



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0924505-7 B1



(22) Data do Depósito: 23/06/2009

(45) Data de Concessão: 03/12/2019

(54) Título: COMPOSIÇÃO, MÉTODO DE OPERAÇÃO DE UM MOTOR DE COMBUSTÃO INTERNA E COMPOSIÇÃO DE COMBUSTÍVEL

(51) Int.Cl.: C10L 1/10; C10L 10/06; C10L 10/18.

(73) Titular(es): THE LUBRIZOL CORPORATION; RHODIA OPERATIONS.

(72) Inventor(es): VIRGINIE HARLE; MICHAEL LALLEMAND; DAVID J. MORETON; MALCOLM G. J. MACDUFF; MAGALI PUDLARZ.

(86) Pedido PCT: PCT IB2009006396 de 23/06/2009

(87) Publicação PCT: WO 2010/150040 de 29/12/2010

(85) Data do Início da Fase Nacional: 22/12/2011

(57) Resumo: COMPOSIÇÃO, MÉTODO DE OPERAÇÃO DE UM MOTOR DE COMBUSTÃO INTERNA E COMPOSIÇÃO DE COMBUSTÍVEL A presente invenção refere-se a composições que contêm uma composição detergente e um composto contendo metal ativo, em que a composição detergente inclui um detergente de sal de amônio quaternário e, opcionalmente, um detergente contendo oxigênio, e em que o composto contendo metal ativo está sob a forma de uma dispersão coloidal, que compreende uma fase orgânica, partículas de um composto de ferro em sua forma amorfa e pelo menos um agente anfífilo. Essas composições podem ser usadas em combustíveis e oferecem um desempenho de motor aprimorado quando tais combustíveis são usados, especificamente por meio da redução da incrustação do injetor de combustível no motor e/ou por meio do aprimoramento da regeneração do coletor de exaustão de particulados do motor.

“COMPOSIÇÃO, MÉTODO DE OPERAÇÃO DE UM MOTOR DE COMBUSTÃO INTERNA E COMPOSIÇÃO DE COMBUSTÍVEL”

CAMPO DA INVENÇÃO

[001] As composições da presente invenção referem-se a uma composição detergente que compreende um detergente de sal de amônio quaternário e opcionalmente, um detergente contendo oxigênio em combinação com um composto contendo metal ativo, como um catalisador de combustível e/ou um aditivo coletor de exaustão. Essas composições podem ser usadas em combustíveis e oferecem um desempenho de motor aprimorado quando tais combustíveis são usados, especificamente por meio da redução da incrustação do injetor de combustível no motor e/ou por meio de aprimoramento da regeneração do coletor de exaustão de particulados.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

[002] É bastante sabido que depósitos podem se formar nos injetores de motores a diesel durante o uso. A quantidade de depósitos e a taxa de formação dependem do combustível que é usado no motor, bem como dos aditivos presentes naquele combustível. Os combustíveis que contêm componentes instáveis, como ésteres metílicos de ácidos graxos (FAME), tendem a formar mais depósitos do que os combustíveis com base mineral que não contêm tais componentes.

[003] Além disso, a presença de metais em combustíveis como catalisador de combustível contendo metal, pode levar a níveis elevados de depósitos, e, portanto, a níveis elevados de incrustação do injetor.

[004] Os metais podem ser introduzidos nos combustíveis a partir de várias fontes, incluindo o contato com os componentes metálicos no sistema de distribuição de combustível, contaminação e outros meios. Um exemplo da presença de um metal em um combustível é por meio da adição deliberada ao combustível de um catalisador metálico. Tais

catalisadores podem auxiliar na regeneração de filtro de particulados de diesel (DPF) e, portanto são desejáveis, embora os depósitos promovidos pelos mesmos não sejam. Os DPFs são usados com frequência nos escapamentos de veículos a diesel para filtrar a fuligem do gás de exaustão. O filtro logo se enche de fuligem, e requer limpeza regular. Isso é realizado por meio de elevação da temperatura de escapamento para fazer com que a fuligem no filtro seja removida por queima. Esse processo é facilitado pela adição de um catalisador metálico ao combustível diesel. O catalisador é incorporado à fuligem, e permite que a fuligem seja queimada em temperaturas mais baixas. A cinética da combustão também é aprimorada. Um método preferencial de distribuição de tais catalisadores é a dosagem contínua de um aditivo contendo metal ao combustível a partir de um recipiente de bordo. O aditivo, então, passa através do motor em direção ao sistema de exaustão, no qual este entra em contato com o DPF e a fuligem sobre o DPF. Infelizmente, tais aditivos contendo metais podem promover a formação de depósito de motor, o que leva a níveis mais elevados de incrustação do injetor no motor.

[005] Os depósitos podem conduzir à perda de desempenho de motor e eventualmente, a possível dano do motor. Sabe-se que aditivos de detergente podem ser usados para reduzir ou eliminar a formação de depósito em injetores. Contudo, particularmente no caso de catalisadores de DPF suportados por combustível, existe a necessidade contínua de proporcionar composições que permitam o uso de catalisadores DPF eficazes e outro aditivo contendo metais enquanto controla a incrustação do injetor e outros problemas relacionados ao depósito de motor, enquanto age com o mínimo da quantidade de aditivos e com o mínimo custo possível.

[006] Dentre os catalisadores suportados por combustível (FBC), as dispersões de composições de ferro ou terras raras são

conhecidas como aditivos eficazes para a regeneração de DPF. Essas dispersões coloidais devem ter boa dispersibilidade no meio em que elas são introduzidas, estabilidade elevada ao longo do tempo e atividade catalítica suficiente. Conhecidas dispersões coloidais nem sempre satisfazem todos os critérios. Elas podem, para exemplo, ter boa dispersibilidade, mas não suficiente estabilidade, especialmente em alguns tipos de combustíveis, tais como biocombustíveis. Além disso, como mencionado acima, as dispersões devem levar a uma incrustação do injetor limitada. Além disso, a presença de um catalisador suportado por combustível no combustível pode diminuir a resistência de oxidação do dito combustível, mais particularmente, no caso de biocombustíveis.

[007] Existe uma necessidade de proporcionar composições que compreendam uma dispersão de aditivos ativos para a regeneração de DPF com boa estabilidade, incrustação do injetor limitada ou que inclua uma diminuição limitada da resistência de oxidação do combustível.

DESCRIÇÃO RESUMIDA DA INVENÇÃO

[008] A presente invenção proporciona uma composição que compreende (A) uma composição detergente contendo (1) um detergente de sal de amônio quaternário e (B) um composto contendo metal ativo que está na forma de uma dispersão coloidal. A dispersão coloidal contém uma fase orgânica, partículas de um composto de ferro em sua forma amorfa, e pelo menos um agente anfifílico.

[009] Em algumas realizações, as composições de detergente da presente invenção ainda incluem (2) um detergente contendo oxigênio.

[010] A presente invenção também proporciona um método de operação de um motor de combustão interna por fornecer ao motor uma composição contendo a combinação de (A) detergente e (B) dispersão coloidal descrita acima com o combustível de motor.

[011] A presente invenção ainda proporciona uma composição de combustível contendo um combustível e uma composição contendo a dita combinação.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

[012] Várias características e realizações da invenção serão descritas abaixo pela forma de ilustração não limitadora.

O DETERGENTE DE SAL DE AMÔNIO QUATERNÁRIO

[013] As composições da presente invenção compreendem um sal de amônio quaternário. O sal de amônio quaternário pode ser o produto de reação de: (i) pelo menos um composto que pode incluir: (a) o produto de condensação de um agente de acilação substituído por hidrocarbila e um composto que tem um átomo de nitrogênio ou oxigênio capaz de condensar o agente de acilação onde o produto de condensação tem pelo menos um grupo amino terciário; (b) amina substituída por polialceno que tem pelo menos um grupo amino terciário; e (c) produto de reação de Mannich que tem pelo menos um grupo amino terciário, onde o produto de reação de Mannich é derivado de fenol substituído por hidrocarbila, aldeído, e amina; e (ii) um agente de quaternização adequado para converter o grupo amino terciário de composto (i) em nitrogênio quaternário. O agente de quaternização pode incluir sulfatos de dialquila, haletos de benzila, carbonatos substituídos por hidrocarbila; epóxidos de hidrocarbila em combinação com ácido ou misturas dos mesmos.

[014] Os compostos de componente (i)(a), (i)(b) e (i)(c), descritos em maiores detalhes abaixo, contêm pelo menos um grupo amino terciário e incluem compostos que podem ser alquilados para conter pelo menos um grupo amino terciário após uma etapa de alquilação.

[015] Exemplos de sal de amônio quaternário e métodos para preparar o mesmo são descritos nas Patentes US 4.253.980; US 3.778.371;

US 4.171.959; US 4.326.973; US 4.338.206; e US 5.254.138.

[016] Os sais de amônio quaternários podem ser preparados na presença de um solvente, que podem ou podem não ser removidos, visto que a reação é completa. Solventes adequados incluem, mas não estão limitados a, óleo diluente, nafta de petróleo, e determinados álcoois. Em uma realização, esses álcoois contêm pelo menos 2 átomos de carbono, e em outras realizações, pelo menos 4, pelo menos 6 ou pelo menos 8 átomos de carbono. Em outra realização, o solvente da presente invenção contém de 2 a 20 átomos de carbono, de 4 a 16 átomos de carbono, de 6 a 12 átomos de carbono, de 8 a 10 átomos de carbono, ou apenas 8 átomos de carbono. Esses álcoois normalmente têm um substituinte 2-(alquila C₁₋₄), ou seja, metila, etila, ou qualquer isômero de propila ou butila. Exemplos de álcoois adequados incluem 2-metilheptanol, 2-metildecanol, 2-etilpentanol, 2-etilhexanol, 2-etilnonanol, 2-propilheptanol, 2-butilheptanol, 2-butiloctanol, iso-octanol, dodecanol, ciclohexanol, metanol, etanol, propan-1-ol, 2-metilpropan-2-ol, 2-metilpropan-1-ol, butan-1-ol, butan-2-ol, pentanol e seus isômeros, e misturas dos mesmos. Em uma realização, o solvente da presente invenção é 2-etilhexanol, 2-etil nonanol, 2-metilheptanol, ou combinações dos mesmos. Em uma realização, o solvente da presente invenção inclui 2-etilhexanol.

SAL DE AMÔNIO QUATERNÁRIOS DE SUCCINIMIDA

[017] Em uma realização, o detergente de sal quaternário compreende o produto de reação de (i)(a) o produto de condensação de um agente de acilação substituído por hidrocarbila e um composto que tem um átomo de nitrogênio ou oxigênio capaz de condensar com o dito agente de acilação onde o produto de condensação tem pelo menos um grupo amino terciário; e (ii) um agente de quaternização adequado para converter o grupo amino terciário de composto (i) em um nitrogênio quaternário.

[018] Agentes de acilação substituídos por hidrocarbila úteis na presente invenção incluem o produto de reação de um hidrocarboneto de cadeia longa, geralmente uma poliolefina, com um ácido carboxílico monoinsaturado ou derivados do mesmo.

[019] Os ácidos carboxílicos monoinsaturados adequados ou derivados dos mesmos incluem: (i) ácidos dicarboxílicos C₄ a C₁₀, α,α-monoinsaturados como ácido fumárico, ácido itacônico, ácido málico; (ii) derivados de (i), como anidridos ou mono- ou di- ésteres de (i) derivados de álcool C₁ a C₅; (iii) ácidos monocarboxílicos C₃ a C₁₀ α,α-monoinsaturados, como ácido acrílico e ácido metacrílico; ou (iv) derivados de (iii), como ésteres de (iii) derivados de álcool C₁ a C₅.

[020] Hidrocarbonetos de cadeia longa adequados para uso em preparação de agentes de acilação substituídos por hidrocarbila incluem qualquer composto contendo uma ligação olefínica representada pela Fórmula geral I, mostrada aqui:



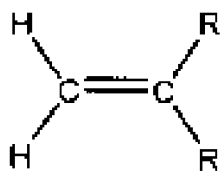
em que cada de R¹, R², R³, R⁴ e R⁵ é, independentemente, hidrogênio ou um grupo baseado em hidrocarboneto. Em algumas realizações, pelo menos um de R³, R⁴ ou R⁵ é um grupo baseado em hidrocarboneto contendo pelo menos 20 átomos de carbono.

[021] Esses hidrocarbonetos de cadeia longa, que podem também ser descritos como poliolefinas ou polímeros de olefina, são reagidos com os ácidos carboxílicos monoinsaturados e derivados descritos acima para formar os agentes de acilação substituídos por hidrocarbila usados para preparar o detergente contendo nitrogênio da presente invenção. Polímeros de olefina adequados incluem polímeros que compreendem uma maior quantidade molar de C₂ a C₂₀, ou de mono-olefinas de C₂ a C₅. Tais olefinas incluem etileno, propileno, butileno, isobutileno,

penteno, octeno-1, ou estireno. Os polímeros podem ser homopolímeros, como poli-isobutileno, bem como copolímeros de duas ou mais das tais olefinas. Copolímeros adequados incluem copolímeros de etileno e propileno, butileno e isobutileno, e propileno e isobutileno. Outros copolímeros adequados incluem aqueles em que uma menor quantidade molar dos monômeros de copolímero, por exemplo, de 1 a 10 % em moles, é uma di-olefina de C₄ a C₁₈. Tais copolímeros incluem: um copolímero de isobutileno e butadieno; e um copolímero de etileno, propileno e 1,4-hexadieno.

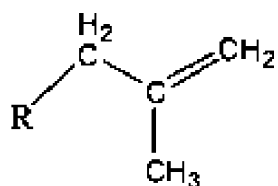
[022] Em uma realização, pelo menos um dos grupos –R de Fórmula (I) mostrado acima é derivado de polibuteno, ou seja, polímeros de olefinas C₄, que incluem 1-buteno, 2-buteno e isobutileno. Polímeros C₄ incluem poli-isobutileno. Em outra realização, pelo menos um dos grupos –R de Fórmula I é derivado de polímeros de olefina de etileno-alfa, que inclui polímeros de etileno-propileno-dieno. Exemplos de documentos que descreveram copolímeros de olefinas de etileno-alfa e ter-polímero de olefina-dieno de etileno-menor incluem Patentes de N° US 3.598.738; US 4.026.809; US 4.032.700; US 4.137.185; US 4.156.061; US 4.320.019; US 4.357.250; US 4.658.078; US 4.668.834; US 4.937.299; e US 5.324.800.

[023] Em outra realização, as ligações olefínicas de Fórmula (I) são predominantemente grupos vinilídeos, representados pela seguinte fórmula:



(II)

em que cada R é um grupo hidrocarbila; que em algumas realizações pode ser:



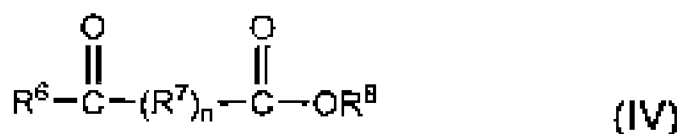
(III)

em que R é um grupo hidrocarbila.

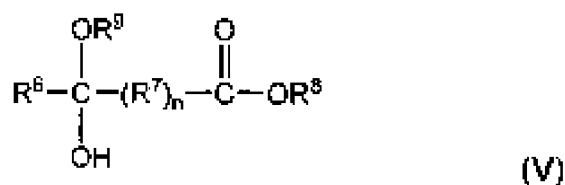
[024] Em uma realização, o conteúdo de vinilideno de Fórmula (I) pode compreender grupos vinilidenos de pelo menos 30 % em moles, grupos vinilidenos de pelo menos 50 % em moles, ou grupos vinilidenos de pelo menos 70 % em moles. Tais materiais e métodos de preparação são descritos nas Patentes de N° US 5.071.919; US 5.137.978; US 5.137.980; US 5.286.823, US 5.408.018, US 6.562.913, US 6.683.138, US 7.037.999; e Publicações N° US 2004/0176552A1; US 2005/0137363; e US 2006/0079652A1. Tais produtos são comercialmente disponíveis a partir de BASF, sob a marca GLISSOPAL™ e a partir de Texas PetroChemical LP, sob a marca TPC 1105™ e TPC 595™.

[025] Os métodos de formação de agentes de acilação substituídos por hidrocarbila da reação de reagentes de ácido carboxílico monossaturado e compostos de Fórmula (I) são bem conhecidos na técnica e revelados em: Patentes de N° US 3.361.673; US 3.401.118; US 3.087.436; US 3.172.892; US 3.272.746. US 3.215.707; US 3.231.587; US 3.912.764; US 4.110.349; US 4.234.435; US 6.077.909; e US 6.165.235.

[026] Em outra realização, o agente de acilação substituído por hidrocarbila pode ser feito a partir da reação de um composto representado pela Fórmula (I) com pelo menos um reagente carboxílico representado pelas seguintes fórmulas:



e



em que cada de R⁶, R⁸ e R⁹ é independentemente H ou um grupo hidrocarbila, R⁷ é um grupo hidrocarbilenos bivalente, e n é 0 ou 1. Tais compostos e os processos para formação deles são revelados nas Patentes de N° US 5.739.356; US 5.777.142; US 5.786.490; US 5.856.524; US 6.020.500; e US 6.114.547.

[027] Ainda em outra realização, o agente de acilação substituído por hidrocarbila pode ser feito a partir da reação de qualquer composto representado pela Fórmula (I) com qualquer composto representado pela Fórmula (IV) ou pela Fórmula (V), onde a reação é executada na presença de pelo menos um aldeído ou cetona. Aldeídos adequados incluem formaldeído, acetaldeído, propionaldeído, butiraldeído, isobutiraldeído, pentanal, hexanal, heptaldeído, octanal, benzaldeído, bem como aldeídos elevados. Outros aldeídos, como dialdeídos, especialmente glioxal, são úteis, apesar de monoaldeídos serem geralmente preferenciais. Em uma realização, o aldeído é formaldeído, que pode ser fornecido na solução aquosa frequentemente referida como formalina, mas que é mais frequentemente usada na forma polimérica referida como paraformaldeído. O paraformaldeído é considerado um equivalente reativo de e/ou fonte de formaldeído. Outros equivalentes reativos incluem hidratos ou trímeros cíclicos. Cetonas adequadas incluem acetona, butanona, metil etil cetona, bem como outras cetonas. Em algumas realizações, um dos dois grupos hidrocarbila da cetona é um grupo metila. Misturas de dois ou mais aldeídos e/ou cetonas são também úteis. Tais agentes de acilação substituídos por hidrocarbila e os processos para formação deles são revelados nas Patentes de N° US 5.840.920; US 6.147.036; e US 6.207.839.

[028] Em outra realização, o agente de acilação substituído por hidrocarbila pode incluir compostos de ácido alcanoico de bis-fenol metileno. Tais compostos podem ser o produto de condensação de (i) um composto aromático da fórmula:



e (ii) pelo menos em reagente carboxílico como os compostos de fórmula (IV) e (V) descritos acima, em que, na Fórmula (VI): cada R é independentemente um grupo hidrocarbila; m é 0 ou um inteiro de 1 até 6 com a condição de que m não exceda o número de valências do grupo Ar correspondente disponível para substituição; Ar é uma porção ou grupo aromático contendo de 5 a 30 átomos de carbono e de 0 a 3 substituintes opcionais como amino, hidróxi- ou alquil- polioxialquila, nitro, aminoalquila, e grupos carbóxi, ou combinações de dois ou mais dos ditos substituintes opcionais; Z é independentemente -OH, -O, um grupo alcóxi menor, ou $(OR^{10})_bOR^{11}$ em que cada R^{10} é independentemente um grupo hidrocarbila bivalente, b é um número de 1 a 30, e R^{11} é -H ou um grupo hidrocarbila; e c é um número na faixa de 1 a 3.

[029] Em uma realização, pelo menos um grupo hidrocarbila na porção aromática é derivado de polibuteno. Em uma realização, a fonte dos grupos hidrocarbila descritos acima são polibutenos obtidos por polimerização de isobutileno na presença de um catalisador de ácido Lewis como tricloreto de alumínio ou de trifluoreto de boro.

[030] Os compostos e os processos para formação deles são revelados nas Patentes de N° US 3.954.808; US 5.336.278; US 5.458.793; US 5.620.949; US 5.827.805; e US 6.001.781.

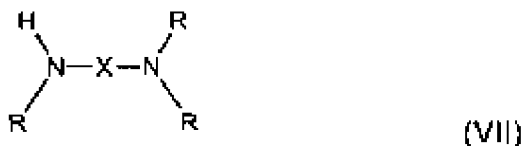
[031] Em outra realização, a reação de (i) com (ii), opcionalmente na presença de um catalisador de ácido como ácidos sulfônicos orgânicos, heteropoliácidos e ácidos minerais, pode ser

executada na presença de pelo menos um aldeído ou cetona. O reagente de aldeído ou cetona empregado nessa realização é o mesmo daqueles descritos acima. Os compostos e os processos para formação deles são revelados na Patente de Nº US 5.620.949.

[032] Ainda em outros métodos de formação, agentes de acilação substituídos por hidrocarbila adequados podem ser descobertos na Patente de Nº US 5.912.213; US 5.851.966; e US 5.885.944.

[033] Os detergentes de sal de amônio quaternários de succinimida são derivados pela reação do agente de acilação substituído por hidrocarbila descrito acima com um composto que tem um átomo de nitrogênio ou oxigênio capaz de condensar com o agente de acilação. Em uma realização, compostos adequados contêm pelo menos um grupo amino terciário.

[034] Em uma realização, esse composto pode ser representado por uma das seguintes fórmulas:



e



[035] Em que, para as duas Fórmulas (VII) e (VIII), cada X é independentemente um grupo alquilenos contendo de 1 a 4 átomos de carbono; e cada R é independentemente um grupo hidrocarbila.

[036] Compostos adequados incluem, mas não estão limitados a: 1-aminopiperidina, 1-(2-aminoetil)piperidina, 1-(3-aminopropil)-2-pipecolona, 1-metil-(4-metilamino)piperidina, 1-amino-2,6-dimetilpiperidina, 4-(1-pirrolidinil)piperidina, 1-(2-aminoetil)pirrolidina, 2-(2-aminoetil)-1-

metilpirrolidina, N,N-dietiletilenodiamina, N,N-dimetiletilenodiamina, N,N-dibutiletilenodiamina, N,N,N'-trimetiletilenodiamina, N,N-dimetil-N'-etiletilenodiamina, N,N-dietil-N'-metiletilenodiamina, N,N,N'-trietiletilenodiamina, 3-dimetilaminopropilamina, 3-dietilaminopropil-amina, 3-dibutilaminopropilamina, N,N,N'-trimetil-1,3-propanodiamina, N,N,2,2-tetrametil-1,3-propanodiamina, 2-amino-5-dietilaminopentano, N,N,N',N'-tetraetildietilenotriamina, 3,3'-diamino-N-metildipropilamina, 3,3'-imino-bis(N,N-dimetilpropilamina), ou combinações dos mesmos. Em algumas realizações, a amina usada é 3-dimetilaminopropilamina, 3-dietilaminopropilamina, 1-(2-aminoetil)pirrolidina, N,N-dimetiletilenodiamina, ou combinações das mesmas.

[037] Compostos adequados ainda incluem compostos heterocíclicos substituídos por aminoalquila, como 1-(3-aminopropil)imidazol e 4-(3-aminopropil)morfolina, 1-(2-aminoetil)piperidina, 3,3-diamino-N-metildipropilamina, 3,3'-amino-bis(N,N-dimetilpropilamina). Os mesmos foram mencionados na lista anterior.

[038] Ainda, compostos adicionais contendo nitrogênio ou oxigênio capazes de condensar com o agente de acilação que também têm um grupo amino terciário inclui: alcanolaminas, que incluem, mas não estão limitados a, trietanolamina, trimetanolamina, N,N-dimetilaminopropanol, N,N-dietilaminopropanol, N,N-dietilaminobutanol, N,N,N-tris(hidroxietil)amina, e N,N,N-tris(hidroximetil)amina.

[039] Os detergentes de sal de amônio quaternário de succinimida da presente invenção são formados pela combinação do produto da reação descrita acima (o produto de reação de um agente de acilação substituído por hidrocarbila e um composto que tem um átomo de nitrogênio ou oxigênio capaz de condensar com o dito agente de acilação e que ainda tem pelo menos um grupo amino terciário) com um agente de quaternização adequado para converter o grupo amino terciário em um nitrogênio quaternário. Agentes de quaternização adequados são discutidos em mais detalhes abaixo. Em algumas realizações, essas preparações podem ser executadas

de forma pura ou na presença de um solvente, como descrito acima. Pelo modo de exemplo não limitante, preparações de sal de amônio quaternários de succinimida são proporcionadas abaixo.

EXEMPLO Q-1

[040] O anidrido succínico de poli-isobutileno (100 partes por peso (pbw)), que é preparado sozinho por reagir número 1000 de peso molecular ponderado elevado de vinilideno poli-isobutileno e anidrido málico, é aquecido em 80°C e é alterado em um recipiente de reação revestido adaptado com o agitador, condensador, bomba de alimentação ligada ao tubo de adição de sublinha, linha de nitrogênio e sistema controlador de temperatura/termopar. O recipiente de reação é aquecido em 100°C. Dimetilaminopropilamina (10,9 partes por peso (pbw)) é alterada na reação, mantendo a temperatura em lote abaixo de 120°C, por um período de 8 horas. A mistura de reação é então aquecida em 150°C e mantida na temperatura por 4 horas, resultando em um detergente de succinimida não quaternizado.

[041] Uma porção do detergente de succinimida não quaternizado (100 partes por peso (pbw)) é então alterada em um recipiente de reação similar. O ácido acético (5,8 partes por peso (pbw)) e o 2-etilhexanol (38,4 partes por peso (pbw)) são adicionados ao recipiente e a mistura é agitada e aquecida em 75°C. O óxido de propileno (8,5 partes por peso (pbw)) é adicionado ao recipiente de reação por 4 horas, mantendo a temperatura de reação em 75°C. O lote é mantido na temperatura para 4 horas. O produto resultante contém um detergente de succinimida quaternizado.

EXEMPLO Q-2:

[042] Um detergente de succinimida não quaternizado é preparado a partir de um mistura de anidrido succínico de poli-isobutileno, como descrito acima, (100 partes por peso (pbw)) e óleo diluente – piloto 900 (17,6 partes por peso (pbw)) que é aquecido com agitação em 110°C sob uma atmosfera de nitrogênio. A dimetilaminopropilamina (DMAPA, 10,8

partes por peso (pbw)) é adicionada lentamente por 45 minutos mantendo a temperatura em lote abaixo de 115°C. A temperatura de reação é aumentada para 150°C e mantida por ainda 3 horas. O composto resultante é um detergente de succinimida não quaternizado de DMAPA. Uma porção desse detergente de succinimida não quaternizado (100 partes por peso (pbw)) é aquecido com agitação em 90°C. O dimetilsulfato (6,8 partes por peso (pbw)) é alterado no recipiente de reação e a agitação é resumida em 300rpm sob uma manta de nitrogênio. A exotérmica resultante eleva a temperatura em lote em ~100°C. A reação é mantida em 100°C por 3 horas antes de resfriar novamente e decantar. O produto resultante contém um sal de amônio quaternário de dimetilsulfato.

SAIS DE AMÔNIO QUATERNÁRIO DE AMINA SUBSTITUÍDA POR POLIALCENO

[043] Em uma realização, o sal de amônio quaternário é o produto de reação de: (i)(b) uma amina substituída por polialceno que tem pelo menos um grupo amino terciário; e (ii) um agente de quaternização adequado para converter o grupo amino terciário do composto (i) em um nitrogênio quaternário.

[044] As aminas substituídas por polialcenos adequadas podem ser derivadas de um polímero de olefina e uma amina, como amônia, monoaminas, poliaminas ou misturas das mesmas. Elas podem ser preparadas por uma variedade de métodos. As aminas substituídas por polialcenos adequadas ou as aminas das quais são derivadas, também contêm um grupo amino terciário ou podem ser alquiladas até que elas contenham um grupo amino terciário, contanto que a amina substituída por polialceno tenha pelo menos um grupo amino terciário quando ela for reagida com o agente de quaternização.

[045] Um método de preparação de uma amina substituída por polialceno envolve reação de um polímero de olefina halogenado com uma

amina, como revelado nas Patentes de N° US 3.275.554; US 3.438.757; US 3.454.555; US 3.565.804; US 3.755.433; e US 3.822.289.

[046] Outro método de preparação de uma amina substituída por polialceno envolve a reação de uma olefina hidroformilada com uma poliamina e hidrogenação do produto de reação, como revelado nas Patentes de N° US 5.567.845 e US 5.496.383.

[047] Outro método para preparar uma amina substituída por polialceno envolve converter um polialceno, por meio de um reagente de epoxidação convencional, com ou sem um catalisador no epóxido correspondente e converter o epóxido na amina substituída por polialceno por reação com amônia ou uma amina sob as condições de aminação reduzida, como revelado na Patente de N° US 5.350.429.

[048] Outro método para preparar uma amina substituída por polialceno envolve hidrogenação de uma β -aminonitrilo, feita por reação de uma amina com um nitrilo, como revelado na Patente de N° US 5.492.641.

[049] Ainda em outro método para preparar uma amina substituída por polialceno envolve hidroformilar polibuteno ou poliisobutileno, com um catalisador, como ródio ou cobalto, na presença de CO, H₂ e NH₃ em temperaturas e pressões elevadas, como revelado nas Patentes de N° US 4.832.702; US 5.496.383 e US 5.567.845.

[050] Os métodos acima para a preparação de amina substituída por polialceno são para propósitos ilustrativos apenas e não pretendem formar uma lista exaustiva. As aminas substituídas por polialcenos da presente invenção não são limitadas em escopo aos métodos de sua preparação revelada acima.

[051] A amina substituída por polialceno pode ser derivada de polímeros de olefina. Os polímeros de olefina adequados para preparar a amina substituída por polialcenos da invenção são os mesmos daqueles

descritos acima.

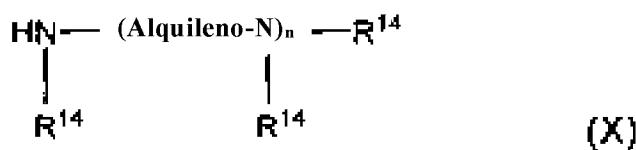
[052] A amina substituída por polialceno pode ser derivada de amônia, monoaminas, poliaminas, ou misturas das mesmas, que inclui misturas de diferentes monoaminas, misturas de diferentes poliaminas e misturas de monomaminas e poliaminas (que incluem diaminas). As aminas adequadas incluem aminas carbocíclicas e heterocíclicas, aromáticas, alifáticas.

[053] Em uma realização, as aminas podem ser caracterizadas pela fórmula:



sendo que R^{12} e R^{13} são, cada um, independentemente hidrogênio, hidrocarboneto, hidrocarboneto substituído por amino, hidrocarboneto substituído por hidróxi, hidrocarboneto substituído por alcóxi, ou grupos acilimidoila desde que não mais de um dentre R^{12} e R^{13} seja hidrogênio. A amina pode ser caracterizada pela presença de pelo menos de pelo menos um grupo amino primário (H_2N-) ou secundário ($H-N<$). Essas aminas, ou as aminas substituídas por polialqueno as mesmas são usadas para preparar podem ser alquiladas conforme necessário para assegurar que as mesmas contêm pelo menos um grupo amino terciário. Exemplos de monoaminas adequadas incluem etilamina, dimetilamina, dietilamina, n-butilamina, dibutilamina, alilamina, isobutilamina, cocoamina, estearilamina, laurilamina, metil lauril amina, oleilamina, N-metil-octilamina, dodecilamina, dietanolamina, morfolina, e octadecilamina.

[054] As poliaminas a partir da qual o detergente é derivado incluem principalmente alquilenos aminas conforme, em grande parte, a fórmula:



sendo que n é um número inteiro tipicamente menor do que 10, cada R¹⁴ é independentemente hidrogênio ou um grupo hidrocarbila que tem tipicamente até 30 átomos de carbono, e o grupo alquileo é tipicamente um grupo alquileo que tem menos do que 8 átomos de carbono. As alquileo aminas incluem principalmente, etileno aminas, hexileno aminas, heptileno aminas, octileno aminas, outras polimetileno aminas. As mesmas são exemplificadas especificamente por: etilenodiamina, dietilenotriamina, trietileno tetramina, propileno diamina, decametileno diamina, octametileno diamina, di(heptametileno) triamina, tripropileno tetramina, tetraetileno pentamina, trimetileno diamina, pentaetileno hexamina, di(-trimetileno) triamina, aminopropilmorfolina e dimetilaminopropilamina. Homólogos superiores tais como são obtidos condensando-se duas ou mais das alquileo aminas ilustradas acima são igualmente úteis. Tetraetileno pentamina é particularmente útil.

[055] As etilenoaminas, também chamadas de polietileno poliaminas, são especialmente úteis. As mesmas são descritas em detalhes sob o título "Ethyene Amines" na Encyclopedia of Chemical Technology, Kirk e Othmer, Vol. 5, pág. 898 a 905, Interscience Publishers, Nova York (1950).

[056] Quaisquer das aminas acima substituídas por polialqueno, ou as aminas a partir das quais as mesmas são derivadas, que são aminas secundárias ou primárias, podem ser alquiladas a aminas terciárias com o uso de agentes de alquilação antes de as mesmas serem reagidas com os agentes de quaternização para formar os aditivos de sal de amônio quaternário da presente invenção. Agentes de alquilação adequados incluem os agentes de quaternização discutidos abaixo.

[057] Os sais de amônio quaternário de amina substituídos por polialquileno da presente invenção são formados combinando-se o produto de reação descrito acima (a amina substituída por polialqueno, que tem pelo menos um grupo amino terciário) com um agente de quaternização adequado para converter o grupo amino terciário em nitrogênio quaternário. Agentes de quaternização adequados são discutidos em mais detalhes abaixo. Por meio de um exemplo não limitante, proporciona-se abaixo uma preparação de um sal de amônio quaternário de amina substituído por polialquileno.

EXEMPLO Q-3

[058] Um aparelho adequado para manipular cloro e gás cloreto de hidrogênio (reator de vidro, agitador de vidro, juntas de PTFE, termopoço de vidro para termopar) é conectado a depuradores de hidróxido de sódio. O recipiente de vidro é carregado com poli-isobutileno de 1000 Mn com baixo teor de vinilideno (PIB, 100 gramas) e é aquecido de 110 a 120°C. Cloro (70 gramas) é borbulhado dentro do reator por 7 horas. A mistura de reação é, então, espargida com nitrogênio de 110 a 120°C de um dia para o outro para remover HCl.

[059] O cloreto de PIB resultante é transferido para um autoclave e o autoclave é selado. Para cada mol (~1030g) de cloreto de PIB, 1 mol de dimetilamina gasosa (DMA, 45g) é adicionada e a reação é aquecida de 160 a 170°C e mantida por 8 horas, ou até que nenhuma redução de pressão seja vista. A reação é resfriada à temperatura ambiente e a pressão é liberada. Suficiente solvente Solvesso™ 150 é adicionado para fazer uma solução ativa de 70% p/p e a reação é agitada até a homogeneização. A solução de poli-isobuteno-dimetilamina (PIB-DMA) resultante é transferida para um funil de separação e lavada duas vezes com uma solução de hidróxido de sódio 2M, para remover HCl e NaCl. Após a

separação, o produto é seco sobre MgSO₄ e é filtrada através de uma esponja Celite™.

[060] A solução de PIB-DMA resultante (41 gramas da solução ativa de 70%) é carregada para um recipiente de reação de vidro e agitada à temperatura ambiente. Sulfato de dimetila (3.3 gramas) é adicionado por gotejamento por um minuto para proporcionar o sal de amônio quaternário. A mistura é agitada à temperatura ambiente por 1 hora sob uma purga de nitrogênio e é amostrada e titulada contra indicador verde de bromocresol. O composto resultante é um detergente de sal de amônio quaternário de uma amina substituída por polialquileno.

SAIS DE AMÔNIO QUATERNÁRIO DE MANNICH

[061] Em uma realização o sal de amônio quaternário é um produto da reação de: (i)(c) um produto da reação de Mannich; e (ii) um agente de quaternização adequado para converter o grupo amino terciário do composto (i) em um nitrogênio quaternário. Produtos da reação de Mannich adequados têm pelo menos um grupo amino terciário e são preparados a partir da reação de um fenol substituído por hidrocarbila, um aldeído e uma amina.

[062] O substituinte hidrocarbila do fenol substituído por hidrocarbila pode ter 10 a 400 átomos de carbono, em outro caso 30 a 180 átomos de carbono e, em um outro caso, 10 ou 40 a 110 átomos de carbono. Esse substituinte hidrocarbila pode ser derivado de uma olefina ou uma poliolefina. Olefinas úteis incluem alfa-olefinas, como 1-deceno, que estão disponíveis comercialmente. Poliolefinas adequadas incluem aquelas descritas nas seções acima. O fenol substituído por hidrocarbila pode ser preparado alquilando-se fenol com uma dessas olefinas ou poliolefinas adequadas, como poli-isobutileno ou polipropileno, com o uso de métodos de alquilação bem conhecidos.

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

[064] A amina usada para formar o detergente de Mannich pode ser uma monoamina ou uma poliamina. As aminas adequadas para preparar o produto de reação de Mannich da invenção são as mesmas que são descritas nas seções acima.

[065] Em uma realização, o detergente de Mannich é preparado reagindo-se um fenol substituído por hidrocarbila, um aldeído e uma amina, conforme é descrito na Patente nº US 5.697.988. Em uma realização, o produto de reação de Mannich é preparado a partir de: um alquilfenol derivado de um poli-isobutileno; formaldeído; e uma monoamina primária, monoamina secundária ou alquilenodiamina. Em uma dessas realizações a amina é etilenodiamina ou dimetilamina. Outros métodos para preparar produtos da reação de Mannich adequados podem ser encontrados nas Patentes US 5.876.468 e US 5.876.468.

[066] Conforme é discutido acima, pode ser necessário, com algumas das aminas, ainda reagir o produto de reação de Mannich com um epóxido ou carbonato, ou outro agente de alquilação, a fim de obter o grupo amino terciário.

[067] Os sais de amônio quaternário de Mannich da presente invenção são formados combinando-se o produto de reação descrito acima (o produto de reação de Mannich que tem pelo menos um grupo amino terciário) com um agente de quaternização adequado para converter o grupo amino terciário em nitrogênio quaternário. Os agentes de quaternização adequados são discutidos em mais detalhes abaixo. Por meio de um exemplo não limitante, proporciona-se abaixo uma preparação de um sal de amônio quaternário de Mannich.

EXEMPLO Q-4

[068] O fenol alquilado (800 gramas), em que o mesmo é preparado a partir de poli-isobutileno de 1000 Mn, e o óleo diluente SO-44 (240 gramas) é carregado para um recipiente de reação de acordo com a descrição acima. Uma purga de nitrogênio é aplicada ao recipiente e a mistura é agitada a 100 rpm. A essa mistura, formalina (55,9 gramas) é adicionada (por gotejamento) por 50 minutos. Após isso, dimetilamina (DMA, 73,3 gramas) é adicionada (por gotejamento) pelos próximos 50 minutos. A mistura é aquecida a 68°C e mantida por uma hora. A mistura é, então, aquecida a 106°C e mantida por mais 2 horas. A temperatura da mistura é, então, aumentada para 130°C e mantida por 30 minutos antes de se permitir que a mistura esfrie à temperatura ambiente. A mistura é purificada por destilação a vácuo (a 130°C e -0,9 bar) para remover qualquer água restante, resultante em uma DMA de Mannich.

[069] A DMA de Mannich (1.700 gramas) é adicionada a um recipiente de reação. Óxido de estireno (263 gramas), ácido acético (66 gramas) e metanol (4564 gramas) são adicionados ao recipiente e a mistura é aquecida com agitação para refluxo (~75°C) por 6,5 horas sob uma purga de nitrogênio. A reação é purificada por destilação a vácuo (a 30°C e -0,8 bar). O composto resultante é um detergente de Mannich de sal de amônio quaternário.

O AGENTE DE QUATERNIZAÇÃO

[070] Os agentes de quaternização adequados para preparar quaisquer dos detergentes de sal de amônio quaternário descritos acima incluem dialquil sulfatos, haletos de benzila, carbonatos substituídos por hidrocarbila, epóxidos de hidrocarbila usados em combinação com um ácido, ou misturas dos mesmos.

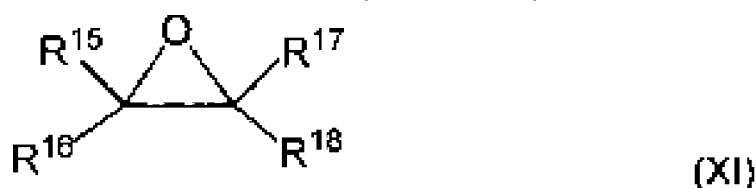
[071] Em uma realização o agente de quaternização inclui: haletos como cloreto, iodeto ou brometo; hidróxidos; sulfonatos; sulfatos de alquila como sulfato de dimetila; sultonias; fosfatos; alquilfosfatos C₁₋₁₂; dialquilfosfatos C₁₋₁₂;

boratos; alquilboratos C₁₋₁₂; nitritos; nitratos; carbonatos; bicarbonatos; alcenoatos; O,O-dialquilditiofosfatos C₁₋₁₂; ou misturas dos mesmos.

[072] Em uma realização o agente de quaternização pode ser: um dissulfato de alquila como sulfato de dimetila; N-óxidos; sultonas como propano ou butano sultona; haletos de aralkila, acila ou alquila como cloreto de etila e metila, brometo ou iodeto ou cloreto de benzila; carbonatos substituídos por hidrocarbila (ou alquila); ou combinações dos mesmos. Se o haleto de aralkila é cloreto de benzila, o anel aromático é, ainda, opcionalmente substituído por grupos alquenila ou alquila.

[073] Os grupos hidrocarbila (ou alquila) dos carbonatos substituídos por hidrocarbila podem conter 1 a 50, 1 a 20, 1 a 10 ou 1 a 5 átomos de carbono por grupo. Em uma realização, os carbonatos substituídos por hidrocarbila contêm dois grupos hidrocarbila que podem ser iguais ou diferentes. Exemplos de carbonatos substituídos por hidrocarbila adequados incluem carbonato de dietila ou dimetila.

[074] Em outra realização o agente de quaternização pode ser um epóxido de hidrocarbila, conforme é representado pela fórmula a seguir:



sendo que R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷ e R¹⁸ podem ser independentemente H ou um grupo hidrocarbila C₁₋₅₀. Exemplos de epóxidos de hidrocarbila adequados incluem: óxido de estireno, óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de estilbena, epóxidos C₂₋₅₀, ou combinações dos mesmos.

[075] Qualquer um dos agentes de quaternização descritos acima, incluindo os epóxidos de hidrocarbila, pode ser usado em combinação com um ácido. Ácidos adequados incluem ácidos carboxílicos,

como ácido acético, ácido propiônico, ácido butírico e similares.

O DETERGENTE CONTENDO OXIGÊNIO

[076] Em algumas realizações as composições de detergente da presente invenção compreende um detergente contendo oxigênio. O detergente contendo oxigênio pode compreender um hidrocarboneto substituído por pelo menos duas funcionalidades carbóxi em forma de ácidos ou pelo menos uma funcionalidade carbóxi em forma um anidrido. Em algumas realizações o aditivo é um hidrocarboneto substituído por pelo menos duas funcionalidades carbóxi em forma de ácidos ou anidridos. Em outras realizações, o aditivo é um agente de acilação succínico substituído por hidrocarbila. Em outras realizações o aditivo hidrocarboneto substituído é a composto ácido dímero. Em ainda outras realizações o aditivo hidrocarboneto substituído da presente invenção inclui uma combinação de dois ou mais dos aditivos descritos nesta seção.

[077] Aditivos hidrocarboneto substituídos adequados incluem ácidos dímeros. Ácidos dímeros são um tipo de polímero diácido derivado de ácidos graxos e/ou poliolefinas, incluindo os polialquilenos descritos no presente documento, que contêm funcionalidade de ácido. Em algumas realizações, o ácido dímero usado na presente invenção é derivado de poliolefinas C₁₀ a C₂₀, C₁₂ a C₁₈, e/ou C₁₆ a C₁₈.

[078] Esses aditivos hidrocarboneto substituídos incluem ácidos succínicos, haletos, anidridos e combinação dos mesmos. Em algumas realizações os agentes são ácidos ou anidridos e, em outras realizações, os agentes são anidridos e, em ainda outras realizações, os agentes são anidridos hidrolisados. O hidrocarboneto do aditivo hidrocarboneto substituído e/ou o grupo hidrocarbila primário do agente de acilação succínico substituído por hidrocarbila geralmente contém uma média de pelo menos 8, ou 30, ou 35 até 350, ou até 200, ou até 100 átomos

de carbono. Em uma realização, o grupo hidrocarbila é derivado de um polialceno.

[079] Polialcenos adequados incluem homopolímeros e interpolímeros de monômeros de olefina polimerizáveis de 2 a 16 ou até 6, ou até 4 átomos de carbono. Olefinas e poliolefinas adequadas incluem quaisquer aquelas descritas nas seções acima. Em algumas realizações a olefina é a mono-olefina como etileno, propileno, 1-buteno, isobuteno e 1-octeno; ou um monômero poliolefínico, como monômero diolefínico, como 1,3-butadieno e isopreno. Em uma realização, o interpolímero é um homopolímero. Um exemplo de um polímero é a polibuteno. Em um caso 50% do polibuteno é derivado de isobutileno. Os polialcenos são preparados por procedimentos convencionais.

[080] Em uma realização, os grupos hidrocarbila são derivados de polialcenos que têm um n de pelo menos 1300, ou 1500, ou 1600 até 5000, ou até 3000, ou até 2500, ou até 2000, ou até 1800, e o Mw/Mn é de 1,5 ou 1,8, ou 2, ou até 2,5 a 3,6, ou até 3,2. Em algumas realizações o polialceno é poli-isobutileno com um peso molecular de 800 a 1200.

[081] Em outra realização, o hidrocarboneto substituído e/ou agentes de acilação succínicos são preparados reagindo-se o polialceno acima descrito com um excesso de anidrido maleico para proporcionar agentes de acilação succínicos substituídos sendo que o número de grupos succínicos para cada peso equivalente de grupo substituinte é pelo menos 1,3, ou até 1,5, ou até 1,7, ou até 1,8. O número máximo geralmente não excederá 4,5, ou até 2,5, ou até 2,1, ou até 2,0. O polialceno, aqui, pode ser qualquer um daqueles descritos acima. Em outra realização, o hidrocarboneto e/ou grupo hidrocarbila contém uma média de 8, ou 10, ou 12 até 40, ou até 30, ou até 24, ou até 20 átomos de carbono. Em uma realização, o grupo hidrocarbila contém uma média de 16 até 18 átomos de

carbono.

[082] A olefina, oligômero de olefina, ou polialceno podem ser reagidos com o reagente carboxílico de modo que haja pelo menos um mol de reagente carboxílico para cada mol de olefina, oligômero de olefina, ou polialceno que reaja.

[083] Exemplos de Patentes que descrevem vários procedimentos para preparar agentes de acilação úteis incluem as Patentes nº US 3.172.892; US 3.215.707; US 3.219.666; US 3.231.587; US 3.912.764; US 4.110.349; e US 4.234.435.

[084] Em algumas realizações os aditivos hidrocarbonetos substituídos e/ou agentes de acilação succínicos substituídos por hidrocarbila contêm funcionalidade de diácido. Em algumas realizações o grupo hidrocarbila do agente de acilação succínico substituído por hidrocarbila é derivado de poli-isobutileno e a funcionalidade de diácido do agente é derivada de grupos ácido carboxílico, como ácido succínico substituído por hidrocarbila. Em algumas realizações o agente de acilação substituído por hidrocarbila compreende um ou mais grupos anidrido succínico substituído por hidrocarbila. Em algumas realizações o agente de acilação substituído por hidrocarbila compreende um ou mais grupos anidrido succínico substituído por hidrocarbila hidrolisados.

[085] Em algumas realizações o detergente contendo oxigênio é um composto de poli-isobutileno com um grupo de cabeça anidrido succínico ou ácido succínico. O detergente contendo oxigênio pode ser um anidrido succínico poli-isobutileno e/ou uma versão hidrolisada os mesmos. A preparação de detergentes contendo oxigênio adequados é descrita no Pedido de Patente Internacional WO 2006/063161 A2.

[086] Por meio de um exemplo não limitante, as preparações de dois detergentes contendo oxigênio são proporcionadas abaixo.

EXEMPLO O-1

[087] Glissopal™ 1000 (18,18 kg) é carregado para um recipiente selado a 100°C e agitado. O recipiente é aquecido a 167°C e vácuo é aplicado. O recipiente é, então, pressurizado com uma atmosfera de nitrogênio (1 bar) enquanto aquece a 175°C. Uma vez que o material alcança 175°C, anidrido maleico (2.32 kg) é adicionado por meio de uma bomba de seringa jaquetada (bomba ISCO) equipada com linhas tracejadas por um período de cerca de 9 horas. A temperatura de reação é lentamente elevada pelo curso da alimentação de anidrido maleico de 175°C a 225°C no final do carregamento. A reação é, então, mantida a 225°C por mais 10 horas. O anidrido succínico poli-isobutileno resultante (PIBSA) tem uma Viscosidade Cinemática a 100°C de 570 cSt (mm/s), e um número de ácido total (TAN) de 127 mgKOH/g.

EXEMPLO O-2

[088] O PIBSA do Exemplo O-1 (340 gramas) é carregado para um recipiente de reação e misturado com Pilot™ 900 (60 gramas). O conteúdo do recipiente é agitado a 400 rpm por 1 hora e, então, aquecido a 90°C. O recipiente é, então, carregado com nitrogênio para proporcionar uma atmosfera inerte. Água (5,9 gramas) é adicionada à mistura por 10 minutos. A mistura é, então, agitada por 2 horas. O PIBSA hidrolisado resultante tem um número de ácido total de 163 mg/KOH e uma Viscosidade Cinemática a 100°C de 500 mm/s (cSt). O produto formado contém 85% em peso de produto hidrolisado e 15% em peso de Pilot®900. A razão de carbonila para água é 0,5:1.

[089] Quando as composições de detergente da presente invenção contêm um detergente de sal de amônio quaternário e um detergente contendo oxigênio, a razão ponderal do detergente de sal de amônio quaternário para o detergente contendo oxigênio pode ser de 1:10 a

10:1, 1:8 a 8:1, 1:1 a 8:1 ou 3:1 a 7:1, em que todas as razões ponderais são em uma base livre de solvente. Em outras realizações, a razão ponderal pode ser de 2:1 a 4:1.

[090] Conforme é usado no presente documento, o termo "substituente hidrocarbila" ou "grupo hidrocarbila" é usado no sentido comum dos mesmos, que é bem conhecido para aqueles versados na técnica. Especificamente, se refere a um grupo que tem um átomo de carbono fixado diretamente ao restante da molécula e que tem caráter predominantemente de hidrocarboneto. Exemplos de grupos hidrocarbila incluem: substituintes hidrocarboneto, ou seja, substituintes alifáticos (por exemplo, alquila ou alquenila), alicíclicos (por exemplo, cicloalquila, cicloalquenila), e substituintes aromáticos substituídos por acíclicos, alifáticos e aromáticos, bem como substituintes cíclicos sendo que o anel é completo através de outra porção da molécula (por exemplo, dois substituintes juntos formam um anel); substituintes hidrocarboneto substituídos, ou seja, substituintes que contêm grupos não hidrocarboneto que, no contexto dessa invenção, não alteram a natureza predominantemente de hidrocarboneto do substituinte (por exemplo, halo (especialmente cloro e fluoro), hidróxi, alcóxi, mercapto, alquilmercapto, nitro, nitroso, e sulfóxi); substituintes hetero, ou seja, substituintes que, embora tenham um caráter predominantemente de hidrocarboneto, no contexto dessa invenção, contêm outro átomo que não carbono em um anel ou cadeia de outro modo composto de átomos de carbono. Heteroátomos incluem enxofre, oxigênio, nitrogênio, e abrangem substituintes como piridila, furila, tienila e imidazolila. Em geral, não mais do que dois, preferencialmente, não mais do que um, substituinte não hidrocarboneto estará presente para cada dez átomos de carbono no grupo hidrocarbila; tipicamente, não haverá nenhum substituinte não hidrocarboneto no grupo hidrocarbila.

O CATALISADOR DE COMBUSTÍVEL CONTENDO METAL

[091] As composições da presente invenção compreendem um catalisador de combustível contendo metal.

[092] Esse catalisador de combustível contendo metal é em forma de uma dispersão coloidal, que compreende: uma fase orgânica; partículas de um composto de ferro na forma amorfa do mesmo; e pelo menos um agente anfifílico.

[093] Na presente descrição, a expressão “dispersão coloidal” designa qualquer sistema constituído por partículas sólidas finas de um composto de ferro, com dimensões coloidais, em suspensão em uma fase líquida, as ditas partículas possivelmente também contêm quantidades residuais de íons ligados ou absorvidos como íons de amônio ou acetato, por exemplo. Deve-se notar que em tal dispersão, o ferro pode ser completamente em forma de coloides ou, simultaneamente, em forma de íons e em forma de coloides.

[094] A dispersão da invenção é uma dispersão em uma fase orgânica.

[095] Essa fase orgânica é selecionada como uma função do uso da dispersão.

[096] A fase orgânica pode ser com base em um hidrocarboneto apolar.

[097] Exemplos de fases orgânicas adequadas incluem hidrocarbonetos alifáticos como hexano, heptano, octano ou nonano, hidrocarbonetos cicloalifáticos inertes como ciclohexano, ciclopentano ou cicloeptano, hidrocarbonetos aromáticos como benzeno, tolueno, etilbenzeno, xilenos ou naftenos líquidos. ISOPAR ou SOLVESSO (marca registrada de propriedade da EXXON) cortes de petróleo, em particular, SOLVESSO 100 que contém essencialmente uma mistura de metiletil- e

trimetil-benzeno, SOLVESSO 150 que compreende uma mistura de alquilbenzenos, em particular dimetilbenzeno e tetrametilbenzeno, e ISOPAR que essencialmente contém hidrocarbonetos iso- e cicloparafínico C-11 e C-12, também são adequados.

[098] Também é possível usar hidrocarbonetos clorados como a fase orgânica como cloro- ou dicloro-benzeno ou clorotolueno. Éteres e cetonas alifáticas e cicloalifáticas como éter di-isopropílico, éter dibutílico, metilisobutilcetona, di-isobutilcetona ou óxido de mesitila podem ser previstos.

[099] Claramente, a fase orgânica pode ser com base em uma mistura de dois ou mais hidrocarbonetos do tipo descrito acima.

[0100]As partículas da dispersão da invenção são partículas de um composto de ferro da composição de que essencialmente corresponde a um óxido de ferro e/ou hidróxido e/ou oxihidróxido. O ferro em geral está essencialmente presente em estado de oxidação 3. As partículas também contêm a agente de complexação. O agente de complexação corresponde ao que é usado no processo para preparar a dispersão como tal ou em forma de um complexo de ferro.

[0101]As partículas da dispersão da invenção são com base em um composto de ferro que é amorfo. Esse caráter amorfo pode ser demonstrado por análise de raio X, já que os diagramas de raio X obtidos não mostram quaisquer picos significativos.

[0102]De acordo com uma característica da invenção, pelo menos 85%, mais particularmente, pelo menos 90% e, ainda mais particularmente, pelo menos 95% das partículas do composto de ferro são partículas primárias. O termo "partícula primária" significa uma partícula que é completamente distinta e que não é agregada a outra ou várias outras partículas. Essa característica pode ser demonstrada examinando-se a

dispersão com o uso de TEM (microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução).

[0103] Também é possível usar a técnica de crio-TEM para determinar o grau de agregação de partículas elementares. A mesma permite análise de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) de amostras que são congeladas no meio natural das mesmas que é água ou diluentes orgânicos como solventes aromáticos ou alifáticos, por exemplo, SOLVESSO e ISOPAR, ou certos alcoóis como etanol.

[0104] O congelamento é realizado em filmes finos de cerca de 50 nm a 100 nm de espessura, em etano líquido para amostras aquosas ou em nitrogênio líquido para outras.

[0105] A crio-TEM preserva o grau de dispersão das partículas e é representativa das mesmas presentes no meio atual.

[0106] Essa característica das partículas da dispersão contribui a estabilidade das mesmas.

[0107] Além disso, as partículas do composto de ferro na dispersão da invenção têm uma granulometria fina. As mesmas têm d50 na faixa de 1 nm a 5 nm, mais particularmente, na faixa de 3 nm a 4 nm. Essa notação d50 representa o tamanho de partícula de modo que 50% das partículas apresentam um tamanho que é menor do que ou igual ao tamanho na dita faixa.

[0108] A granulometria é determinada por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) de maneira convencional com o uso de uma amostra que foi seca sobre uma membrana de carbono sustentada em uma grade de cobre.

[0109] Essa técnica para preparar a amostra é preferencial já que permite melhor precisão na medição de tamanho de partícula. As zonas selecionadas para as medições são aquelas que têm um grau de dispersão

similar àquele observado em crio-TEM.

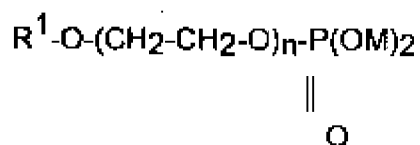
[0110]As partículas da dispersão da invenção podem ter uma morfologia isotrópica, em particular com uma razão L (maior dimensão)/l (menor dimensão) de no máximo 2.

[0111]A dispersão coloidal orgânica da invenção compreende ao menos um agente anfifílico com a fase orgânica. Esse agente anfifílico pode ser um ácido carboxílico que de forma geral contém 10 a 50 átomos de carbono, preferencialmente 15 a 25 átomos de carbono.

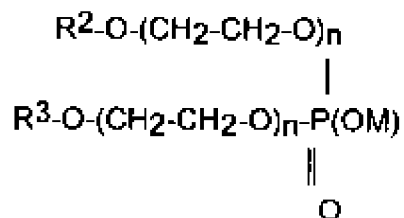
[0112]O dito ácido pode ser linear ou ramificado. Pode ser selecionado dentre arila, ácidos alifáticos ou arilalifáticos, opcionalmente levando outras funções contanto que essas funções sejam estáveis no meio em que as dispersões da invenção devem ser usadas. Assim, por exemplo, é possível usar ácidos carboxílicos alifáticos, ácidos sulfônicos alifáticos, ácidos fosfóricos alifáticos, ácidos alquilarilsulfônicos e ácidos alquilarilfosfóricos, sejam naturais ou sintéticos. Obviamente, é possível usar uma mistura de ácidos.

[0113]Os exemplos que podem ser citados incluem ácidos graxos de resina líquida, óleo de soja, sebo, óleo de linho, ácido oleico, ácido linoleico, ácido esteárico e seus isômeros, ácido pelargônico, ácido cáprico, ácido laurico, ácido mirístico, ácido dodecilbenzenosulfônico, ácido 2-etilhexanoico, ácido naftênico, ácido hexoico, ácido toluenosulfônico, ácido toluenofosfórico, ácido laurilsulfônico, ácido laurilfosfórico, ácido palmitilsulfônico e ácido palmitilfosfórico.

[0114]Dentro do contexto da presente invenção, o agente anfifílico pode também ser selecionado dentre fosfatos de éter alquílico de polioxietileno. Isso significa fosfatos com a fórmula:



ou fosfatos de dialquila polioxietilenados com a fórmula:



em tais fórmulas: R¹, R² e R³, que podem ser idênticos ou diferentes, representam um radical alquila linear ou ramificado, em particular que contém 2 a 20 átomos de carbono; um radical fenila; um radical alquilarila, mais particularmente um radical alquilfenila, em particular com uma cadeia de alquila que contém 8 a 12 átomos de carbono; ou um radical arilalquila, mais particularmente um radical fenilarila; n representa o número de unidades de óxido de etileno, que pode ser de 0 a 12, por exemplo; M representa um átomo de hidrogênio, sódio ou potássio.

[0115]Em particular, R¹ pode ser um radical hexila, octila, decila, dodecila, oleila ou nonilfenila.

[0116]Os exemplos desses tipos de compostos anfifílicos incluem os vendidos sob as marcas registradas LUBROPHOS® e RHODAFAC® pela Rhodia e em particular os seguintes produtos: fosfatos de alquíster de polioxietileno C₈-C₁₀ RHODAFAC® RA; fosfato de éter tridecílico de polioxietileno RHODAFAC® RS710 ou RS 410; fosfato de éter oleodécílico de polioxietileno RHODAFAC® PA 35; fosfato de éter nonilfenílico de polioxietileno RHODAFAC® PA17; fosfato de éter ninílico(ramificado) de polioxietileno RHODAFAC® RE610.

[0117]Finalmente, o agente anfifílico pode ser um carboxilato de éter alquílico polioxietilenado com fórmula: R⁴-(OC₂H₄)_n-O-R⁵, em que R⁴ é um radical alquila linear ou ramificado que pode em particular conter 4 a

20 átomos de carbono, n é um número inteiro que pode ser, por exemplo, até 12 e R^5 é um resíduo de ácido carboxílico tal como $-\text{CH}_2\text{COOH}$. Os exemplos desse tipo de composto anfifílico incluem aqueles vendidos pela Kao Chemicals sob a marca registrada AKIPO®.

[0118]As dispersões da invenção têm uma concentração de composto de ferro que pode ser ao menos 8%, mais particularmente ao menos 15% e ainda mais particularmente ao menos 30%, sendo que essa concentração é expressa como o peso equivalente de óxido de ferro III com relação ao peso total da dispersão. Essa concentração pode ser de até 40%.

[0119]O processo para preparar as dispersões da invenção será agora descrito.

[0120]A primeira etapa do processo consiste em reagir ou um sal de ferro na presença de um agente de complexação ou um complexo de ferro com uma base. Essa reação é executada em um meio aquoso.

[0121]Os exemplos particulares da base podem ser produtos do tipo hidróxido. Hidróxidos alcalinos ou alcalinos terrosos e amônia podem ser citados. É também possível usar aminas secundárias, terciárias ou quaternárias. No entanto, aminas e amônia podem ser preferenciais contanto que reduzam o risco de poluição por cátions alcalinos ou alcalinos terrosos. Ureia pode ser também mencionada.

[0122]Qualquer sal solúvel em água pode ser usado como o sal de ferro. Mais particularmente, nitrato férrico pode ser mencionado.

[0123]Em concordância com uma característica específica do processo da invenção, o sal de ferro é reagido com a base na presença de um agente de complexação de ferro.

[0124]Os agentes de complexação de ferro são selecionados dentre ácidos carboxílicos hidrossolúveis com uma constante de complexação K de forma que $\text{p}K$ seja ao menos 3.

[0125] Para a reação: $\text{Fe}^{3+} + x\text{L}^- \rightleftharpoons \text{FeL}_x^{3-x}$ em que L designa o agente de complexação, a constante K é definida conforme segue:

$$\mathbf{K = \frac{FeL_x^{3-x}}{[Fe^{3+}] \cdot [L^-]^x} \text{ e } pK = \log(1/K)}$$

[0126] Os ácidos que têm as características acima incluem ácidos carboxílicos alifáticos tais como ácido fórmico ou ácido acético. Alcoóis ácidos ou álcoois poliácidos são também adequados. Os exemplos de álcoois ácidos que podem ser citados são ácido glicólico e ácido láctico. Os álcoois poliácidos que podem ser mencionados são ácido málico, ácido tartárico e ácido cítrico.

[0127] Outros ácidos adequados incluem aminoácidos tais como lisina, alanina, serina, glicina, ácido aspártico ou arginina. É também possível mencionar o ácido etileno-diamino-tetra-acético ou o ácido nitrilo-triacético ou N, o ácido glutâmico N-diacético com fórmula $(\text{HCOO}^-)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-CH}(\text{COOH})\text{N}(\text{CH}_2\text{COO-H})_2$ ou seu sal de sódio $(\text{NaCOO}^-)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-CH}(\text{COONa})\text{N}(\text{CH}_2\text{COO-Na})_2$.

[0128] Outros agentes de complexação adequados que podem ser usados são ácidos poliacrílicos e seus sais, tais como poliácido de sódio, e mais particularmente aqueles cuja massa molecular média está na faixa de 2.000 a 5.000.

[0129] Finalmente, deve-se notar que uma pluralidade de agentes de complexação pode ser usada conjuntamente.

[0130] Conforme indicado acima, a reação com a base pode ser também executada com um complexo de ferro. Nesse caso, o complexo de ferro usado é um produto que resulta da complexação de ferro com um agente de complexação do tipo descrito acima. Esse produto pode ser obtido por reação de um sal de ferro com o dito agente de complexação.

[0131] A quantidade de agente de complexação usada, expressa como a razão de mol de agente de complexação/ferro, está

preferencialmente na faixa de 0,5 a 4, mais particularmente na faixa de 0,5 a 1,5 e ainda mais particularmente na faixa de 0,8 a 1.2.

[0132]A reação entre o sal de ferro e a base é executada sob condições de forma que o pH da mistura de reação que é formada seja no máximo 8. Mais particularmente, esse pH pode ser no máximo 7,5 e pode em particular estar na faixa de 6,5 a 7,5.

[0133]A mistura aquosa e meio básico são colocados em contato por introdução de uma solução do sal de ferro em uma solução que contém a base. É possível executar o contato continuamente, a condição de pH sendo satisfeita por ajuste das respectivas taxas de fluxo da solução que contém a base.

[0134]Em uma implantação preferencial da invenção, é possível operar sob condições de forma que durante a reação entre o sal de ferro e a base, o pH do meio de reação seja mantido constante. Os termos “pH ser mantido constante”; significa uma variação de pH de $\pm 0,2$ unidades de pH com relação ao valor fixo. Tais condições podem ser alcançadas por adição de uma quantidade adicional de base à mistura de reação formada durante a reação entre o sal de ferro e a base, por exemplo, quando se introduz a solução de sal de ferro à solução da base.

[0135]A reação é normalmente executada à temperatura ambiente. Essa reação pode ser vantajosamente executada em uma atmosfera de ar ou nitrogênio ou uma mistura de nitrogênio e ar.

[0136]Ao final da reação, um precipitado é obtido. Opcionalmente, o precipitado pode ser maturado mantendo o mesmo no meio de reação por um certo período, por exemplo, diversas horas.

[0137]O precipitado pode ser separado do meio de reação com uso de qualquer meio conhecido. O precipitado pode ser lavado.

[0138]Preferencialmente, o precipitado não passa por uma

etapa de secagem ou secagem por congelamento ou qualquer operação daquele tipo.

[0139]O precipitado pode ser opcionalmente tomado em suspensão aquosa.

[0140]No entanto, deve-se notar que é inteiramente possível não separar o precipitado do meio de reação em que foi produzido.

[0141]Para obter uma dispersão coloidal em uma fase orgânica, ou o precipitado separado ou a suspensão aquosa obtida acima após separar o precipitado do meio de reação, ou o precipitado em suspensão em seu meio de reação é colocado em contato com a fase orgânica em que a dispersão coloidal deve ser produzida. Essa fase orgânica é do tipo descrito acima.

[0142]Esse contato é realizado na presença do dito agente anfifílico. A quantidade desse agente anfifílico a ser incorporada pode ser definida pela razão molar r em que r é o número de moles de agente anfifílico/número de moles de elemento de ferro.

[0143]Essa razão molar pode estar na faixa de 0,2 a 1, preferencialmente na faixa de 0,4 a 0,8.

[0144]A quantidade de fase orgânica a ser incorporada é ajustada para obter uma concentração de óxido conforme mencionado acima.

[0145]Nesse estágio, pode ser vantajoso adicionar à fase orgânica um agente promotor cuja função é acelerar a transferência de partículas de composto de ferro da fase aquosa para a fase orgânica, se partindo de uma suspensão do precipitado, e para melhorar a estabilidade das dispersões coloidais orgânicas obtidas.

[0146]O agente promotor pode ser um composto com uma função de álcool, mais particularmente álcoois alifáticos lineares ou

ramificados que contêm 6 a 12 átomos de carbono. Os exemplos específicos que podem ser mencionados são 2-etilhexanol, decanol, dodecanol e misturas dos mesmos.

[0147]A proporção do dito agente não é crítica e pode variar amplamente. No entanto, uma proporção na faixa de 2% a 15% em peso com relação à dispersão total é de forma geral adequada.

[0148]A ordem em que os diferentes elementos da dispersão são introduzidos não é importante. A suspensão aquosa, agente anfifílico, fase orgânica e agente promotor opcional podem ser misturados simultaneamente. É também possível pré-misturar o agente anfifílico, fase orgânica e agente promotor opcional.

[0149]O contato entre a suspensão aquosa ou o precipitado e a fase orgânica pode ser feito em um reator que está em uma atmosfera de ar, nitrogênio ou uma mistura de ar e nitrogênio.

[0150]Apesar de o contato entre a suspensão aquosa e a fase orgânica poder ser feito à temperatura ambiente, cerca de 20°C, é preferencial operar a uma temperatura que está na faixa de 60°C a 150°C, vantajosamente entre 80°C e 140°C.

[0151]Em certos casos, devido à volatilidade da fase orgânica, seus vapores podem ser condensados resfriando-os até uma temperatura abaixo de seu ponto de ebulição.

[0152]A mistura de reação resultante (mistura de suspensão aquosa, agente anfifílico, fase orgânica e agente promotor opcional) é agitada por todo o período de aquecimento, que pode variar.

[0153]Quando o aquecimento é interrompido, duas fases são observadas: uma fase orgânica que contém a dispersão coloidal, e uma fase aquosa residual.

[0154]A fase orgânica e fase aquosa são então separadas com

uso de técnicas de separação convencional tais como decantação e/ou centrifugação que resultam em uma dispersão coloidal que tem as características mencionadas acima.

[0155]A composição da invenção, que é a composição que compreende (a) a composição detergente e (b) o composto contendo metal ativo na forma de uma dispersão coloidal, é obtida por mistura da composição detergente e a dispersão coloidal com uso de quaisquer técnicas convencionais, sendo que a dita mistura é executada de forma geral sob agitação e à temperatura ambiente (20 a 30°C).

[0156]A razão ponderal da dispersão coloidal/composição detergente pode variar de forma ampla. Está mais particularmente entre 10/90 e 90/10, em algumas realizações entre 20/80 e 80/20 e ainda em realizações adicionais entre 40/60 e 60/40.

[0157]Na composição da invenção, que é a composição que compreende (a) a composição detergente e (b) a dispersão coloidal de ferro, a concentração de ferro pode estar compreendida entre 0,05% e 40%, mais particularmente entre 1% e 20%, sendo que essa concentração é expressa como o peso equivalente de óxido de ferro III com relação ao peso total da composição.

O COMBUSTÍVEL

[0158]As composições de combustível da presente invenção compreendem os aditivos de combustível descritos acima e um combustível líquido, e são úteis para abastecer um motor de combustão interna. Um combustível pode ser um componente de composições aditivas que compreendem os aditivos de combustível descritos acima.

[0159]Em algumas realizações, os combustíveis adequados para uso na presente invenção incluem quaisquer combustíveis comercialmente disponíveis, e em algumas realizações quaisquer

combustíveis diesel e/ou biocombustíveis comercialmente disponíveis.

[0160]A presente invenção inclui composições de combustível e composições de concentrado de aditivo de combustível que podem conter combustível. A descrição que segue dos tipos de combustíveis adequados para uso na presente invenção se refere ao combustível que pode estar presente nas composições que contêm aditivo presente invenção assim como as composições de combustível e/ou aditivo de combustível às quais as composições que contêm aditivos podem ser adicionadas.

[0161]Os combustíveis adequados para uso na presente invenção não são excessivamente limitados. De forma geral, os combustíveis adequados são normalmente líquidos em condições ambientes, por exemplo, temperatura ambiente (20 a 30°C). O combustível líquido pode ser um combustível de hidrocarboneto, combustível de não hidrocarboneto, ou uma mistura dos mesmos.

[0162]O combustível de hidrocarboneto pode ser um destilado de petróleo, incluindo uma gasolina conforme definida pela especificação ASTM D4814, ou um combustível diesel, conforme definido pela especificação ASTM D975 ou especificação europeia EN590. Em uma realização o combustível líquido é uma gasolina, e em outra realização, o combustível líquido é uma gasolina sem chumbo. Em outra realização, o combustível líquido é um combustível diesel. O combustível de hidrocarboneto pode ser um hidrocarboneto preparado por um processo de gás para líquido para incluir, por exemplo, hidrocarbonetos preparados por um processo tal como processo de Fischer-Tropsch. Em algumas realizações, o combustível usado na presente invenção é um combustível diesel, um biocombustível diesel, ou combinações dos mesmos.

[0163]O combustível de não hidrocarboneto pode ser uma composição que contém oxigênio, normalmente referida como um

oxigenado, que inclui um álcool, um éter, uma cetona, um éster de um ácido carboxílico, um nitroalcano, ou uma mistura dos mesmos. O combustível de não hidrocarboneto pode incluir, por exemplo, metanol, etanol, metil t-butil éter, metil etil cetona, óleos transesterificados e/ou gorduras de plantas e animais tais como metil éster de canola e metil éster de soja, e nitrometano.

[0164]As misturas de hidrocarboneto e combustíveis de não hidrocarboneto podem incluir, por exemplo, gasolina e metanol e/ou etanol, combustível diesel e etanol, e combustível diesel e um óleo vegetal transesterificado tal como metil éster de canola e outros combustíveis bio-derivados. Em uma realização, o combustível líquido é uma emulsão de água em um combustível de hidrocarboneto, um combustível de não hidrocarboneto, ou uma mistura dos mesmos. Em diversas realizações dessa invenção, o combustível líquido pode ter um teor de enxofre em uma base ponderal que é de 5.000 ppm ou menor, 1.000 ppm ou menos, 300 ppm ou menos, 200 ppm ou menos, 30 ppm ou menos, ou 10 ppm ou menos.

[0165]O combustível líquido da invenção está presente em uma composição de combustível em uma quantidade maior que é de forma geral maior que 95% em peso, e em outras realizações está presente em mais que 97% em peso, mais que 99,5% em peso, ou mais que 99,9% em peso.

DISPOSIÇÕES GERAIS

[0166]As composições da presente invenção opcionalmente compreendem um ou mais aditivos, solventes ou diluentes de desempenho adicional.

[0167]Os aditivos de desempenho adicional podem incluir: um antioxidante tal como um fenol impedido ou derivado do mesmo e/ou uma diarilamina ou derivado da mesma; um inibidor de corrosão; e/ou um aditivo detergente/dispersante, outro que o aditivo de combustível da presente invenção, tal como uma polieteramina ou detergente que contém nitrogênio,

incluindo, mas não limitado a, detergentes/dispersantes de amina PIB e detergentes/dispersantes de succinimida.

[0168]Os aditivos de desempenho adicional podem também incluir: um aprimorador de fluxo frio tal como um copolímero esterificado de anidrido maleico e estireno e/ou a copolímero de etileno e acetato de vinila; um inibidor de espuma e/ou agente antiespumante tal como um fluido de silicone; a desemulsificante tal como um álcool polialcoxilado; um agente de lubricidade tal como ácido carboxílico graxo; um desativador de metal tal como um triazol aromático ou derivados dos mesmos, incluindo, mas não limitado a, benzotriazol; e/ou um aditivo de recessão de base de válvula tal como sal sulfosuccinato de metal alcalino.

[0169]A quantidade combinada total dos compostos de aditivo de desempenho adicional presentes em um solvente/base livre de óleo pode estar na faixa de 0 ou 0,01 % em peso a 65, 50, ou até mesmo 25 % em peso ou de 0,01 % em peso a 20 % em peso da composição. Embora um ou mais outros aditivos de desempenho possam estar presente, é comum para os outros aditivos de desempenho estarem presentes em quantidades diferentes em relação um ao outro.

APLICAÇÃO INDUSTRIAL

[0170]Em uma realização, a composição da invenção compreende (a) a composição detergente e (b) o composto de metal ativo é combinado com o combustível por adição direta e o combustível é usado para operar um motor equipado com um coletor de particulado de sistema de escape. O combustível que contém a composição da invenção pode estar contido em um tanque de combustível, transmitido ao motor onde é queimado, e o composto de metal reduz a temperatura de ignição das partículas coletadas no DPF. Em outra realização, o procedimento operacional anterior é usado exceto que a composição da invenção é

mantida em quadro, sendo que o aparelho é alimentado pelo motor (por exemplo, automóveis, ônibus, caminhão, etc.) em um dispensador de composição separado aparte do combustível. Em tais realizações, a composição é combinada ou mesclada com o combustível durante a operação do motor. Outras técnicas compreender adicionar a composição da invenção ao combustível e/ou tanque de combustível em depósitos de combustível antes de preencher o tanque do veículo alimentado.

[0171]A composição da invenção pode ser adicionada ao combustível em uma quantidade de forma que a quantidade de ferro esteja compreendida entre 1 ppm e 50 ppm, mais particularmente entre 2 ppm e 20 ppm, sendo que essa quantidade é expressa por peso de elemento de ferro com relação ao peso de combustível.

[0172]Onde a invenção é usada como uma composição de combustível líquido para um motor de combustão interna, os motores de combustão interna adequados incluem motores de ignição por faísca e ignição por compressão; ciclos de 2 tempos ou 4 tempos; o combustível líquido fornecido por meio de injeção direta, injeção indireta, injeção por porta e carburador; sistemas do tipo tubo comum e injetor por unidade; motores de carga leve (por exemplo, carros de passeio) e pesada (por exemplo, caminhão comercial); e motores abastecidos com combustíveis de hidrocarboneto e de não hidrocarboneto e misturas dos mesmos. Os motores podem ser parte de sistemas de emissões integrados que incorporam tais elementos como; sistemas EGR; pós-tratamento que inclui catalisador de três vias, catalisador de oxidação, absorvedores e catalisadores de NO_x, coletores de particulado catalisado e não catalisado; temporização de válvula variável; e temporização de injeção e formação de taxa.

[0173]Sabe-se que alguns dos materiais descritos acima podem interagir na formulação final, de forma que os componentes da formulação

final podem ser diferentes daqueles que são inicialmente adicionados. Os produtos assim formados, incluindo os produtos formados mediante emprego da composição da presente invenção em seu uso pretendido, podem não ser suscetíveis a fácil descrição. No entanto, todas tais modificações e produtos de reação estão incluídos dentro do escopo da presente invenção; a presente invenção engloba a composição preparada por mistura por adição dos componentes descritos acima.

EXEMPLOS

[0174] A invenção será ainda ilustrada pelos seguintes exemplos, que expõem realizações particularmente vantajosas. Apesar de os exemplos serem fornecidos para ilustrar a presente invenção, não pretendem limitá-la.

EXEMPLO 1. A DISPERSÃO COLOIDAL DE FE

[0175] A dispersão é preparada conforme segue: Primeiramente, uma solução de acetato de ferro foi preparada. 412,2 g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ a 98% foram introduzidos em um béquer e água desmineralizada foi adicionada a um volume de 2 litros. A solução foi 0,5 M em Fe. 650 ml de amônia a 10% foram adicionados gota a gota, com agitação e à temperatura ambiente para produzir um pH de 7. Foi centrifugada por 10 min a 4500 rpm. O licor-mãe foi eliminado. Foi tomada em suspensão em água até um volume total de 2.650 cm^3 . Foi agitada por 10 min. Centrifugada por 10 min a 4.500 rpm, então tomado em suspensão em água desmineralizada até 2650 cm^3 . Foi agitada por 30 minutos. 206 ml de ácido acético concentrado foram então adicionados. Foi deixada de um dia para o outro com agitação. A solução foi limpa. Um sólido foi precipitado em um aparelho contínuo que compreende: um reator de um litro com um agitador de pá e um estoque inicial constituído por 500 cm^3 de água desmineralizada. Esse volume de reação foi mantido constante por transbordamento; dois frascos de fornecimento que continham a solução de acetato de ferro descrita acima e uma solução de amônio a 10 M. A solução de

acetato de ferro e a solução de amônia a 10 M foram adicionadas. As taxas de fluxo das duas soluções foram fixadas de forma que o pH fosse mantido constante em 8. O precipitado obtido foi separado do licor-mãe por centrifugação a 4.500 rpm por 10 min. 95,5 g de hidrato recuperado, 21,5% de extrato seco (isto é, 20,0 g equivalentes de Fe_2O_3 ou 0,25 mol de Fe), foram re-dispersos em um solução que continha 31,5 g de ácido isoesteárico e 85,8 g de ISOPAR L. A suspensão foi introduzida em um reator encamisado dotado de um banho com termostato e um agitador. A montagem de reação foi aquecida a 90°C por 5h30. Após o resfriamento, foi transferida em um tubo de teste. A desmistura foi observada e uma fase aquosa e uma fase orgânica foram recuperadas.

[0176] O teor de ferro da fase orgânica, medido por análise de fluorescência de raios X, é de 10% em peso do metal. Partículas completamente discretas de cerca de 3 a 5 nm em diâmetro foram observadas por criomicroscópio TEM. A análise por raios X da dispersão mostrou que as partículas eram amorfas. A dispersão coloidal desse exemplo é chamada, adiante, **aditivo A**.

EXEMPLO 2. A COMPOSIÇÃO DETERGENTE

EXEMPLO 2A

[0177] Uma composição detergente é preparada, consistindo em um sal de amônio quaternário de succinimida derivado de dimetilaminopropilamina succinimida, álcool 2-etilhexílico e ácido acético, e é quaternizado por óxido de propileno e é preparado por um método substancialmente similar àquele descrito no Exemplo Q-1 acima.

EXEMPLO 2B

[0178] Uma composição detergente é preparada misturando-se 50 partes por peso (pbw) do sal de amônio quaternário de succinimida do Exemplo 2A com 18 partes por peso (pbw) de um detergente contendo oxigênio, em todos os valores de partes por peso (pbw) estão em uma base livre de solvente. A

mistura dos componentes é executada em condições ambientes. O detergente contendo oxigênio é um anidrido succínico de poli-isobutileno derivado de poli-isobutileno de alto teor de vinilideno de peso molecular médio numérico 1.000 e anidrido maleico e é preparado por um método substancialmente similar àquele descrito no Exemplo O-1.

EXEMPLO 2C

[0179] Uma composição detergente é preparada de acordo com o procedimento do Exemplo 2B exceto que 35 partes por peso (pbw) do sal de amônio quaternário de succinimida com 9 partes por peso (pbw) do detergente contendo oxigênio, em que todos os valores de partes por peso (pbw) estão em uma base livre de solvente.

EXEMPLO 2D.

[0180] Uma composição detergente é preparada de acordo com os procedimentos do Exemplo 2B exceto que o detergente contendo oxigênio é hidrolisado por reação deste com água, formando um ácido succínico de poli-isobutileno preparado por um método substancialmente similar àquele descrito no Exemplo O-2.

EXEMPLO 2E.

[0181] Uma composição detergente é preparada de acordo com os procedimentos do Exemplo 2A exceto que o sal de amônio quaternário de succinimida é derivado de dimetilaminopropilamina succinimida e dimetil sulfato e é preparado por um método substancialmente similar àquele descrito no Exemplo Q-2 exceto que mais solvente está presente resultante em uma mistura que tem um nível de ativos de 65% em peso em um solvente de nafta petróleo.

EXEMPLO 2F

[0182] Uma composição detergente é preparada de acordo com os procedimentos do Exemplo 2C exceto que o detergente contendo oxigênio é hidrolisado por reação deste com água, formando um ácido succínico de poli-

isobutileno preparado por um método substancialmente similar àquele descrito no Exemplo O-2.

EXEMPLO 3. SÍNTESE DE ADITIVOS CONTENDO FE FBC E DETERGENTE

[0183] Dois aditivos que consistem em uma mistura da dispersão coloidal A e os detergentes dos exemplos 2A e 2F são preparados por mistura à temperatura ambiente, cada líquido em proporções controladas.

[0184] Assim, 24,68 gramas da composição detergente do Exemplo 2A são adicionados com 30,96 gramas da dispersão coloidal do **aditivo A** do Exemplo 1 e são mantidos sob agitação a 120 rpm. A agitação dos 2 componentes é mantida por 30 minutos e a qualidade da mistura é controlada por medição do teor de ferro no topo e no fundo do líquido obtido. Ao final dos 30 minutos de agitação, o teor de ferro no topo e no fundo do líquido era idêntico. Esse **aditivo, chamado B** doravante, contém 5,56% em peso de ferro metálico vindos da dispersão **A** e contém sal de amônio quaternário de succinimida do Exemplo 2A.

[0185] O outro aditivo é preparado da mesma forma por mistura de 30,96 gramas de dispersão coloidal **A** com 41,04 gramas de um componente de detergente que contém 22,12 gramas da composição detergente pura do Exemplo 2F e 18,92 gramas de solvente, o dito solvente sendo uma mistura de ISOPAR e 2-etilhexanol. Esse **aditivo, chamado C** doravante, contém 4.3% em peso de ferro metálico vindo da dispersão **A** e contém a composição detergente do Exemplo 2F, que compreende uma mistura de sal de amônio quaternário de succinimida e um detergente contendo oxigênio.

EXEMPLO 4. ESTABILIDADE DE FE EM COMBUSTÍVEIS DIESEL COM OU SEM BIOCOMBUSTÍVEIS

[0186] Descrição dos combustíveis usados: Três combustíveis foram usados para esse teste:

- um combustível diesel comercializado pela empresa British

Petroleum (BP) sob o nome comercial de BP Ultimate;

- um tipo B5 de combustível diesel de teste que contém aproximadamente 6% por volume de biocombustível; e

- um tipo B10 de combustível diesel de teste que contém aproximadamente 11% de biocombustível.

[0187] A Tabela 1 apresenta os atributos principais dos combustíveis B5 e B10.

TABELA 1

COMBUSTÍVEL		B5	B10
COMPOSIÇÃO			
Aromáticos Totais	% em massa	18	24
Poli-aromáticos	% em massa	4	4
DADOS COMPLEMENTARES			
Enxofre	mg/kg	< 10	5
Carbono Conradson em 10% de resíduo de volume	%em peso/%em massa	< 0,1	< 0,2
Índice ácido	mg KOH/g	< 0,01	0,05
Teor de cobre	mg/kg	< 0,1	0
Estabilidade de oxidação (rancimat)	Horas	< 20	22
Teor de zinco	mg/kg	< 0,01	0

[0188] A Tabela 2 indica que esses três combustíveis diesel contêm entre 6,1 e 10,8% por volume de biocombustível na forma de metil ésteres de ácidos graxos (medição de acordo com o padrão EN14078, com base em uma medição de espectroscopia de infravermelho do teor de metil ésteres de ácido graxo (EMAG)).

TABELA 2: TEOR DE EMAG NOS COMBUSTÍVEIS

(medição de acordo com o padrão EN14078)

Combustível	%v/v de EMAG
BP Ultimate	7,0
B5	6,1
B10	10,8

[0189] Procedimento do teste de estabilidade da dispersão coloidal de ferro nos combustíveis: Para cada combustível, uma quantidade precisa do aditivo **A**, **B** ou **C** é adicionada a 250 ml de combustível.

Aditivo **A**: 14,8 mg

Aditivo **B**: 26,6 mg

Aditivo **C**: 34,4 mg

[0190] Assim, são obtidos, após homogeneização, 9 combustíveis que são aditivados com a dispersão coloidal de ferro **A** com um valor total de peso de 7 ppm de Fe e, possivelmente, com um detergente nas proporções de peso do aditivo usado para os aditivos **B** e **C**.

[0191] O teste consiste em aquecer o combustível aditivado até 70°C durante diversos dias e em seguida a evolução do teor de ferro nesse combustível em termos do tempo de aquecimento. Um volume de 20 ml de combustível é tomado na parte superior do combustível, filtrado em um filtro de 0,2 µm, então o teor de ferro do filtrado é medido por análise de raios X. A dispersão coloidal é considerada como estável já que o teor de ferro no combustível não é diminuído em mais que 10%.

TABELA 3: DURAÇÃO DE ESTABILIDADE DOS ADITIVOS NOS COMBUSTÍVEIS (EM DIAS)

	Com aditivo A	Com aditivo B	Com aditivo C
BP Ultimate	18 dias	> 50 dias ^(*)	> 50 dias ^(*)
B5	1 dia	22 dias	44 dias
B10	1 dia	11 dias	29 dias

^(*) Teste interrompido em 50 dias significando que a estabilidade é mais alta que 50 dias.

[0192] Nota-se que qualquer que seja o combustível diesel, a duração de estabilidade do aditivo **A**, que não contém detergente, é mais curta que dos outros dois aditivos **B** e **C** que contêm detergente de sal de amônio quaternário de succinimida. Quando o detergente contendo oxigênio está presente na combinação com o detergente de sal de amônio quaternário de succinimida (aditivo **C**), a estabilidade é aumentada ainda mais.

EXEMPLO 5: RESISTÊNCIA À OXIDAÇÃO DO COMBUSTÍVEL NA PRESENÇA DE ADITIVO

[0193] A resistência à oxidação dos três combustíveis diesel do

exemplo 4 foi medida sem e com aditivado de cada um dos 3 aditivos **A**, **B** e **C**.

[0194] O teste consiste em fazer uma bolha de oxigênio no combustível, mantido a uma temperatura constante, e então medindo sua degradação devido à oxidação do combustível, que é quantificada pela evolução de sua acidez.

[0195] O envelhecimento é executado de acordo com o padrão EN ISO 12205 (Produtos de óleo – Determinação de estabilidade para oxidação dos destilados de óleo médio (1996)). Brevemente, esse método consiste em fazer uma bolha de ar a $115\text{ °C} \pm 1\text{ °C}$ durante 16 horas com um fluxo de 6 l/h em 350 ml de combustível, com ou sem aditivo, filtrado de antemão em um filtro de fibra de vidro de porosidade de $0,7\ \mu\text{m}$ (Millipore, Whatman). O combustível é introduzido em uma célula de oxidação, as outras condições do teste de envelhecimento são as mesmas que aquelas descritas no padrão EN ISO 12205.

[0196] Após o envelhecimento e resfriamento à temperatura ambiente, o combustível, com ou sem aditivo, é filtrado através de dois filtros de fibra de vidro sucessivos de porosidade de $0,7\ \mu\text{m}$. A acidez do combustível envelhecido é então imediatamente medida por titulação potenciométrica de acordo com o padrão ISO 6619 (Produtos de óleo e lubrificantes – Índice de neutralização – Método de Titulação Potenciométrica (1988)) e é comparada com a do combustível não envelhecido: a acidez é expressa em mg de KOH/g de combustível e a evolução de acidez é expressa de acordo com a diferença de acidez ou ΔTAN entre o combustível envelhecido e o combustível não envelhecido.

[0197] ΔTAN é calculado de acordo com a seguinte fórmula: $\Delta\text{TAN} = \text{ANa} - \text{ANb}$, em que ANa é a acidez do combustível filtrado envelhecido e ANb é a acidez do combustível filtrado antes da oxidação.

[0198] A Tabela 4 mostra que a degradação do combustível, medida pelo aumento em sua acidez conforme mostrado pelos valores de ΔTAN relatados, é reduzida quando os aditivos B e C, que contêm o detergente de sal de amônio

quaternário de succinimida e o detergente contendo oxigênio opcional, são usados. A presença conjunta de um detergente de sal de amônio quaternário de succinimida e o detergente contendo oxigênio (aditivo C) torna possível reduzir ainda mais a degradação do combustível por oxidação, particularmente para o combustível mais rico em biocombustível (B10).

TABELA 4 ΔTAN DOS DIFERENTES COMBUSTÍVEIS COM OU SEM ADITIVO

	Combustível sem aditivo	Combustível+ aditivo A	Combustível+ aditivo B	Combustível+ aditivo C
BP Ultimate	0,01	0,06	0,02	0,01
B5	0,02	0,60	-	0,17
B10	0,27	1,10	0,77	0,49

EXEMPLO 6. TESTE DE MOTOR DE RESISTÊNCIA À INCRUSTAÇÃO DE INJETOR.

[0199] Diversas amostras foram preparadas e testadas em um teste de motor de dezesseis horas DW10 a fim de avaliar a habilidade de reduzir a incrustação de injetor. Esse teste de motor DW10 é um teste de classificação com uso do protocolo de teste F-98-08 DW10 do Coordinating European Council (CEC), que utiliza um motor de Peugeot DW-10. Esse é um teste de motor do tipo tubo comum, de injeção direta e carga leve que mede a perda de energia do motor, que se refere à eficiência do aditivo de detergente de combustível, em que os valores de perda de energia mais baixos indicam melhor desempenho de detergente. O motor de teste é representativo de novos motores vindos do mercado e o método de teste é conhecido no campo.

[0200] O teste relata um valor de energia delta que indica perda de energia comparada ao início do teste. Essa alteração na energia é indicativa de incrustação de injetor já que os injetores incrustados levam à perda de energia em um motor. As amostras testadas e os resultados obtidos são sumarizados na tabela abaixo. As taxas tratadas dos detergentes na Tabela 5 estão em uma base livre de solvente.

TABELA 5 – RESULTADOS DE TESTE DE DW10

ID de amostra	Combustível Base	Fe de Catalisador ¹	Detergente de Sal Quat	Detergente de	Energia DW10
---------------	------------------	--------------------------------	------------------------	---------------	--------------

		Combustível	^{2,3}	Oxigênio⁴	Delta
A	Combustível diesel CEC DF-79-07 com 10 % em peso de SME ⁵ adicionado	nenhum	nenhum	nenhum	-1,77%
B²		nenhum	50 ppm	18 ppm	-0,52%
C⁴		nenhum	nenhum	68 ppm	-1,67%
D	Combustível diesel ⁶ Comercial	nenhum	nenhum	nenhum	0,00%
E		7 ppm	nenhum	nenhum	-6,34%
F	Biocombustível ⁷ Comercial B5	nenhum	nenhum	nenhum	+1,10%
G²		7 ppm	50 ppm	nenhum	-1,40%
H²		7 ppm	35 ppm	9 ppm	+0,37%
I³		7 ppm	51 ppm	nenhum	-1,94%
J	Combustível diesel CEC RF-93-T-95 com 1mg/kg de Zn ⁸ adicionado	nenhum	nenhum	nenhum	-4,2%
K		4 ppm	nenhum	nenhum	-9,5%
L²		4 ppm	22 ppm	7 ppm	-4,1%

1 – O ferro é entregue ao combustível por meio de um catalisador de combustível que é uma dispersão estabilizada de ferro conforme descrita no Exemplo 1 acima.

2 – O detergente de sal quaternário usado nas Amostras B, G, H, e L é a composição detergente do Exemplo 2A acima.

3 – O detergente de sal de amônio quaternário usado na Amostra I é a composição detergente do Exemplo 2E acima.

4 – O detergente contendo oxigênio usado nesse teste é o detergente contendo oxigênio descrito no Exemplo 2F acima.

5 – SME é metil éster de soja. O combustível CEC DF-79-04 foi principalmente tratado com SME em um nível de 10 % em peso.

6 – O combustível diesel comercial usado é um combustível ULSD que atende às especificações EN 590.

7 – O Biocombustível Comercial B5 é da mesma fonte, mas lote diferente, que o combustível B5 descrito em detalhes na Tabela 1 acima e tem propriedades substancialmente similares.

8 – O combustível CEC RF-93-T-95 foi principalmente tratado

com zinco em um nível de 1 mg de Zn por kg de combustível.

[0201]Os resultados mostram que a presente invenção fornece incrustação de injetor reduzida. Considerando as Amostras A, B e C, os resultados mostram que, separado do catalisador de combustível, o próprio detergente contendo oxigênio (amostra C) não reduz significativamente a incrustação de injetor enquanto a combinação de detergente de sal quaternário e detergente contendo oxigênio (amostra B) reduz. As amostras D e E demonstram que o catalisador de combustível por si próprio causa perda de energia significativa. As amostras F, G, H e I mostram que a combinação de detergente de sal quaternário, detergente contendo oxigênio e catalisador de combustível fornece controle de incrustação de injetor significativamente melhorada. Ademais, os resultados para as Amostras A a I são todos a grosso modo comparáveis a despeito das diferenças relativamente pequenas nos combustíveis usados. Os resultados pobres para as Amostras E e K são facilmente esperados que se repitam em todos os combustíveis testados de forma que uma comparação das Amostras E a G, H e I indicam que a combinação de detergente de sal quaternário e catalisador de combustível (Amostras G e I) fornece uma redução significativa na incrustação de injetor comparada ao combustível que tem o catalisador de combustível sozinho (Amostra E) e uma combinação de detergente de sal quaternário, detergente contendo oxigênio e catalisador de combustível (Amostra H) fornece até mesmo benefícios maiores. As Amostras J, K e L ainda mostram que o combustível que contém o catalisador de combustível sozinho (Amostra K) fornece um resultado pobre enquanto a combinação de detergente de sal quaternário, detergente contendo oxigênio e catalisador de combustível (Amostra L) traz o desempenho de incrustação de injetor em linha com o combustível de base. Esse desempenho melhorado obtido pela combinação do catalisador de

combustível, o sal de amônio quaternário, e o detergente de oxigênio opcional é um resultado surpreendente.

EXEMPLO 7. TESTE DE MOTOR DE REGENERAÇÃO DE FILTRO

[0202]O desempenho dos aditivos A e C, conforme definido no Exemplo 3 acima, com relação à regeneração de um filtro de partícula foi avaliado em banco de acionamento com uso de um motor DW12TED14 comercializado pela empresa PCM (4 cilindros, turbo com resfriamento de ar, 2,2 Litros, Potência de 97,5 kw). A linha de escape usada é uma linha comercial equipada com um catalisador de oxidação que contém Pt seguido por um filtro de partícula de carboneto de silício (4,11, 14,37 X 25,4 centímetros (5,66 X 10 polegadas)). O combustível usado para esses testes é um combustível comercial que atente o padrão EN590, que contém 3 ppm de enxofre e 5% de biocombustível.

[0203]Para esses testes, o combustível é aditivado com aditivo A (suspensão coloidal que contém ferro somente) ou com aditivo C (a suspensão coloidal que contém ferro e dois detergentes: detergente de sal de amônio e detergente contendo oxigênio). Em ambos os casos o teor de aditivo é ajustado de forma que o teor de ferro no combustível seja equivalente ao peso de 7 ppm de ferro.

[0204]O teste consiste em carregar o filtro de partícula sob condições idênticas para cada combustível de teste, aditivado e não aditivado. O carregamento é realizado por operação do motor a uma velocidade de 3.000 rpm e um par de 30 Nm por 10 horas. A temperatura a montante do filtro durante essa fase é de cerca de 200°C. As emissões de partículas por esse motor sob essas condições são de 2,0 g/h (medição após o catalisador de oxidação com um combustível não aditivado).

[0205]Uma vez carregado, o filtro é removido e pesado a fim de controlar a massa de partículas acumuladas durante a fase de carregamento. O

filtro é então reajustado no banco de acionamento e aquecido enquanto é mantido 30 minutos sob as condições de motor do ponto de carregamento (3.000 rpm e 30 Nm).

[0206]As condições de motor são então modificadas (par 30 Nm e 1.650 rpm) e uma pós-injeção de combustível é ordenada pela unidade de controle do motor (ECU) a fim de aumentar a temperatura a montante do filtro de partículas até 450°C e para iniciar a regeneração do filtro. Essas condições são mantidas por 45 minutos.

[0207]A eficiência do filtro é medida por dois critérios: evolução da queda de pressão no filtro de partículas e evolução da massa do filtro durante a regeneração. Para comparação, um teste foi também executado com uso do combustível sem aditivo A ou C.

[0208]Os resultados obtidos são sumarizados na seguinte tabela.

TABELA 6: TESTE DE REGENERAÇÃO DE FILTRO

Aditivo Presente em Combustível de teste	Nenhum	A	A	C	C
Teor de ferro no combustível (peso em ppm)	0	5	7	5	7
Quantidade de partículas no filtro após carregamento (g)	27,1	24,3	25,1	28,6	29,0
Quantidade de Fe ₂ O ₃ resultando do aditivo no filtro (g) (*)	0	0,20	0,28	0,20	0,28
Partículas queimadas durante a regeneração (g)	3,2	21,5	23,1	25,6	25,9
Partículas queimadas durante a regeneração (%)	12	88	92	90	89
Queda de pressão do filtro antes do carregamento (mbar)	21	25	25	21	23
Queda de pressão do filtro após o carregamento (mbar)	74	70	73	76	77
Queda de pressão do filtro após 5 minutos de regeneração (mbar)	72	30	25	26	25
Queda de pressão do filtro após 45 minutos de regeneração (mbar)	59	21	20	21	21

(*) calculada em consideração ao carregamento do filtro durante 10 horas com um consumo de combustível de 4 kg/h

[0209] Sem nenhum aditivo catalítico, a regeneração do filtro a 450°C é muito limitada: 12% das partículas são queimadas em 45 minutos, o que é confirmado pela queda de pressão do filtro, que não volta a descer para o nível de pré-carregamento (59 mbar contra 21). Adicionalmente, a regeneração é muito lenta uma vez que a queda de pressão é reduzida por somente 2 mbar

após 5 minutos a 450°C.

[0210] Por outro lado, quando o aditivo A ou C está presente no combustível, as partículas são queimadas em uma quantidade de cerca de 90% após 45 minutos a 450°C. A queda de pressão também retorna ao valor de pré-carregamento inicial uma vez que a regeneração é concluída. Adicionalmente, a redução da queda de pressão após 5 minutos é um resultado importante, pois concede uma indicação da cinética de regeneração (a taxa das reações de regeneração), com a cinética mais rápida sendo preferencial. Aqui, os resultados mostram uma quantidade significativa de regeneração após 5 minutos para os combustíveis que contêm os aditivos A ou C, indicando cinética favoravelmente rápida.

[0211] Além disso, a quantidade de aditivo presente no combustível pode ser reduzida, por exemplo, ao equivalente de 5 ppm de ferro sem incidência significativa na duração ou extensão da regeneração. Finalmente, o ferro que contém aditivo também é eficiente com respeito à combustão de ferrugem quando é introduzido na presença do detergente (aditivo C).

[0212] Cada um dos documentos referidos acima é incorporado na presente invenção a título de referência. Exceto nos Exemplos ou onde explicitamente indicado de outra forma, todas as quantidades numéricas nessa descrição que especificam quantidades de materiais, condições de reação, pesos moleculares, número de átomos de carbono e similares, devem ser entendidas como modificadas pela palavra “cerca de”. Salvo indicação em contrário, todos os valores de porcentagens são porcentagens em peso e todos os valores ppm são valores com base no peso. Salvo indicação em contrário, cada substância química ou composição referida na presente invenção deve ser interpretada como sendo um material de classe comercial que pode conter os isômeros, subprodutos ou derivados e outros tais materiais que são normalmente entendidos a estarem presentes na classe comercial. Entretanto,

a quantidade de cada componente químico é apresentada exclusiva de qualquer solvente ou óleo diluente, que pode ser costumeiramente presente no material comercial, salvo indicação em contrário. Deve ser entendido que a quantidade superior e inferior, faixa, e limites de razão definidos na presente invenção podem ser independentemente combinados. Similarmente, as faixas e quantidades para cada elemento da invenção podem ser usadas juntas com as faixas e quantidades para quaisquer outros elementos. Conforme usado na presente invenção, a expressão "que consiste essencialmente em" permite a inclusão de substâncias que não afetam materialmente as características originais e básicas da composição sob consideração.

REIVINDICAÇÕES

1. COMPOSIÇÃO, caracterizada por compreender:

(A) uma composição detergente que compreende (1) um detergente de sal de amônio quaternário; e

(B) um composto contendo metal ativo que está sob a forma de uma dispersão coloidal, que compreende: uma fase orgânica; partículas de um composto de ferro em sua forma amorfa; e pelo menos um agente anfifílico.

2. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pela composição detergente (A) compreender ainda (2) um detergente contendo oxigênio.

3. COMPOSIÇÃO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 2, caracterizada pelo detergente de sal de amônio quaternário compreender o produto de reação de:

(i) pelo menos um composto que compreende:

(a) o produto de condensação de um agente de acilação substituído por hidrocarbila e um composto que tem átomo de nitrogênio ou oxigênio capaz de condensar o agente de acilação, em que o produto de condensação tem pelo menos um grupo amino terciário;

(b) amina substituída por polialceno que tem pelo menos um grupo amino terciário; ou

(c) produto de reação de Mannich que tem pelo menos um grupo amino terciário, em que o produto de reação de Mannich é derivado de fenol substituído por hidrocarbila, aldeído e amina; e

(ii) um agente de quaternização adequado para converter o grupo amino terciário do composto (i) em nitrogênio quaternário.

4. COMPOSIÇÃO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 2, caracterizada pelo detergente de sal de amônio

quaternário compreender o produto de reação de:

(i) a reação de um agente de acilação substituído por hidrocarbila e um composto que tem átomo de nitrogênio ou oxigênio capaz de se condensar com o dito agente de acilação e que tem ainda pelo menos um grupo amino terciário; e

(ii) um agente de quaternização que compreende sulfatos de dialquila, haletos de benzila, carbonatos substituídos por hidrocarbila, epóxidos de hidrocarbila opcionalmente em combinação com um ácido, ou misturas dos mesmos.

5. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 4, caracterizada pelo agente de acilação substituído por hidrocarbila ser o anidrido succínico de poli-isobutileno e o composto que tem átomo de nitrogênio ou oxigênio capaz de se condensar com o dito agente de acilação é a dimetilaminopropilamina, N-metil-1,3-diaminopropano, N,N-dimetilaminopropilamina, N,N-dietilaminopropilamina, N,N-dimetil-aminoetilamina, dietilenotriamina, dipropilenotriamina, dibutilenotriamina, trietilenotetra-amina, tetraetilenopenta-amina, pentaetilenohexa-amina, hexametilenotetra-amina e bis(hexametileno)triamina.

6. COMPOSIÇÃO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 2 a 5, caracterizada pelo detergente contendo oxigênio ser um composto de poli-isobutileno com um grupo principal de ácido succínico ou anidrido succínico.

7. COMPOSIÇÃO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizada por pelo menos 85% das partículas de composto de ferro de (B), a dispersão coloidal, serem partículas primárias.

8. COMPOSIÇÃO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizada pelas partículas de composto de ferro de (B), a dispersão coloidal, apresentarem um d50 de 1 nm a 5 nm, mais

particularmente de 3 nm a 4 nm.

9. COMPOSIÇÃO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizada pela fase orgânica de (B), a dispersão coloidal, ser baseada em um hidrocarboneto apolar.

10. COMPOSIÇÃO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, caracterizada pelo agente anfifílico de (B), a dispersão coloidal, ser um ácido carboxílico contendo 10 a 50 átomos de carbono.

11. COMPOSIÇÃO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 10, caracterizada por compreender ainda um desativador de metal, um aditivo detergente/dispersante diferente do componente (A)(1) ou (A)(2), um antioxidante, um inibidor de corrosão, inibidores de espuma, um desemulsificante, um aprimorador de fluxo frio, um agente de lubricidade, um aditivo de recessão de assento de válvula ou combinações dos mesmos.

12. MÉTODO DE OPERAÇÃO DE UM MOTOR DE COMBUSTÃO INTERNA, caracterizado por compreender:

fornecer ao dito motor:

i. um combustível que é líquido em temperatura ambiente; e
ii. uma composição, conforme definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 11.

13. COMPOSIÇÃO DE COMBUSTÍVEL, que é um líquido em temperatura ambiente, caracterizada por compreender:

(A) uma composição, conforme definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 11; e

(B) um combustível líquido em uma quantidade maior que 95% em peso.