(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년07월26일
(11) 등록번호 10-1643016
(24) 등록일자 2016년07월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C10L 1/16 (2006.01) *C10L 1/19* (2006.01)
C10L 10/00 (2006.01) *C10L 10/04* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-7011930
(22) 출원일자(국제) 2009년11월25일
심사청구일자 2014년11월25일
(85) 번역문제출일자 2011년05월25일
(65) 공개번호 10-2011-0086575
(43) 공개일자 2011년07월28일
(86) 국제출원번호 PCT/GB2009/051600
(87) 국제공개번호 WO 2010/061223
국제공개일자 2010년06월03일
(30) 우선권주장
0821503.8 2008년11월26일 영국(GB)
(56) 선행기술조사문헌
US20080263940 A1*
WO2008084251 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
이노스펙 리미티드
영국 씨에이치 65 4이와이 체샤이어 엘레스미어 포트 오일사이트 로드 이노스펙 매뉴팩처링 파크
(72) 발명자
불라, 볼프강
독일 44649 헤르네 티스스트라쎄 61 이노스펙 도이칠란트 게엠베하
나돌니, 베르너
독일 44649 헤르네 티스스트라쎄 61 이노스펙 도이칠란트 게엠베하
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
양영준, 김영

전체 청구항 수 : 총 30 항 심사관 : 반용병

(54) 발명의 명칭 **연료 첨가제 조성물의 또는 이와 관련된 개선**

(57) 요 약

본 발명은 연료 조성물에서 또는 연료 조성물에 첨가하고자 하는 전구체 액체에서 고체의 연료-가용성 철 화합물의 가용화를 개선하기 위한, 바이시클릭 모노테르펜, 치환된 바이시클릭 모노테르펜, 아다만탄, 프로필렌 카르보네이트 및 이의 혼합물로부터 선택된 유기 화합물의 용도를 제공한다.

(72) 발명자

융블루트, 후베르트

독일 44649 헤르네 티스스트라쎄 61 이노스펙 도이칠란트 게엠베하

칼리쉐브스키, 베르너

독일 44649 헤르네 티스스트라쎄 61 이노스펙 도이칠란트 게엠베하

로만, 가브리엘

독일 44649 헤르네 티스스트라쎄 61 이노스펙 도이칠란트 게엠베하

명 세 서

청구범위

청구항 1

바이시클릭 모노테르펜, 치환된 바이시클릭 모노테르펜, 아다만탄, 프로필렌 카르보네이트 및 이의 혼합물로부터 선택된 유기 화합물을 포함하며,

철 화합물 대 유기 화합물의 비는 19:1 내지 1:1인,

연료 조성물에서 또는 연료 조성물에 첨가하고자 하는 전구체 액체에서 고체의 연료-가용성 철 화합물의 가용화를 개선하기 위한 조성물.

청구항 2

배기관을 가지는 연소 시스템에서 연료 조성물을 연소하는 방법으로서,

상기 연료 조성물이 고체의 연료-가용성 철 화합물 및 바이시클릭 모노테르펜, 치환된 바이시클릭 모노테르펜, 아다만탄, 프로필렌 카르보네이트 및 이의 혼합물로부터 선택된 유기 화합물이 첨가된(additised) 연료를 포함하고;

철 화합물 대 유기 화합물의 비는 19:1 내지 1:1이고,

상기 철 화합물 및 상기 유기 화합물이 연료의 연소가 상기 철 화합물 및 상기 유기 화합물에 의해 개선되도록 하는 충분한 양으로 상기 연료에 첨가되어, 연료에서 또는 연료에 그 자체로 첨가되는 전구체 액체에서 상기 철 화합물의 가용화가 상기 유기 화합물에 의해 개선되는 것인 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 철 화합물 및 상기 유기 화합물이 함께 고체 첨가제 조성물로서, 연료에 또는 철 화합물 및 유기 화합물과 함께 전구체 액체를 형성할 용매에 첨가되는 것인 조성물.

청구항 4

제2항에 있어서, 상기 철 화합물 및 상기 유기 화합물이 함께 고체 첨가제 조성물로서, 연료에 또는 철 화합물 및 유기 화합물과 함께 전구체 액체를 형성할 용매에 첨가되는 것인 방법.

청구항 5

제1항 또는 제3항에 있어서, 철 화합물 대 유기 화합물의 비가 9:1 내지 1:1인 조성물.

청구항 6

제2항 또는 제4항에 있어서, 철 화합물 대 유기 화합물의 비가 9:1 내지 1:1인 방법.

청구항 7

제1항 또는 제3항에 있어서, 연료 조성물이 0.1 ppm 이상의 철 화합물을 포함하는 것인 조성물.

청구항 8

제2항 또는 제4항에 있어서, 연료 조성물이 0.1 ppm 이상의 철 화합물을 포함하는 것인 방법.

청구항 9

제1항 또는 제3항에 있어서, 연료 조성물이 1000 ppm 이하의 철 화합물을 포함하는 것인 조성물.

청구항 10

제2항 또는 제4항에 있어서, 연료 조성물이 1000 ppm 이하의 철 화합물을 포함하는 것인 방법.

청구항 11

제1항 또는 제3항에 있어서, 연료 조성물이 0.02 ppm 이상의 유기 화합물을 포함하는 것인 조성물.

청구항 12

제2항 또는 제4항에 있어서, 연료 조성물이 0.02 ppm 이상의 유기 화합물을 포함하는 것인 방법.

청구항 13

제1항 또는 제3항에 있어서, 연료 조성물이 1000 ppm 이하의 유기 화합물을 포함하는 것인 조성물.

청구항 14

제2항 또는 제4항에 있어서, 연료 조성물이 1000 ppm 이하의 유기 화합물을 포함하는 것인 방법.

청구항 15

제1항 또는 제3항에 있어서, 연료 조성물이 5 내지 50 ppm의 철 화합물 및 상기 철 화합물의 중량을 기준으로 5 내지 30 중량%의 유기 화합물을 포함하는 것인 조성물.

청구항 16

제2항 또는 제4항에 있어서, 연료 조성물이 5 내지 50 ppm의 철 화합물 및 상기 철 화합물의 중량을 기준으로 5 내지 30 중량%의 유기 화합물을 포함하는 것인 방법.

청구항 17

제1항 또는 제3항에 있어서, 철 화합물이 과립 또는 펠렛으로 구성된 것인 조성물.

청구항 18

제2항 또는 제4항에 있어서, 철 화합물이 과립 또는 펠렛으로 구성된 것인 방법.

청구항 19

제1항 또는 제3항에 있어서, 철 화합물이 비스-시클로펜타디에닐 철, 치환된 비스-시클로펜타디에닐 철, 철 탈레이트 및 이의 혼합물로부터 선택된 철 착물인 조성물.

청구항 20

제2항 또는 제4항에 있어서, 철 화합물이 비스-시클로펜타디에닐 철, 치환된 비스-시클로펜타디에닐 철, 철 탈레이트 및 이의 혼합물로부터 선택된 철 착물인 방법.

청구항 21

제15항에 있어서, 철 화합물이 비스-시클로펜타디에닐 철인 조성물.

청구항 22

제16항에 있어서, 철 화합물이 비스-시클로펜타디에닐 철인 방법.

청구항 23

제1항 또는 제3항에 있어서, 철 화합물이 비스-시클로펜타디에닐 철인 조성물.

청구항 24

제2항 또는 제4항에 있어서, 철 화합물이 비스-시클로펜타디에닐 철인 방법.

청구항 25

제1항 또는 제3항에 있어서, 유기 화합물이 캄포, 캄펜, 이소보르닐 아세테이트, 디프로필렌글리콜-이소보르닐

에테르 및 이의 혼합물로부터 선택된 바이시클릭 모노테르펜 또는 치환된 바이시클릭 모노테르펜인 조성물.

청구항 26

제2항 또는 제4항에 있어서, 유기 화합물이 캄포, 캄펜, 이소보르닐 아세테이트, 디프로필렌글리콜-이소보르닐 에테르 및 이의 혼합물로부터 선택된 바이시클릭 모노테르펜 또는 치환된 바이시클릭 모노테르펜인 방법.

청구항 27

제1항 또는 제3항에 있어서, 유기 화합물이 캄포인 조성물.

청구항 28

제2항 또는 제4항에 있어서, 유기 화합물이 캄포인 방법.

청구항 29

a) 5 내지 50 ppm의 철 화합물 및 b) 바이시클릭 모노테르펜, 치환된 바이시클릭 모노테르펜, 아다만탄, 프로필렌 카르보네이트 및 이의 혼합물로부터 선택된 유기 화합물을 함유하고,

상기 유기 화합물이 0.5 내지 10 ppm의 양으로, 또는 철 화합물의 중량을 기준으로 5 내지 30 중량%의 양으로, 또는 0.5 내지 10 ppm의 양으로 및 철 화합물의 중량을 기준으로 5 내지 30 중량%의 양으로 존재하는 것인 연료 조성물.

청구항 30

철 화합물 및 바이시클릭 모노테르펜, 치환된 바이시클릭 모노테르펜, 아다만탄, 프로필렌 카르보네이트 및 이의 혼합물로부터 선택된 유기 화합물을 함유하며,

철 화합물 대 유기 화합물의 비는 19:1 내지 1:1인 첨가제 농축 조성물.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 연료 첨가제 조성물의 또는 이와 관련된 개선에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 연료에서 연소 개선제로서 연료 가용성 철 화합물의 사용; 연료에서 이러한 연료 가용성 철 화합물의 가용화의 향상; 연료에의 첨가 전에 용매에서 이러한 연료 가용성 철 화합물의 가용화의 향상에 관한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0002] 페로센 및 이의 유도체는 문헌에 공지되어 있다. 페로센 및 이의 제조는 처음으로 문헌 [Nature 168 (1951), Page 1039]에 기재되었다. 그 이후로, 페로센 및 이의 유도체 뿐만 아니라 상응하는 제조 절차는 많은 특허, 예를 들어 US 2 769 828, US 2 834 796, US 2 898 360 및 US 3 437 634의 목적이었다.

[0003] 많은 다른 화합물에 더하여, DE 34 18 648에는 난방유의 연소를 최적화하기 위해 가능한 첨가제로서 페로센 (디시클로펜타디에닐 철)이 기재되어 있다. 상기 최적화된 연소는 상기 난방유의 완전 연소를 돕는다.

[0004] US 4 389 220에는, 디젤 모터를 컨디셔닝하는 2 단계 공정이 기재되어 있다. 상기 특허에 따르면, 페로센의 20 내지 30 ppm의 높은 초기 투입량은 디젤 연료에서 연소 챔버 내의 탄소 침착물을 제거할 수 있고 또한 연소 표면 상에 촉매적 철 산화물의 층을 침착시킬 수 있다. 후속적으로, 페로센의 10 내지 15 ppm의 보다 낮은 투입량은 상기 촉매적 철 산화물 코팅을 유지시킨다. 동시에 이러한 측정에 의해, 연료 소비가 5% 이하로 낮아진다는 것이 밝혀졌다. 페로센과 같은 유기 철 화합물을 고체 형태의 연료에 첨가하는 것은 어렵다고 알려져 있으므로, 일반적으로 농축액이 사용된다.

[0005] WO 2007/007191에는

[0006] (i) 철 화합물, 망간 화합물, 칼슘 화합물, 세륨 화합물 및 이의 혼합물로부터 선택된 금속 화합물; 및

[0007] (ii) 바이시클릭 모노테르펜, 치환된 바이시클릭 모노테르펜, 아다만탄, 프로필렌 카르보네이트 및 이의 혼합물로부터 선택된 유기 화합물

[0008] 을 포함하고, 100 ppm 이상의 상기 유기 화합물 (ii)를 포함하는 연료용 첨가제 조성물이 기재되어 있다.

[0009] WO 2007/007191의 첨가제 조성물에서, 철 화합물 및 추가 성분의 조합은 동일한 양의 철 화합물을 단독으로 사용한 경우에 관찰된 것, 또는 동일한 양의 추가 성분을 단독으로 사용한 경우에 관찰된 것과 비교하여 그을음의 양이 많이 감소된다. 따라서, 혼합물에 사용된 철 화합물의 양은 철 화합물이 단독으로 사용되는 경우에, 그을음 감소와 관련된 이의 촉매적 효과가 최소로 될 수 있는 수준으로 감소될 수 있다. 이는 WO 2007/007191에서, 첨가된 0.1 ppm 이상의 페로센 및 1 ppm 이상의 캄포와 함께 연소시 그을음을 거의 발생시키지 않는 탄화수소 혼합물에 의해 달성된다.

[0010] 페로센과 같은 특정 철 화합물은 연료에서 가용성이고 고체 형태로 연료에 공급되고 투입될 수 있다. 별법으로, 이는 액체 조성물 (본원에서 전구체 액체로 지칭함)로 공급될 수 있고, 이는 연료에 투입될 수 있다. 전구체 액체는 철 화합물을 적합한 용매에 투입함으로써 제조될 수 있고, 상기 철 화합물은 고체이고, 상기 용매에서 가용성이다. 어느 경우에도 (즉, 상기 고체 철 화합물을 연료에 투입하거나, 나중에 연료와 혼합하고자 하는 용매에 투입하는 경우), 상기 고체 철 화합물은, 예를 들어 분말, 결정, 과립, 정제, 펠렛 ("쿠션(cushion)"으로 공지된 펠렛의 형태를 포함함)의 형태일 수 있다. 이러한 고체 형태는 흔히 연료에 잘 용해된다. 페로센과 같은 고체 첨가제를 투입하기 위한 시스템은 DE 4309065C에 기재되어 있다. 그럼에도 불구하고 개선된 가용화는 항상 연료 첨가제 업계의 숙련자의 관심대상이다.

[0011] 놀랍게도, 본원 발명에 이르러 페로센을 비롯한 특정 철-함유 화합물의 가용화는 캄포를 비롯한 특정 유기 화합물의 사용에 의해 개선된다는 것을 밝혀 내었고; 이는 WO 2007/007191의 연소 개선으로부터 구별되는 효과이다.

[0012] 본원에서 "가용화"는 고체 철 화합물의 용매 (연료를 포함함)로의 보다 급속한 용해 또는 분산을 의미한다. 별법으로 본원에서 "가용화"는 동일한 조건 (예를 들어 온도, 교반 또는 비-교반)하에 주어진 시간 내에 주어진 부피의 주어진 용매에 보다 많은 양의 철 화합물의 투입이 달성되는 것으로 여겨질 수 있다. 가용화는 용매중에 용해되거나 분산된 고체 철 화합물의 양을 측정함으로써 육안으로 측정될 수 있다. 분배의 메커니즘은 상기 철 화합물이 용매 전체에 잘 분배되는 한 관심대상이 아닐 수 있다. 그러나, 상기 철 화합물은 상기 용매 중에 용해되는 것이 바람직하다. 본원에서 이들 정의 및 다른 정의의 목적상, 상기 고체 철 화합물은 그 자체로 화합물로서 제공될 수 있거나 철 화합물을 함유하는 고체 조성물로서 제공될 수 있다.

[0013] 본 발명의 제1 관점에 따르면, 연료 조성물에서 또는 연료 조성물에 첨가하고자 하는 전구체 액체에서 고체의 연료-가용성 철 화합물의 가용화를 개선하기 위한, 바이시클릭 모노테르펜, 치환된 바이시클릭 모노테르펜, 아다만탄, 프로필렌 카르보네이트 및 이의 혼합물로부터 선택된 유기 화합물의 용도가 제공된다.

[0014] 제2 관점에서 본 발명은 배기관을 포함하는 연소 시스템에서의 연료 조성물의 연소 방법을 제공하며, 여기서 상기 연료 조성물은 고체의 연료-가용성 철 화합물 및 바이시클릭 모노테르펜, 치환된 바이시클릭 모노테르펜, 아다만탄, 프로필렌 카르보네이트 및 이의 혼합물로부터 선택된 유기 화합물이 첨가된(additised) 연료를 포함하고; 상기 철 화합물 및 상기 유기 화합물이 연료의 연소가 상기 철 화합물 및 상기 유기 화합물에 의해 개선되도록 하는 충분한 양으로 상기 연료에 첨가되어, 연료에서, 또는 연료에 그 자체로 첨가되는 전구체 액체에서 상기 철 화합물의 가용화가 상기 유기 화합물에 의해 개선된다.

[0015] 바람직하게는, 제1 관점 및 제2 관점에서, 철 화합물 및 유기 화합물은 동시에 연료에 또는 철 화합물 및 유기 화합물과 함께 전구체 액체를 형성할 용매에 첨가된다. 바람직하게는 이는 동시에, 바람직하게는 고체 첨가제 조성물의 형태로 함께 상기 연료 또는 상기 용매에 첨가된다. 그러나, 상기 철 화합물 및 상기 유기 화합물의 개별 첨가가 제외되지는 않는다. 예를 들어 상기 유기 화합물은 상기 철 화합물 첨가 이전에 상기 연료 또는 상기 용매에 첨가될 수 있다.

[0016] 한 관점에서, 본 발명의 목적은 철 화합물을 추가의 유기 화합물과 함께 함유하는 탄화수소 혼합물을 제공하는 것이고; 여기서 상기 유기 화합물은 상기 철 화합물의 가용화를 개선하기 위해 사용되고; 상기 철 화합물 및 상기 유기 화합물은 상기 탄화수소 혼합물의 연소를 개선하기 위해 사용된다.

[0017] 철 화합물

[0018] 본 발명에서 사용하기 위한 철 화합물이 사용 조건 하에 고체이고, 연료 가용성이거나 분산가능하며, 바람직하게는 연료 안정성인 것이 중요하다. 이러한 기준을 충족시키는, 하기에 기재하거나 한정한 임의의 화합물은 본 발명에서 사용될 수 있다.

[0019] ● 비스-시클로펜타디에닐 철; 치환된 비스-시클로펜타디에닐 철; 과염기성 철 솝(soap), 예컨대 철 탈레이트

및 철 옥토에이트; 및 이의 혼합물로부터 선택된 철 착물.

[0020] ● 비스-시클로펜타디에닐 철, 치환된 비스-시클로펜타디에닐 철 및 이의 혼합물로부터 선택된 철 착물.

[0021] ● 아다만틸 비스-시클로펜타디에닐 철, 비스(디시클로펜타디에닐-철) 디카르보닐 및 이의 혼합물로부터 선택된 치환된 비스-시클로펜타디에닐 철. 비스(디시클로펜타디에닐-철) 디카르보닐은 또한 시클로펜타디에닐철 디카르보닐 2량체로 공지되어 있다.

[0022] ● 비스-시클로펜타디에닐 철, 아다만틸 비스-시클로펜타디에닐 철, 비스(디시클로펜타디에닐-철)디카르보닐, 철 탈레이트 및 철 옥토에이트; 및 이의 혼합물로부터 선택된 철 착물.

[0023] ● 치환기가 예를 들어 하나 이상의 C_{1-30} 알킬기, 바람직하게는 C_{1-20} 알킬기, 바람직하게는 C_{1-10} 알킬기, C_{1-5} 알킬기, 바람직하게는 C_{1-2} 알킬기일 수 있는, 치환된 비스-시클로펜타디에닐 철 착물. 이러한 철 착물의 조합이 또한 사용될 수 있다.

[0024] ● 알킬-치환된 비스-시클로펜타디에닐 철 착물, 예컨대 시클로펜타디에닐-(메틸시클로펜타디에닐) 철, 시클로펜타디에닐(에틸-시클로펜타디에닐) 철, 비스-(메틸시클로펜타디에닐) 철, 비스-(에틸시클로펜타디에닐) 철, 비스-(1,2-디메틸-시클로펜타디에닐) 철, 및 비스-(1-메틸-3-에틸시클로-펜타디에닐) 철. 상기 철 착물은 US-A-2680756, US-A-2804468, GB-A-0733129 및 GB-A-0763550에 교시된 방법에 의해 제조될 수 있다. 또 다른 휘발성 철 착물은 철 펜타카르보닐이다.

[0025] ● 철 착물, 즉 비스-시클로펜타디에닐 철 및/또는 비스-(메틸시클로펜타디에닐) 철.

[0026] ● 시클로펜타디에닐기 중 하나 또는 모두에서 치환될 수 있는 것을 포함하는 철의 치환된 비스-시클로펜타디에닐 착물 (치환된 페로센). 적합한 치환기에는, 예를 들어 하나 이상의 C_{1-5} 알킬기, 바람직하게는 C_{1-2} 알킬기가 포함된다.

[0027] ● 알킬-치환된 비스-시클로펜타디에닐 철 착물 (치환된 페로센)에는 시클로펜타디에닐(메틸시클로펜타디에닐) 철, 비스-(메틸시클로펜타디에닐) 철, 비스-(에틸시클로펜타디에닐) 철, 비스-(1,2-디메틸시클로펜타디에닐) 철 및 2,2-디에틸페로세닐-프로판이 포함된다.

[0028] 시클로펜타디에닐 고리상에 존재할 수 있는 다른 적합한 치환기에는 시클로알킬기, 예컨대 시클로펜틸, 아릴기, 예컨대 톨릴페닐, 및 디아세틸 페로센에 존재하는 것과 같은 아세틸기가 포함된다.

[0029] ● "브릿지"에 의해 연결된 페로센은 본 발명에서 사용될 수 있다. 적합한 화합물은 WO 02/018398 및 WO 03/020733에 교시되어 있다. 따라서, 적합한 "브릿지" 결합 페로센은 비치환되거나 치환된 히드로카르빌기일 수 있다. 본원에서 사용되는 용어 "비치환되거나 치환된 히드로카르빌기"는 적어도 C 및 H를 포함하고 임의로는 하나 이상의 적합한 치환기를 포함할 수 있는 기를 의미한다. 바람직한 실시양태에서, "브릿지" 히드로카르빌기의 하나의 탄소 원자는 2개의 페로센 잔기에 부착되어, 이에 따라 페로센들을 연결한다. 추가의 페로센 잔기는 추가의 "브릿지" 히드로카르빌기를 통해 부착될 수 있다. 전형적인 비치환되거나 치환된 히드로카르빌기는 비치환되거나 치환된 탄화수소기이다. 여기서 용어 "탄화수소"는 선형, 분지형 또는 고리형일 수 있는 알킬렌기, 알케닐기, 알키닐렌기, 또는 아릴기 중 임의의 하나를 의미한다. 예를 들어, 상기 비치환되거나 치환된 탄화수소기는 알킬렌, 분지형 알킬렌 또는 시클로알킬렌 기일 수 있다. 상기 용어 탄화수소에는 또한 상기 기가 포함되지만, 여기서 이들은 임의로 치환된다. 탄화수소가 그 위에 치환기(들)를 가지는 분지형 구조인 경우, 탄화수소 골격 또는 분지 상에서 치환될 수 있고; 별법으로 상기 탄화수소 골격 및 분지 상에서 치환될 수 있다. 바람직한 비치환되거나 치환된 탄화수소기는 알킬렌 결합에 하나 이상의 탄소 원자를 가지는 비치환되거나 치환된 알킬렌기이다. 보다 바람직하게는, 상기 비치환되거나 치환된 탄화수소기는 알킬렌 결합에 1개 내지 10개의 탄소 원자를 가지는, 예를 들어 알킬렌 결합에 2개 이상의 탄소 원자를 가지거나 알킬렌 결합에 하나의 탄소 원자를 가지는 비치환되거나 치환된 알킬렌기이다. 히드로카르빌기가 1개 초과의 C를 포함하는 경우, 이들 탄소는 반드시 서로 결합될 필요가 없다. 예를 들어, 2개 이상의 탄소는 적합한 원소 또는 기를 통해 결합될 수 있다. 따라서, 상기 히드로카르빌기는 헤테로원자를 함유할 수 있다. 적합한 헤테로원자는 당업자에게 명백할 것이고 예를 들어 황, 질소 및 산소가 포함되고, 예를 들어 산소이다.

[0030] ● 고체이고 연료 가용성이거나 분산가능하며, 바람직하게는 안정한 범위 내에서 (다른 철 화합물과 같음) 철의 다른 유기금속 착물. 이러한 착물에는 예를 들어 철 펜타카르보닐, 디-철 노나카르보닐, (1,3-부타디엔)-철 트리카르보닐, 및 (시클로펜타디에닐)-철 디카르보닐 2량체가 포함된다. 디-테트랄린 철 테트라페닐보레이트

$(Fe(C_{10}H_{12})_2(B(C_6H_5)_4)_2)$와 같은 염이 또한 사용될 수 있다.

[0031] 바람직한 철 착물은 페로센 (즉 비스-시클로펜타디에닐 철)이다.

[0032] 페로센 대신, 동일한 양의, 탄화수소 혼합물에서 가용성인 다른 유기 철 화합물이 철 함량에 대하여 사용될 수 있다. 이는 하기의 모든 기술 및 기재에 적용된다. 디시클로펜타디에닐 철이 특히 적합한 것으로 증명되었다. 페로센 유도체는 페로센 대신 적어도 부분적으로 사용될 수 있다. 페로센 유도체는 기본적인 페로센 분자로부터 출발하여 추가의 치환기가 시클로펜타디에닐 고리 중 하나 또는 둘 다에서 발견되는 화합물이다. 예로는 에틸페로센, 부틸페로센, 아세틸페로센 및 2,2-비스-에틸페로세닐프로판을 들 수 있다. 예를 들어 DE 201 10 995 및 DE 102 08 326에 기재된 바와 같은 제미날(geminal) 비스페로세닐알칸이 또한 적합하다.

[0033] 이들의 가용성, 안정성, 높은 철 함량 및 휘발성의 조합의 결과로서, 치환된 페로센은 본 발명에서 사용하기에 바람직한 철 화합물이다. 페로센 그 자체는 이에 근거하여 특히 바람직한 철 화합물이다. 적합한 순도의 페로센은 고체 형태를 비롯한 유용한 형태의 범위내에서 시판되고, 예를 들어 인노스펙 도이칠란트 게엠베하 (Innospec Deutschland GmbH) 사의 PLUTOcen^{RTM} 및 OCTAMAR^{RTM}이 있다.

[0034] 본 발명에서 사용하기 위한 철 화합물이 고체이고, 가용성이거나 분산가능하며, 바람직하게는 연료 혼화성이고 안정성이기 위해 철-탄소 결합을 특별히 포함할 필요는 없다. 염이 사용될 수 있고; 이는 중성이거나 과염기성일 수 있다. 따라서, 예를 들어 철 스테아레이트, 철 올리에이트, 철 탈레이트, 및 철 나프테네이트를 비롯한 과염기성 솝(soap)이 사용될 수 있다. 금속 솝의 제조 방법은 문헌 [The Kirk-Othmer Encyclopaedia of Chemical Technology, 4th Ed, Vol. 8:432-445, John Wiley & Sons, 1993]에 기재되어 있다. 본 발명에서 사용하기에 적합한 화학양론적, 또는 중성의 철 카르실레이트에는 소위 '드라이어(drier)-철' 종류, 예컨대 철 트리스(2-에틸헥사노에이트) [19583-54-1]가 포함된다.

[0035] 철-탄소 결합을 특별히 포함하지 않고 상기 참고문헌에서와 같이 제조되지 않은 철 착물도, 충분히 고체이고, 연료 가용성이거나 분산가능하며, 바람직하게는 안정하다면 본 발명에서 사용될 수도 있다. 예에는 β-디케토네이트, 예컨대 테트라메틸헵탄디오네이트와의 착물이 포함된다.

[0036] 고체이고 연료 가용성이거나 분산가능한 하기 킬레이팅 리간드의 철 착물이 또한 본 발명에서 사용하기에 적합하다:

[0037] ● 방향족 마니히 염기, 예컨대 아민과 알데히드 또는 케톤의 반응에 의해 그 후 활성 수소 함유 화합물 상의 친핵성 공격에 의해 제조된 것, 예를 들어 2 당량의 (테트라프로페닐)페놀, 2 당량의 포름알데히드 및 1 당량의 에틸렌디아민의 반응 생성물;

[0038] ● 히드록시방향족 옥심, 예컨대 (폴리이소부테닐)-살리실알독심. 이는 (폴리이소부테닐)페놀, 포름알데히드 및 히드록실아민의 반응에 의해 제조될 수 있다;

[0039] ● 쉬프(Schiff) 염기, 예컨대 알데히드 또는 케톤 (예를 들어 (tert-부틸)-살리실알데히드)과 아민 (예를 들어 도데실아민) 사이의 축합 반응에 의해 제조된 것. 테트라덴테이트 리간드는 도데실아민 대신 에틸렌디아민 (1/2 당량)을 사용하여 제조될 수 있다;

[0040] ● 치환된 페놀, 예컨대 2-치환된-8-퀴놀리놀, 예를 들어 2-도데세닐-8-퀴놀리놀 또는 2-N-도데세닐아미노-메틸페놀;

[0041] ● 치환된 페놀, 예컨대 치환기가, R이 장쇄 (예를 들어 20 내지 30개의 C 원자) 히드로카르빌기인 NR_2 또는 SR인 것. α- 및 β-치환된 페놀 모두의 경우, 방향족 고리는 유리하게는 히드로카르빌기, 예를 들어 저급 알킬기로 더 치환될 수 있다;

[0042] ● 카르복실산 에스테르, 특히 숙신산 에스테르, 예컨대 무수물 (예를 들어 도데세닐 숙신산 무수물)과 1당량의 알콜 (예를 들어 트리에틸렌 글리콜)의 반응에 의해 제조된 것;

[0043] ● 아실화된 아민. 이는 당업자에게 잘 공지된 다양한 방법에 의해 제조될 수 있다. 그러나, 특히 유용한 킬레이트는 알케닐 치환된 숙시네이트, 예컨대 도데세닐 숙신산 무수물과 아민, 예컨대 N,N'-디메틸 에틸렌 디아민 또는 메틸-2-메틸아미노-벤조에이트의 반응에 의해 제조된 것이다;

[0044] ● 아미노산, 예를 들어 아민, 예컨대 도데실아민과 α,β-불포화 에스테르, 예컨대 메틸메타크릴레이트의 반응에 의해 제조된 것. 1차 아민이 사용되는 경우, 이는 후속적으로 예컨대 올레산 또는 올레일 클로라이드에 의

해 아실화될 수 있다;

[0045] ● 히드록삼산, 예컨대 히드록실아민과 올레산의 반응으로부터 제조된 것;

[0046] ● 결합된 페놀, 예컨대 알킬화된 페놀과 포름알데히드의 축합으로부터 제조된 것. 2:1의 페놀:포름알데히드 비가 사용되는 경우, 결합기는 CH_2이다. 1:1 비가 사용되는 경우, 결합기는 CH_2OCH_2이다;

[0047] ● 알킬화되고 치환된 피리딘, 예컨대 2-카르복시-4-도데실피리딘;

[0048] ● 붕소화되고(borated) 아실화된 아민. 이들은 숙신산 아실화제, 예컨대 폴리(이소부틸렌)숙신산과 아민, 예컨대 테트라에틸렌펜타민의 반응에 의해 제조될 수 있다. 이 절차 후에 아미드 또는 에스테르의 붕소 산화물, 붕소 할로겐화물 또는 붕소산에 의한 붕소화가 일어난다. 아인산에 의한 유사한 반응으로 인-함유 아실화된 아민이 형성되고, 이는 또한 본 발명에서 사용하기 위한 오일-가용성 철 킬레이트를 제공하기에 적합하다;

[0049] ● 알킬화된 피롤이 2-위치에서 OH, NH_2, NHR, CO_2H, SH 또는 C(O)H에 의해 치환된 피롤 유도체. 특히 적합한 피롤 유도체에는 2-카르복시-t-부틸피롤이 포함된다;

[0050] ● 술폰산, 예컨대 R^1이 C_{10} 내지 약 C_{60} 히드로카르빌기인 화학식 R^1SO_3H의 것, 예를 들어 도데실벤젠 술폰산;

[0051] ● 철의 유기금속 착물, 예컨대 페로센, 치환된 페로센, 철 나프테네이트, 철 숙시네이트, 화학양론적 또는 과염기성 철 솝 (카르복실레이트 또는 술포네이트), 철 피크레이트, 철 카르복실레이트 및 철-디케토네이트 착물.

[0052] 본 발명에서 사용하기에 적합한 철 피크레이트에는 US-A-4,370,147 및 US-A-4,265,639에 기재된 것이 포함될 수 있다.

[0053] 본 발명에서 사용하기 위한 다른 철-함유 화합물에는 화학식 M(R)x.nL의 것이 포함될 수 있고; 식 중 M은 철 양이온이고; R은 유기 화합물 RH의 잔기이며 여기서 R은 철 M에 의해 치환가능하고 R 기에서 O, S, P, N 또는 C 원자에 부착된 활성 수소 원자 H를 함유하는 유기기이고; x는 2 또는 3이며; n은 0 또는 철 양이온과 배위 결합을 형성하는 공여체 리간드 분자의 수를 나타내는 양의 정수이며; L은 루이스 염기로 작용할 수 있는 종이다.

[0054] 탄화수소 용매, 예를 들어 디젤 연료에서 철을 비롯한 전이 금속의 가용화와 관련된 배위 화학은 당업자에게 잘 공지되어 있다 (예를 들어 WO-A-87/01720 및 WO-A-92/20762 참조).

[0055] 유기 화합물

[0056] 상기 나타낸 바와 같이, 유기 화합물은 바이시클릭 모노테르펜, 치환된 바이시클릭 모노테르펜, 아다만탄, 프로필렌 카르보네이트 및 이의 혼합물로부터 선택된다.

[0057] 바람직하게는, 유기 화합물은 바이시클릭 모노테르펜, 치환된 바이시클릭 모노테르펜 및 이의 혼합물로부터 선택된다.

[0058] 적합한 치환된 바이시클릭 모노테르펜은 치환기가 예를 들어 알데히드, 케톤, 알콜, 아세테이트 및 에테르 관능기 중 하나 이상일 수 있는 것이다.

[0059] 바람직하게는, 유기 화합물은 캄포, 캄펜, 이소보르닐 아세테이트, 디프로필렌글리콜-이소보르닐 에테르, 펜젠으로부터 선택된 바이시클릭 모노테르펜 또는 치환된 바이시클릭 모노테르펜; 유사 알데히드 또는 모노테르펜계 케톤, 예를 들어 펜지온, 1,7,7-트리메틸바이시클로[2.2.1]헵탄-2-온; 및 이의 혼합물이다.

[0060] 한 관점에서, 유기 화합물은 캄포, 캄펜, 이소보르닐 아세테이트, 디프로필렌글리콜-이소보르닐 에테르, 아다만탄, 프로필렌 카르보네이트 및 이의 혼합물로부터 선택된다.

[0061] 바람직하게는, 유기 화합물은 캄포이다. 캄포는 1,7,7-트리메틸바이시클로[2.2.1]헥탄-2-온의 체계명(systematic name)이다. 캄포는 하기 구조를 가진다:

[0062] .

[0063] 캄포는 각각 활성인 것으로 여겨지는 광학 이성질체들을 가진다. 본 발명은 임의의 유기 화합물 (캄포를 포함함)의 임의의 이성질체를 단독으로 또는 라세미 혼합물을 비롯한 이성질체의 임의의 혼합물로 사용하는 것을 포

함한다.

[0064] 따라서, 바람직한 관점에서, 철 화합물은 비스-시클로펜타디에닐 철이고 유기 화합물은 캄포 화합물이다.

[0065] 철 화합물 및 유기 화합물 함께

[0066] 상기 설명에 주어진 화합물의 비 및 양의 한정과 관련하여, 달리 언급이 없는 경우 기재한 모든 한정은 중량/중량을 기준으로 한다. 기재한 양은, 1종 초과의 철 화합물, 또는 1종 초과의 유기 화합물이 존재하는 경우 철 화합물의 총량, 또는 유기 화합물의 총량을 나타낸다.

[0067] 철 화합물 대 유기 화합물의 비는 적합하게는 99:1 내지 1:99, 바람직하게는 80:1 내지 1:80, 바람직하게는 60:1 내지 1:60, 바람직하게는 40:1 내지 1:40, 바람직하게는 20:1 내지 1:20, 바람직하게는 12:1 내지 1:12일 수 있다.

[0068] 철 화합물 대 유기 화합물의 비는 적합하게는 99:1 내지 1:10, 바람직하게는 19:1 내지 1:7, 바람직하게는 9:1 내지 1:6일 수 있다.

[0069] 특정한 바람직한 실시양태에서 철 화합물 대 유기 화합물의 비는 19:1 내지 1:1, 바람직하게는 9:1 내지 1:1이다.

[0070] 상기 비는, 철 화합물 및 유기 화합물이 개별 화합물로서, 또는 함께 연료 또는 용매에 첨가되는 것과 상관없이, 경우에 따라, 첨가제 조성물에 적용된다.

[0071] 한 특정 실시예로서, 철 화합물, 예를 들어 비스-시클로펜타디에닐 철은 디젤 연료에 투입될 수 있고, 용해 또는 분산은 유기 화합물, 예를 들어 캄포에 의해 촉진되어 전구체 액체가 생성된다. 상기 전구체 액체는 연료에, 예를 들어 해저 연료 또는 HFO (중질 연료 오일; Heavy Fuel Oil)에 블렌딩될 수 있다. 철 화합물 대 유기 화합물의 비는 적합하게는 상기 기술되어 있고, 바람직하게는 9:1 내지 1:6, 가장 바람직하게는 9:1 내지 1:1이다.

[0072] 첨가제 조성물

[0073] 상기 언급한 바와 같이 철 화합물 및 유기 화합물 둘 다 함유하는 첨가제 조성물이 바람직하지만 필수적인 것은 아닌, 상기 화합물을 연료 또는 용매에 투입하여, 경우에 따라 전구체 액체를 형성하기 위한 수단이다.

[0074] 본 발명에서 사용되는 경우 첨가제 조성물은 고체로서 직접적으로 연소시키고자 하는 연료에 첨가될 수 있다. 별법으로, 용매 중에 용해되어 전구체 액체를 형성할 수 있고, 그 후 이는 상기 연료에 첨가된다. 이러한 용액이 용매 중 활성 성분의 높은 농도를 나타내는 것이 바람직하다. 이상적인 용매는 모든 활성 성분이 동일하게 잘 용해되고 사용시 안정한 용액을 형성하는 것이다. 몇몇 상황에서, 오랜 저장 기간에 걸쳐 및/또는 저온 조건하에서 안정한 용액이 제공된다.

[0075] 용매는 철 화합물 및 유기 화합물이 가용성이고 나중에 연료에 투입되기에 적합한 임의의 용매일 수 있다. 바람직한 용매는 방향족 화합물, 파라핀 화합물 및 이의 혼합물로부터 선택된다. 본원에서 사용하는 용어 "파라핀 화합물"에는 직쇄 화합물 및 분지쇄 화합물 모두 포함된다. 상기 분지쇄 화합물은 또한 이소-파라핀으로도 공지되어 있다. 또한 나중에 연료로 정의되는 임의의 물질은 용매로서 적합할 수 있다. 실행상의 이유로, 본 발명의 목적상 보다 경질의 자유 유동 연료가 유리하다.

[0076] 본 발명에서 사용되는 연료 첨가제 조성물은 패키지의 일부로서 연소 이전에 연료에 첨가될 수 있다. 이는 연료 공급망(supply chain)내 임의의 단계에서 (예를 들어 정제 또는 분배 터미널(terminal)에서) 실행될 수 있거나 예를 들어 차량 내의 연소 시스템과 연결된 투입 장치를 통해 첨가될 수 있다. 투입 장치가 사용되는 경우, 상기 첨가제를 연료에 투입할 수 있거나 심지어는 별도로 연소 챔버 또는 주입구 시스템에 직접 투입할 수 있다. 상기 연료 첨가제 조성물은 사용자에 의해 연소 시스템의 연료 탱크에서 연료에 첨가될 수 있고, 이는 소위 '에프터마켓(aftermarket)' 처리로 지칭된다.

[0077] 바람직하게는 본 발명에서 사용되는 첨가제 조성물은 펠렛 (당업계에서 "정제" 및 "쿠션"으로 지칭되는 펠렛을 포함함)의 형태이다. 바람직하게는 상기 펠렛은 연료 또는 용매의 용이한 유입을 허용하기 위한 느슨한 개방형 미세구조를 가지는, 가압되었지만 심하게 압축되지는 않은 과립, 바람직하게는 결정질 물질이다. 바람직하게는 이의 평균 중량은 0.1 내지 20 g, 바람직하게는 0.2 내지 10 g, 바람직하게는 0.4 내지 5 g의 범위이다.

[0078] 필요한 경우, 바람직하게는 펠렛은 적합한 첨가제 투입 시스템을 사용하는 배치에서 연료에 분산된다. 적합한

첨가제 투입 시스템의 한 유형은 DE 4309065C에 기재되어 있다.

[0079] 바람직하게는 펠렛의 중량의 20% 이상, 바람직하게는 50% 이상, 바람직하게는 70% 이상, 바람직하게는 90% 이상, 바람직하게는 98% 이상은 철 화합물 및 유기 화합물의 조합으로 제공된다. 가장 바람직하게는 펠렛의 중량 전체가 철 화합물 및 유기 화합물의 조합으로 제공된다.

[0080] 본 발명에서 사용되는 첨가제 조성물 또는 전구체 액체는 연료의 연소 이전에 연료 공급망내 임의의 단계에서 투입될 수 있다. 본 발명의 연료 첨가제 조성물은 상기 연료 공급망내 임의의 단계에서 연료에 투입될 수 있다. 바람직하게는, 상기 첨가제 조성물은, 에프터마켓 사용을 비롯하여, 정제, 분배 터미널에서 또는 연료 공급망내 임의의 다른 단계에서 엔진 또는 연소 시스템용 연료 저장 시스템내에서, 엔진 또는 연소 시스템 가까이에서 연료에 첨가된다. 그러나, 상기 첨가제 조성물은 정제에서 또는 분배 터미널에서 연료에 첨가될 수 있다.

[0081] 연료

[0082] 연료는 적합하게는 미네랄 또는 바이오 유도 연료, 또는 이의 블렌드일 수 있다.

[0083] 본 발명에서 사용하기에 적합한 연료에는 중질 연료 오일, 가솔린, 디젤, 해저 연료, 벙커 연료 및 난방유, 예를 들어 경질 난방유, 및 케로센; 일반적으로 석유 정제로부터 유도된 중간 증류물 오일 및 중질 연료 오일 또는 바이오-연료의 생성물, 예컨대 식물유, 수소화 식물유, 사용된 조리용 기름 및 이의 유도체; 및 현대의 공정, 예컨대 피셔-트롭쉬 (Fischer-Tropsch) 공정 GTL(기체를 액체로; gas-to-liquid), CTL (석탄을 액체로; coal-to-liquid), BTL (바이오매스를 액체로; biomass-to-liquid) 및 OTL (오일 샌드를 액체로; oil sands-to-liquid)로부터 유도된 다양한 연료, 또는 상기 연료의 블렌드가 포함된다.

[0084] 석유 증류물 연료 오일은 대기 증류물 또는 진공 증류물을 포함할 수 있다. 상기 증류물 연료는 크래킹된 (cracked) 기체 오일 또는 직류(straight run), 또는 열적으로 또는 촉매적으로 크래킹된 증류물의 임의의 비율의 블렌드를 포함할 수 있다. 많은 경우에 상기 증류물 연료는 추가의 처리, 예컨대 수소-처리 또는 연료 특성을 개선하기 위한 다른 처리를 행할 수 있다.

[0085] 중간 증류물은 자동차, 선박 및 배에서의 운송용 연료로서, 가정용 난방기 및 발전기에서의 버너 연료로서 및 다목적 정치식 디젤 엔진에서의 연료로서 이용될 수 있다.

[0086] 중질 오일은 통상적으로 석유 또는 원유의 정제 공정 작업, 예컨대 증류 (대기압 또는 감압), 크래킹 (열 또는 촉매)으로부터 유도된 잔류물 또는 "잔류 연료"이다. 상기 잔류 퍼니스 연료 또는 잔류 엔진 연료 (벙커C유)는 본질적으로 파라핀계, 나프텐계 및 방향족 탄화수소를 포함하고, 일부는 고분자량 성분을 함유한다.

[0087] 특히 중질 연료 오일 (해저 연료 오일), 및 중질 연료 오일과 중질 증류물 (인터(inter) 연료 오일)의 혼합물의 형태의 중질 오일은 대량으로 주로 공업 플랜트 및 발전소에서 퍼니스 연료로서 및 비교적 더디게-연소하는 내부 연소 엔진, 특히 해저 엔진용 엔진 연료로서 사용된다.

[0088] 엔진 연료 오일 및 버너 연료 오일은 일반적으로 38℃ 초과의 인화점을 가진다. 중간 증류물 연료는 지방족, 올레핀계, 및 방향족 탄화수소와 비점이 약 350℃ 이하인 다른 극성 및 비극성 화합물의 보다 높은 비점의 혼합물이다. 중간 증류물 연료에는 일반적으로 다양한 디젤 연료가 포함되지만, 이에 제한되지는 않는다. 디젤 연료는 등급 번호 1-디젤, 2-디젤, 4-디젤 등급 (경질 및 중질), 등급 5 (경질 및 중질), 및 등급 6 잔류 연료를 포함한다. 중간 증류물 설명은 자동차 적용에 대해서는 ASTM D-975에 (이의 전체 교시가 본원에 참조로 포함됨), 버너 적용에 대해서는 ASTM D-396에 (이의 전체 교시가 본원에 참조로 포함됨) 기재되어 있다. 상기 디젤은 표준 디젤, 바이오디젤, 저 황(low sulphur) 디젤 및 초-저 황 디젤일 수 있다.

[0089] 몇몇 실시양태에서 연료는 가솔린일 수 있다.

[0090] 연료는 불꽃 발화 엔진용 연료일 수 있다.

[0091] 바람직하게는 연료는 고압축 자연 발화 엔진용 연료이다.

[0092] 연료는 경질 난방유일 수 있다. 바람직하게는 상기 경질 난방유는 DIN 51603, Part 1에 따르는 HEL(Heizoel extra leichtfluessig)이다.

[0093] 바이오 연료는 적합하게는 바이오 디젤일 수 있다. ASTM 설명 D-6751 (이의 전체 교시가 본원에 참조로 포함됨) 및 EN 14214에 의해 정의된 바이오 디젤은 식물유 또는 동물유의 지방산 모노 알킬 에스테르이다. 적

합한 바이오 연료는 탈로우를 비롯한 임의의 지방 또는 오일 공급원으로부터 제조될 수 있지만, 바람직하게는 식물유, 예를 들어 평지씨유, 팜유, 팜 커널유, 코코넛유, 옥수수(corn 또는 maize)유 , 해바라기씨유, 홍화유, 카놀라유, 땅콩유, 목화씨유, 자트로파유 (피직 너트(physic nut)), 사용된 조리용 기름 또는 대두유로부터 유도된다. 바람직하게는 이는 지방산 알킬 에스테르 (FAAE)이다. 보다 구체적으로 상기 바이오 연료는 평지씨 메틸 에스테르 (RME) 및/또는 대두 메틸 에스테르 (SME) 및/또는 팜유 메틸 에스테르 (PME) 및/또는 자트로파유, 메틸 에스테르를 포함할 수 있다.

[0094] 연료 조성물

[0095] 본원에서 연료 조성물은 고체로 직접적으로 첨가되거나 전구체 액체에 의해 첨가된 철 화합물 및 유기 화합물이 첨가된 연료이다.

[0096] 바람직하게는 연료 조성물은 0.1 ppm 이상, 바람직하게는 1 ppm 이상, 바람직하게는 5 ppm 이상, 바람직하게는 10 ppm 이상, 가장 바람직하게는 20 ppm 이상의 철 화합물을 포함한다.

[0097] 바람직하게는 연료 조성물은 1000 ppm 이하, 바람직하게는 200 ppm 이하, 바람직하게는 100 ppm 이하, 바람직하게는 60 ppm 이하, 바람직하게는 40 ppm 이하, 가장 바람직하게는 30 ppm 이하의 철 화합물을 포함한다.

[0098] 유기 화합물의 바람직한 양은 철 화합물 대 유기 화합물의 바람직한 비를 연료중 철 화합물에 대하여 상기 주어진 농도에 적용하여 계산될 수 있다. 그러나, 실제 지침을 위해 하기에 바람직한 농도를 나타내었다.

[0099] 바람직하게는 연료 조성물은 0.02 ppm 이상, 바람직하게는 0.1 ppm 이상, 바람직하게는 0.5 ppm 이상, 바람직하게는 1 ppm 이상, 가장 바람직하게는 2 ppm 이상의 유기 화합물을 포함한다.

[0100] 바람직하게는 연료 조성물은 1000 ppm 이하, 바람직하게는 100 ppm 이하, 바람직하게는 70 ppm 이하, 바람직하게는 50 ppm 이하, 바람직하게는 40 ppm 이하, 바람직하게는 30 ppm 이하, 바람직하게는 10 ppm 이하, 바람직하게는 5 ppm 이하, 가장 바람직하게는 3 ppm 이하의 유기 화합물을 포함한다.

[0101] 바람직한 실시양태에서, 연료 조성물은 5 내지 50 ppm의 철 화합물 및 철 화합물의 중량을 기준으로 5 내지 30 중량%의 중량으로 유기 화합물을 포함한다.

[0102] 특히 바람직한 실시양태에서, 연료 조성물은 20 내지 30 ppm의 철 화합물 및 철 화합물의 6 내지 15%의 양으로 유기 화합물을 포함한다.

[0103] 또한 존재하는 철 (원소)의 양에 대한 한정이 명시될 수 있다.

[0104] 예를 들어 철 화합물이 페로센인 경우, 0.1 ppm의 페로센은 0.03 ppm의 철 (원소)을 제공하기에 충분한 양이다. 따라서, 연료 조성물이 0.03 ppm의 철 (원소)을 제공하기에 충분한 양으로 철 화합물을 포함하는 경우, 이는 0.1 ppm의 페로센과 동일한 양으로 존재할 수 있다.

[0105] 바람직하게는 연료 조성물은 0.03 ppm 이상, 바람직하게는 0.3 ppm 이상, 바람직하게는 1.5 ppm 이상, 바람직하게는 3 ppm 이상, 가장 바람직하게는 6 ppm 이상의 철 (원소)을 포함한다.

[0106] 바람직하게는 연료 조성물은 300 ppm 이하, 바람직하게는 60 ppm 이하, 바람직하게는 30 ppm 이하, 바람직하게는 18 ppm 이하, 바람직하게는 12 ppm 이하, 가장 바람직하게는 9 ppm 이하의 철 (원소)을 포함한다.

[0107] 연료 조성물은 연료에 상기 전구체 액체를 희석시켜 제공될 수 있다. 바람직하게는, 전구체 액체 대 연료의 비는 1:100 내지 1:10,000; 바람직하게는 1:500 내지 1:8,000; 바람직하게는 1:600 내지 1:5,000; 바람직하게는 1:700 내지 1:3000; 바람직하게는 1:800 내지 1:2000이다.

[0108] 상기 나타낸 바와 같이, 바람직한 실시양태에서, 철 화합물은 비스-시클로펜타디에닐 철이고 유기 화합물은 캄포이다.

[0109] 그을음-저감 효과는 특히 명백하게 난방유에서, 특히 소위 DIN 51603, Part 1 난방유에 따르는 HEL: Heizoel extra leichtfluessig에서 나타날 수 있다. 난방유는 명칭이 암시하는 바와 같이, 열을 제공하는 데에 사용된다. 상기 목적상, 이는 특별한 버너를 사용하여 공기의 첨가와 함께 연소된다. 본 발명은 적합하게는 보다 적은 가시적 연기, 및 보다 적은 측정가능한 그을음을 생성한다.

[0110] 첨가제 조성물의 도움으로, 첨가제가 첨가되지 않은 연료는 상응하는 양의 첨가제 조성물을 연료에 첨가하고 이를 용해시킴으로써 본 발명에 유리한 연료 조성물로 변형될 수 있고; 유기 화합물은 적합하게는 철 화합물의 가용화를 돕는다. 효과적인 비율로 유기 화합물을 이미 함유하는 첨가제 조성물을 철 화합물에 제공하는 것은 단

순하고 사용자-친화적이며, 본 발명자는 본원 발명에 이르러 중요하고 이전에 인식되지 못한 이점: 철 화합물의 가용화의 개선을 발견하였다.

[0111] 조성물

[0112] 본 발명의 제3 관점에 따르면, 5 내지 50 ppm (바람직하게는 10 내지 40 ppm, 바람직하게는 20 내지 30 ppm)의 철 화합물, 및 0.5 내지 10 ppm (바람직하게는 1 내지 5 ppm)의 바이시클릭 모노테르펜, 치환된 바이시클릭 모노테르펜, 아다만탄, 프로필렌 카르보네이트 및 이의 혼합물로부터 선택된 유기 화합물을 함유하는 연료 조성물이 제공된다.

[0113] 본 발명의 제4 관점에 따르면, 5 내지 50 ppm (바람직하게는 10 내지 40 ppm, 바람직하게는 20 내지 30 ppm)의 철 화합물, 및 철 화합물의 중량을 기준으로 5 내지 30 중량%의 양의 바이시클릭 모노테르펜, 치환된 바이시클릭 모노테르펜, 아다만탄, 프로필렌 카르보네이트 및 이의 혼합물로부터 선택된 유기 화합물을 함유하는 연료 조성물이 제공된다.

[0114] 본 발명의 제5 관점에 따르면, 5 내지 50 ppm (바람직하게는 10 내지 40 ppm, 바람직하게는 20 내지 30 ppm)의 철 화합물, 및 철 화합물의 중량을 기준으로 5 내지 30 중량%의 양 및 0.5 내지 10 ppm (바람직하게는 1 내지 5 ppm)의 절대량의 바이시클릭 모노테르펜, 치환된 바이시클릭 모노테르펜, 아다만탄, 프로필렌 카르보네이트 및 이의 혼합물로부터 선택된 유기 화합물을 함유하는 연료 조성물이 제공된다.

[0115] 본 발명의 제6 관점에 따르면, 연료에 희석되었을 때 상기 단락에 기술한 농도를 제공하기 위한 각각의 양으로 철 화합물 및 유기 화합물을 함유하는 첨가제 농축 조성물이 제공된다.

[0116] 적용 분야 및 효과

[0117] 본 발명은, 철 화합물의 개선된 가용화를 포함하여, 상기 언급한 임의의 연료와 함께 사용될 수 있다.

[0118] 본 발명은 입자상 필터 (particulate filter)의 재생을 돕기 위해 입자상 필터를 가지는 연소 시스템에서 사용될 수 있다. 상기 입자상 필터는 예를 들어 디젤 연소 시스템에서 사용된 디젤 입자상 필터 (또는 DPF)일 수 있다.

[0119] 본 발명에 의해 달성될 수 있는 이점은 연소 시스템의 배기 시스템에 위치한 입자상 필터의 재생 온도 및/또는 필요한 재생 빈도(frequency)의 개선이다.

[0120] 본 발명에 의해 달성될 수 있는 이점은 연소 시스템의 배기가스 중 그을음 함량 및 재 함량의 감소이다.

[0121] 본 발명에 의해 달성될 수 있는 이점은 연소 시스템의 연소 효율의 개선이다.

[0122] 본 발명에 의해 달성될 수 있는 이점은 연소 시스템의 연료 경제성의 개선이다.

[0123] 본 발명에 의해 달성될 수 있는 이점은 저장, 운송 및 연소에서의 이점을 제공하는, 첨가된 연료의 강화된 유동성이다.

[0124] 본 발명의 특히 유의한 이점 및 특징은 연료에서, 또는 연료에 첨가하고자 하는 전구체 액체에서의 철 화합물의 개선된 용해이다.

[0125] 추가의 첨가제

[0126] 첨가제 조성물 및/또는 연료 조성물은 추가의 첨가제, 예컨대 성능-향상 첨가제를 더 포함할 수 있다. 이러한 추가의 첨가제의 비-제한 목록에는 부식 억제제, 녹 억제제, 검(gum) 억제제, 산화방지제, 용매 오일, 대전방지제, 염료, 방빙제, 재가없는 분산제 및 세제가 포함된다.

[0127] 연소 시스템

[0128] 바람직하게는 연소 시스템은 버너, 엔진 및 퍼니스로부터 선택된다.

[0129] 바람직하게는 연소 시스템은 버너 및 퍼니스로부터 선택된다.

[0130] 바람직하게는 연소 시스템은 압축 발화 엔진 (예를 들어 디젤 엔진) 또는 불꽃 발화 엔진을 비롯한 엔진이다.

[0131] 그을음 함량

[0132] 바하라흐(Bacharach) 그을음 수는 필터 상에 침착된 입자에 의한 가시광선의 광학적 흡수를 기준으로, 연소의 완전도를 평가하기 위한 정량적 측도이다. 상기 바하라흐 그을음 수는 스위스와 같은 나라에서 오일 버너의 연

소 품질을 판단하기 위해 필요한 시험 절차의 일부이다.

[0133] 잘 제한된 양의 비희석 연도 가스(flue gas)는 백색 필터를 통해 흡입되어, 변색된 스팟(spot)이 남는다. 상기 스팟의 색은 0 (백색)에서 9 (흑색)에 달하는 보정된 그레이 스케일과 비교된다. 상기 수는 로딩된 필터 상에 비춰진 가시광선의 반사도를 측정함으로써 전자적으로 평가된다. 샘플 필터의 변색은 흑색 그을음의 존재로 인한 것이다.

[0134] 바람직하게는, 본 발명에서, 연료 조성물은 연료만으로 관찰된 바하라흐 그을음 수와 비교하여 바하라흐 그을음 수의 0.5 감소를 제공한다. 바람직하게는, 상기 연료 조성물은 연료만으로 관찰된 바하라흐 그을음 수와 비교하여 바하라흐 그을음 수에서의 0.8 감소; 바람직하게는 바하라흐 그을음 수의 1.0 감소; 바람직하게는 바하라흐 그을음 수의 1.2 감소; 바람직하게는 바하라흐 그을음 수의 1.5 감소; 바람직하게는 바하라흐 그을음 수의 1.8 감소; 바람직하게는 바하라흐 그을음 수의 2.0 감소를 제공한다.

[0135] 바람직하게는, 연료 조성물은 1.0 미만; 바람직하게는 0.9 미만; 바람직하게는 0.8 미만; 바람직하게는 0.7 미만; 바람직하게는 0.6 미만; 바람직하게는 0.5 미만의 바하라흐 그을음 수를 제공한다.

[0136] 그을음 함량은 ASTM 시험 방법 D-2156에 의해 측정될 수 있다.

[0137] 재 함량

[0138] 바람직하게는, 본 발명에서 연료 조성물은 0.010 중량% 이하의 재 함량을 제공한다. 바람직하게는, 연료 조성물은 0.009 중량% 이하; 0.008 중량% 이하; 0.007 중량% 이하; 0.006 중량% 이하; 0.005 중량% 이하; 0.004 중량% 이하; 0.003 중량% 이하; 0.002 중량% 이하; 0.001 중량% 이하의 재 함량을 제공한다.

[0139] 재 함량은 표준 방법 DIN EN 6245에 따라 측정될 수 있다.

[0140] 본 발명을 하기 실시예에서 보다 상세하게 기재할 것이다.

[0141] **가용성 실시예**

[0142] **1. 디젤 연료의 가용성**

[0143] 본 실시예에서, 페로센 및 캄포를 포함하는 첨가제 조성물을 과립화하고 이어서 EN 590의 요건 (하기에서 설명함)을 충족시키는 디젤 연료에 첨가하였다. 6 g의 첨가제 조성물을 주변 온도에서 400 ml의 비커내 194 g의 연료에 첨가하였다 (3 중량%). 상기 혼합물을 500 분$^{-1}$로 회전하는 비커의 저부에서 10 mm 위에 위치한, 크기 120 x 19 x 1 mm의 패들 교반기를 사용하여 교반하였다.

[0144] 1시간 후에, 용해되지 않은 페로센의 중량을 측정하고 그 결과를 하기 표에 기록하였다.

[0145]

첨가제 조성물, 중량%		1 시간 후에 용해되지 않은 페로센, %
페로센	캄포	
100	0	17
90	10	0.1 미만

EN 590:2004 디젤 연료 설명

특성	단위	최소값	최대값
세탄가		51.0	—
세탄 지수		46.0	—
15 °C 에서의 밀도	kg/m^3	820	845
폴리시클릭 방향족 탄화수소	% (m/m)	—	11
황	mg/kg	—	350 (2004-12-31 까지) 또는 50.0
			10.0
인화점	°C	55 초과	—
탄소 잔량 (10 %의 증류물 잔량)	% (m/m)	—	0.30
재 함량	%(m/m)	—	0.01
함수량	mg/kg	—	200
총 오염량	mg/kg		24
산화 안정성	g/m^3	—	25
윤활성, 60 °C 에서 보정된 마모흔경 (wsd 1.4)	μm	—	460
40 °C 에서의 점도	mm^2/s	2.00	4.50
증류 250°C 에서 회수된 % (V/V) 350°C 에서 회수된 % (V/V) 95°C 에서 회수된 % (V/V)	 % (V/V) % (V/V)	 85	 <65 360
지방산 메틸 에스테르 (FAME) 함량	% (V/V)	-	5

[0146]

[0147] **2. 카로맥스(Caromax) 20의 가용성**

[0148] 본 실시예에서, 페로센 및 캄포를 포함하는 첨가제 조성물을 쿠션으로 공지된 펠렛으로 가압하였다. 상기 쿠션은 3개의 상이한 크기, 소, 중 및 대의 것이었다.

[0149] 10 g의 첨가제 조성물을 주변 온도에서 400 ml의 비커내 190 g의 카로맥스 20에 첨가하였다 (5 중량%). 상기 혼합물을 500 $분^{-1}$로 회전하는 비커의 저부에서 10 mm 위에 위치한, 크기 120 x 19 x 1 mm의 패들 교반기를 사용하여 교반하였다.

[0150] 카로맥스 20은 영국 레더헤드 소재의 페트로켐 카리스(Petrochem Carless)로부터 이용가능한 탄화수소 생성물이고 하기 특성을 가진다:

15°C 에서의 밀도	0.891
증류 범위 IBP °C	188
50%	190
건조점 °C	209
인화점 °C	66
방향족 함량, 중량%	>99
나프탈렌 함량, 중량%	8

[0151]

[0152] 각 경우에 완전하게 용해시키는 데에 걸리는 시간을 기록하고 하기 표로 나타내었다.

쿠션 크기	쿠션 당 첨가제 조성물의 중량 (g)	첨가제 조성물 중량%		용해에 걸린 시간 (분)
		페로센	캄포	
소	0.710	100	0	63
소	0.606	85	15	26
소	0.571	75	25	20
소	0.461	57.5	42.5	11
중	1.134	85	15	37
중	1.083	75	25	19
중	0.944	57.5	42.5	8
대	4.437	85	15	52
대	4.079	75	25	36
대	3.855	57.5	42.5	18

[0153]

[0154] 상기 결과는 연료에 페로센만 용해시키는 것 (플루토센(PLUTOcen))을 나타내었고, 용해 시간은 유기 화합물인 캄포의 첨가에 의해 감소되었다.