

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

⑪

N° 81 02830

⑤4

Solutions organiques de complexes ferro-magnésiens à forte teneur en métal et leurs applications comme additifs de combustion des combustibles liquides.

⑤1

Classification internationale (Int. Cl. 3). C 07 F 15/02; C 10 L 1/30, 10/04.

②2

Date de dépôt 13 février 1981.

③3 ③2 ③1

Priorité revendiquée :

④1

Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 33 du 20-8-1982.

⑦1

Déposant : Société anonyme dite : ELF FRANCE, résidant en France.

⑦2

Invention de : Alain Faure et Joëlle Gagneux.

⑦3

Titulaire : *Idem* ⑦1

⑦4

Mandataire : Société Nationale Elf Aquitaine, département propriété industrielle,
Tour Aquitaine, 92080 Paris La Défense Cedex 4.

5

- combustion incomplète : imbrûlés solides et fumerons acides.

10

15

20

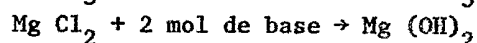
30



dans lesquels R est un acide sulfonique ou un acide gras par exemple
et M = Mg, Ba ou Ca.

La présente invention a pour objet des solutions organiques de nouveaux complexes ferro-magnésiens possédant une forte teneur en métal et le mode de préparation de façon simple et peu coûteuse de ces nouveaux composés dans lesquels les deux métaux actifs sont étroitement combinés au sein d'un même complexe et leurs applications en tant qu'additifs de combustion multifonctionnels.

Le mode d'obtention de ces solutions organiques de complexes ferro-magnésiens peut être décrit par le procédé type suivant : à un milieu biphasique constitué par une solution d'acide organique dans un solvant organique et d'une solution aqueuse d'un sel ferrique hydrosoluble et d'un sel de magnésium hydrosoluble, est ajoutée, sous agitation, une solution aqueuse concentrée d'une base minérale en quantité telle que le rapport molaire base - sel de magnésium soit compris entre $(2 + 3n)$ et $(3 + 4,5n)$; n étant le rapport molaire sel de fer - sel de magnésium qui varie de 0,25 à 10. Ceci peut s'expliquer de la manière suivante :



on doit donc ajouter 3 moles de base pour 1 Fe et 2 moles de base pour 1 mg. Pour x moles de fer et y moles de magnésium on doit ajouter au moins $3x + 2y$ moles de base et au plus $4,5x + 3y$ moles de base.

$$\text{Si } n = \frac{x}{y}$$

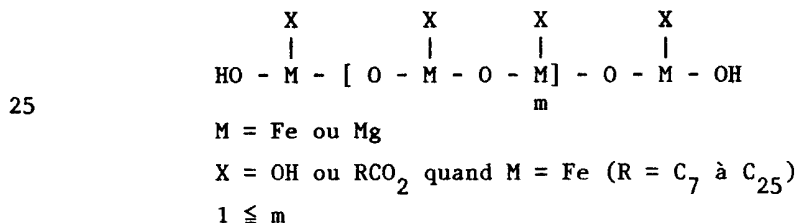
$$\frac{\text{Base}}{\text{Mg}} = 3 \frac{x}{y} + 2 = 3n + 2 \text{ au moins}$$

$$\frac{\text{Base}}{\text{Mg}} = 4,5 \frac{x}{y} + 3 = 4,5n + 3 \text{ au moins}$$

De façon similaire, le rapport molaire acide organique - (sel de magnésium + sel de fer) est compris entre 0,1 et 0,5. Le volume de solvant organique utilisé est directement lié à la teneur en métal de la solution du complexe ferro-magnésien désiré. Après addition totale de la base, le milieu réactionnel est porté à une température comprise entre 60 et 95°C pendant un temps compris entre 30 mn et 2 h. Un composé du type éther - alcool est alors ajouté en quantité telle que le rapport molaire composé éther - alcool/sels métalliques soit compris entre 0,1 et 1. Après simple homogénéisation à une température comprise entre 60 et 95°C, le mélange décante très rapidement en deux phases : solution organique du complexe ferro-magnésien et solution aqueuse des sels minéraux résiduels qui sont séparés.

Selon un autre mode de réalisation préféré de l'invention, au moins la moitié du composé du type alcool éther peut être introduite en même temps que l'acide organique, ce qui permet de réduire la viscosité du milieu réactionnel et d'améliorer la vitesse de réaction des produits.

Conformément à la présente invention, l'acide organique utilisé comprend de 7 à 25 atomes de carbone et est choisi parmi les acides dits "acide gras". L'agent co-complexant du type éther-alcool est choisi parmi les mono-éthers méthylque, éthylique, butylique, amylique ou allylique de mono, di ou tri-éthylène ou propylène glycol. Le sel de fer hydrosoluble est de préférence le chlorure ferrique qui possède une bonne solubilité dans l'eau, mais tout autre sel de fer hydrosoluble convient très bien à la préparation des produits de la présente invention. Le sel de magnésium hydrosoluble est de préférence le chlorure de magnésium. La base minérale peut être la soude, la potasse ou l'ammoniaque mais la base préférée de l'invention est l'ammoniaque qui permet la précipitation totale du magnésium sous forme d'hydroxyde et facilite la formation lors de la coprécipitation des deux hydroxydes métalliques d'un complexe d'insertion fer - magnésium suffisamment basique pour réagir sur l'acide gras présent dans la phase organique et conduire à une structure complexe pouvant être schématisée par la formule suivante :



Le choix du solvant utilisé lors de la préparation de ces solutions de complexes ferriques est de préférence guidé par le coût dudit solvant et par les propriétés physiques de la solution de complexes ferro-magnésiens (par exemple, point éclair, viscosité). Il est de préférence choisi parmi différentes coupes pétrolières facilement incorporables aux combustibles liquides : kérosène, résidu de cracking catalytique (light cycle oil), gasoil moteur, fuel domestique ou solvants usuels de préférence aromatiques qui conduisent à des solutions peu visqueuses et possédant de très bonnes propriétés à froid (point d'écoulement < 15°C).

La stabilité de ces solutions de complexés ferro-magnésiens est excellente et permet un stockage prolongé sans décantation de composés minéraux. La complexation des ions ferriques et magnésiens présente de plus l'avantage de fournir des solutions organiques peu visqueuses, très facilement diluables par les combustibles liquides à traiter (fuels lourds ; fuel domestique). Les mélanges combustibles liquides sont donc très homogènes, ce qui facilite grandement la mise en oeuvre de ce type de solution pouvant contenir de 4 à 12 % de fer et de 0,5 à 9 % de magnésium.

Ces solutions sont incorporées à des combustibles liquides du type fuel domestique ou lourd à des doses telles que la concentration en fer dans le combustible soit comprise entre 5 et 100 ppm et la concentration en magnésium entre 5 et 80 ppm.

Les combustibles liquides ainsi obtenus présentent des propriétés de combustion nettement améliorées : l'émission de suies et d'imbrûlés solides est fortement réduite, pouvant permettre dans certains cas de réduire de façon significative l'excès d'air nécessaire à une bonne combustion ; la nature des dépôts vanado-sodiques est fortement modifiée et transformée en dépôts non fusibles limitant ainsi les corrosions haute température et améliorant l'échange thermique ; le pH des fumées est augmenté et la corrosion basse température est fortement limitée.

De plus l'activité de ces additifs ne décroît pas avec l'augmentation de la teneur en imbrûlés, de la teneur en vanadium et en sodium du fuel non additivé. Cet effet est particulièrement intéressant dans le cas des fuels lourds qui du fait de l'alourdissement des bruts et des nouveaux procédés de fabrication (viscoréduction par ex.) conduisent, lors de leur combustion à des teneurs en imbrûlés solides, en fumérons acides et à des corrosions plus importantes que par le passé.

La présente invention est illustrée par les exemples non limitatifs suivants :

EXEMPLE 1

50 g d'acide oléique technique (indice d'acide 195, indice d'iode = 90) sont dissous dans 372,5 g de gasoil, 166 g d'une solution à 41 % de chlorure ferrique et 85,5 g de chlorure de magnésium hexahydraté dissous dans 277 g d'eau sont ajoutés à froid sous agitation.

A ce mélange, 245 g d'ammoniaque à 22° Baumé sont additionnés lentement. Après addition totale, le mélange réactionnel est chauffé sous agitation pendant 1 h 30 à 95° et 16 g de butyldiglycol sont ajoutés. Après 15 mn, l'agitation est arrêtée et le mélange est
5 décanté à chaud et séché par chauffage sous léger vide pour éliminer les dernières traces d'eau. Après filtration, 468 g d'une solution contenant 4,9 % de fer et 2 % de magnésium, et possédant une viscosité cinématique de 5,1 cSt à 100°C sont obtenus.

EXEMPLE 2

- 10 A 150 g d'acide de TALL à 80 % résinique, dissous dans 425 g de Solgil 710, solvant aromatique fabriqué par la Société Rhône Poulenc, constitué de dialkylbenzènes en C₁₂, on ajoute 396 g d'une solution de chlorure ferrique à 41 % et 150 g de chlorure de magnésium hexahydraté dissous dans 750 g d'eau.
- 15 510 g d'ammoniaque à 22°C Baumé sont additionnés lentement au mélange fortement agité. Après 1 h de chauffage à 90°C, l'addition de 66 g de butyldiglycol provoque une décantation immédiate. Après décantation, la phase organique séchée par filtration coalescente contient 9,3 % de fer et 2,3 % de magnésium.

EXEMPLE 3

- A 187,5 g d'acide oléique de l'exemple 1 dissous dans 360 g de SHELL SOL R, solvant aromatique monoalkylbenzène de la société SHELL, on ajoute 396 g de chlorure de magnésium hexahydraté en solution dans 600 g d'eau. 750 g d'ammoniaque à 22° Baumé et 65 g de butyl glycol
25 sont additionnés lentement de telle sorte que le mélange reste suffisamment fluide pour être agité. Lorsque la viscosité est trop importante, le milieu est chauffé progressivement jusqu'à 90° C et maintenu à cette température pendant 2 h. Au cours de cette étape, l'eau est relarguée progressivement de l'émulsion initialement formée.
- 30 Après décantation, le mélange organique est filtré et séché par distillation azéotropique ou par coalescence. Un additif possédant une viscosité cinématique de 9,1 cSt à 100°C et une teneur en fer de 9,6 % et de magnésium de 6,1 % est ainsi obtenu.

EXEMPLE 4

- 35 Si dans l'exemple 2, toutes choses étant égales par ailleurs, on remplace le butyl diglycol par du méthylcellosolve et que l'on réalise son introduction de façon identique à celle du butylglycol dans l'exemple 3, on obtient une phase organique plus fluide (9,7 cSt à

2499996

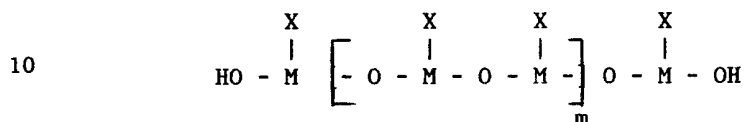
6

100° au lieu de 8,2 cSt à 100°C) contenant la même teneur en fer et en magnésium.

5

REVENDEICATIONS

- 1 - Complexes ferro-magnésiens solubles dans les solvants organiques utilisés notamment comme additifs de combustion des combustibles liquides, caractérisés en ce qu'ils sont constitués par des sels complexes dérivés d'un acide organique à chaîne aliphatique contenant de 7 à 25 atomes de carbone, de fer ferrique et de magnésium liés chimiquement au sein d'une même molécule selon la formule



dans laquelle :

M est le fer ou le magnésium

X représente les groupes OH ou RCOO?

m est un nombre entier au moins égal à 1?

R = radical aliphatique en C₇ à C₂₅

- 2 - Complexes ferro-magnésiens selon la revendication 1 caractérisés en ce que le taux de fer est compris entre 4 et 12 % en poids et le taux de magnésium entre 0,5 et 9 % en poids.
- 3 - Procédé de fabrication des complexes ferro-magnésiens selon les revendications 1 et 2 prises dans leur ensemble caractérisé en ce qu'il consiste à faire réagir à 90°C sous agitation pendant 1 h à 2 h, en milieu biphasique eau-solvant organique, l'acide carboxylique, les sels hydrosolubles de magnésium et de fer et une base minérale en quantités telles que le rapport molaire : acide organique/sel de magnésium + sel de fer soit compris entre 0,1 et 0,5, le rapport molaire : base/sel de magnésium soit compris entre 3 n + 2 et 4,5 n + 3 et le rapport molaire n sel de fer/sel de magnésium soit compris entre 0,25 et 10, la précipitation des complexes étant provoquée par l'addition d'un composé éther-alcool dans des proportions telles que le rapport molaire composé éther-alcool/sels métalliques soit compris entre 0,1 et 1.
- 4 - Procédé de fabrication de complexes ferro-magnésiens selon les revendication précédentes caractérisé en ce que le composé éther-alcool est choisi parmi les mono éthers méthylique, éthylique, butylique; amylique, allylique de mono, di ou triéthylène et propylène glycols.

- 5 - Procédé de fabrication selon les revendications précédentes caractérisé en ce que la base minérale est la potasse, la soude ou l'ammoniaque.
- 5 6 - Procédé de fabrication selon les revendications précédentes caractérisé en ce que les sels hydrosolubles de fer et de magnésium sont choisis dans le groupe du chlorure ferrique, du nitrate ferrique et du chlorure de magnésium.
- 10 7 - Additifs améliorant la combustion des combustibles liquides caractérisés en ce qu'ils sont constitués par une solution organique de complexes ferro-magnésiens définis dans les revendications précédentes et contenant de 40 à 120 g/l de fer soluble et de 5 à 90 g/l de magnésium soluble.