



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11) Número de publicación: 2 424 825

51 Int. Cl.:

C10L 1/32 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 19.09.2002 E 02758636 (1)

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: 05.06.2013 EP 1434834

(54) Título: Emulsión de combustible diesel

(30) Prioridad:

08.10.2001 GB 0124117

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: **08.10.2013**

(73) Titular/es:

CRODA INTERNATIONAL PLC (100.0%) COWICK HALL SNAITH GOOLE EAST YORKSHIRE DN14 9AA, GB

(72) Inventor/es:

OLDFIELD, ANDREW SIMON y THOMPSON, LEE

(74) Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

DESCRIPCIÓN

Emulsión de combustible diesel

5

20

30

35

50

La invención se refiere a emulsiones de combustible y a composiciones de emulsionante para su uso en las mismas.

Los motores diesel se utilizan en una amplia variedad de aplicaciones, incluyendo, la industria de la automoción, marina, generación de electricidad y en compresores. Tales motores son a menudo relativamente ineficientes y emiten cantidades significativas de gases y partículas contaminantes. Esto es especialmente preocupante cuando los motores se encuentran en vehículos de servicio público, tales como autobuses, y la contaminación resultante afecta a un número significativo de personas en los centros urbanos.

Para aumentar la eficiencia con la que el combustible diesel se quema en dichos motores y para reducir la generación de contaminantes, se añade agua en el diesel para formar una emulsión con el mismo. Normalmente, tales emulsiones contienen al menos el 80 % en peso de diesel y hasta el 15 % en peso de agua (los porcentajes en peso se basan en el peso total de la composición). Dado que el agua y los aceites, tales como el diesel no se mezclan naturalmente, es necesario utilizar emulsionantes en la mezcla de agua/diesel para ayudar a la formación y retención de las emulsiones. Los emulsionantes están normalmente presentes en cantidades de hasta el 6 % en peso basado en el peso total de la composición.

Los combustibles diesel incluyen también normalmente aditivos para diversos fines. Por ejemplo, tales combustibles pueden contener mejoradores del número de cetano, por ejemplo, nitratos, compuestos nitro y nitrosos y peróxidos, a niveles de hasta el 0,3 % en peso. Los dispersantes y detergentes, por ejemplo, aminas de bajo peso molecular, se utilizan para mejorar la limpieza del motor. Para mejorar las propiedades a baja temperatura del combustible, se pueden añadir agentes de mezcla de flujo en frío, por ejemplo, queroseno, en cantidades de hasta varios porcientos para diluir la formación de cristales de cera. Adicionalmente, los aditivos de flujo en frío, por ejemplo, copolímeros del éster etilenvinílico, hidrocarburos clorados y poliolefinas, se pueden utilizar a niveles de ppm de alterar la formación de cristales de cera.

Otros aditivos pueden incluir compuestos oxigenados, por ejemplo, éster metílico de aceite de colza, para mejorar las características de combustión del combustible; antioxidantes, por ejemplo, aminas y otros compuestos que contienen nitrógeno, para mejorar la estabilidad a largo plazo del combustible con respecto al color y la formación de sedimentos; adyuvantes de lubricidad y desactivadores de metal.

Debido al requisito de vida útil de tales emulsiones de combustible de agua/diesel (a partir de la mezcla para su uso en un motor), un requisito principal de las emulsiones es que sean estables durante un período mínimo, es decir, 10.000 minutos (1 semana). Otro requisito principal para las emulsiones de combustible es que tengan precios competitivos en los mercados pertinentes y que, en consecuencia, cualquier aditivo tales como los emulsionantes deban utilizarse en cantidades mínimas y/o ser lo más barato posible.

Las formulaciones actuales de combustible de agua/diesel utilizan emulsionantes simples y de bajo coste, tales como ésteres parciales de alcoholes polihídricos a niveles relativamente altos, por ejemplo, del 4 % al 6 % en peso. Sin embargo, tales emulsionantes, en dichos niveles, pueden dar como resultado que se formen depósitos dentro de los motores, lo que conlleva a una mayor ineficiencia de la operación.

Las formulaciones de combustible de agua/diesel conocidas se desvelan en los documentos WO 85/04183 A1, WO 00/63322 A1, WO 01/02516 A1, US-A-3.876.391, GB-A-2066288, GB-A-2352246, EP-B1-0012292, EP-B1-0242832, EP-B1-0372353, EP-B1-0888421, EP-A1-0893488, EP-A2-1101815, DE-A-3229918, CN 1079499 y JP-B2-2793190.

El documento GB 2 002 400 A desvela copolímeros que comprenden al menos dos componentes poliméricos con un peso molecular de al menos 500 que se derivan de un ácido monocarboxílico complejo soluble en aceite, obtenido por interesterificación de uno o más ácidos monohidroxi-monocarboxílicos junto con un ácido monocarboxílico de hidroxilo libre que actúa como terminador de cadena, y un componente polimérico con un peso molecular de al menos 500 que se deriva de un polialquilenglicol soluble en agua. Los copolímeros solubles en aceite, y sus mezclas con tensioactivos convencionales de bajo peso molecular, se utilizan para la emulsión de agua en aceites combustibles de hidrocarburos.

Un objetivo de la presente invención es proporcionar una emulsión de combustible estable y rentable y composiciones de emulsionante para su uso en emulsiones de combustible.

De acuerdo con la presente invención, una emulsión de combustible comprende una emulsión de agua-en-diesel que contiene una composición de emulsionante en una cantidad eficaz para formar una emulsión estable, comprendiendo la composición de emulsionante un tensioactivo no iónico polimérico que tiene, unidades de repetición hidrófilas e hidrófobas junto con al menos un componente seleccionado a partir de:

- a) ésteres de ácidos grasos o ésteres parciales de alcoholes polihídricos;
- b) ésteres de ácidos grasos alcoxilados o ésteres parciales de alcoholes polihídricos; y

c) alcoholes primarios alcoxilados;

el tensioactivo no iónico polimérico y dicho al menos un componente seleccionándose de tal manera que la composición de emulsionante tiene un valor de equilibrio hidrófilo/lipófilo de al menos 4 y de no más de 8, más preferentemente, de al menos 5, y en la que el tensioactivo no iónico polimérico:

(i) es un poliéster; y

5

15

20

45

50

(ii) comprende entre el 2,5 % y el 20 % de la composición de emulsionante basado en el peso total de la misma,

y en la que la emulsión comprende una cantidad de la composición de emulsionante en el intervalo del 0,1 % al 4 % en peso del peso total de la composición.

El equilibrio hidrófilo/lipófilo (HLB) de los tensioactivos se describe en la Conservación de Formulaciones de Tensioactivos, Ed. F F Morpeth, publicado por Blackie Academic & Professional, 1995, Cap. 4, Sección 4.5, pág. 77 *y col.*

La invención incluye también una composición de emulsionante para su uso en emulsiones de combustible, composición que comprende un tensioactivo no iónico polimérico que tiene unidades de repetición hidrófilas e hidrófobas junto con al menos un componente seleccionado a partir de:

- a) ésteres de ácidos grasos o ésteres parciales de alcoholes polihídricos;
- b) ésteres de ácidos grasos alcoxilados o ésteres parciales de alcoholes polihídricos; y
- c) alcoholes primarios alcoxilados;

el tensioactivo no iónico polimérico y dicho al menos un componente seleccionándose de tal manera que la composición de emulsionante tiene un valor de equilibrio hidrófilo/lipófilo de al menos 4 y de no más de 8, más preferentemente, de al menos 5, y en la que el tensioactivo no iónico polimérico:

- (i) es un poliéster; y
- (ii) comprende entre el 2,5 % y el 20 % de la composición de emulsionante basado en el peso total de la misma.
- Las composiciones de emulsionante preferidas de acuerdo con la invención tienen un valor de equilibrio hidrófilo/lipófilo de no más de 8 y, más preferentemente de no más de 7 y más especialmente no más de 6.

Preferentemente, la emulsión de combustible de acuerdo con la invención contiene al menos el 70 % en peso de diesel y hasta un 25 %, más particularmente aproximadamente del 10 % al 20 %, en peso de agua, siendo los porcentajes en peso basado en el peso total de la emulsión.

30 La emulsión de combustible puede contener también aditivos convencionales como se ha descrito anteriormente.

Preferentemente, la emulsión de combustible comprende una cantidad de composición de emulsionante en el intervalo del 0,1 % al 4 % en peso del peso total de la composición, más preferentemente, una cantidad de la composición de emulsionante en el intervalo del 1 % al 3 % en peso, y en especial una cantidad en el intervalo del 1 % al 2,5 % en peso.

- Preferentemente, el tensioactivo no iónico polimérico tiene un HLB de entre 4 y 13, más preferentemente entre 4 y 8. El tensioactivo no iónico polimérico es preferentemente un poliéster. Preferentemente, las unidades hidrófilas son unidades de polioxialquileno, especialmente unidades de polioxietileno, y las unidades hidrófobas son restos hidrocarburo de cadena larga. Los tensioactivos no iónicos poliméricos adecuados de este tipo están disponibles por Uniqema bajo la marca comercial Hypermer (Hypermer es una marca propiedad del grupo de empresas ICI).
- 40 Preferentemente, el componente a) es el producto de reacción de uno o más alcoholes polihídricos y de uno o más ácidos grasos. Los productos de reacción de ésteres pueden ser monoésteres o di-, tri- ésteres o mayores o ésteres parciales o mezclas de los mismos.

Más particularmente, los alcoholes polihídricos comprenden glicoles, es decir, alcoholes dihídricos, y alcoholes superiores tales como glicerol, sorbitol y alcoholes de neopentilo tales como trimetilolpropano, pentaeritritol, neopentilglicol y oligómeros de los mismos, tales como di-trimetilol propano, tri-trimetilol propano, di-pentaeritritol y tri-pentaeritritol y mezclas de dos o más de los mismos. Más especialmente, los alcoholes polihídricos comprenden alcoholes que tienen al menos tres grupos hidroxilo, tales como glicerol y sorbitol y preferentemente son sorbitol.

El ácido graso comprende un ácido saturado o insaturado de cadena lineal o ramificada, C₁₂ a C₂₄ tal como mirístico, palmítico; isopalmítico, esteárico, isoesteárico, oleico y linoleico o mezclas de los mismos. Más especialmente, el ácido graso comprende un ácido de cadena lineal C₁₆ a C₂₀, tal como ácido esteárico u oleico y preferentemente es

ácido oleico.

5

10

20

25

40

45

50

Ejemplos del componente a) son monolaurato de sorbitán, monopalmilato de sorbitán, monoestearato de sorbitán, tristerato de sorbitán; sesquioleato de sorbitán, monooleato de sorbitán y trioleato de sorbitán. Ésteres adecuados de este tipo están disponibles por Uniqema bajo la marca comercial Span (Span es una marca propiedad del grupo de empresas ICI).

Preferentemente, el componente b) es el producto de reacción de al menos un éster del componente a) con un óxido de alquileno.

Los ésteres del componente a) son preferentemente alcoxilados con óxido de etileno u óxido de propileno, especialmente óxido de etileno. En particular, los ésteres son alcoxilados con no más de 50 moles de óxido de alquileno, preferentemente no más de 30 moles de óxido de alquileno

Ejemplos del componente b) son versiones de polioxietileno de monolaurato de sorbitán, monopalmilato de sorbitán, monoestearato de sorbitán, tristerato de sorbitán, sesquioleato de sorbitán, monooleato de sorbitán, y trioleato de sorbitán. Los ésteres alcoxilados adecuados de este tipo están disponibles por Uniqema bajo la marca comercial Tween (Tween es una marca propiedad del grupo de empresas ICI).

Los alcoholes primarios alcoxilados del componente c) preferidos se derivan de alcoholes primarios C_7 - C_{20} , más especialmente de C_9 a C_{15} , o mezclas de los mismos. Los alcoholes primarios son preferentemente alcoxilados con óxido de etileno u óxido de propileno, especialmente óxido de etileno. En particular, los alcoholes son alcoxilados con no más de 50 moles de óxido de alquileno, preferentemente no más de 30 moles de óxido de alquileno.

Ejemplos del componente c) son versiones de polioxietileno de mezclas de alcoholes primarios C₉/C₁₁ y C₁₃/C₁₅. Los alcoholes primarios adecuados alcoxilados están disponibles por Uniqema bajo la marca comercial Synperonic (Synperonic es una marca propiedad del grupo de empresas ICI).

Otros componentes que funcionan como acopladores de emulsión se pueden utilizar también en las composiciones de emulsionante de la invención. Por ejemplo, se puede añadir un alcohol primario a la composición. El alcohol primario se puede añadir en cantidades de hasta el 5 % en peso, más preferentemente de hasta el 3 % en peso, de la composición de emulsionante. El alcohol primario se selecciona preferentemente de alcoholes primarios de C_5 a C_{15} más especialmente de C_6 a C_{12} , y es normalmente octanol.

Las composiciones de emulsionante preferidas de acuerdo con la invención incluyen mezclas del tensioactivo no iónico polimérico con al menos dos componentes seleccionados entre los componentes a), b) y c). Las mezclas de componentes a) y b) comprenden composiciones especialmente preferidas de la invención.

Las composiciones de emulsionante de acuerdo con la invención comprenden entre el 2,5 % y el 20 % del tensioactivo no iónico polimérico en combinación con al menos uno de los componentes a), b) y c). Más especialmente, las composiciones de emulsionante comprenden el tensioactivo no iónico polimérico en combinación con al menos dos de los componentes a), b) y c). Las composiciones de emulsionante más preferidas comprenden el tensioactivo no iónico polimérico en combinación con los componentes a) y b). Preferentemente, las composiciones de emulsionante están formuladas para tener un HLB en el intervalo de 5 a 6.

La presente invención incluye un procedimiento de fabricación de una emulsión de combustible que comprende una emulsión de agua-en-diesel que contiene una composición de emulsionante en una cantidad eficaz para formar una emulsión estable, comprendiendo la composición de emulsionante un tensioactivo no iónico polimérico que tiene unidades de repetición hidrófilas e hidrófobas junto con al menos un componente seleccionado entre: 4

- a) ésteres de ácidos grasos o ésteres parciales de alcoholes polihídricos;
- b) ésteres de ácidos grasos alcoxilados o ésteres parciales de alcoholes polihídricos; y
- c) alcoholes primarios alcoxilados;

el tensioactivo no iónico polimérico y dicho al menos un componente seleccionándose de tal manera que la composición de emulsionante tiene un valor de equilibrio hidrófilo/lipófilo de al menos 4 y, más preferentemente de al menos 5 y de no más de 8, procedimiento que comprende introducir, en una sola operación de mezcla, el diesel y la composición de emulsionante y después agua en un recipiente de mezcla, mientras la mezcla se somete a una mezcla de alta cizalla a una velocidad y durante un periodo suficiente para crear la emulsión, y en el que el tensioactivo no iónico polimérico:

- (i) es un poliéster; y
- (ii) comprende entre el 2,5 % y el 20 % de la composición de emulsionante basado en el peso total de la misma.

y en el que la emulsión de combustible comprende una cantidad de la composición de emulsionante en el intervalo

del 0,1 % al 4 % en peso del peso total de la composición.

A continuación se describirá la invención, adicionalmente, a modo de ejemplo solamente con referencia a los siguientes Ejemplos.

Ejemplo 1

- Se prepararon muestras de composiciones de emulsionante mezclando, en un vaso de precipitados, cantidades específicas de un tensioactivo no iónico polimérico y de los componentes a) y b) como se ha definido anteriormente. Los componentes utilizados en las composiciones de emulsionante se identifican en la Tabla 1 a continuación y las composiciones se identifican a sí mismas en la Tabla 2 a continuación.
- Se prepararon muestras de emulsiones de combustible añadiendo las muestras de la composición de emulsionante identificadas en la Tabla 2, junto con un combustible diesel, disponible por Petroplus, en un mezclador Turrax operativo en la posición 1 (11.000 rpm). Después se añadió agua desmineralizada lentamente. Las muestras se mezclaron durante otros 20 minutos después de la finalización de la adición de agua. Una proporción de cada muestra se transfirió a un cilindro de medición transparente de 100 ml, que se llenó hasta la marca de 100 ml para permanecer en observación para determinar la estabilidad de las muestras.
- Las muestras de emulsiones de combustible se identifican en la Tabla 3 a continuación y los resultados de las observaciones se detallan en la Tabla 4 a continuación.

HBL Descripción Tensioactivo Polimérico Hypermer A60* 6,0 Tensioactivo no iónico de poliéster disponible por Unigema Hypermer A70* 6.0 Tensioactivo no iónico de poliéster disponible por Unigema. Este producto es un reemplazo directo del tensioactivo Hypermer A60. Componente a) Span 80' 4,3 Monooleato de sorbitán disponible por Uniqema Span 85* 1,8 Trioleato de sorbitán disponible por Uniqema Componente b) Tween 85* 11,0 trioleato disponible por Unigema * Marcas propiedad del grupo de empresas ICI

Tabla 1 - Componentes de la composición de emulsionante

En la Tabla 4, las observaciones son las siguientes:

a) "nublado" = emulsión;

20

25

- b) "crema" = rica capa de agua en la parte inferior del cilindro;
- c) "aceite" = capa de diesel separada en la parte superior del cilindro; y
- d) "agua " = capa de agua separada en la parte inferior del cilindro.

Dado que el combustible se extrae de la parte inferior de los depósitos que alimentan motores, la presencia de "agua" en la parte inferior de la emulsión de combustible es la observación más perjudicial. Será fácilmente evidente que una proporción demasiado alta de agua que llega al motor en el motor dará como resultado la parada del motor. Aunque la presencia de la "crema", es decir, la capa rica en agua, no es especialmente deseable por la misma razón, la "crema" es todavía una emulsión que contiene diesel.

Tabla 2 - Composiciones de emulsionante

Muestra	% en peso de Span 80	% en peso de Span 85	% en peso de Tween 85	% en peso de Hypermer A 60	HLB
		•			

Muestra	% en peso de Span 80	% en peso de Span 85	% en peso de Tween 85	% en peso de Hypermer A 60	HLB
EC1	95			5	4,4
EC2	90			10	4,5
EC3	80			20	4,6
EC5*			10	90	6,5
EC6*			20	80	7,0
EC7*			30	70	7,5
EC8*			40	60	8,0
EC9	76,5		13,5	10	5,4
EC10*		54	36	10	5,5
EC11*		65,2	34,8		5,0
EC12*	1	54,3	45,7		6,0
EC13*		43,5	56,5		7,0

Tabla 3 - Emulsiones de combustible

% en peso de composición de emulsionante	% en peso de diesel	% en peso de agua
EC1 - 2,0 %	88,0	10,0
EC2 – 1,6 %	88,4	10,0
EC3 - 1,2 %	88,8	10,0
EC5 – 2,0 %	88,0	10,0
EC6 – 2,0 %	88,0	10,0
EC7 – 2,0 %	88,0	10,0
EC8 – 2,0 %	88,0	10,0
EC0 - 1,0 %	89,0	10,0
EC9 - 2,0 %	88,0	10,0
EC10 - 1,0 %	89,0	10,0
E10 – 2,0 %	88,0	10,0
EC11 - 1,0 %	89,0	10,0
EC11 – 2,0 %	88,0	10,0
EC12 - 1,0 %	89,0	10,0
EC12 - 2,0 %	88,0	10,0
EC13 - 1,0 %	89,0	10,0
EC13-2,0 %	88,0	10,0
	composición de emulsionante EC1 - 2,0 % EC2 - 1,6 % EC3 - 1,2 % EC5 - 2,0 % EC6 - 2,0 % EC7 - 2,0 % EC9 - 2,0 % EC10 - 1,0 % EC11 - 1,0 % EC11 - 2,0 % EC12 - 1,0 % EC12 - 2,0 % EC12 - 1,0 %	composición de emulsionante diesel EC1 – 2,0 % 88,0 EC2 – 1,6 % 88,4 EC3 – 1,2 % 88,8 EC5 – 2,0 % 88,0 EC6 – 2,0 % 88,0 EC7 – 2,0 % 88,0 EC8 – 2,0 % 89,0 EC9 – 2,0 % 88,0 EC10 – 1,0 % 89,0 EC11 – 1,0 % 89,0 EC11 – 2,0 % 88,0 EC12 – 1,0 % 89,0 EC12 – 2,0 % 88,0 EC12 – 2,0 % 88,0 EC13 – 1,0 % 89,0

Muestra	% en peso de composición de emulsionante	% en peso de diesel	% en peso de agua				
* Ejemplos comparativos							

Las observaciones de la Tabla 4 se tomaron a intervalos regulares. Las observaciones para muestras FE1 a FE4 fueron tomadas a los 5, 7, 11, 13 y 15 días; las observaciones de las muestras FE5 a FE13a se tomaron diversamente a los 3, 7 y 11 días; a los 3, 7, 11 y 18 días y a los 3 y 11 días. Las columnas correspondientes a las observaciones a los 7 y 11 días son las mismas en toda la tabla para facilitar su consulta.

Tabla 4 - Observaciones de la estabilidad de la emulsión de combustible

Muestra	HLB	5 días	7 días	11 días	13 días	15 días
FE1	4,4	1 ml nublado de aceite a fondo	1 ml nublado de aceite a fondo	1 ml nublado de aceite a fondo	1 ml nublado de aceite a fondo	2 ml nublado de aceite a fondo
FE2	4,5	<0,5 ml nublado de aceite a fondo	<0,5 ml nublado de aceite a fondo	<0,5 ml nublado de aceite a fondo	<0,5 ml nublado de aceite a fondo	<0,5 ml nublado de aceite a fondo
FE3	4,6	<0,5 ml nublado de aceite a fondo	<0,5 ml nublado de aceite a fondo	<0,5 ml nublado de aceite a fondo	<0,5 ml nublado de aceite a fondo	<0,5 ml nublado de aceite a fondo
		3 días	7 días	11 días		
FE5*	6,5	Traza nublado de aceite a fondo	Traza nublado de aceite a fondo	1 ml nublado de aceite a fondo		
FE6*	7,0	Traza nublado de aceite a fondo	Traza nublado de aceite a fondo	1 ml nublado de aceite a fondo		
FE7*	7,5	Traza nublado de aceite a fondo	Traza nublado de aceite a fondo	1 ml nublado de aceite a fondo		
FE8*	8,0	Traza nublado de aceite a fondo	Traza nublado de aceite a fondo	1 ml nublado de aceite a fondo		
		3 días	7 días	11 días		18 días
FE9	5,4	<0,5 ml de aceite <0,5 ml de crema	1,0 aceite <0,5 ml de crema	Traza de aceite 4 ml de crema		2 ml de aceit 7,5 ml de crema
FE9a	5,4	<0,5 ml de aceite <0,5 ml de crema	1,0 aceite <0,5 ml de crema	1 ml de aceite 1,5 ml de crema		1 ml de aceit 2 ml de crem
FE10	5,5	<0,5 ml de aceite <0,5 ml de crema	1,0 aceite <0,5 ml de crema	1,5 ml de aceite <0,5 ml de crema		2 ml de aceit 1 ml de agua
FE10a	5,5	<0,5 ml de aceite <0,5 ml	0,5 aceite <0,5 ml de	1,0 ml de aceite <0,5 ml		1 ml de aceit

		de crema	crema	de crema	sin agua
FE11*	5,0	1 ml de aceite 5 ml de agua		1 ml de aceite 5 ml de agua	
FE11a*	5,0	Sin rastro de aceite 1 ml de crema		Sin rastro de aceite 1 ml de crema	
FE12*	6,0	1 ml de aceite 7 ml de agua		1 ml de aceite 8 ml de agua	
FE12a*	6,0	1 ml de aceite 2 ml de agua		Traza de aceite 4 ml de agua	
FE13*	7,0	1 ml de aceite 8 ml de agua		3 ml de aceite 9 ml de agua	
FE13a*	7,0	1 ml de aceite 6 ml de agua		2,5 ml de aceite 8 ml de agua	

Las muestras FE1 a FE3 se prepararon en condiciones de igualdad de costes, es decir, el coste de la cantidad de composición de emulsionante en cada muestra fue sustancialmente el mismo.

Las muestras comparativas FE11 a FE13a muestran una separación de agua significativa incluso después de sólo 3 días.

Ejemplo 2- Procedimiento comparativo

5

10

15

20

Las muestras EC1 a EC3 se mezclaron cada una en un vaso de precipitados con diesel en las proporciones mostradas en la Tabla 5. Para cada muestra de la composición de combustible/emulsionante CFE1 a CFE3 se añadieron 0,25 g de agua desmineralizada, realizándose la mezcla por agitación de bajo cizallamiento. El agua no se dispersó en el diesel, pero se mantuvo en forma de glóbulos separados en el fondo del vaso de precipitados.

Tabla 5 – Composiciones de combustible/emulsionante comparativa

Muestra	% en peso de	% en peso
	composición de emulsionante	de diesel
CFE1	EC1 – 2,0 %	98,0
CFE2	EC2 – 1,6 %	98,4
CFE3	EC3 – 1,2 %	98,8

Este Ejemplo demuestra que, incluso con cantidades muy pequeñas de agua, la mezcla de bajo cizallamiento es ineficaz.

Ejemplo 3 – Procedimiento comparativo

Se prepararon las muestras CFE5 a CFE8 utilizando cantidades de EC1 a EC4 como se muestra en la Tabla 6. Para cada una de las muestras se añadió gota a gota 100 g de agua desmineralizada, la mezcla se realizó por agitación de alta cizalla utilizando un agitador Turrax en la posición 1 (11.000rpm). Se añadieron 20 g de cada una de las muestras de diésel/composición de emulsionante/agua (muestras CFE5a a CFE8a) en 80 g de diesel; se transfirieron a un cilindro de medición de 100 ml tapado; y el cilindro se invirtió cuatro veces para mezclar los contenidos del mismo.

Esto dio como resultado un porcentaje final por concentración en peso de la composición de emulsionante como se muestra en la Tabla 7. Las observaciones sobre las muestras se muestran en la Tabla 7.

No hubo capa de agua presente en ninguna de las muestras de agua, aunque había niveles significativos de crema, es decir, una capa rica en agua, en las muestras. Este Ejemplo demuestra que la preparación de una "mezcla madre" separada de la emulsión de combustible no fue tan eficaz como la mezcla de los ingredientes en una sola operación de mezclado como se expone en el Ejemplo 1.

5

Tabla 6 – Composiciones de combustible/emulsionante comparativas

Muestra	% en peso de composición de emulsionante	% en peso de diesel
CFE5	EC1 – 2,0 %	80,0
CFE6	EC2 – 16,0 %	84,0
CFE7	EC3 – 12,0 %	88,0

Tabla 7 – Composiciones de la emulsión de combustible comparativas

Muestra	HLB	% en peso concentración de la composición de emulsionante	2 días	4 días	7 días	21 días
CFE5a	4,39	2,0	2 ml de aceite 1,5 ml de crema	2 ml de aceite 2,5 ml de crema	Traza de aceite* 7 ml de crema	Traza de aceite* 13 ml de crema
CFE6a	4,47	1,6	2 ml de aceite 1,5 ml de crema	2 ml de aceite 1,5 ml de crema	Traza de aceite* 5 ml de crema	Traza de aceite* 13 ml de crema
CFE7a	4,64	1,2	2 ml de aceite 1 ml de crema	2 ml de aceite 1 ml de crema	Traza de aceite* 3 ml de crema	Traza de aceite* 12 ml de crema

^{*} Muy difícil de estimar dado que se nubla progresivamente sin interfaz clara

REIVINDICACIONES

- 1. Una emulsión de combustible comprende una emulsión de agua-en-diesel que contiene una composición de emulsionante en una cantidad eficaz para formar una emulsión estable, comprendiendo la composición de emulsionante un tensioactivo no iónico polimérico que tiene unidades de repetición hidrófilas e hidrófobas junto con al menos un componente seleccionado entre:
 - a) ésteres de ácidos grasos o ésteres parciales de alcoholes polihídricos;
 - b) ésteres de ácidos grasos alcoxilados o ésteres parciales de alcoholes polihídricos; y
 - c) alcoholes primarios alcoxilados:
- el tensioactivo no iónico polimérico y dicho al menos un componente están seleccionados de tal manera que la composición de emulsionante tiene un valor de equilibrio hidrófilo/lipófilo de al menos 4 y de no más de 8, y en la que el tensioactivo no iónico polimérico:
 - (i) es un poliéster; y

5

20

- (ii) comprende entre el 2,5 % y el 20 % de la composición de emulsionante basado en el peso total de la misma.
- y en donde la emulsión comprende una cantidad de composición de emulsionante en el intervalo del 0,1 % al 4 % en peso del peso total de la composición.
 - 2. Una emulsión de combustible de acuerdo con la reivindicación 1 que contiene al menos el 70 % en peso de diesel y hasta el 25 % en peso de agua, estando basados los porcentajes en peso en el peso total de la emulsión.
 - 3. Una emulsión de combustible de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2 que comprende una cantidad de la composición de emulsionante en el intervalo del 1 % al 3 % en peso del peso total de la composición, y especialmente una cantidad en el intervalo del 1 % al 2,5 % en peso.
 - 4. Una emulsión de combustible de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en la que la composición de emulsionante tiene un valor de equilibrio hidrófilo/lipófilo de al menos 5.
- 5. Una emulsión de combustible de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en la que la composición de emulsionante tiene un valor de equilibrio hidrófilo/lipófilo de no más de 7 y más especialmente de no más de 6.
 - 6. Una emulsión de combustible de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende el tensioactivo no iónico polimérico en combinación con al menos dos de los componentes a), b) y c).
- 7. Una emulsión de combustible de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende el tensioactivo no iónico polimérico en combinación con los componentes a) y b).
 - 8. Una emulsión de combustible de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en la que el tensioactivo no iónico polimérico es un poliéster en el que las unidades hidrófilas son unidades de polioxialquileno y las unidades hidrófobas son restos hidrocarburo de cadena larga.
- 9. Una emulsión de combustible de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en la que el componente a) es un producto de reacción de uno o más alcoholes polihídricos y uno o más ácidos grasos.
 - 10. Una emulsión de combustible de acuerdo con la reivindicación 9 en la que el alcohol polihídrico comprende alcoholes que tienen al menos tres grupos hidroxilo.
 - 11. Una emulsión de combustible de acuerdo con la reivindicación 9 o la reivindicación 10 en la que el alcohol polihídrico se selecciona de glicerol y sorbitol.
- 40 12. Una emulsión de combustible de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11 en la que el ácido graso comprende un ácido saturado o insaturado, de cadena lineal o ramificada, de C₁₂ a C₂₄.
 - 13. Una emulsión de combustible de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 12 en la que el ácido graso comprende un ácido de cadena lineal de C_{16} a C_{20} .
- 14. Una emulsión de combustible de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 12 en la que el ácido 45 graso está seleccionado entre ácido esteárico o ácido oleico.
 - 15. Una emulsión de combustible de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en la que el componente b) es un producto de reacción de al menos un componente a) con un óxido de alquileno.
 - 16. Una emulsión de combustible de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en la que el componente b) es un producto de reacción de al menos un componente a) con no más de 50 moles, y preferentemente no más de 30 moles, de un óxido de alquileno.

- 17. Una emulsión de combustible de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en la que el componente c) es un producto de reacción de alcoholes primarios C_7 - C_{20} , más especialmente de C_9 a C_{15} , o mezclas de los mismos con un óxido de alquileno.
- 18. Una emulsión de combustible de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en la que el componente c) es un producto de reacción de alcoholes primarios C₇-C₂₀, más especialmente de C₉ a C₁₅, o mezclas de los mismos con no más de 50 moles, y preferentemente no más de 30 moles de un óxido de alquileno.
- 19. Una emulsión de combustible de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende un alcohol primario.
- 20. Una emulsión de combustible de acuerdo con la reivindicación 19 que comprende un alcohol primario seleccionado entre alcoholes primarios de C_5 a C_{15} , más especialmente de C_6 a C_{12} .
 - 21. Una emulsión de combustible de acuerdo con la reivindicación 19 o la reivindicación 20 en la que el alcohol primario comprende hasta el 5 % en peso, más preferentemente hasta el 3 % en peso de la composición de emulsionante.
- 22. Una composición de emulsionante para su uso en emulsiones de combustible, composición que comprende un tensioactivo no iónico polimérico que tiene unidades de repetición hidrófilas e hidrófobas junto con al menos un componente seleccionado entre:
 - a) ésteres de ácidos grasos o ésteres parciales de alcoholes polihídricos;
 - b) ésteres de ácidos grasos alcoxilados o ésteres parciales de alcoholes polihídricos; y
 - c) alcoholes primarios alcoxilados;
- seleccionándose el tensioactivo no iónico polimérico y dicho al menos un componente de tal manera que la composición de emulsionante tiene un valor de equilibrio hidrófilo/lipófilo de al menos 4 y de no más de 8, y en la que el tensioactivo no iónico polimérico:
 - (i) es un poliéster; y

5

10

25

35

40

- (ii) comprende entre el 2,5 % y el 20 % de la composición de emulsionante basado en el peso total de la misma.
- 23. Una composición de emulsionante de acuerdo con la reivindicación 22 que tiene un valor de equilibrio hidrófilo/lipófilo de al menos 5.
- 24. Una composición de emulsionante de acuerdo con la reivindicación 22 o la reivindicación 23 que tiene un valor de equilibrio hidrófilo/lipófilo de no más de 7 y más especialmente de no más de 6.
- 30 25. Una composición de emulsionante de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 22 a 24, que comprende el tensioactivo no iónico polimérico en combinación con al menos dos de los componentes a), b) y c).
 - 26. Una composición de emulsionante de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 22 a 25, que comprende el tensioactivo no iónico polimérico en combinación con los componentes a) y b).
 - 27. Una composición de emulsionante de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 22 a 26 en la que el tensioactivo no iónico polimérico es un poliéster en el que las unidades hidrófilas son unidades de polioxialquileno y las unidades hidrófobas son restos hidrocarburo de cadena larga.
 - 28. Una composición de emulsionante de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 22 a 27 en la que el componente a) es un producto de reacción de uno o más alcoholes polihídricos y uno o más ácidos grasos.
 - 29. Una composición de emulsionante de acuerdo con la reivindicación 28 en la que el alcohol polihídrico comprende alcoholes que tienen al menos tres grupos hidroxilo.
 - 30. Una composición de emulsionante de acuerdo con la reivindicación 28 o la reivindicación 29 en la que el alcohol polihídrico se selecciona a partir de glicerol y sorbitol.
 - 31. Una composición de emulsionante de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 28 a 30 en la que el ácido graso comprende un ácido saturado o insaturado de cadena lineal o ramificada, C₁₂ a C₂₄.
- 45 32. Una composición de emulsionante de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 28 a 31 en la que el ácido graso comprende un ácido de cadena lineal de C₁₆ a C₂₀.
 - 33. Una composición de emulsionante de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 28 a 32 en la que el ácido graso está seleccionado entre ácido esteárico o ácido oleico.
 - 34. Una composición de emulsionante de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 22 a 33 en la que el componente b) es un producto de reacción de al menos un componente a) con un óxido de alquileno.

ES 2 424 825 T3

- 35. Una composición de emulsionante de acuerdo con la reivindicación 34 en la que el componente b) es un producto de reacción de al menos un componente a) con no más de 50 moles, y preferentemente no más de 30 moles, de un óxido de alquileno.
- 36. Una composición de emulsionante de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 22 a 35 en la que el componente c) es un producto de reacción de alcoholes primarios C₇-C₂₀, más especialmente de C₉ a C₁₅, o mezclas de los mismos con un óxido de alquileno.
 - 37. Una composición de emulsionante de acuerdo con la reivindicación 36 en la que el componente c) es un producto de reacción de alcoholes primarios C_7 - C_{20} , más especialmente de C_9 a C_{15} , o mezclas de los mismos con no más de 50 moles, y preferentemente no más de 30 moles, de un óxido de alquileno.
- 10 38. Una composición de emulsionante de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 22 a 37 que comprende un alcohol primario.
 - 39. Una composición de emulsionante de acuerdo con la reivindicación 38 que comprende un alcohol primario seleccionado entre alcoholes primarios de C_5 a C_{15} , más especialmente de C_6 a C_{12} .
- 40. Una composición de emulsionante de acuerdo con la reivindicación 38 o la reivindicación 39 en la que el alcohol
 primario comprende hasta el 5 % en peso, más preferentemente hasta el 3 % en peso de la composición de emulsionante.
 - 41. Un procedimiento de fabricación de una emulsión de combustible que comprende una emulsión de agua-endiesel que contiene una composición de emulsionante en una cantidad eficaz para formar una emulsión estable, comprendiendo la composición de emulsionante un tensioactivo no iónico polimérico que tiene unidades de repetición hidrófilas e hidrófobas junto con al menos un componente seleccionado entre:
 - a) ésteres de ácidos grasos o ésteres parciales de alcoholes polihídricos;
 - b) ésteres de ácidos grasos alcoxilados o ésteres parciales de alcoholes polihídricos; y
 - c) alcoholes primarios alcoxilados;

seleccionándose el tensioactivo no iónico polimérico y dicho al menos un componente de tal manera que la composición de emulsionante tiene un valor de equilibrio hidrófilo/lipófilo de al menos 4 y, más preferentemente de al menos 5 y de no más de 8, en donde dicho procedimiento comprende introducir, en una sola operación de mezcla, el diesel y la composición de emulsionante y después agua en un recipiente de mezcla, mientras la mezcla se somete a una mezcla de alta cizalla a una velocidad y durante un periodo suficientes para crear la emulsión, y en el que el tensioactivo no iónico polimérico:

- (i) es un poliéster; y
 - (ii) comprende entre el 2.5~% y el 20~% de la composición de emulsionante basado en el peso total de la misma,

y en el que la emulsión de combustible comprende una cantidad de la composición de emulsionante en el intervalo del 0,1 % al 4 % en peso del peso total de la composición.

35

20

25

30