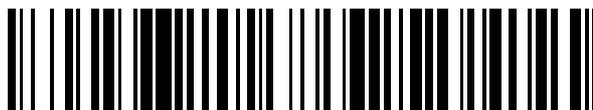


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 670 344**

51 Int. Cl.:

C10L 1/10 (2006.01)
C10L 1/12 (2006.01)
C10L 1/18 (2006.01)
C10L 1/198 (2006.01)
C10L 10/06 (2006.01)
C10L 10/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.08.2004** E 04255073 (1)

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.05.2018** EP 1512736

54 Título: **Composiciones de aditivo para combustible diésel estabilizado**

30 Prioridad:

05.09.2003 EP 03255551

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

30.05.2018

73 Titular/es:

**INFINEUM INTERNATIONAL LIMITED (100.0%)
P.O. BOX 1, MILTON HILL
ABINGDON, OXFORDSHIRE OX13 6BB, GB**

72 Inventor/es:

**CAPROTTI, RINALDO y
THOMPSON, RUSSELL MARTIN**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 670 344 T3

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

Composiciones de aditivo para combustible diésel estabilizado

5 Esta invención se refiere a nuevas composiciones de aditivo para combustible. Más en particular, esta invención se refiere a composiciones de combustible que contienen aditivos metálicos y que están estabilizadas contra una separación de fases. A los combustibles se les añaden aditivos metálicos, ya que éstos son especialmente eficaces a la hora de mejorar el rendimiento de trampas de partículas utilizadas en los sistemas de escape de los motores diésel, entre otros usos.

10 Se espera que en los próximos años aumente el uso de motores diésel equipados con trampas de partículas, montadas en la corriente de escape, para "atrapar" o recoger partículas en el escape con el fin de impedir su emisión a la atmósfera.

15 Los motores diésel que funcionan sin trampas de partículas emiten hidrocarburos (HC) sin quemar, monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrógeno (NO_x) y partículas, todos los cuales están sometidos a una reglamentación actual o propuesta. Los problemas de controlar estos contaminantes son múltiples, porque existe una compensación entre las partículas y los óxidos de nitrógeno: cuando se modifican las condiciones de combustión para favorecer emisiones de óxidos de nitrógeno bajas, aumentan las partículas. Las trampas de partículas se emplean para reducir la intensidad de las emisiones de partículas.

20 Las partículas diésel, su efecto y su control son el centro de un gran interés y una gran controversia. Su química y su impacto ambiental presentan problemas complejos. Por lo general, las partículas diésel son principalmente partículas sólidas de carbono y compuestos metálicos con hidrocarburos, sulfatos y especies acuosas adsorbidos. Entre las especies adsorbidas se incluyen hidrocarburos aromáticos policíclicos y aldehídos. De algunas de estas materias orgánicas se ha informado que son carcinógenos o mutágenos potenciales. Los hidrocarburos sin quemar están relacionados con el olor característico del diésel e incluyen aldehídos tales como formaldehído y acroleína. Es probable que la necesidad de controlar las nanopartículas lleve a resoluciones que exijan trampas.

25 El uso de trampas de diésel y la necesidad de mejorarlas ha tenido como resultado una gran cantidad de investigación y un gran número de patentes y publicaciones técnicas. Típicamente, las trampas están hechas de metal o cerámica y son capaces de recoger las partículas del escape y resistir el calor producido por la oxidación de depósitos carbonosos que deben eliminarse quemándolos a intervalos regulares.

30 Esta eliminación por quemado, o regeneración, podría producirse por sí misma si la temperatura de funcionamiento de la trampa fuese suficientemente alta. Sin embargo, en la situación típica, la temperatura de escape no es suficientemente alta de modo constante y las medidas secundarias, tales como un calentamiento eléctrico para aumentar la temperatura de la trampa o la utilización de un catalizador en el recubrimiento para reducir la temperatura de combustión de las partículas, no han tenido éxito.

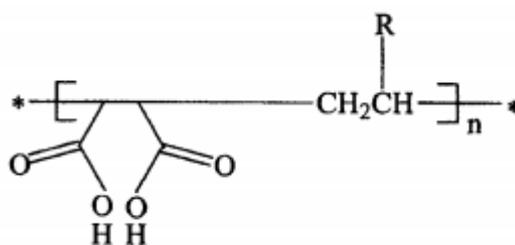
35 El uso de sales organometálicas y complejos organometálicos para mejorar el funcionamiento de las trampas de partículas para motores diésel se describe, por ejemplo, en la patente de EE.UU. nº 5,344,467, publicada el 6 de septiembre de 1994, que enseña el uso de una combinación de un complejo organometálico y un antioxidante. El complejo organometálico es soluble o dispersable en el combustible diésel y se obtiene de un compuesto orgánico que contiene al menos dos grupos funcionales unidos a un enlace de hidrocarburo.

40 El documento WO 99/36488, publicado el 22 de julio de 1999, describe composiciones de aditivo para combustible que contienen al menos una especie con contenido de hierro, soluble en el combustible o dispersable en el combustible, en combinación sinérgica con al menos una especie con contenido de metales del grupo de los alcalinotérreos, soluble en el combustible o dispersable en el combustible. Se dice que esta combinación de aditivos metálicos mejora el funcionamiento de las trampas filtrantes de partículas diésel.

45 El documento WO 94/11467, publicado el 26 de mayo de 1994, enseña un procedimiento para mejorar el funcionamiento de las trampas para diésel a través del uso de un aditivo para combustible que comprende composiciones solubles en el combustible de un metal del grupo del platino en cantidades eficaces para disminuir las emisiones de hidrocarburos sin quemar y monóxido de carbono de la trampa. Los metales del grupo del platino comprenden platino, paladio, rodio o iridio.

50 La solicitud europea EP-A-1 344 809, en tramitación con la presente, describe una composición de combustible diésel que mejora las trampas de partículas para motores diésel y que comprende un combinación de aditivos detergentes sin cenizas de sales metálicas eficaz a la hora de mejorar el rendimiento de la trampa de partículas. Se describe una amplia variedad de metales, en el contexto de las sales organometálicas.

55 El documento US-A-3,438,756 describe compuestos de bario que están previstos para combustibles con el fin de reducir la formación de humos y que comprenden el producto de reacción de alquilfenol con un ácido alquenil succínico de peso molecular relativamente alto y carbonato de bario, preparados mediante carbonación de óxido de bario dispersado en presencia del alquil fenol y el ácido alquenil succínico.

Copolímeros alternos hidrolizados de (anhídrido alfa-olefin-*alt*-maleico)

Esta cadena de hidrocarbilo puede ser lineal o ramificada, pero se prefieren las cadenas de hidrocarbilo ramificadas por su grado de solubilidad elevado, y preferiblemente la cadena de hidrocarbilo es un grupo poliisobutenilo en los intervalos de peso molecular anteriormente indicados. En la susodicha fórmula, A y B representan al menos dos residuos de carboxilato contiguos unidos directamente a un extremo de la cadena de C lipófila, que son bien grupos de fórmula -COOH, bien ionizados como $-(COO^-)_nM^{n+}$, donde M puede ser un catión metálico de carga positiva sencilla o doble (es decir, siendo $n = 1$ o 2) o un catión de amonio cuaternario. Son ejemplos típicos de cationes de amonio cuaternario adecuados el ion de amonio mismo, NH_4^+ , y los siguientes cationes de amonio cuaternario R_4N^+ , R_3NH^+ , $R_2NH_2^+$, RNH_3^+ obtenidos de aminas terciarias, secundarias y primarias respectivamente, donde R = H o una cadena de alquilo lineal o ramificada o un resto aromático que contiene desde 1 hasta 22 átomos de carbono.

Los compuestos con dos grupos contiguos capaces de unirse o coordinarse de otro modo a un resto de metal o de óxido de metal se conocen en la técnica como bidentados. Cambiando la naturaleza del derivado de carboxilato utilizado puede hacerse que el grupo de cabeza sea tridentado, tetradentado y polidentado en capacidad de unión superficial.

Los aditivos estabilizadores particularmente preferidos para el uso en la composición de la presente invención son ácido poliisobutenil succínico en el que el grupo poliisobutenilo tiene un Mn de 1.000 y ácido poliisobutenil succínico en el que el grupo poliisobutenilo tiene un peso molecular de 450.

Otras realizaciones de esta invención comprenden composiciones de combustible que comprenden el compuesto estabilizador, el compuesto catalizador metálico y otro u otros compuestos aditivos para combustible, tales como un aditivo mejorador de la lubricidad, un aditivo detergente para diésel o un aditivo de flujo en frío.

Otras realizaciones más comprenden composiciones concentradas de aditivo que contienen un 3 a un 75 % en peso del estabilizador de esta invención, en combinación con el compuesto catalizador metálico de trampa de partículas, opcionalmente en combinación adicional con otro u otros compuestos aditivos para combustible tales como un aditivo mejorador de la lubricidad, un aditivo detergente para diésel o un aditivo de flujo en frío, como se describe posteriormente en la presente memoria.

Un concentrado que comprenda el aditivo dispersado en un líquido de soporte (por ejemplo en solución) es conveniente como medio para incorporar el aditivo. Los concentrados de la presente invención son convenientes como medios para incorporar el aditivo a combustible líquido a granel tal como combustible destilado, pudiéndose realizar la incorporación por procedimientos conocidos en la técnica. Los concentrados pueden contener también otros aditivos según sea necesario y preferiblemente contienen desde un 3 hasta un 75 % en peso, más preferiblemente desde un 3 hasta un 60 % en peso y lo más preferiblemente desde un 10 hasta un 50 % en peso del aditivo o de los aditivos, preferiblemente en solución en combustible líquido. Como ejemplos de líquido de soporte pueden mencionarse disolventes orgánicos, incluyendo disolventes de hidrocarburos, por ejemplo fracciones de petróleo tales como nafta, queroseno, diésel y combustible para calefacción; hidrocarburos aromáticos tales como fracciones aromáticas, por ejemplo los vendidos con el nombre comercial "SOLVESSO"; alcoholes y/o ésteres; e hidrocarburos parafínicos tales como hexano y pentano e isoparafinas. Se prefieren los líquidos parafínicos de mayor punto de ebullición. Se ha descubierto que también son particularmente útiles como disolventes de soporte los alquilfenoles, tales como el nonilfenol y el 2,4-di-t-butilfenol, bien solos, bien en combinación con cualquiera de los anteriores. Por supuesto, el líquido de soporte debe seleccionarse teniendo en cuenta su compatibilidad con el aditivo y con el combustible.

Otras realizaciones de la invención incluyen:

el uso, en una composición de combustible diésel que comprende un combustible diésel y el compuesto catalizador metálico solubilizado o dispersado de forma coloidal como se ha definido anteriormente, del compuesto orgánico soluble en aceite o dispersable en aceite definido anteriormente para reducir la tendencia del combustible diésel y del compuesto catalizador metálico solubilizado o dispersado de forma coloidal a formar con el tiempo fases separadas dentro de la composición de combustible diésel;

el uso del compuesto orgánico soluble en aceite o dispersable en aceite definido anteriormente, en un concentrado de aditivo que comprende el compuesto catalizador metálico definido anteriormente, para mejorar la solubilidad o

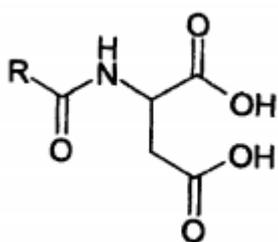
dispersabilidad coloidal del compuesto catalizador metálico en combustible diésel; y

un proceso para mejorar la solubilidad o dispersabilidad en combustible líquido del compuesto catalizador metálico definido anteriormente, que comprende además la adición del compuesto orgánico soluble en aceite o dispersable en aceite como se ha definido anteriormente:

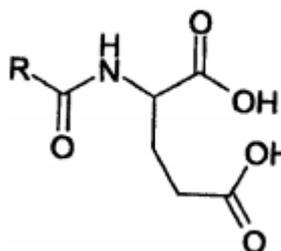
- 5 (a) bien a una composición de combustible diésel que comprende un combustible diésel y el compuesto catalizador metálico,
 (b) bien, preferiblemente, a un concentrado de aditivo que contiene el compuesto catalizador metálico,
 (c) bien a ambos.

A continuación se indican ejemplos de otros compuestos estabilizadores, en donde R es hidrocarbilo:

- 10 los restos de ácido aspártico acilado y ácido glutámico acilado



ácido aspártico acilado



ácido glutámico acilado

Los derivados de ácido glutámico son ejemplos de la presente invención donde los grupos de cabeza polar contiguos (COOH) están separados en el espacio por tres átomos de carbono.

- 15 El fuel puede ser un fuel basado en petróleo, adecuadamente un fuel destilado medio, es decir un fuel obtenido refinando petróleo crudo como la fracción entre la fracción de queroseno y combustible para motores a reacción más ligera y la fracción de fuel pesada. Por lo general, tales fueles destilados hierven por encima de los 100°C. El fuel puede comprender destilado atmosférico o destilado en vacío, o gasóleo craqueado o una mezcla en cualquier proporción de destilados de destilación directa y craqueados térmicamente y/o catalíticamente y/o hidroprocesados.
 20 Los fueles basados en petróleo más comunes son queroseno, combustibles para motores a reacción y preferiblemente fueles para motores diésel.

- El contenido de azufre del fuel puede ser de 2.000 ppm o menos, preferiblemente 500 ppm o menos, más preferiblemente 50 ppm o menos, lo más preferiblemente 10 ppm o menos, en masa sobre la base de la masa del fuel. La técnica describe procedimientos para reducir el contenido de azufre de fueles destilados medios de hidrocarburos, incluyendo tales procedimientos la extracción con disolventes, el tratamiento con ácido sulfúrico y la hidrodesulfuración.
 25

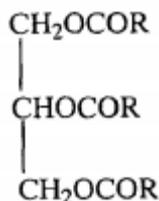
Los fueles preferidos tienen un índice de cetano de al menos 40, preferiblemente de más de 45 y más preferiblemente de más de 50. El fuel puede tener tales índices de cetano antes de la adición de cualquier mejorador de cetano o el índice de cetano del combustible puede aumentarse mediante la adición de un mejorador de cetano.

- 30 Ventajosamente, los fueles son aquellos que tienen propiedades de baja solvencia causadas por concentraciones aromáticas bajas (por ejemplo de menos de un 30, menos de un 20, menos de un 15, menos de un 10 o menos de un 5 por ciento en masa) y/o aquellos que se requieren para operar a bajas temperaturas tales como -5, -10, -15 o -20°C o menos.

- Entre otros ejemplos de fueles se incluyen combustibles para motores a reacción; combustibles Fischer-Tropsch; biocombustibles tales como combustibles obtenidos de materia vegetal, tal como el éster metílico de colza; y emulsiones o soluciones diésel/alcohol o diésel/agua. Los combustibles Fischer-Tropsch, también conocidos como combustibles FT, incluyen los descritos como combustibles gas-a-líquido y combustibles de conversión de carbón. Para obtener tales combustibles se genera en primer lugar gas sintético (CO + H₂) y a continuación se convierte éste en parafinas normales mediante un proceso de Fischer-Tropsch. Después pueden modificarse las parafinas normales mediante procesos tales como un craqueo catalítico/conversión catalítica o isomerización, hidrocrqueo e hidroisomerización para producir diversos hidrocarburos tales como isoparafinas, cicloparafinas y compuestos aromáticos. El combustible FT resultante puede utilizarse como tal o en combinación con otros componentes de combustibles y tipos de combustibles tales como los mencionados en esta especificación. También son adecuados los combustibles emulsionados con agua y alcoholes que contienen tensioactivos adecuados, y fuel residual utilizado en motores diésel para uso marítimo. Los documentos WO-A- 0104239, WO-A-0015740, WO-A-0151593, WO-A-9734969 y WO-155282 describen ejemplos de emulsiones diésel/agua. Los documentos WO-A-0031216,
 35
 40
 45

WO-A-9817745 y WO-A- 024 8294 describen ejemplos de emulsiones/mezclas de diésel-etanol.

Los fueles de base vegetal preferidos son triglicéridos de ácidos monocarboxílicos, y éstos tienen típicamente la fórmula general mostrada a continuación



5 donde R es un radical alifático de 10-25 átomos de carbono que puede ser saturado o insaturado.

Por lo general, tales combustibles líquidos contienen glicéridos de varios ácidos, variando el número y el tipo con la fuente vegetal del combustible líquido. Entre los fueles adecuados se incluyen también mezclas de un 1-100 % en peso de aceites vegetales o ésteres metílicos de ácido graso con fueles para motores diésel basados en petróleo.

10 Como ejemplos de combustible derivado de aceites y ésteres metílicos pueden mencionarse *tall oil* (aceite de resina), aceite de colza, aceite de cilantro, aceite de soja, aceite de algodón, aceite de girasol, aceite de ricino, aceite de oliva, aceite de cacahuete, aceite de maíz, aceite de almendra, aceite de palmiste, aceite de coco, aceite de semilla de mostaza, sebo de bovino y aceites de pescado. El aceite de colza, que es una mezcla de ácidos grasos esterificados con glicerol, se prefiere porque está disponible en grandes cantidades y puede obtenerse fácilmente prensándolo a partir de semillas de colza.

15 Otros ejemplos preferidos de fueles con base vegetal son ésteres alquílicos, tales como ésteres metílicos, de ácidos grasos de los aceites vegetales o animales. Tales ésteres pueden producirse mediante transesterificación.

20 Como ésteres alquílicos inferiores de ácidos grasos pueden considerarse los siguientes, por ejemplo en forma de mezclas comerciales que contengan, por ejemplo: los ésteres etílicos, propílicos, butílicos y especialmente metílicos de ácidos grasos con 12 a 22 átomos de carbono, por ejemplo, mezclas de ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido palmitoleico, ácido esteárico, ácido oleico, ácido elaidico, ácido petroselínico, ácido ricinoleico, ácido eleosteárico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido eicosanoico, ácido gadoleico, ácido docosanoico o ácido erúxico, y ácido de colofonia e isómeros que tengan un índice de yodo desde 50 hasta 180, especialmente desde 90 hasta 180. Las mezclas con propiedades particularmente ventajosas son aquellas que contienen principalmente, es decir en al menos un 50 % en peso, ésteres metílicos de ácidos grasos con 16 a 22 átomos de carbono y 1, 2 o 3 enlaces dobles. Los ésteres alquílicos inferiores de ácidos grasos preferidos son los ésteres metílicos de ácido oleico, ácido linoleico, ácido linolénico y ácido erúxico.

30 Las mezclas comerciales del tipo expuesto se obtienen por ejemplo mediante una escisión y esterificación de grasas y aceites naturales por medio de su transesterificación con alcoholes alifáticos inferiores. Para la producción de ésteres alquílicos inferiores de ácidos grasos es ventajoso comenzar a partir de grasas y aceites con un índice de yodo alto, tales como, por ejemplo, aceite de girasol, aceite de colza, aceite de cilantro, aceite de ricino, aceite de soja, aceite de algodón, aceite de cacahuete o sebo de bovino. Se prefieren los ésteres alquílicos inferiores de ácidos grasos basados en una nueva variedad de aceite de colza, cuyo componente de ácido graso se obtiene en más de un 80 % en peso a partir de ácidos grasos insaturados con 18 átomos de carbono.

Como fuel con base vegetal se prefiere en la mayor medida el éster metílico de colza.

35 Cuando el combustible comprenda los biocombustibles definidos anteriormente (bien solos, bien en combinación con otros combustibles de otras fuentes, tales como combustibles basados en petróleo), se ha descubierto que pueden ser necesarias mayores proporciones del compuesto estabilizador para conferir una estabilidad eficaz contra la separación de fases. Así pues, en tales realizaciones, la cantidad del compuesto estabilizador debería ser típicamente mayor de 20 ppm en peso (por peso de combustible), más preferiblemente 25 a 200 ppm de compuesto estabilizador. Este efecto es particularmente predominante con ésteres alquílicos inferiores de ácidos grasos, tales como ésteres metílicos de colza y de otros aceites vegetales.

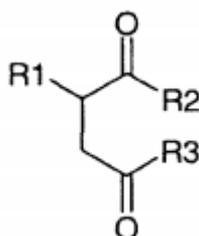
45 Las composiciones de aditivo y/o las composiciones de combustible de la invención pueden comprender adicionalmente otro u otros aditivos, o coaditivos, para combustible, como se ha indicado anteriormente. Entre los ejemplos se incluyen otros compuestos mejoradores de la lubricidad; mejoradores del flujo en frío tales como copolímeros de etileno-éster insaturado, polímeros de hidrocarburo, compuestos nitrogenados polares, aromáticos alcoholados, compuestos poliméricos lineales y polímeros tipo peine; detergentes; inhibidores de corrosión (aditivos antioxidantes); agentes desenturbiantes; agentes desemulsionantes; desactivadores de metales; agentes antiespumantes; mejoradores de la combustión tales como los mejoradores de cetano; cosolventes; compatibilizadores de envasado; reodorantes; y aditivos con base metálica tales como los mejoradores de combustión metálicos.

Las composiciones de combustible diésel de la invención pueden contener otros aditivos para combustible bien conocidos por los expertos en la técnica. Entre estos se incluyen tintes, mejoradores de cetano, inhibidores del óxido tales como los anhídridos y ácidos succínicos alcoholados, agentes bacteriostáticos, inhibidores de oxidación, desactivadores de metales, agentes desemulsionantes, lubricantes de cilindros superiores y agentes antihielo y antioxidantes.

Las composiciones estabilizadas de esta invención contendrán preferiblemente uno o más de los diversos aditivos de lubricidad utilizados en la actualidad comúnmente en combustibles con un bajo contenido de azufre, es decir combustibles que tienen menos de un 0,2 % en peso de azufre, preferiblemente menos de un 0,1 % en peso, tal como un 0,005 o un 0,001 % en peso de azufre o menos. Entre tales aditivos de lubricidad se incluyen ésteres de alcoholes monohídricos o de polialcoholes de ácidos carboxílicos C₂-C₅₀ tales como el monooleato de glicerol, ésteres de ácidos polibásicos con alcoholes monohídricos C₁-C₅, ésteres de ácidos carboxílicos dimerizados, productos de reacción de ácidos policarboxílicos y epóxidos tales como el 1,2-epoxietano y el 1,2-epoxipropano y aditivos de lubricidad obtenidos de ácidos grasos tales como ésteres metílicos de ácidos grasos de aceites vegetales, así como amidas de ácidos grasos de monoetanolamina y dietanolamina.

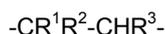
Otros ejemplos son aditivos de lubricidad preparados combinando los susodichos ésteres de ácidos carboxílicos C₂-C₅₀ con un dispersante sin cenizas que comprende un compuesto nitrogenado acilado que tiene un sustituyente de hidrocarbilo de al menos 10 átomos de carbono obtenido haciendo reaccionar un agente de acilación con un compuesto amínico, tal como los productos de reacción de anhídrido poliisobutenil (C₈₀-C₅₀₀) succínico con poliaminas de etileno que tienen de 3 a 7 átomos de nitrógeno amínico.

Otro ejemplo de química de aditivo de lubricidad son compuestos de la fórmula siguiente, descritos en los documentos WO 97/45507 y WO 02/02720:



donde R¹ es un grupo alqueno C₁₀₋₃₂ y R² y R³ son (-OCH₂CH₂)_nOH, (-OCH₂CHCH₃)_nOH o -OCH₂CHOHCH₂OH, en los que n = 1-10.

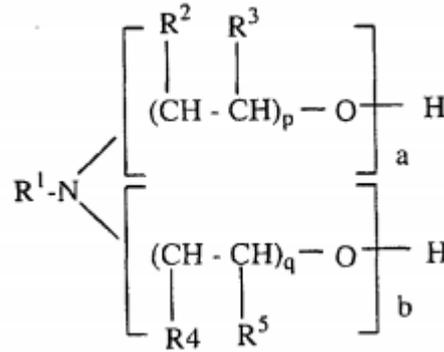
Otros aditivos de lubricidad son combinaciones de los susodichos ésteres con copolímeros de etileno-ésteres insaturados que tienen, además de unidades obtenidas del etileno, unidades de la fórmula



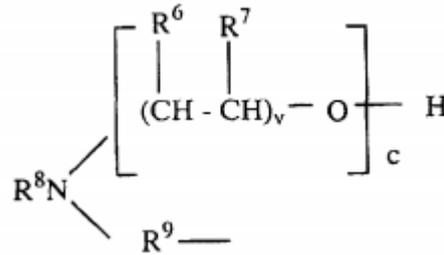
en donde R¹ representa hidrógeno o metilo; R² representa COOR⁴, en donde R⁴ representa un grupo alquilo que tiene desde 1 hasta 9 átomos de carbono, que es de cadena lineal o, si contiene 2 o más átomos de carbono, ramificada, o R² representa OOCR⁵, en donde R⁵ representa R⁴ o H; y R³ representa H o COOR⁴. Como ejemplos pueden mencionarse el etileno vinil acetato y el etileno vinil propionato y otros copolímeros en los que esté presente un 5-40 % del éster vinílico.

Como alternativa a los ésteres descritos anteriormente, o en combinación con los mismos, el aditivo de lubricidad puede comprender uno o más ácidos carboxílicos de los tipos descritos en relación con los aditivos de lubricidad de ésteres. Tales ácidos pueden ser monocarboxílicos o policarboxílicos, saturados o insaturados, de cadena lineal o ramificada, y pueden generalizarse mediante la fórmula R¹(COOH)_x, donde x es 1-4 y R¹ es un hidrocarbilo C₂ a C₅₀. Como ejemplos pueden mencionarse los ácidos cáprico, láurico, mirístico, palmítico, oleico, elaídico, palmitoleico, petroselínico, ricinoleico, linoleico, linolénico y eicosanoico, ácidos grasos de *tall oil* (aceite de resina), ácidos grasos de aceite de ricino deshidratados y ácidos de colofonia e isómeros y mezclas de los mismos. El ácido policarboxílico puede ser un ácido dimérico tal como el formado mediante dimerización de ácidos grasos insaturados tales como el ácido linoleico o el ácido oleico.

Otros aditivos de lubricidad son hidroxiaminas de fórmula



donde R¹ es un radical alqueno que tiene uno o más enlaces dobles o un radical alquilo y que contiene desde 4 hasta 50 átomos de carbono, o un radical de fórmula



5 donde R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ y R⁷ son en cada caso independientemente hidrógeno o un radical alquilo inferior; R⁸ es un radical alqueno con uno o más enlaces dobles o un radical alquilo y que contiene desde 4 hasta 50 átomos de carbono; R⁹ es un radical alqueno que contiene desde 2 hasta 35, por ejemplo desde 2 hasta 6, átomos de carbono; p, q y v son en cada caso un número entero entre 1 y 4; y a, b y c pueden ser en cada caso 0, siempre que al menos uno de a, b o c sea un número entero entre 1 y 75.

Otros aditivos de lubricidad son derivados de éster, de amina y de sal de amina de ácido salicílico y ácidos salicílicos alcoholados.

Los aditivos de la invención pueden utilizarse también en combinación con aditivos de rendimiento para diésel, tales como agentes antiespumantes que contienen silicio tales como copolímeros en bloque de siloxano o mejoradores de cetano tales como el 2-etil hexil nitrato.

Los aditivos de la presente invención pueden utilizarse también en combinación con un líquido de soporte o disolvente orgánico adecuado. Como ejemplos de líquido de soporte pueden mencionarse disolventes orgánicos, incluyendo disolventes de hidrocarburos, por ejemplo fracciones de petróleo tales como nafta, queroseno, diésel y combustible para calefacción; hidrocarburos aromáticos tales como fracciones aromáticas, por ejemplo los vendidos con el nombre comercial "SOLVESSO"; hidrocarburos parafínicos tales como hexano y pentano e isoparafinas, por ejemplo las vendidas con el nombre comercial "ISOPAR"; y disolventes oxigenados, tales como alcoholes. Por supuesto, el líquido de soporte debe seleccionarse teniendo en cuenta su compatibilidad con el aditivo y con el combustible.

La composición estabilizadora puede

1. preferiblemente añadirse a la composición de aditivo para DPF (*diesel particulate filter* = filtro de partículas diésel) antes de añadir la mezcla al combustible,
2. añadirse al combustible por separado antes o después de la adición del aditivo para DPF,
3. añadirse a cualquier composición de aditivo para combustible típica, por ejemplo mejorador de lubricidad, detergente, mejorador del flujo en frío, inhibidor de corrosión, antiestático o mezclas de los mismos, antes de añadir la mezcla al combustible,
4. añadirse al combustible por separado antes o después de la adición de cualquier composición de aditivo para combustible típica.

Las composiciones de aditivo de la invención, con o sin diluyente o disolvente, pueden incorporarse a fueloil a granel mediante procedimientos tales como los conocidos en la técnica. Si se requieren coaditivos, éstos pueden

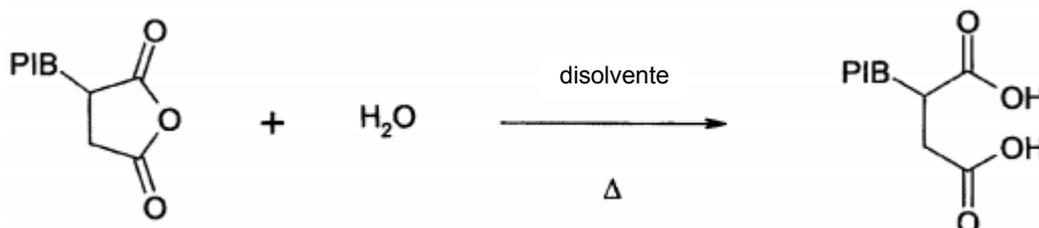
incorporarse al fueloil a granel al mismo tiempo que los aditivos de la invención o en un momento diferente.

La invención se ilustra adicionalmente mediante los ejemplos siguientes.

Ejemplos

Síntesis

- 5 Ejemplo 1: Preparación de ácido PIB_{1.000} (poliisobutenilo Mn 1.000) succínico (Invención) [Estabilizador A]



Se calentaron PIB_{1.000}SA (anhídrido PIB_{1.000} succínico) (10 g, 9,5 mmoles), tolueno (50 ml) y agua desionizada (15 ml, exceso) agitando bajo reflujo (~85°C) durante 6 horas.

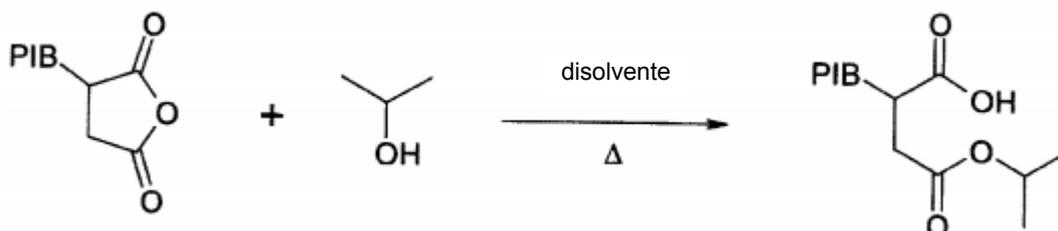
- 10 Tras el enfriamiento se separó la fase orgánica y se secó ésta sobre MgSO₄ anhidro. Tras una filtración se eliminó el disolvente en el vacío a baja temperatura, obteniéndose un producto que se utilizó directamente.

Infrarrojos: ν_{CO} 1714 (ácido libre) cm^{-1}

%C, H, N: C, 80,8; H, 12,5; N, <0,1 %

TAV = 1,96 Meq/g; TAN = 110 mg KOH/g

- Ejemplo 2: Preparación de éster monoisopropílico de ácido PIB_{1.000} succínico (Comparativo) [Estabilizador B]



- 15 Se calentaron PIB_{1.000}SA (10 g, 9,5 mmoles), tolueno (50 ml) e isopropanol (50 ml, exceso) agitando bajo reflujo (~85°C) durante 6 horas.

Tras el enfriamiento se eliminó la mezcla disolvente en el vacío a baja temperatura, obteniéndose un producto parcialmente esterificado que se utilizó directamente.

- 20 Infrarrojos: ν_{CO} 1713 (ácido libre); 1734 (éster) cm^{-1}

%C, H, N: C, 81,0; H, 12,5; N, 0,2 %

TAV = 1,37 Meq/g; TAN = 76 mg KOH/g

- Ejemplo 3: Preparación de ácido PIB₄₅₀ (poliisobutenilo Mn 450) succínico (Invención) [Estabilizador C]

- 25 Se calentaron PIB₄₅₀SA (50 g), Isopar L, un disolvente parafínico, (150 ml) y agua (4 ml, exceso) agitando bajo reflujo (~120°C) durante 12 horas.

Tras el enfriamiento se separó la fase orgánica y se secó ésta sobre MgSO₄ anhidro. Tras una filtración se eliminó la mezcla disolvente en el vacío a baja temperatura, obteniéndose un producto que se utilizó directamente.

A continuación se indican las características de los combustibles ensayados:

Combustibles diésel utilizados en los ejemplos

- 30 Combustible diésel A: Bajo contenido de azufre alemán

ES 2 670 344 T3

CFPP (°C)	-10
Punto de enturbiamiento (°C)	-9
Densidad @15 grad. C (kg/l)	0,827
Azufre	<10 ppm
D86 destilación (°C)	
PEI	179
10 %	198
50 %	248
95 %	340
PEF	353

Combustible diésel B: Bajo contenido de azufre alemán

CFPP (°C)	-9
Punto de enturbiamiento (°C)	-8
Densidad @15 grad. C (kg/l)	0,831
Azufre	<10 ppm
D86 destilación (°C)	
PEI	174
10 %	204
50 %	264
95 %	347
PEF	359

5 Combustible diésel C: 300 ppm de azufre español

KV@40C (cSt)	3.133
Contenido de azufre (ppm)	300
Densidad @15 C kg/litro	833,9
Punto de enturbiamiento (°C)	+1
PEI	183,7
10 % recuperación	224,3
50 % recuperación	281
95 % recuperación	353,5
PEF	368,9

Combustible diésel D: Clase 1 sueca

Ensayo	Resultado	Unidades
Punto de enturbiamiento (auto)	-40	°C
CFPP	-40	°C
kV @ 40°C (auto)	1,574	cSt
Densidad @ 15°C	817,6	kg/m ³
Azufre	9	mg/kg
Destilación D86		
PEI	190,9	°C
10 %	208,8	°C
50 %	233,3	°C
90 %	278,8	°C
PEF	290,1	°C

Combustible diésel E: Combustible diésel Shell clase 1

Combustible diésel F: Otro combustible diésel clase 1

5 Ejemplos de estabilidad

Ejemplo 4: Investigación de la estabilidad de un sistema de DPF de cerio coloidal en combustibles diésel con bajo contenido de azufre (<10 ppm) alemanes A y B a 80°C

Las Tablas 1 y 2 detallan los resultados de estabilidad para el aditivo para DPF basado en cerio coloidal Eolys[®], un aditivo para combustible líquido que contiene cerio, comercializado por “Rhodia Electronics and Catalysis”, una filial del Grupo Rhodia, en combustibles diésel con bajo contenido de azufre en presencia de diversas químicas de aditivo mejorador de lubricidad y en presencia de niveles de porcentaje de biodiésel (éster metílico de aceite de colza-RME, por sus siglas en inglés) respectivamente. El ensayo de estabilidad implicó la adición por separado del o de los aditivos al combustible respectivo empleando prácticas de mezcla de laboratorio normales y, después, la observación visual de la composición de combustible mezclada en cuanto a la separación de fases y el aspecto general durante un almacenamiento a 80°C.

Los resultados demuestran que el coloide basado en cerio es fundamentalmente inestable en combustible diésel con bajo contenido de azufre y se observan señales de una gran separación de fases de precipitados insolubles en el plazo de 1 día durante el almacenamiento a 80°C, incluso en ausencia del aditivo de lubricidad o del biodiésel.

Los resultados muestran también que es poco probable que el RME y los diversos aditivos mejoradores de la lubricidad mejoren la estabilidad del compuesto catalizador metálico hasta los niveles requeridos para asegurar un funcionamiento seguro sobre el terreno.

Tabla 1. Estabilidad de aditivo para DPF de cerio coloidal en combustible diésel con bajo contenido de azufre alemán A en presencia de tipos representativos de química de mejorador de lubricidad

Combust.	Eloys® (ppm Ce)	Mejorador de lubricidad química I (ppm)	Mejorador de lubricidad química II (ppm)	Mejorador de lubricidad química III (ppm)	Mejorador de lubricidad química IV (ppm)	RME (%)	día 1	día 2	día 4 (final)
Comb. A	25						sep. de fases	sep. de fases	sep. de fases
Comb. A	25	200					sep. de fases	sep. de fases	sep. de fases
Comb. A	25	400					sep. de fases	sep. de fases	sep. de fases
Comb. A	25		200				sep. de fases	sep. de fases	sep. de fases
Comb. A	25		400				sep. de fases	sep. de fases	sep. de fases
Comb. A	25			200			sep. de fases	sep. de fases	sep. de fases
Comb. A	25			400			sep. de fases	sep. de fases	sep. de fases
Comb. A	25				200		sep. de fases	sep. de fases	sep. de fases
Comb. A	25				400		sep. de fases	sep. de fases	sep. de fases
Comb. A	25						5%	5%	5%
Comb. A	25						turbio	30%	30%

RME = éster metílico de colza (biodiésel)

Tabla 2. Estabilidad de aditivo para DPF de cerio coloidal en combustible diésel con bajo contenido de azufre alemán B en presencia de tipos representativos de química de mejorador de lubricidad

Combust.	Eolys® (ppm Ce)	Mejorador de lubricidad química I (ppm)	Mejorador de lubricidad química II (ppm)	Mejorador de lubricidad química III (ppm)	Mejorador de lubricidad química IV (ppm)	RME (%)	día 1	día 2	día 4 (final)
Comb. B	25						sep. de fases	sep. de fases	sep. de fases
Comb. B	25	200					sep. de fases	sep. de fases	sep. de fases
Comb. B	25	400					sep. de fases	sep. de fases	sep. de fases
Comb. B	25		200				sep. de fases	sep. de fases	sep. de fases
Comb. B	25		400				sep. de fases	sep. de fases	sep. de fases
Comb. B	25			200			sep. de fases	sep. de fases	sep. de fases
Comb. B	25			400			sep. de fases	sep. de fases	sep. de fases
Comb. B	25				200		sep. de fases	sep. de fases	sep. de fases
Comb. B	25				400		sep. de fases	sep. de fases	sep. de fases
Comb. B	25					5%	sep. de fases	sep. de fases	sep. de fases
Comb. B	25					30%	turbio	sep. de fases	sep. de fases

Ejemplo 5: Investigación de la estabilidad de un aditivo para DPF de cerio coloidal en presencia de aditivos de lubricidad comerciales en combustible diésel C (300 ppm de azufre) y combustible D (clase 1 sueca, <10 ppm de azufre) a 80°C

5 En la Tabla 3 puede observarse que el aditivo para DPF basado en cerio (Eolys[®]) es fundamentalmente inestable con respecto a la precipitación/separación de fases en presencia de diversas químicas de aditivo de lubricidad en estos dos combustibles diésel diferentes. Se siguió el mismo protocolo de ensayo de adición por separado de los aditivos al combustible.

10 La inestabilidad del aditivo de cerio en dos concentraciones (25 ppm y 250 ppm respectivamente) se ve mitigada sólo en presencia de niveles muy altos (200-1.000 ppm) de PIBSA-PAM, un detergente para diésel de poliisobutenil succinimida, que contiene un grupo de cabeza polar de imida por cadena lipófila (es decir que no es un ejemplo según la invención).

Tabla 3. Estabilidad de aditivos para DPF basados en cerio a 80 °C en presencia de algunos aditivos de lubricidad en combustibles diésel C y D

Diésel	Eolys® (ppm Ce)	Mejorador de lubricidad química I (ppm)	Mejorador de lubricidad química II (ppm)	Mejorador de lubricidad química IV (ppm)	PIBSA-PAM (ppm)	1 hora	día 1	día 4	día 5	día 7 (final)
Comb. C	250	200				transp.	turbio	sep. de fases	sep. de fases	sep. de fases
Comb. C	250	200			200	transp.	transp.	transp.	transp.	transp.
Comb. C	250	600			600	transp.	transp.	turbio	turbio	turbio
Comb. C	250	600			800	transp.	transp.	transp.	transp.	ligeram. turbio
Comb. C	250	600			1000	transp.	transp.	transp.	transp.	transp.
Comb. C	25					transp.	transp.	transp.	turbio	sep. de fases
Comb. C	25	200				transp.	turbio	turbio	turbio	sep. de fases
Comb. C	25	200			50	transp.	turbio	turbio	turbio	ligeram. turbio
Comb. C	25	200			200	transp.	transp.	transp.	transp.	transp.
Comb. C	25	200			400	transp.	transp.	transp.	transp.	transp.
Comb. C	25			200		turbio	sep. de fases	sep. de fases	sep. de fases	sep. de fases
Comb. D	25	200				transp.	¿transp./ turbio?	transp.	lig. sep. de fases	sep. de fases
Comb. D	25		200			transp.	transp.	sep. de fases	sep. de fases	sep. de fases
Comb. D	25			200		transp.	¿transp./ turbio?	sep. de fases	sep. de fases	sep. de fases

Ejemplo 6: Estabilidad mejorada de cerio coloidal en presencia de aditivos de lubricidad cuando se utiliza un Estabilizador A de la presente invención (parte I)

5 Los resultados mostrados en la Tabla 4 indican la estabilidad considerablemente mejorada del sistema de DPF coloidal en un almacenamiento estático a 80°C en combustible diésel C en presencia de un mejorador de lubricidad cuando se utilizan niveles bajos de las moléculas estabilizadoras de la presente invención (Estabilizador A del Ejemplo 1).

10 Entre 50-100 ppm del Estabilizador B (Comparativo) son capaces de estabilizar la composición basada en Ce hasta 7 días. El Estabilizador A a 50-100 ppm es capaz de estabilizar una composición similar hasta 12 días, frente a las muestras de control que muestran la aparición de la separación de fases desde la mezcla inicial de la muestra. Tanto A como B son capaces de estabilizar las composiciones en una medida tal que se forman composiciones transparentes, en algunos casos durante periodos prolongados (y en particular con el estabilizador A). En comparación, unos niveles bajos de PIBSA-PAM (10-100 ppm), un detergente para diésel de poliisobutenil succinimida, que contiene un grupo de cabeza polar de imida por cadena lipófila, no proporcionan una estabilización suficiente para formar composiciones transparentes.

15 Además, el rendimiento de estabilidad considerablemente mejorado de la molécula estabilizadora A frente al material de partida sin reaccionar, PIBSA, en una concentración similar, indica la eficacia de la presente invención a la hora de estabilizar el coloide de cerio en presencia del aditivo mejorador de lubricidad I.

Tabla 4. Estabilidad mejorada de aditivos para DPF basados en cerio a 80 °C en presencia de mejorador de lubricidad en combustibles diésel C cuando se utilizan composiciones estabilizadoras

Eolys® (ppm Ce)	Mejorador de lubricidad química I (ppm)	Estabilizador A (ppm)	Estabilizador B (ppm)	PIBSA-PAM (ppm)	PIBSA (ppm)	Día 0	Día 3	Día 4	Día 5	Día 6	Día 7	Día 10	Día 11	Día 12	Día 13	Día 14
25	200					turbio	SF	SF	SF	SF	SF	SF	SF	SF	SF	SF
25	200	10				transp.	transp.	transp.	m l turbied.	l turbiedad	turbio	m turbio	m turbio	m turbio	l SF	l SF
25	200	50				transp.	transp.	transp.	transp.	transp.	transp.	transp.	transp.	transp.	turbio	SF
25	200	100				transp.	transp.	transp.	transp.	transp.	transp.	transp.	transp.	transp.	transp.	SF
25	200		10			turbio	SF	SF	SF	SF	SF	SF	SF	SF	SF	SF
25	200		50			transp.	transp.	transp.	transp.	m l turbied.	turbio	m turbio	SF	SF	SF	SF
25	200		100			transp.	transp.	transp.	transp.	transp.	transp.	SF	SF	SF	SF	SF
25	200			10		m turbio	SF	SF	SF	SF	SF	SF	SF	SF	SF	SF
25	200			50		turbio	m turbio	m turbio	m turbio	m turbio	m turbio	l SF				
25	200			100		l turbiedad	turbio	turbio	turbio	turbio	turbio	m turbio	m turbio	m turbio	m turbio	m turbio
25	200				10	turbio	m turbio	SF	SF	SF	SF	SF	SF	SF	SF	SF
25	200				50	transp.	transp.	transp.	l turbiedad	turbio	l SF	SF	SF	SF	SF	SF
25	200				100	transp.	transp.	transp.	transp.	transp.	transp.	SF	SF	SF	SF	SF

SF = separación de fases, m = muy, l = ligera

Ejemplo 7: Estabilidad mejorada de cerio coloidal en presencia de aditivos de lubricidad comerciales cuando se utilizan estabilizadores de la presente invención (parte II)

La Tabla 5 muestra datos de estabilidad adicionales para el coloide de cerio estabilizado, Eolys[®], en presencia de diversos aditivos de lubricidad.

- 5 Puede verse que 35-50 ppm del estabilizador C (del Ejemplo 3) son capaces de estabilizar Eolys[®] durante hasta 8 días de almacenamiento estático a 80°C en presencia de grandes cantidades (200 ppm) de aditivos de lubricidad I y IV, en comparación con las muestras de control. La misma molécula estabilizadora a 50 ppm es capaz de controlar la estabilidad del coloide de Ce en presencia del mejorador de lubricidad II hasta 5 días.
- 10 Los diversos controles de muestra del coloide de Ce y el mejorador de lubricidad (sin estabilizador presente) presentan formación de turbiedad y/o separación de fases en el plazo de 1 día. Asimismo, el material de partida sin reaccionar, PIBSA, muestra una menor capacidad para estabilizar la composición contra la separación de fases.

Tabla 5. Estabilidad mejorada de aditivos para DPF basados en cerio a 80 °C en presencia de algunos aditivos de lubricidad comerciales cuando se utilizan composiciones estabilizadoras

Comb.	Eolys® (ppm Ce)	Mejorador de lubricidad química I (ppm)	Mejorador de lubricidad química II (ppm)	Mejorador de lubricidad química IV (ppm)	Estabilizador C (ppm)	PIBSA (ppm)	Día 0	Día 1	Día 2	Día 3	Día 4	Día 5	Día 6	Día 7	Día 8
Comb. C	25						transp.	SF	-	-	SF	SF	SF	SF	SF
Comb. C	25	200					m l turbied.	turbio	-	-	SF	SF	SF	SF	SF
Comb. C	25	200			10		transp.	transp.	-	-	m turbio	I SF	I SF	SF	SF
Comb. C	25	200			20		transp.	transp.	-	-	transp.	transp.	turbio	SF	SF
Comb. C	25	200			35		transp.	transp.	-	-	transp.	transp.	transp.	transp.	transp.
Comb. C	25	200			50		transp.	transp.	-	-	transp.	transp.	transp.	transp.	transp.
Comb. C	25	200				10	m l turbied.	turbio	-	-	SF	SF	SF	SF	SF
Comb. C	25	200				20	transp.	m l turbied.	-	-	SF	SF	SF	SF	SF
Comb. C	25	200				35	transp.	transp.	-	-	transp.	transp.	m turbio	SF	SF
Comb. C	25	200				50	transp.	transp.	-	-	transp.	transp.	turbio	SF	SF
Comb. C	25		200				m turbio	SF	-	-	SF	SF	SF	SF	SF
Comb. C	25		200		10		I turbie- dad	turbio	-	-	SF	SF	SF	SF	SF
Comb. C	25		200		20		m l turbied.	m l turbied.	-	-	SF	SF	SF	SF	SF
Comb. C	25		200		35		transp.	transp.	-	-	m turbio	SF	SF	SF	SF

Tabla 5. Continuación

Comb.	Eolys® (ppm Ce)	Mejorador de lubricidad química I (ppm)	Mejorador de lubricidad química II (ppm)	Mejorador de lubricidad química IV (ppm)	Estabilizador C (ppm)	PIBSA (ppm)	Día 0	Día 1	Día 2	Día 3	Día 4	Día 5	Día 6	Día 7	Día 8
Comb. C	25		200		50		transp.	transp.	-	-	transp.	transp.	turbio	SF	SF
Comb. C	25		200			10	m turbio	SF	-	-	SF	SF	SF	SF	SF
Comb. C	25		200			20	m turbio	SF	-	-	SF	SF	SF	SF	SF
Comb. C	25		200			35	turbio	SF	-	-	SF	SF	SF	SF	SF
Comb. C	25		200			50	turbio	I SF	-	-	SF	SF	SF	SF	SF
Comb. C	25			200			transp.	SF	-	-	SF	SF	SF	SF	SF
Comb. C	25			200			transp.	transp.	-	-	SF	SF	SF	SF	SF
Comb. C	25			200			transp.	transp.	-	-	transp.	transp.	turbio	SF	SF
Comb. C	25			200			transp.	transp.	-	-	transp.	transp.	transp.	transp.	transp.
Comb. C	25			200			transp.	transp.	-	-	transp.	transp.	transp.	transp.	transp.
Comb. C	25			200			transp.	transp.	-	-	SF	SF	SF	SF	SF
Comb. C	25			200			transp.	transp.	-	-	SF	SF	SF	SF	SF
Comb. C	25			200			transp.	transp.	-	-	transp.	transp.	SF	SF	SF

Ejemplo 8: Estabilidad mejorada de aditivos para DPF de óxido de metal coloidal en combustible D cuando se utilizan estabilizadores de la presente invención (parte III)

5 Los resultados mostrados en la Tabla 6 indican el efecto estabilizador del Estabilizador A del Ejemplo 1 en un aditivo coloidal mixto de óxido de cerio y óxidos de hierro, "Eolys® 176", en composiciones de combustible que comprenden combustible diésel D obtenido del petróleo y el biocombustible éster metílico de ácido graso ("FAME", por sus siglas en inglés). En la Tabla 6, las proporciones de tratamiento mostradas para el aditivo de CeFe son ppm (peso) del metal total en el combustible.

Tabla 6

Mezcla de combustible	Aditivos	Estabilidad (días)
FAME al 5 % en composición de combustible D	10 ppm CeFe	1
	10 ppm CeFe + 10 ppm estabilizador A	1
	10 ppm CeFe + 25 ppm estabilizador A	2
	10 ppm CeFe + 50 ppm estabilizador A	4
	10 ppm CeFe + 75 ppm estabilizador A	5
	10 ppm CeFe + 100 ppm estabilizador A	5
	10 ppm CeFe + 200 ppm ML-V	1
	10 ppm CeFe + 200 ppm ML-VI	1
FAME al 2 % en composición de combustible D	10 ppm CeFe	1
	10 ppm CeFe + 10 ppm estabilizador A	1
	10 ppm CeFe + 25 ppm estabilizador A	2
	10 ppm CeFe + 50 ppm estabilizador A	5
	10 ppm CeFe + 75 ppm estabilizador A	12
	10 ppm CeFe + 100 ppm estabilizador A	5
	10 ppm CeFe + 200 ppm ML-V	1
	10 ppm CeFe + 200 ppm ML-VI	1

10 Puede observarse que la adición de cantidades moderadas (25-75 ppm) de estabilizador A pueden mejorar notablemente la estabilidad del aditivo metálico coloidal con respecto a la separación de fases en presencia del biocombustible FAME, en comparación con la situación de control sin estabilizador presente.

Además, puede verse que los tipos de química V y VI* del mejorador de lubricidad ("ML") no ofrecen ningún efecto estabilizador en este sistema.

15 Ejemplo 9: Efecto de estabilización mejorado por la adición de estabilizador de la presente invención directamente al concentrado de aditivo catalizador metálico coloidal, antes de la adición al combustible.

20 La Tabla 7 indica la excelente estabilidad que puede lograrse añadiendo Estabilizador A del Ejemplo 1 directamente a una solución madre de Eolys® 176, antes de añadir la mezcla bien a combustible diésel de clase 1 E, bien a una composición de combustible que comprende combustible E y el biocombustible éster metílico de ácido graso ("FAME").

25 El resultado indica la estabilidad notablemente mejorada que puede lograrse añadiendo el resto estabilizador directamente al concentrado de catalizador metálico coloidal antes de añadir las mezclas al combustible. Los resultados pueden compararse también a los obtenidos con la adición del estabilizador y el aditivo coloidal para DPF por separado a una composición de combustible que comprende combustible diésel obtenido del petróleo y el biocombustible éster metílico de ácido graso ("FAME") (Ejemplo 8 anterior). Se cree que la adición previa del estabilizador al concentrado de aditivo metálico provoca la reorganización del complejo metálico coloidal de tal manera que se mejora considerablemente su carácter soluble en aceite o dispersable en aceite, lo que lleva a un

mejor rendimiento cuando se mezcla a continuación con el combustible.

Tabla 7

Mezcla de combustible	Aditivos	Estabilidad (días)	
Combustible diésel de clase I	Mezcla separada al combustible		
	25 ppm Ce	1	
	10 ppm CeFe	2	
	25 ppm Ce + 25 ppm estabilizador A	4	
	25 ppm Ce + 50 ppm estabilizador A	5	
	10 ppm CeFe + 25 ppm estabilizador A	5	
	10 ppm CeFe + 50 ppm estabilizador A	15	
	Premezcla de estabilizador al concentrado		
	25 ppm Ce + 25 ppm estabilizador A	5	
	25 ppm Ce + 50 ppm estabilizador A	15	
	10 ppm CeFe + 25 ppm estabilizador A	10	
	10 ppm CeFe + 50 ppm estabilizador A	15	
	FAME al 2 % en composición de combustible	10 ppm CeFe	1
		Premezcla de estabilizador al concentrado	
10 ppm CeFe + 25 ppm estabilizador A		16	
10 ppm CeFe + 50 ppm estabilizador A		5	
10 ppm CeFe + 75 ppm estabilizador A		5	
10 ppm CeFe + 100 ppm estabilizador A		15	
FAME al 5 % en composición de combustible	10 ppm CeFe	1	
	Premezcla de estabilizador al concentrado		
	10 ppm CeFe + 25 ppm estabilizador A	10	
	10 ppm CeFe + 50 ppm estabilizador A	12	
	10 ppm CeFe + 75 ppm estabilizador A	16	
	10 ppm CeFe + 100 ppm estabilizador A	9	

5 Ejemplo 10: Resultados de ensayo en motor: Efecto de añadir estabilizador de la presente invención a un depósito de combustible de un vehículo Peugeot 307

Las Tablas 8 y 9 siguientes muestran resultados analíticos para Ce y Fe de muestras obtenidas del depósito de combustible de un coche Peugeot 307 que se hace funcionar con (i) el aditivo mixto de cerio y hierro descrito en los dos ejemplos anteriores y (ii) el aditivo de sólo cerio descrito en los ejemplos anteriores, utilizados en combustible F.

Este coche Peugeot estaba equipado (como montaje estándar de fábrica) con un depósito de a bordo separado para

5 el almacenamiento de un concentrado de aditivo para trampas de partículas diésel, introduciéndose este aditivo en el combustible contenido en el depósito del coche bajo el control del sistema de gestión de motor de a bordo, para lograr la regeneración de la trampa de partículas. En estos ensayos, el aditivo cargado de fábrica se sustituyó por combustible de ensayo sin tratar (es decir que no contenía aditivos) para evitar una posterior interferencia en el ensayo, y el depósito de combustible se cargó con combustible de ensayo que ya comprendía el aditivo mixto de cerio y hierro y estabilizador A anteriormente descrito, habiéndose añadido estos aditivos por separado al combustible. La estabilidad de la mezcla de combustible-aditivo en el depósito de combustible del coche se evaluó posteriormente mediante un análisis a intervalos periódicos durante el funcionamiento del vehículo. En cada evaluación, una toma de muestras tanto en la parte superior como en la parte inferior del depósito indicó el grado de separación de fases y/o sedimentación del aditivo metálico con respecto al combustible durante el funcionamiento normal del vehículo.

10 En cada tabla, el combustible de ensayo contenía 25 ppm (peso) de estabilizador A y adicionalmente contenía un nivel constante de aditivo de lubricidad ML-I.

Tabla 8-aditivo mixto de cerio y hierro

Muestra de ensayo	Ce (ppm)	Fe (ppm)
Muestra inicial	0,1	0,5
Una hora en ensayo, parte superior de depósito	6,1	2,7
Una hora en ensayo, parte inferior de depósito	6	2,7
Hacia la mitad del ensayo, parte superior de depósito	6,1	2,8
Hacia la mitad del ensayo, parte inferior de depósito	5,8	2,7
Final del ensayo + 1 hora	5,2	2,4
Después de evacuar el combustible	5,3	2,5

15 Los resultados de la Tabla 8 demuestran el mantenimiento de niveles equivalentes de metales en todo el depósito de combustible durante el ensayo, lo que concuerda con una estabilización eficaz del aditivo metálico dentro del combustible.

Tabla 9-aditivo de sólo cerio

Muestra de ensayo	Ce (ppm) con estabilizador A
Muestra inicial	21
Una hora en ensayo, parte superior de depósito	22
Una hora en ensayo, parte inferior de depósito	22
Hacia la mitad del ensayo, parte superior de depósito	21
Hacia la mitad del ensayo, parte inferior de depósito	21
Final del ensayo + 1 hora	16
Después de evacuar el combustible	22
Muestra de ensayo	Ce (ppm) sin estabilizador A

ES 2 670 344 T3

Muestra inicial	0,5
Una hora en ensayo, parte superior de depósito	0,5
Una hora en ensayo, parte inferior de depósito	0,5
Hacia la mitad del ensayo, parte superior de depósito	0,5
Hacia la mitad del ensayo, parte inferior de depósito	0,5
Final del ensayo + 1 hora	0,5
Después de evacuar el combustible	0,5

En la Tabla 9, la presencia del estabilizador A lleva de nuevo a un mantenimiento de la distribución del metal dentro del depósito, a diferencia del experimento de control que carecía de estabilizador A.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de combustible diésel que comprende un combustible diésel, un compuesto catalizador metálico solubilizado o dispersado de forma coloidal para la regeneración de trampas de partículas diésel y 10 a 1.000 ppm de un compuesto orgánico soluble en aceite o dispersable en aceite que tiene una cadena de hidrocarbilo lipófila que tiene unidos a la misma directamente al menos dos grupos funcionales de cabeza polar contiguos, en donde el compuesto catalizador metálico consiste en óxido de hierro o cerio o mezclas de los mismos y en donde el compuesto orgánico está representado por la fórmula generalizada A-C-B, donde C representa una cadena de hidrocarbilo con un Mn (peso molecular promedio en número) de 200-4.000 y A y B representan al menos dos residuos de carboxilato contiguos unidos directamente a un extremo de la cadena de C lipófila, que son bien grupos de fórmula -COOH, bien ionizados como $-(COO^-)_nM^{n+}$, donde M es un catión metálico de carga positiva sencilla o doble (es decir, siendo $n = 1$ o 2) o un catión de amonio cuaternario.
2. La composición según la reivindicación 1, en donde la cadena de hidrocarbilo es un grupo poliisobutenilo con un Mn de 200-4.000.
3. La composición según la reivindicación 2, en donde el compuesto orgánico es ácido poliisobutenil succínico, teniendo el grupo poliisobutenilo un Mn de 1.000 o 450.
4. La composición según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que además comprende un aditivo de lubricidad.
5. La composición según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que además comprende un aditivo de flujo en frío.
6. La composición según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que además comprende un aditivo detergente para diésel.
7. La composición según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el combustible diésel contiene 2.000 ppm o menos de azufre.
8. Una composición de concentrado de aditivo para combustible diésel que comprende un fluido de soporte, el compuesto catalizador metálico solubilizado o dispersado de forma coloidal definido en la reivindicación 1, y un 3 a un 75 % en peso de un aditivo estabilizador que comprende el compuesto orgánico soluble en aceite o dispersable en aceite definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3.
9. El uso, en una composición de combustible diésel que comprende un combustible diésel y el compuesto catalizador metálico solubilizado o dispersado de forma coloidal definido en la reivindicación 1, del compuesto orgánico soluble en aceite o dispersable en aceite definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, para reducir la tendencia del combustible diésel y del compuesto catalizador metálico solubilizado o dispersado de forma coloidal a formar con el tiempo fases separadas dentro de la composición de combustible diésel.
10. El uso del compuesto orgánico soluble en aceite o dispersable en aceite definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 en un concentrado de aditivo que comprende el compuesto catalizador metálico definido en la reivindicación 1 para mejorar la solubilidad o dispersabilidad coloidal del compuesto catalizador metálico en combustible diésel.
11. Un proceso para mejorar la solubilidad o dispersabilidad en aceite del compuesto catalizador metálico definido en la reivindicación 1, que comprende además la adición del compuesto orgánico soluble en aceite o dispersable en aceite definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3:
- (a) bien a una composición de combustible diésel que comprende un combustible diésel y el compuesto catalizador metálico,
- (b) bien, preferiblemente, a un concentrado de aditivo que contiene el compuesto catalizador metálico,
- (c) bien a ambos.