



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102203224 B

(45) 授权公告日 2015. 06. 03

(21) 申请号 200980141650. 5

(22) 申请日 2009. 11. 25

(30) 优先权数据

0821503. 8 2008. 11. 26 GB

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011. 04. 19

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/GB2009/051600 2009. 11. 25

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/061223 EN 2010. 06. 03

(73) 专利权人 英诺斯派有限公司

地址 英国柴郡

(72) 发明人 沃尔夫冈·布拉 维尔纳·倪道林

休伯特·詹布鲁斯

维尔纳·凯莱沙夫斯基

加布里埃莱·罗曼

(74) 专利代理机构 北京高文律师事务所 11359

代理人 徐江华

(51) Int. Cl.

C10L 1/14(2006. 01)

C10L 1/16(2006. 01)

C10L 1/19(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101258226 A, 2008. 09. 03,

WO 2008/084251 A1, 2008. 07. 17,

CN 101258226 A, 2008. 09. 03,

WO 2008/084251 A1, 2008. 07. 17,

DE 102005032119 A1, 2007. 01. 18,

US 2008/0263940 A1, 2008. 10. 30,

US 2008/0263940 A1, 2008. 10. 30,

审查员 王亭亭

权利要求书1页 说明书13页

(54) 发明名称

燃料添加剂组合物或与其有关的改进

(57) 摘要

本发明提供有机化合物用于提高固体燃料可溶性铁化合物在燃料组合物中或待加入至燃料组合物的前驱液中增溶作用的用途,所述有机化合物选自双环单萜、取代的双环单萜、金刚烷、碳酸丙烯酯及其混合物。

1. 有机化合物用于提高固体燃料可溶性铁化合物在燃料组合物中或待加入至燃料组合物的前驱液中增溶作用的用途,所述有机化合物选自双环单萜、取代的双环单萜、碳酸丙烯酯及其混合物;所述铁化合物与有机化合物的重量比为 19:1 至 1:1。

2. 如权利要求 1 所述的用途,其中将所述铁化合物和所述有机化合物一起作为固体添加剂组合物加入至燃料或溶剂,所述溶剂将与所述铁化合物和所述有机化合物一起形成前驱液。

3. 如权利要求 1 所述的用途,其中所述燃料组合物包含至少 0.1ppm 的所述铁化合物。

4. 如权利要求 1 所述的用途,其中所述燃料组合物包含至少 5ppm 的所述铁化合物。

5. 如权利要求 1 所述的用途,其中所述燃料组合物包含至少 20ppm 的所述铁化合物。

6. 如权利要求 1 所述的用途,其中所述燃料组合物包含最高为 1000ppm 的所述铁化合物。

7. 如权利要求 1 所述的用途,其中所述燃料组合物包含最高为 100ppm 的所述铁化合物。

8. 如权利要求 1 所述的用途,其中所述燃料组合物包含最高为 30ppm 的所述铁化合物。

9. 如权利要求 1 所述的用途,其中所述燃料组合物包含至少 0.02ppm 的所述有机化合物。

10. 如权利要求 1 所述的用途,其中所述燃料组合物包含至少 0.5ppm 的所述有机化合物。

11. 如权利要求 1 所述的用途,其中所述燃料组合物包含至少 2ppm 的所述有机化合物。

12. 如权利要求 1 所述的用途,其中所述燃料组合物包含最高为 1000ppm 的所述有机化合物。

13. 如权利要求 1 所述的用途,其中所述燃料组合物包含最高为 100ppm 的所述有机化合物。

14. 如权利要求 1 所述的用途,其中所述燃料组合物包含最高为 30ppm 的所述有机化合物。

15. 如权利要求 1 所述的用途,其中所述燃料组合物包含最高为 5ppm 的所述有机化合物。

16. 如权利要求 1 所述的用途,其中所述燃料组合物包含 5ppm 至 50ppm 的铁化合物以及基于所述铁化合物的重量为 5% wt/wt 至 30% wt/wt 重量的有机化合物。

17. 如权利要求 1 所述的用途,其中所述铁化合物以颗粒或球粒形式被包含。

18. 如权利要求 1 所述的用途,其中所述铁化合物为铁络合物,其选自双环戊二烯基铁、取代的双环戊二烯基铁、妥尔油酸铁及其混合物。

19. 如权利要求 9 所述的用途,其中所述铁化合物为双环戊二烯基铁。

20. 如权利要求 10 所述的用途,其中所述铁化合物为取代的双环戊二烯基铁,所述取代的双环戊二烯基铁选自金刚烷基双环戊二烯基铁、双(二环戊二烯基铁)二羰基化合物及其混合物。

21. 如权利要求 1 所述的用途,其中所述有机化合物为双环单萜或取代的双环单萜,所述取代的双环单萜选自樟脑、蒎烯、乙酸异冰片酯、二丙二醇-异冰片基醚及其混合物。

22. 如权利要求 1 所述的用途,其中所述有机化合物为樟脑。

燃料添加剂组合物或与其有关的改进

技术领域

[0001] 本发明涉及燃料添加剂组合物或与其有关的改进。特别是,本发明涉及燃料可溶性铁化合物作为燃烧改进剂在燃料中的用途;并涉及这种燃料可溶性铁化合物在燃料中增溶作用的提高;还涉及这种燃料可溶性铁化合物在加入至燃料之前在溶剂中的增溶作用的提高。

背景技术

[0002] 从文献可知,二茂铁及其衍生物是已知的。在 Nature 168(1951),第 1039 页中第一次描述了二茂铁及其制备。因此,二茂铁及其衍生物以及相应的制备步骤已经是许多专利的主题,所述专利例如 US 2769828、US 2834796、US 2898360 和 US 3437634。

[0003] 除了许多其它的化合物外,DE 34 18 648 提及了二茂铁(二环戊二烯基铁)作为可能的添加剂从而优化了燃料油的燃烧。这种优化的燃烧促进了燃料油的完全燃烧。

[0004] 在 US 4 389 220 中描述了用于调节柴油发动机的两步方法。根据该发明,在柴油燃料中 20ppm 至 30ppm 的初始高剂量的二茂铁能够除去燃烧室中的碳沉积,并且还在燃烧表面沉积催化的氧化铁层。随后,10ppm 至 15ppm 的低剂量的二茂铁保持该催化的氧化铁涂层。同时发现,采用这些措施,燃料消耗的降低最高为 5%。由于很难将诸如二茂铁的有机铁化合物以固体形式加入至燃料,因此通常使用浓缩的溶液。

[0005] WO 2007/007191 描述了用于燃料的添加剂组合物,其包含:

[0006] (i) 金属化合物,其选自铁化合物、锰化合物、钙化合物、钪化合物及其混合物;以及

[0007] (ii) 有机化合物,其选自双环单萜、取代的双环单萜、金刚烷、碳酸丙烯酯及其混合物;

[0008] 其中所述添加剂组合物包含至少 100ppm 的所述有机化合物 (ii)。

[0009] 在 WO 2007/007191 的添加剂组合物中,与如果仅使用相同量的铁化合物所观察到的煤烟量或与如果仅使用相同量的另外组分所观察到的煤烟量相比,铁化合物与另外组分的组合产生了煤烟量的更多减少。因此,可以将混合物中的铁化合物的量减少至一定水平,其中如果使用铁化合物本身,其关于煤烟减少的催化效果将会降低。在 WO 2007/007191 中,通过燃烧时产生很少煤烟的烃混合物与加入的至少 0.1ppm 的二茂铁和至少 1ppm 的樟脑一起实现了这个任务

[0010] 诸如二茂铁的某些铁化合物可溶于燃料,并能够以固体形式被提供和混合在燃料中。或者它们能够以液体组合物(本文我们称为前驱液)被提供,其可以被混合在燃料中。可以通过将铁化合物混入合适的溶剂中来制备前驱液,所述铁化合物为固体,并且可溶于溶剂中。在任一情况下,即无论是将固体铁化合物混在燃料中还是混在后来与燃料混合的溶剂中,固体铁化合物可为例如粉末、晶体、颗粒、丸、球粒(包括被称为“垫”的球粒形式)等。这样的固体形式通常很好溶解在燃料中。DE 4309065C 中描述了用于将诸如二茂铁的固体添加剂混合的体系。但是本领域技术人员通常关注燃料添加剂增溶作用的提高。

发明内容

[0011] 目前已经惊奇地发现通过利用包括樟脑等的某些有机化合物来提高包括二茂铁等的某些含铁化合物的增溶作用,这是与 WO 2007/007191 的燃烧改进截然不同的作用。

[0012] 本文中的“增溶作用”是指固体铁化合物在溶剂(包括燃料)中更快速的溶解或分散。或者,本文的“增溶作用”可以被认为在相同条件(例如温度、搅拌或不搅拌)下在给定时间内,在给定体积的给定溶剂中达到含有大量的铁化合物。可以通过估计溶解或分散在溶剂中的固体铁化合物的量来宏观测量增溶作用。只要铁化合物很好地溶解在溶剂里,就可以不关注散布的机理。然而,优选地,铁化合物溶解在溶剂中。对于本文的这些定义和其它定义,固体铁化合物可以单独被提供或者以含有铁化合物的固体组合物被提供。

[0013] 根据本发明的第一方面,提供有机化合物用于提高固体燃料可溶性铁化合物在燃料组合物中或待加入至燃料组合物的前驱液中的增溶作用的用途,所述有机化合物选自双环单萜、取代的双环单萜、金刚烷、碳酸丙烯酯及其混合物。

[0014] 根据本发明的第二方面,提供在带有排气装置的燃烧系统中用于燃料组合物燃烧的方法,其中所述燃料组合物包含添加了固体燃料可溶性铁化合物和有机化合物的燃料,所述有机化合物选自双环单萜、取代的双环单萜、金刚烷、碳酸丙烯酯及其混合物,其中将铁化合物和有机化合物以足够的量加入至燃料,从而通过铁化合物和有机化合物提高燃料的燃烧,并且通过有机化合物提高铁化合物在燃料或待加入至燃料的前驱液中的增溶作用。

[0015] 优选地,在第一方面和第二方面中,将铁化合物和有机化合物同时加入至燃料或或溶剂,所述溶剂将与铁化合物和有机化合物一起形成前驱液。优选地,它们以固体添加剂组合物的形式同时被加入至燃料或溶剂。然而,不排除分开加入铁化合物和有机化合物。例如可在加入铁化合物之前将有机化合物加入至燃料或溶剂中。

[0016] 在一方面中,本发明的任务是提供烃混合物,所述烃混合物含有与另外的有机化合物组合的铁化合物;其中使用有机化合物来提高铁化合物的增溶作用,其中使用铁化合物和有机化合物来改进烃混合物的燃烧。

[0017] 铁化合物

[0018] 重要的是在本发明中所使用的铁化合物在使用状态下为固体,并且是燃料可溶的或可分散的,并且优选地为燃料稳定的。在本发明中可使用满足这一条件的以下命名或定义的任意化合物。

[0019] ●铁络合物,其选自双环戊二烯基铁;取代的双环戊二烯基铁;高碱性铁皂,例如妥尔油酸铁(iron tallate)和辛酸铁;及其混合物。

[0020] ●铁络合物,其选自双环戊二烯基铁,取代的双环戊二烯基铁及其混合物。

[0021] ●取代的双环戊二烯基铁,其选自金刚烷基双环戊二烯基铁、双(二环戊二烯基铁)二羰基化合物及其混合物。双(二环戊二烯基铁)二羰基化合物也被称为环戊二烯基铁二羰基二聚体。

[0022] ●铁络合物,其选自双环戊二烯基铁、金刚烷基双环戊二烯基铁、双(二环戊二烯基铁)二羰基化合物、妥尔油酸铁和辛酸铁;及其混合物。

[0023] ●取代的双环戊二烯基铁络合物,其中例如取代基能够是一个或多个 C₁₋₃₀烷基,

优选 C_{1-20} 烷基, 优选 C_{1-10} 烷基, C_{1-5} 烷基, 优选 C_{1-2} 烷基。也可以使用这样的铁络合物的组合物。

[0024] ● 烷基取代的双环戊二烯基铁络合物, 例如环戊二烯基-(甲基环戊二烯基)铁、环戊二烯基(乙基-环戊二烯基)铁、双(甲基环戊二烯基)铁、双(乙基环戊二烯基)铁、双(1,2-二甲基-环戊二烯基)铁和双(1-甲基-3-乙基环戊二烯基)铁。能够通过在美国专利 US-A-2680756、US-A-2804468、GB-A-0733129 和 GB-A-0763550 中教导的方法来制备这些铁络合物。另一挥发性铁络合物为五羰基铁。

[0025] ● 铁络合物, 即双环戊二烯基铁和 / 或双(甲基环戊二烯基)铁。

[0026] ● 铁的取代的双环戊二烯基络合物(取代的二茂铁), 其包括其中取代基可以在两个环戊二烯基上或在其中一个上的那些化合物。例如, 合适的取代基包括一个或多个 C_{1-5} 烷基、优选 C_{1-2} 烷基。

[0027] ● 烷基取代的双环戊二烯基铁络合物(取代的二茂铁), 其包括环戊二烯基(甲基环戊二烯基)铁、双(甲基环戊二烯基)铁、双(乙基环戊二烯基)铁、双(1,2-二甲基环戊二烯基)铁和 2,2-二乙基二茂铁及丙烷。

[0028] 可以在环戊二烯基上出现的其它合适的取代基包括诸如环戊基的环烷基、诸如甲苯基苯基的芳基以及诸如在二乙酰基二茂铁中出现的乙酰基。

[0029] ● 可在本发明中使用通过“桥”连接的二茂铁。在 WO 02/018398 和 WO 03/020733 中教导了合适的化合物。因此, 合适的“桥”连的二茂铁可以是未取代的或取代的烃基。本文使用的术语“未取代或取代的烃基”是指至少包含 C 和 H 的基团, 并且可任选包含一个或多个合适的取代基。在优选的实施方案中, “桥”连的烃基的一个碳原子与两个二茂铁部分连接, 由此将二茂铁桥连。另外的二茂铁部分可以通过另外的桥连烃基相连接。典型的未取代或取代的烃基为未取代或取代的烃基。这里术语“烃”是指亚烷基、亚烯基和亚炔基中的任意一个, 其基团可以是直链、支链或环状或芳基基团。例如, 未取代或取代的烃基可以是亚烷基, 支链的亚烷基或环亚烷基。术语烃还包括除了已经被任选取代的基团以外的那些基团。如果烃是其上具有取代基的支链结构, 则取代可以在烃主链上或在烃支链上。优选的未取代或取代的烃基为未取代或取代的亚烷基, 所述亚烷基在亚烷基链上具有至少一个碳原子。更优选地, 未取代或取代的烃基为未取代或取代的亚烷基, 所述亚烷基在亚烷基链上具有 1 至 10 个碳原子, 例如在亚烷基链上具有至少 2 个碳原子或在亚烷基链上具有至少 1 个碳原子。如果烃基包含多于一个 C, 则这些碳不必须互相连接。例如, 可以通过合适的元素或基团使至少两个碳连接。因此, 烃基可包含杂原子。合适的杂原子是本领域技术人员已知的, 并且例如包括硫、氮和氧, 例如氧。

[0030] ● 铁的其它有机金属络合物, 其为一定量(作为其它铁化合物)从而使它们是固体, 并且是燃料可溶的或可分散的, 并且优选是稳定的。例如, 这样的络合物包括五羰基铁、九羰基铁、三羰基(1,3-丁二烯)铁和(环戊二烯基)铁二羰基二聚体。还可以使用诸如 1,2,3,4-四氢化萘四苯基硼酸铁的盐。

[0031] 优选的铁络合物是二茂铁(即双环戊二烯基铁)。

[0032] 关于铁的含量, 除了二茂铁以外, 能够使用可溶于烃混合物中的等量的其它有机铁化合物。这可以应用于以下所有的陈述和说明。已经证明二环戊二烯基铁是特别合适的。能够使用二茂铁衍生物来至少部分代替二茂铁。二茂铁衍生物是其中由碱性二茂铁分

子开始,在环戊二烯基环的其中一个环或两个环上发现另外的取代基。实例能够为乙基二茂铁、丁基二茂铁、乙酰基二茂铁和 2,2-二乙基二茂铁基丙烷。例如,在 DE 201 10 995 和 DE 102 08 326 中描述的偕-双二茂铁基烷烃也是合适的。

[0033] 作为它们溶解性、稳定性、高铁含量和挥发性组合的结果,取代的二茂铁是本发明中使用的优选的铁化合物。在这个基础上,二茂铁本身是特别优选的铁化合物。合适纯度的二茂铁以一系列有用的形式出售,包括固体形式,例如来自 Innospec Deutschland GmbH 的 PLUTOcen^{RTM}和 OCTAMA^{RTM}。

[0034] 为了使本发明所使用的铁化合物是固体的,可溶或可分散的,并且优选是与燃料相容的和稳定的,本发明所使用的铁化合物不需要铁-碳键的特征。可以使用盐;其可以是中性的或者高碱性的。因此,可以使用例如高碱性皂,包括硬脂酸铁、油酸铁、妥尔油酸铁和环烷酸铁。在 The Kirk Othmer Encyclopaedia of Chemical Technology (Kirk Othmer 化工技术百科全书), 4th Ed, Vol. 8 :432-445, John Wiley & Sons, 1993 中描述了用于制备铁皂的方法。在本发明中所使用的合适的化学计量的或中性的羧酸铁,其包括所谓的“干燥剂-铁”类型,例如(二乙基己酸)铁 [19583-54-1]。

[0035] 在本发明中还能够使用没有以铁-碳键为特征并且没有按照前述参考制备的铁络合物,前提是这些化合物是合适的固体,是燃料可溶或可分散的,并且优选是稳定的。实例包括具有 β -二酮物的络合物,例如四甲基庚二酮酸盐。

[0036] 以下的螯合配体固体的和燃料可溶或可分散的铁络合物也适于在本发明中使用:

[0037] ●芳香族曼尼希碱,例如通过胺与醛或酮反应,随后在含活性氢的化合物上进行亲核攻击所制备的那些化合物,例如两份等量的(四丙烯基)苯酚,两份甲醛和一份乙二胺反应的产物;

[0038] ●羟基芳香族肟,例如(聚异丁烯基)-水杨醛肟。这些可以通过(聚异丁烯基)苯酚、甲醛和羟胺的反应来制备;

[0039] ●希夫碱,例如通过醛或酮(例如(叔丁基)-水杨醛)与胺(例如十二胺)之间的缩合反应来制备的那些化合物。可以使用乙二胺(半当量)来代替十二胺制备四齿配位体;

[0040] ●取代的酚,例如 2-取代的-8-喹啉,例如 2-十二烯基-8-喹啉或 2-N-十二烯基氨基-甲基苯酚;

[0041] ●取代的酚,例如其中取代基为 NR_2 或 SR 的那些化合物,其中 R 为长链(例如 20-30 个 C 原子)烷基;

[0042] ●在均是 α 和 β -取代的酚的情况下,芳香环可以有利地再被烷基取代,所述烷基例如低级烷基;

[0043] ●羧酸酯,特别是琥珀酸酯,例如通过酐(例如十二烯基琥珀酸酐)与单独的等量的醇(例如三甘醇)反应制备的那些化合物;

[0044] ●酰化胺,这些酰化胺可以通过本领域技术人员已知的各种方法来制备。然而,特别有用的螯合物是通过诸如十二烯基琥珀酸酐的烯基取代的琥珀酸与诸如 N, N'-二甲基乙二胺或甲基-2-甲基氨基-苯甲酸盐(或酯)等的胺反应制备的那些化合物;

[0045] ●氨基酸,例如通过诸如十二胺的胺与诸如甲基丙烯酸甲酯的 α , β -不饱和酯

反应制备的那些化合物；在使用伯胺的情况下，其随后可以例如采用油酸或油酰氯进行酰化；

[0046] ●羟胺酸，例如由羟胺与油酸反应制备的化合物；

[0047] ●交联的酚，例如由烷基化的酚与甲醛的缩合反应制备的那些化合物。如果使用酚：甲醛为 2：1，则连接基团为 CH_2 。如果使用比例为 1：1，连接基团为 CH_2OCH_2 ；

[0048] ●烷基化的取代的哌啶，例如 2-羧基-4-十二烷基哌啶；

[0049] ●硼化的酰化胺。这些可以通过诸如聚（异丁烯）琥珀酸等的琥珀酸酰化剂与诸如四亚乙基五胺等的胺反应来制备。然后，通过采用氧化硼、卤化硼或硼酸的硼化作用进行该方案。采用磷酸的相似反应形成了含磷的酰化胺，该反应也适于提供本发明所使用的可溶于油的铁螯合物；

[0050] ●吡咯衍生物，其中通过 OH 、 NH_2 、 NHR 、 CO_2H 、 SH 或 C(=O)H 在 2 位取代烷基化的吡咯。特别合适的吡咯衍生物包括 2-羧基-叔丁基吡咯；

[0051] ●磺酸，例如通式 $\text{R}^1\text{SO}_3\text{H}$ 的那些化合物，其中 R^1 为 C_{10} 至约 C_{60} 烃基，例如十二烷基苯磺酸；

[0052] ●铁的有机金属络合物，例如二茂铁、取代的二茂铁、环烷酸铁、琥珀酸铁、化学计量的或高碱性的铁皂（羧酸盐或磺酸盐）、苦味酸铁、羧酸铁和铁-二酮络合物。

[0053] 本发明所使用的合适的苦味酸铁可包括 US-A-4, 370, 147 和 US-A-4, 265, 639 中描述的那些化合物。

[0054] 本发明所使用的其它含铁化合物可包括通式 $\text{M(R)}_x \cdot n\text{L}$ 的那些化合物，其中： M 为铁阳离子； R 为有机化合物 RH 的残基，其中 R 为行业活性氢原子 H 的有机基团，所述活性氢原子可以被铁 M 代替并且连接至基团 R 中的 O 、 S 、 P 、 N 或 C 原子； x 为 2 或 3； n 为 0 或正整数，其表示形成具有铁阳离子的配位键的给电子配位体分子数；并且 L 为能够作为 Lewis 碱起作用的类型。

[0055] 配位化学涉及包括铁的过渡金属在诸如柴油的烃类溶剂中的增溶作用，这是本领域技术人员已知的（例如参见 WO-A-87/01720 和 WO-A-92/20762）。

[0056] 有机化合物

[0057] 如前所述，有机化合物选自双环单萜、取代的双环单萜、金刚烷、碳酸丙烯酯及其混合物。

[0058] 优选地，有机化合物选自双环单萜、取代的双环单萜及其混合物。

[0059] 合适的取代的双环单萜为其中取代基例如能够为一个或多个醛、酮、醇、醋酸和醚官能团。

[0060] 优选地，有机化合物为双环单萜或取代的双环单萜，其选自樟脑、蒎烯、乙酸异冰片酯、二丙二醇-异冰片基醚、苯撑、醛类似物或诸如苯酮和 1,7,7-三甲基双环 [2.2.1] 庚-2-酮的单萜酮及其混合物。

[0061] 在一方面，有机化合物选自樟脑、蒎烯、乙酸异冰片酯、二丙二醇-异冰片基醚、金刚烷、碳酸丙烯酯及其混合物。

[0062] 优选地，有机化合物为樟脑。樟脑具有结构命名 1,7,7-三甲基双环 [2.2.1] 庚-2-酮。樟脑具有如下结构：

[0063]



[0064] 樟脑具有被认为各自具有活性的光学异构体。本发明覆盖单独任何有机化合物（包括樟脑）的任何异构体的用途，或作为异构体的任何混合物的用途，所述混合物包括外消旋混合物。

[0065] 因此，在优选的方面，铁化合物为双环戊二烯基铁并且有机化合物化合物樟脑。

[0066] 铁化合物和有机化合物一起

[0067] 关于在本说明书中给定的化合物的量和比例的定义，除非另有说明，所有的定义均是重量/重量定义。当存在多于一种铁化合物或多于一种有机化合物时，所述的量为铁化合物的总量或有机化合物的总量。

[0068] 适当地，铁化合物与有机化合物之比可为 99 : 1 至 1 : 99，优选 80 : 1 至 1 : 80，优选 60 : 1 至 1 : 60，优选 40 : 1 至 1 : 40，优选 20 : 1 至 1 : 20，优选 12 : 1 至 1 : 12。

[0069] 适当地，铁化合物与有机化合物之比可为 99 : 1 至 1 : 10，优选 19 : 1 至 1 : 7，优选 9 : 1 至 1 : 6。

[0070] 在某些优选的实施方案中，铁化合物与有机化合物之比为 19 : 1 至 1 : 1，优选 9 : 1 至 1 : 1。

[0071] 视情况而定，无论是否将铁化合物和有机化合物作为分开的化合物或一起加入至燃料或溶剂中，这些比例应用于添加剂组合物中。

[0072] 作为一个特殊的实例，可将诸如双环戊二烯基铁的铁化合物混合在柴油中，通过诸如樟脑的有机化合物辅助的溶解或分散形成前驱液。可将前驱液混入燃料中，例如混入船用燃料或 HF0（重质燃料油）中。适当地，铁化合物与有机化合物之比如上所述，并且优选为 9 : 1 至 1 : 6，最优选为 9 : 1 至 1 : 1。

[0073] 添加剂组合物

[0074] 如上所述，含有铁化合物和有机化合物的添加剂组合物，但不是绝对必要的，是优选的用于将所述化合物视情况而定混在燃料或待形成前驱液的溶剂中的方法。

[0075] 当在本发明中使用添加剂组合物时，所述添加剂组合物可以固体直接加入至待燃烧的燃料中。或者，其可以溶解在形成前驱液的溶剂中，然后加入至燃料中。优选地，这样的溶液在溶剂中展现出高浓度的活性组分。理想的溶剂是其中所有活性成分均同样很好溶解并且形成在使用时稳定的溶液的那些溶剂。在某些情况下，提供经历长时间贮存周期和/或在冷冻条件下稳定的溶液。

[0076] 溶剂可以是铁化合物和有机化合物可溶于其中并且随后适于混在燃料中的任何溶剂。优选的溶剂选自芳香族化合物、链烷烃化合物及其混合物。如本文所使用的术语“链烷烃化合物”包括直链和支链化合物。支链化合物也被称为异链烷烃。而且，随后定义为燃料的任何材料是潜在合适的溶剂。由于实际原因，对于该目的，轻质自由流动的燃料是受欢迎的。

[0077] 本发明中所使用的燃料添加剂组合物可作为包装的部分加入至燃烧前的燃料中。这可以在燃料供应链的任意阶段完成（例如在精炼或分配终点），或通过与燃烧系统相连的混合装置将其加入，所述与燃烧系统相连例如随车辆携带。如果使用混合装置，其可以将添加剂混入燃料或分别直接混入燃烧室或入口系统。使用者可将燃料添加剂组合物加入至燃烧系统的燃料釜中的燃料中，所谓的“售后”处理。

[0078] 优选地，本发明中所使用的添加剂组合物为球粒形式（包括本技术领域称为“丸”和“垫”的球粒）。优选地，球粒为颗粒材料，优选晶体材料，其是压制的，但不是重重压实的，具有松散开放微结构，从而使燃料或溶剂容易进入。优选地，它们的平均重量为 0.1g 至 20g，优选 0.2g 至 10g，优选 0.4g 至 5g。

[0079] 优选地，当需要时，使用合适的添加剂混合系统分批将球粒分散在燃料中。DE 4309065C 中描述了一种类型的合适的添加剂混合系统。

[0080] 优选地，由铁化合物和有机化合物组合提供球粒重量的至少 20%，优选至少 50%，优选至少 70%，优选至少 90% 以及优选至少 98%。更优选由铁化合物和有机化合物组合来提供所有球粒的重量；

[0081] 在燃料燃烧之前，可在燃料供应链中的任意阶段混入本发明中所使用的添加剂组合物或前驱液。可在燃料供应链中的任意阶段将本发明的燃料添加剂组合物混入燃料。优选地，在包括售后使用的燃料供应链的精炼、分配终点或任意其它阶段，将添加剂组合物加入至用于发动机或燃烧系统的燃料贮存系统内的靠近发动机或燃烧系统的燃料中。然而，可在精炼或分配终点将添加剂组合物加入至燃料中。

[0082] 燃料

[0083] 适当地，燃料可为矿物燃料或生物衍生燃料，或其混合物。

[0084] 本发明所使用的合适的燃料包括重质燃料油、汽油、柴油、船用燃料、锅炉燃料和诸如轻质取暖用油的取暖用油以及煤油；以及通常源自精炼石油的中间馏分油和重质燃料油；或作为诸如植物油、氢化植物油、食用油以及它们的衍生物等的生物油的产物；以及源自现代方法的各种燃料，或这些燃料的共混物，所述现代方法例如 Fischer-Tropsch 方法 GTL（气体至液体）、CTL（煤至液体）、BTL（生物质燃料至液体）和 OTL（油砂至液体）。

[0085] 石油馏分燃料油能够包含常压或真空馏分。馏分燃料能够包含裂解的汽油或任意比例的直馏或者热或催化裂解馏分的共混物。在许多情况下，馏分燃料能够进行进一步的加工，例如氢处理或其它处理来提高燃料性质。

[0086] 中间馏分能够被用作用于机动车辆、轮船和汽艇中动力的燃料，用作在家庭取暖和发电的锅炉燃料以及用作多用途固定柴油发动机的燃料。

[0087] 重质油是剩余物或“剩余燃料”，其通常源自于石油或原油的精炼加工操作，例如蒸馏（常压或减压）、裂解（热裂解或催化裂解）。这些剩余的炉用燃料或剩余发动机燃料（锅炉 C 油）基本上包含链烷烃、环烷烃和芳香烃，某些含有高分子量的组分。

[0088] 重质油，特别是重质燃料油（船用燃料油）以及重质燃料油和重质馏分的混合物（混合燃料油）首先在工厂和发电站中作为炉用燃料大量使用，并且作为较缓慢燃烧的内燃发动机，特别是船用发动机的发动机燃料。

[0089] 发动机燃料油和锅炉燃料油通常具有高于 38℃ 的闪点。中间馏分燃料为较高沸点的脂肪族烃、烯烃和芳香族烃以及其它沸点最高为约 350℃ 的极性和非极性化合物的混

合物。中间馏分燃料通常包括,但不限于,各种柴油燃料。柴油燃料包含 1 号柴油、2 号柴油、4 号柴油(轻质和重质)、5 级柴油(轻质和重质)和 6 级剩余燃料。在用于汽车应用的 ASTM D-975(其整体教导通过引用并入本文)和用于锅炉应用的 ASTM D-396(其整体教导通过引用并入本文)中描述了中间馏分分类。柴油可以是普通柴油、生物柴油、低硫柴油和超低硫柴油。

[0090] 在某些实施方案中,燃料可以是汽油。

[0091] 燃料可以是用于火花点火发动机的燃料。

[0092] 优选地,燃料是用于高压压缩自燃发动机。

[0093] 其可以是轻质取暖用油。优选地,轻质取暖用油为根据 DIN 51603 的第一部分的 HEL:超轻型液体取暖油。

[0094] 适当地,生物燃料可以是生物柴油。如 ASTM 规范 D-6751(其整体教导通过引用并入本文)和 EN 14214 所定义,生物柴油是植物或动物油的脂肪酸单烷基酯。合适的生物燃料可由任何脂肪或油来源制成,但是优选源自植物油,例如菜籽油、棕榈油、棕榈仁油、椰油、谷物或玉米油、葵花籽油、红花油、加拿大油菜籽油、花生油、棉籽油、麻风树油(麻风树)、食用油或大豆油。优选地,其为脂肪酸烷基酯(FAAE)。更具体地,生物燃料可包括菜籽油甲酯(RME)和/或大豆甲酯(SME)和/或棕榈油甲酯(PME)和/或麻风树油甲酯。

[0095] 燃料组合物

[0096] 本文的燃料组合物是以固体直接加入或通过前驱液的方式加入铁化合物和有机化合物的燃料。

[0097] 优选地,燃料组合物包含至少 0.1ppm,优选至少 1ppm,优选至少 5ppm,优选至少 10ppm,以及最优选至少 20ppm 的铁化合物。

[0098] 优选地,燃料组合物包含最高为 1000ppm,优选最高为 200ppm,优选最高为 100ppm,优选最高为 60ppm,优选最高为 40ppm,以及最优选最高为 30ppm 的铁化合物。

[0099] 优选地,能够通过将铁化合物对有机化合物的优选比例应用于上述给定的燃料中铁化合物的浓度来计算有机化合物优选的量。然而,对于特别的指导,可以指定以下优选的浓度。

[0100] 优选地,燃料组合物包含至少 0.02ppm,优选至少 0.1ppm,优选至少 0.5ppm,优选至少 1ppm,以及最优选至少 2ppm 的有机化合物。

[0101] 优选地,燃料组合物包含最高为 1000ppm,优选最高为 100ppm,优选最高为 70ppm,优选最高为 50ppm,优选最高为 40ppm,优选最高为 30ppm,优选最高为 10ppm,优选最高为 5ppm,以及最优选最高为 3ppm 的有机化合物。

[0102] 在优选的实施方案中,燃料组合物包含 5ppm 至 50ppm 的铁化合物和基于铁化合物的重量为 5% wt/wt 至 30% wt/wt 的有机化合物。

[0103] 在特别优选的实施方案中,燃料组合物包含 20ppm 至 30ppm 的铁化合物和占铁化合物的 6% 至 15% 量的有机化合物。

[0104] 定义还能够以存在的铁(元素)的量来说明。

[0105] 例如,如果铁化合物为二茂铁,则 0.1ppm 的二茂铁足以提供 0.03ppm 的铁(元素)。因此,如果燃料组合物包含足以提供 0.03ppm 的铁(元素)的铁化合物,则铁化合物以与 0.1ppm 的二茂铁等效的量存在。

[0106] 优选地,燃料组合物包含至少 0.03ppm,优选至少 0.3ppm,优选至少 1.5ppm,优选至少 3ppm,以及最优选至少 6ppm 的铁(元素)。

[0107] 优选地,燃料组合物包含最高为 300ppm,优选最高为 60ppm,优选最高为 30ppm,优选最高为 18ppm,优选最高为 12ppm,最优选最高为 9ppm 的铁(元素)。

[0108] 在燃料中可通过将前驱液稀释来提供燃料组合物。优选地,前驱液与燃料之比为 1 : 100 至 1 : 10,000 ;优选 1 : 500 至 1 : 8,000 ;优选 1 : 600 至 1 : 5,000 ;优选 1 : 700 至 1 : 3000 ;优选 1 : 800 至 1 : 2000。

[0109] 如上所述,在优选的实施方案中,铁化合物为双环戊二烯基铁并且有机化合物为樟脑。

[0110] 在取暖用油,特别是根据 DIN 51603 的第一部分取暖用油的所谓的 HEL :超轻型液体取暖油中能够特别明显看到减少煤烟的效果。顾名思义,取暖用油用来提供热量。对于这一目的,使用特殊的锅炉并加入空气来将它们燃烧。相配地,本发明产生了很少的可见烟和很少的可检测的煤烟。

[0111] 通过向燃料中加入相应量的添加剂组合物并使其溶解,在添加剂组合物的帮助下,能够将没有加入添加剂的燃料转化成对本发明有利的燃料组合物;相配地,有机化合物有助于铁化合物的增溶作用。简单并对对象友好地提供添加剂组合物,所述添加剂组合物已经含有对铁化合物有效比例的有机化合物,并且我们现在已经发现重要并且之前未被认知的益处:铁化合物增溶作用的提高。

[0112] 组合物

[0113] 根据本发明的第三方面,提供燃料组合物,其含有 5ppm-50ppm(优选 10ppm-40ppm,优选 20ppm-30ppm)的铁化合物和 0.5ppm-10ppm(优选 1ppm-5ppm)的有机化合物,所述有机化合物选自双环单萜、取代的双环单萜、金刚烷、碳酸丙烯酯及其混合物。

[0114] 根据本发明的第四方面,提供燃料组合物,其含有 5ppm-50ppm(优选 10ppm-40ppm,优选 20ppm-30ppm)的铁化合物和占铁化合物的 5% wt/wt 至 30% wt/wt 量的有机化合物,所述有机化合物选自双环单萜、取代的双环单萜、金刚烷、碳酸丙烯酯及其混合物。

[0115] 根据本发明的第五方面,提供燃料组合物,其含有 5ppm-50ppm(优选 10ppm-40ppm,优选 20ppm-30ppm)的铁化合物和占铁化合物的 5% wt/wt 至 30% wt/wt 量的绝对量为 0.5-10ppm(优选 1ppm-5ppm)的有机化合物,所述有机化合物选自双环单萜、取代的双环单萜、金刚烷、碳酸丙烯酯及其混合物。

[0116] 根据本发明的第六方面,提供添加剂浓缩组合物,其含有一定量的铁化合物和有机化合物,当将它们稀释在燃料中(无论是直接稀释还是通过前驱液)时,所述量足以提供之前段落所述的浓度。

[0117] 应用领域和效果

[0118] 可以将涉及提高铁化合物增溶作用的本发明与上述任意燃料一起使用。

[0119] 本发明可在具有颗粒过滤剂的燃烧系统中使用以有助于颗粒过滤剂的再生。例如,颗粒过滤剂可以是在柴油系统中使用的柴油颗粒过滤剂(DPF)。

[0120] 可以通过本发明实现的一个益处是处于燃烧系统的排气系统中的颗粒过滤剂的再生温度和/或所需再生频率的改进。

[0121] 可以通过本发明实现的一个益处是燃烧系统的排气系统中的煤烟含量和灰烬含量的降低。

[0122] 可以通过本发明实现的一个益处是提高燃烧系统的燃烧效率。

[0123] 可以通过本发明实现的一个益处是提高燃烧系统的燃料充分利用。

[0124] 可以通过本发明实现的一个益处是提高添加燃料的流动性,形成在贮存、运输和燃烧中的优势。

[0125] 本发明特别显著的优势和特征是在燃料或待加入燃料的前驱液中提高的铁化合物的溶解。

[0126] 其它添加剂

[0127] 添加剂组合物和 / 或燃料组合物还可包含其它添加剂,例如提高性能的添加剂。这样的其它添加剂的非限制列表包括缓蚀剂、防锈剂、胶质抑制剂、抗氧化剂、溶剂油、抗静电剂、染料、防冰剂、无灰分散剂和洗涤剂。

[0128] 燃烧系统

[0129] 优选地,燃烧系统选自燃烧器、发动机和熔炉。

[0130] 优选地,燃烧系统选自燃烧器和熔炉。

[0131] 优选地,燃烧系统是发动机,包括压燃式发动机(例如柴油发动机)或火花点火发动机。

[0132] 煤烟含量

[0133] Bacharach 烟尘数是基于已经沉积在过滤器上的颗粒对可见光的光学吸收,对燃烧完全进行评价的定性测量,在诸如瑞士的国家中,Bacharach 烟尘数是用于判断油燃烧器的燃烧质量所需的测试步骤的一部分。

[0134] 明确量的未稀释的烟气通过白色过滤器被吸入,留下褪色的污斑。将污斑的颜色与校正的灰度色标 0(白色)至 9(黑色)进行比较。通过测量负载过滤剂上反射的可见光的反射系数来电子评价该数值。样品过滤剂的褪色是由于黑色烟的出现。

[0135] 优选地,在本发明中,与仅有燃料所观察到的 Bacharach 烟尘数相比较,燃料组合物提供了 Bacharach 烟尘数 0.5 的降低。与仅有燃料所观察到的 Bacharach 烟尘数相比较,优选地,燃料组合物提供了 Bacharach 烟尘数 0.8 的降低;优选地,燃料组合物提供了 Bacharach 烟尘数 1.0 的降低;优选地,燃料组合物提供了 Bacharach 烟尘数 1.2 的降低;优选地,燃料组合物提供了 Bacharach 烟尘数 1.5 的降低;优选地,燃料组合物提供了 Bacharach 烟尘数 1.8 的降低;优选地,燃料组合物提供了 Bacharach 烟尘数 2.0 的降低;

[0136] 优选地,燃料组合物提供小于 1.0;优选小于 0.9;优选小于 0.8;优选小于 0.7;优选小于 0.6;优选小于 0.5。

[0137] 可通过 ASTM 测试方法 D-2156 测量烟尘含量。

[0138] 灰烬含量

[0139] 优选地,在本发明中,燃料组合物提供 0.010wt%或更低的灰烬含量。优选地,燃料组合物提供 0.009wt%或更低;0.008wt%或更低;0.007wt%或更低;0.006wt%或更低;0.005wt%或更低;0.004wt%或更低;0.003wt%或更低;0.002wt%或更低;0.001wt%或更低的灰烬含量。

[0140] 可根据标准方法 DIN EN 6245 来测量灰烬含量。

[0141] 现在,在以下实施例中得更详细地描述本发明。

[0142] 溶解性实施例

[0143] 1. 柴油燃料中的溶解性

[0144] 在这一实施例中,将包含二茂铁和樟脑的添加剂组合物进行颗粒化,然后加入至满足 EN 590 要求(以下给出具体说明)的柴油燃料中。在室温下,将 6g 的添加剂组合物加入至在 400ml 烧中的 194g 的燃料中(3% w/w)。使用尺寸为 120×19×1mm 的位于烧底部以上 10mm 处的以 500min⁻¹ 旋转的搅拌桨来搅拌混合物。

[0145] 一小时以后,检测未溶解的二茂铁的重量并在下表中记录结果。

	添加剂组合物的重量%		1小时后未溶解的二茂铁的百分数%
	二茂铁	樟脑	
[0146]	100	0	17
	90	10	小于0.1

[0147] EN 590 :2004 柴油燃料的说明

[0148]

性质	单位	最小值	最大值
十六烷值		51,0	-
十六烷指数		46,0	-
在15°C的密度	kg/m ³	820	845
多环芳香烃	% (m/m)		11
硫	mg/kg		350 (直至2004-12-31) 或 50,0
			10,0
闪点	°C	55以上	-
碳残留 (在10%的分馏残留物上)	% (m/m)		0,30
灰烬含量	%(m/m)	-	0,01
水含量	mg/kg	-	200
总污染物	mg/kg		24
氧化稳定性	g/m ³	-	25
润滑性, 在60°C校正的磨痕 直径(wsd 1,4)	μm		460
在40°C的粘度	mm ² /s	2,00	4,50
分馏			
在250°C回收的% (V/V)	% (V/V)		<65
在350°C回收的% (V/V)	% (V/V)	85	
回收95% (V/V)的温度	°C		360
脂肪酸(FAME)含量	% (VV)	-	5

[0149] 2. 在 Caromax 20 中的溶解性

[0150] 在该实施例中, 将包含二茂铁和樟脑的添加剂组合物压成被称为垫的球粒。这种球粒具有小、中和大三种不同的尺寸。

[0151] 在室温下, 将 10g 的添加剂组合物加入至在 400ml 烧中的 190g 的 Caromax 20 中 (5% w/w)。使用尺寸为 120×19×1mm 的位于烧底部以上 10mm 处的以 500min⁻¹ 旋转的搅拌桨来搅拌混合物。

[0152] CAROMAX 20 是可以从 Petrochem Carless of Leatherhead, U.K 得到的烃类产品, 并且其具有如下性质:

[0153]

在 15℃ 的密度	0.891
分馏范围 IBP℃	188
50%	190
干燥点℃	209
闪点℃	66
芳香烃含量%重量比	> 99
萘含量%重量比	8

[0154] 记录每种情况下完全溶解（视觉评价）所花费的时间，并列于下表中。

[0155]

垫 尺寸	每个垫的添加剂组合物的重量 (g)	添加剂组合物 %重量比		溶解所花费的时间 (分钟)
		二茂铁	樟脑	
小	0.710	100	0	63
小	0.606	85	15	26
小	0.571	75	25	20
小	0.461	57.5	42.5	11
中	1.134	85	15	37
中	1.083	75	25	19
中	0.944	57.5	42.5	8
大	4.437	85	15	52
大	4.079	75	25	36
大	3.855	57.5	42.5	18

[0156] 结果显示仅二茂铁（在 PLUTOcen 中）溶解在燃料中，但是通过加入有机化合物、樟脑减少溶解时间。