

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

(11) Numéro de publication:

**0 086 141**  
**A1**

(12)

# DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: 83400194.3

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>: **C 07 C 139/00**  
**C 10 L 1/24, C 10 M 1/40**

(22) Date de dépôt: 28.01.83

(30) Priorité: 05.02.82 FR 8202026

(43) Date de publication de la demande:  
17.08.83 Bulletin 83/33

(84) Etats contractants désignés:  
BE DE GB IT NL

(71) Demandeur: INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE  
4, Avenue de Bois-Préau  
F-92502 Rueil-Malmaison(FR)

(72) Inventeur: Born, Maurice  
72, rue du Vieux Pont  
F-92000 Nanterre(FR)

(72) Inventeur: Briquet, Lucienne  
26, avenue de la République  
F-92500 Rueil Malmaison(FR)

(72) Inventeur: Parc, Guy  
27, rue du Chateau  
F-92500 Rueil Malmaison(FR)

(72) Inventeur: Thevenin, Nicole  
96, Boulevard des Batignolles  
F-75017 Paris(FR)

(54) Procédé de préparation de complexes organo-solubles du calcium, les complexes obtenus et leur utilisation, notamment comme additifs pour améliorer la combustion des gazoles et des fuel-oils.

(57) On décrit un procédé de préparation de complexes organo-solubles du calcium utilisables comme additifs de combustion dans les combustibles liquides, qui comprend :

(a) la réaction d'un acide sulfonique avec de l'oxyde ou de l'hydroxyde de calcium en excès, au sein d'un mélange de solvants comprenant un hydrocarbure liquide d'origine pétrolière ou un hydrocarbure halogéné ainsi que de l'iso-propanol et du méthanol, en la présence d'un composé azoté à longue chaîne hydrocarbonée ; et

(b) la carbonatation de la majeure partie de l'excès d'oxyde ou d'hydroxyde de calcium au moyen d'anhydride carbonique.

On obtient des additifs dont la teneur en calcium peut aller jusqu'à environ 20 atomes-gramme de calcium par équivalent-gramme d'acide sulfonique.

L'amélioration apportée par la mise en oeuvre du procédé de l'invention peut également s'appliquer à la préparation de solfonates de calcium à haute réserve de basicité utilisés comme additifs détergents-dispersants dans les huiles lubrifiantes.

EP 0 086 141 A1

COMPLETE DOCUMENT



PROCEDE DE PREPARATION DE COMPLEXES ORGANO-SOLUBLES AU CALCIUM, LES  
COMPLEXES OBTENUS ET LEUR UTILISATION, NOTAMMENT COMME ADDITIFS POUR  
AMELIORER LA COMBUSTION DES GAZOLES ET DES FUEL-OILS.

L'invention concerne un procédé amélioré pour la préparation de complexes organo-solubles de calcium, utilisables en particulier comme additifs améliorant la combustion des combustibles liquides. Elle concerne également les complexes obtenus par ce procédé et leur utilisations.

La combustion des hydrocarbures liquides tels que par exemple les gazoles, le mazout, les fuels légers, les fuels lourds, ou encore le pétrole lampant, conduit, même dans les meilleures conditions économiquement réalisables, à l'émission plus ou moins importante de substances imbrûlées, solides liquides ou gazeuses, comme par exemple de la suie, des hydrocarbures de craquage, du monoxyde de carbone, ainsi que des oxydes d'azote. Ces imbrûlés ont pour principaux inconvénients d'abaisser le rendement des générateurs d'énergie (brûleurs à fuel-oils, moteurs Diesel etc.), par suite de la perte en matière combustible et de la formation de dépôts (suie notamment) sur les échangeurs de chaleur, qui entraîne une diminution des coefficients de transfert thermique ; et de conduire à l'émission de fumées nocives, qu'il convient de réduire le plus possible. On tente en général de remédier à ces inconvénients en incorporant aux combustibles liquides (gazoles ou fuel-oils par exemple) des composés organo-solubles du fer, du calcium ou du baryum par exemple, ayant pour effet de prévenir l'émission des

fumées, ou au moins d'en réduire l'importance. Ces composés agissent par effet catalytique pour assurer une combustion plus complète des combustibles et permettent ainsi notamment de réduire le poids des résidus solides de combustion.

5

On a maintenant découvert qu'il était possible de préparer des complexes organo-solubles de calcium qui présentent une teneur en calcium accrue en comparaison de la teneur des complexes organo-solubles du calcium obtenus par les procédés décrits dans l'art antérieur.

10

Pour la préparation de complexes sulfoniques du calcium, on a en effet trouvé un procédé dans lequel on peut ne mettre en jeu que des proportions molaires réduites du liant organique utilisé (l'acide hydrocarbyl sulfonique). Ce procédé est avantageux en particulier dans le cas où l'on souhaite utiliser comme matière première un acide alkylbenzène sulfonique de masse moléculaire relativement élevée, par exemple de l'ordre de 400 à 500, les acides sulfoniques de ce type ne permettant pas d'obtenir des teneurs en calcium très élevées lorsque l'on met en oeuvre les méthodes de préparation décrites dans l'art antérieur.

20

D'une manière générale, les complexes organo-solubles considérés dans l'invention résultent d'un procédé qui comprend :

(a) la mise en réaction d'un acide sulfonique aliphatique, alicyclique ou aromatique avec de l'oxyde ou de l'hydroxyde de calcium en excès (par rapport à la quantité correspondant à la formation du sulfonate de calcium basique) au sein d'un milieu liquide comprenant d'une manière générale une huile minérale de dilution, un solvant hydrocarboné ou halogéno-hydrocarboné ainsi que du méthanol et un monoalcool en C<sub>3</sub> ou C<sub>4</sub> en présence d'un composé à fonctions azotées et à longue chaîne hydrocarbonée ;

30

(b) la mise en contact du mélange réactionnel résultant de l'étape (a) avec une quantité d'anhydride carbonique nécessaire pour carbonater une proportion substantielle de l'excès d'oxyde ou d'hydroxyde de calcium, et

35

(c) la séparation du complexe de calcium formé, obtenu en phase organique.

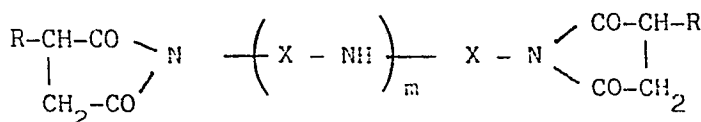
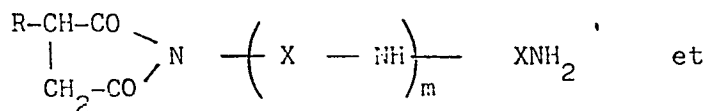
Le procédé ainsi défini permet, notamment grâce à la mise en jeu simultanée de méthanol et du second alcool en des proportions particulières qui seront indiquées plus loin, d'obtenir des complexes sulfoniques présentant une teneur en calcium très élevée. Un avantage  
 5 opératoire particulièrement important réside dans le fait que le procédé se déroule au sein d'une seule phase liquide, l'eau réactionnelle étant maintenue en solution par la présence du second alcool; au contraire, en l'absence de cet alcool, l'apparition d'une phase hydroalcoolique perturbe très sensiblement le déroulement de la carbonata-  
 10 tion.

Dans la première étape du procédé de l'invention, on met tout d'abord en jeu un acide sulfonique, qui peut être aliphatique, alicyclique ou aromatique. Ce sera le plus souvent un acide sulfonique aromatique.

15 Comme exemples d'acides sulfoniques aromatiques, on peut citer les acides alkylbenzène sulfoniques qui renferment d'environ 10 à 20 atomes de carbone. On peut aussi citer les acides alkylbenzène sulfoniques industriels (dits "acides alkylbenzène sulfoniques lourds") qui ren-  
 20 ferment d'environ 20 à 35 atomes de carbone.

Comme indiqué précédemment, on met également en jeu une proportion mineure d'au moins un composé renfermant des fonctions azotées et au moins une longue chaîne hydrocarbonée, ce composé ayant pour effet de  
 25 permettre une meilleure solubilisation du complexe sulfonique dans le milieu hydrocarboné.

Le composé à fonctions azotées et à longue(s) chaîne(s) hydrocarbonée(s) peut consister notamment en une polyalkénylsuccinimide-amine  
 30 ou une bis (polyalkénylsuccinimide)-amine répondant respectivement aux formules générales :



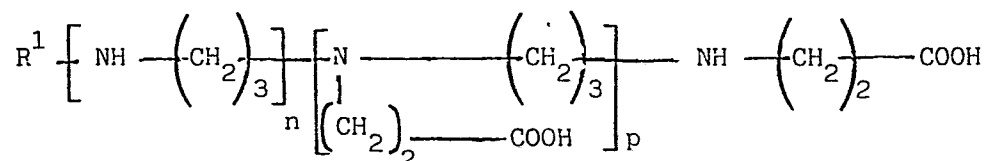
dans lesquelles R représente un radical hydrocarboné aliphatique substantiellement saturé renfermant de 20 à 250 atomes de carbone, de préférence de 75 à 100, X représente un radical alkylène de 2 à 5 atomes de carbone dont les deux valences sont situées sur des atomes de carbone distincts, et m prend une valeur de 1 à 5, de préférence de 1 à 3.

Parmi ces composés, on peut citer plus particulièrement ceux dans lesquels le radical R résulte de la polymérisation ou de la copolymérisation d'une ou plusieurs oléfines légères ayant par exemple de 2 à 6 atomes de carbone, comme par exemple l'éthylène, le propylène les butènes -1 et -2, l'isobutène ou encore le méthyl -2 pentène-1. Le radical R peut être, plus spécifiquement, un radical polyisobutényle ayant une masse moléculaire d'environ 900 à 1300. Le radical X est le plus souvent le radical éthylène  $-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 -$  et  $n$  prend par exemple la valeur 3.

Dans ce cas particulier, la préparation de la polyalkénylsuccinimide-amine ou de la bis (polyalkénylsuccinimide)-amine met en jeu l'anhydride polyisobuténylsuccinique et la tétraéthylènepentamine à raison de 1 (ou 2) mole(s) d'anhydride par mole de tétraéthylènepentamine.

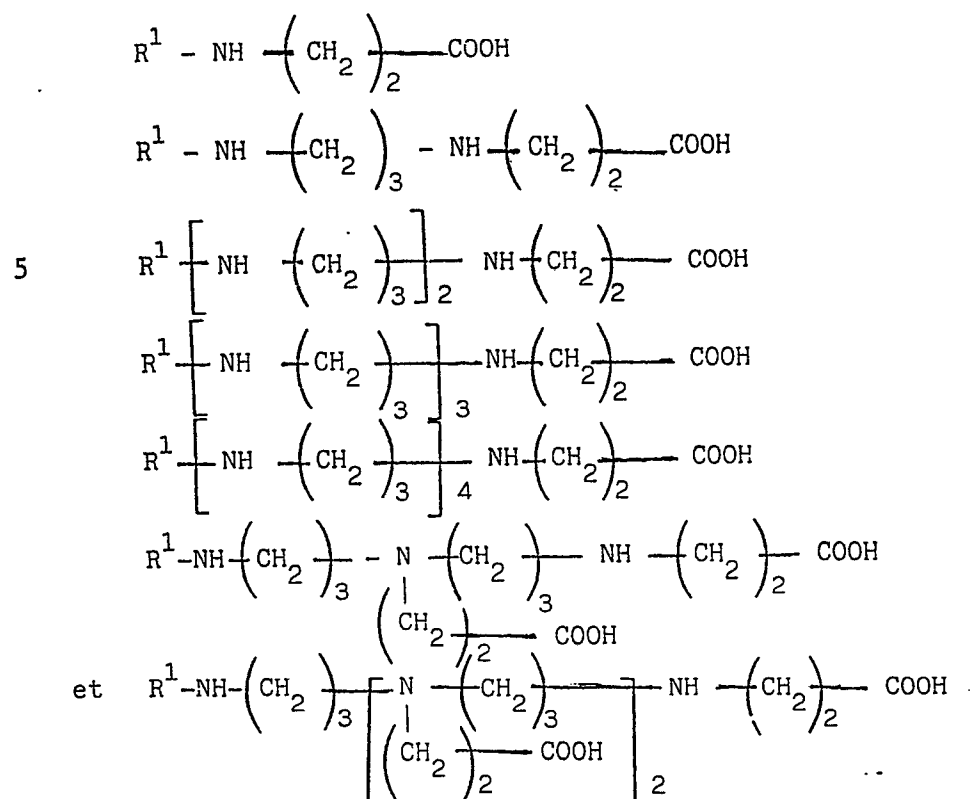
La procédure opératoire pour la préparation des (bis) polyalkénylsuccinimide-amines est bien connue dans l'art : elle est décrite notamment dans les brevets français 1.265.085 et 1.422.401.

Comme autres composés à fonctions azotées et à longue chaîne hydrocarbonée, on peut encore mentionner les amino-acides répondant à la formule générale :



où  $\text{R}^1$  représente un radical hydrocarboné monovalent (par exemple aliphatique) qui renferme de 6 à 22 atomes de carbone,  $n$  prend une valeur entière de 0 à 4 et  $p$ , nul lorsque  $n$  est nul, prend la valeur 0, 1, ou 2 lorsque  $n$  est différent de zéro.

Parmi ces composés, on peut citer plus particulièrement ceux qui répondent aux formules :



- 10 où  $R^1$  est défini comme ci-dessus et peut être par exemple un mélange de radicaux alkyles de 12 à 14 atomes de carbone.

Le composé à fonctions azotées et à longue(s) chaîne(s) hydrocarbonée(s) est en général introduit dans le milieu réactionnel en une  
 15 proportion de 10 à 30 % en masse et de préférence de 15 à 25 % en masse par rapport à l'acide sulfonique engagé.

Le milieu réactionnel comprend avantageusement une huile de dilution qui consiste en général en une huile minérale de faible viscosité.  
 20 comme par exemple une huile 100 Neutral Solvent. La proportion massique de cette huile par rapport à l'acide sulfonique correspond en général à un rapport allant d'environ 1: 5 à 2: 1.

La mise en oeuvre du procédé de l'invention nécessite l'emploi d'  
 25 un solvant hydrocarboné ou halogène-hydrocarboné, consistant plus particulièrement en un hydrocarbure aromatique tel que par exemple le benzène, le toluène, un xylène, le mono ou le di-éthylbenzène ou le mono- ou le di-isopropylbenzène ; ou en un hydrocarbure aliphatique

halogéné tel que par exemple le trichloroéthylène. On peut encore utiliser diverses coupes pétrolières telles que les gazoles ou les fuel-oils domestiques.

Lorsque l'on désire obtenir le complexe organosoluble de calcium, selon l'invention, sous la forme d'une solution il est avantageux d'utiliser un solvant qui présente une température d'ébullition suffisamment élevée pour ne pas être éliminé dans les conditions opératoires de l'étape finale d'obtention de l'additif telles qu'elles seront définies plus loin. Des solvants de ce type sont par exemple le diisopropylbenzène, les gazoles ou les fuel-oils domestiques.

Le solvant hydrocarboné ou halogéno-hydrocarboné ainsi défini est utilisé en général en une proportion allant de 1 à 10 kg par kilogramme d'acide sulfonique.

Le monoalcool en C<sub>3</sub> ou C<sub>4</sub> est de préférence l'isopropanol.

Le méthanol et le monoalcool <sup>en C<sub>3</sub> ou C<sub>4</sub>/</sup> sont en général introduits en une proportion totale allant de 80 à 1000 ml par litre de solvant hydrocarboné ou halogéno-hydrocarboné. Le rapport volumique de l'alcool en C<sub>3</sub> ou C<sub>4</sub> au méthanol est d'au plus 3,5:1. Il peut être aussi faible que, par exemple 1:100, mais les valeurs préférées sont dans l'intervalle de 1,5:à 3:1.

Dans la mise en oeuvre du procédé de l'invention, l'oxyde de calcium est introduit dans le milieu réactionnel en excès par rapport à la stoechiométrie du sulfonate basique de calcium (qui correspond à 1 atome-gramme de calcium par équivalent-gramme d'acide sulfonique). Ainsi, selon la proportion de calcium que l'on souhaite introduire dans le complexe, et compte tenu du rendement de l'étape de carbonatation subséquente, la proportion d'oxyde ou d'hydroxyde de calcium utilisée, pourra aller de 1 à 30 atomes-gramme de calcium par équivalent -gramme d'acide sulfonique.

On utilise en général l'hydroxyde de calcium (ou "chaux éteinte").

Pour effectuer la première étape du procédé de l'invention, on chauffe le mélange réactionnel constitué comme décrit ci-dessus, à

une température de 20 à 65°C (de préférence de l'ordre de 55 à 60°C), sous forte agitation, de manière à réaliser la neutralisation de l'acide sulfonique.

Dans la deuxième étape du procédé de préparation des complexes sulfoniques de l'invention, on réalise la carbonatation d'une proportion substantielle, et de préférence de la plus grande partie possible, de l'excès d'oxyde ou d'hydroxyde dispersé au sein du mélange réactionnel. La carbonatation est effectuée en général à l'aide d'anhydride carbonique gazeux, pur ou dilué par un gaz inerte vis-à-vis des réactifs en présence, sous forme très divisée, le mélange réactionnel étant maintenu, toujours sous agitation, à une température de 20 à 65°C, et de préférence entre 55 à 60°C.

Le liquide obtenu contient en suspension l'oxyde ou l'hydroxyde qui n'a pas réagi, le rendement de la carbonatation ne pouvant être total. Le rendement de la carbonatation décroît lorsque l'on met en jeu un excès croissant d'oxyde ou d'hydroxyde.

On devra déterminer l'importance de cet excès de manière à introduire dans le complexe la proportion optimale de métal, sans avoir à éliminer une trop grande quantité d'oxyde ou d'hydroxyde non réagi.

Les constituants volatils du mélange obtenu (eau, méthanol, isopropanol, toluène, benzène, solvant chloré etc.) sont éliminés par exemple par évaporation sous pression réduite dans un évaporateur rotatif en couche mince. Les particules solides d'oxyde ou d'hydroxyde métallique non réagi sont éliminées par exemple par filtration ou centrifugation.

Lorsque le solvant hydrocarboné est volatil, l'additif obtenu dans les conditions décrites se présente sous la forme d'un solide vitreux cependant entièrement soluble dans les hydrocarbures pétroliers.



Dans le cas où le solvant employé est en hydrocarbure lourd (par exemple le diisopropylbenzène ou un gazole), les complexes organo-solubles de l'invention sont recueillis sous la forme d'un liquide limpide très fluide contenant en outre l'huile de dilution éventuellement introduite au départ.

L'emploi d'une proportion déterminée de solvant hydrocarboné lourd, permet d'obtenir des solutions de complexe organo-soluble qui présentent en général, pour des raisons de commodité de mise en oeuvre, une teneur en métal d'environ 10 % en masse. La quantité de solution de complexe obtenue représente en général un très fort pourcentage de la quantité qu'il était théoriquement possible d'obtenir (de l'ordre de 85 à 95 %).

Les complexes organo-solubles du calcium obtenus par le procédé de l'invention peuvent renfermer des teneurs en calcium très élevées. Ainsi, la proportion de calcium introduit peut aller de 5 à 20 atomes-gramme de calcium par équivalent-gramme d'acide sulfonique.

Ces complexes organo-solubles du calcium sont utilisables comme additifs d'amélioration de la combustion de divers combustibles liquides (gazoles, fuel-oils). Ils sont alors ajoutés à ces combustibles en une proportion qui peut aller par exemple de 10 à 150 ppm, de préférence de 25 à 75 ppm, en masse de calcium par rapport à la masse du combustible liquide.

Le perfectionnement substantiel apporté à la préparation de complexes organo-solubles du calcium par la mise en oeuvre du procédé de l'invention peut également s'appliquer à la préparation de sulfonates de calcium à haute réserve de basicité utilisés comme additifs détergents-dispersants dans les huiles lubrifiantes.

L'emploi simultané de méthanol et d'un alcool  $\frac{\text{en } C_3 \text{ ou } C_4}{/}$  dans les proportions relatives mentionnées plus haut constitue une nette amélioration aux procédés décrits notamment par la demanderesse dans les

brevets français 2 236 001 & 2 265 848, et dans le certificat d'addition 2 271 281 se référant au brevet 2 265 848. Il doit être entendu que le contenu de ces brevets et certificat d'addition est inclus ici par la référence qui y est faite.

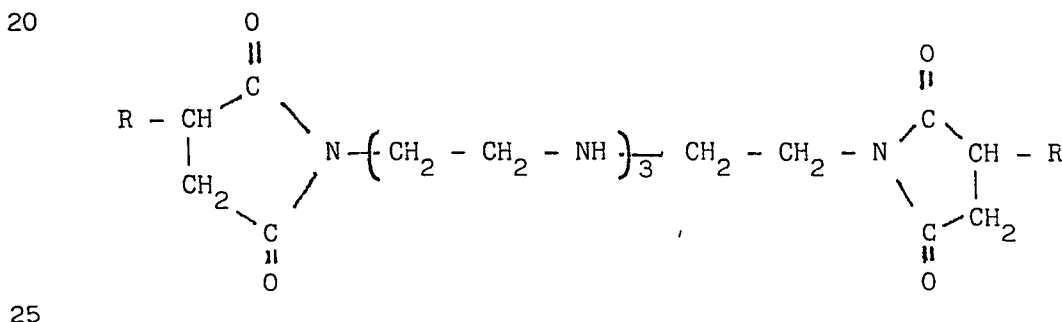
5 Les exemples suivants illustrent l'invention, mais ils ne doivent en aucune manière en limiter la portée aux réalisations pratiques particulières qu'on y décrit. Les exemples 3, 4, 6 à 10 et 13 sont donnés à titre de comparaison.

Dans tous les exemples, l'indice total de base des produits (noté TBN) a été déterminé suivant la norme ASTM D 664-58.

### EXAMPLE 1

Dans un réacteur en verre de 2 l, muni d'une double enveloppe, d'un dispositif d'agitation énergétique, d'un tube à embout poreux permettant l'introduction de gaz très divisé, d'un thermomètre et d'une électrode coaxiale verre/calomel, on introduit successivement :

- 312,5 g d'un acide alkylbenzène sulfonique lourd de synthèse (ayant une masse molaire équivalente, compte tenu d'une teneur en insulfonés de 30 % en poids, voisine de 700 g) soit 0,45 mole d'acide ;
- 70 g d'une bis (polyalkérylsuccinimide)-amine, de formule générale



où R est un radical polyisobutényle de masse moléculaire de 1200 à 1300 ; le groupement polyamine étant obtenu à partir de tétraéthylène-pentamine. Le produit commercial, dont le TBN est de 20, consiste en une solution à 50 % en masse de cette amine dans une huile lubrifiante de base de faible viscosité.

- 114,5 g d'une huile minérale 100 Neutral Solvent
- 1000 ml de diisopropylbenzène
- 180 ml d'alcool isopropylique absolu
- 60 ml d'alcool méthylique absolu
- 5 - 446 g de chaux éteinte pure exempte de carbonate.

Par l'intermédiaire du fluide caloporteur circulant dans la double enveloppe, la température du mélange est portée à 50°C tout en assurant une agitation vigoureuse.

10 A l'aide du tube distributeur de gaz, placé au sein de la suspension et juste au-dessous de l'agitateur, on introduit ensuite 111,3 l de CO<sub>2</sub> (4,64 mole ou 204 g) en 4 heures, tout en maintenant la température réactionnelle entre 55 et 60°C.

Le pH du mélange est suivi en fonction du % de CO<sub>2</sub> introduit :

15 La solution brune obtenue, contenant l'excès de chaux, est transférée dans un évaporateur rotatif en couche mince où elle est débarrassée de ses constituants volatils (eau, alcools) par évaporation sous pression réduite (110°C, 30 mmHg). La suspension chaude ainsi obtenue est transférée dans un filtre monoplaque du type GAUTHIER (surface filtrante : 113 cm<sup>2</sup>), puis filtrée en une heure environ sous une pression effective  
20 de 2 bars. On recueille ainsi 1100 g de solution organique limpide très fluide constituant l'additif, soit environ 60 % en masse de la quantité théorique.

Le gâteau de filtration est dispersé avec deux fois 500 cm<sup>3</sup> d'hexane, la suspension obtenue étant de nouveau filtrée sous 2 bars.

25 Les filtrats récupérés sont réunis puis évaporés sous 30 mmHg à 120°C ; on recueille finalement 1737 g d'un additif titrant 10 % en masse de calcium, ce qui représente 95 % en masse de la quantité théorique d'additif pouvant être obtenue.

L'additif ainsi recueilli possède les caractéristiques physico-  
30 chimiques suivantes :

	Ca	:	10 % en masse
	TBN (ASTM D 664-)	:	260
	Viscosité à 40°C (cSt)	:	17
	Viscosité à 100°C (cSt)	:	5
5	Masse volumique (20°C)	:	1,07
	Point d'éclaire pensky (°C)	:	68
	Aspect : liquide brun translucide		

EXEMPLE 2

la même expérimentation que dans l'exemple 1 est réalisée en  
 10 remplaçant le diisopropylbenzène par le même volume d'un solvant pétro-  
 lier léger : le toluène.

Après carbonatation, la suspension est transférée dans le filtre  
 GAUTHIER, où elle est filtrée en 1 heure environ sous une pression ef-  
 fective de 2 bars. Après avoir lavé deux fois avec 500 cm<sup>3</sup> d'hexane le  
 15 gâteau de filtration, les fractions hydrocarbonées filtrées recueillies  
 sont débarassées de leurs constituants volatils dans l'évaporateur  
 rotatif en couche mince (eau réactionnelle, alcools, toluène). On  
 récupère ainsi 915 g d'un additif qui se présente à la température de  
 l'ambiance sous la forme d'un liquide translucide très visqueux, tota-  
 20 lement soluble dans les hydrocarbures pétroliers et qui représente  
 environ 93,5 % en masse de la quantité théorique d'additif pouvant être  
 obtenue.

L'additif ainsi recueilli possède les caractéristiques suivantes :

	Ca	:	20,2 % en masse
25	TBN (ASTM D 664)	:	540,2
	Masse volumique à 20°C	:	1,30

La valeur élevée du TBN mesuré indique une teneur en carbonate de  
 calcium à l'état colloïdal de l'ordre de 48,1 % de la masse totale  
 d'additif, et une quantité de sulfonate de calcium d'environ 24,6 % ;  
 30 ce qui signifie que le rapport du nombre d'atomes de calcium au nombre

de molécules d'acide contenu, est de l'ordre de 10,7, ou encore que le rapport du nombre d'atomes de calcium, à l'état de carbonate colloïdal, au nombre d'atomes de calcium à l'état de sulfonate, est de l'ordre de 21,3.

5     EXEMPLE 3     (comparatif)

La même expérimentation que dans l'exemple 1 est effectuée en remplaçant l'alcool méthylique par le même volume d'alcool isopropylique pur, soit un volume total de cet alcool de 240 cm<sup>3</sup> (absence totale d'alcool méthylique).

10     On observe que la carbonatation de la chaux cesse dès que 10 % seulement de la quantité de CO<sub>2</sub> prévue ont été introduits dans le milieu réactionnel. La suspension obtenue, d'aspect laiteux, se révèle être pratiquement impossible à filtrer sous 2 bars.

EXEMPLE 4     (comparatif)

15     La même expérimentation que dans l'exemple 1 est effectuée en remplaçant l'alcool isopropylique par le même volume d'alcool méthyl-ique, soit un volume total de cet alcool de 240 cm<sup>3</sup> (absence totale d'alcool isopropylique).

20     Après carbonatation et évaporation des constituants volatils, on récupère, après plus de 5 heures de filtration sous 2 bars, 1422 g seulement d'une solution d'additif titrant 10,8 % en masse de calcium.

EXEMPLE 5

25     La même expérimentation que dans l'exemple 1 est réalisée en remplaçant le diisopropylbenzène par le même volume de gazole moteur. On récupère finalement et dans ces conditions 1744 g d'une solution contenant 9,75 % en masse de calcium soit environ 95,4 % en masse de la quantité théorique d'additif pouvant être obtenue.

EXEMPLES 6 à 11

Diverses expérimentations sont réalisées dans les conditions de l'Exemple 1, en utilisant des mélanges d'alcools méthylique et isopropylique en proportion variées.

- 5 Les résultats des Exemples 1 à 11 soit rassemblés dans le Tableau I.

On constate notamment que dans l'Exemple 3, l'isopropanol mis en oeuvre en même proportion que le mélange d'alcools de l'Exemple 1 est impropre à la carbonatation de la chaux.

- 10 On observe par ailleurs que dans l'Exemple 4, le remplacement de l'isopropanol par le méthanol permet la carbonatation de la chaux mais que cette réaction ne s'effectue pas dans des conditions aussi satisfaisantes que celle réalisée dans l'Exemple 1 en présence du mélange des deux alcools, ainsi qu'en attestent la durée excessive de la filtration et le faible rendement obtenu.

- 15 Si on reproduit les Exemples 1 et 4 en laissant les mélanges au repos après la carbonatation, on observe, après centrifugation, l'apparition de deux phases liquides avec la suspension obtenue dans l'Exemple 4, contre une seule dans l'Exemple 1. L'analyse chromatographique de la phase surnageante incolore récupérée montre que celle-ci est essentiellement composée de méthanol et d'eau.

Il apparaît donc dans l'Exemple 1 que les meilleures conditions de carbonatation sont le fait du maintien en solution de l'eau réactionnelle par la présence de l'alcool isopropylique qui agit comme agent compatibilisant.

- 25 L'Exemple 3 montre cependant le caractère indispensable de la présence de méthanol dans le milieu, puisque l'isopropanol ne permet pas à lui seul de mener à bien l'opération.

TABLEAU I

Exemple N°	Alcool (ml)		pH MESURE										Temps de filtration sous 2 bars (*) (h)	Rendement en additif (%)	Ca dans l'additif (% masse)
	Méthylique	Isopropylique	CO <sub>2</sub> introduit (% des 4,64 moles de CO <sub>2</sub> prévues)												
			0	10	25	50	75	90	95	100					
1	60	180	10,6	9,1	9,7	10,2	10,3	10,4	10,5	10,5	10,5	1	95	10	
2	60	180	10,6	9	9,6	10,2	10,2	10,4	10,5	10,4	10,4	1	93,5	20,2	
3	0	240	10,1	<7,8	Cessation de la carbonatation								-	-	-
4	240	0	10,3	9,4	9,5	9,7	9,1	7,8	<7	-	-	> 5	84	10,8	
5	60	180	10,2	9,4	9,7	9,9	10,1	10,3	10,3	10,2	10,2	1,25	95,4	9,75	
6	100	0	10,3	9,3	9,4	9,5	9	7,2	<7	-	-	> 5	91	10,3	
7	30	0	10,2	Cessation de la carbonatation								-	-	-	
8	40	0	10,2	9,3	9,4	8,5	7	<7	-	-	-	-	-	-	
9	60	250	10,1	7,2	Cessation de la carbonatation								-	-	-
10	60	210	10,2	5,6	Cessation de la carbonatation								-	-	-
11	60	120	9,7	9,3	9,6	9,8	10	10	9,9	9,7	9,7	2	87	9,8	

(\*) Surface filtrante : 113 cm<sup>2</sup>Volume de solvant pétrolier employé (Diisopropylbenzène ou Toluène): 1000 cm<sup>3</sup>.

EXEMPLE 12

La même expérimentation que dans l'Exemple 2 est réalisée avec les quantités de réactifs suivantes :

	- Acide sulfonique	:	189,3 g (soit : 0,27 mole)
5	- Bis-succinimide-amine	:	42 g
	- Huile 100 Neutral Solvent	:	68,7 g
	- Ca (OH) <sub>2</sub>	:	595 g
	- Toluène	:	1000 cm <sup>3</sup>
	- Alcool isopropylique	:	180 cm <sup>3</sup>
10	- Alcool méthylique	:	60 cm <sup>3</sup>

La carbonatation est réalisée par introduction de 210 g de CO<sub>2</sub> (4,77 moles) en 4 heures dans les conditions de température décrites précédemment. On récupère finalement 520 g d'additif représentant environ 65 % en masse de la quantité théorique pouvant être obtenue.

15 L'additif recueilli dans ces conditions se présente sous la forme d'un liquide extrêmement visqueux à la température de l'ambiance, mais cependant fluide et facilement manipulable à 100°C ; Sa solubilité dans les hydrocarbures pétroliers est totale.

Ses caractéristiques physico-chimiques sont les suivants :

20	Ca	:	23,8 % en masse
	TBN (D 664-58)	:	648,6
	Masse volumique	:	1,367

La valeur élevée du TBN mesuré, indique une teneur en carbonate de calcium à l'état colloïdal de l'ordre de 58 % de la masse totale de  
25 l'additif.

En outre, la détermination de la quantité d'acide sulfonique contenue par l'additif (après séparation des constituants par dialyse puis régénération de l'acide sulfonique par addition d'acide chlorhydrique ; soit environ 17,7 % de la masse d'additif) montre qu'une partie  
30 seulement de cet acide se trouve présent dans l'additif, et que le rapport du nombre d'atomes de calcium au nombre de molécules d'acide contenu est de l'ordre de 17,4, ou encore que le rapport du nombre d'



atomes de calcium à l'état de carbonate colloïdal au nombre d'atomes de calcium à l'état de sulfonate, est de l'ordre de 34,4, ce qui constitue un résultat tout à fait remarquable.

L'emploi du mélange méthanol/isopropanol permet par ailleurs d'améliorer sensiblement certains procédés de fabrication d'additifs détergents superbasiques pour lubrifiants pratiqués dans l'art antérieur, ainsi que le montrent les expérimentations décrites ci-après.

#### EXEMPLE 13 (comparatif)

Dans un réacteur de 6 m<sup>3</sup> constamment agité, on introduit successivement :

	Alcool méthylique pur	:	0,75 m <sup>3</sup>
	Chaux éteinte	:	403 kg
	Acide sulfonique de l'exemple 1	:	592 kg
15	Huile minérale	:	201 kg
	Toluène	:	2,25 m <sup>3</sup>
	Dodécylphénate neutre de calcium sulfuré	:	207 kg

La température du mélange est portée à 40°C puis on admet au sein de la suspension 177 kg de CO<sub>2</sub> en 3 heures.

Le mélange est alors laissé au repos pendant 1,5 heure; il y a séparation en deux phases liquides :

- phase liquide supérieure : essentiellement composée d'eau de réaction, d'alcool méthylique et de toluène mais aussi de traces de substances organiques solides, contenant du calcium, qui s'accumulent en fond de colonne de distillation lors de la récupération des solvants, ce qui constitue une gêne opératoire importante.
- phase liquide inférieure : essentiellement composée de toluène dans lequel est dissous l'additif détergent superbasique préparé.

Cette solution est filtrée, puis dirigée vers une colonne de fractionnement pour éliminer l'alcool méthylique résiduel et les traces d'eau de réaction. Cette fraction riche en composé alcoolique est ensuite dirigée en mélange avec la phase supérieure vers la colonne de distillation pour la récupération de l'alcool.

L'additif détergent ainsi obtenu, après élimination du toluène est caractérisé par une teneur en calcium de 12,9 % en masse et par un TBN de 340 (ASTM D 664).

#### EXEMPLE 14

10 La même expérimentation que dans l'Exemple 13 est réalisée en remplaçant les 0,75 m<sup>3</sup> d'alcool méthylique par 0,75 m<sup>3</sup> d'un mélange constitué de :

- Alcool isopropylique pur : 0,563 m<sup>3</sup>
- Alcool méthylique pur : 0,187 m<sup>3</sup>

15 Après réaction, le mélange étant laissée au repos pendant 1,5 heures; on n'observe aucune démixtion de phases liquides.

L'unique phase liquide contenant l'additif est filtrée puis dirigée, comme précédemment, vers une colonne à distiller pour la récupération des solvants.

20 L'additif exempt de solvants est récupéré liquide en pied de colonne, l'accumulation de produits organiques solides ne se produisant plus.

L'additif détergent superbasisque obtenu dans ces conditions opératoires améliorées, possède des caractéristiques très voisines de  
25 celles de l'additif obtenu dans l'Exemple précédent soit :

Ca	: 12,8 % en masse
TBN	: 330

EXEMPLE 15

On utilise un additif préparé selon le protocole opératoire de l'Exemple 1, dans une série d'essais portant sur la diminution de l'indice de fumée "BOSCH" d'un moteur PEUGEOT INDENOR.

- 5 L'additif est introduit dans le gazole moteur à des concentrations comprises entre 0,5 et 2 pour 1000.

On détermine pour chaque essai, l'indice de fumée selon la méthode "BOSCH".

- 10 Dans le Tableau ci-après, on donne les résultats obtenus avec le gazole non additivé, puis additivé. On indique en outre les résultats comparatifs obtenus à partir d'un additif commercial à base de baryum.

Tableau II

15	Additif de l'Exemple N° 1 1/m <sup>3</sup> de gazole	Ca dans le gazole ppm	Indice de fumées			
			1° Essai	2° Essai	3° Essai	Moyenne
	Gazole seul	0	3,5	3,5	3,5	3,5
	0,5	50	2,6	2,5	2,5	2,55
	1	100	1,9	1,9	1,9	1,9
20	2	200	1,4	1,4	1,4	1,4
	Additif commercial au baryum	Ba = 100 ppm	2,3	2,3	2,3	2,3

EXEMPLE 16

- 25 On utilise, un additif préparé selon le protocole opératoire de l'Exemple 1 dans une série d'essais portant sur la diminution du taux d'émission d'imbrûlés d'un fuel lourd N° 2.

L'additif est introduit dans le fuel lourd N° 2 (présentant une viscosité de 36,3 cSt à 100°C) à 2 concentrations correspondant à 50 et 100 ppm en masse de calcium.

On effectue, comme pour l'Exemple précédent le même essai avec le fuel lourd non additivé (essai à blanc).

Lors des expérimentations, le fuel lourd est pulvérisé mécaniquement sous une pression de 29 bars ; le débit d'alimentation en fuel  
5 est de 90 kg/h. La température d'admission d'air est de 25°C et l'excès d'air est de 25 %.

On détermine pour chaque essai, l'indice pondéral de noircissement selon la norme NF X 43-003. Il s'agit de la teneur gravimétrique des particules solides correspondant à 1 thermie dégagée (il est ex-  
10 primé en mg/th).

Dans le Tableau ci-après on donne les résultats obtenus et l'on indique également l'efficacité de l'additif, qui correspond à l'abaissement relatif de l'indice pondéral (rapporté à la valeur de l'essai à blanc).

15 Tableau III

Additif de l'Exemple N° 1 l/m <sup>3</sup> fuel	Ca dans le fuel ppm	Indice pondéral du fuel mg/th	Efficacité % de l'additif
0	0	612	0
0,5	50	526	14
1	100	275	55

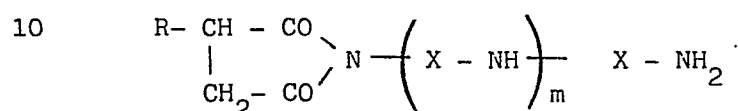
REVENDEICATIONS

- 1.- Procédé de préparation d'un complexe organo-soluble de calcium caractérisé en ce qu'il comprend :
- 5 (a) la mise en réaction d'un acide sulfonique choisi parmi les acides sulfoniques aliphatiques, alicycliques et aromatiques avec de l'oxyde ou de l'hydroxyde de calcium en excès par rapport à la proportion correspondant à la stoechiométrie du sulfonate de calcium basique d'unemole d'oxyde ou d'hydroxyde de calcium par équivalent gramme d'acide sulfonique, au sein d'un milieu liquide comprenant, (A) un solvant choisi parmi les liquides hydrocar-
- 10 bonés ou halogéno-hydrocarbonés, (B) du méthanol et (C) un monoalcool en C<sub>3</sub> ou C<sub>4</sub> et en présence d'une proportion mineure d'au moins un composé à fonctions azotées et à longue chaîne hydrocarbonée ;
- (b) la mise en contact du mélange réactionnel résultant de l'étape (a) avec une quantité d'anhydride carbonique nécessaire
- 15 pour carbonater une proportion substantielle de l'excès d'oxyde ou d'hydroxyde de calcium ; et (c) la séparation du complexe de calcium formé, obtenu en phase organique.
- 20 2.- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit monoalcool en C<sub>3</sub> ou C<sub>4</sub> est l'isopropanol.
- 3.- Procédé selon la revendication 1/<sup>ou 2/</sup>caractérisé en ce que les quantités d'isopropanol et de méthanol sont entre elles dans un rapport volumique de 1 : 100 à 3,5 : 1.
- 25 4.- Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que le milieu réactionnel comprend en outre une huile minérale de faible viscosité, en une proportion massique par rapport à l'acide sulfonique de 1: 5 à 2: 1.
- 5.- Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce
- 30 que le solvant (A) est choisi parmi les hydrocarbures aromatiques, les hydrocarbures aliphatiques halogénés, les gazoles et les fuels-oils domestiques.

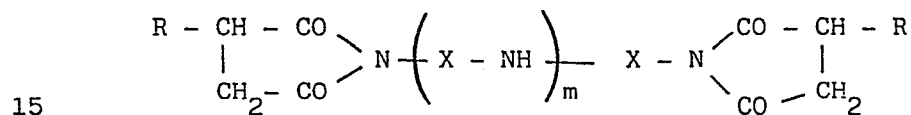
6.- Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que ledit solvant (A) est utilisé en une proportion massique de 1: 1 à 10: 1 par rapport à l'acide sulfonique.

7.- Procédé selon l'une des revendications 1 à 6 caractérisé en ce que le monoalcool/et le méthanol sont utilisés en une proportion volumique totale de 8: 100 à 1: 1 par rapport audit solvant (A).

8.- Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que ledit composé à fonctions azotées et à longue chaîne hydrocarbonée est choisi parmi les polyalkénylsuccinimide-amines de formule générale

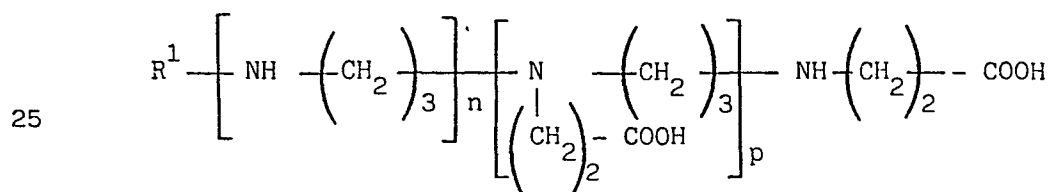


et les bis(polyalkénylsuccinimide) -amines de formule générale



où R représente un radical hydrocarboné aliphatique substantiellement saturé renfermant de 20 à 250 atomes de carbone, X représente un radical alkylène de 2 à 5 atomes de carbone dont les deux valences sont situées sur des atomes de carbone distincts et m prend une valeur de 1 à 5.

9.- Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que ledit composé à fonction azotées et à longue chaîne hydrocarbonée est choisi parmi les amino-acides répondant à la formule générale.



où  $R^1$  représente un radical hydrocarboné alyphatique renfermant de 6 à 22 atomes de carbone, n prend une valeur entière de 0 à 4, et p, nul lorsque n est nul, prend la valeur 0,1 ou 2 lorsque n est différent de zéro.

5 11 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que ledit composé à fonctions azotées et à longue chaîne hydrocarbonée est utilisé en une proportion de 10 à 30 % en masse par rapport à l'acide sulfonique engagé.

10 12 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que, dans la première étape, on introduit l'oxyde ou l'hydroxyde de calcium en une proportion allant de 1 à 30 atomes-gramme de métal, par équivalent-gramme d'acide sulfonique.

13 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que la première étape est effectuée à une température de 20 à 65°C.

15 14 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que, dans la deuxième étape, on met le mélange réactionnel résultant de la première étape en contact avec de l'anhydride carbonique sous forme très divisée.

20 15 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 14, caractérisé en ce que la deuxième étape est effectuée à une température de 20 à 65°C.

16 - Complexe organo-soluble du calcium obtenu par un procédé selon la revendication 1.

25 17 - Complexe organo-soluble du calcium selon la revendication 16, caractérisé en ce qu'il présente un rapport du nombre d'atomes-gramme de calcium au nombre d'équivalents-gramme d'acide sulfonique de 5: 1 à 20: 1.

- 4 -

18 - Composition carburante ou combustible comprenant un gazole ou un fuel-oil et une proportion mineure d'un complexe organo-soluble de calcium selon l'une des revendications 16 et 17.

5 19 - Composition lubrifiante comprenant une proportion majeure d'huile lubrifiante et une proportion mineure d'un complexe organo-soluble du calcium selon l'une des revendications 16 et 17.



