

[000120] Métodos de preparação adequados incluem, mas não são limitados a: reação de um polímero olefínico halogenado com uma amina; reação de uma olefina hidroformilada com uma poliamina ou a hidrogenação do produto reacional; conversão de um polialceno no epóxido correspondente e conversão do epóxido na amina substituída por polialceno pela animação redutiva; hidrogenação de uma β -aminonitrila; e hidroformilação de um polibuteno ou poliisobutileno na presença de um catalisador, CO e H₂ em temperaturas e pressão elevadas.

[000121] Os monômeros olefínicos dos quais os polímeros olefínicos são derivados incluem monômeros olefínicos polimerizáveis caracterizados pela presença de um ou mais grupos etilicamente insaturados, por exemplo, etileno, propileno, 1-buteno, isobuteno, 1-octeno, 1,3-butadieno e isopreno.

[000122] Os monômeros olefínicos são frequentemente olefinas terminais polimerizáveis. No entanto, os monômeros olefínicos internos polimerizáveis podem também ser usados para formar os polialcenos.

[000123] Exemplos de monômeros olefínicos internos e terminais, que podem ser usados para preparar os poliacenos de acordo com técnicas convencionais de polimerização bem conhecidas, incluem: etileno; propileno; butenos; incluindo 1-buteno, 2-buteno e isobutileno; 1-penteno; 1-hexeno; 1-hepteno; 1-octeno; 1-noneno; 1-deceno; 2-penteno; propileno-tetramer; diisobutileno; isobutileno trimer; 1,2-butadieno; 1,3-butadieno; 1,2-pentadieno; 1,3-pentadieno; 1,4-pentadieno; isopreno; 1,5-hexadieno; 2-metil-5-propil-1-hexeno; 3-penteno; 4-octeno; e 3,3-dimetil-1-penteno.

[000124] Adequadamente, o substituinte polialceno da amina substituída por poliaceno é derivado de um poliisobutileno.

[000125] As aminas que podem ser usadas para preparar a amina substituída por polialceno incluem amônia, monoaminas, poliaminas, ou suas misturas, incluindo misturas de monoaminas diferentes, misturas de poliaminas diferentes, e misturas de monoaminas ou poliaminas (que incluem diaminas). As aminas incluem aminas alifáticas, aromáticas, heterocíclicas e carboxílicas.

[000126] Os monômeros e poliaminas adequados incluem pelo menos um grupo amina primária ou secundária.

[000127] Monoaminas adequadas são geralmente substituídas com um grupo hidrocarbila tendo de 1 a cerca de 50 átomos de carbono, preferivelmente de 1 a 30 átomos de carbono. Radicais hidrocarbonetos alifáticos saturados são particularmente preferidos.

[000128] Exemplos de monoaminas adequadas incluem metilamina, etilamina, dietilamina, 2-etylhexilamina, di-(2-etylhexil)amina, n-butilamina, di-n-butilamina, alilamina, isobutilamina, cocoamina, estearilamina, laurilamina, metilaurylamina e oleilamina.

[000129] Monoaminas aromáticas incluem aquelas monoaminas em que um átomo de carbono da estrutura do anel aromático é ligado diretamente ao nitrogênio da amina. Exemplos de monoaminas aromáticas incluem anilina, di(para-metilfenil)amina, naftilamina e N-(n-butil)anilina.

[000130] Exemplos de monoaminas aromáticas substituídas por alifáticos, substituídas por cicloalifáticos e substituídas por heterocíclicos incluem: para-dodecylanilina, naftilamina substituída por ciclohexila, e anilina substituída por tienila, respectivamente.

[000131] Hidroxiaminas são também inclusas na classe de monoaminas úteis. Exemplos de monoaminas substituídas por hidroxila incluem etanolamina, di-3-propanolamina, 4-hidroxibutilamina; dietanolamina, e N-metil-2-hidroxipropilamina.

[000132] A amina da amina substituída por polialceno pode ser uma poliamina. A poliamina pode ser alifática, cicloalifática, heterocíclica ou aromática.

[000133] Exemplos de poliaminas adequadas incluem alqueno-poliaminas, poliaminas contendo hidroxila, arilpoliaminas, e poliaminas heterocíclicas.

[000134] Etileno-poliaminas são particularmente úteis por razões de custo e eficácia. Etileno-poliaminas adequadas são descritas em relação ao primeiro aspecto.

[000135] Poliaminas contendo hidroxi adequadas incluem hidroxialquil alqueno-poliaminas com um ou mais substituintes hidroxialquila nos átomos de nitrogênio e podem ser preparadas pela reação de alquilenopoliaminas com um ou mais óxidos de alqueno. Exemplos de poliaminas substituídas por hidroxialquila incluem: N-(2-hidroxietil)etileno diamina, N,N-bis(2-hidroxietil)etileno diamina, 1-(2-hidroxietil) piperazina, dietileno triamina substituída por monohidroxipropila, tetraetileno pentamina substituída por dihidroxipropila, propila e N-(3-hidroxibutil)tetrametileno diamina.

[000136] Arilpoliaminas adequadas são análogas às monoaminas aromáticas mencionadas acima exceto pela presença na sua estrutura de um outro amino nitrogênio. Alguns exemplos de arilpoliaminas incluem N,N'-di-n-butil-para-fenileno diamina e bis-(para-aminofenil)metano.

[000137] Mono- e poliaminas heterocíclicas adequadas serão conhecidas para o versado na técnica. Exemplos específicos dessas aminas heterocíclicas incluem N-aminopropilmorfolina, N-aminoetilpiperazina, e N,N'-diaminoetilpiperazina. Hidroxipoliaminas heterocíclicas podem ser também usadas, por exemplo, N-(2-hidroxietil)ciclohexilamina, 3-hidroxiciclopentilamina, parahidroxi-anilina e N-hidroxietilpiperazina.

[000138] Exemplos de aminas substituídas por polialcenos podem incluir: poli(propileno)amina, poli(buteno)amina, N,N-dimetilpoliisobutilenoamina; N-polibutenomorfolina, N-polibutenoetilenodiamina, N-polipropileno trimetilenodiamina, N-polibuteno dietilenotriamina, N',N'-poli(buteno)tetraetilenopentamina, e N,N-dimetil-N'poli(propileno)-1,3 propilenodiamina.

[000139] O peso molecular médio em número das aminas substituídas por polialceno pode variar de 500 a 5000, de 500 a 3000, por exemplo, de 1000 a 1500.

[000140] Quaisquer das aminas substituídas por poliaceno acima que são aminas secundárias ou primárias, podem ser alquiladas em aminas terciárias usando agentes alquilantes. Agentes alquilantes e o uso desses métodos adequados serão conhecidos para o versado na técnica.

[000141] Para formar os aditivos de sal de amônio quaternário úteis na presente invenção, a espécie contendo nitrogênio tendo um grupo amina terciária é reagida com um agente quaternizante.

[000142] O agente quaternizante é preferivelmente selecionado a partir de sulfatos de dialquila, haletos de benzila, epóxidos de carbonatos de hidrocarbila substituídos por hidrocarbila em combinação com um ácido, ou suas misturas.

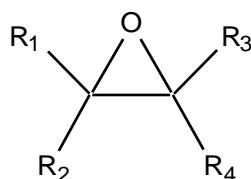
[000143] A composição da presente invenção pode conter um agente quaternizante adequado para conversão do grupo amino terciário em um nitrogênio quaternário, em que o agente quaternizante é selecionado a partir do grupo consistindo de sulfatos de dialquila, haletos de alquila, haletos

de benzila, carbonatos substituídos por hidrocarbila; e epóxido hidrocarbila em combinação com um ácido ou suas misturas.

[000144] O agente quaternizante pode incluir haletos, tais como cloreto, iodeto ou brometo; hidróxidos; sulfonatos; bissulfitos; alquilsulfatos, tais como dimetilsulfato; sulfonas; fosfatos; alquilfosfatos C1-12; dialquilfosfatos C1-12; boratos; alquilboratos C1-12; nitritos; nitratos; carbonatos; bicarbonatos; alcanoatos; O,O-dialquiltiofosfatos C1-12; ou suas misturas.

[000145] Em uma modalidade, o agente quaternizante pode ser derivado de sulfatos de dialquila, tais como sulfato de dimetila, N-óxidos, sulfonas tais como propano ou butano sulfona; haletos de alquila, acila ou aralquila tais como cloreto de metila ou etila, brometo ou iodeto ou cloreto de benzila, e um carbonato substituído por hidrocarbila (ou alquila). Se o haleto de acila for cloreto de benzila, o anel aromático é ainda opcionalmente substituído com grupos alquila ou alquenila. Os grupos hidrocarbila (ou alquila) dos carbonatos substituídos por hidrocarbila podem conter de 1 a 50, de 1 a 20, de 1 a 10 ou de 1 a 5 átomos de carbono por grupo. Em uma modalidade, os carbonatos substituídos por hidrocarbila contêm dois grupos hidrocarbila que podem ser o mesmo ou diferente. Exemplos de carbonatos substituídos por hidrocarbila incluem carbonato de dimetila ou dietila.

[000146] Em outra modalidade, o agente quaternizante pode ser um epóxido de hidrocarbila, como representado pela fórmula a seguir, em combinação com um ácido:



[000147] Em que R1, R2, R3 e R4 podem ser independentemente H ou um grupo hidrocarbila C1-50.

[000148] Exemplos de epóxidos de hidrocarbila podem incluir óxido de estireno, óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de estilbeno e epóxido C2-50.

[000149] Os aditivos de sal de amônio quaternário são preferivelmente usados nas composições de combustível da presente invenção em uma quantidade de menos de 500 ppm, preferivelmente menos de 200 ppm, adequadamente menos de 150 ppm, preferivelmente menos de 100 ppm, preferivelmente menos de 50 ppm, adequadamente menos de 10 ppm.

[000150] A razão do aditivo para limpeza de motor para aditivo de sal de amônio quaternário, quando presente é preferivelmente de 10:1 a 1:10, preferivelmente de 5:1 a 1:5, mais preferivelmente de 3:1 a 1:3, por exemplo, de 2:1 a 1:2.

[000151] Em algumas modalidades, a composição de combustível ainda compreende um ou mais detergentes contendo nitrogênio. Esses detergentes contendo nitrogênio podem ser selecionados a partir de qualquer dispersante ou detergente sem cinzas contendo nitrogênio conhecidos na arte para uso em lubrificante ou óleo combustível. Qualquer detergente contendo nitrogênio adequado presente não é o próprio produto de uma reação de Mannich entre:

- (a) um aldeído;
- (b) amônia, hidrazina ou uma amina; e

(c) um fenol opcionalmente substituído; em que o ou cada substituinte do componente fenol (c) tem um peso molecular médio de menos de 400. Mais preferivelmente, qualquer detergente contendo nitrogênio presente não é o próprio produto da reação de Mannich entre:

- (a) um aldeído;
- (b) amônia, hidrazina ou uma amina; e
- (c) um fenol opcionalmente substituído.

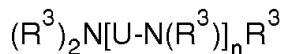
[000152] Detergentes contendo nitrogênio preferidos são o produto reacional de um agente acilante derivado de ácido carboxílico e uma amina.

[000153] Uma série de compostos acilados contendo nitrogênio tendo um substituinte hidrocarbila de pelo menos 8 átomos de carbono e preparados pela reação de um agente acilante de ácido carboxílico com um composto amino são conhecidos por aqueles versados na técnica. Nessas composições, o agente acilante é ligado ao composto amino através de uma ligação imido, amido, amidina, ou amônio-aciloxi. O substituinte hidrocarbila de pelo menos 8 átomos de carbono pode estar ou na porção da molécula derivada do agente acilante de ácido carboxílico ou na porção da molécula derivada do composto amino, ou ambas. Preferivelmente, no entanto, está na porção do agente acilante. O agente acilante pode variar de ácido fórmico e seus derivados acilantes a agentes acilantes com substituintes alifáticos com alto peso molecular de até 5.000, 10.000 ou 20.000 átomos de carbono. Os compostos amino podem variar da própria amônia a aminas tipicamente com substituintes alifáticos de até cerca de 30 átomos de carbono, e até 11 átomos de nitrogênio.

[000154] Uma classe preferida de compostos amino acilados adequados para uso na presente invenção são aqueles formados pela reação de um agente acilante tendo um substituinte hidrocarbila de pelo menos 8 átomos de carbono e um composto compreendendo pelo menos um grupo amina primária ou secundária. O agente acilante pode ser um ácido mono- ou policarboxílico (ou seu equivalente reativo) por exemplo, um ácido propiônico, ftálico ou succínico substituído e o composto amino pode ser uma poliamina ou uma mistura de poliaminas, por exemplo, uma mistura de etileno poliaminas. Alternativamente, a amina pode ser uma poliamina substituída por hidroxialquila. O substituinte hidroxicarbila nesses agentes acilantes é preferivelmente conforme definido aqui em relação à espécie contendo nitrogênio (i) dos sais quaternários.

[000155] Os compostos amino úteis para a reação com esses agentes acilantes incluem os seguintes:

- (1) polialquileno poliaminas da fórmula geral:



em que cada R^3 é independentemente selecionado a partir de um átomo de hidrogênio, um grupo hidrocarbila ou um grupo hidrocarbila substituído por hidroxi contendo até cerca de 30 átomos de carbono, com a condição de que pelo menos um R^3 é um átomo de hidrogênio, n é um número inteiro de 1 a 10 e U é um grupo alquíleno C1-18. Preferivelmente cada R^3 é independentemente selecionado a partir de hidrogênio, metila, etila, propila, isopropila, butila e seus isômeros. Mais preferivelmente, cada R^3 é etila ou hidrogênio. U é preferivelmente um grupo alquíleno C1-4, mais preferivelmente etileno.

(2) as poliaminas substituídas por heterocíclicos incluindo poliaminas substituídas por hidroxialquila em que as poliaminas são conforme descritas acima e o substituinte heterocíclico é selecionado a partir de heterociclos aromáticos ou alifáticos contendo nitrogênio, por exemplo, piperazinas, imidazolinas, pirimidinas, morfolinas, etc.

(3) poliaminas aromáticas de fórmula geral:



em que Ar é um núcleo aromático de 6 a 20 átomos de carbono, cada R^3 é conforme definido acima e y é de 2 a 8.

[000156] Exemplos específicos de polialquíleno poliaminas (1) incluem etilenodiamina, dietilenotriamina, trietilenotetramina, tetraetilenopentamina, tri(tri-metileno)tetramina, pentaetilenohexamina, hexaetileno-heptamina, 1,2-propilenodiamina, e outros materiais comercialmente disponíveis que compreendem misturas complexas de poliaminas. Por exemplo, etileno poliaminas superiores contendo opcionalmente todos ou alguns dos acima além das frações de ponto de ebulição superior contendo 8 ou mais átomos de nitrogênio etc. Exemplos

específicos de poliaminas substituídas por hidroxialquila incluem N-(2-hidroxietil) etileno diamina, N,N'-bis(2-hidroxietil) etileno diamina, N-(3-hidroxibutil) tetrametileno diamina, etc. Exemplos específicos de poliaminas substituídas por heterocíclicos (2) são N-2-aminoetil piperazina, N-2 e N-3 amino propil morfolina, N-3(dimetil amino) propil piperazina, 2-heptil-3-(2-aminopropil) imidazolina, 1,4-bis (2-aminoetil) piperazina, 1-(2-hidroxietil) piperazina, e 2-heptadecil-1-(2-hidroxietil)-imidazolina, etc. Exemplos específicos de poliaminas aromáticas (3) são as várias fenileno diaminas isoméricas, as várias naftaleno diaminas isoméricas, etc.

[000157] Muitas patentes têm descrito compostos contendo nitrogênio acilado úteis incluindo as Patentes Américas Nos. US 3,172,892; 3,219,666; 3,272,746; 3,310,492; 3,341,542; 3,444,170; 3,455,831; 3,455,832; 3,576,743; 3,630,904; 3,632,511; 3,804,763, 4,234,435 e US 6,821,307.

[000158] Um composto acilado contendo nitrogênio preferido desta classe é aquele preparado pela reação de um agente acilante derivado de ácido succínico substituído por poli(isobuteno) (por exemplo, anidrido, ácido, éster, etc.), em que o substituinte poli(isobuteno) tem entre cerca de 12 a cerca de 200 átomos de carbono com uma mistura de etileno poliaminas com 3 a cerca de 9 átomos de nitrogênio amino por etileno poliamina e cerca de 1 a cerca de 8 grupos etileno. Esses compostos contendo nitrogênio acilado são formados pela reação de uma razão molar de agente acilante: composto amino de 10:1 a 1:10, preferivelmente de 5:1 a 1:5, mais preferivelmente de 2:1 a 1:2 e mais preferivelmente de 2:1 a 1:1. Em modalidades particularmente preferidas, os compostos contendo nitrogênio acilado são formados pela reação do agente acilante para o composto amino em uma razão molar de 1,8:1 a 1:1,2, preferivelmente de 1,6:1 a 1:1,2, mais preferivelmente de 1,4:1 a 1:1,1, e mais preferivelmente de 2:1 a 1:1. Este tipo de composto amino acilado e seu método de preparação é bem conhecido por aqueles versados na técnica e são descritos nas patentes mencionadas acima.

[000159] Um composto acilado adicional contendo nitrogênio preferido é um formado pela reação de um agente acilante derivado do ácido succínico tendo um substituinte alquila C1 a C20 com uma amina, amônia ou hidrazina. Nessas modalidades, o agente acilante de ácido succínico é preferivelmente substituído com o substituinte C8 a C16, mais preferivelmente um substituinte C12. Este é preferivelmente reagido com um polialquíleno poliamina conforme descrito acima ou particularmente hidrazina. A razão de agente acilante para composto contendo nitrogênio é preferivelmente de 2:1 a 1:1.

[000160] Outro tipo de composto contendo nitrogênio acilado pertencente a esta classe é aquele preparado pela reação das alquíleno aminas previamente descritas com os anidridos ou ácidos succínicos substituídos descritos previamente e ácidos monocarboxílicos alifáticos tendo de 2 a cerca de 22 átomos de carbono. Nesses tipos de compostos acilados contendo nitrogênio, a razão molar de ácido succínico para ácido monocarboxílico varia de cerca de 1:0,1 a cerca de 1:1. Característicos do ácido monocarboxílico são ácido fórmico, ácido acético, ácido dodecanóico, ácido butanóico, ácido oléico, ácido esteárico, a mistura comercial de isômeros de ácido esteárico conhecidos como ácido isoesteárico, ácido tolil, etc. Esses materiais são descritos mais detalhadamente nas Patentes Americanas Nos. US 3,216,936 e 3,250,715.

[000161] Um tipo adicional de composto contendo nitrogênio acilado adequado para uso na presente invenção é o produto da reação de um ácido monocarboxílico graxo de cerca de 12 a 30 átomos de carbono e as alquíleno aminas previamente descritas, tipicamente, etileno, propileno ou trimetileno poliaminas contendo de 2 a 8 grupos amino e suas misturas. Os ácidos monocarboxílicos graxos são geralmente misturas de ácidos carboxílicos graxos de cadeia linear ou ramificada contendo de 12 a 30 átomos de carbono. Os ácidos dicarboxílicos graxos poderiam também ser usados. Um tipo amplamente usado de composto contendo nitrogênio acilado é preparado pela

reação das alquíleno poliaminas previamente descritas com uma mistura de ácidos graxos tendo de 5 a cerca de 30 mol por cento de ácido de cadeia linear e cerca de 70 a cerca de 95 mol por cento de ácido de cadeia ramificada. Dentre as misturas comercialmente disponíveis são aquelas conhecidas amplamente no comércio como ácido isoesteárico. Essas misturas são produzidas como um subproduto da dimerização dos ácidos graxos insaturados conforme descrito nas Patentes Americanas Nos. US 2,812,342 e 3,260,671.

[000162] Os ácidos graxos de cadeia ramificada podem também incluir aqueles em que a ramificação não pode ser alquil in natura, por exemplo, ácido fenil e ciclohexil esteárico e os ácidos cloro esteáricos. Produtos de ácido carboxílico graxo de cadeia ramificada/alquíleno poliamina têm sido descritos extensivamente na arte. Veja, por exemplo, as Patentes Americanas Nos. US 3,110,673; 3,251,853; 3,326,801; 3,337,459; 3,405,064; 3,429,674; 3,468,639; 3,857,791. Essas patentes são referidas por sua divulgação de condensados de ácido graxo-poliamina para seu uso em formulações de óleo lubrificante.

[000163] Detergentes preferidos contendo nitrogênio para uso aqui incluem: o composto formado pela reação de um anidrido succínico de poliisobutileno (PIBSA) com um peso molecular de PIB de 900 a 1100, por exemplo, aproximadamente 1000, com aminoetiletanolamina ou trietilenotetramina; e o composto formado pela reação de um PIBSA com um peso molecular de PIB de 650 a 850, por exemplo, cerca de 750 com tetraetilenopentamina. Em cada caso, a razão de PIBSA para amina é de 1,5:1 a 0,9:1, preferivelmente de 1,2:1 a 1:1.

[000164] O detergente contendo nitrogênio, quando presente, está preferivelmente presente na composição combustível do segundo aspecto em uma quantidade de menos que 1000 ppm, preferivelmente menos que 500 ppm, preferivelmente menos que 300 ppm, mais preferivelmente menos que 200 ppm, preferivelmente até 100 ppm e mais preferivelmente menos que 70 ppm. O detergente contendo nitrogênio pode estar presente em uma

quantidade de pelo menos 1 ppm, adequadamente pelo menos 10 ppm, por exemplo, pelo menos 20 ppm, ou pelo menos 30 ppm.

[000165] Em modalidades em que mais de um detergente contendo nitrogênio está presente, as quantidades acima se referem à quantidade total de todos esses detergentes presentes na composição.

[000166] Todos os valores de ppm dados aqui se referem a partes por milhão por peso da composição total.

[000167] Preferivelmente a razão de peso do aditivo para limpeza de motor para detergente contendo nitrogênio (quando presente) é pelo menos 0,5:1, preferivelmente pelo menos 1:1, mais preferivelmente pelo menos 2:1. A razão do aditivo para limpeza de motor para detergente contendo nitrogênio pode ser pelo menos 2,5:1, preferivelmente pelo menos 3:1, adequadamente pelo menos 4:1, preferivelmente pelo menos 5:1, por exemplo, pelo menos 7:1 ou pelo menos 9:1. Pode ser pelo menos 10:1, por exemplo, pelo menos 11:1, pelo menos 12:1 ou pelo menos 15:1. Em algumas modalidades, a razão pode ser pelo menos 17:1 ou pelo menos 20:1.

[000168] A razão de peso do aditivo para limpeza de motor para detergente contendo nitrogênio pode ser até 100:1, adequadamente até 50:1, por exemplo, até 30:1.

[000169] Em modalidades em que mais de um aditivo para limpeza de motor e/ou mais de um detergente contendo nitrogênio está presente, as razões acima se referem à quantidade total de cada tipo de aditivo presente na composição de combustível diesel.

[000170] Em algumas modalidades o aditivo para limpeza de motor está presente na composição de combustível diesel de 120 a 480 ppm, e a razão do aditivo para limpeza de motor para detergente contendo nitrogênio é de 2,5:1 a 7,5:1.

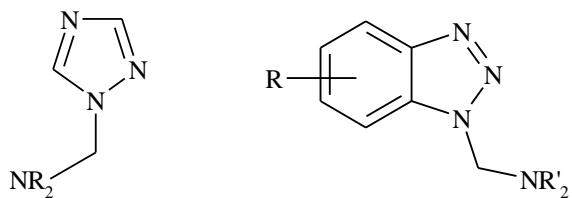
[000171] Em algumas modalidades o aditivo para limpeza de motor está presente na composição de combustível diesel de 150 a 450 ppm, e a

razão do aditivo para limpeza de motor para detergente contendo nitrogênio é de 3:1 a 15:1.

[000172] Em algumas modalidades o aditivo para limpeza de motor está presente na composição de combustível diesel de 150 a 750 ppm, e a razão do aditivo para limpeza de motor para detergente contendo nitrogênio é de 2,5:1 a 8:1.

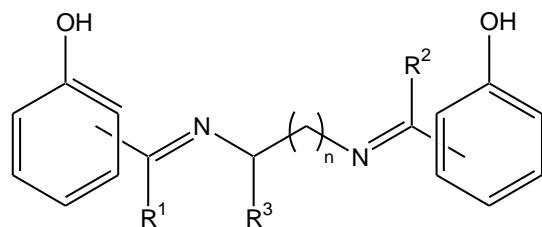
[000173] Em algumas modalidades o aditivo para limpeza de motor está presente na composição de combustível diesel de 150 a 1000 ppm, e a razão do aditivo para limpeza de motor para detergente contendo nitrogênio é de 11:1 a 25:1.

[000174] Em algumas modalidades preferidas, a composição de combustível diesel da presente invenção ainda compreende um composto desativador de metal. Qualquer composto desativador de metal conhecido por aqueles versados na técnica pode ser usado e inclui, por exemplo, compostos triazol substituídos da figura IX, em que R e R' são independentemente selecionados a partir de um hidrogênio ou grupo alquila opcionalmente substituído.



IX

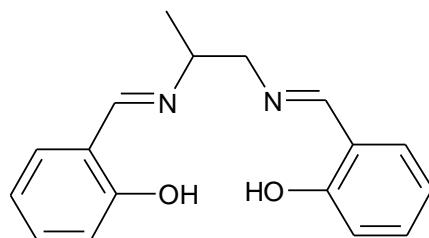
[000175] Compostos desativadores de metal são aqueles da fórmula V:



X

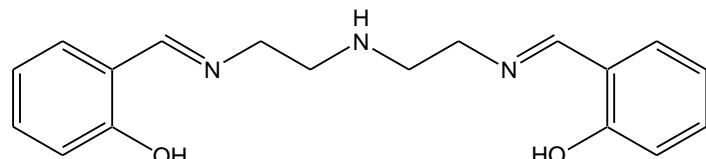
em que R¹, R² e R³ são independentemente selecionados a partir de um grupo alquila opcionalmente substituído ou hidrogênio, preferivelmente um grupo alquila de 1 a 4 átomos de carbono ou hidrogênio. R¹ é preferivelmente hidrogênio, R² é preferivelmente hidrogênio e R³ é preferivelmente metila. n é um número inteiro de 0 a 5, mais preferivelmente 1.

[000176] Um desativador de metal particularmente preferido é N,N'-disaliciclideno-1,2-diaminopropano, e tem a fórmula apresentada na figura XI.



XI

[000177] Um outro composto desativador de metal é mostrado na figura XII:



XII

[000178] O composto desativador de metal está preferivelmente presente em uma quantidade de menos que 100 ppm, e mais preferivelmente menos que 50 ppm, preferivelmente menos que 30 ppm, mais preferivelmente menos que 20, preferivelmente menos que 15, preferivelmente menos que 10 e mais preferivelmente menos que 5 ppm. O desativador de metal está preferivelmente presente em uma quantidade de 0,0001 a 50 ppm, preferivelmente de 0,001 a 20, mais preferivelmente de 0,01 a 10 ppm e mais preferivelmente de 0,1 a 5 ppm.

[000179] A razão de peso do aditivo de melhoria de desempenho para o desativador de metal é preferivelmente de 100:1 a 1:100, mais preferivelmente de 50:1 a 1:50, preferivelmente de 25:1 a 1:25, mais preferivelmente de 10:1 a 1:10, preferivelmente de 5:1 a 1:5, preferivelmente de 3:1 a 1:3, mais preferivelmente de 2:1 a 1:2 e mais preferivelmente de 1,5:1 a 1:1,5.

[000180] A composição de combustível diesel pode incluir um ou mais aditivos adicionais tais como aqueles que são comumente encontrados nos combustíveis diesel. Esses incluem, por exemplo, antioxidantes, dispersantes, detergentes, agentes antissedimento de cera, beneficiadores de fluxo frio, beneficiadores de cetano, agentes inibidores da turbidez (*dehazers*), estabilizadores, desemulsificadores, antiespumantes, inibidores de corrosão, beneficiadores de lubricidade, corantes, marcadores, beneficiadores de combustão, máscaras de odor, redutores de arraste (*drag*) e beneficiadores de condutividade.

[000181] Em particular, a composição de combustível diesel pode compreender ainda um ou mais aditivos conhecidos para melhorar o desempenho dos motores a diesel, particularmente motores a diesel com sistemas de combustível de alta pressão. Esses aditivos são conhecidos por aqueles versados na técnica e incluem, por exemplo, os compostos descritos nos documentos EP 1900795, EP 1887074 e EP 1884556.

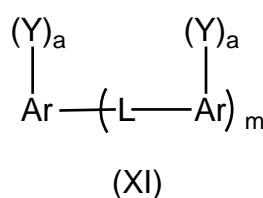
[000182] Adequadamente, a composição de combustível diesel pode incluir um aditivo compreendendo um sal formado pela reação de um ácido carboxílico com um di-n-butilamina ou tri-n-butilamina. Adequadamente, o ácido carboxílico é um ácido graxo da fórmula $[R'(COOH)_x]_y$, em que cada R' é independentemente um grupo hidrocarboneto de entre 2 a 45 átomos de carbono, e x é um número inteiro entre 1 e 4. Detalhes adicionais desses aditivos são descritos no documento EP 1900795.

[000183] A taxa de tratamento desses aditivos seria tipicamente inferior a 400 ppm ou inferior a 200 ppm e possivelmente inferior a 20 ppm, por exemplo, descendo até 5 ppm ou 2 ppm, quando usados em combinação com os aditivos para limpeza de motor da presente invenção.

[000184] Adequadamente, a composição de combustível diesel pode incluir um aditivo compreendendo o produto reacional entre um ácido succínico substituído por hidrocarbila ou anidrido ou hidrazina. Compostos deste tipo são descritos no documento EP 1887074. Ácidos succínicos substituídos por hidrocarbila e anidridos preferidos são conforme previamente descritos aqui.

[000185] A taxa de tratamento desses aditivos seria tipicamente inferior a 500 ppm ou inferior a 100 ppm e possivelmente inferior a 20 ppm ou inferior a 10 ppm, por exemplo, abaixo de 5 ppm ou 2 ppm, quando usados em combinação com os aditivos para limpeza de motor da presente invenção.

[000186] Adequadamente, a composição de combustível diesel pode incluir um aditivo compreendendo pelo menos um composto da fórmula (XI) e/ou fórmula (XII):



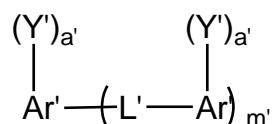
em que cada Ar representa independentemente um grupo aromático tendo 0 a 3 substituintes selecionados a partir do grupo consistindo de alquila, alcoxi,

alcoxialquila, ariloxi, ariloxialquila, hidroxi, hidroxialquila, halo e suas combinações;

cada L é independentemente um grupo ligante compreendendo uma ligação simples carbono-carbono ou um grupo ligante;

cada Y é independentemente $-OR^{1''}$ ou um grupo da fórmula $H(O(CR^{1''}_2)_n)_yX^-$, em que X é selecionado do grupo consistindo de $(CR^{1''}_2)_2$, O e S; R^{1''} e R^{1''} são cada um selecionados a partir de H, alquila C₁ a C₆ e arila; R^{1''} é selecionado a partir de alquila C₁ a C₁₀₀ e arila; z é 1 a 10; n é 0 a 10 quando X for $(CR^{1''}_2)_2$, e 2 a 10 quando X for O ou S; e y é 1 a 30;

cada a é independentemente 0 a 3, com a condição de que pelo menos um grupo Ar sustenta pelo menos um grupo Y; e m é 1 a 100;



(XII)

em que cada Ar' representa independentemente um grupo aromático tendo 0 a 3 substituintes selecionados a partir do grupo consistindo de alquila, alcoxi, alcoxialquila, hidroxi, hidroxialquila, aciloxi, aciloxialquila, aciloxialcoxi, ariloxi, ariloxialquila, ariloxialcoxi, halo e suas combinações;

cada L' é independentemente um grupo ligante compreendendo uma ligação simples carbono-carbono ou um grupo ligante;

cada Y' é independentemente um grupo da fórmula ZO- ou Z(O(CR^{2''}₂)_{n'})_{y'}X'-, em que X' é selecionado a partir do grupo consistindo de $(CR^{2''}_2)_{z'}$, O e S; R^{2''} e R^{2''} são cada um independentemente selecionados a partir de H, alquila C₁ a C₆ e arila, z' é 1 a 10; n' é 0 a 10 quando X' for $(CR^{2''}_2)_{z'}$, e 2 a 10 quando X' for O ou S; y' é 1 a 30; Z é H, um grupo acila, um grupo poliacila, um grupo éster lactona, um grupo éster de ácido, um grupo alquila ou um grupo arila;

cada a' é independentemente 0 a 3, com a condição de que pelo menos um grupo Ar' sustenta pelo menos um grupo Y'; em que Z não é H; e m' é 1 a 100.

[000187] Eses compostos são ainda descritos no documento EP 1884556.

[000188] A taxa de tratamento desses aditivos seria tipicamente inferior a 300 ppm e possivelmente inferior a 50 ppm, por exemplo, descendo até 20 ppm ou 10 ppm, quando usados em combinação com os aditivos para limpeza de motor da presente invenção.

[000189] A composição de combustível diesel da presente invenção pode compreender um óleo combustível a base de petróleo, particularmente um óleo combustível destilado médio. Esses óleos combustíveis destilados geralmente entram em ebulição dentro da faixa de 110 °C a 500 °C, por exemplo, 150 °C a 400 °C. O combustível diesel pode compreender destilado atmosférico ou destilado de vácuo, óleo gasoso craqueado ou uma mistura em qualquer proporção de destilação direta (*straight run*) e fluxos de refinaria, tais como destilados hidrocraqueados e craqueados cataliticamente e/ou termicamente.

[000190] A composição de combustível diesel pode compreender combustíveis não renováveis de Fischer-Tropsch, tais como aqueles descritos como combustíveis GTL (gás para líquido), combustíveis CTL (carvão para líquido) e OTL (areias oleosas para líquido).

[000191] A composição de combustível diesel pode compreender um combustível renovável tal como composição de biocombustível ou composição de biodiesel.

[000192] A composição de combustível diesel pode compreender biodiesel de primeira geração. O biodiesel de primeira geração contém ésteres de, por exemplo, óleos vegetais, gorduras animais e gorduras usadas de cozimento. Esta forma de biodiesel pode ser obtida pela transesterificação de óleos, por exemplo, óleo de canola, óleo de soja, óleo de cártamo, óleo girassol, óleo de palma 25, óleo de milho, óleo de amendoim, óleo de semente de algodão, sebo, óleo de coco, óleo de pinhão manso (*Jatropha*), óleo de semente de girassol, óleos usados de cozimento, óleos vegetais hidrogenados

ou qualquer mistura dos mesmos, com um álcool, geralmente um monoálcool, na presença de um catalisador.

[000193] A composição de combustível diesel pode compreender biodiesel de segunda geração. O biodiesel de segunda geração é derivado de fontes renováveis, tais como óleos vegetais e gorduras animais, e processado, frequentemente na refinaria, frequentemente usando hidroprocessamento tal como o processo H-Bio desenvolvido pela Petrobrás. O biodiesel de segunda geração pode ser similar em propriedades e qualidade aos fluxos de óleo combustível a base de petróleo, por exemplo, diesel renovável produzido de óleos vegetais, gorduras animais, etc. e comercializado pela ConocoPhillips como Diesel Renovável e pela Neste como NExBTL.

[000194] A composição de combustível diesel pode compreender biodiesel de terceira geração. O biodiesel de terceira geração utiliza a tecnologia de Fischer-tropsch e gaseificação, incluindo aqueles descritos como combustíveis BTL (biomassa para líquido). O biodiesel de terceira geração não difere muito do biodiesel de segunda geração, mas visa explorar uma proporção maior da planta (biomassa) e, com isso, amplia a base de matéria-prima.

[000195] A composição de combustível diesel pode conter misturas de quaisquer ou todas as composições de combustíveis diesel.

[000196] Em algumas modalidades, a composição de combustível diesel pode ser uma composição mista de combustível diesel compreendendo biodiesel. Nessas misturas, o biodiesel pode estar presente em uma quantidade de, por exemplo, até 0,5 %, até 1 %, até 2 %, até 3%, até 4 %, até 5 %, até 10 %, até 20 %, até 30 %, até 40%, até 50 %, até 60 %, até 70 %, até 80 %, até 90 %, até 95 % ou até 99 %.

[000197] Em algumas modalidades, a composição de combustível diesel pode compreender um combustível secundário, por exemplo, etanol. Preferivelmente, no entanto, a composição de combustível diesel não contém etanol.

[000198] Preferivelmente, o combustível diesel tem um teor de enxofre de no máximo 0,1 % em peso, preferivelmente de no máximo 0,05 % em peso, mais preferivelmente de no máximo 0,035 % em peso, particularmente de no máximo 0,015 %. Combustíveis com níveis ainda inferiores de enxofre são também adequados, tais como combustíveis com menos de 50 ppm de enxofre em peso, preferivelmente menos de 20 ppm, por exemplo, 10 ppm ou menos.

[000199] Como detalhado acima, o problema da obstrução do motor é particularmente aparente nas composições compreendendo uma espécie contendo metal e, assim, o método da presente invenção pode ser particularmente aplicável quando esses combustíveis forem usados.

[000200] Comumente quando presente, a espécie contendo metal estará presente como um contaminante, por exemplo, através da corrosão de superfícies de óxido metálico e metal por espécies acídicas presentes no combustível ou de óleos lubrificantes. Em uso, os combustíveis tais como combustíveis diesel rotineiramente entram em contato com superfícies metálicas, por exemplo, nos sistemas de abastecimento do veículo, tanques de combustível, meio de transporte de combustível, etc. Tipicamente, a contaminação contendo metal compreenderá metais de transição tais como zinco, ferro e cobre e outros tais como chumbo.

[000201] Além da contaminação contendo metal que pode estar presente nos combustíveis diesel, existem circunstâncias onde a espécie contendo metal pode deliberadamente ser adicionada ao combustível. Por exemplo, como é conhecida na arte, espécies catalisadoras operadas com combustível podem ser adicionadas para auxiliar na regeneração dos coletores de partículas. Esses catalisadores são geralmente a base de metais, tais como ferro, cério, metais do grupo I e do grupo II, por exemplo, cálcio e estrôncio, ou como misturas ou sozinhos. São também usados platina e manganês. A presença desses catalisadores pode também originar depósitos no injetor

quando os combustíveis são usados nos motores a diesel com sistemas de combustível de alta pressão.

[000202] A contaminação contendo metal, dependendo de sua origem, pode ser na forma de particulados insolúveis ou compostos solúveis ou complexos. Catalisadores operados com combustível contendo metais são frequentemente compostos solúveis ou complexos ou espécie coloidal.

[000203] Em algumas modalidades, a espécie contendo metal compreende um catalisador operado com combustível.

[000204] Em algumas modalidades, a espécie contendo metal compreende zinco.

[000205] A quantidade de espécie contendo metal nas composições de combustível diesel da presente invenção, expressa em termos do peso total de metal na espécie, pode ser entre 0,01 a 50 ppm em peso, por exemplo, entre 0,1 e 10 ppm em peso, baseado no peso do combustível diesel.

[000206] A presente invenção provê um método de remoção dos depósitos a partir de um motor a diesel. No método, os depósitos são removidos tais que o nível dos depósitos no motor decresce em decorrência da combustão no motor da composição de combustível da presente invenção.

[000207] No método da presente invenção, alguns ou todos os depósitos no motor podem ser removidos. Depósitos podem ser removidos de todas as partes do motor onde presentes ou ser removidos de uma parte específica do motor, por exemplo, dos injetores.

[000208] A remoção dos depósitos pode ser gradual, no caso em que o nível dos depósitos cai lentamente ao longo do tempo. Alternativamente, a remoção dos depósitos pode ser rápida, no caso em que o nível dos depósitos cai rapidamente ao longo do tempo.

[000209] Embora possa ser possível medir os níveis de depósitos pela remoção de forma física dos injetores de um motor e pesá-los, tais medições diretas não são preferidas.

[000210] Uma forma preferida de medição da limpeza dos depósitos é pela medição de um aumento na potência de saída do motor que é observado quando os depósitos são removidos.

[000211] O aumento na potência de saída é uma vantagem significativa provida pela presente invenção. Em alguns casos onde a remoção rápida dos depósitos é alcançada, o aumento resultante na potência será facilmente observável por um usuário que levará ao aumento da satisfação do consumidor.

[000212] Preferivelmente, o método da presente invenção provê um aumento na potência de um motor de pelo menos 1 % após o movimento do motor por 32 horas, preferivelmente um aumento na potência de pelo menos 2 %, por exemplo, pelo menos 3 %, adequadamente pelo menos 4 %, por exemplo, pelo menos 5 %. Nesta definição, o aumento percentual na potência é medido em relação à potência de saída do motor imediatamente antes do funcionamento do motor de acordo com o método da presente invenção.

[000213] Adequadamente, o método da presente invenção provê um aumento na potência de um motor de pelo menos 1 % após o funcionamento do motor por 24 horas, preferivelmente um aumento na potência de pelo menos 2 %, por exemplo, pelo menos 3 %, adequadamente pelo menos 4 %, por exemplo, pelo menos 5 %.

[000214] Adequadamente, o método da presente invenção provê um aumento na potência de um motor de pelo menos 1 % após o funcionamento do motor por 12 horas, preferivelmente um aumento na potência de pelo menos 2 %, por exemplo, pelo menos 3 %, adequadamente pelo menos 4 %, por exemplo, pelo menos 5 %.

[000215] Adequadamente, o método da presente invenção provê um aumento na potência de um motor de pelo menos 1 % após o funcionamento do motor por 5 horas, preferivelmente um aumento na potência de pelo menos 2 %, por exemplo, pelo menos 3 %, adequadamente pelo menos 4 %, por exemplo, pelo menos 5 %.

[000216] Em algumas modalidades, o método da presente invenção pode prover um aumento na potência de um motor de pelo menos 1 % após o funcionamento do motor por 1 hora, preferivelmente um aumento na potência de pelo menos 2 %, por exemplo, pelo menos 3 %, adequadamente pelo menos 4 %, por exemplo, pelo menos 5 %.

[000217] A presente invenção remove os depósitos de um motor obstruído, em particular um injetor obstruído. É um objetivo das modalidades preferidas remover o maior número de depósitos quanto possível e assim restaurar a potência de saída do motor ao nível obtido quando são instalados injetores limpos. Injetores limpos podem incluir novos injetores ou injetores que foram removidos e fisicamente limpos, por exemplo, em um banho no ultrassom.

[000218] Adequadamente, após o funcionamento do motor de acordo com o método da presente invenção por pelo menos 32 horas, o motor tem uma potência de saída de pelo menos 90 % da potência de saída obtida ao usar injetores limpos, adequadamente pelo menos 93 %, por exemplo, pelo menos 95 %, preferivelmente pelo menos 97 %, por exemplo, pelo menos 98 %.

[000219] Adequadamente, após o funcionamento do motor de acordo com o método da presente invenção por pelo menos 24 horas, o motor tem uma potência de saída de pelo menos 90 % da potência de saída obtida ao usar injetores limpos, adequadamente pelo menos 93 %, por exemplo, pelo menos 95 %, preferivelmente pelo menos 97 %, por exemplo, pelo menos 98 %.

[000220] Adequadamente, após o funcionamento do motor de acordo com o método da presente invenção por pelo menos 12 horas, o motor tem uma potência de saída de pelo menos 90 % da potência de saída obtida ao usar injetores limpos, adequadamente pelo menos 93 %, por exemplo, pelo menos 95 %, preferivelmente pelo menos 97 %, por exemplo, pelo menos 98 %.

[000221] Adequadamente, após o funcionamento do motor de acordo com o método da presente invenção por pelo menos 5 horas, o motor tem uma potência de saída de pelo menos 90 % da potência de saída obtida ao usar injetores limpos, adequadamente pelo menos 93 %, por exemplo, pelo menos 95 %, preferivelmente pelo menos 97 %, por exemplo, pelo menos 98 %.

[000222] Em algumas modalidades, após o funcionamento do motor de acordo com o método da presente invenção por pelo menos 1 hora, o motor tem uma potência de saída de pelo menos 90 % da potência de saída obtida ao usar injetores limpos, adequadamente pelo menos 93 %, por exemplo, pelo menos 95 %, preferivelmente pelo menos 97 %, por exemplo, pelo menos 98 %.

[000223] Um método industrial padrão para medição da obstrução do injetor em motores a diesel modernos com sistemas de combustível de alta pressão usa um motor DW-10 de acordo com o método padrão de teste CEC-F-98-08 (*Direct Injection, Common Rail Diesel Engine Nozzle Coking Test*). Este método pode ser usado para avaliar se as composições de combustível caem dentro do escopo da presente invenção. No entanto, a presente invenção não é limitada aos motores deste tipo.

[000224] Os depósitos podem ser removidos de qualquer parte do motor. Em particular, a presente invenção provê um método de remoção dos depósitos dos injetores de um motor a diesel.

[000225] O método da presente invenção pode ser usado para remover depósitos de qualquer tipo de motor a diesel. No entanto, é particularmente eficaz na remoção de depósitos de motores a diesel tendo um sistema de combustível de alta pressão.

[000226] As composições de combustível diesel da presente invenção podem remover depósitos quando usadas com motores a diesel tradicionais. Preferivelmente, a presente invenção pode ser usada para remover depósitos nos motores a diesel modernos com sistemas de

combustível de alta pressão e ao usar as composições nos motores a diesel tradicionais. Isso é importante porque permite que um único combustível a ser fornecido possa ser usado em novos motores e veículos mais antigos.

[000227] Motores a diesel modernos com um sistema de combustível de alta pressão podem ser caracterizados em uma série de formas. Esses motores são tipicamente equipados com injetores de combustível tendo uma pluralidade de aberturas, cada abertura tendo uma entrada e uma saída.

[000228] Esses motores a diesel modernos podem ser caracterizados por aberturas que são afuniladas de modo que o diâmetro de entrada dos orifícios de aspersão é maior que o diâmetro de saída.

[000229] Esses motores modernos podem ser caracterizados por aberturas tendo um diâmetro de saída de menos de 500 µm, preferivelmente menos de 200 µm, mais preferivelmente menos de 150 µm, preferivelmente menos de 100 µm, mais preferivelmente menos de 80 µm ou menos.

[000230] Esses motores a diesel modernos podem ser caracterizados por aberturas onde uma borda interna da entrada é arredondada.

[000231] Esses motores a diesel modernos podem ser caracterizados pelos injetores tendo mais de uma abertura, adequadamente mais de 2 aberturas, preferivelmente mais de 4 aberturas, por exemplo, 6 ou mais aberturas.

[000232] Esses motores a diesel modernos podem ser caracterizados por uma temperatura da ponta operacional de 250 °C.

[000233] Esses motores a diesel modernos podem ser caracterizados por uma pressão de combustível de mais de 135 MPa (1350 bar), preferivelmente mais de 150 MPa (1500 bar), mais preferivelmente mais de 200 MPa (2000 bar).

[000234] A presente invenção melhora preferivelmente o desempenho de um motor com uma ou mais das características descritas acima.

[000235] A presente invenção é particularmente útil para a remoção de depósitos dos injetores dos motores operando em altas pressões e temperaturas, na qual o combustível pode ser recirculado e que compreende uma pluralidade de finas aberturas através das quais o combustível é distribuído ao motor. A presente invenção encontra utilidade nos motores para veículos pesados e veículos de passeio. Os veículos de passeio incorporando um motor de injeção direta de alta velocidade (ou HSDI) podem, por exemplo, se beneficiar da presente invenção.

[000236] Dentro do corpo injetor, existem folgas de apenas 1-2 μm entre as partes móveis e houve relatos de problemas do motor no campo provocados pelo bloqueio dos injetores e particularmente bloqueio dos injetores abertos. O controle dos depósitos nesta área pode ser muito importante. O método da presente invenção pode remover depósitos incluindo gomas e lacas dentro do corpo do injetor.

[000237] O método da presente invenção pode também remover depósitos do filtro de combustível do veículo.

[000238] O nível de depósitos em um filtro de combustível do veículo pode ser medido quantitativamente ou qualitativamente. Em alguns casos, isso pode ser apenas determinado pela inspeção do filtro uma vez que o filtro foi removido. Em outros casos, o nível dos depósitos pode ser estimado durante o uso.

[000239] Muitos veículos são adaptados com um filtro de combustível que pode ser visualmente inspecionado durante o uso para determinar o nível de acúmulo de sólidos e a necessidade da substituição do filtro. Por exemplo, esse sistema usa uma bomba de filtro dentro de um alojamento transparente permitindo que o filtro, o nível de combustível dentro do filtro e o grau do bloqueio do filtro sejam observados.

[000240] A presente invenção pode resultar na remoção dos depósitos do filtro de combustível permitir que o filtro seja trocado com menor frequência e possa garantir que os filtros de combustível não falhem entre os intervalos de serviço. Assim, a presente invenção pode conduzir a uma redução nos custos de manutenção.

[000241] Em modalidades particularmente preferidas, o método da presente invenção envolve um método de remoção dos depósitos dos injetores de um motor a diesel, particularmente um motor a diesel com um sistema de combustível de alta pressão.

[000242] Ao reduzir o nível de depósitos nos injetores, a presente invenção pode reduzir a necessidade de manutenção do injetor, reduzindo, assim, os custos de manutenção.

[000243] Medição direta dos níveis de depósito não é frequentemente tomada, mas é tipicamente inferida a partir da perda de potência ou das taxas de fluxo de combustível através do injetor. A perda de potência poderia ser medida em um teste de motor controlado, por exemplo, como descrito em relação ao exemplo 3.

[000244] Na Europa, o Conselho Europeu de Coordenação para o desenvolvimento de testes de desempenho para combustíveis de transporte, lubrificantes e outros fluidos (o corpo industrial conhecido como CEC), desenvolveu um teste novo, chamado CEC F-98-08, para avaliar se o combustível diesel é adequado para uso nos motores atendendo aos novos regulamentos de emissões da União Europeia, conhecidos como regulamentos "Euro 5". O teste é baseado em um motor Peugeot DW10 usando injetores Euro 5, e será referido daqui por diante como teste DW10. Será adicionalmente descrito no contexto dos exemplos.

[000245] Preferivelmente, o método da presente invenção leva a depósitos reduzidos conforme medido pelo teste DW10.

[000246] O teste DW10 é usado para medir a perda de potência nos motores a diesel modernos com sistema de combustível de alta pressão.

[000247] Para motores mais antigos, pode ser medida uma melhoria no desempenho devido à remoção dos depósitos usando o teste XUD9.

[000248] Adequadamente, o uso de uma composição de combustível da presente invenção pode prover um desempenho “limpo” nos motores a diesel modernos, ou seja, podem ser removidos os depósitos nos injetores de um motor já sujo. Preferivelmente, este desempenho é tal que a potência de um motor sujo pode ser retornada para dentro de 1 % do nível alcançado ao usar injetores limpos dentro de uma tolerância de 8 horas conforme medido no teste DW10.

[000249] Preferivelmente a “limpeza” rápida pode ser atingida em que a potência é retornada para dentro de 1 % do nível observado usando injetores limpos dentro de 4 horas, preferivelmente dentro de 2 horas.

[000250] Injetores limpos podem incluir novos injetores ou injetores que foram removidos e fisicamente limpos, por exemplo, em um banho de ultrassom.

[000251] Esse desempenho é ilustrado nos exemplos.

[000252] Adequadamente, a presente invenção pode prover um desempenho “limpo” nos motores a diesel tradicionais, ou seja, podem ser removidos os depósitos nos injetores de um motor já obstruído. Preferivelmente, este desempenho é tal que a perda de fluxo de um motor sujo pode ser aumentada em 10 % ou mais dentro de uma tolerância de 10 horas conforme medida no teste XUD-9.

[000253] De acordo com um terceiro aspecto da presente invenção, é provido o uso de um aditivo para limpeza do motor para remover os depósitos de um motor a diesel, em que o aditivo para limpeza do motor é o produto de uma reação de Mannich entre:

- (a) um aldeído;
- (b) amônia, hidrazina ou uma amina; e
- (c) um fenol opcionalmente substituído;

em que o ou cada substituinte do componente fenol (c) tem um peso molecular médio de menos de 400.

[000254] A presente invenção provê adicionalmente o uso de uma composição de um aditivo de sal de amônio quaternário e um aditivo para limpeza do motor para remover os depósitos de um motor a diesel, em que o aditivo para limpeza do motor é o produto de uma reação de Mannich entre:

- (a) um aldeído;
- (b) amônia, hidrazina ou uma amina; e
- (c) um fenol opcionalmente substituído;

em que o ou cada substituinte do componente fenol (c) tem um peso molecular médio de menos de 400.

[000255] A presente invenção provê adicionalmente o uso de uma composição de um detergente contendo nitrogênio e um aditivo para limpeza do motor para remover os depósitos de um motor a diesel, em que o aditivo para limpeza do motor é o produto de uma reação de Mannich entre:

- (a) um aldeído;
- (b) amônia, hidrazina ou uma amina; e
- (c) um fenol opcionalmente substituído;

em que o ou cada substituinte do componente fenol (c) tem um peso molecular médio de menos de 400.

[000256] A presente invenção provê adicionalmente o uso de uma composição de um aditivo de sal de amônio quaternário, um detergente contendo nitrogênio e um aditivo para limpeza do motor para remover os depósitos de um motor a diesel, em que o aditivo para limpeza do motor é o produto de uma reação de Mannich entre:

- (a) um aldeído;
- (b) amônia, hidrazina ou uma amina; e
- (c) um fenol opcionalmente substituído;

em que o ou cada substituinte do componente fenol (c) tem um peso molecular médio de menos de 400.

[000257] Qualquer característica de qualquer aspecto da invenção pode ser combinada com qualquer outra característica, onde apropriado.

[000258] A invenção será agora definida adicionalmente em relação aos exemplos não limitativos. Nesses exemplos, os valores dados em partes por milhão (ppm) para as taxas de tratamento indicam a quantidade de agente ativo, não a quantidade de uma formulação conforme adicionada, e contendo um agente ativo.

Exemplo 1 – Preparação do Aditivo A

[000259] Um reator de 1 litro foi carregado com dodecilfenol (502,7 g, 1,92 equivalentes) aminoetiletanolamina (99,8 g, 0,959 equivalentes) e Caromax 20 (219,6 g). A mistura foi aquecida a 95 °C e a solução de formaldeído, 36,6 % em peso (166,6 g, 2,03 equivalentes) foi carregada durante 1 hora. A temperatura foi aumentada para 125 °C por 4 horas e foram removidos 130 g de água.

[000260] Neste exemplo, a razão molar de aldeído(a) : amina(b) : fenol(c) foi aproximadamente 2:1:2.

Exemplo 2 - Preparação do Aditivo B

[000261] Um reator de 1 litro foi carregado com dodecilfenol (524,6 g, 2,00 equivalentes), etilenodiamina (60,6 g, 1,01 equivalentes) e Caromax 20 (250,1 g). A mistura foi aquecida a 95 °C e a solução de formaldeído, 37 % em peso (167,1 g, 2,06 equivalentes) foi carregada durante 1 hora. A temperatura foi aumentada para 125 °C por 3 horas e foram removidos 125,6 g de água.

[000262] Neste exemplo, a razão molar de aldeído(a) : amina(b) : fenol(c) foi aproximadamente 2:1:2.

Exemplo 3

[000263] As composições de combustível diesel foram preparadas compreendendo os aditivos listados na Tabela 1, adicionadas às alíquotas, todas retiradas de um lote comum de combustível base RF06, e contendo 1 ppm de zinco (como neodecanoato de zinco).

[000264] A Tabela 2 abaixo mostra a especificação para o combustível base RF06.

Tabela 1

| Composição de combustível | Aditivo A (ppm ativo) | Aditivo B (ppm ativo) | Aditivo C (ppm ativo) |
|----------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| 1 | 2100 | | 120 |
| 2 | | 375 | |
| 3 | | 2100 | 120 |
| 4 | | 2100 | 120 |

[000265] O aditivo C é uma solução de 60 % em ingrediente ativo (em solvente aromático) de uma poliisobutenil succinimida obtida da reação de condensação de um anidrido poliisobutenil succínico derivado de poliisobuteno de Mn aproximadamente 750 com uma mistura de polietileno poliamina de composição média de aproximando-se do tetraetileno pentamina.

Tabela 2

| Propriedade | Unidades | Limites | | Método |
|---------------------------------------|----------------------|---------|------|-------------|
| | | Mín | Máx | |
| Número de cetano | | 52,0 | 54,0 | EN ISO 5165 |
| Densidade em 15 °C | kg/m ³ | 833 | 837 | EN ISO 3675 |
| Destilação | | | | |
| 50% v/v ponto | °C | 245 | - | |
| 95% v/v Ponto | °C | 345 | 350 | |
| FBP | °C | - | 370 | |
| Ponto Flash | °C | 55 | - | EN 22719 |
| Ponto de entupimento de filtro a frio | °C | - | -5 | EN 116 |
| Viscosidade em 40 °C | mm ² /sec | 2,3 | 3,3 | EN ISO 3104 |
| Hidrocarbonetos | % m/m | 3,0 | 6,0 | IP 391 |

Policíclicos Aromáticos

| | | | | |
|--|----------|---|----------|---------------|
| Teor de enxofre | mg/kg | - | 10 | ASTM D 5453 |
| Corrosão de cobre | | - | 1 | EN ISO 2160 |
| Resíduo de Carbono | % m/m | - | 0,2 | EN ISO 10370 |
| Conradson em 10 % Dist. | | | | |
| Resíduo | | | | |
| Teor de cinzas | % m/m | - | 0,01 | EN ISO 6245 |
| Teor de água | % m/m | - | 0,02 | EN ISO 12937 |
| Número de Neutralização (ácido forte) | mg KOH/g | - | 0,02 | ASTM D 974 |
| Estabilidade de oxidação | mg/mL | - | 0,025 | EN ISO 12205 |
| HFRR (WSD1,4) | µm | - | 400 | CEC F-06-A-96 |
| Metil éster de ácido graxo | | | Proibido | |

[000266] As composições de combustível de 1 a 4 listadas na tabela 1 foram testadas de acordo com o método CECF-98-08 DW 10.

[000267] O motor do teste de obstrução do injetor é o PSA DW10BTED4. Resumindo, as características do motor são:

[000268] Design: quatro cilindros em linha, eixo de cames superior, turboalimentado com EGR

[000269] Capacidade: 1998 cm³

[000270] Câmara de combustão: quatro válvulas, reservatório do filtro em pistão, parede de injeção direta guiada

[000271] Potência: 100 kW a 4000 rpm

[000272] Torque: 320 Nm a 2000 rpm

[000273] Sistema de injeção: eixo comum com piezo controlado eletronicamente por injetores de 6 orifícios.

[000274] Pressão Máx.: 160 MPa (1600 bar). Projeto de propriedade da SIEMENS VDO

[000275] Controle de emissões: em conformidade com os valores limites Euro IV quando combinados com o sistema de pós-tratamento de exaustão (DPF)

[000276] Este motor foi escolhido como uma configuração representativa do motor a diesel moderno Europeu de injeção direta em alta velocidade capaz de atender aos regulamentos Europeus atuais e futuros de emissões. O sistema de injeção de eixo comum usa uma configuração de bico altamente eficiente com bordas de entrada arredondadas e orifícios de aspersão cônicos para fluxo hidráulico ótimo. Este tipo de bico, quando combinado com combustível em alta pressão permitiu que fossem atingidos progressos na eficiência de combustão, redução de ruído e consumo reduzido de combustível, mas é sensível às influências que podem perturbar o fluxo de combustível, tais como formação de depósitos nos orifícios de aspersão. A presença desses depósitos causa uma perda significativa de potência do motor e aumento de emissões brutas.

[000277] O teste é realizado com uma configuração futura de injetor representativa da tecnologia injetora antecipada Euro V.

[000278] É considerado necessário estabelecer uma linha de base confiável de condição do injetor antes de começar os testes de obstrução, de modo que uma programação de operação de 16 horas para os injetores de teste seja especificada, usando combustível de referência sem obstrução.

[000279] Podem ser obtidos detalhes completos do método do teste CEC F-98-08 a partir da CEC. O ciclo de coqueamento está resumido abaixo.

1. Um ciclo de aquecimento (12 minutos) de acordo com o seguinte regime:

| Etapa | Duração (minutos) | Velocidade do motor (rpm) | Torque (Nm) |
|-------|-------------------|---------------------------|-------------|
| 1 | 2 | ocioso | < 5 |
| 2 | 3 | 2000 | 50 |

| | | | |
|---|---|------|-----|
| 3 | 4 | 3500 | 75 |
| 4 | 3 | 4000 | 100 |

2. 8 h de operação do motor consistindo de 8 repetições do ciclo a seguir

| Etapa | Duração (minutos) | Velocidade do motor (rpm) | Carga (%) | Torque (Nm) | Aumento de ar após IC (°C) |
|-------|-------------------|---------------------------|-----------|-------------|----------------------------|
| 1 | 2 | 1750 | (20) | 62 | 45 |
| 2 | 7 | 3000 | (60) | 173 | 50 |
| 3 | 2 | 1750 | (20) | 62 | 45 |
| 4 | 7 | 3500 | (80) | 212 | 50 |
| 5 | 2 | 1750 | (20) | 62 | 45 |
| 6 | 10 | 4000 | 100 | * | 50 |
| 7 | 2 | 1250 | (10) | 20 | 43 |
| 8 | 7 | 3000 | 100 | * | 50 |
| 9 | 2 | 1250 | (10) | 20 | 43 |
| 10 | 10 | 2000 | 100 | * | 50 |
| 11 | 2 | 1250 | (10) | 20 | 43 |
| 12 | 7 | 4000 | 100 | * | 50 |

* para a faixa esperada veja o método CEC

CEC-F-98-08

3. resfriar até inércia em 60 segundos e inércia por 10 segundos

4. período de absorção de 4 h

[000280] O método padrão de teste CEC F-98-08 consiste de 32 horas de operação do motor correspondendo a 4 repetições das etapas 1 a 3 acima, e 3 repetições da etapa 4, ou seja, o tempo total do teste de 56 horas excluindo aquecimentos e resfriamentos.

[000281] No caso das composições de combustível de 1 a 3 listadas na tabela 1, um primeiro ciclo de 32 horas foi executado usando os novos injetores e combustível base RF-60 tendo adicionado a este 1 ppm de Zn (como neodecanoato). Isso resultou em um nível de perda de potência devido à obstrução dos injetores.

[000282] Um segundo ciclo de 32 horas foi executado como uma fase de “limpeza”. Os injetores sujos da primeira fase foram mantidos no motor e o combustível alterado para combustível base RF-60 tendo adicionado a este 1 ppm de Zn (como neodecanoato) e os aditivos teste especificados.

[000283] A figura 1 mostra a potência de saída do motor ao funcionar com a composição de combustível 1 durante o período de teste;

[000284] A figura 2 mostra a potência de saída do motor ao funcionar com a composição de combustível 2 durante o período de teste;

[000285] A figura 3 mostra a potência de saída do motor ao funcionar com a composição de combustível 3 durante o período de teste.

[000286] Todas as composições de 1 a 3 foram testadas no mesmo motor. No caso da composição 4, foi usado um novo motor. Neste caso, foi necessário um período mais longo para causar a obstrução inicial do motor. Assim, o primeiro ciclo foi prolongado para 48 horas.

[000287] A figura 4 mostra a potência de saída do motor ao funcionar com a composição de combustível 4 sobre o período de teste.

Exemplo 4

[000288] O aditivo D foi preparado como a seguir:

[000289] Um anidrido succínico substituído por poliisobutila (PIBSA) com um peso molecular PIB de 1000 (4021,1 g, 3,27 eq) e solvente aromático Caromax 20 (2907 g) foram carregados em um reator de 10 litros e aquecido sob nitrogênio a 60 °C. Trietilenotetramina (398,7 g, 2,7 eq) foi carregado e o conteúdo do reator aquecido a 155 °C. Foi removida a água da reação.

[000290] As composições de combustível diesel mostradas na tabela 3 foram preparadas pela adição das quantidades especificadas dos aditivos para combustível base RF06 compreendendo 1 ppm de zinco.

Tabela 3

| Composição de combustível | Aditivo B (ppm ativo) | Aditivo D (ppm ativo) |
|----------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| 5 | 634 | 195 |
| 6 | 567 | 257 |

(1) As composições de combustível 5 e 6 foram testadas de acordo com o procedimento do teste DW10 descrito no exemplo 3. A potência de saída durante o período de teste é mostrada respectivamente nas figuras 5 e 6.

Exemplo 5

[000291] O aditivo E foi preparado como a seguir:

[000292] Um PIBSA com um peso molecular PIB de 1000 (4822,4 g, 3,93 eq) e Caromax 20 (3439 g) foi carregado em um reator e aquecido sob nitrogênio a 60°C. Aminoetiletanolamina (367 g, 3,53 eq) foi carregada e o conteúdo do reator foi aquecido a 160 °C. A água da reação foi removida.

[000293] As composições de combustível diesel apresentadas na tabela 4 foram preparadas pela adição das quantidades especificadas de aditivos ao combustível base RF06 compreendendo 1 ppm de zinco.

Tabela 4

| Composição de combustível | Aditivo B (ppm ativo) | Aditivo E (ppm ativo) |
|----------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| 7 | 585 | 60 |
| 8 | 780 | 120 |
| 9 | 567 | 257 |

[000294] As composições de combustível 7, 8 e 9 foram testadas de acordo com o procedimento do teste DW10 descrito no exemplo 3. A potência de saída durante o período de teste é mostrada respectivamente nas figuras 7, 8 e 9.

Exemplo 6

[000295] O aditivo F, um sal de amônio quaternário, foi preparado conforme a seguir:

[000296] Um PIBSA com um peso molecular PIB de 1000 (3794,8 g, 3,07 eq) e Caromax 20 (2715 g) foram carregados em um reator e aquecidos sob nitrogênio a 60 °C. Dimetilamino propilamina (313,76 g, 3,07 eq) foi carregada e o conteúdo do reator foi aquecido a 162 °C. A água da reação (50 g) foi removida.

[000297] O PIBSI preparado acima (687,0 g, 0,62 eq) foi carregado em um reator de 1 litro com metanol (205,99 g), óxido de estireno (37,4 g, 0,31 eq) e ácido acético (18,64 g, 0,31 eq). Os conteúdos foram agitados e aquecidos sob refluxo por 5 horas. Metanol foi removido a vácuo.

Exemplo 7

[000298] O aditivo G foi preparado conforme a seguir:

[000299] Um reator foi carregado com dodecilfenol (277,5 kg, 1,06 kmoles), etilenodiamina (43,8 kg, 0,73 kmoles) e Caromax 20 (196,4 kg). A mistura foi aquecida a 90 °C e solução de formaldeído, 36,6 % em peso (119,7 kg, 1,46 kmoles) foi carregada durante 1 hora. A temperatura foi aumentada para 140 °C por 3 horas e a água removida a vácuo. Neste exemplo, a razão moldar de aldeído(a) : amina(b) : fenol(c) foi aproximadamente 2:1:1,45.

[000300] Uma composição de combustível diesel foi preparada pela adição de 133 ppm de aditivo ativo F e 145 ppm de aditivo ativo G ao combustível base RF06 compreendendo 1 ppm de zinco.

[000301] A composição foi testada de acordo com o procedimento DW10 descrito no exemplo 3.

[000302] A potência de saída durante o período de teste é mostrada na figura 10.

REIVINDICAÇÕES

1. Método de remoção de depósitos provenientes de um motor a diesel, o método compreendendo a combustão no motor de uma composição de combustível diesel compreendendo um aditivo para limpeza de motor e um aditivo de sal de amônio quaternário, **caracterizado pelo fato de** o aditivo para limpeza de motor ser o produto de uma reação de Mannich entre:

- (a) um aldeído;
- (b) amônia, hidrazina ou uma amina; e
- (c) um fenol opcionalmente substituído;

em que o ou cada substituinte do componente fenol (c) tem um peso molecular médio de menos de 400; e em que o aditivo de sal de amônio quaternário é formado pela reação de um nitrogênio contendo espécies com pelo menos um grupo amina terciária e um agente quaternizante; em que após o funcionamento do motor por 24 horas há um aumento na potência de saída de pelo menos 3 %.

2. Método de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo fato de** o componente (b) ser um poliamina de polietileno tendo de 2 a 8 átomos de nitrogênio.

3. Método de acordo com as reivindicações de 1 a 2, **caracterizado pelo fato de** o aditivo para limpeza de motor estar presente na composição de combustível diesel em uma quantidade de pelo menos 30 ppm.

4. Método de acordo com as reivindicações de 1 a 3, **caracterizado pelo fato de** a composição de combustível diesel compreender um aditivo de sal de amônio quaternário formado pela reação de um nitrogênio contendo espécies com pelo menos um grupo amina terciária e um agente quaternizante.

5. Método de acordo com a reivindicação 4, **caracterizado pelo fato de** as espécies contendo nitrogênio compreenderem:

- (i) o produto reacional de um agente acilante substituído com hidrocarbila e um composto compreendendo pelo menos um grupo amina terciária e um grupo amina primária, amina secundária ou álcool;

(ii) um produto da reação de Mannich compreendendo um grupo amina terciária; e

(iii) uma amina substituída com polialquíleno com pelo menos um grupo amina terciária.

6. Método de acordo com a reivindicação 4 ou a reivindicação 5, **caracterizado pelo fato de** o agente quaternizante ser selecionado a partir de sulfatos de dialquila, haletos de benzila, epóxidos de hidrocarbila carbonatos substituídos com hidrocarbila em combinação com um ácido, ou suas misturas.

7. Método de acordo com as reivindicações de 1 a 6, **caracterizado pelo fato de** a composição combustível compreender ainda um ou mais detergentes contendo nitrogênio.

8. Método de acordo com a reivindicação 7, **caracterizado pelo fato de** o detergente contendo nitrogênio ser o produto reacional de um agente de acilante ácido carboxílico substituído com hidrocarbila e uma amina.

9. Método de acordo com as reivindicações de 1 a 8, **caracterizado pelo fato de** a composição combustível compreender um composto desativador de metal.

10. Método de acordo com as reivindicações de 1 a 9, **caracterizado pelo fato de** o motor a diesel ter um sistema de combustível de alta pressão.

11. Método de acordo com as reivindicações de 1 a 10, **caracterizado pelo fato de** após o funcionamento do motor por 24 horas haver um aumento na potência de saída de pelo menos 3 %.

12. Método de acordo com as reivindicações de 1 a 11, **caracterizado pelo fato de** a composição de combustível diesel compreender de 0,1 a 10 ppm de uma espécie contendo metal.

13. Composição de combustível diesel compreendendo um aditivo para limpeza de motor e um aditivo de sal de amônio quaternário, **caracterizado pelo fato de** o aditivo para limpeza de motor ser o produto de uma reação de Mannich entre:

(a) um aldeído;

- (b) amônia, hidrazina ou uma amina; e
- (c) um fenol opcionalmente substituído;

em que o ou cada substituinte do componente fenol (c) tem um peso molecular médio de menos de 400; e em que o aditivo de sal de amônio quaternário é formado pela reação de um nitrogênio contendo espécies com pelo menos um grupo amina terciária e um agente quaternizante.

14. Uso de uma combinação de sal de amônio quaternário e um aditivo para limpeza de motor para remover depósitos provenientes de um motor a diesel **caracterizado pelo fato de** o aditivo para limpeza de motor ser o produto da reação de Mannich entre:

- (a) um aldeído;
- (b) amônia, hidrazina ou uma amina; e
- (c) um fenol opcionalmente substituído;

em que o ou cada substituinte do componente fenol (c) tem um peso molecular médio de menos de 400.

15. Uso de acordo com a reivindicação 14 em combinação com detergente contendo nitrogênio **caracterizado pelo fato de** o aditivo para limpeza de motor ser o produto da reação de Mannich entre:

- (a) um aldeído;
- (b) amônia, hidrazina ou uma amina; e
- (c) um fenol opcionalmente substituído;

em que o ou cada substituinte do componente fenol (c) tem um peso molecular médio de menos de 400.

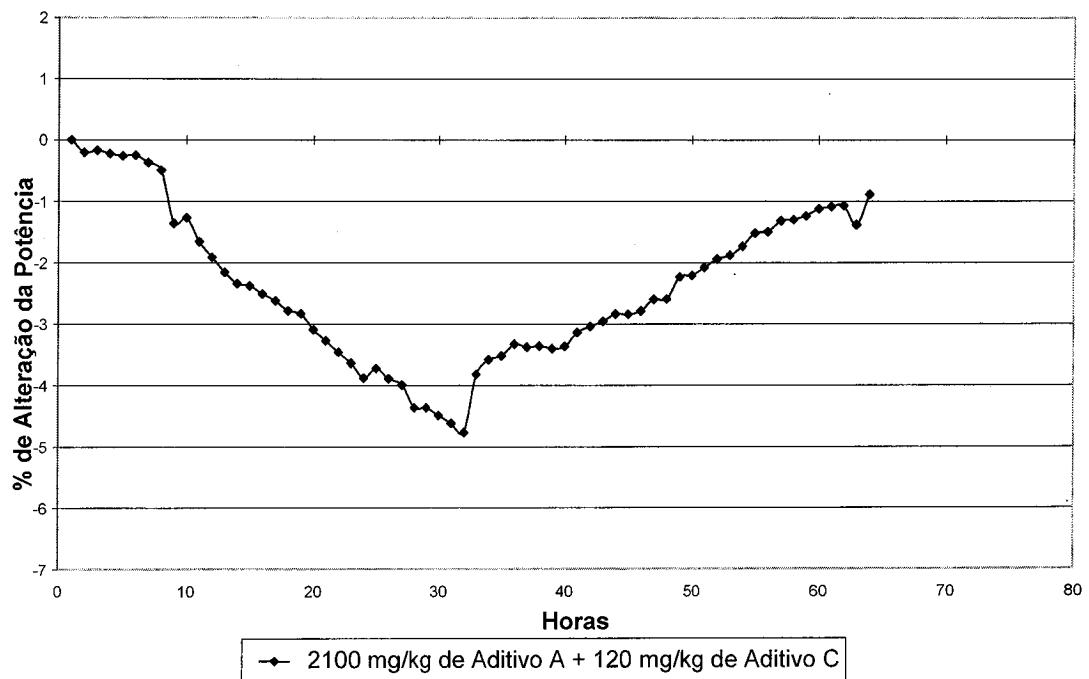


Figura 1

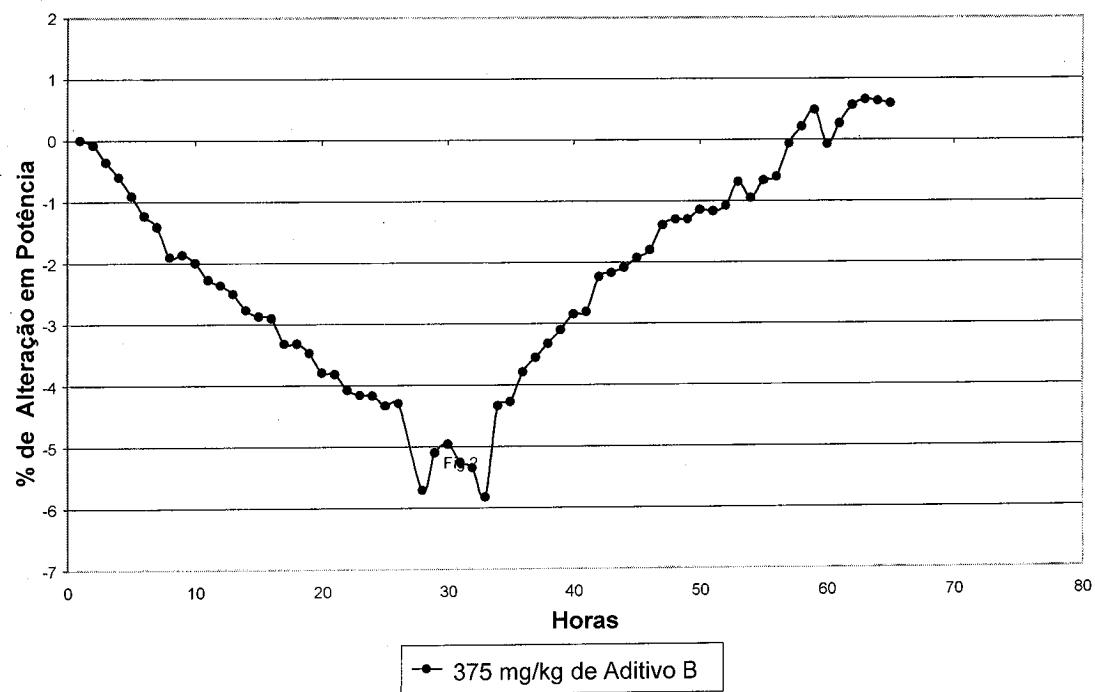


Figura 2

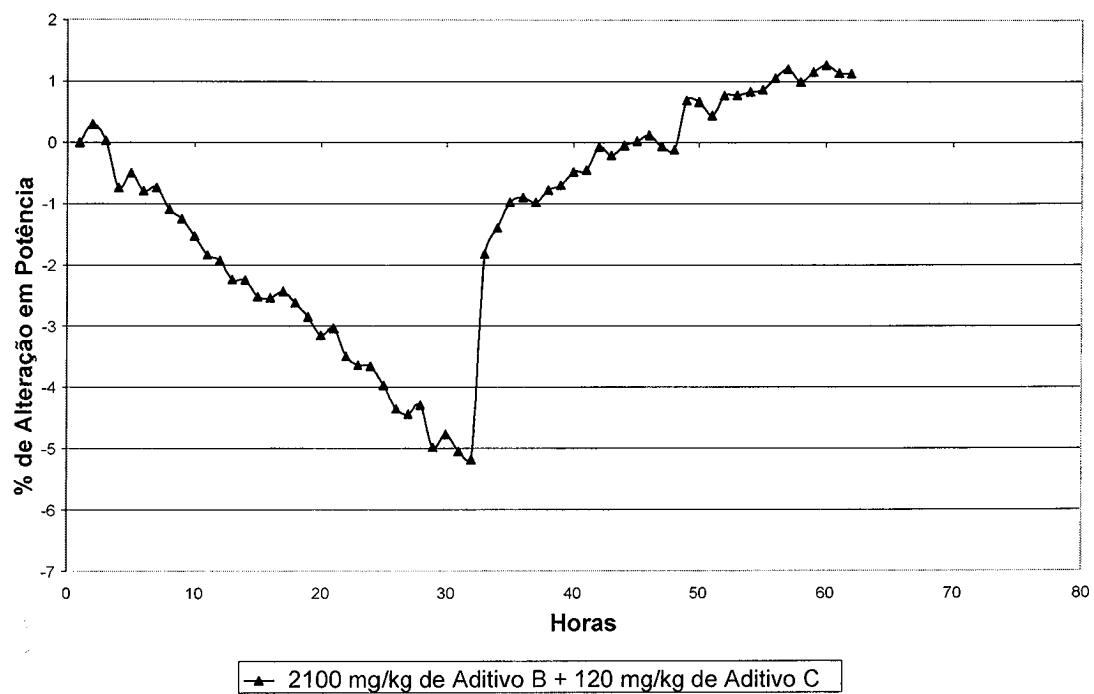


Figura 3

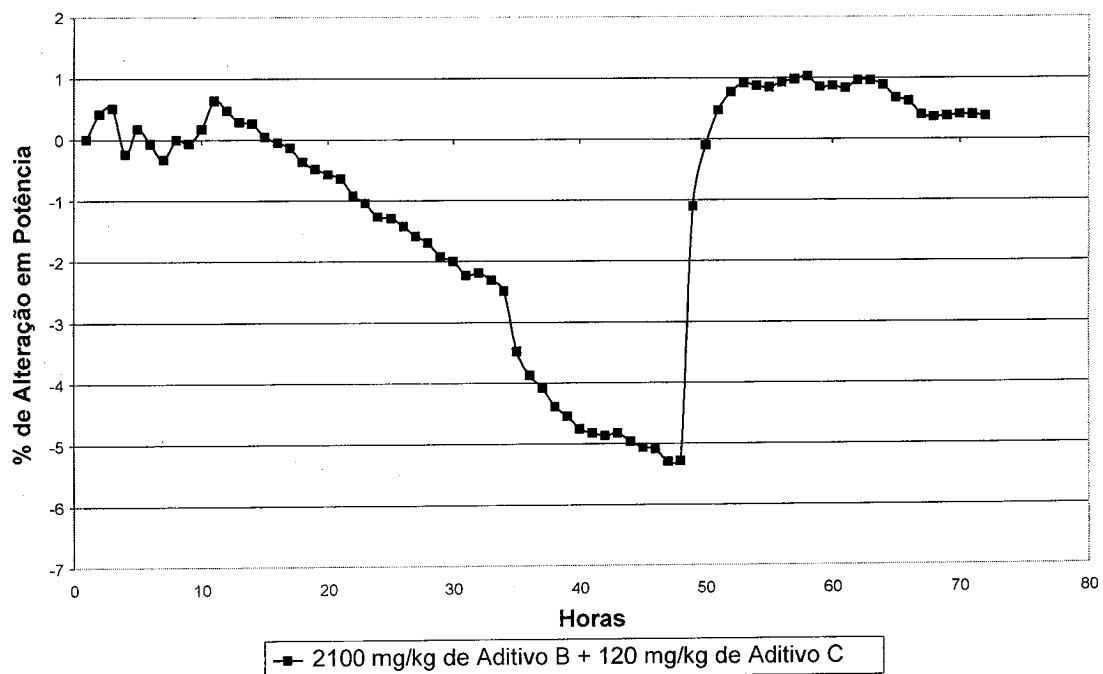


Figura 4

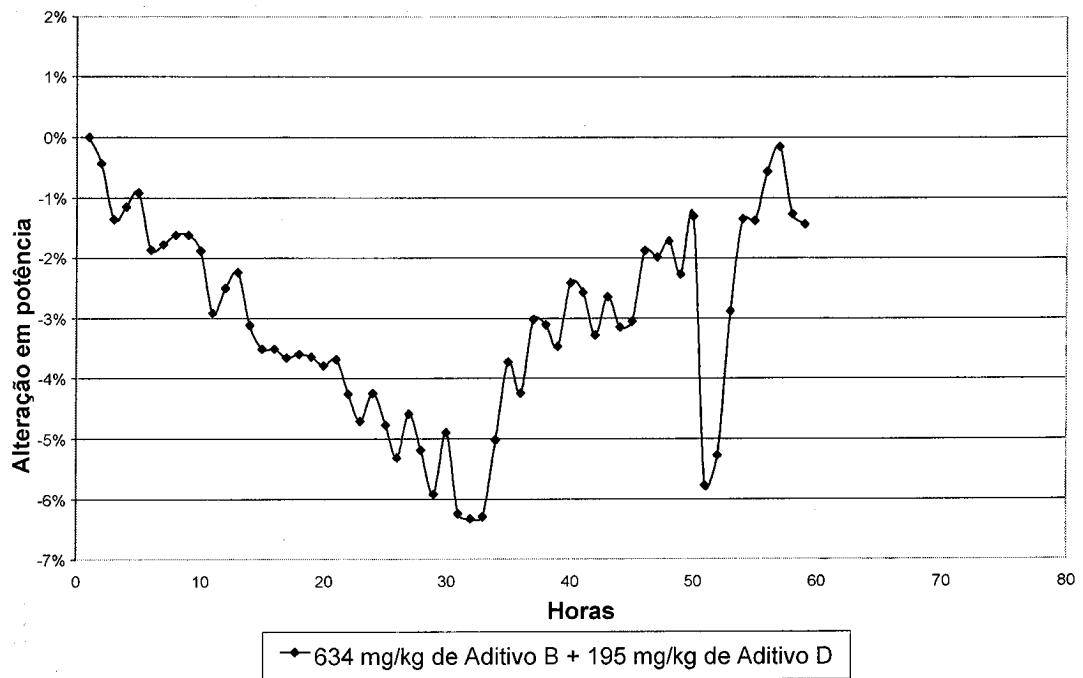


Figura 5

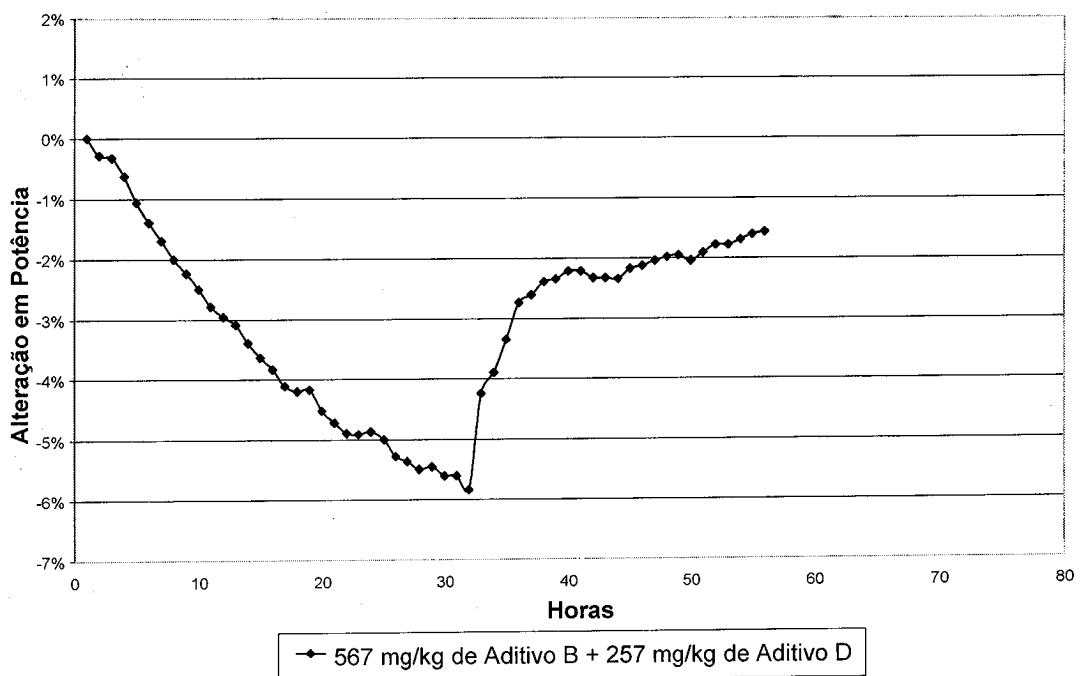


Figura 6

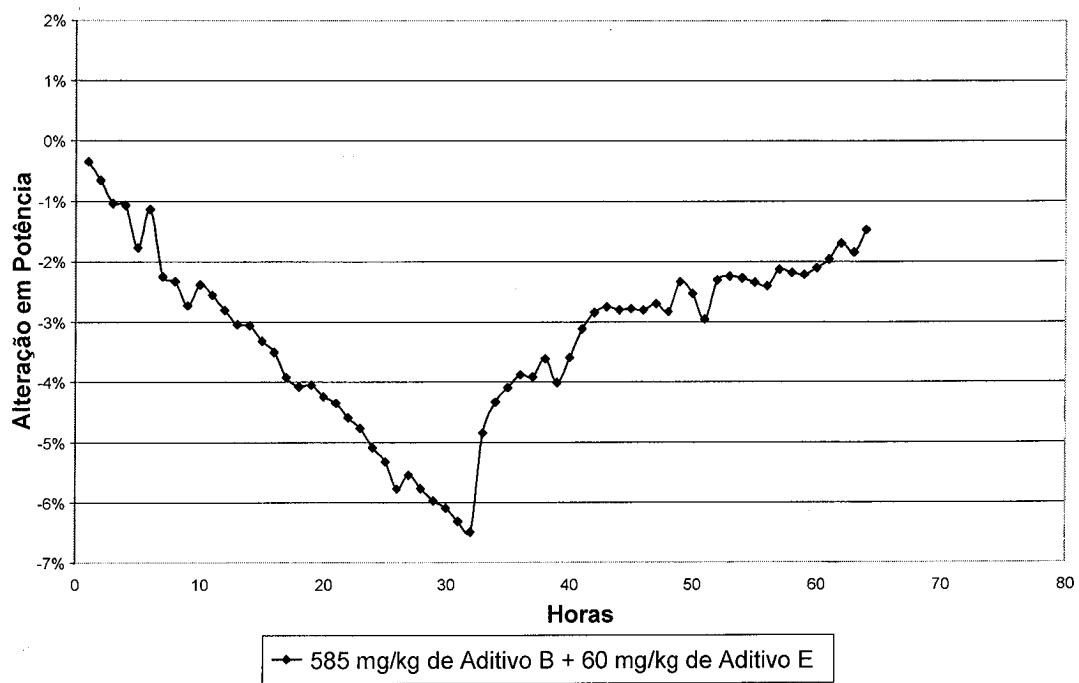


Figura 7

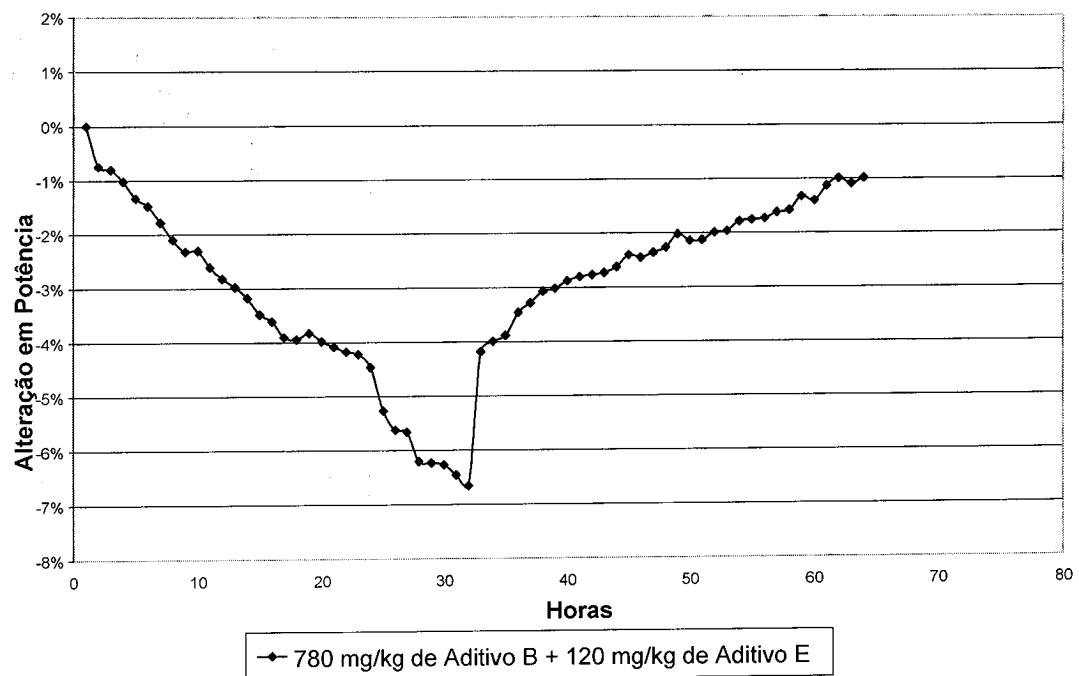


Figura 8

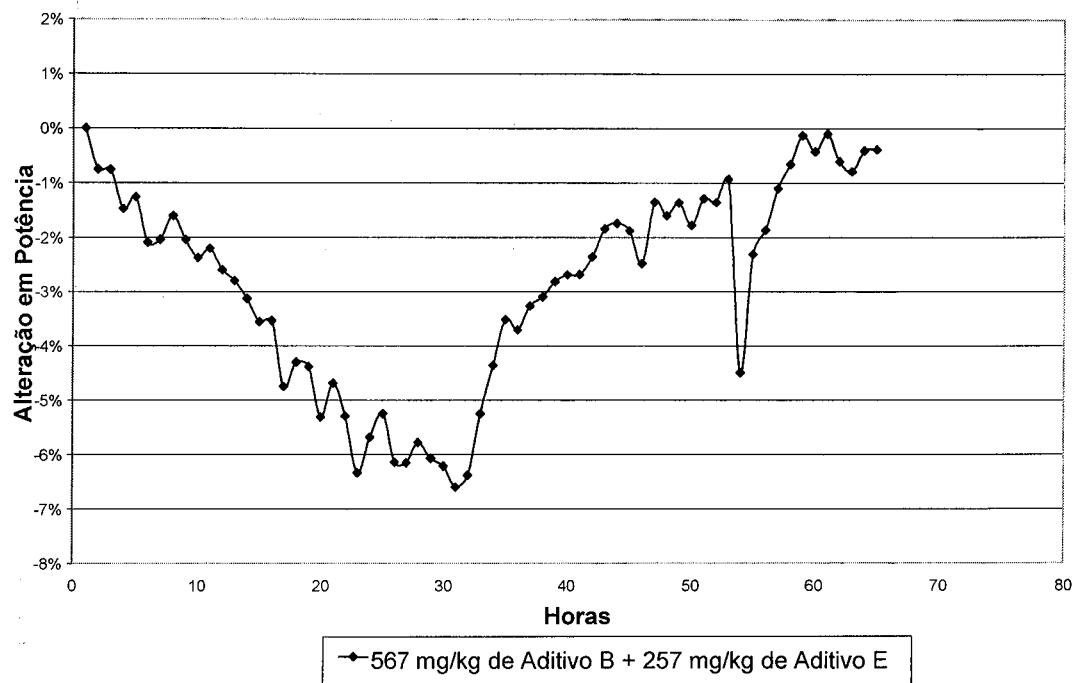


Figura 9

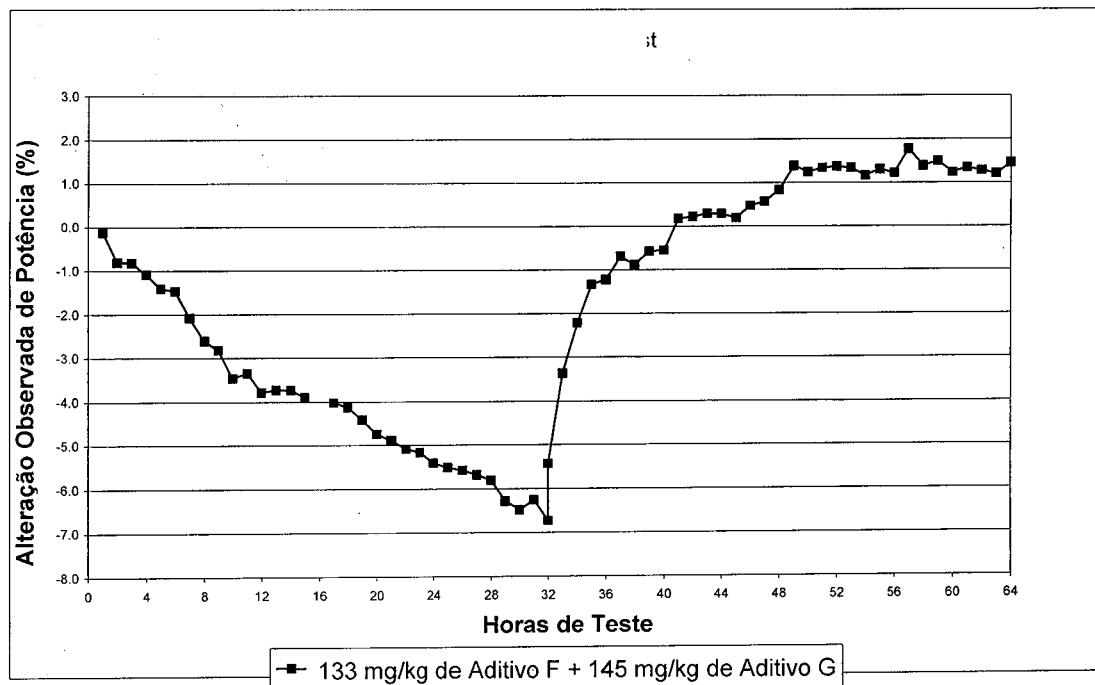


Figura 10