

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 994 164**

51 Int. Cl.:

C10L 1/10 (2006.01)
C10L 10/18 (2006.01)
C10L 1/12 (2006.01)
C10L 1/18 (2006.01)
C10L 1/183 (2006.01)
C10L 1/189 (2006.01)
C10L 1/196 (2006.01)
C10L 1/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.11.2022** **E 22205521 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.10.2024** **EP 4180505**

54 Título: **Mejoras en los combustibles marinos**

30 Prioridad:

15.11.2021 EP 21208157

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.01.2025

73 Titular/es:

INFINEUM INTERNATIONAL LIMITED (100.00%)
P.O. Box 1 Milton Hill
Abingdon Oxfordshire OX13 6BB, GB

72 Inventor/es:

PASTORINO, ANDREA;
CHALLINOR, AMY y
CARLISLE, CHARLOTTE

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 994 164 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Mejoras en los combustibles marinos

Campo de la invención

5 Esta invención se refiere a aditivos para combustibles marinos para mejorar la economía de combustible, las características de combustión y/o el rendimiento de emisiones del combustible marino, en particular a aditivos que comprenden la combinación de un detergente de metal alcalinotérreo sobrebásificado (en donde el metal alcalinotérreo se selecciona de calcio y/o estroncio) y un compuesto coloidalmente disperso y estabilizado de hierro y/o cerio.

Antecedentes de la invención

10 El combustible marino constituye algunos de los combustibles más viscosos y densos disponibles para la combustión, y normalmente han contenido niveles elevados de azufre, material asfáltico y otros contaminantes, tales como metales y finos catalíticos, como resultado de los procesos de refinación. Por consiguiente, se puede considerar que son combustibles de bajo grado que son indeseables para su uso en muchos modos de transporte. Sin embargo, el transporte marítimo y otras industrias pueden hacer un buen uso de estos combustibles debido al tamaño y robustez de los motores marinos típicos. Aunque el tamaño de los motores marinos proporciona así esta ventaja, la combustión de dichos combustibles en grandes volúmenes proporcionales con un tamaño de motor más grande conduce también a mayores volúmenes de emisiones, que incluyen partículas que pueden afectar a la calidad del aire costera, y el combustible puede representar 50-60 % de los costes operativos totales de una embarcación. Consideraciones similares también se aplican a aceites de calefacción.

20 La IMO (Organización Marítima Internacional) implementó el límite de azufre 2020 con el fin de reducir el nivel de azufre en los combustibles marinos a un límite del 0,5 % con el fin de abordar algunas de las emisiones de los motores marinos. Se anticipa que la legislación adicional específicamente para motores marinos puede seguir centrándose en la reducción de emisiones de NOx y gas de efecto invernadero (GHG). Por ejemplo, la IMO ha establecido un objetivo ambicioso de una reducción del 70 % de las emisiones de GHG de la industria marítima en 2050 (en comparación con los niveles de 2008) y pueden intentar abordar desafíos relacionados con las emisiones de partículas y la calidad del aire costero en el futuro. Las alternativas de ingeniería que se adoptan para el transporte por carretera y que utilizan baterías y combustibles renovables para abordar las preocupaciones de emisión de NOx y GHG son prácticamente más difíciles de adoptar para el transporte marino, debido al tamaño de los motores marinos, el recambio relativamente lento de la tecnología de motores en la industria marítima (embarcaciones que tienen una vida útil típica de algunos treinta años o más) y la infraestructura que soporta el transporte por barco, en particular en relación con la combustión en depósito. Incluso aunque el diésel y la gasolina se unen mediante baterías y otros combustibles renovables en el sector del automóvil, es probable que la industria marina continúe requiriendo grandes volúmenes de combustible basado en fósiles para el futuro previsible.

35 Por lo tanto, es un esfuerzo importante, si la industria marítima debe cumplir con los objetivos de GHG/emisiones establecidos por la IMO, buscar la tecnología para reducir el consumo de combustible y las emisiones del combustible marino actual, o como alternativa, para facilitar operaciones de embarcaciones más eficientes que producen menores rendimientos de emisiones de GHG/NOx/azufre.

40 Se han usado aditivos para combustibles marinos tales como metales catalíticos para afectar a la combustión del combustible en esfuerzos para mejorar el rendimiento. Por ejemplo: la patente internacional WO2008084251A1 describe un compuesto metálico tal como ferroceno en combinación con un compuesto orgánico y un estabilizador para conseguir una economía de combustible mejorada permitiendo que se usen combustibles más pesados y/o más sucios en lugar de combustibles más ligeros y/o más limpios. El documento US20150210947A1 describe un compuesto de hierro de tamaño molecular tal como ferroceno en combinación con un compuesto de magnesio sobrebásificado, consiguiéndose el tamaño molecular, por ejemplo, disolviendo compuestos en xileno. Esto está indicado para reducir el consumo de combustible diésel en camiones de automoción y para reducir simultáneamente los contaminantes de los gases de escape resultantes de la combustión del combustible usando un aditivo catalítico de combustible que tiene una densidad de partículas y un tamaño de partículas tan bajos que el daño al equipo que utiliza el aditivo es virtualmente eliminado y cualquier ceniza metálica liberada a la atmósfera está considerablemente por debajo de las normas recomendadas por la Agencia de Protección Ambiental actual. El documento GB2248068A describe aditivos de fueloil metálicos solubles para la inhibición de emisiones de humo y/o partículas en la combustión del aceite. La patente europea EP 1 496 100 A1 describe una composición de aditivo para combustible destilado que comprende un compuesto organometálico de manganeso, un dispersante sin cenizas de succinimida sustituida con alquilo y un detergente de sulfonato de calcio sobrebásificado. La patente europea EP 1 905 813 A2 describe un método para mejorar la eficiencia de un combustible diésel para un motor de combustión interna que comprende añadir al combustible antes de la introducción del combustible a un vehículo u otro aparato que comprende un motor de combustión interna un paquete de aditivos de combustible diésel que comprende nanopartículas de óxido de cerio, un detergente y un desemulsionante. El documento US 2010/101139 A1 describe un proceso para la fabricación de un coloide que consiste en partículas de óxido de hierro dispersas en un fluido de transporte por medio de una mezcla de ácidos mono y policarboxílicos. El documento US 2015/232775 A1 describe una composición que comprende: (A) una composición detergente que comprende (1) un detergente de sal de amonio

cuaternario; y (B) un compuesto metálico activo en forma de una dispersión coloidal, que comprende: una fase orgánica; partículas de un compuesto de hierro en su forma amorfa; y al menos un agente anfífilico.

5 Sin embargo, sigue existiendo la necesidad de composiciones de aditivos para combustibles marinos que puedan ofrecer mejoras en la economía del combustible, las características de combustión y/o el rendimiento de emisiones del combustible marino, particularmente sin cambiar el combustible base que se está usando.

Compendio de la invención

10 Sorprendentemente, se ha encontrado ahora que la combinación de partículas estabilizadas, dispersas coloidalmente, de un compuesto metálico catalítico, particularmente óxidos/compuestos de hierro y/o cerio, con un detergente de metal alcalinotérreo que comprende calcio y/o estroncio mejora sinérgicamente la economía de combustible, el rendimiento de las emisiones y las características de combustión de combustibles marinos y aceites de calefacción.

15 Por consiguiente, en un primer aspecto, la invención comprende una composición de aditivos para un combustible marino o un aceite de calefacción que comprende: (A) una dispersión coloidal de partículas metálicas catalíticas, comprendiendo las partículas: i. un núcleo de compuesto metálico, comprendiendo el compuesto metálico al menos uno de hierro, rutenio, osmio, cerio, y ii. un ácido o anhídrido carboxílico sustituido con polialqueno, (B) un detergente de metal alcalinotérreo neutro o sobrebásificado que comprende calcio y/o estroncio; y (C) un fluido de transporte miscible con un fueloil marino, un fueloil pesado, un combustible destilado marino y/o un fueloil residual. En un segundo aspecto, la invención comprende una composición de combustible marino o una composición de combustible de calefacción que comprende una composición de aditivos según el primer aspecto de la invención y un fueloil marino, un fueloil pesado, un combustible destilado marino y/o un fueloil residual.

20 En un tercer aspecto, la invención comprende un método para mejorar la economía de combustible, las características de combustión y/o el rendimiento de emisiones de un combustible marino o aceite de calefacción que comprende la etapa de combinar el combustible marino o aceite de calefacción con una composición de aditivos según el primer aspecto de la invención.

25 En un cuarto aspecto, la invención comprende un método para producir una composición de combustible marino o una composición de combustible de calefacción que comprende la etapa de combinar un fueloil marino, un fueloil pesado, un combustible destilado marino y/o un fueloil residual con una composición de aditivos según el primer aspecto de la invención.

30 En un quinto aspecto, la invención comprende un uso de una composición de aditivos según el primer aspecto de la invención para mejorar la economía de combustible, las características de combustión y/o el rendimiento de emisiones de un combustible marino o aceite de calefacción.

35 En un sexto aspecto, la invención proporciona el uso de una combinación de aditivos, en una cantidad menor eficaz, en un combustible marino o aceite de calefacción para mejorar la economía de combustible, las características de combustión y/o el rendimiento de emisiones de dicho combustible marino o dicho aceite de calefacción, comprendiendo la combinación de aditivos bidireccional (A) una dispersión coloidal de partículas metálicas catalíticas, comprendiendo las partículas: (i) un núcleo de compuesto metálico, comprendiendo el compuesto metálico al menos uno de hierro, rutenio, osmio, cerio, como se define e identifica en la presente memoria; y (ii) un ácido o anhídrido carboxílico sustituido con polialqueno, como se define e identifica en la presente memoria; y, (B) un detergente de metal alcalinotérreo neutro o sobrebásificado que comprende calcio y/o estroncio, como se define e identifica en la presente memoria.

40 En algunas realizaciones, tales como los aspectos segundo a quinto de la invención, el combustible marino, el aceite de calefacción, el fueloil pesado, el combustible destilado marino y/o un fueloil residual, respectivamente, está presente en una cantidad mayor (tal como mayor que 50 % en masa), basado en la masa total de la composición.

En algunas realizaciones, tales como los aspectos segundo a quinto de la invención, la composición de aditivos, está presente en una cantidad menor (tal como menos del 50 % en masa), basado en la masa total de la composición.

45 En algunas realizaciones, la composición de aditivos del primer aspecto y la combinación de aditivos bidireccional del sexto aspecto comprende (A) una dispersión coloidal de partículas metálicas catalíticas, comprendiendo las partículas metálicas: (i) un núcleo de compuesto metálico, comprendiendo el compuesto metálico al menos uno de hierro y cerio, preferiblemente hierro, (ii) un ácido o anhídrido carboxílico sustituido con polialqueno, como se define e identifica en la presente memoria; y, (B) un detergente de metal alcalinotérreo neutro o sobrebásificado, como se define e identifica en la presente memoria.

50 En algunas realizaciones, la composición de aditivos del primer aspecto y la combinación de aditivos bidireccional del sexto aspecto comprende (A) una dispersión coloidal de partículas metálicas catalíticas, comprendiendo las partículas metálicas: (i) un núcleo de compuesto metálico, comprendiendo el compuesto metálico al menos uno de hierro y cerio, preferiblemente hierro, (ii) un ácido o anhídrido carboxílico sustituido con polialqueno, como se define e identifica en la presente memoria; y, (B) un detergente de calcio neutro o sobrebásificado, como se define e identifica en la presente memoria.

5 En algunas realizaciones, la composición de aditivos y la combinación de aditivos bidireccional, cada una como se define e identifica en la presente memoria, comprende (A) una dispersión coloidal de partículas metálicas catalíticas, comprendiendo las partículas metálicas: (i) un núcleo de compuesto metálico, comprendiendo el compuesto metálico al menos uno de hierro y cerio, preferiblemente hierro, (ii) un anhídrido succínico o ácido succínico sustituido con poliisobutenilo, como se define e identifica en la presente memoria; y, (B) un detergente de calcio sobrebasificado, como se define e identifica en la presente memoria.

En algunas realizaciones, (c) el detergente de metal alcalinotérreo neutro o sobrebasificado que comprende calcio y/o estroncio, de la composición de aditivos, comprende un detergente de metal alcalinotérreo sobrebasificado, tal como un detergente de calcio sobrebasificado, como se define e identifica en la presente memoria.

10 En algunas realizaciones, (c) el detergente de metal alcalinotérreo neutro o sobrebasificado que comprende calcio y/o estroncio, de la composición de aditivos, comprende un detergente de salicilato de calcio sobrebasificado.

En algunas realizaciones, la invención está dirigida a un fueloil marino, un fueloil pesado, un combustible destilado marino y/o un fueloil residual, particularmente un combustible marino o combustible destilado marino.

15 En algunas realizaciones, la composición de aditivos y la combinación de aditivos bidireccional, cada una como se define e identifica en la presente memoria, comprende (A) una dispersión coloidal de partículas metálicas catalíticas, comprendiendo las partículas metálicas (i) un núcleo de compuesto de hierro.

En algunas realizaciones, la invención está dirigida a mejorar las características de combustión de un combustible marino o combustible destilado marino.

20 En algunas realizaciones, la invención está dirigida a reducir las emisiones de un combustible marino o combustible destilado marino.

Descripción detallada de la invención

Definiciones

Las siguientes definiciones se proporcionan con fines ilustrativos y no limitativos.

25 "Alquilo" se refiere a un grupo hidrocarbonado monovalente que no contiene dobles o triples enlaces y está dispuesto en una cadena ramificada o lineal.

"Alquileo" se refiere a un grupo hidrocarbonado divalente que no contiene dobles o triples enlaces y está dispuesto en una cadena ramificada o lineal.

"Alquenilo" se refiere a un grupo hidrocarbonado monovalente que contiene uno o más dobles enlaces y dispuesto en una cadena ramificada o lineal.

30 "PIB" se refiere a poliisobutileno e incluye tanto poliisobutileno normal o "convencional" como poliisobutileno altamente reactivo (HRPIB).

35 La referencia a un grupo que es un polímero particular (por ejemplo, polipropileno, poli(etileno-co-propileno) o PIB) abarca polímeros que contienen principalmente el monómero respectivo junto con cantidades insignificantes de otras sustituciones y/o interrupciones a lo largo de una cadena polimérica. En otras palabras, la referencia a un grupo que es un grupo polipropileno no requiere que el grupo consista al 100 % en monómeros de propileno sin ningún grupo de enlace, sustituciones, impurezas u otros sustituyentes (por ejemplo, sustituyentes alquileo o alquileo). Dichas impurezas u otros sustituyentes pueden estar presentes en cantidades relativamente menores siempre que no afecten al rendimiento industrial del aditivo, en comparación con el mismo aditivo que contiene el sustituyente polimérico respectivo con una pureza del 100 %.

40 "Hidrocarbilo" significa un grupo o radical que contiene átomos de carbono e hidrógeno y que está unido al resto de la molécula a través de un átomo de carbono. Puede contener heteroátomos, es decir, átomos distintos de carbono e hidrógeno, siempre que no alteren la naturaleza y características esencialmente hidrocarbonadas del grupo.

Además, las siguientes palabras y expresiones, si y cuando se usan, tienen los significados que se atribuyen a continuación:

45 "Ingredientes activos" o "(i.a.)" se refiere a material aditivo que no es diluyente o disolvente. A menos que se indique lo contrario, todos los valores de % en masa indicados en la presente memoria se refieren al % en masa basado en el ingrediente activo del componente respectivo;

50 "Que comprende" o cualquier palabra afín especifica la presencia de características, etapas o números enteros o componentes declarados, pero no excluye la presencia o adición de una o más características, etapas, números enteros, componentes o grupos de los mismos; las expresiones "consiste en" o "consiste esencialmente en" o análogos pueden incluirse dentro de "comprende" o análogos, en donde "consiste esencialmente en" permite la inclusión de

sustancias que no afectan materialmente las características de la composición a la que se aplica;

"Cantidad principal" significa 50 % en masa o más, preferiblemente 60 % en masa o más, más preferiblemente 70 % en masa o más, incluso más preferiblemente 80 % en masa o más, de una composición;

5 "Cantidad menor" significa menos del 50 % en masa, preferiblemente menos del 40 % en masa, más preferiblemente menos del 30 % en masa, e incluso más preferiblemente menos del 20 % en masa, de una composición;

"Cantidad menor eficaz" significa en una cantidad menor que es suficiente para producir el efecto técnico deseado;

"ppm" significa partes por millón en % en masa, basado en un ingrediente activo;

"TBN" significa el número de base total medido por la norma ASTM D2896.

Además, en esta memoria descriptiva, si y cuando se usa:

10 "Contenido de calcio" es como se mide por la norma ASTM 4951;

"Contenido de fósforo" es como se mide por la norma ASTM D5185;

"Contenido de cenizas sulfatadas" es como se mide por la norma ASTM D874;

"Contenido de azufre" es como se mide por la norma ASTM D2622;

"KV100" significa viscosidad cinemática a 100 °C como se mide por la norma ASTM D445.

15 "Tamaño de partícula" significa el diámetro de partícula para el que el 80 % de las partículas tienen un diámetro menor que el valor indicado (Φ_{80}), como se determina, por ejemplo, por microscopía electrónica de transmisión. Además de otras técnicas conocidas por el experto, puede usarse microscopía electrónica de transmisión diluyendo muestras hasta una concentración del 0,035 % en peso usando xileno y filtrando a través de rejillas de soporte de carbono. Normalmente, aproximadamente el 80 a 90 % de las partículas pueden identificarse y medirse correctamente a partir de 2 a 5 imágenes de microscopía electrónica de transmisión.

20 Además, se entenderá que diversos componentes usados, esenciales, así como óptimos y habituales, pueden reaccionar en condiciones de formulación, almacenamiento o uso y que la invención también proporciona el producto obtenible u obtenido como resultado de cualquiera de dichas reacciones.

25 Además, se entiende que cualquier cantidad, intervalo y límites de relación superiores e inferiores establecidos en la presente memoria pueden combinarse independientemente e incluir "aproximadamente" la cantidad, intervalo o límite de relación en cuestión.

Partículas metálicas catalíticas estabilizadas (A)

30 Los aspectos según la presente invención comprenden una dispersión coloidal de partículas metálicas catalíticas y un estabilizador de ácido o anhídrido carboxílico sustituido con polialqueno. Dentro de la dispersión coloidal, las partículas metálicas catalíticas tienen normalmente un tamaño de partícula de al menos 1 nm, tal como en un intervalo con un extremo inferior seleccionado independientemente de 1 nm, 1,25 nm, 1,5 nm, 1,75 nm, 2 nm, 2,25 nm, 2,5 nm, 2,75 nm, 3 nm, 3,25 nm, 3,5 nm, 3,6 nm, 3,7 nm, 3,75 nm, 3,8 nm, 3,9 nm, 4 nm, 4,1 nm, 4,2 nm, 4,25 nm, 4,3 nm, 4,4 nm, 4,5 nm, 4,6 nm, 4,7 nm, 4,75 nm, 4,8 nm, 4,85 nm, 4,9 nm, 4,95 nm o 5 nm y con un extremo superior seleccionado independientemente de 1 μ m, 950 nm, 900 nm, 850 nm, 800 nm, 750 nm, 700 nm, 650 nm, 600 nm, 550 nm, 500 nm, 450 nm, 400 nm, 350 nm, 300 nm, 250 nm, 200 nm, 175 nm, 150 nm, 125 nm, 100 nm, 90 nm, 80 nm, 70 nm, 60 nm, 50 nm, 45 nm, 40 nm, 35 nm, 30 nm, 28 nm, 25 nm, 22 nm, 20 nm, 19 nm, 18 nm, 17 nm, 16 nm o 15 nm. El tamaño de partícula puede ser de 1 nm a 1 μ m, de 2 nm a 500 nm, de 3 nm a 100 nm, de 3 nm a 50 nm o de 5 nm a 15 nm.

Compuesto metálico catalítico

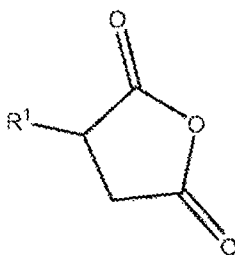
40 Las partículas metálicas catalíticas en la presente invención comprenden un compuesto metálico seleccionado de hierro, rutenio, osmio, cerio y mezclas de los mismos. Las partículas metálicas catalíticas forman una dispersión coloidal en la composición de aditivos y/o combustible marino o combustible marino. Es decir, el compuesto metálico no está presente principal o exclusivamente en disolución como en el caso del ferroceno. Las partículas metálicas catalíticas pueden comprender (o dicho de otra manera, el compuesto metálico puede ser) uno o más compuestos de hierro, compuestos de cerio y mezclas de los mismos. Aunque el anión en el compuesto no está generalmente limitado, 45 las partículas metálicas catalíticas pueden comprender (o dicho de otra manera, el compuesto metálico puede ser) un óxido. Las partículas metálicas catalíticas pueden comprender (o dicho de otra manera, el compuesto metálico puede ser) uno o más óxidos de hierro, óxido de cerio y mezclas de los mismos. Las partículas metálicas catalíticas pueden comprender (o dicho de otra manera, el compuesto metálico puede ser) un óxido de hierro tal como óxido de hierro (II), óxido de hierro (III) y/u óxido de hierro (II, III). Las partículas metálicas catalíticas pueden comprender (o dicho de 50 otra manera, el compuesto metálico puede ser) óxido de hierro (III) y/u óxido de hierro (II, III).

Estabilizador de ácido o anhídrido carboxílico sustituido con polialqueno

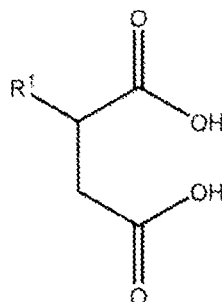
El componente aditivo (A) comprende un estabilizador de ácido o anhídrido carboxílico sustituido con polialqueno, el estabilizador puede ser coloidalmente dispersable o soluble en un combustible marino y/o fueloil marino como se describe en la presente memoria.

- 5 En una descripción alternativa, el estabilizador puede ser un compuesto orgánico, teniendo dicho compuesto orgánico una cadena de hidrocarbilo y al menos un (preferiblemente dos o más) grupo funcional ácido carboxílico o carboxilato en un extremo de la cadena de hidrocarbilo. Cuando están presentes dos o más grupos funcionales de ácido carboxílico o carboxilato, los grupos están separados preferiblemente entre sí por no más de tres o por no más de dos átomos de carbono dentro del compuesto orgánico soluble en aceite o dispersable en aceite.
- 10 El estabilizador de ácido o anhídrido carboxílico sustituido con polialqueno puede ser mono o policarboxílico, es preferiblemente mono, di o tricarboxílico y es más preferiblemente dicarboxílico. En algunas realizaciones, por lo tanto, el estabilizador de ácido o anhídrido carboxílico sustituido con polialqueno tiene una pluralidad de restos de ácido carboxílico o carboxilato. En algunos ejemplos no limitantes de los derivados mencionados anteriormente, cualquiera o todos los restos de ácido carboxílico presentes pueden ionizarse en la forma $-(COO-)_nM^{n+}$ donde M es un catión metálico cargado n-positivamente (tal como un catión metálico cargado uni, di o tripositivamente (es decir, donde n = 1, 2 o 3) o un catión de amonio cuaternario. En los casos donde el estabilizador de ácido o anhídrido carboxílico sustituido con polialqueno es di, tri o policarboxílico, los grupos ácido carboxílico o carboxilato están preferiblemente separados entre sí por no más de tres o por no más de dos átomos de carbono dentro del estabilizador de ácido o anhídrido carboxílico sustituido con polialqueno. Es decir, que cada resto de ácido carboxílico o carboxilato tiene al menos otro resto de ácido carboxílico o carboxilato separado de él por no más de tres o por no más de dos átomos de carbono dentro del estabilizador de ácido o anhídrido carboxílico sustituido con polialqueno. Por consiguiente, los restos de ácido carboxílico o carboxilato pueden formar eficazmente pares o grupos dentro de la molécula, cada par o grupo puede estar preferiblemente separado entre sí por no más de tres o por no más de dos átomos de carbono dentro del estabilizador de ácido o anhídrido carboxílico sustituido con polialqueno, o alternativamente por más átomos de carbono, tales como 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 o más de 10 átomos de carbono. Un anhídrido satisface automáticamente esta definición, sin embargo, puede estar presente más de un resto anhídrido y los grupos anhídrido pueden estar preferiblemente separados entre sí por no más de tres o por no más de dos átomos de carbono dentro del estabilizador de ácido o anhídrido carboxílico sustituido con polialqueno, o alternativamente por más átomos de carbono, tales como 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 o más de 10 átomos de carbono.
- 20
- 25
- 30 En algunas realizaciones preferidas donde una pluralidad de restos de ácido carboxílico o carboxilato está presente dentro del estabilizador de ácido o anhídrido carboxílico sustituido con polialqueno, todos los restos de ácido carboxílico o carboxilato son contiguos. Por contiguos, se entiende que la separación de restos de ácido carboxílico o carboxilato adyacentes entre sí es de no más de tres o de no más de dos átomos de carbono dentro del estabilizador de ácido o anhídrido carboxílico sustituido con polialqueno. Por consiguiente, puede describirse que una cadena continua de separación por no más de dos átomos de carbono dentro del estabilizador de ácido o anhídrido carboxílico sustituido con polialqueno conecta todos los restos de ácido carboxílico o carboxilato dentro del estabilizador de ácido o anhídrido carboxílico sustituido con polialqueno.
- 35

Los anhídridos ejemplares pueden representarse mediante las fórmulas generales:



40 y



donde R¹ representa un grupo polialqueno C₈ a C₁₀₀ ramificado o lineal.

En algunas realizaciones, el grupo polialqueno tiene de 8 a 400, tal como de 12 a 100, átomos de carbono. El resto polialqueno puede tener un peso molecular promedio en número de 200 a 10000, preferiblemente de 350 a 2000, preferiblemente de 500 a 1000. Algunos ejemplos del peso molecular promedio en número del resto polialqueno incluyen de 100 a 4000, de 200 a 2250, de 250 a 2000, de 500 a 1500, de 750 a 1250 o de 850 a 1100.

Los hidrocarburos o polímeros adecuados empleados en la formación de los anhídridos usados en la presente invención para generar los restos polialqueno incluyen homopolímeros, interpolímeros o hidrocarburos de peso molecular inferior. Una familia de dichos polímeros comprende polímeros de etileno y/o al menos una alfa-olefina C₃ a C₂₈ que tiene la fórmula H₂C=CHR¹ en donde R¹ es un radical alquilo de cadena lineal o ramificada que comprende de 1 a 26 átomos de carbono y en donde el polímero contiene insaturación carbono a carbono, preferiblemente un alto grado de insaturación etenilideno terminal. Preferiblemente, dichos polímeros comprenden interpolímeros de etileno y al menos una alfa-olefina de la fórmula anterior, en donde R¹ es alquilo de 1 a 18, más preferiblemente de 1 a 8, y más preferiblemente aún de 1 a 2, átomos de carbono. Por lo tanto, los monómeros y comonómeros de alfa-olefina útiles incluyen, por ejemplo, propileno, buteno-1, hexeno-1, octeno-1, 4-metilpenteno-1, deceno-1, dodeceno-1, trideceno-1, tetradeceno-1, pentadeceno-1, hexadeceno-1, heptadeceno-1, octadeceno-1, nonadeceno-1, y mezclas de los mismos (por ejemplo, mezclas de propileno y buteno-1). Ejemplos de dichos polímeros son homopolímeros de propileno, homopolímeros de buteno-1, copolímeros de etileno-propileno, copolímeros de etileno-buteno-1, y copolímeros de propileno-buteno, en donde el polímero contiene al menos alguna insaturación terminal y/o interna. Los polímeros preferidos son copolímeros insaturados de etileno y propileno y etileno y buteno-1. Los interpolímeros pueden contener una cantidad menor, por ejemplo 0,5 a 5 % en moles, de un comonómero de diolefina C₄ a C₁₈ no conjugada. Sin embargo, se prefiere que los polímeros comprendan sólo homopolímeros de alfa-olefina, interpolímeros de comonómeros de alfa-olefina e interpolímeros de comonómeros de etileno y alfa-olefina. El contenido molar de etileno de los polímeros empleados está preferiblemente en el intervalo de 0 % a 80 %, más preferiblemente de 0 % a 60 %. Cuando se emplean propileno y/o buteno-1 como comonómero(s) con etileno, el contenido de etileno de dichos copolímeros está lo más preferiblemente entre 15 y 50 %, aunque pueden estar presentes contenidos de etileno mayores o menores.

Estos polímeros pueden prepararse polimerizando un monómero de alfa-olefina, o mezclas de monómeros de alfa-olefina, o mezclas que comprenden etileno y al menos un monómero de alfa-olefina C₃ a C₂₈, en presencia de un sistema catalítico que comprende al menos un metaloceno (por ejemplo, un compuesto de ciclopentadienilo-metal de transición) y un compuesto de alumoxano. Usando este proceso, puede proporcionarse un polímero en donde el 95 % o más de las cadenas poliméricas poseen insaturación de tipo etenilideno terminal. El porcentaje de cadenas poliméricas que presentan insaturación etenilideno terminal puede determinarse mediante análisis espectroscópico FTIR, valoración o C¹³ RMN. Los interpolímeros de este último tipo pueden caracterizarse por la fórmula POLI-C(R¹)=CH₂ en donde R¹ es C₁ a C₂₆, preferiblemente C₁ a C₁₈, más preferiblemente C₁ a C₈, y lo más preferiblemente C₁ a C₂, alquilo (por ejemplo, metilo o etilo) y en donde POLI representa la cadena polimérica. La longitud de cadena del grupo alquilo R¹ variará dependiendo del (de los) comonómero(s) seleccionado(s) para su uso en la polimerización. Una cantidad menor de las cadenas poliméricas puede contener una insaturación etenilo terminal, es decir, vinilo, es decir, POLI-CH=CH₂, y una porción de los polímeros puede contener monoinsaturación interna, por ejemplo, POLI-CH=CH(R¹), en donde R¹ es como se definió anteriormente. Estos interpolímeros insaturados terminalmente pueden prepararse mediante química de metaloceno conocida y también pueden prepararse como se describe en las patentes de EE.UU. núms. 5,498,809; 5,663,130; 5,705,577; 5,814,715; 6,022,929 y 6,030,930.

Otra clase útil de polímeros es la de los polímeros preparados por polimerización catiónica de isobuteno y estireno. Los polímeros comunes de esta clase incluyen poliisobutenos obtenidos por polimerización de una corriente de refinería C₄ que tiene un contenido de buteno de 35 a 75 % en masa, y un contenido de isobuteno de 30 a 60 % en masa, en presencia de un catalizador ácido de Lewis, tal como tricloruro de aluminio o trifluoruro de boro. Una fuente preferida de monómero para fabricar poli-n-butenos son las corrientes de alimentación de petróleo tales como el refinado II. Estas materias primas se describen en la técnica, tal como en la patente de EE.UU. núm. 4,952,739. El poliisobutileno es una cadena principal más preferida porque está fácilmente disponible mediante polimerización catiónica a partir de corrientes de buteno (por ejemplo, usando catalizadores de AlCl₃ o BF₃). Dichos poliisobutenos contienen generalmente insaturación residual en cantidades de un doble enlace etilénico por cadena polimérica, situado a lo largo de la cadena. Una realización preferida utiliza poliisobutileno preparado a partir de una corriente de isobutileno puro o una corriente de refinado I para preparar polímeros de isobutileno reactivos con olefinas de vinilideno terminales. Preferiblemente, estos polímeros, denominados como poliisobutileno altamente reactivo (HR-PIB), tienen un contenido de vinilideno terminal de al menos el 65 %, por ejemplo, el 70 %, más preferiblemente al menos el 80 %, incluso más preferiblemente al menos el 85 %. La preparación de dichos polímeros se describe, por ejemplo, en la patente de EE.UU. núm. 4,152,499. El HR-PIB es conocido y el HR-PIB está disponible comercialmente bajo los nombres comerciales Glissopal™ (de BASF) y Ultravis™ (de BP-Amoco).

Los polímeros de poliisobutileno que pueden emplearse se basan generalmente en una cadena hidrocarbonada de 400 a 3000. Se conocen métodos para fabricar poliisobutileno. El poliisobutileno puede funcionalizarse mediante halogenación (por ejemplo, cloración), la reacción térmica de "eno", o mediante injerto de radicales libres usando un catalizador (por ejemplo peróxido), tal como se describe a continuación.

El hidrocarburo o la cadena principal polimérica se puede funcionalizar con restos productores de anhídrido carboxílico selectivamente en sitios de insaturación carbono a carbono en el polímero o cadenas hidrocarbonadas, o aleatoriamente a lo largo de cadenas usando cualquiera de los tres procedimientos mencionados anteriormente o combinaciones de los mismos, en cualquier secuencia.

5 Los procedimientos para hacer reaccionar hidrocarburos poliméricos con anhídridos carboxílicos insaturados y la preparación de derivados a partir de dichos compuestos se describen en las patentes de EE.UU. núms. 3,087,936; 3,172,892; 3,215,707; 3,231,587; 3,272,746; 3,275,554; 3,381,022; 3,442,808; 3,565,804; 3,912,764; 4,110,349; 4,234,435; 5,777,025; 5,891,953; así como los documentos EP 0 382 450 B1; CA-1.335.895 y GB-A-1.440.219. El polímero o hidrocarburo puede funcionalizarse, con restos de anhídrido de ácido carboxílico haciendo reaccionar el
10 polímero o hidrocarburo en condiciones que dan como resultado la adición de restos o agentes funcionales, es decir, anhídrido de ácido, sobre las cadenas poliméricas o hidrocarbonadas principalmente en sitios de insaturación carbono a carbono (también denominada insaturación etilénica u olefínica) usando el proceso de funcionalización asistida por halógeno (por ejemplo cloración) o la reacción "eno" térmica.

15 La funcionalización selectiva se puede lograr halogenando, por ejemplo, clorando o bromando, el polímero de α -olefina insaturada a 1 a 8, preferiblemente 3 a 7, % en masa de cloro o bromo, basado en el peso de polímero o hidrocarburo, pasando el cloro o bromo a través del polímero a una temperatura de 60 °C a 250 °C, preferiblemente 110 °C a 160 °C, por ejemplo, 120 °C a 140 °C, durante 0,5 a 10 horas, preferiblemente 1 a 7 horas. El polímero o hidrocarburo halogenado (en lo sucesivo cadena principal) se hace reaccionar con suficiente reactivo monoinsaturado capaz de
20 añadir el número requerido de restos funcionales a la cadena principal, por ejemplo, reactivo carboxílico monoinsaturado, a de 100 °C a 250 °C, normalmente de 180 °C a 235 °C, durante 0,5 a 10 horas, por ejemplo 3 a 8 horas, de manera que el producto obtenido contendrá el número deseado de moles del reactivo carboxílico monoinsaturado por mol de las cadenas principales halogenadas. Alternativamente, la cadena principal y el reactivo carboxílico monoinsaturado se mezclan y calientan mientras se añade cloro al material caliente.

25 Aunque la cloración normalmente ayuda a aumentar la reactividad de los polímeros olefínicos de partida con reactivo de funcionalización monoinsaturado, no es necesario con algunos de los polímeros o hidrocarburos contemplados para su uso en la presente invención, particularmente aquellos polímeros o hidrocarburos preferidos que poseen un alto contenido de enlaces terminales y reactividad. Preferiblemente, por lo tanto, la cadena principal y el reactivo de funcionalidad monoinsaturada, (reactivo carboxílico), se ponen en contacto a temperatura elevada para provocar que tenga lugar una reacción "eno" térmica inicial. Las reacciones eno son conocidas.

30 La cadena principal hidrocarbonada o polimérica puede funcionalizarse mediante unión aleatoria de restos funcionales a lo largo de las cadenas poliméricas mediante una variedad de métodos. Por ejemplo, el polímero, en disolución o en forma sólida, puede injertarse con el reactivo carboxílico monoinsaturado, como se describe anteriormente, en presencia de un iniciador de radicales libres. Cuando se realiza en disolución, el injerto tiene lugar a una temperatura elevada en el intervalo de 100 °C a 260 °C, preferiblemente 120 °C a 240 °C. Preferiblemente, el injerto iniciado por
35 radicales libres se lograría en una disolución de aceite lubricante mineral que contiene, por ejemplo, 1 a 50, preferiblemente 5 a 30 % en masa de polímero basado en la disolución de aceite total inicial.

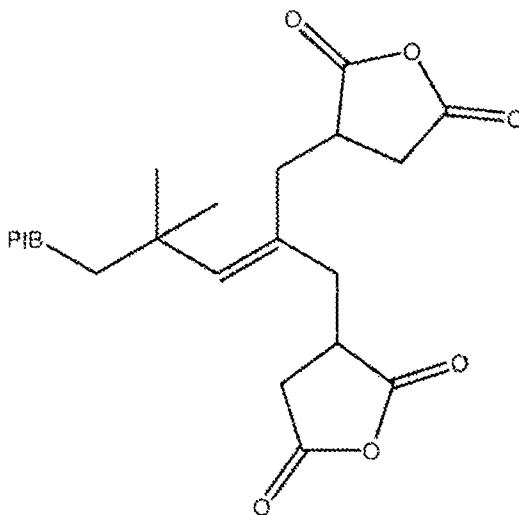
Los iniciadores de radicales libres que pueden usarse son peróxidos, hidroperóxidos y azocompuestos, preferiblemente aquellos que tienen un punto de ebullición mayor de 100 °C y se descomponen térmicamente dentro del intervalo de temperatura de injerto para proporcionar radicales libres. Son representativos de estos iniciadores de radicales libres el azobutironitrilo, peróxido 2,5-dimetilhex-3-en-2,5-bis-terc-butilo y peróxido de dicumeno. El iniciador, cuando se usa, está normalmente en una cantidad de entre 0,005 y 1 % en peso basado en el peso de la disolución de la mezcla de reacción. Normalmente, el material reactivo carboxílico monoinsaturado y el iniciador de radicales libres mencionados anteriormente se usan en un intervalo de relación en peso de 1,0:1 a 30:1, preferiblemente 3:1 a 6:1. El injerto se lleva a cabo preferiblemente en una atmósfera inerte, tal como bajo recubrimiento de nitrógeno. El polímero injertado resultante se caracteriza por tener restos de ácido carboxílico (o derivados) unidos aleatoriamente a lo largo de las cadenas poliméricas, entendiéndose que algunas de las cadenas poliméricas permanecen sin injertar. El injerto de radicales libres descrito anteriormente puede usarse para los otros polímeros e hidrocarburos usados en la presente invención.

Los reactivos monoinsaturados preferidos que se usan para funcionalizar la cadena principal comprenden material de ácido mono y dicarboxílico, es decir, material de ácido o derivado de ácido, que incluye (i) ácido dicarboxílico C_4 a C_{10} monoinsaturado en donde (a) los grupos carboxilo son vecinos (es decir, se localizan en átomos de carbono adyacentes) y (b) al menos uno, preferiblemente ambos, de los átomos de carbono adyacentes son parte de la monoinsaturación; (ii) derivados de (i) tales como anhídridos o mono o diésteres derivados de alcohol C_1 a C_5 de (i); (iii) ácido monocarboxílico C_3 a C_{10} monoinsaturado en donde el doble enlace carbono-carbono está conjugado con el grupo carboxi, es decir, de estructura $-C=C-CO-$; y (iv) derivados de (iii) tal como mono o diésteres derivados de alcohol C_1 a C_5 de (iii). También se pueden usar mezclas de materiales carboxílicos monoinsaturados (i) - (iv). Tras la reacción con la cadena principal, la monoinsaturación del reactivo carboxílico monoinsaturado se satura. Así, por ejemplo, el anhídrido maleico se convierte en anhídrido succínico sustituido en la cadena principal, y el ácido acrílico se convierte en ácido propiónico sustituido en la cadena principal. Ejemplos de tales reactivos carboxílicos monoinsaturados son ácido fumárico, ácido itacónico, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido cloromaleico, anhídrido cloromaleico, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico, ácido cinámico y ésteres de ácido de alquilo inferior

(por ejemplo, alquilo C₁ a C₄) de los anteriores, por ejemplo, maleato de metilo, fumarato de etilo y fumarato de metilo.

Para proporcionar la funcionalidad requerida, el reactivo carboxílico monoinsaturado, preferiblemente anhídrido maleico, se usará normalmente en una cantidad que varía de una cantidad equimolar a un exceso de 100, preferiblemente de 5 a 50, % en masa, basado en los moles de polímero o hidrocarburo. El exceso de reactivo carboxílico monoinsaturado sin reaccionar puede eliminarse del producto dispersante final, por ejemplo, mediante separación, normalmente al vacío, si se requiere.

Por consiguiente, estabilizadores particulares incluyen anhídrido poli(isobuteno)succínico (anhídrido PIB-succínico) y ácido poli(isobuteno)succínico (ácido PIB-succínico), más particularmente ácido poli(isobuteno)succínico (ácido PIB-succínico). Cuando está presente, el anhídrido poli(isobuteno)succínico y el ácido poli(isobuteno)succínico pueden tener cualquiera de las características del estabilizador mencionado anteriormente, que incluyen específicamente, sin limitación, un resto de poliisobutenilo que tiene de 8 a 400, tal como de 12 a 100, átomos de carbono y/o un resto de poliisobutenilo que tiene un peso molecular promedio en número de 200 a 10000, preferiblemente de 350 a 2000, preferiblemente de 500 a 1000. Algunos ejemplos del peso molecular promedio en número del resto poliisobutenilo incluyen de 100 a 4000, de 200 a 2250, de 250 a 2000, de 500 a 1500, de 750 a 1250 o de 850 a 1100. Como se puede observar en la fórmula ejemplar a continuación, el ácido PIB-succínico puede bismalearse, en donde más de un resto derivado de ácido o anhídrido succínico está presente (principalmente, dos están presentes) en el estabilizador de ácido o anhídrido carboxílico sustituido con polialqueno y los más de un resto derivado de ácido o anhídrido succínico pueden estar separados entre sí por no más de tres o por no más de dos átomos de carbono dentro del estabilizador de ácido o anhídrido carboxílico sustituido con polialqueno, o alternativamente por más átomos de carbono, tales como 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 o más de 10 átomos de carbono. Por consiguiente, pueden ser solo una sustitución de polialqueno, como también se representa en la fórmula ejemplar a continuación.



El anhídrido poli(isobuteno)succínico (anhídrido PIB-succínico) y el ácido poli(isobuteno)succínico (ácido PIB-succínico) se pueden usar particularmente en combinación con partículas metálicas catalíticas que comprenden (o dicho de otra manera, el compuesto metálico puede ser) óxido de hierro, óxido de cerio y mezclas de los mismos, tales como partículas metálicas catalíticas que comprenden (o dicho de otra manera, el compuesto metálico puede ser) un óxido de hierro tal como óxido de hierro (II), óxido de hierro (III) y/u óxido de hierro (II,III) o tales como partículas metálicas catalíticas que comprenden (o dicho de otra manera, el compuesto metálico puede ser) óxido de hierro (III) y/u óxido de hierro (II,III).

El estabilizante también puede ser un ácido graso, de los cuales los ejemplos incluyen ácido cáprico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido araquídico, ácido behénico, ácido lignocérico, ácido caproleico, ácido lauroleico, ácido miristoleico, ácido palmitoleico, ácido oleico, ácido elaídico, ácido vaccénico, ácido gadoleico, ácido erúcico, ácido brasídico, ácido nervónico, ácido linoleico, ácido dienoico, ácido α -linolénico, ácido α -linolénico, ácido columbínico, ácido estearidónico, ácido de mead, ácido dihomo- γ -linolénico, ácido araquidónico, ácido eicosapentaenoico, ácido docosapentaenoico, ácido docosahexaenoico y mezclas de los mismos. En algunas realizaciones, el ácido graso o mezcla de los mismos puede comprender uno o más ácidos grasos poliinsaturados (dos o más dobles enlaces C=C), monoinsaturados o saturados y puede comprender principalmente ácidos monoinsaturados o saturados tales como ácido cáprico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido araquídico, ácido behénico, ácido lignocérico, ácido caproleico, ácido lauroleico, ácido miristoleico, ácido palmitoleico, ácido oleico, ácido elaídico, ácido vaccénico, ácido gadoleico, ácido erúcico, ácido brasídico, ácido nervónico y mezclas y derivados de los mismos, además de los correspondientes di, tri y poliácidos que serían mono, di o tricarbónicos y, por consiguiente, pueden tener cualquiera de las características correspondientes descritas anteriormente. El ácido graso puede tener al menos 10, al menos 12, al menos 14 o al menos 16 átomos de carbono y como máximo 30, como máximo 28, como máximo 26 o como máximo 24 átomos de carbono. Los intervalos

ejemplares para el número de átomos de carbono en el ácido graso incluyen aquellos con un límite inferior seleccionado de 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22, 24, 26, 28 o 30 átomos de carbono y un límite superior seleccionado de 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22, 24, 26, 28 o 30 átomos de carbono, tal como de 10 a 30 átomos de carbono, de 12 a 28 átomos de carbono, de 14 a 26 átomos de carbono, o de 16 a 24 átomos de carbono. El estabilizante puede ser un producto natural de ácido graso, tal como uno disponible comercialmente, que se esperaría que comprendiese una mezcla de una pluralidad, normalmente varios, de los ácidos grasos enumerados anteriormente.

Detergente de metal alcalinotérreo (B)

Un detergente metálico es un aditivo basado en los llamados "jabones" metálicos, es decir, sales metálicas de compuestos orgánicos ácidos, a veces denominados como tensioactivos. Los detergentes que pueden usarse en combustibles incluyen salicilatos neutros y sobrebasificados solubles en aceite y sulfonatos de un metal, particularmente los metales alcalinos o alcalinotérreos, por ejemplo, sodio, potasio, litio, calcio y magnesio, cualquiera de los cuales puede estar presente en detergentes usados en la composición de combustible marino o aceite de calefacción según cualquier aspecto de la presente invención con o sin otros metales alcalinos o alcalinotérreos. Para la presente invención, el detergente metálico comprende calcio y/o estroncio. Sin desear quedar ligado a teoría alguna, se cree que el calcio y el estroncio pueden ser sinérgicos con el metal presente en el componente aditivo (A) debido a efectos electrónicos, con referencia a átomos en un estado no excitado, siendo el calcio y el estroncio similares entre sí en que el orbital electrónico desocupado más bajo es un orbital d. El orbital desocupado más bajo correspondiente en berilio y magnesio es un orbital p, y para bario y radio el orbital desocupado más bajo correspondiente es un orbital f. En el caso particular del calcio y el hierro, el orbital desocupado más alto para el calcio es el mismo que el orbital ocupado más alto en el hierro. El detergente de metal alcalinotérreo (B) puede comprender calcio (o, dicho de otra manera, el metal alcalinotérreo puede ser calcio).

Se pueden usar combinaciones de detergentes, ya sean sobrebasificadas o neutras o ambas. Generalmente comprenden una cabeza polar con una cola hidrófoba larga. Los detergentes metálicos sobrebasificados, que normalmente comprenden un núcleo básico (por ejemplo, carbonato metálico) estabilizado por una cubierta de tensioactivo, que frecuentemente forman micelas, se pueden proporcionar incluyendo grandes cantidades de base metálica haciendo reaccionar un exceso de una base metálica, tal como un óxido o hidróxido, con un gas ácido tal como dióxido de carbono. El grado en que la base metálica ha reaccionado con el gas ácido se describe como el grado de carbonatación, determinado como un porcentaje: la masa de base metálica en exceso que ha reaccionado dividida por la suma de la masa de base metálica en exceso que ha reaccionado y la masa de base metálica en exceso que no ha reaccionado. En el caso del hidróxido de calcio, por ejemplo, la masa (o moles) de calcio presente como $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dividido por la suma de la masa (o moles) de calcio como $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y la masa (o moles) de calcio como CaCO_3 . El detergente metálico puede tener, por consiguiente, un grado de carbonatación de 50 % a 95 %, normalmente de 60 % a 90 %, también normalmente de 65 % a 90 % o de 65 % a 85 % y además normalmente de 70 % a 80 %. El detergente metálico puede tener un grado de carbonatación del 85 % o mayor, tal como al menos el 86 %, al menos el 87 %, al menos el 90 %, al menos el 91 % o al menos el 92 %. El grado de carbonatación es normalmente como máximo del 100 %, y puede ser como máximo del 99 %. La siguiente fórmula general se puede usar para determinar el grado de carbonatación (DOC):

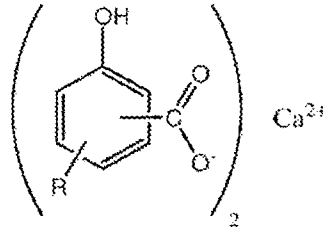
$$\text{DOC (\% en moles)} = \frac{(\text{Metal como carbonato})}{[(\text{Metal como carbonato}) + (\text{Metal como base fuerte})]} \times 10^2$$

El detergente metálico puede ser una dispersión coloidal de partículas de detergente en la presente invención, en cuyo caso las partículas metálicas catalíticas forman una primera dispersión coloidal y las partículas de detergente metálico forman una segunda dispersión coloidal. Dentro de la dispersión coloidal, las partículas de detergente metálico tienen normalmente un tamaño de partícula de al menos 1 nm, tal como en un intervalo con un extremo inferior seleccionado independientemente de 1 nm, 1,25 nm, 1,5 nm, 1,75 nm, 2 nm, 2,25 nm, 2,5 nm, 2,75 nm, 3 nm, 3,25 nm, 3,5 nm, 3,6 nm, 3,7 nm, 3,75 nm, 3,8 nm, 3,9 nm, 4 nm, 4,1 nm, 4,2 nm, 4,25 nm, 4,3 nm, 4,4 nm, 4,5 nm, 4,6 nm, 4,7 nm, 4,75 nm, 4,8 nm, 4,85 nm, 4,9 nm, 4,95 nm o 5 nm y con un extremo superior seleccionado independientemente de 1 µm, 950 nm, 900 nm, 850 nm, 800 nm, 750 nm, 700 nm, 650 nm, 600 nm, 550 nm, 500 nm, 450 nm, 400 nm, 350 nm, 300 nm, 250 nm, 200 nm, 175 nm, 150 nm, 125 nm, 100 nm, 90 nm, 80 nm, 70 nm, 60 nm, 50 nm, 45 nm, 40 nm, 35 nm, 30 nm, 28 nm, 25 nm, 22 nm, 20 nm, 19 nm, 18 nm, 17 nm, 16 nm o 15 nm. El tamaño de partícula puede ser de 1 nm a 1 µm, de 2 nm a 500 nm, de 3 nm a 100 nm, de 3 nm a 50 nm o de 5 nm a 15 nm.

En la presente invención, los detergentes metálicos (B) pueden ser detergentes de hidroxibenzoato sustituido con hidrocarbilo metálico, más preferiblemente salicilato sustituido con hidrocarbilo. El metal puede incluir un metal alcalino (por ejemplo, Li, Na, K) y/o un metal alcalinotérreo (por ejemplo, Mg, Ca) pero comprende calcio y/o estroncio y preferiblemente comprende calcio. En algunas realizaciones, el contenido de metal del detergente, que puede medirse como contenido de metal alcalino y/o metal alcalinotérreo, o el contenido de metal específico (por ejemplo, contenido de litio, contenido de sodio, contenido de potasio, contenido de magnesio, contenido de calcio y/o contenido de estroncio) del detergente, puede ser del 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13 o 14 % en peso al 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 o 15 % en peso, tal como del 2 % en peso al 15 % en peso, del 5 % en peso al 12 % en peso, del 6 % en peso al 10 % en peso o del 7 % en peso al 9 % en peso. El contenido de metal, estroncio y/o calcio del detergente puede ser de aproximadamente 8 % en peso. En algunos ejemplos, el contenido de calcio del detergente metálico (B)

es de 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13 o 14 % a 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 o 15 % en peso, tal como de 2 % en peso a 15 % en peso, de 5 % en peso a 12 % en peso, de 6 % en peso a 10 % en peso o de, 7 % en peso a 9 % en peso, o aproximadamente 8 % en peso.

5 Como ejemplos de hidrocarbilo, se pueden mencionar alquilo y alqueniilo. Un hidroxibenzoato sustituido con hidrocarbilo metálico preferido es un salicilato sustituido con alquilo de calcio y tiene la estructura mostrada:



en donde R es un grupo alquilo lineal. Puede haber más de un grupo R unido al anillo de benceno. El grupo COO⁻ puede estar en posición orto, meta o para con respecto al grupo hidroxilo; se prefiere la posición orto. El grupo R puede estar en posición orto, meta o para con respecto al grupo hidroxilo.

10 Los ácidos salicílicos se preparan normalmente por carboxilación, por el proceso de Kolbe-Schmitt, de fenóxidos, y en ese caso se obtendrán generalmente (normalmente en un diluyente) en mezcla con fenol no carboxilado. Los ácidos salicílicos pueden ser no sulfurados o sulfurados, y pueden estar modificados químicamente y/o contener sustituyentes adicionales. Los procesos para sulfurar un ácido alquilsalicílico son bien conocidos por los expertos en la técnica, y se describen, por ejemplo, en el documento US 2007/0027057.

15 Los grupos alquilo, tales como R en la estructura anterior, pueden contener de 8 a 100, ventajosamente de 8 a 24, tal como de 14 a 20 o de 14 a 18, átomos de carbono.

20 Los sulfonatos de la invención pueden prepararse a partir de ácidos sulfónicos que se obtienen normalmente por sulfonación de hidrocarburos aromáticos sustituidos con alquilo tales como los obtenidos a partir del fraccionamiento del petróleo o por alquilación de hidrocarburos aromáticos. Los ejemplos incluyen los obtenidos alquilando benceno, tolueno, xileno, naftaleno, difenilo o sus derivados de halógeno tales como clorobenceno, clorotolueno y cloronaftaleno. La alquilación puede llevarse a cabo en presencia de un catalizador con agentes alquilantes que tienen de 3 a más de 70 átomos de carbono. Los sulfonatos de alcarilo contienen normalmente de 9 a 80 o más átomos de carbono, preferiblemente de 16 a 60 átomos de carbono por resto aromático sustituido con alquilo. Los sulfonatos o ácidos alcarilsulfónicos solubles en aceite pueden neutralizarse con óxidos, hidróxidos, alcóxidos, carbonatos, carboxilato, sulfuros, hidrosulfuros, nitratos, boratos y éteres del metal. La cantidad de compuesto metálico se elige teniendo en cuenta el TBN deseado del producto final, pero normalmente varía de 100 a 220 % en masa (preferiblemente al menos 125 % en masa) de la estequiométricamente requerida.

30 El término "sobrebasificado" se usa generalmente para describir detergentes metálicos en donde la relación del número de equivalentes del resto metálico al número de equivalentes del resto ácido es mayor que uno. El término "de basificación baja" se usa para describir detergentes metálicos en donde la relación equivalente de resto metálico a resto ácido es mayor que 1, y hasta aproximadamente 2.

35 Por una "sal de calcio sobrebasificada de tensioactivos" se entiende un detergente sobrebasificado en donde los cationes metálicos de la sal metálica insoluble en aceite son esencialmente cationes de calcio. Pequeñas cantidades de otros cationes pueden estar presentes en la sal metálica insoluble en aceite, pero normalmente al menos 80, más normalmente al menos 90, por ejemplo al menos 95 % en moles de los cationes en la sal metálica insoluble en aceite, son iones calcio. Cationes distintos del calcio pueden derivarse, por ejemplo, del uso en la fabricación del detergente sobrebasificado de una sal tensioactiva en donde el catión es un metal distinto del calcio. Preferiblemente, la sal metálica del tensioactivo es también calcio.

40 Los detergentes metálicos sobrebasificados carbonatados comprenden normalmente nanopartículas amorfas. Adicionalmente, la técnica describe materiales nanoparticulados que comprenden carbonato en las formas cristalinas de calcita y vaterita.

45 La basicidad de los detergentes puede expresarse como un número de base total (TBN), a veces denominado número de base (BN). Un número de base total es la cantidad de ácido necesaria para neutralizar toda la basicidad del material sobrebasificado. El TBN puede medirse usando la norma ASTM D2896 o un procedimiento equivalente. El detergente puede tener un TBN bajo (es decir, un TBN de menos de 50), un TBN medio (es decir, un TBN de 50 a 150) o un TBN alto (es decir, un TBN de más de 150, tal como 150-500). La basicidad también puede expresarse como índice de basicidad (BI), que es la relación molar de base total a jabón total en el detergente sobrebasificado y puede, en el contexto de la presente invención, estar en un intervalo de 0,1, 0,5, 1, 1,5, 2, 2,5, 3, 3,5, 4, 4,5, 5, 5,5, 6, 6,5, 7, 7,5, 8, 8,5, 9 o 9,5 a 0,5, 1, 1,5, 2, 2,5, 3, 3,5, 4, 4,5, 5, 5,5, 6, 6,5, 7, 7,5, 8, 8,5, 9, 9,5 o 10, tal como de 0,1 a 10, de 0,5 a 9, de 1 a 8,5, de 1,5 a 7, de 2 a 5 o de 2,5 a 3,5. El índice de basicidad del detergente puede

ser de aproximadamente 3.

Combinación de aditivos

5 El fueloil marino de la invención comprende una combinación de aditivos que puede consistir (o consistir esencialmente en) aditivos (A) y (B). Por consiguiente, aunque las velocidades de tratamiento de la combinación de aditivos a la que se hace referencia en la presente memoria contemplan la velocidad de tratamiento para el fueloil marino de los ingredientes activos (A) y (B) en el mismo, debe entenderse que la combinación de aditivos puede introducirse en un fueloil marino en combinación con, o simultáneamente a, disolventes, diluyentes u otros aditivos tales como detergentes, dispersantes, estabilizadores, desemulsionantes, agentes preventivos de emulsión, inhibidores de corrosión, mejoradores del flujo en frío tales como reductores del punto de escurrimiento y modificadores de CFPP, 10 modificadores de viscosidad, mejoradores de lubricidad o mejoradores de combustión. Otros aditivos tales como los enumerados anteriormente pueden añadirse o mezclarse adicional o alternativamente con el fueloil marino por separado a la combinación de aditivos a la que se hace referencia en la invención, por ejemplo simultáneamente, antes o después de la combinación de aditivos de (A) y (B).

15 La combinación de (A) y (B) puede usarse en principio en cualquier relación adecuada para la aplicación deseada. A modo de ejemplos no limitantes, la relación puede ser una relación en masa, basada en la masa de metal catalítico (tal como, entre los otros enumerados anteriormente, hierro y cerio) a metal alcalinotérreo (calcio y estroncio) y puede estar en un intervalo de 1000:1 a 1:1000, de 100:1 a 1:100, de 10:1 a 1:10, de 5:1 a 1:5, de 3:1 a 1:3, de 2:1 a 1:2, o de 1:1 a 1:2 (o de menos de 1:1 a 1:2), tal como de 1:1,1 a 1:2, de 1:1,4 a 1:1,6 o aproximadamente 1:1,5. La relación puede ser alternativamente una relación molar de metal catalítico (tal como, entre los otros enumerados anteriormente, 20 hierro y cerio) a metal alcalinotérreo (calcio y estroncio) y puede estar en un intervalo de 1000:1 a 1:1000, de 100:1 a 1:100, de 10:1 a 1:15, de 5:1 a 1:10, de 3:1 a 1:5, de 2:1 a 1:4, de 1:1 a 1:3 (o de menos de 1:1 a 1:3), de 1:1,5 a 1:2,5 o de 1:1,8 a 1:2,2 o aproximadamente 1:2.

Fluido de transporte

25 Las composiciones de aditivos según la presente invención incluyen normalmente además un fluido de transporte miscible con fueloil marino. Ejemplos de dichos fluidos de transporte adecuados incluyen aceite de calefacción, fueloil marino (se proporciona más detalle de cada uno en la sección siguiente), aceites minerales y disolventes hidrocarbonado. Los disolventes hidrocarbonados adecuados para el coloide incluyen disolventes aromáticos tales como los disolventes aromáticos mixtos comerciales Solvesso y Shellsol, y disolventes alifáticos tales como isoalcanos, que incluyen Isopar L. Se pueden usar otros disolventes adecuados conocidos en la técnica de aditivos, 30 tales como Norpar (pentanos), Exxsol (fluidos hidrocarbonados desaromatizados), Nappar (nafténicos), Varsol (fluidos hidrocarbonado no desaromatizados), xilenos y HAN 8080 (disolvente aromático).

Fueloil marinos

35 Los aditivos de la presente invención tienen una aplicación en un combustible marino o un aceite de calefacción. Por consiguiente, la presente invención contempla combustibles marinos y aceites de calefacción que comprenden un aditivo según el primer aspecto de la invención.

Los fueloil marinos de la invención pueden definirse según la especificación de combustible marino para productos de petróleo de las normas ISO 8217:2017, ISO 8217:2012, ISO 8217:2010 y/o ISO 8217:2005. Se entenderá que otras ediciones de la norma ISO 8217, especificaciones regionales y/o especificaciones del proveedor/operador pueden cumplirse adicional o alternativamente por los combustibles marinos según la presente invención.

40 En algunas realizaciones, los aceites pueden tener un contenido de azufre reducido, tal como un contenido de azufre no mayor que 0,5, por ejemplo, menor que 0,5, no mayor que 0,4, menor que 0,4, no mayor que 0,3, menor que 0,3, no mayor que 0,2, menor que 0,2, no mayor que 0,1 o menor que 0,1 % en masa de átomos de azufre. En algunas realizaciones preferidas, el contenido de azufre del fueloil marino puede ser menor que 0,5 o incluso menor que 0,1 % en masa de átomos de azufre. En otras realizaciones, el contenido de azufre de los aceites puede ser de hasta, o por 45 debajo de: 5 % en masa de átomos de azufre, 4 % en masa de átomos de azufre, 3 % en masa de átomos de azufre, 2 % en masa de átomos de azufre, 1,5 % en masa de átomos de azufre, 1 % en masa de átomos de azufre, 0,75 % en masa de átomos de azufre o 0,5 % en masa de átomos de azufre.

Por ejemplo, todo o parte del fueloil marino o aceite de calefacción de la invención puede producirse a partir de crudo por medio de destilación fraccionada.

50 En el fueloil marino o aceite de calefacción de la invención, los aditivos (A) y (B) pueden usarse como o con uno o más de detergentes, dispersantes, estabilizadores, desemulsionantes, agentes preventivos de emulsión, inhibidores de la corrosión, mejoradores del flujo en frío tales como reductores del punto de escurrimiento y modificadores de CFPP, modificadores de la viscosidad, mejoradores de la lubricidad o mejoradores de la combustión. Dicho de otra manera, la combinación de aditivos que consiste en (A) y (B) puede usarse junto con uno o más aditivos adicionales tales como 55 detergentes, dispersantes, estabilizadores, desemulsionantes, agentes preventivos de emulsión, inhibidores de corrosión, mejoradores de flujo en frío tales como reductores del punto de escurrimiento y modificadores de CFPP, modificadores de viscosidad, mejoradores de lubricidad o mejoradores de combustión.

En (B), el (o cada) detergente puede tener un TBN en un intervalo con un límite inferior de 0, 50, 100 o 150 y un límite superior de 300, 350, 400, 450 o 500.

La combinación de (A) y (B) puede usarse en principio en combustibles marinos o aceites de calefacción en cualquier relación adecuada para la aplicación deseada. A modo de ejemplos no limitantes, la relación puede ser una relación en masa, basada en la masa de metal catalítico (tal como, entre los otros enumerados anteriormente, hierro y cerio) a metal alcalinotérreo (calcio y estroncio) y puede estar en un intervalo de 1000:1 a 1:1000, de 100:1 a 1:100, de 10:1 a 1:10, de 5:1 a 1:5, de 3:1 a 1:3, de 2:1 a 1:2, o de 1:1 a 1:2 (o de menos de 1:1 a 1:2), tal como de 1:1,1 a 1:2, de 1:1,4 a 1:1,6 o aproximadamente 1:1,5. La relación puede ser alternativamente una relación molar de metal catalítico (tal como, entre los otros enumerados anteriormente, hierro y cerio) a metal alcalinotérreo (calcio y estroncio) y puede estar en un intervalo de 1000:1 a 1:1000, de 100:1 a 1:100, de 10:1 a 1:15, de 5:1 a 1:10, de 3:1 a 1:5, de 2:1 a 1:4, de 1:1 a 1:3 (o de menos de 1:1 a 1:3), de 1:1,5 a 1:2,5 o de 1:1,8 a 1:2,2 o aproximadamente 1:2. Las cantidades enumeradas pueden ser inclusivas o exclusivas de cualquier metal presente en el combustible antes de incluir el aditivo (tal como cualquier metal en el combustible base) y/o cualquier metal añadido al combustible a través de otra fuente.

La tasa de tratamiento de la composición de aditivos de la presente invención en un combustible marino, fueloil marino o aceite de calefacción puede ser, en peso de metal, de 1 ppm a 1000 ppm, tal como 5 ppm a 500 ppm, 10 ppm a 100 ppm, 25 ppm a 70 ppm o 40 ppm a 60 ppm.

Cuando está presente hierro, la tasa de tratamiento de la composición de aditivos de la presente invención (o la dispersión coloidal de partículas metálicas catalíticas) en un combustible marino, fueloil marino o aceite de calefacción, en peso de hierro, puede ser de 1 ppm a 1000 ppm, tal como 2 ppm a 500 ppm, 5 ppm a 200 ppm, 10 ppm a 100 ppm, 12 ppm a 50 ppm o 15 ppm a 30 ppm.

Cuando está presente calcio, la tasa de tratamiento de la composición de aditivos de la presente invención (o el detergente de metal alcalinotérreo) en un combustible marino, fueloil marino o aceite de calefacción, en peso de calcio, puede ser de 1 ppm a 1000 ppm, tal como 2 ppm a 500 ppm, 5 ppm a 200 ppm, 10 ppm a 100 ppm, 15 ppm a 60 ppm o 20 ppm a 40 ppm.

Métodos y usos

La presente invención también contempla métodos para mejorar la economía de combustible, las características de combustión y/o el rendimiento de emisiones de un combustible marino y/o aceite de calefacción que comprenden la etapa de combinar el combustible marino y/o aceite de calefacción con una composición de aditivos según el primer aspecto de la invención.

La presente invención también contempla métodos para producir un combustible marino y/o aceite de calefacción que comprenden la etapa de combinar un fueloil marino, un fueloil pesado, un combustible destilado marino y/o un fueloil residual con una composición de aditivos según el primer aspecto de la invención.

Además, la presente invención contempla usos de una composición de aditivos según el primer aspecto de la invención para mejorar la economía de combustible, las características de combustión y/o el rendimiento de emisiones de un combustible marino y/o un aceite de calefacción, o para añadir un combustible marino y/o un aceite de calefacción. Las composiciones de aditivos según el primer aspecto de la invención se pueden usar para tratar diésel u otros combustibles hidrocarbonados.

Por ejemplo, los aditivos de la presente invención pueden reducir el consumo de combustible de un motor que quema combustible marino (que incluyen fueloil pesado y fueloil muy bajo en azufre) y/o aceite de calefacción en una cantidad de más del 0,2 %, o en un intervalo del 0,2 %, más del 0,2 %, 0,3 %, más del 0,3 %, 0,4 %, más del 0,4 %, 0,5 %, más del 0,5 %, 0,6 %, más del 0,6 %, 0,7 %, más del 0,7 %, 0,8 %, más del 0,8 %, 0,9 %, más del 0,9 %, 1 % o más del 1 %, al 5 %, menos del 5 %, 4 %, menos del 4 %, 3 %, menos del 3 %, 2 %, menos del 2 %, 1,5 %, menos del 1,5 %, 1,4 %, menos del 1,4 %, 1,3 %, menos del 1,3 %, 1,2 %, menos del 1,2 %, 1,1 % o menos del 1,1 %, tal como del 0,2 % al 2 %, más del 0,3 % al 1,5 %, 0,5 % al 1,5 % o del 0,8 % al 1,4 %.

A modo de ejemplo adicional, los aditivos de la presente invención pueden reducir las emisiones totales de hidrocarburos de un motor que quema combustible marino (que incluyen fueloil pesado y fueloil con muy bajo contenido de azufre) y/o aceite de calefacción en una cantidad de más del 3,6 % o en un intervalo de más del 3,6 %, 3,7 %, más del 3,7 %, 4 %, más del 4 %, 5 %, más del 5 %, 6 %, más del 6 %, 7 %, más del 7 %, 8 % o más del 8 %, al 20 %, menos del 20 %, 17 %, menos del 17 %, 15 %, menos del 15 %, 14 %, menos del 14 %, 13 %, menos del 13 %, 12 %, menos del 12 %, 11 %, menos del 11 %, menos del 11 %, 10 %, menos del 10 %, 9 % o menos del 9 %, tal como de más del 3,6 % al 20 %, 3,7 % al 18 %, 5 % al 15 %, 7 % al 12 % u 8 % al 10 %.

A modo de ejemplo adicional, los aditivos de la presente invención pueden reducir las emisiones de monóxido de nitrógeno de un motor que quema combustible marino (que incluyen fueloil pesado y fueloil con muy bajo contenido de azufre) y/o aceite de calefacción en una cantidad de más del 1,7 % o en un intervalo de más del 1,7 %, 2 %, más del 2 %, 3 %, más del 3 %, 4 %, más del 4 %, 5 %, más del 5 %, 6 %, más del 6 %, 6,5 % o más del 6,5 %, al 20 %, menos del 20 %, 17 %, menos del 17 %, 15 %, menos del 15 %, 14 %, menos del 14 %, menos del 14 %, 13 %, menos

del 13 %, 12 %, menos del 12 %, 11 %, menos del 11 %, 10 %, menos del 10 %, 9 %, menos del 9 %, 8 %, menos del 8 %, 7 % o menos del 7 % tal como de más del 1,7 % al 20 %, 2 % al 15 %, 4 % al 12 %, 5 % al 10 % o 6 % al 8 %.

5 A modo de ejemplo adicional, los aditivos de la presente invención pueden reducir las emisiones de monóxido de carbono de un motor que quema combustible marino (que incluyen fueloil pesado y fueloil muy bajo en azufre) y/o
aceite de calefacción en una cantidad de más del 0,4 % o en un intervalo de más de 0,4 %, 0,5 %, más de 0,5 %, 1 %,
10 más de 1 %, 1,5 %, más de 1,5 %, 2 %, más de 2 %, 2,5 %, más de 2,5 %, 3 %, más de 3 %, 3,5 %, más de 3,5 %, 4 %, más de 4 %, 4,5 %, más de 4,5 %, 5 %, más de 5 %, 5,5 %, más de 5,5 %, 6 %, más de 6 % a 20 %, menos de
20 %, 17 %, menos de 17 %, 15 %, menos de 15 %, 14 %, menos de 14 %, 13 %, menos de 13 %, 12 %, menos de
12 %, 11 %, menos de 11 %, 10 %, menos de 10 %, 9 %, menos de 9 %, 8 %, menos de 8 %, 7 %, menos de 7 %, 6 %, menos de 6 %, 5 %, menos de 5 %, 4 %, menos de 4 %, 3,5 % o menos de 3,5 %, tal como de más de 0,4 % a
20 %, 2 % a 15 %, 2,5 % a 10 %, o 3 % a 9 %, y tal como de 1 % a 4 % (principalmente para un fueloil pesado) o de
6 % a 9 % (principalmente para un fueloil muy bajo en azufre).

15 A modo de ejemplo adicional, los aditivos de la presente invención pueden reducir las emisiones de dióxido de carbono de un motor que quema combustible marino (que incluyen fueloil pesado y fueloil con muy bajo contenido de azufre)
y/o aceite de calefacción en una cantidad de más del 0 % o en un intervalo de más del 0 %, 0,1 %, más del 0,1 %, 0,2 %, más del 0,2 %, 0,3 %, más del 0,3 %, 0,4 %, más del 0,4 %, 0,5 %, más del 0,5 %, 0,6 %, más del 0,6 %, 0,7 %, más del 0,7 %, 0,8 %, más del 0,8 %, 0,9 %, más del 0,9 %, 1 % o más del 1 %, al 5 %, menos del 5 %, 4 %, menos
20 del 4 %, 3 %, menos del 3 %, 2 %, menos del 2 %, 1,8 %, menos del 1,8 %, 1,6 %, menos del 1,6 %, 1,4 %, o menos del 1,4 %, tal como de más del 0 % al 5 %, 0,5 % al 3 %, 0,7 % al 1,5 %, o 0,9 % al 1,4 %, y tal como de 0,4 % a 1,5 %
o de 1 a 1,3 % (principalmente para un fueloil pesado) y de 0,1 % a 1,5 % o de 0,8 % a 1,4 % (principalmente para un fueloil muy pobre en azufre).

25 A modo de ejemplo adicional, los aditivos de la presente invención pueden reducir las emisiones del número de humo de combustible (norma SFOC ISO 3046-1) de un motor que quema combustible marino (que incluyen fueloil pesado y fueloil con muy bajo contenido de azufre) y/o aceite de calefacción en una cantidad de más del 3,6 % o en un intervalo
de más del 3,6 %, 4 %, más del 4 %, 5 %, más del 5 %, 6 %, más del 6 %, 7 %, más del 7 %, 8 %, más del 8 %, 9 %, más del 9 %, 10 %, más del 10 %, 11 %, más del 11 %, 12 %, más del 12 %, 13 %, más del 13 %, 14 %, más del 14 %, 15 %, más del 15 %, 16 %, más del 16 %, 17 % o más del 17 %, al 50 %, menos del 50 %, 40 %, menos del
30 40 %, 30 %, menos del 30 %, 25 %, menos del 25 %, 22 %, menos del 22 %, 20 %, menos del 20 %, 19 %, menos del 19 %, 18 % o menos del 18 %, tal como de más del 3,6 % al 50 %, 4 % al 20 %, 10 % al 20 %, 11 % a 20 %, 13 % a 20 %, 11 % a 18 % o 13 % a 18 %, y tal como de 4 % a 15 % o de 4 a 12 % (principalmente para un fueloil pesado)
y de 13 % a 20 % o de 13 % a 18 % (principalmente para un fueloil muy pobre en azufre).

Ejemplos

Los siguientes ejemplos no restrictivos ilustran la invención.

Breve descripción de las figuras

35 Figura 1: En la figura 1 se muestra un esquema de un sistema de combustible para dosificar el(los) aditivo(s) en combustible de un motor de prueba de 4 tiempos y 6 cilindros Caterpillar MaK 6M20, con inyección de boquilla de línea de bomba.

40 Figura 2: Se muestra en la figura 2 un gráfico de Análisis Termogravimétrico (TGA) que muestra la pérdida de peso de un fueloil con muy bajo contenido de azufre (VLSFO, combustible con S al 0,5 %) como una función del aumento de temperatura. Las composiciones probadas comprenden: (Combustible Base 1) VLSFO no tratado; (Composición Inventiva 1) VLSFO que incluye una composición de aditivos de la invención donde el metal (a)(i) comprende hierro; y (Composición Inventiva 2) VLSFO que incluye una composición de aditivos de la invención donde el metal (a)(i) comprende cerio.

Información del motor marino

45 Se usó un motor de prueba de 4 tiempos y 6 cilindros Caterpillar MaK 6M20, con inyección de boquilla de línea de bomba para los ejemplos que siguen. El motor tenía la especificación proporcionada en la tabla 1 a continuación:

Tabla 1: Especificaciones del motor de prueba

Parámetro	Detalles
Compresión de aire de carga	Turbocompresor de una sola etapa
Velocidad nominal	1000 rpm
Potencia nominal	1020 kW
Diámetro/carrera	200 mm/300 mm
Desplazamiento del motor	56,4 L
Relación de compresión	14,8
Presión máxima de inyección	> 150 MPa (> 1500 bar)

Información del combustible

- 5 Se evaluaron dos combustibles diferentes usando el motor de prueba para determinar el impacto del aditivo sobre un fueloil pesado (HFO, combustible de azufre al 1,2 %) y un fueloil con un contenido muy bajo de azufre (VLSFO, combustible con S al 0,5 %). Los combustibles tenían las características tabuladas en la tabla 2 siguiente:

Tabla 2: Características del combustible de prueba

Característica	Combustible HFO 1	Combustible VLSFO 2
S (%)	1,2	0,44
CCAI (índice de aromaticidad de carbono calculado)	873	812
ECN (índice de cetano estimado)	22,6	38,4
Densidad @ 15 °C (kg/m ³)	991,8	948,5
Viscosidad @ 50 °C (mm ² /s)	72,2	294,0
TSP (potencial de sedimento total) (%)	0,05	0,01
Punto de escurrimiento (°C)	-12	27

Rutina de funcionamiento

- 10 Para cada experimento, se adoptó la rutina de operación en la tabla 3 a continuación:

Tabla 3: Rutina de funcionamiento

Operación	Tiempo (horas aproximadas)
Calentamiento del motor (combustible MGO)	0,5
Cambiar el combustible de MGO a VLSFO o HFO	1
Mediciones de combustible base	1
Comenzar la dosificación de aditivos y lavar la tubería de combustible	1
Mediciones de combustible añadido	1
Detener la dosificación de aditivo y lavar la tubería de combustible	1
Mediciones de combustible base	1
Cambiar el combustible de VLSFO o HFO a MGO	1
Refrigeración del motor	0,5

Durante los experimentos, se realizaron mediciones del monóxido de carbono, dióxido de carbono, monóxido de nitrógeno e hidrocarburos totales en el gas de escape usando un sistema de medición de gases de escape ABB Advanced Optima 2000, número de humo de filtro usando un medidor de humo 415S de AVL y consumo de combustible usando un caudalímetro de Coriolis OPTIMASS 6400F de Krohne.

5 Dosificación de combustible

El aditivo se inyectó directamente en la tubería de combustible cuando fue necesario durante el día de prueba. Esto se logró usando un montaje de bomba de HPLC sencilla incorporada en el sistema de combustible del motor. El sistema de combustible puede verse en el esquema de la figura 1 (aquí se usa HFO, sin embargo, también puede usarse VLSFO). El aditivo se dosificó de tal manera que permitió realizar mediciones directamente comparables con la dosificación activada (aditivo presente) o no (aditivo ausente); el aditivo no se introdujo en el tanque del depósito aunque se contempla la introducción del aditivo allí o en el combustible antes de la utilización del depósito (por ejemplo en una refinería o terminal).

Ejemplos en combustible HFO 1

15 La rutina de funcionamiento y el motor se establecieron como se ha descrito anteriormente. Se utilizó un motor de prueba de 4 tiempos de 6 cilindros para evaluar el impacto de los aditivos sobre el consumo de combustible y las emisiones de un fueloil pesado típico con alto contenido de azufre. Los aditivos se introdujeron en el sistema de combustible para permitir la dosificación cuando fue necesario y evitar la contaminación del tanque de combustible a granel.

Se probaron los siguientes aditivos:

20 Aditivo A: Detergente de salicilato de calcio sobrebásificado con CaCO_3 (grado de carbonatación aproximadamente del 75 %) (administrado a una tasa de tratamiento de Ca de 25 ppm en combustible).

Aditivo B: Dispersión coloidal de partículas de óxido de hierro (II, III) estabilizadas con ácido poli(isobuteno)succínico (peso molecular promedio en número de PIB 1000) (administrado a una tasa de tratamiento de Fe de 20 ppm en combustible).

25 Aditivo C: Ferroceno (administrado a una tasa de tratamiento de Fe de 25 ppm en combustible) en combinación con detergente de salicilato de calcio sobrebásificado con CaCO_3 (grado de carbonatación aproximadamente del 75 %) (administrado a una tasa de tratamiento de Ca de 30 ppm en combustible).

30 La tasa de tratamiento de los aditivos se pudo ajustar fácilmente usando la configuración del sistema de dosificación y se usaron las mediciones de ICP de muestras de combustible para confirmar las tasas de tratamiento reales conseguidas.

Los datos se recogieron durante aproximadamente una hora para cada fase de prueba - primero el combustible base, después el combustible añadido y después de nuevo el combustible base. Esto permite un análisis estadístico de los datos e impide que cualquier deriva natural en las mediciones a lo largo del día se analice incorrectamente como efecto del aditivo.

35 Los resultados del impacto de los aditivos sobre el consumo y las emisiones de combustible se detallan en la tabla 4, a continuación. Como puede verse, el ejemplo 1 de la invención proporcionó una reducción significativa en las emisiones y el consumo de combustible (aumento en la economía de combustible), en cada caso superior a las mediciones para los ejemplos 2-4.

Tabla 4: Rendimiento de emisión y economía de combustible de los ejemplos 1-4

	Aditivo			
	Ejemplo 1: (Inversión) Aditivo A combinado con el aditivo B	Ejemplo 2: (Comparativo) Aditivo A	Ejemplo 3: (Comparativo) Aditivo B	Ejemplo 4: (Comparativo) Aditivo C
Medición	Cambio frente a combustible base			
Consumo de combustible (norma SFOC ISO 3046-1)	-1,06 %	0,1 %	0 %	-0,2 %
Número de humo del filtro	-11,2 %	-3,3 %	-3,6 %	3,4 %
NO (ppm)	-6,9 %	-1,7 %	0,7 %	-
Hidrocarburos totales (ppm)	-8,9 %	-3,6 %	1,8 %	-0,8 %
CO (ppm)	-3,1 %	-0,4 %	4,8 %	0,1
CO ₂ (ppm)	-1,2 %	0 %	-0,2 %	-0,3

Ejemplos en combustible VLSFO 2

En los ejemplos que siguen, la rutina de funcionamiento y la configuración del motor fueron como se ha descrito anteriormente. Se usó combustible VLSFO 2 como se ha descrito anteriormente en el motor como combustible base.

5 Los datos se recogieron durante aproximadamente una hora para cada fase de prueba - primero el combustible base, después el combustible añadido y después de nuevo el combustible base. Esto proporciona resultados más robustos al mitigar cualquier deriva natural en las mediciones a lo largo del día a medida que el motor funciona analizándose incorrectamente como efecto aditivo.

Se probaron los siguientes aditivos:

10 Aditivo A: Detergente de salicilato de calcio sobrecarbonatado con CaCO_3 (grado de carbonatación aproximadamente del 75 %).

Aditivo B: Dispersión coloidal de partículas de óxido de hierro (II, III) estabilizadas con ácido poli(isobuteno)succínico (peso molecular promedio en número de PIB 1000).

Aditivo C: Dispersión coloidal de partículas de óxido de hierro (II, III) estabilizadas con ácido oleico.

15 Aditivo D: Ferroceno (administrado a una tasa de tratamiento de Fe de 20 ppm en combustible) en combinación con detergente de salicilato de calcio sobrecarbonatado con CaCO_3 (grado de carbonatación aproximadamente del 75 %).

Aditivo E: Detergente de salicilato de magnesio sobrecarbonatado con MgCO_3 (grado de carbonatación aproximadamente del 70 %).

20 Los resultados del impacto aditivo sobre el consumo de combustible y las emisiones se detallan en la tabla 5, a continuación. Como puede verse, los ejemplos 5 y 7 de la invención proporcionaron una reducción significativa en las emisiones y el consumo de combustible (aumento en la economía de combustible), en cada caso superior a las mediciones para los ejemplos 6, 8 y 9.

Tabla 5: Rendimiento de emisión y economía de combustible de los ejemplos 5-9

Medición	Aditivo				
	Ejemplo 5: (invención) Aditivos A y B (25 ppm de Fe; 30 ppm de Ca)	Ejemplo 6: (comparativo) Aditivo A (90 ppm de Ca)	Ejemplo 7: (invención) Aditivos A y C (30 ppm de Fe; 45 ppm de Ca)	Ejemplo 8: (comparativo) Aditivos A y D (20 ppm de Fe; 25 ppm de Ca)	Ejemplo 9: (comparativo) Aditivos B y E (25 ppm de Fe; 30 ppm de Mg)
Impacto frente a combustible base					
Consumo de combustible (norma SFOC ISO 3046-1)	-1,3 %	-0,25 %	-0,9 %	-0,3 %	0 %
Número de humo del filtro	-14,5 %	-14,6 %	-17,5 %	-12,7 %	-2,3 %
CO (g/kWh)	-8,8 %	-8,9 %	-6,2 %	-4,1 %	-3,1 %
CO ₂ (g/kWh)	-1,3 %	0,3 %	-0,9 %	0,2 %	0,1 %

Análisis termogravimétrico (TGA)

5 El análisis termogravimétrico (TGA) es una técnica estándar que puede usarse para demostrar la eficacia de un mejorador de la combustión potencial en un combustible midiendo la pérdida de peso de una composición de combustible como una función del aumento de la temperatura. Por ejemplo, una pérdida de peso aumentada de una composición de combustible a una temperatura más baja es indicativa de una eficacia mejorada de un aditivo de combustible como mejorador de la combustión (por ejemplo, características de combustión del combustible mejoradas) y deposición de hollín reducida y/o emisiones reducidas por la composición de combustible.

10 El instrumento termogravimétrico usado comprendía un analizador Q5000 obtenible de TA Instruments que incluía una balanza térmica y un automuestreador de 25 recipientes. Las muestras de cada composición se colocaron en los recipientes de muestra en cada receptáculo de muestra alrededor de la plataforma del automuestreador. El análisis de muestras se automatizó y se controló por software, incluyendo la tara y la carga en el recipiente, el pesado de la muestra, el movimiento del automuestreador, el calentamiento del horno y el enfriamiento. La pérdida de peso registrada de la muestra se debía a la combustión a alta temperatura y a la volatilización de la muestra. Las muestras se calentaron de 50 °C a 600 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C por minuto. La prueba se realizó al aire.

15 Las composiciones de combustibles que se probaron comprendían:

Combustible VLSFO 2 (BF1) - Un fueloil de referencia comparativo no tratado.

20 Composición de la invención 1 (IC1) - Combustible VLSFO 2 dosificado con una combinación de aditivos bidireccional que comprende (A) dispersión coloidal de partículas de óxido de hierro (II, III) estabilizadas con ácido poli(isobuteno)succínico (peso molecular promedio en número de PIB 1000) añadido a una tasa de tratamiento de Fe de 20 ppm en combustible, y (B) detergente de salicilato de calcio sobrebasificado con CaCO₃ (grado de carbonatación aproximadamente del 75 %) añadido a una tasa de tratamiento de calcio de 30 ppm en combustible.

25 Composición de la invención 2 (IC2) - Combustible VLSFO 2 dosificado con una combinación de aditivos bidireccional que comprende (A) dispersión coloidal de partículas de óxido de cerio estabilizada con ácido poli(isobuteno)succínico (peso molecular promedio en número de PIB 1000) añadido a una tasa de tratamiento de cerio de 20 ppm en combustible, y (B) detergente de salicilato de calcio sobrebasificado con CaCO₃ (grado de carbonatación aproximadamente del 75 %) añadido a una tasa de tratamiento de calcio de 30 ppm en combustible.

30 Como se muestra en la figura 2, cada composición de combustible de la composición de la invención 1 (IC1) que comprende el combustible VLSFO 2 y una combinación de aditivos bidireccional donde el metal es hierro y la composición de la invención 2 (IC2) que comprende el combustible VLSFO 2 y una combinación de aditivos bidireccional donde el metal es cerio exhibe una pérdida de peso aumentada a una temperatura específica en comparación con el combustible VLSFO 2 no tratado solo (BF1). La pérdida de peso aumentada de cada composición de combustible de la composición de la invención 1 y la composición de la invención 2 es evidente a través del intervalo de temperatura de aproximadamente 100 °C a 400 °C. Por consiguiente, los resultados de TGA demuestran que cada composición de combustible de la composición de la invención 1 y la composición de la invención 2 exhibe características de combustión mejoradas y/o emisiones reducidas a una temperatura dada, y a través de un intervalo de temperatura relativamente amplio, en comparación con el combustible VLSFO 2 no tratado solo. Las dimensiones y valores descritos en la presente memoria no deben entenderse como que están limitados estrictamente a los valores numéricos exactos enumerados. En su lugar, a menos que se especifique lo contrario, se pretende que cada una de dichas dimensiones signifique tanto el valor enumerado como un intervalo funcionalmente equivalente que rodea ese valor. Por ejemplo, se pretende que una dimensión descrita como "40 mm" signifique "aproximadamente 40 mm".

40

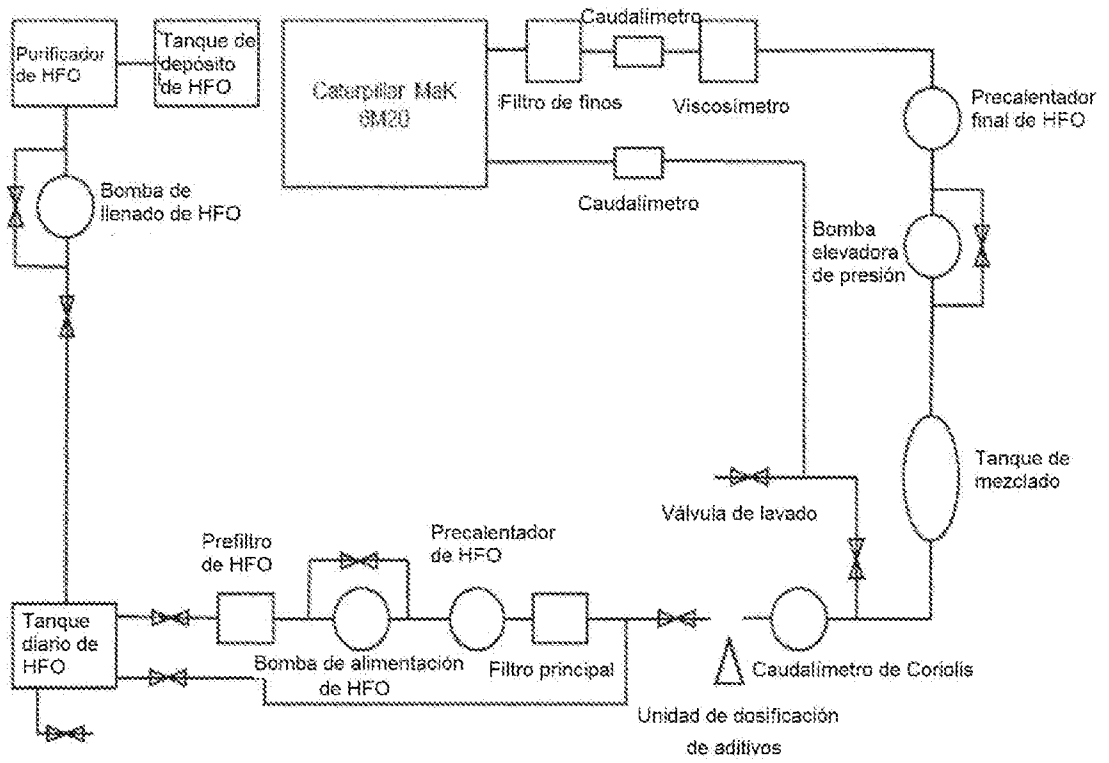
REIVINDICACIONES

1. Una composición de aditivos para un combustible marino o un aceite de calefacción que comprende:
 - a. una dispersión coloidal de partículas metálicas catalíticas, comprendiendo las partículas:
 - 5 i. un núcleo de compuesto metálico, comprendiendo el compuesto metálico al menos uno de hierro, rutenio, osmio y cerio; y
 - ii. un ácido o anhídrido carboxílico sustituido con polialqueno;
 - b. un detergente de metal alcalinotérreo neutro o sobrebásificado que comprende calcio y/o estroncio; y
 - c. un fluido de transporte miscible con un fueloil marino, un fueloil pesado, un combustible destilado marino y/o un fueloil residual.
- 10 2. Una composición de aditivos según la reivindicación 1, en donde el compuesto metálico es un compuesto de hierro, un compuesto de cerio o mezclas de los mismos, alternativamente en donde el compuesto metálico es óxido de hierro, óxido de cerio o mezclas de los mismos y además alternativamente óxido de hierro (III) y/u óxido de hierro (II,III).
- 15 3. Una composición de aditivos según cualquier reivindicación precedente, en donde las partículas metálicas catalíticas tienen un tamaño de partícula de 1 nm a 1 µm, de 2 nm a 500 nm, de 3 nm a 100 nm, de 3 nm a 50 nm o de 5 nm a 15 nm.
4. Una composición de aditivos según cualquier reivindicación precedente, en donde el detergente de metal alcalinotérreo sobrebásificado forma una segunda dispersión coloidal en la composición de aditivos que tiene un tamaño de partícula de 1 nm a 1 µm, de 2 nm a 500 nm, de 3 nm a 100 nm, de 3 nm a 50 nm o de 5 nm a 15 nm.
- 20 5. Una composición de aditivos según cualquier reivindicación precedente, en donde el ácido o anhídrido carboxílico sustituido con polialqueno es un ácido di, tri o policarboxílico, alternativamente en donde el ácido o anhídrido carboxílico sustituido con polialqueno es un ácido di o tricarboxílico, además alternativamente en donde el ácido o anhídrido carboxílico sustituido con polialqueno es un ácido dicarboxílico.
- 25 6. Una composición de aditivos según la reivindicación 5, en donde cada grupo ácido carboxílico está separado de otro grupo ácido carboxílico por no más de tres o por no más de dos átomos de carbono dentro del ácido carboxílico sustituido con polialqueno.
7. Una composición de aditivos según cualquier reivindicación precedente, en donde el resto polialqueno tiene un peso molecular promedio en número de 100 a 4000, de 200 a 2250, de 250 a 2000, de 500 a 1500, de 750 a 1250 o de 850 a 1100.
- 30 8. Una composición de aditivos según cualquier reivindicación precedente, en donde el ácido o anhídrido carboxílico sustituido con polialqueno es ácido poli(isobutenil)succínico o anhídrido poli(isobutenil)succínico.
- 35 9. Una composición de aditivos según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el ácido o anhídrido carboxílico sustituido con polialqueno es un ácido graso, opcionalmente en donde el ácido graso está monoinsaturado o saturado, además opcionalmente en donde el ácido graso se selecciona de ácido cáprico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido araquídico, ácido behénico, ácido lignocérico, ácido caproico, ácido lauroico, ácido miristoleico, ácido palmitoleico, ácido oleico, ácido eláidico, ácido vaccénico, ácido gadoleico, ácido erúico, ácido brasídico, ácido nervónico y de nuevo además opcionalmente en donde el ácido graso es ácido oleico.
- 40 10. Una composición de aditivos según cualquier reivindicación precedente, en donde el detergente de metal alcalinotérreo:
 - a. está sobrebásificado;
 - b. comprende calcio; y/o
 - c. comprende hidroxibenzoato, salicilato o sulfonato.
- 45 11. Una composición de aditivos según cualquier reivindicación precedente, en donde el detergente de metal alcalinotérreo comprende salicilato de calcio, alternativamente en donde el detergente de metal alcalinotérreo es un detergente de salicilato de calcio sobrebásificado, y también alternativamente en donde el detergente de metal alcalinotérreo es salicilato de calcio sobrebásificado con hidróxido de calcio/carbonato de calcio.
12. Una composición de aditivos según cualquier reivindicación precedente, en donde el detergente de metal alcalinotérreo tiene un grado de carbonatación de 50 % a 95 %, normalmente de 60 % a 90 %, también normalmente de 65 % a 90 % o de 65 % a 85 % y adicionalmente normalmente de 70 % a 80 %.

ES 2 994 164 T3

13. Una composición de aditivos según cualquier reivindicación precedente, en donde el detergente de metal alcalinotérreo tiene un índice de basicidad de 0,1 a 10, de 0,5 a 9, de 1 a 8,5, de 1,5 a 7, de 2 a 5, de 2,5 a 3,5 o de aproximadamente 3.
- 5 14. Una composición de aditivos según cualquier reivindicación anterior, en donde la relación de la dispersión coloidal de partículas metálicas catalíticas por masa de metal catalítico a detergente de metal alcalinotérreo neutro o sobrebásificado por masa de metal alcalinotérreo, está en el intervalo de 1000:1 a 1:1000, de 100:1 a 1:100, de 10:1 a 1:10, de 5:1 a 1:5, de 3:1 a 1:3, de 2:1 a 1:2, de 1:1 a 1:2, de menos de 1:1 a 1:2, de 1:1,1 a 1:2, de 1:1,4 a 1:1,6 o es aproximadamente 1:1,5, o en donde la relación molar de metal catalítico a metal alcalinotérreo está en un intervalo de 1000:1 a 1:1000, de 100:1 a 1:100, de 10:1 a 1:15, de 5:1 a 1:10, de 3:1 a 1:5, de 2:1 a 1:4, de 1:1 a 1:3, de menos de 1:1 a 1:3, de 1:1,5 a 1:2,5, de 1:1,8 a 1:2,2 o es aproximadamente 1:2.
- 10 15. Una composición de combustible marino o composición de aceite de calefacción que comprende una composición de aditivos según cualquier reivindicación precedente y un fueloil marino, un fueloil pesado, un combustible destilado marino y/o un fueloil residual.
- 15 16. La composición de combustible marino o la composición de aceite de calefacción según la reivindicación 15, en donde la composición de combustible marino, el fueloil marino, el fueloil pesado, el combustible destilado marino y/o el fueloil residual:
- i. se define según, o cumple, al menos una de las especificaciones del combustible marino para productos de petróleo de las normas ISO 8217:2017, ISO 8217:2012, ISO 8217:2010 y/o ISO 8217:2005;
- 20 ii. tiene un contenido de azufre no mayor que 5 % en masa, 2 % en masa, 1 % en masa, 0,5 % en masa o 0,1 % en masa de átomos de azufre;
- iii. se produce al menos en parte, u opcionalmente en el caso del fueloil marino por completo, a partir de crudo por medio de destilación fraccionada;
- 25 iv. contiene uno o varios aditivos adicionales, seleccionados opcionalmente de detergentes, dispersantes, estabilizadores, desemulsionantes, agentes preventivos de la emulsión, inhibidores de la corrosión, mejoradores de flujo en frío, agentes reductores del punto de escurrimiento y modificadores del CFPP, mejoradores de la viscosidad, mejoradores de la lubricidad y/o mejoradores de la combustión; o
- v. cualquier combinación de i. a iv.
17. Una composición de combustible marino o composición de aceite de calefacción según cualquiera de las reivindicaciones 15 a 16 que comprende la composición de aditivos en una cantidad de:
- 30 a. de 1 ppm a 1000 ppm, tal como de 5 ppm a 500 ppm, de 10 ppm a 100 ppm, de 25 ppm a 70 ppm o de 40 ppm a 60 ppm en masa de metal;
- b. de 1 ppm a 1000 ppm, tal como de 2 ppm a 500 ppm, de 5 ppm a 200 ppm, de 10 ppm a 100 ppm, de 12 ppm a 50 ppm o de 15 ppm a 30 ppm en masa de metal catalítico, preferiblemente hierro; o
- 35 c. de 1 ppm a 1000 ppm, tal como de 2 ppm a 500 ppm, de 5 ppm a 200 ppm, de 10 ppm a 100 ppm, de 15 ppm a 60 ppm o de 20 ppm a 40 ppm en masa de metal alcalinotérreo, preferiblemente calcio.
18. Un método para mejorar la economía de combustible, las características de combustión y/o el rendimiento de emisiones de un combustible marino o aceite de calefacción que comprende la etapa de combinar el combustible marino o aceite de calefacción con una composición de aditivos según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14.
- 40 19. Un método para producir una composición de combustible marino o de aceite de calefacción que comprende la etapa de combinar un fueloil marino, un fueloil pesado, un combustible destilado marino y/o un fueloil residual con una composición de aditivos según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14.
- 45 20. Uso de una composición de aditivos según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14 o una combinación de aditivos que comprende (A) una dispersión coloidal de partículas metálicas catalíticas, según se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, comprendiendo las partículas: (i) un núcleo de compuesto metálico, comprendiendo el compuesto metálico al menos uno de hierro, rutenio, osmio y cerio; y (ii) un ácido o anhídrido carboxílico sustituido con polialqueno según se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14; y, (B) un detergente de metal alcalinotérreo neutro o sobrebásificado que comprende calcio y/o estroncio, según se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14; para mejorar la economía de combustible, las características de combustión y/o el rendimiento de emisiones de un combustible marino o aceite de calefacción.

Figura 1



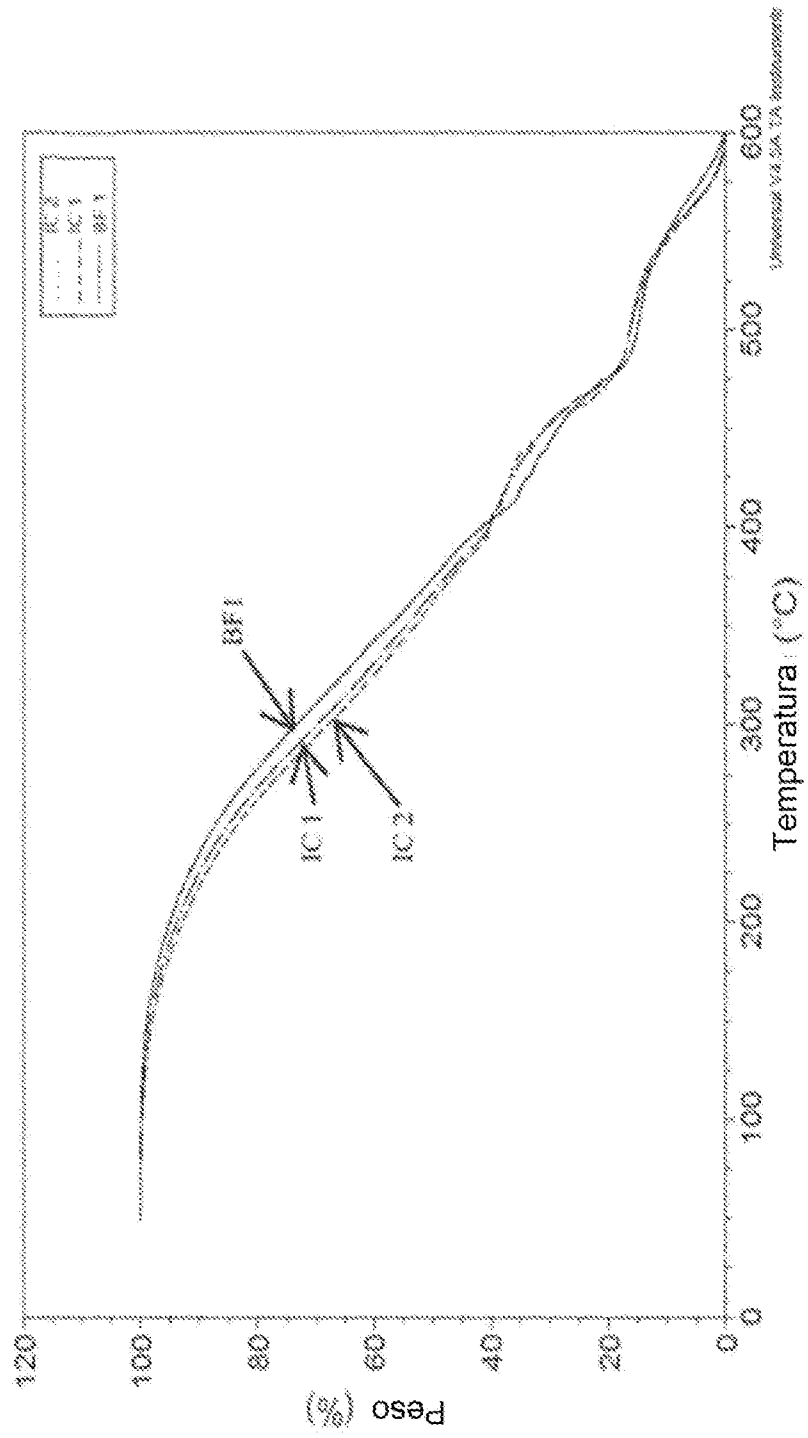


Figura 2