



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101258226 B

(45) 授权公告日 2013. 09. 11

(21) 申请号 200680032361. 8

C10L 10/02 (2006. 01)

(22) 申请日 2006. 07. 06

C10L 10/06 (2006. 01)

(30) 优先权数据

102005032119. 4 2005. 07. 07 DE

(56) 对比文件

CN 1188138 A, 1998. 07. 22,

CN 1325945 A, 2001. 12. 12,

CN 1428404 A, 2003. 07. 09,

CN 1544583 A, 2004. 11. 10,

CN 1546615 A, 2004. 11. 17,

CN 1597873 A, 2005. 03. 23,

SU 514885 A1, 1976. 05. 25,

US 3341311 A, 1967. 09. 12,

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008. 03. 04

(86) PCT申请的申请数据

PCT/IB2006/002243 2006. 07. 06

(87) PCT申请的公布数据

W02007/007191 EN 2007. 01. 18

(73) 专利权人 因诺斯佩克德国有限责任公司

地址 德国黑尔讷

审查员 韩翻珍

(72) 发明人 U·比尔斯泰因

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 刘冬 韦欣华

(51) Int. Cl.

C10L 1/14 (2006. 01)

C10L 1/30 (2006. 01)

C10L 1/16 (2006. 01)

C10L 1/18 (2006. 01)

权利要求书2页 说明书16页

(54) 发明名称

燃料组合物和燃料添加剂组合物

(57) 摘要

本发明提供一种用于燃料的添加剂组合物、燃料组合物和此类组合物的方法及用途。具体地讲,本发明涉及可用于降低燃料燃烧系统排气的烟灰含量和灰分含量的组合物。具体地讲,所述组合物包含:(i) 选自铁化合物、锰化合物、钙化合物、铈化合物及其混合物的金属化合物;和(ii) 选自双环单萜烯、取代的双环单萜烯、金刚烷、碳酸丙烯酯及其混合物的有机化合物。

1. 一种燃料组合物,所述燃料组合物包含:

(i) 至少 0.1ppm 的金属化合物,其选自:选自双(环戊二烯基)合铁、取代的双(环戊二烯基)合铁、高碱性铁皂及其混合物的铁络合物、三羰基·(甲基环戊二烯基)合锰、2-乙基己酸锰(II)、环烷酸锰、2-乙基己酸钙、环烷酸钙、磺酸钙、2-乙基己酸铈(III)、磺酸铈及其混合物;

(ii) 至少 1ppm 的选自双环单萜烯、取代的双环单萜烯、金刚烷、碳酸丙烯酯及其混合物的有机化合物;和

(iii) 燃料,所述燃料选自汽油、中间馏分油、重燃料油以及含有可再生或生物衍生组分的这类燃料;其中所述燃料为烃混合物并且其中所述组合物包含 9ppm 或更少的金属化合物(i)。

2. 权利要求 1 的燃料组合物,其中所述燃料为柴油。

3. 权利要求 1 的燃料组合物,其中所述燃料为船用燃料。

4. 权利要求 1 的燃料组合物,其中所述燃料为取暖用油。

5. 权利要求 1-4 中任一项的燃料组合物,其中金属化合物(i)和有机化合物(ii)作为添加剂浓缩组合物通过以添加剂浓缩组合物与燃料之比为 1:100 至 1:10000 用燃料稀释来提供,其中所述添加剂浓缩组合物包含少于 10% 重量的 C₁ 至 C₅ 醇。

6. 权利要求 5 的燃料组合物,其通过以添加剂浓缩组合物与燃料之比为 1:500 至 1:8000 用燃料稀释所述添加剂浓缩组合物来提供。

7. 权利要求 5 的燃料组合物,其中所述添加剂浓缩组合物包含少于 0.5% 重量的 C₁ 至 C₅ 醇化合物。

8. 权利要求 1-4 中任一项的燃料组合物,其中所述高碱性铁皂为树脂酸铁或辛酸铁。

9. 权利要求 1-4 中任一项的燃料组合物,其中所述燃料(iii)选自汽油、中间馏分油和重燃料油。

10. 权利要求 1-4 中任一项的燃料组合物,其中燃料(iii)包括生物燃料。

11. 权利要求 1-4 中任一项的燃料组合物,其中所述燃料组合物包含足以提供至少 0.03ppm 金属量的金属化合物(i)。

12. 权利要求 1-4 中任一项的燃料组合物,其中所述燃料组合物包含提供 2.70ppm 或更少金属量的金属化合物(i)。

13. 权利要求 1-4 中任一项的燃料组合物,其包含 50ppm 或更少的有机化合物(ii)。

14. 权利要求 1-4 中任一项的燃料组合物,其包含 20ppm 至 50ppm 的有机化合物(ii)。

15. 权利要求 1-4 中任一项的燃料组合物,其中所述金属化合物(i)选自所述铁络合物及其混合物。

16. 权利要求 15 的燃料组合物,其中所述铁络合物选自双(环戊二烯基)合铁、取代的双(环戊二烯基)合铁、树脂酸铁及其混合物。

17. 权利要求 16 的燃料组合物,其中所述金属化合物(i)为双(环戊二烯基)合铁。

18. 权利要求 15 的燃料组合物,其中所述铁络合物为选自金刚烷基双(环戊二烯基)合铁、双(二环戊二烯基合铁)二羰基及其混合物的取代的双(环戊二烯基)合铁。

19. 权利要求 1-4 中任一项的燃料组合物,其中所述有机化合物(ii)为选自樟脑、樟烯、乙酸异冰片酯、一缩二丙二醇异冰片基醚及其混合物的双环单萜烯或取代的双环单萜

烯。

20. 权利要求 19 的燃料组合物,其中所述有机化合物(ii)为樟脑。

21. 权利要求 1-4 中任一项的燃料组合物,其中所述金属化合物(i)与有机化合物(ii)之比为 9 : 1 至 1 : 700。

22. 权利要求 21 的燃料组合物,其中由金属化合物(i)提供的金属与有机化合物(ii)之比为 6 : 10 至 3 : 1000。

23. 一种在具有排气的燃烧系统中燃烧燃料组合物的方法,所述方法包括提供燃料组合物,所述燃料组合物包含:

(i) 至少 0.1ppm 的金属化合物,其选自:选自双(环戊二烯基)合铁、取代的双(环戊二烯基)合铁、高碱性铁皂及其混合物的铁络合物、三羰基·(甲基环戊二烯基)合锰、2-乙基己酸锰(II)、环烷酸锰、2-乙基己酸钙、环烷酸钙、磺酸钙、2-乙基己酸铈(III)、磺酸铈及其混合物;

(ii) 至少 1ppm 的选自双环单萜烯、取代的双环单萜烯、金刚烷、碳酸丙烯酯及其混合物的有机化合物;和

(iii) 燃料;并且

使所述燃料组合物燃烧,从而减少排气的烟灰含量和灰分含量;

其中所述燃料组合物包含 9ppm 或更少的金属化合物(i)。

24. 权利要求 23 的方法,其中所述高碱性铁皂为树脂酸铁或辛酸铁。

25. 权利要求 1-22 中任一项的燃料组合物用于降低燃料燃烧系统排气的烟灰含量和灰分含量的用途。

燃料组合物和燃料添加剂组合物

[0001] 本发明涉及一种用于燃料的添加剂组合物、燃料组合物和此类组合物的方法及用途。具体地讲,本发明涉及可用于降低燃料燃烧系统排气的烟灰含量和灰分含量的组合物。本发明还涉及燃烧产生很少烟灰的基本烃混合物(HC混合物),尤其是取暖用油及相应的添加剂浓缩物。

[0002] 二茂铁及其衍生物可从文献了解。二茂铁及其制备首次描述于Nature168(1951), Page 1039。从那时起,二茂铁与其衍生物及其相应的制备方法就是很多专利的目标,例如US 2769828、US 2834796、US 2898360 和 US 3437634。

[0003] 除了很多其他化合物外,为了使取暖用油燃烧达到最佳,DE 3418648 指定用二茂铁(二环戊二烯基合铁)作为可能的添加剂。这种优化燃烧促使取暖用油完全燃烧。

[0004] US 4389220 描述了一种调节柴油发动机的二阶段方法。根据此专利,在柴油燃料中有初始高剂量的二茂铁(20-30ppm)能够除去燃烧室中的碳沉积物,并且在燃烧表面上沉积一层催化氧化铁。随后,用低剂量的二茂铁(10-15ppm)保持此催化氧化铁涂层。同时发现,通过使用这些措施,燃料消耗降低多达5%。由于难以向燃料加入固态有机铁化合物,如二茂铁,一般使用浓溶液。

[0005] DE 3031158A1 提出,可紧在燃烧之前向取暖用油中加入由70-85%体积水和0.1-1%樟脑组成的混合物。

[0006] DE 2147994 提出,可在内燃机的燃烧空气中使用其中包含樟脑的添加剂。

[0007] US 3925031 提出,可将其中包含樟脑和萘的添加剂加到气化器燃料、柴油燃料或润滑油中。

[0008] 在本领域,在燃料中使用樟脑已用于减少燃料的消耗或有害物质排放。然而已知樟脑不能减少烟灰。相反,如US 5 116 390 讨论,使用樟脑的缺点是在包含樟脑作为添加剂的燃料燃烧时生成额外烟灰。US 3 925 031 类似提出,在汽油中用足量樟脑增加汽油的有效辛烷值也降低燃烧效率,同时未燃烧碳的量也相应增加,导致排出烟灰颗粒。

[0009] 也已知燃烧催化剂可产生灰分,例如参阅US 6 948 926。因此,减少烟灰形成的添加剂可导致灰分形成增加。H. Jungbluth, B. Richter, " Neue Ergebnisse zur Regeneration von Dieselpartikelfiltern mit Additiven ", Mineral Ö ltechnik, July 1998 和 Regeneration von Partikelfiltern mit Additiven, FUELS 1999, 2nd International Colloquium, 20-21.01.1999, page 489-495 都说明在重型柴油发动机的燃料中使用此类添加剂如何因灰分(由添加剂燃烧产生)导致排放峰增加。

[0010] CN 1597873 公开一种减少有害排放的包含甲醇、过氧化氢、二茂铁和樟脑的燃料。

[0011] 本发明缓解了现有技术的一些问题。

[0012] 一方面,本发明提供一种用于燃料的添加剂组合物,所述组合物包含:

[0013] (i) 选自铁化合物、锰化合物、钙化合物、铈化合物及其混合物的金属化合物;和

[0014] (ii) 选自双环单萜烯、取代的双环单萜烯、金刚烷、碳酸丙烯酯及其混合物的有机化合物;

[0015] 其中所述添加剂组合物包含至少100ppm的有机化合物(ii)。

[0016] 另一方面,本发明提供一种包含本发明的添加剂组合物和燃料的燃料组合物。

[0017] 另一方面,本发明提供一种燃料组合物,所述燃料组合物包含:

[0018] (i) 选自铁化合物、锰化合物、钙化合物、铈化合物及其混合物的金属化合物;

[0019] (ii) 选自双环单萜烯、取代的双环单萜烯、金刚烷、碳酸丙烯酯及其混合物的有机化合物;和

[0020] (iii) 选自生物燃料、柴油、船用燃料、取暖用油、中间馏分油和重燃料油的燃料。

[0021] 另一方面,本发明提供一种在具有排气的燃烧系统中燃烧燃料组合物的方法,所述方法包括提供一种燃料组合物,所述燃料组合物包含:

[0022] (i) 选自铁化合物、锰化合物、钙化合物、铈化合物及其混合物的金属化合物;

[0023] (ii) 选自双环单萜烯、取代的双环单萜烯、金刚烷、碳酸丙烯酯及其混合物的有机化合物;和

[0024] (iii) 燃料;并且

[0025] 使燃料组合物燃烧,从而减少排气的烟灰含量和灰分含量。

[0026] 一方面,本发明的目的是提供一种烃混合物,所述烃混合物包含有机铁化合物与显著减少烟灰的其他组分。也就是,与单独使用相同量的铁化合物比较,或者与单独使用相同量的所述其他组分比较,铁化合物与其他组分组合极大减少烟灰量。因此,混合物中使用的铁化合物的量可以被减少到这样一种水平,如果单独使用铁化合物,则在减少烟灰方面的催化效果将达到最低限度。这一目的可用一种添加至少 0.1ppm 二茂铁和至少 1ppm 樟脑的在燃烧时产生很少烟灰的烃混合物达到。

[0027] 因此,在本领域已知金属化合物(如二茂铁)可改善燃烧系统的燃烧并减少碳沉积物,从而减少燃烧系统排气中的烟灰量。然而,充分减少烟灰所需的这一用量的铁化合物也导致所形成灰分的量增加。相比之下,有机化合物(如樟脑)不产生灰分,但已知增加观察到的烟灰的量。本发明令人惊讶地显示,包含少量金属化合物(如二茂铁)和有机化合物(如樟脑)的组合物可良好地减少烟灰,同时只产生低量的灰分。令人惊讶的是,这种组合物比没有有机化合物存在下使用相同量金属化合物显著更好地减少烟灰。

[0028] 本发明的各个方面在附加权利要求书中限定。

[0029] 金属化合物(i)

[0030] 金属化合物(i)选自铁化合物、锰化合物、钙化合物、铈化合物及其混合物。

[0031] 优选金属化合物(i)选自铁化合物、三羰基·(甲基环戊二烯基)合锰、2-乙基己酸锰(II)、环烷酸锰、2-乙基己酸钙、环烷酸钙、磺酸钙、2-乙基己酸铈(III)、磺酸铈及其混合物。

[0032] 重要的是用于本发明的金属化合物(i)为燃料可溶性或分散性,优选具有燃料稳定性。含金属化合物的确切性质不太重要。

[0033] 锰化合物

[0034] 优选锰化合物选自三羰基化合物、2-乙基己酸锰(II)、环烷酸锰及其混合物。

[0035] 本发明利用的三羰基化合物的最合乎需要的一般类型包括有机锰多羰基化合物。最佳结果利用美国专利 2,828,417 和 3,127,351 所述类型的三羰基·环戊二烯基合锰化合物。因此可利用以下这些化合物,如三羰基·环戊二烯基合锰、三羰基·(甲基环戊二烯基)合锰、三羰基·(乙基环戊二烯基)合锰、三羰基·(二甲基环戊二烯基)合锰、三羰基

基·(三甲基环戊二烯基)合锰、三羰基·(丙基环戊二烯基)合锰、三羰基·(异丙基环戊二烯基)合锰、三羰基·(丁基环戊二烯基)合锰、三羰基·(戊基环戊二烯基)合锰、三羰基·(己基环戊二烯基)合锰、三羰基·(乙基甲基环戊二烯基)合锰、三羰基·(二甲基辛基环戊二烯基)合锰、三羰基·(十二烷基环戊二烯基)合锰、三羰基·茚基合锰和类似化合物,其中环戊二烯基部分包含最多约 18 个碳原子。

[0036] 一方面,锰化合物为有机锰化合物。

[0037] 优选的有机锰化合物为三羰基·环戊二烯基合锰。实施本发明所用的尤其优选的化合物为三羰基·(甲基环戊二烯基)合锰。

[0038] 合成三羰基·环戊二烯基合锰的方法在文献中充分说明。例如,除了以上提到的美国专利 2,818,417 和 3,127,351 外,尤其可以参阅美国专利 2,868,816、2,898,354、2,960,514 和 2,987,529。

[0039] 可利用的其他有机锰化合物包括三羰基·酰基合锰化合物,如美国专利 2,959,604 所述的三羰基·甲基乙酰基·环戊二烯基合锰和三羰基·苯甲酰基·甲基环戊二烯基合锰(benzoyl methyl cyclopentadienylmanganese tricarbonyl);五羰基·芳基合锰化合物,如美国专利 3,007,953 所述的五羰基·苯基合锰;及二羰基·芳族氰基合锰化合物,如美国专利 3,042,693 所述的二羰基·**莱**·氰基合锰。同样,可利用式 $\text{RMn}(\text{CO})_2\text{L}$ 的二羰基·环戊二烯基合锰化合物,其中 R 为具有 5 至 18 个碳原子的取代或未取代的环戊二烯基,L 为配位体,如烯烃、胺、膦、 SO_2 、四氢呋喃等。此类化合物引用于例如 Herberhold, M., Metal π -Complexes, Vol. II, Amsterdam, Elsevier, 1967 或 Giordano, P.J. 和 Weighton, M. S., Inorg. Chem., 1977, 16, 160。如果需要,也可利用五羰基合锰二聚物(十羰基合二锰)。

[0040] 锰化合物优选为锰络合物。

[0041] 优选锰化合物选自三羰基·环戊二烯基合锰及三羰基·取代的环戊二烯基合锰。

[0042] 锰化合物可以为三羰基·环戊二烯基合锰及三羰基·取代的环戊二烯基合锰,其中取代基可以为例例如一个或多个 C_{1-5} 烷基,优选 C_{1-2} 烷基。还可以使用此类锰络合物的组合。

[0043] 优选锰化合物选自三羰基·环戊二烯基合锰及三羰基·取代的环戊二烯基合锰。

[0044] 优选锰化合物为三羰基·(甲基环戊二烯基)合锰(MMT)。

[0045] 钙化合物

[0046] 优选钙化合物选自 2-乙基己酸钙、环烷酸钙、磺酸钙及其混合物。

[0047] 优选钙化合物为磺酸钙。

[0048] 其他适合的钙化合物公开于 GB2248068 和 GB2254610,并且在其中讨论。

[0049] 铈化合物

[0050] 优选铈化合物选自 2-乙基己酸铈(III)、磺酸铈及其混合物。

[0051] 最优选金属化合物(i)为铁化合物或铁化合物的混合物。

[0052] 铁化合物

[0053] 优选铁化合物为铁络合物,选自双(环戊二烯基)合铁、取代的双(环戊二烯基)合铁;高碱性铁皂,如树脂酸铁、辛酸铁;及其混合物。

[0054] 优选铁化合物为选自双(环戊二烯基)合铁、取代的双(环戊二烯基)合铁及其

混合物的铁络合物。

[0055] 优选铁化合物为选自金刚烷基双(环戊二烯基)合铁(adamantylbis-cyclopentadienyl iron)、双(二环戊二烯基合铁)二羰基(bis(dicyclopentadienyl-iron)dicarbonyl)及其混合物的取代的双(环戊二烯基)合铁。双(二环戊二烯基合铁)二羰基也被称为二羰基·环戊二烯基合铁二聚物。

[0056] 一方面,铁化合物为铁络合物,选自双(环戊二烯基)合铁、金刚烷基双(环戊二烯基)合铁、双(二环戊二烯基合铁)二羰基、树脂酸铁、辛酸铁及其混合物。

[0057] 其他适合取代的双(环戊二烯基)合铁络合物为其中取代基可以为例如一个或多个 C_{1-30} 烷基、优选 C_{1-20} 烷基、优选 C_{1-10} 烷基、 C_{1-5} 烷基、优选 C_{1-2} 烷基的那些络合物。还可以使用此类铁络合物的组合。

[0058] 适合烷基取代的二环戊二烯基合铁络合物为环戊二烯基·(甲基环戊二烯基)合铁、环戊二烯基·(乙基环戊二烯基)合铁、双(甲基环戊二烯基)合铁、双(乙基环戊二烯基)合铁、双(1,2-二甲基环戊二烯基)合铁以及双(1-甲基-3-乙基环戊二烯基)合铁。这些铁络合物可通过 US-A-2680756、US-A-2804468、GB-A-0733129 和 GB-A-0763550 中所述的方法制备。另一种挥发性铁络合物为五羰基合铁。

[0059] 适合的铁络合物为双(环戊二烯基)合铁和/或双(甲基环戊二烯基)合铁。

[0060] 与过渡金属(包括铁)在烃溶剂(例如柴油燃料)中增溶相关的配位化学为本领域的技术人员所熟悉(例如参阅 WO-A-87/01720 和 WO-A-92/20762)。

[0061] 用于本发明的铁的取代双(环戊二烯基)络合物(取代的二茂铁)包括其中可以在一个或两个环戊二烯基上取代的那些络合物。适合的取代基包括例如一个或多个 C_{1-5} 烷基,优选 C_{1-2} 烷基。

[0062] 特别适合的烷基取代二(环戊二烯基)合铁络合物(取代的二茂铁)包括环戊二烯基·(甲基环戊二烯基)合铁、双(甲基环戊二烯基)合铁、双(乙基环戊二烯基)合铁、双(1,2-二甲基环戊二烯基)合铁及 2,2-二乙基二茂铁基-丙烷。

[0063] 可在环戊二烯基环上存在的其他适合的取代基包括环烷基(如环戊基)、芳基(如甲基苯基)和乙酰基(如存在于二乙酰基二茂铁)。特别有用的取代基为羟基异丙基,得到(α -羟基异丙基)二茂铁。如 WO-A-94/09091 所述, (α -羟基异丙基)二茂铁为室温液体。

[0064] 在本发明中可使用由“桥”连接的二茂铁。适合的化合物描述于 WO 02/018398 和 WO 03/020733。因此,连接二茂铁的适合的“桥”可以为未取代或取代的烃基。本文所用术语“未取代或取代的烃基”指至少包含 C 和 H 并且可任选包含一个或多个适合的取代基的基团。在一个优选的实施方案中,“桥”烃基的一个碳原子连接到两个二茂铁部分,因此桥接二茂铁。其他二茂铁部分可以通过其他“桥”烃基连接。一般未取代或取代的烃基为未取代或取代的烃基。因此,术语“烃”指亚烷基、亚烯基、亚炔基之一,这些基团可以为线形、支化或环状或芳基。例如,未取代或取代的烃基可以为亚烷基、支化亚烷基或亚环烷基。术语烃也包括其中已被任选取代的那些基团。如果烃为其上具有取代基的支化结构,则取代可以在烃骨架上,也可以在分支上;或者,取代可以在烃骨架和分支两者上。优选的未取代或取代烃基为在亚烷基键上具有至少一个碳原子的未取代或取代的亚烷基。更优选未取代或取代的烃基为在亚烷基键上具有 1-10 个碳原子的未取代或取代的亚烷基,例如在亚烷基键

上具有至少 2 个碳原子或在亚烷基键上具有 1 个碳原子。如果烃基包含多于一个碳原子，则这些碳不必彼此连接。例如，碳原子的至少两个可通过适合的元素或基团连接。因此，烃基可包含杂原子。适合的杂原子对本领域的技术人员显而易见，包括例如硫、氮和氧，例如氧。

[0065] 燃料可溶且稳定的铁的其他有机金属络合物也可用于本发明。此类络合物包括例如五羰基合铁、九羰基合二铁、三羰基·(1,3-丁二烯)合铁以及二羰基·(环戊二烯基)合铁二聚物。也可以使用盐，如四苯硼酸二(四氢萘)合铁($\text{Fe}(\text{C}_{10}\text{H}_{12})_2(\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4)_2$)。

[0066] 优选的铁络合物为二茂铁(即，双(环戊二烯基)合铁)。

[0067] 就铁含量而论，也可以用可溶于烃混合物的相当量其他有机铁化合物代替二茂铁。这适用于以下所有陈述和说明。已证明二环戊二烯基合铁特别适用。可用二茂铁衍生物至少部分代替二茂铁。二茂铁衍生物为其中从基础二茂铁分子开始在一个或两个环戊二烯基环上有其他取代基的化合物。实例可以为乙基二茂铁、丁基二茂铁、乙酰基二茂铁及 2,2-双-乙基二茂铁基丙烷。偕双二茂铁基烷烃同样适用，如 DE 201 10 995 和 DE 102 08 326 所述。

[0068] 由于其组合溶解性、稳定性、高铁含量，尤其是挥发性，取代的二茂铁为本发明使用的优选铁化合物。二茂铁本身是此基础上尤其优选的铁化合物。适合纯度的二茂铁可由 Innospec Deutschland GmbH 以多种形式作为 PLUTOcen^{RTM} 和溶液 Satacen^{RTM} 售出。

[0069] 为了与燃料相容并且稳定，本发明使用的铁化合物不必表现铁-碳键特征。可使用盐；这些盐可以为中性或高碱性。因此，可使用例如高碱性皂，包括硬脂酸铁、油酸铁和环烷酸铁。制备金属皂的方法描述于 The Kirk-Othmer Encyclopaedia of Chemical Technology, 4th Ed, Vol. 8:432-445, John Wiley & Sons, 1993。本发明使用的适合化学计量或中性羧酸铁包括被称为“干燥剂-铁”的物质，如三(2-乙基己酸)铁[19583-54-1]。

[0070] 不表现金属-碳键特征且未如前述参考制备的铁络合物也可用于本发明，条件是这些络合物对燃料具有充分相容性和稳定性。实例包括具有 β -二酮根(如四甲基庚二酮根)的络合物。

[0071] 以下螯合配位体的铁络合物也适用于本发明：

[0072] • 芳族曼尼希(Mannich)碱，例如通过胺与醛或酮反应，随后亲核进攻含活性氢的化合物制备，例如 2 当量(四丙烯基)苯酚、2 当量甲醛和 1 当量乙二胺的反应产物，

[0073] • 羟基芳族肟，如(多异丁烯基)-水杨醛肟。可通过(多异丁烯基)苯酚、甲醛和羟基胺反应制备；

[0074] • 席夫(Schiff)碱，例如，由醛或酮(例如，叔丁基-水杨醛)和胺(例如十二烷基胺)的缩合反应制备的那些化合物。可用乙二胺(半当量)代替十二烷基胺制备四齿配位体；

[0075] • 取代的酚类，如 2-取代-8-羟基喹啉(例如 2-十二碳烯基-8-羟基喹啉)或 2-N-十二碳烯基胺基-甲基苯酚；

[0076] • 取代的酚类，例如其中取代基为 NR_2 或 SR 的那些酚，其中 R 为长链(例如 20-30 个碳原子)烃基。在 α -和 β -位均被取代的酚的情况下，芳族环可有利用烃基(例如低级烷基)进一步取代；

[0077] • 羧酸酯，尤其是琥珀酸酯，例如由酐(例如十二碳烯基琥珀酸酐)与一当量醇

(例如三甘醇)反应制备的琥珀酸酯;

[0078] • 酰化的胺,这些酰化的胺可由本领域的技术人员所熟悉的多种方法制备。然而,尤其有用的螯合物为烯基取代的琥珀酸酯(例如十二碳烯基琥珀酸酐)与胺(如N,N'-二甲基乙二胺或2-甲基氨基苯甲酸甲酯)反应制备的那些螯合物;

[0079] • 氨基酸,例如,由胺(如十二烷基胺)与 α , β -不饱和酯(如,甲基 丙烯酸甲酯)反应制备的那些化合物。在使用伯胺的情况下,可随后酰化,例如用油酸或油酰氯;

[0080] • 异羟肟酸,例如由羟胺与油酸反应制备的化合物;

[0081] • 连接的酚,如由烷基化酚与甲醛缩合制备的酚。在使用2:1苯酚:甲醛比率时,连接基团为 CH_2 。在使用1:1比率时,连接基团为 CH_2OCH_2 ;

[0082] • 烷基化、取代的吡啶,如2-羧基-4-十二烷基吡啶;

[0083] • 硼化酰化胺;这些胺的制法是:使琥珀酸酰化剂(如聚(异丁烯)琥珀酸)与胺(如四亚乙基五胺)反应。在此步骤后,用氧化硼、卤化硼或硼酸、硼酰氨或硼酸酯硼化。利用含磷酸进行类似反应生成的含磷酰化胺,也适于提供本发明所用的油溶性铁螯合物;

[0084] • 其中烷基化吡咯在2-位由OH、 NH_2 、NHR、 CO_2H 、SH或C(O)H取代的吡咯衍生物。特别适合的吡咯衍生物包括2-羧基-叔丁基吡咯。

[0085] • 磺酸,例如式 $\text{R}^1\text{SO}_3\text{H}$ 的那些磺酸,其中 R^1 为 C_{10} 至约 C_{60} 烃基,例如十二烷基苯磺酸;

[0086] • 铁的有机金属络合物如二茂铁、取代的二茂铁、环烷酸铁、琥珀酸铁、化学计量或高碱性铁皂(羧酸盐或磺酸盐)、苦味酸铁、羧酸铁及二酮根合铁络合物。

[0087] 本发明使用的适合苦味酸铁包括US-A-4,370,147和US-A-4,265,639中所述的那些。

[0088] 本发明使用的其他含铁化合物包括式 $\text{M}(\text{R})_x \cdot n\text{L}$ 的那些,其中M为铁阳离子;R为包含活性氢原子H的有机化合物RH的残基(其中R为有机基团),活性氢原子H可由金属M取代并且连接到基团R中的O、S、P、N或C原子;x为2或3;n为0或正整数,表示与金属阳离子形成配位键的给体配位分子的数目;L为能够作为路易斯碱的物质。

[0089] 有机化合物(ii)

[0090] 有机化合物(ii)选自双环单萜烯、取代的双环单萜烯、金刚烷、碳酸丙烯酯及其混合物。

[0091] 优选有机化合物(ii)选自双环单萜烯、取代的双环单萜烯及其混合物。

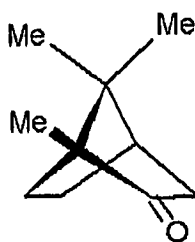
[0092] 适合取代的双环单萜烯为其中取代基可以为例如一个或多个醛、酮、醇、乙酸酯及醚官能团的那些化合物。

[0093] 优选有机化合物(ii)为选自樟脑、樟烯、乙酸异冰片酯、一缩二丙二醇异冰片基醚及其混合物的双环单萜烯或取代的双环单萜烯。

[0094] 一方面,有机化合物(ii)选自樟脑、樟烯、乙酸异冰片酯、一缩二丙二醇异冰片基醚、金刚烷、碳酸丙烯酯及其混合物。

[0095] 优选有机化合物(ii)为樟脑。樟脑具有系统命名1,7,7-三甲基二环[2.2.1]庚-2-酮。樟脑具有以下结构:

[0096]



[0097] 添加剂组合物

[0098] 一方面,本发明提供一种用于燃料的添加剂组合物,所述添加剂组合物包含:

[0099] (i) 选自铁化合物、锰化合物、钙化合物、铈化合物及其混合物的金属化合物;和

[0100] (ii) 选自双环单萜烯、取代的双环单萜烯、金刚烷、碳酸丙烯酯及其混合物的有机化合物;

[0101] 其条件为所述组合物实质不含甲醇。

[0102] 术语“实质不含甲醇”是指所述组合物包含小于10%重量、优选小于5%重量、优选小于2%重量、优选小于1%重量、优选小于0.5%重量、优选小于0.1%重量、优选小于0.05%重量、优选小于0.01%重量的甲醇。

[0103] 另一方面,本发明提供一种用于燃料的添加剂组合物,所述添加剂组合物包含:

[0104] (i) 选自铁化合物、锰化合物、钙化合物、铈化合物及其混合物的金属化合物;和

[0105] (ii) 选自双环单萜烯、取代的双环单萜烯、金刚烷、碳酸丙烯酯及其混合物的有机化合物;

[0106] 其条件为所述组合物实质不含C1至C5醇。

[0107] 本文所用术语“C1-C5醇”指含1至5个碳原子的直链或支链醇,如甲醇、乙醇、丙醇、丁醇和戊醇。适合支化醇的实例为叔丁醇。

[0108] 术语“实质不含C1-C5醇”是指所述组合物包含小于10%重量、优选小于5%重量、优选小于2%重量、优选小于1%重量、优选小于0.5%重量、优选小于0.1%重量、优选小于0.05%重量、优选小于0.01%重量的C1-C5醇化合物。

[0109] 另一方面,本发明提供一种用于燃料的添加剂组合物,所述添加剂组合物包含:

[0110] (i) 选自铁化合物、锰化合物、钙化合物、铈化合物及其混合物的金属化合物;和

[0111] (ii) 选自双环单萜烯、取代的双环单萜烯、金刚烷、碳酸丙烯酯及其混合物的有机化合物;

[0112] 其条件为所述组合物实质不含任何醇。

[0113] 术语“实质不含任何醇”是指所述组合物包含小于10%重量、优选小于5%重量、优选小于2%重量、优选小于1%重量、优选小于0.5%重量、优选小于0.1%重量、优选小于0.05%重量、优选小于0.01%重量的醇。

[0114] 另一方面,本发明提供一种用于燃料的添加剂组合物,所述添加剂组合物包含:

[0115] (i) 选自铁化合物、锰化合物、钙化合物、铈化合物及其混合物的金属化合物;和

[0116] (ii) 选自双环单萜烯、取代的双环单萜烯、金刚烷、碳酸丙烯酯及其混合物的有机化合物;

[0117] 其条件为所述组合物实质不含过氧化氢。

[0118] 术语“实质不含过氧化氢”是指所述组合物包含小于10%重量、优选小于5%重量、优选小于2%重量、优选小于1%重量、优选小于0.5%重量、优选小于0.1%重量、优选

小于 0.05% 重量、优选小于 0.01% 重量的过氧化氢。

[0119] 在一个优选方面,金属化合物(i)为双(环戊二烯基)合铁,而有机化合物(ii)为樟脑。

[0120] 优选添加剂组合物进一步包含溶剂。

[0121] 添加剂组合物很方便地作为活性组分在溶剂中的溶液加入。优选此类溶液显示在溶剂中具有高浓度活性组分。理想的溶剂为这样一些溶剂,其中所有活性成分同样充分溶解,并且形成经长期储存且在冷条件下稳定的溶液。

[0122] 优选溶剂选自芳族化合物、链烷烃化合物及其混合物。本文所用术语“链烷烃化合物”包括直链和支链化合物。支链化合物也被称为异链烷烃。

[0123] 优选用于燃料的添加剂组合物包含足以提供小于 30,000ppm、优选小于 15,000ppm、优选小于 6,000ppm 金属量的一种或多种金属化合物(i)。

[0124] 优选用于燃料的添加剂组合物包含足以提供 3ppm 至 30,000ppm、优选 15ppm 至 15,000ppm、优选 60ppm 至 6,000ppm 金属量的一种或多种金属化合物(i)。

[0125] 优选用于燃料的添加剂组合物包含小于 90,000ppm、优选小于 45,000ppm、优选小于 18,000ppm 的金属化合物(i)。

[0126] 优选用于燃料的添加剂组合物包含 10ppm 至 90,000ppm、优选 50ppm 至 45,000ppm、优选 200ppm 至 18,000ppm 的金属化合物(i)。

[0127] 优选用于燃料的添加剂组合物包含至少 100ppm、优选至少 500ppm、优选至少 1,000ppm、优选至少 2,000ppm、优选至少 10,000ppm、优选至少 50,000ppm、优选至少 80,000ppm、优选至少 100,000ppm 的有机化合物(ii)。

[0128] 优选用于燃料的添加剂组合物包含 100ppm 至 700,000ppm、优选 500ppm 至约 350,000ppm、优选约 2,000ppm 至约 140,000ppm、优选约 50,000ppm 至约 130,000ppm、优选约 80,000ppm 至约 120,000ppm 的有机化合物(ii)。

[0129] 可在燃烧之前将本发明的燃料添加剂作为整体的一部分加到燃料中。这可在燃料供应链(例如,在精炼厂或销售终端)的任何阶段进行,或者通过与燃烧系统(例如在交通工具上)结合的定量给料装置加入。如果使用定量给料装置,则可将添加剂定量加入到燃料或甚至单独引入燃烧室或入口系统。使用者可将燃料添加剂加入到燃烧系统燃料箱的燃料中,这种方式被称为“售后”处理。

[0130] 优选添加剂组合物为溶液。添加剂组合物用于添加到燃料中。可在燃料燃烧之前在燃料供应链的任何阶段定量加入此添加剂。可在燃料供应链的任何阶段将本发明的燃料添加剂定量加入到燃料中。优选在精炼厂、销售终端或燃料供应链中的任何其他阶段(包括售后使用)将各添加剂加入到接近发动机或燃烧系统的燃料、发动机或燃烧系统所用的燃料储存系统内的燃料中。添加剂可在精炼厂或销售终端加入到燃料中。

[0131] 然而,如果要将添加剂组合作为“售后处理”加入,则所用溶剂的量应提供适用于分配瓶或注射包的非粘性溶液。要使用的溶剂应为燃料易溶性和相容性(包括相关沸点范围),为了便于存储,优选具有超过 62°C 的闪点。

[0132] 一方面,用于燃料的添加剂组合物为添加剂浓缩组合物。

[0133] 燃料

[0134] 在本发明的一个方面,燃料选自汽油、柴油、船用燃料、取暖用油、中间馏分油、重

燃料油,并且包括含可再生或生物衍生组分且一般被称为生物燃料的这类燃料,例如生物柴油。

[0135] 另一方面,优选燃料选自生物燃料、柴油、船用燃料、取暖用油、中间馏分油和重燃料油。

[0136] 另一方面,优选燃料选自柴油、船用燃料、取暖用油、中间馏分油和重燃料油。

[0137] 一方面,燃料为汽油。

[0138] 一方面,燃料为火花点燃发动机使用的燃料(如汽油)。

[0139] 优选燃料为高压压缩自点燃发动机使用的燃料。

[0140] 优选燃料为柴油。柴油可以为生物柴油、低硫柴油和超低硫柴油。

[0141] 另一方面,燃料为船用燃料或船用锅炉燃料。

[0142] 另一方面,燃料为取暖用油,例如煤油。优选为轻取暖用油。优选轻取暖用油为根据 DIN 51603, Part 1 的 HEL: Heiz Öl extraleichtflüssig。

[0143] 另一方面,燃料为中间馏分油。

[0144] 另一方面,燃料为重燃料油。

[0145] 另一方面,燃料为烃混合物,优选为液体烃混合物。

[0146] 燃料组合物

[0147] 优选燃料组合物包含至少 0.1ppm 的金属化合物(i)。

[0148] 优选燃料组合物包含 9ppm 或更少的金属化合物(i),优选 8ppm 或更少的金属化合物(i)。

[0149] 优选燃料组合物包含约 0.1ppm 至约 9ppm 的金属化合物(i)。

[0150] 优选燃料组合物包含约 0.5ppm 至约 8ppm 的金属化合物(i)。

[0151] 例如,如果金属化合物(i)为二茂铁,则 0.1ppm 的二茂铁为足以提供 0.03ppm 金属(铁)的量。因此,如果燃料组合物包含足以提供 0.03ppm 金属量的金属化合物(i),则应以 0.1ppm 二茂铁的当量存在。

[0152] 优选燃料组合物包含足以提供至少 0.03ppm 金属量的金属化合物(i)。优选燃料组合物包含提供 2.70ppm 或更少金属量的金属化合物(i)。优选燃料组合物包含提供 2.40ppm 或更少金属量的金属化合物(i)。优选燃料组合物包含足以提供 0.03ppm 至 2.70ppm 金属量的金属化合物(i)。优选燃料组合物包含足以提供 0.15ppm 至 2.40ppm 金属量的金属化合物(i)。

[0153] 优选燃料组合物包含 70ppm 或更少、优选 60ppm 或更少、优选 50ppm 或更少的有机化合物(ii)。

[0154] 优选燃料组合物包含至少 1ppm 的有机化合物(ii)。

[0155] 优选燃料组合物包含约 1ppm 至约 70ppm、优选约 10ppm 至约 60ppm、优选约 20ppm 至约 50ppm 的有机化合物(ii)。

[0156] 另一方面,通过在燃料中稀释本发明的添加剂浓缩组合物提供燃料组合物。优选添加剂浓缩组合物与燃料之比为 1:100 至 1:10,000、优选 1:500 至 1:8,000、优选 1:1,000 至 1:5,000、优选 1:1,500 至 1:3000。

[0157] 另一方面,所述燃料组合物实质不含甲醇。

[0158] 另一方面,所述燃料组合物实质不含 C1 至 C5 醇。

[0159] 另一方面,所述燃料组合物实质不含醇。

[0160] 另一方面,所述组合物实质不含过氧化氢。

[0161] 术语“实质不含”的含义如以上对添加剂组合物所定义。

[0162] 在一个优选方面,金属化合物(i)为双(环戊二烯基)合铁,而有机化合物(ii)为樟脑。

[0163] 应用领域

[0164] 本系统可用于很多不同应用领域。

[0165] 一方面,应用领域为柴油燃料。

[0166] 另一方面,应用领域为船用燃料。

[0167] 另一方面,应用领域为取暖用油。

[0168] 另一方面,应用领域为中间馏分油。

[0169] 另一方面,应用领域为重燃料油。

[0170] 另一方面,应用领域为柴油微粒过滤器的再生。

[0171] 另一方面,应用领域为降低燃烧系统排气的烟灰含量和灰分含量。

[0172] 另一方面,应用领域为提高燃烧系统的燃烧效率。

[0173] 另一方面,应用领域为提高燃烧系统的燃料经济性。

[0174] 烃混合物

[0175] 一方面,本发明提供一种烃混合物,所述烃混合物在燃烧时产生很少烟灰,并添加至少 0.1ppm 二茂铁和至少 1ppm 樟脑。在此方面,樟脑是指由双环形单萜烯烃(如樟烯或 phenzene)或类似的醛或单萜烯酮(如 phenzione)组成的一类化合物。1,7,7-三甲基二环[2.2.1]庚-2-酮是优选的。

[0176] 利用含 7ppm 二茂铁和 40ppm 樟脑的烃混合物可得到良好结果。

[0177] 为了在燃烧期间尽可能少的产生灰分,理想使二茂铁的量达到最低程度,条件是不会不利地改变混合物的减少烟灰效果。

[0178] 因此,优选的二茂铁浓度不超过 9ppm,但优选为 8ppm 或更小。

[0179] 樟脑的浓度也不应超过 70ppm,优选最高 60ppm,尤其最高 50ppm。

[0180] 优选烃混合物中包含的大部分烃为石油衍生。然而,烃混合物也可包含其他天然或可再生物质,例如菜籽油甲基酯。

[0181] 特别适合的烃混合物由中间馏分组成,中间馏分在原油精炼厂生产。此类中间馏分为柴油和取暖用油(尤其是特别低粘度的取暖用油)的主要组分。此类产品的明确规范在 DIN 标准中制定。

[0182] 烟灰减少效果尤其可对取暖用油清楚地看到,尤其是根据 DIN51603, Part 1 取暖用油的 HEL:Heiz Öl extra leichtflüssig。顾名思义,取暖用油用于供暖。为此用专用的燃烧器使它们燃烧,并且加入空气。在这些应用中本发明的优点特别明显,因为这一应用产生很少可见的烟和几乎检测不到的烟灰。

[0183] 本发明的另一个目的是一种添加剂浓缩物,该添加剂浓缩物用于制备具有本文编号段落(1)所述添加剂的烃混合物,烃混合物含有 0.1-25ppm 二茂铁或可溶于烃的相当量(相对于铁)的另一种有机铁组分以及 1 至 80ppm 樟脑。

[0184] 这些添加剂浓缩物的优点相当清楚。利用浓缩物,将相当量的浓缩物加入到烃混

合物,并优选混合使其均匀,可使没有添加剂加入的烃混合物变成本发明的烃混合物。也可分别将相当量的二茂铁和樟脑加入到混合物。然而,这不仅需要保证浓缩物与烃混合物的准确比率,而且需要保证单独添加剂组分相互的准确比率。因此,以相互准确比率提供已包含二茂铁和樟脑的添加剂更为简单且更用户友好。优选在添加剂浓缩物中二茂铁与樟脑的重量比率为 7 : 40。

[0185] 其他添加剂

[0186] 添加剂浓缩物和 / 或燃料可进一步包含其他添加剂,如性能提高添加剂。这些其他添加剂的非限制列举包括腐蚀抑制剂、防锈剂、防胶剂、抗氧化剂、溶剂油、抗静电剂、染料、防冻剂、无灰分散剂和清洁剂。

[0187] 比率

[0188] 一方面,优选金属化合物 (i) (以 ppm 计) 与有机化合物 (ii) (以 ppm 计) 之比为 9 : 1 至 1 : 700。

[0189] 优选金属化合物 (i) 与有机化合物 (ii) 之比为 2 : 1 至 1 : 100, 优选 1 : 1 至 1 : 10, 优选 1 : 2 至 1 : 8, 优选 1 : 3 至 1 : 7。

[0190] 另一方面,优选由金属化合物 (i) 提供的金属 (以 ppm 计) 与有机化合物 (ii) (以 ppm 计) 之比为 27 : 10 至 3 : 7000。优选由金属化合物 (i) 提供的金属与有机化合物 (ii) 之比为 6 : 10 至 3 : 1000, 优选 3 : 10 至 3 : 100, 优选 3 : 20 至 3 : 80, 优选 3 : 30 至 3 : 70。

[0191] 方法

[0192] 另一方面,本发明提供一种在燃烧系统中燃烧燃料组合物的方法,所述方法包括提供一种燃料组合物,所述燃料组合物包含:

[0193] (i) 选自铁化合物、锰化合物、钙化合物、铈化合物及其混合物的金属化合物;

[0194] (ii) 选自双环单萜烯、取代的双环单萜烯、金刚烷、碳酸丙烯酯及其混合物的有机化合物;和

[0195] (iii) 燃料;并且

[0196] 使所述燃料组合物燃烧,从而提高燃料的燃烧效率。

[0197] 另一方面,本发明提供一种在燃烧系统中燃烧燃料组合物的方法,所述方法包括提供一种燃料组合物,所述燃料组合物包含:

[0198] (i) 选自铁化合物、锰化合物、钙化合物、铈化合物及其混合物的金属化合物;

[0199] (ii) 选自双环单萜烯、取代的双环单萜烯、金刚烷、碳酸丙烯酯及其混合物的有机化合物;和

[0200] (iii) 燃料;并且

[0201] 使所述燃料组合物燃烧,从而提高燃料的燃料经济性。

[0202] 另一方面,本发明提供一种再生位于燃料燃烧系统的排气系统的微粒过滤器的方法,所述方法包括使微粒过滤器中存在的碳质颗粒与燃料组合物的燃烧产物接触,所述燃料组合物包含:

[0203] (i) 选自铁化合物、锰化合物、钙化合物、铈化合物及其混合物的金属化合物;

[0204] (ii) 选自双环单萜烯、取代的双环单萜烯、金刚烷、碳酸丙烯酯及其混合物的有机化合物;和

- [0205] (iii) 燃料 ;并且
- [0206] 使所述燃料组合物在燃烧系统中燃烧。
- [0207] 在一个优选方面,金属化合物 (i) 为双 (环戊二烯基) 合铁,而有机化合物 (ii) 为樟脑。
- [0208] 燃烧系统
- [0209] 优选燃烧系统选自燃烧器、发动机和加热炉。
- [0210] 优选燃烧系统选自燃烧器和加热炉。
- [0211] 优选燃烧系统为发动机。优选发动机为压缩点燃发动机 (柴油发动机)。
- [0212] 一方面,燃烧系统为发动机。优选发动机为火花点燃发动机。
- [0213] 用途
- [0214] 另一方面,本发明提供
- [0215] (i) 选自铁化合物、锰化合物、钙化合物、铈化合物及其混合物的金属化合物 ;和
- [0216] (ii) 选自双环单萜烯、取代的双环单萜烯、金刚烷、碳酸丙烯酯及其混合物的有机化合物 ;
- [0217] 用于降低燃料燃烧系统排气的烟灰含量和灰分含量的用途。
- [0218] 另一方面,本发明提供本文限定的添加剂组合物用于降低燃料燃烧系统排气的烟灰含量和灰分含量的用途。
- [0219] 另一方面,本发明提供本文限定的燃料组合物用于降低燃料燃烧系统排气的烟灰含量和灰分含量的用途。
- [0220] 另一方面,本发明提供
- [0221] (i) 选自铁化合物、锰化合物、钙化合物、铈化合物及其混合物的金属化合物 ;和
- [0222] (ii) 选自双环单萜烯、取代的双环单萜烯、金刚烷、碳酸丙烯酯及其混合物的有机化合物 ;
- [0223] 用于提高燃料的燃烧效率的用途。
- [0224] 另一方面,本发明提供本文限定的添加剂组合物用于提高燃料的燃烧效率的用途。
- [0225] 另一方面,本发明提供本文限定的燃料组合物用于提高燃料的燃烧效率的用途。
- [0226] 另一方面,本发明提供
- [0227] (i) 选自铁化合物、锰化合物、钙化合物、铈化合物及其混合物的金属化合物 ;和
- [0228] (ii) 选自双环单萜烯、取代的双环单萜烯、金刚烷、碳酸丙烯酯及其混合物的有机化合物 ;
- [0229] 用于提高燃烧系统的燃料经济性的用途。
- [0230] 另一方面,本发明提供本文限定的添加剂组合物用于提高燃烧系统的燃料经济性的用途。
- [0231] 另一方面,本发明提供本文限定的燃料组合物用于提高燃烧系统的燃料经济性的用途。
- [0232] 另一方面,本发明提供
- [0233] (i) 选自铁化合物、锰化合物、钙化合物、铈化合物及其混合物的金属化合物 ;和
- [0234] (ii) 选自双环单萜烯、取代的双环单萜烯、金刚烷、碳酸丙烯酯及其混合物的有机

化合物；

[0235] 用于降低位于燃烧系统排气系统中微粒过滤器的再生温度和 / 或减少所需再生频率的用途。

[0236] 另一方面,本发明提供本文限定的添加剂组合物用于降低位于燃烧系统的排气系统中微粒过滤器的再生温度和 / 或减少所需再生频率的用途。

[0237] 另一方面,本发明提供本文限定的燃料组合物用于降低位于燃烧系统的排气系统中微粒过滤器的再生温度和 / 或减少所需再生频率的用途。

[0238] 烟灰含量

[0239] Bacharach 烟灰值是基于过滤器上沉积的颗粒的可见光吸收评价燃烧的完全度的定量量度。Bacharach 烟灰值是各国如(瑞士)评判油燃烧器燃烧品质所需测试步骤的一部分。

[0240] 将精确量的未稀释烟气抽过白色滤器,留下变色斑点。将斑点颜色与经校准的灰度级(0(白色)至9(黑色))进行比较。通过测量照射到所装滤器上的可见光的反射率对此值进行电子评价。滤器样品的变色是由于存在黑色烟灰。

[0241] 与只用燃料观察的 Bacharach 烟灰值相比,优选燃料组合物使 Bacharach 烟灰值减小 0.5。与只用燃料观察的 Bacharach 烟灰值相比,优选燃料组合物使 Bacharach 烟灰值减小 0.8,优选减小 1.0,优选减小 1.2,优选减小 1.5,优选减小 1.8,优选减小 2.0。

[0242] 优选燃料组合物提供小于 1.0、优选小于 0.9、优选小于 0.8、优选小于 0.7、优选小于 0.6、优选小于 0.5 的 Bacharach 烟灰值。

[0243] 一方面,烟灰含量根据 ASTM 试验方法 D-2156 测定。

[0244] 灰分含量

[0245] 优选燃料组合物提供 0.010% 重量或更少的灰分含量。优选燃料组合物提供 0.009% 重量或更少、0.008% 重量或更少、0.007% 重量或更少、0.006% 重量或更少、0.005% 重量或更少、0.004% 重量或更少、0.003% 重量或更少、0.002% 重量或更少、0.001% 重量或更少的灰分含量。

[0246] 灰分含量可根据标准方法 DIN EN 6245 测定。

[0247] 现在通过以下实施例更详细地描述本发明。

[0248] 实施例

[0249] 对于这些试验,在各种情况下将 25 升取暖用油与 0.2 升试验添加剂混合。对不同的配方进行试验。利用配有黄色火焰燃烧器的燃油热水锅炉在燃烧试验期间的目标是确定是否所述配方具有减少烟灰的效果。为了这一目的,通过将燃烧器改变到产生可检测烟将无添加剂取暖用油的初始烟斑值设置为约 4。随后,为了检测添加剂效果,用此燃烧器对添加剂进行试验。通过将规定部分气体体积抽吸(用手动烟 检测器抽吸)通过过滤垫检测烟灰值。检测后光学检验此滤垫(通过比较)。烟灰值平均值为 10 个单独测量的结果。

[0250]

试验设备	
钢供暖锅炉	Ruhr Brenner, 型号 B 4T/14021kW, 1996 年制造
热输出量	设定于 20kW
燃油器	Ruhr Brenner, 型号 RH-4, 12-45kW, 1996 年制造
喷嘴	Danfoss Typ H, 0.50US 加仑 / 小时 (1.87kg/h), 60° H, ° H 为角度 指数 / 喷雾指数, 中空锥体。
烟检测器	Brigon Smoke Tester

[0251] 为了进行试验,将含有添加剂的取暖用油的一个容器和没有添加剂的取暖用油的一个容器紧挨钢取暖锅炉放置。将燃烧器泵设定为单线模式,这可避免油返回到容器,因此由燃烧器泵供热。

[0252] 通过恰好在燃烧器前的三通阀切换从无添加剂油转换至有添加剂油。由于三通阀和单线回路,可保证管线内添加剂残留物导致的不准确测量不会发生。通过 Bacharach 烟

灰泵进行相应的烟灰测量,并通过目视检查和烟灰值测试装置检测进行评估。

[0253] 实施

[0254] 用无添加剂的取暖用油使钢制热水锅炉达到工作温度。通过节流进入燃烧器的空气设置烟斑值为约 4。

[0255] 试验时间为约 0.75 小时,然后检测烟斑值。

[0256] 结果:

[0257] 表 1

[0258]

实施例编号	二茂铁的量 (ppm)	樟脑的量 (ppm)	Bacharach 烟灰值减少
比较实施例 1	7	0	0.80
比较实施例 2	0	40	0.36
1	1	40	0.76
2	3	40	0.80
3	5	40	0.90
4	6	40	1.00
5	7	40	2.21
6	7	20	0.80

[0259] [0259] 在整个试验系列期间,含有 7ppm 二茂铁 /40ppm 樟脑的添加剂得到最佳结果,即,烟斑值减小在标度上超过 2 点,烟斑值从 4 减小到小于 2。相比之下,在没有樟脑存在下获得可比烟斑值减小需要 15-20ppm 浓度的二茂铁。然而,使用 15-20ppm 二茂铁形成的灰分将高约 40 倍。

[0260] 使用相同检测方法,用多种有机化合物 (ii) 与二茂铁进行试验。结果显示于以下表 2 中。

[0261] 表 2

[0262]

实施例编号	金属化合物 (i)/ 量	有机化合物 (ii)/40.0ppm	Bacharach 烟灰值减少
7	二茂铁 /0.5ppm	碳酸丙烯酯	0.30
8	二茂铁 /0.5ppm	樟烯	0.40
9	二茂铁 /0.5ppm	乙酸异冰片酯	0.80
10	二茂铁 /0.5ppm	金刚烷	0.60

[0263] 这些结果表明一定范围的有机化合物 (ii) 可有效。

[0264] 使用相同检测方法,用不同金属化合物 (i) 与樟脑进行试验。结果显示于以下表 3 中。

[0265] 表 3

[0266]

实施例编号	金属化合物 (i)/7.0ppm	樟脑的量 (ppm)	Bacharach 烟灰值减少
11	树脂酸铁	40	0.30
12	三羰基·甲基环戊二烯基合锰	40	0.25

[0267] 在以下编号段落中描述了本发明的其他方面。在这些编号段落中,樟脑是指由双环单萜烯烃 (如樟烯或 phenzene) 或类似的醛或单萜烯酮 (如 phenzione) 组成的一类化合物。1,7,7-三甲基二环 [2.2.1] 庚-2-酮是优选的。

[0268] (1) 燃烧产生低量烟灰的液体烃混合物 (HC 混合物),所述混合物含有至少 0.1ppm 二茂铁或与铁相关相当量可溶于所加 HC 的另一种有机铁化合物以及 10ppm 樟脑。

- [0269] (2) 段落 (1) 的 HC 混合物,所述混合物含有约 7ppm 二茂铁和约 40ppm 樟脑。
- [0270] (3) 前面编号段落中任一段落的 HC 混合物,其特征为 HC 至少主要由矿物源的烃组成。
- [0271] (4) 前面编号段落中任一段落的 HC 混合物,其特征为 HC 混合物为原油中间馏分。
- [0272] (5) 前面编号段落中任一段落的 HC 混合物,其特征为 HC 混合物为取暖用油,尤其是 HEL(超轻取暖用油)。
- [0273] (6) 用于制备编号段落 (1) 的含添加剂的 HC 混合物的添加剂浓缩物,所述添加剂浓缩物含有 0.1-25ppm 二茂铁或与铁相关的相当量可溶于 HC 的另一种有机铁化合物和 10-80ppm 樟脑。
- [0274] (7) 编号段落 (6) 的添加剂浓缩物,其特征为二茂铁与樟脑的重量比为约 7-40。
- [0275] (8) 编号段落 (6) 或 (7) 的添加剂浓缩物,其特征为就体积而言主要包含芳族化合物或异链烷烃作为溶剂。
- [0276] (9) 编号段落 (6) 至 (8) 的添加剂浓缩物用于制备编号段落 (1) 的含添加剂的 HC 混合物的用途。
- [0277] (10) 燃烧产生低量烟灰的液体烃混合物 (HC 混合物),所述液体烃混合物含有至少 0.1ppm 二茂铁或与铁相关相当量可溶于所加 HC 的另一种有机铁化合物以及至少 10ppm 樟脑。
- [0278] 以上说明书中提到的所有公布均通过引用结合到本文中。在不脱离本发明的精神和保护范围下对本发明所述方法和系统进行各种修改和变化对本领域的技术人员显而易见。虽然已关于具体优选实施方案描述了本发明,但应了解,不应将要求保护的本发明过度地局限于这些具体实施方案。实际上,对化学或相关领域技术人员显而易见的用于实施本发明所述方式的各种修改旨在以下权利要求的范围内。