(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 559 847**

(51) Int. CI.:

B01J 13/00 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.12.2002 E 02799830 (1)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.11.2015 EP 1458471**

(54) Título: **Dispersión coloidal orgánica de partículas de hierro, procedimiento para la preparación de la misma y su uso como aditivo de combustibles para motores de combustión interna**

(30) Prioridad:

21.12.2001 FR 0116710

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
16.02.2016

(73) Titular/es:

RHODIA OPERATIONS (100.0%)
25, rue de Clichy
75009 Paris, FR

(72) Inventor/es:

BLANCHARD, GILBERT;
CHANE-CHING, JEAN-YVES y
TOLLA, BRUNO

(74) Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Dispersión coloidal orgánica de partículas de hierro, procedimiento para la preparación de la misma y su uso como aditivo de combustibles para motores de combustión interna

La presente invención se refiere a una dispersión coloidal orgánica de partículas de hierro, a un procedimiento para la preparación de la misma y a su uso como aditivo de combustibles para motores de combustión interna.

Se sabe que durante la combustión del gasóleo en el motor diésel, los productos carbonados tienen tendencia a formar hollín, que es conocido por ser nocivo tanto para el medio ambiente como para la salud. Se están investigando desde hace tiempo técnicas que permitan reducir la emisión de estas partículas carbonadas, que se denominarán en el desarrollo de la descripción con la expresión "hollín".

Una solución satisfactoria consiste en introducir en el hollín catalizadores que permitan una auto-inflamación frecuente del mismo recogido en el filtro. Para ello, es necesario que este hollín presente una temperatura de auto-inflamación suficientemente baja como para ser alcanzada durante el funcionamiento normal del motor.

Se dice que las dispersiones de compuestos de las tierras raras o de hierro utilizadas como aditivo de combustibles pueden contribuir a la reducción de la temperatura de auto-inflamación del hollín.

Estas dispersiones deben presentar una buena dispersabilidad en el medio en el que se introducen, una estabilidad elevada en el tiempo y una actividad catalítica suficiente a una concentración relativamente poco elevada.

Las dispersiones conocidas hasta el momento no satisfacen siempre todos estos criterios. Pueden presentar, por ejemplo, una buena dispersabilidad pero no una estabilidad suficiente, o una buena estabilidad pero una actividad catalítica a concentraciones demasiado elevadas como para que sean económicamente interesantes.

Además, el modo de preparación de las mismas puede ser complejo. Por ejemplo, estas dispersiones son dispersiones de partículas en fase orgánica y se obtienen generalmente mediante transferencia de una dispersión de partida en fase acuosa a la fase orgánica final. Esta transferencia, sin embargo, puede ser difícil de llevar a cabo.

El documento US 6136048 describe dispersiones coloidales de partículas que se basan en óxidos mixtos de tierras raras y de hierro, es decir, una mezcla homogénea de estos elementos. Este documento no da información alguna sobre dispersiones únicamente a base de hierro. El procedimiento que se describe en este documento comprende una etapa de secado de un precipitado que, a continuación, se pone en contacto con una fase orgánica para obtener la dispersión final.

El documento US 6271269 se refiere a una dispersión coloidal de un compuesto de cerio o de hierro pero en el que el tamaño de las partículas es grande, es decir, de al menos 100 Å.

El documento WO 01/94262 describe dispersiones que se basan en cerio o de cerio en combinación con otro elemento como el hierro. Los coloides de estas dispersiones son, en este documento también, óxidos mixtos de hierro y de cerio.

El documento JP 51122107-A se refiere a dispersiones coloidales cuyos tamaños de partícula son grandes y, en particular, de al menos 50 Å.

El documento JP 62167393-A describe también dispersiones coloidales a base de hierro pero cuyo tamaño de partícula está comprendido, de hecho, entre 50 y 500 Å.

El objeto de la invención es proporcionar una dispersión coloidal de propiedades mejoradas y cuya preparación sea más sencilla de llevar a cabo.

Con este fin, y de acuerdo con una primera realización, la dispersión coloidal de la invención se caracteriza por que comprende:

- una fase orgánica;
- partículas de un compuesto de hierro en forma amorfa, que consiste esencialmente en un óxido, un hidróxido o un oxihidróxido de hierro, o una mezcla de los mismos, y que presentan un d_{50} comprendido entre 1 nm y 5 nm;
- al menos un agente anfifílico.

De acuerdo con una segunda realización de la invención, la invención se refiere además a una dispersión coloidal que se caracteriza por que comprende:

- una fase orgánica;

- partículas de un compuesto de hierro en forma amorfa, que consiste esencialmente en un óxido, un hidróxido o un oxihidróxido de hierro, o una mezcla de los mismos, y que presentan un d_{50} comprendido entre 1 nm y 5 nm;
- partículas de un compuesto de una tierra rara;
- al menos un agente anfifílico.

La invención se refiere también a un procedimiento para la preparación de la dispersión de acuerdo con la primera realización anteriormente citada, que se caracteriza por que comprende las etapas siguientes:

- a) hacer reaccionar con una base, bien una sal de hierro en presencia de un complejante de hierro o bien un complejo de hierro, manteniendo el pH del medio de reacción a un valor de a lo sumo 8 para obtener un precipitado, seleccionándose el complejante del hierro entre los ácidos carboxílicos solubles que presentan una constante de complejación K tal que el pK sea de al menos 3, y seleccionándose el complejo de hierro entre los productos de la reacción de las sales de hierro con dichos ácidos;
- b) poner en contacto con una fase orgánica en presencia de un agente anfifílico

- bien el precipitado obtenido directamente al final de la reacción de la etapa a) y separado del medio de reacción,
- bien el precipitado en suspensión en su medio de reacción,
- o bien el precipitado obtenido directamente al final de la reacción de la etapa a), separado del medio de reacción y vuelto a poner en suspensión acuosa,

para obtener la dispersión en fase orgánica.

La dispersión de la invención presenta la ventaja de ser muy estable. Presenta, además, una actividad elevada. El procedimiento para la preparación de la dispersión de acuerdo con la primera realización permite una transferencia eficaz de la fase acuosa a la fase orgánica.

Otras características, detalles y ventajas de la invención llegarán a ser más claros con la lectura de la descripción que sigue a continuación, así como con los diversos ejemplos y figuras destinados a ilustrarla.

En la presente descripción, la expresión "dispersión coloidal" designa a cualquier sistema constituido por finas partículas sólidas de un compuesto de hierro o de un compuesto de las tierras raras, de dimensiones coloidales, en suspensión en una fase líquida, pudiendo dichas partículas, además, contener opcionalmente cantidades residuales de iones unidos o adsorbidos tales como, por ejemplo, iones acetato o amonio. Se ha de indicar que en tal dispersión, el hierro o la tierra rara se puede encontrar bien totalmente en forma de coloides, o bien, simultáneamente, en forma de iones y en forma de coloides.

La dispersión de acuerdo con la primera realización de la invención se describirá a continuación.

La dispersión de la invención es una dispersión en fase orgánica.

Esta fase orgánica se selecciona principalmente en función del uso de la dispersión.

La fase orgánica puede estar basada en un hidrocarburo apolar particularmente.

A modo de ejemplo de fase orgánica se pueden citar los hidrocarburos alifáticos tales como el hexano, el heptano, el octano, el nonano, los hidrocarburos cicloalifáticos inertes tales como el ciclohexano, el ciclopentano, el cicloheptano, los hidrocarburos aromáticos tales como el benceno, el tolueno, el etilbenceno, los xilenos y los naftenos líquidos. Son también adecuados las fracciones del petróleo del tipo Isopar o Solvesso (marcas registradas por la empresa EXXON), en particular Solvesso 100 que contiene esencialmente una mezcla de metiletilbenceno y trimetilbenceno, el Solvesso 150 que contiene una mezcla de alcoilbencenos, en particular de dimetilbenceno y de tetrametilbenceno, y el Isopar que contiene esencialmente hidrocarburos isoparafínicos y cicloparafínicos en C-11 y C-12.

Igualmente se pueden usar para la fase orgánica hidrocarburos clorados tales como el clorobenceno, el diclorobenceno y el clorotolueno. Los éteres así como las cetonas alifáticas y cicloalifáticas como, por ejemplo, el éter de diisopropilo, el éter de dibutilo, la metil isobutil cetona, la diisobutil cetona o el óxido de mesitilo, también se pueden contemplar.

La fase orgánica, por supuesto, puede estar basada en una mezcla de dos o más hidrocarburos de los tipos descritos anteriormente.

Las partículas de la dispersión de la invención son partículas de un compuesto de hierro cuya composición se corresponde esencialmente con un óxido y/o un hidróxido y/o un oxihidróxido de hierro. El hierro generalmente está presente esencialmente en el estado de oxidación 3. Las partículas contienen además un complejante. Este complejante se corresponde con el que se ha usado en el procedimiento para la preparación de la dispersión, bien tal cual o bien en forma de complejo de hierro.

Las partículas de la dispersión de la invención se basan en un compuesto de hierro que es amorfo. Este carácter amorfo se puede poner en evidencia mediante análisis de rayos X. Los diagramas de rayos X obtenidos, en efecto, no muestran ningún pico significativo.

De acuerdo con otra característica de la invención, al menos un 85 %, más en particular al menos un 90 % e, incluso, más en particular al menos un 95 % de las partículas son partículas primarias. Se entiende por "partícula primaria" una partícula que es completamente discreta y que no está agregada a una o varias partículas diferentes. Esta característica se puede poner en evidencia examinando la dispersión mediante MET (microscopía electrónica de transmisión de alta resolución).

También se puede usar la técnica de crio-MET para determinar el estado de agregación de las partículas elementales. Permite observar mediante microscopía electrónica de transmisión (MET) muestras mantenidas congeladas en su medio natural, ya sea el agua o ya sean diluyentes orgánicos tales como disolventes aromáticos o alifáticos como, por ejemplo, el Solvesso y el Isopar, o bien determinados alcoholes tales como el etanol.

La congelación se efectúa sobre películas finas de aproximadamente 50 nm a 100 nm de espesor, bien en etano líquido para las muestras acuosas, bien en nitrógeno líquido para las otras.

Mediante crio-MET el estado de dispersión de las partículas está bien conservado y es representativo del presente en el medio real.

Esta característica de las partículas de la dispersión contribuye a la estabilidad de la misma.

Por otro lado, las partículas de la dispersión de la invención presentan una granulometría fina. En efecto, poseen un d_{50} comprendido entre 1 nm y 5 nm, más en particular entre 3 nm y 4 nm.

La granulometría se determina mediante microscopía electrónica de transmisión (MET), de manera convencional, sobre una muestra secada previamente sobre una membrana de carbono soportada sobre una rejilla de cobre.

Esta técnica de preparación de la muestra es la preferente ya que permite una mejor precisión de la medición del tamaño de las partículas. Las zonas seleccionadas para las mediciones son aquellas que presentan un estado de dispersión similar al observado mediante crio-MET.

Las partículas de la dispersión de la invención pueden ser de morfología isótropa, en particular pueden presentar una relación L (dimensión mayor) / l (dimensión menor) de al menos 2.

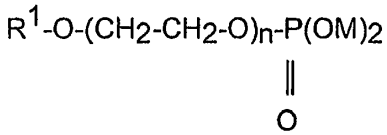
La dispersión coloidal orgánica de acuerdo con la invención comprende con la fase orgánica al menos un agente anfifílico.

Este agente anfifílico puede ser un ácido carboxílico que tiene generalmente de 10 a 50 átomos de carbono, preferentemente de 15 a 25 átomos de carbono.

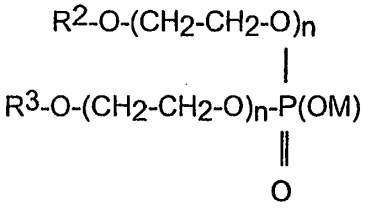
Este ácido puede ser lineal o ramificado. Se puede seleccionar de entre los ácidos arílicos, alifáticos o arilalifáticos, pudiendo llevar opcionalmente otras funciones con la condición de que estas funciones sean estables en el medio donde se desea usar las dispersiones de acuerdo con la presente invención. Así pues, se pueden usar, por ejemplo, ácidos carboxílicos alifáticos, ácidos sulfónicos alifáticos, ácidos fosfónicos alifáticos, ácidos alcoilarilsulfónicos y ácidos alcoilarilfosfónicos, ya sean naturales o sintéticos. Por supuesto, es posible usar mezclas de ácidos.

A modo de ejemplo, se pueden citar los ácidos grasos de aceite de bogol, de aceite de soja, de aceite de sebo, de aceite de linaza, el ácido oleico, el ácido linoleico, el ácido esteárico y sus isómeros, el ácido pelargónico, el ácido cáprico, el ácido laúrico, el ácido mirístico, el ácido dodecilbencensulfónico, el ácido etil-2-hexanoico, el ácido nafténico, el ácido hexoico, el ácido tolueno sulfónico, el ácido tolueno fosfónico, el ácido lauril sulfónico, el ácido lauril fosfónico, el ácido palmitil sulfónico y el ácido palmitil fosfónico.

En el contexto de la presente invención, el agente anfifílico se puede seleccionar también entre los fosfatos de alquil éteres polioxietilenados. Esto significa fosfatos de fórmula:



o también fosfatos de dialcoilo polioxietilenados de fórmula:



fórmulas en las que:

R1, R2, R3, idénticos o diferentes, representan un radical alquilo, lineal o ramificado, en particular con de 2 a 20 átomos de carbono; un radical fenilo; un radical alquilarilo, más en particular un radical alquilfenilo, particularmente con una cadena alquilo de 8 a 12 átomos de carbono; un radical arilalquilo, más en particular un radical fenilarilo;
n representa el número de unidades de óxido de etileno que puede variar de 0 a 12, por ejemplo;
M representa un átomo de hidrógeno, de sodio o de potasio.

El radical R^1 puede ser en particular un radical hexilo, octilo, decilo, dodecilo, oleilo, o nonilfenilo.

Se pueden citar como ejemplo de este tipo de compuestos anfifílicos los comercializados con las marcas Lubrophos® y Rhodafac® vendidos por Rhodia y, en particular, los productos que siguen a continuación:

- los fosfatos de polioxietilen alquil(C8-C10) éteres Rhodafac® RA 600,
- el fosfato de polioxietilen tridecil éter Rhodafac® RS 710 o RS 410
- el fosfato de polioxietilen oleocetil éter Rhodafac® PA 35
- el fosfato de polioxietilen nonilfenil éter Rhodafac® PA 17
- el fosfato de polioxietilen nonil (ramificado) éter Rhodafac® RE 610.

Finalmente, se pueden mencionar también como agentes anfifílicos los carboxilatos de alquil éter polioxietilenados de fórmula: R^4-$(OC_2H_4)_n$-O-R^5 en la que R^4 es un radical alquilo, lineal o ramificado, que puede comprender en particular de 4 a 20 átomos de carbono, n es un número entero que puede ser, por ejemplo, hasta 12 y R^5 es un resto ácido carboxílico como, por ejemplo, -CH_2COOH. A modo de ejemplo, se pueden mencionar para este tipo de compuestos anfifílicos los comercializados con la marca AKIPO® por Kao Chemicals.

Las dispersiones de acuerdo con la invención presentan una concentración de compuesto de hierro que puede ser de al menos un 8 %, más en particular de al menos un 15 % e, incluso más en particular, de al menos un 30 %, estando expresada esta concentración en peso equivalente de óxido de hierro III con relación al peso total de la dispersión. Esta concentración puede ser de hasta un 40 %.

Las dispersiones de la invención presentan una estabilidad excelente. No se observa decantación alguna al cabo de varios meses.

Tal y como se ha indicado anteriormente, la invención también se refiere, de acuerdo con una segunda realización, a una dispersión que comprende partículas de un compuesto de hierro en forma amorfa y partículas de un compuesto de una tierra rara, mezcladas en una fase orgánica, comprendiendo la dispersión, además, un agente anfifílico.

Todo lo que se ha descrito anteriormente para la primera realización de la invención y que se refiere en particular a la naturaleza de la fase orgánica y del agente anfifílico, se aplica también en esta realización.

Por otro lado, la tierra rara del compuesto de tierras raras se puede seleccionar entre el cerio, el lantano, el itrio, el neodimio, el gadolinio y el praseodimio. Se puede seleccionar en particular el cerio.

Las partículas del compuesto de tierras raras pueden presentar, opcionalmente, las mismas características que las mencionadas anteriormente para el compuesto de hierro, en particular para las dimensiones o la morfología. Así, pueden poseer un d_{50} del mismo valor que el dado anteriormente y ser también partículas primarias, tal y como se ha indicado previamente.

Las proporciones entre el compuesto de hierro y el de las tierras raras pueden estar comprendidas dentro de un amplio intervalo. Sin embargo, la relación molar compuesto de hierro/compuesto de tierras raras está comprendida por lo general entre 0,5 y 1,5, y puede ser en particular igual a 1.

El compuesto de tierras raras puede ser un óxido y/o un hidróxido y/o un oxihidróxido de tierras raras. Este compuesto puede ser también un compuesto organometálico.
El procedimiento para la preparación de las dispersiones de la invención de acuerdo con la primera realización de la invención se describirá a continuación.

La primera etapa del procedimiento consiste en hacer reaccionar con una base, bien una sal de hierro en presencia de un complejante de hierro o bien un complejo de hierro. Esta reacción se llevar a cabo en medio acuoso.

Como base se puede usar en particular los productos de tipo hidróxido. Se pueden citar los hidróxidos de metales alcalinos o alcalino-térreos y el amoníaco. También se pueden usar las aminas primarias, secundarias, terciarias o cuaternarias. Sin embargo, las aminas y el amoníaco pueden ser los preferentes en la medida en que disminuyen los riesgos de contaminación por los cationes alcalinos o alcalino-térreos. Se puede mencionar también la urea.

Como sal de hierro se puede usar cualquier sal soluble en agua. Se puede mencionar más en particular el nitrato férrico.

De acuerdo con una característica específica del procedimiento de la invención, la reacción de la sal de hierro con la base se efectúa en presencia de un complejante de hierro.

Los complejantes del hierro se seleccionan entre los ácidos carboxílicos hidrosolubles que presentan una constante de complejación K tal que el pK sea de al menos 3. Para la reacción:

$$Fe^{3+} + xL^- \rightleftharpoons FeL_x^{3-x}$$

en la que L designa el complejante, se define la constante K de la siguiente manera:

$$k = FeL_x^{3-x} / [Fe^{3+}].[L^-]^x$$

$$y \quad pK = \log(1/k)$$

Como ácidos que responden a las características anteriores se pueden mencionar los ácidos carboxílicos alifáticos como el ácido fórmico y el ácido acético. También son adecuados los ácidos-alcoholes o los poliácidos-alcoholes. Como ejemplo de ácido-alcohol se puede citar el ácido glicólico o el ácido láctico. Como poliácido-alcohol se puede mencionar el ácido málico, el ácido tartárico y el ácido cítrico.

Como otros ácidos que también son adecuados se pueden citar los aminoácidos como la lisina, la alanina, la serina, el glicocol, el ácido aspártico o la arginina. Se pueden mencionar también el ácido etilen-diamino-tetraacetico o el ácido nitrilo-triacético o incluso el ácido glutámico N,N-diacético de fórmula $(HCOO^-)CH_2CH_2$-CH(COOH)$N(CH_2COO^-H)_2$ o su sal de sodio $(NaCOO^-)CH_2CH_2$-CH(COONa)$N(CH_2COO^-Na)_2$.

Como otros complejantes adecuados, se pueden usar los ácidos poliacrílicos y sales de los mismos como el poliacrilato sódico y, más en particular, aquellos con peso molecular promedio en peso comprendido entre 2000 y 5000.

Finalmente, se debe señalar que se pueden usar conjuntamente varios complejantes.

Tal y como se ha indicado previamente, la reacción con la base se puede llevar a cabo también con un complejo de hierro. En ese caso, el complejo de hierro usado es un producto resultante de la complejación del hierro con un complejante del tipo descrito anteriormente. Este producto se puede obtener mediante reacción de una sal de hierro con dicho complejante.

La cantidad usada de complejante expresada en relación molar complejante/hierro está comprendida preferentemente entre 0,5 y 4, más en particular entre 0,5 y 1,5 e, incluso, más en particular entre 0,8 y 1,2.

La reacción entre la sal de hierro y la base se lleva a cabo en condiciones tales que el pH de la mezcla de reacción que se forma sea de a lo sumo 8. Este pH puede ser en particular de a lo sumo 7,5 y puede estar comprendido particularmente entre 6,5 y 7,5.

La mezcla acuosa y el medio básico se pueden poner en contacto mediante la introducción de una solución de la sal de hierro en una solución que contiene la base. Se pueden poner en contacto en continuo, habiendo satisfecho la condición del pH, mediante el ajuste de los respectivos caudales de la solución de la sal de hierro y de la solución que contiene la base.

De acuerdo con una realización preferida de la invención, es posible trabajar en condiciones tales que, durante la reacción entre la sal de hierro y la base, se mantenga constante el pH del medio de reacción así formado. Por "mantener constante el pH" se entiende una variación del pH de ± 0,2 unidades de pH con relación al valor fijo. Tales condiciones se pueden obtener añadiendo durante la reacción entre la sal de hierro y la base, por ejemplo

durante la introducción de la solución de la sal de hierro en la solución de la base, una cantidad complementaria de base a la mezcla de reacción formada.

La reacción se lleva a cabo normalmente a temperatura ambiente. Esta reacción se puede llevar a cabo de modo ventajoso en atmósfera de aire o de nitrógeno o en una mezcla de nitrógeno-aire.

Al final de la reacción se puede obtener un precipitado. Opcionalmente, es posible someter el precipitado a una digestión manteniéndolo durante un determinado tiempo, por ejemplo unas horas, en el medio de reacción.

El precipitado se puede separar del medio de reacción por cualquier medio conocido. El precipitado se puede lavar.

Preferentemente, el precipitado no se somete a una etapa de secado o de liofilización o de cualquier operación de este tipo.

Opcionalmente, el precipitado se puede volver a poner en suspensión acuosa.

Se ha de señalar, sin embargo, que es completamente posible no separar el precipitado del medio de reacción en el que se ha obtenido.

Para obtener una dispersión coloidal en fase orgánica, se pone en contacto con la fase orgánica en la que se desea obtener la dispersión coloidal, bien el precipitado separado, bien la suspensión acuosa obtenida anteriormente tras la separación del precipitado del medio de reacción, o bien el precipitado en suspensión en su medio de reacción. Esta fase orgánica es del tipo de la que se ha descrito previamente.

Esta puesta en contacto se efectúa en presencia del agente anfifílico citado anteriormente. La cantidad de este agente anfifílico que se va a incorporar se puede definir por la relación molar r:

$$r = \frac{\text{número de moles de agente anfifílico}}{\text{número de moles de elementos de hierro}}$$

Esta relación molar puede estar comprendida entre 0,2 y 1, preferentemente entre 0,4 y 0,8.

La cantidad de fase orgánica que se va a incorporar se ajusta de modo que se obtenga una concentración de óxido tal como la mencionada anteriormente.

En esta etapa, puede ser ventajoso añadir a la fase orgánica un agente promotor cuya función es acelerar la transferencia de partículas de compuesto de hierro de la fase acuosa a la fase orgánica, si se opera a partir de una suspensión del precipitado, y mejorar la estabilidad de las dispersiones coloidales orgánicas obtenidas.

Como agente promotor se pueden usar los compuestos con una función alcohol y, más en particular, los alcoholes alifáticos, lineales o ramificados, que tienen de 6 a 12 átomos de carbono. Como ejemplos específicos, se pueden citar el etil-2-hexanol, el decanol, el dodecanol o mezclas de los mismos.

La proporción de dicho agente no es crítica y puede variar dentro de amplios límites. Sin embargo, una proporción comprendida entre el 2 y el 15 % en peso con relación al total de la dispersión, es generalmente adecuada.

El orden de introducción de los diferentes elementos de la dispersión es indiferente. Se puede efectuar la mezcla simultánea de la suspensión acuosa, del agente anfifílico, de la fase orgánica y, opcionalmente, del agente promotor. Asimismo, se puede efectuar primero la mezcla previa del agente anfifílico, de la fase orgánica y, opcionalmente, del agente promotor.

El contacto entre la suspensión acuosa o el precipitado y la fase orgánica se puede llevar a cabo en un reactor que está en atmósfera de aire, de nitrógeno, o de una mezcla de aire-nitrógeno.

Aunque la fase orgánica y la suspensión acuosa se pueden poner en contacto a temperatura ambiente, a aproximadamente 20 °C, es preferente operar a una temperatura seleccionada en un intervalo que varía de 60 °C a 150 °C, de modo ventajoso entre 80 °C y 140 °C.

En ciertos casos, debido a la volatilidad de la fase orgánica, hace falta condensar sus vapores mediante enfriamiento a una temperatura inferior a su punto de ebullición.

La mezcla de reacción resultante (mezcla de suspensión acuosa, agente anfifílico, fase orgánica y, opcionalmente, agente promotor) se mantiene en agitación durante toda la duración del calentamiento, duración que puede ser variable.

Cuando se finaliza el calentamiento, se observa la presencia de dos fases: una fase orgánica que contiene la dispersión coloidal, y una fase acuosa residual.

A continuación se separan la fase orgánica y la fase acuosa usando técnicas convencionales de separación: decantación, centrifugación.

De acuerdo con la presente invención, se obtienen de este modo dispersiones coloidales orgánicas que presentan las características previamente mencionadas.

Las dispersiones de acuerdo con la segunda realización de la invención se pueden obtener mediante la mezcla de una primera dispersión coloidal de partículas de un compuesto de una tierra rara en una fase orgánica con una segunda dispersión coloidal de partículas de un compuesto de hierro, siendo esta segunda dispersión del tipo de acuerdo con la primera realización de la invención.

Se puede usar como primera dispersión de tierra rara las descritas en el documento EP-A-206907, el documento EP-A-671205 o el documento WO 00/49098, por ejemplo.

Preferentemente, se mezclan dispersiones cuyas fases orgánicas son idénticas.

Las dispersiones coloidales orgánicas que se acaban de describir se pueden emplear como aditivo de gasóleo para motores de combustión interna, más en particular como aditivo de gasóleos para motores diésel.

Asimismo, se pueden usar como aditivo de combustión en carburantes o combustibles líquidos de generadores de energía tales como motores de combustión interna (motores de explosión), quemadores de fuelóleo domésticos, o propulsores a reacción.

Finalmente, la invención se refiere a un combustible para motores de combustión interna que contiene una dispersión coloidal del tipo de la que se ha descrito anteriormente o que se ha obtenido mediante el procedimiento descrito anteriormente. Este combustible se obtiene mediante la mezcla de éste con la dispersión de la invención.

A continuación se dan ejemplos.

Ejemplo 1

En primer lugar se prepara una solución de acetato de hierro.

Se introducen 412,2 g de $Fe(NO_3)_3$, 5 h_2O al 98 % en un vaso de precipitados y se añade agua desmineralizada hasta un volumen de 2 litros. La solución tiene una concentración de 0,5 M de Fe. Se añaden gota a gota, con agitación y a temperatura ambiente, 650 ml de amoníaco al 10 % para llegar a un pH de 7.

Se centrifuga durante 10 min a 4500 rpm. Se eliminan las aguas madre. Se vuelve a suspender en agua a un volumen total de 2650 cm^3. Se agita durante 10 min Se centrifuga durante 10 min a 4500 rpm. Se vuelve a suspender en agua desmineralizada a un volumen de 2650 cm^3. Se deja 30 min en agitación. Se añaden después 206 ml de ácido acético concentrado. Se deja durante la noche en agitación. La solución es clara.

A continuación se efectúa la precipitación de un sólido en un montaje en continuo que comprende:

- un reactor de un litro equipado con un agitador de palas con una reserva inicial constituida por 500 cm^3 de agua desmineralizada. Este volumen de reacción se mantendrá constante mediante rebosamiento;
- dos matraces de alimentación que contienen, por un lado, la solución de acetato de hierro anteriormente descrita y, por otro, una solución de amoníaco 10 M.

Se añaden la solución de acetato de hierro y la solución de amoníaco 10 M. Los caudales de las dos soluciones se fijan de tal modo que el pH se mantenga constante e igual a 8.

El precipitado obtenido se separa de las aguas madre mediante centrifugación a 4500 rpm durante 10 min. Se vuelven a dispersar los 95,5 g del hidrato así recogido con un 21,5 % de extracto seco (es decir, 20,0 g equivalentes de Fe_2O_3 o 0,25 moles de Fe) en una solución que contiene 42,7 g de ácido isoesteárico y 141,8 g de Isopar L. La suspensión se introduce en un reactor de doble camisa equipado con un baño termostatizado y provisto de un agitador. El conjunto de reacción se lleva a 90 °C durante 5 h30.

Tras el enfriamiento, se transfiere a una probeta. Se observa una separación de la mezcla y se recoge una fase acuosa de 50 cm^3 y una fase orgánica 220 cm^3.

Mediante crio-microscopía electrónica de transmisión se observa en la fase orgánica partículas de un diámetro aproximado de 3 nm completamente discretas.

El análisis de rayos X efectuado sobre la dispersión muestra que las partículas son amorfas.

La dispersión se somete a un tratamiento térmico que comprende fases constantes de temperatura de -20 °C y +80 °C en 6 ciclos por día. Al cabo de 6 meses no se observa decantación alguna.

Ejemplo 2

Este ejemplo se refiere a una prueba de banco del motor usando la dispersión del ejemplo anterior.

Se usa un motor turbo diésel Volkswagen de 1,9 l de cilindrada, con una caja de cambios manual que se coloca sobre un banco dinamométrico. El tubo de escape está equipado con un filtro de partículas de carburo de silicio (IBIDEN 31 celdas/cm^2 (200 cpsi) 5,66 x 6,00) de 2,5 litros. La temperatura de los gases de escape se mide a la entrada del filtro de partículas mediante termopares. La presión diferencial entre la entrada y la salida del filtro de partículas se mide también.

La dispersión orgánica obtenida en el ejemplo anterior se añade al combustible de modo que se efectúe una dosificación de 7 ppm de metal con relación al combustible complementado con el aditivo.

El filtro de partículas se carga de partículas en las condiciones siguientes:

- velocidad de rotación del motor: 2000 rpm
- torque 60 N/m
- temperatura de entrada de los gases en el filtro: 250 °C
- duración de la carga: 8 horas

La combustión del hollín atrapado en el filtro de partículas se efectúa en las condiciones siguientes con una velocidad de rotación del motor de 2000 rpm respetando el ciclo que comprende las 8 fases de 15 minutos cada una descritas anteriormente:

Fases	Temperatura a la entrada del filtro (°C)	Torque (Nm)
1	275	89
2	300	105
3	325	121
4	350	149
5	375	231
6	400	244
7	425	254
8	450	263

La pérdida de carga creada por el filtro de partículas aumenta en un primer momento debido al aumento de la temperatura, y después alcanza un máximo antes de volver a disminuir debido a la combustión de los materiales carbonados acumulados en el filtro de partículas. El punto (marcado por su temperatura) a partir del cual ya no aumenta la pérdida de carga se considera como el representativo del punto de regeneración del filtro de partículas por el aditivo.

Cuando pasa de la fase 6 a la fase 7, se observa una disminución de la pérdida de carga que se corresponde con la combustión del hollín en el filtro. La temperatura de inicio de la combustión está comprendida entre 400 °C y 425 °C y es más precisamente de 405 °C. La combustión del hollín implica una pérdida de carga a 425 °C de 0,65 kPa/min.

Estos resultados demuestran una temperatura de regeneración que es baja para una dosificación de aditivo en el combustible que es baja.

REIVINDICACIONES

1. Dispersión coloidal caracterizada por que comprende:

- una fase orgánica;
- partículas de un compuesto de hierro en forma amorfa, que consiste esencialmente en un óxido, un hidróxido o un oxihidróxido de hierro, o una mezcla de los mismos, y que presentan un d_{50} comprendido entre 1 nm y 5 nm;
- al menos un agente anfifílico.

2. Dispersión coloidal de acuerdo con la reivindicación 1, caracteriza por que comprende:

- una fase orgánica;
- partículas de un compuesto de hierro en forma amorfa, que consiste esencialmente en un óxido, un hidróxido o un oxihidróxido de hierro, o una mezcla de los mismos, y que presentan un d_{50} comprendido entre 1 nm y 5 nm;
- partículas de un compuesto de una tierra rara;
- al menos un agente anfifílico.

3. Dispersión de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, caracterizada por que al menos un 85 % de las partículas del compuesto de hierro son partículas primarias.

4. Dispersión de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, caracterizada por que al menos un 90 % de las partículas del compuesto de hierro son partículas primarias.

5. Dispersión de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, caracterizada por que al menos un 95 % de las partículas del compuesto de hierro son partículas primarias.

6. Dispersión de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que las partículas presentan un d_{50} comprendido entre 3 nm y 4 nm.

7. Dispersión de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que la fase orgánica se basa en un hidrocarburo apolar.

8. Dispersión de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el agente anfifílico es un ácido carboxílico que tiene de 10 a 50 átomos de carbono, más en particular de 15 a 25 átomos de carbono.

9. Dispersión de acuerdo con una de las reivindicaciones 2 a 8, caracterizada por que la tierra rara se selecciona entre el cerio, el lantano, el itrio, el neodimio, el gadolinio y el praseodimio.

10. Dispersión de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizada por que el hierro está en estado de oxidación 3.

11. Procedimiento para la preparación de una dispersión de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 y 3 a 10, caracterizado por que comprende las etapas siguientes:

- a) hacer reaccionar con una base, bien una sal de hierro en presencia de un complejante de hierro o bien un complejo de hierro, manteniendo el pH del medio de reacción a un valor de a lo sumo 8 para obtener un precipitado, seleccionándose el complejante del hierro entre los ácidos carboxílicos hidrosolubles que presentan una constante de complejación K tal que el pK sea de al menos 3, y seleccionándose el complejo de hierro entre los productos de la reacción de las sales de hierro con dichos ácidos;
- b) poner en contacto con una fase orgánica en presencia de un agente anfifílico
- bien el precipitado obtenido directamente al final de la reacción de la etapa a) y separado del medio de reacción,
- bien el precipitado en suspensión en su medio de reacción,
- bien el precipitado obtenido directamente al final de la reacción de la etapa a), separado del medio de reacción y vuelto a poner en suspensión acuosa, para obtener la dispersión en fase orgánica.

12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, caracterizado por que el ácido carboxílico citado anteriormente se selecciona entre los ácidos carboxílicos alifáticos, los ácidos-alcoholes o los poliácidos-alcoholes, los aminoácidos y los ácidos poliacrílicos.

13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, caracterizado por que el ácido carboxílico alifático es el ácido fórmico o el ácido acético y el poliácido-alcohol es el ácido tartárico o el ácido cítrico.

14. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 11 a 13, caracterizado por que mantiene el pH del medio de reacción a un valor de a lo sumo 7,5, más en particular comprendido entre 6,5 y 7,5.

15. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 11 a 14, caracterizado por que se mantiene y se digiere el precipitado en el medio de reacción al final de la etapa a).

16. Uso de una dispersión coloidal de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10 como aditivo de combustible para motores de combustión interna.

17. Combustible para motores de combustión interna, caracterizado por que contiene una dispersión coloidal de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10.