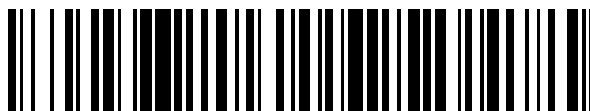


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 674 254**

51 Int. Cl.:

C10L 1/10 (2006.01)
C10L 10/06 (2006.01)
C10L 10/00 (2006.01)
C10L 1/198 (2006.01)
C10L 1/188 (2006.01)
C10L 1/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.03.2008 PCT/EP2008/001824**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.10.2008 WO08116550**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.03.2008 E 08716339 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.06.2018 EP 2129750**

54 Título: **Método de suministrar hierro a la trampa de partículas de un escape de motor diésel**

30 Prioridad:

28.03.2007 GB 0705920

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

28.06.2018

73 Titular/es:

**INFINEUM INTERNATIONAL LTD (100.0%)
PO BOX 1 MILTON HILL
OXFORD OX13 6BB, GB**

72 Inventor/es:

THOMPSON, RUSSELL, MARTIN

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 674 254 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

Método de suministrar hierro a la trampa de partículas de un escape de motor diésel

La presente invención se refiere a un método para suministrar hierro, via el combustible, a la trampa de partículas de un escape de motor diésel en una forma apropiada para promover la regeneración de la trampa.

5 En particular, el método implica la adición al combustible de un coloide de óxido de hierro, como se define aquí a continuación. La combustión de este coloide produce compuestos que contienen hierro, especialmente óxidos de hierro, que se recogen en asociación con la materia en partículas carbonosas en la trampa de partículas. Estos compuestos de hierro promueven la combustión de este material carbonoso, periódica o continuamente, que conduce en cualquier caso a una reducción de la cantidad de partículas retenidas dentro de la trampa y que
10 mantiene la trampa funcional durante periodos prolongados.

Comparado con los materiales de la técnica anterior, el coloide en particular muestra un menor nivel de formación de depósito asociado en los inyectores de combustible que los aditivos de hierro de la técnica anterior. El método es de este modo particularmente apropiado para motores modernos que muestran susceptibilidad incrementada a depósitos en el inyector de combustible, especialmente en presencia en el combustible de sales metálicas, que parecen acentuar el problema de ensuciamiento del inyector. El coloide también muestra un equilibrio de propiedades que proporciona excelente idoneidad para uso como aditivo en combustibles, y especialmente en dispositivos de dosificación a bordo de motores diésel.
15

Los combustibles carbonosos, de origen mineral (por ejemplo, petróleo) o biológico (por ejemplo, animal y/o vegetal), son una fuente ubicua de energía. En particular, la mayor parte del mundo depende de los combustibles carbonosos líquidos para mover vehículos, y para generación de energía y calefacción industrial y doméstica. La liberación eficiente de la energía contenida en tales combustibles depende de su combustión efectiva. Incluso en dispositivos de combustión de diseño moderno, el procedimiento químico de combustión típicamente no se realiza completamente, con el efecto de que una proporción de material carbonoso se emite no como dióxido de carbono, sino como una o más especies menos oxidadas. En particular, las emisiones de partículas que comprenden materia sólida rica en carbono son un subproducto bien conocido de la combustión incompleta. La liberación de incluso pequeñas cantidades de tales emisiones está bajo creciente escrutinio medioambiental.
20
25

El motor diésel ha mostrado ser una elección popular para mover muchos dispositivos, que incluyen entre otros formas de transporte tales como vehículos de carretera, trenes y embarcaciones marinas. El énfasis cada vez mayor en la eficiencia de los motores ha impuesto estándares de emisiones cada vez más exigentes en dispositivos de transporte movidos por diésel, especialmente vehículos de carretera. Hoy en día, el ingeniero debe típicamente utilizar una gama de estrategias de control de emisiones para cumplir la moderna legislación y los objetivos sociales de emisión.
30

Una estrategia establecida para el control de las emisiones de partículas de los motores diésel es el uso de una trampa de partículas (también conocida como filtro de partículas) dentro del sistema de escape del motor. Típicamente, la trampa comprende un elemento de filtro, con un tamaño de poro seleccionado para permitir generalmente el flujo continuo de los gases de escape, pero retener las partículas pequeñas de material quemado incompletamente que constituye el elemento "partículas" de las emisiones del diésel. De esta manera, la eficiencia natural del moderno motor diésel se ve aumentada por un proceso de filtración del escape que atrapa una proporción sustancial de la pequeña cantidad de partículas que aún produce el motor. Los gases que salen del sistema de escape (las "emisiones del tubo de escape") están, de este modo, sustancialmente libres de partículas, lo que permite al ingeniero alcanzar objetivos de emisión de partículas muy bajos.
35
40

La acción de la trampa de partículas al filtrar el material de partículas con el tiempo conduce a la obstrucción del elemento de filtro. Si se deja desatendido, el flujo gaseoso a través del filtro se ve obstaculizado hasta tal punto que se acumula una contrapresión significativa en el sistema de escape, que afecta al funcionamiento del motor. Además, se inhibe la filtración efectiva de más partículas. Por estas razones, el elemento de filtro se debe limpiar a su vez de partículas recogidas para preservar una función eficiente. Este procedimiento de limpieza se conoce típicamente en la técnica como 'regeneración'.
45

La regeneración del filtro se consigue efectivamente por medio de un proceso de combustión. Se han desarrollado varios enfoques alternativos.

50 Los llamados sistemas "activos" se basan en la aplicación periódica de energía externa (tal como calor) para elevar la temperatura de las partículas recogidas hasta el punto en el que ocurrirá su ignición espontánea en la trampa. Los motores diésel funcionan con pobre estequiometría aire:combustible, y el gas de escape contiene cantidades significativas de oxígeno (remanente de la carga de admisión de aire) que está disponible para quemar las partículas encendidas in situ. En tales sistemas, la trampa es, por lo tanto, periódicamente una segunda cámara de combustión, en la que las partículas se queman adicionalmente a productos gaseosos antes de abandonar el tubo de escape.
55

En contraste, los sistemas "pasivos" no dependen de la energía externa, sino que promueven la combustión in situ

de las partículas recogidas de otras maneras. De estos sistemas, el uso de aditivos de combustible catalíticos se ha aceptado como un modo práctico de promover la regeneración de trampas de partículas. Los aditivos basados en metales que tienen la propiedad catalítica de promover la ignición de las partículas a temperaturas del gas más bajas se han usado comercialmente para este propósito. La ignición espontánea de las partículas normalmente solo ocurre a temperaturas de alrededor de 600°C. Tales temperaturas típicamente solo se alcanzan (sin ayuda) por los gases de escape durante un funcionamiento prolongado a alta velocidad y alta carga del motor. La presencia de un aditivo catalítico reduce la temperatura de ignición espontánea significativamente, promoviendo la ignición en un intervalo más amplio de temperaturas típicas de los gases de escape. En consecuencia, la regeneración se efectúa en límites más amplios de funcionamiento del motor, sin la necesidad de fuentes de energía externas. Dependiendo del grado de promoción de la ignición, la ignición y la combustión de las partículas atrapadas pueden ocurrir de un modo cíclico (estocástico) o continuamente.

Se han usado o propuesto para uso varios metales en aditivos de regeneración de trampas. De estos metales, el hierro ha demostrado ser particularmente apropiado. Por una parte, el hierro tiene una propiedad catalítica y promueve la regeneración suficientemente como para permitir el funcionamiento de la trampa a largo plazo. Por otra parte, el hierro es medioambientalmente benigno. Durante la combustión, el hierro en los compuestos que contienen hierro se convierte en gran medida en óxidos de hierro, que quedan atrapados en la materia en partículas formada por la combustión incompleta en la cámara de combustión. Cuando esta partícula es atrapada a continuación en el elemento de filtro, el hierro dentro de los óxidos de hierro se coloca idealmente in situ entre el material carbonoso a encender, permitiendo de este modo el efecto de promoción de la ignición. Las emisiones del tubo de escape resultantes liberan finalmente óxido de hierro, una sustancia natural, a la atmósfera.

Sin embargo, el uso práctico de aditivos de regeneración que contienen hierro se ha asociado a problemas que, sin embargo, han limitado el uso de aditivos basados en hierro.

En primer lugar, el aditivo que contiene hierro debe ser suficientemente soluble o dispersable dentro del combustible para llegar realmente a la cámara de combustión. Las redes de distribución de combustible son típicamente complejas e implican el almacenamiento en depósitos intermedios y estaciones de servicio de combustible. El combustible puede permanecer durante días o incluso semanas en tales entornos. Similarmente, a bordo del vehículo u otro dispositivo de transporte, el aditivo debe permanecer uniformemente distribuido en el combustible dentro del depósito de combustible. El aditivo que se pierde del volumen de combustible por precipitación o sedimentación no será capaz de efectuar la regeneración y también puede provocar el bloqueo del filtro en el sistema de combustible.

La tendencia de un aditivo a permanecer bien distribuido dentro del combustible a lo largo del tiempo se denomina de aquí en adelante su "estabilidad". Para aprovechar mejor las propiedades beneficiosas del hierro como aditivo, se requiere un aditivo que contiene hierro que muestre alta estabilidad en el combustible, particularmente en condiciones de almacenamiento típicas en la red de distribución y el depósito de combustible.

En particular, se requiere un aditivo que contiene hierro que muestra una mayor estabilidad en presencia de otros componentes de combustibles que se sabe que provocan que los aditivos de regeneración precipiten o sedimenten en el combustible. Se sabe que ciertos aditivos de lubricidad utilizados en el combustible diésel moderno inducen a los aditivos de regeneración conocidos (basados en varios metales, que incluyen hierro) a precipitar o sedimentar en el combustible.

Mientras que los aditivos de regeneración de trampas se añaden ocasionalmente al combustible a granel en la red de distribución, cada vez más encuentran aplicación en sistemas de dosificación de aditivos 'a bordo'. Estos sistemas comprenden dispositivos que suministran aditivo desde un depósito separado al sistema de combustible a bordo del vehículo (u otro dispositivo), evitando la necesidad de añadir el aditivo al combustible más aguas arriba. De esta manera, se puede optimizar una combinación particular de motor y trampa para uso con un único aditivo definido. De este modo, por ejemplo, algunos vehículos con motor diésel en producción actualmente están equipados con dispositivos de dosificación a bordo, por lo que el aditivo mantenido en forma de concentrado en un depósito de almacenamiento discreto a bordo del vehículo se dosifica, via medios apropiados, en el combustible a bordo del vehículo. Los sistemas de gestión del vehículo controlan el nivel de dosificación y monitorizan el funcionamiento del sistema. El depósito de aditivos contiene suficiente aditivo para permitir el funcionamiento a largo plazo, y se puede rellenar según sea necesario.

Tales sistemas de dosificación a bordo también requieren aditivo que sea estable en el combustible a granel.

Además, sin embargo, el almacenamiento a bordo requiere que el aditivo concentrado posea una viscosidad suficientemente baja para ser compatible con el dispositivo de dosificación a bordo, y para mantener una concentración de aditivo suficiente para permitir el funcionamiento a largo plazo en un volumen relativamente pequeño de concentrado. El espacio a bordo del vehículo moderno (u otro dispositivo de transporte) es un bien escaso, y el depósito de aditivos y el dispositivo de dosificación a bordo deben ser pequeños. Además, la complejidad añade costes y se debe mantener al mínimo. Se deben evitar los dispositivos de mayor presión (necesarios para la dosificación efectiva de líquidos más viscosos).

Estas propiedades físicas deseadas crean demandas contradictorias sobre el concentrado de aditivo, y han demostrado ser difíciles de satisfacer en la práctica. Para obtener una mayor estabilidad, el hierro se ha estabilizado típicamente asociándolo con especies orgánicas de cadena larga. Al hacerlo, se incrementa el peso molecular de la molécula o complejo total, lo que conduce a viscosidades de concentrado más altas y contenido de hierro proporcionalmente más bajo. La reducción de esta viscosidad a niveles manejables también requiere una mayor dilución, lo que conduce a niveles más bajos de concentración de hierro que requieren depósitos de aditivo más grandes.

Para aprovechar las beneficiosas propiedades de regeneración de la trampa de hierro, se requiere un aditivo que contenga hierro que no solo muestre una mayor estabilidad sino que también muestre una menor viscosidad en forma altamente concentrada, satisfaciendo mejor las limitaciones físicas de los sistemas de dosificación a bordo. La presente invención proporciona métodos que implican un coloide particular que se ha encontrado que satisface mejor estas diversas demandas físicas.

En segundo lugar, la introducción de compuestos de hierro en combustible diésel se ha asociado con la formación de depósitos en los inyectores de combustible del motor. Desde hace tiempo se sabe que los inyectores de motores diésel son susceptibles a depósitos carbonosos, que se cree que se forman a partir de los productos de oxidación de los componentes naturales del combustible diésel. Sin embargo, se ha observado que el uso de hierro en forma de sales orgánicas de hierro da problemas adicionales de depósito. El mecanismo de esta formación de depósito no se entiende completamente, pero implica la formación de depósitos sobre las superficies cuidadosamente diseñadas de las partes del inyector. Como resultado, el patrón de pulverización del combustible tras la inyección se altera adversamente, dando como resultado una combustión menos completa, y conduciendo a un rendimiento de emisiones más pobre y a una pérdida medible del rendimiento del motor, en particular del par motor. Además, los motores más avanzados generalmente requieren inyectores más finamente diseñados construidos con tolerancias más finas (para cumplir los estándares de emisiones más estrictos) y parecen más susceptibles al problema.

Dentro de esta memoria descriptiva y reivindicaciones, la expresión "depósitos adversos" se usa para describir los depósitos que se forman en las superficies del inyector de combustible en funcionamiento del motor y dan como resultado una pérdida medible del rendimiento del motor, en particular una pérdida medible del par motor desarrollado por el motor bajo un conjunto constante de condiciones de funcionamiento.

La mayor incidencia de depósitos adversos en los inyectores de combustible modernos, y un método para medir los mismos, se ha puesto a disposición en la bibliografía técnica.

En el documento titulado "Impact of Fuel Additives on Diesel Injector Deposits", publicado en 2004 por la Society of Automotive Engineers ("SAE") con la referencia "2004-01-2935", los autores Graupner y Klaua (Siemens GmbH) y Leedham y Caprotti (Infineum, Reino Unido) señalan los modernos avances en los equipos de inyectores de combustible, impulsados por los controles legislativos cada vez más severos sobre las emisiones. Se dice que las temperaturas y presiones elevadas en las puntas de los inyectores (que están expuestas tanto al combustible entrante como al proceso de combustión) caracterizan dicho equipo, y se considera que estos factores físicos contribuyen a aumentar los problemas de depósito. Además, los autores señalan que la contaminación por trazas metálicas, en particular con zinc, parece contribuir a la formación de mayores niveles de depósitos, y el análisis químico también muestra la presencia de zinc dentro de los depósitos. El documento lleva a cabo ensayos que implican aditivos ácidos de lubricación, usados en los modernos combustibles diésel de bajo contenido de azufre para mejorar sus propiedades lubricantes en sistemas de inyección, como una de las causas de tal contaminación por metales. El documento también afirma que los detergentes usados históricamente en los sistemas de motores diésel están demostrando ser menos efectivos para estos tipos de depósito.

El documento de seguimiento de la SAE de 2005 titulado "Detergency Requirements of Future Diesel Injection Systems", de los mismos autores (pero con Leedham ahora renombrado Breakspear) con la referencia 2005-01-3901, investigó estas incrementadas tendencias de depósito usando un protocolo de ensayo previamente publicado para la industria. El ensayo en sí, publicado en el simposio Technische Akademie Esslingen los días 12 y 13 de enero de 2005 (por los mismos autores, junto con Schik y Rouff de Automobil Prueftechnik Landau GmbH) con el título "Injector Deposit Test For Modern Diesel Engines", consiste básicamente de un ensayo de motor efectuado con un combustible diésel definido durante dos períodos de 8 horas separados por un período de parada. El par motor producido por el motor se monitoriza a lo largo del ensayo, y el perfil del par motor resultante a lo largo del tiempo se usa como un indicador de la acumulación de depósitos adversos en los inyectores de combustible. El documento de la SAE demostró tanto el impacto de la contaminación de zinc en la formación de depósitos adversos como la pérdida resultante de par motor (y el incremento de las emisiones de humo), como también la mayor susceptibilidad de los futuros diseños de inyectores a tales depósitos. Las químicas de detergente existentes se citan de nuevo como menos activas contra tales depósitos.

En sus experimentos de validación, la SAE 2004-01-2935 informó sobre la capacidad de los aditivos de lubricidad ácida para 'recoger' metales de diferentes tipos, como se podrían encontrar en materiales modernos del sistema de combustible. Señaló que el zinc y el plomo en particular eran susceptibles a la recogida, mientras que el hierro (otro sustrato metálico común en los sistemas de combustible) no lo era. Sin embargo, tales ensayos consideraron solo la posibilidad de la recogida de hierro de un sustrato de sistema de combustible, y no pasaron a considerar el efecto

del hierro per se en los sistemas de combustible en los que tal hierro se ha añadido deliberadamente por otras razones relacionadas con el rendimiento.

5 El solicitante ha determinado ahora que la introducción de hierro en el combustible, en forma de aditivos de hierro conocidos hasta ahora en la técnica para la regeneración de trampas, también está asociado con un incremento de depósitos adversos en los inyectores de combustible, como se determina por una pérdida de rendimiento del motor en el ensayo anterior, en particular una reducción del par motor. Se cree que este efecto es análogo al efecto observado con el zinc y da cuenta de los problemas prácticos de ensuciamiento del inyector encontrados con los aditivos de regeneración basados en hierro.

10 Para aprovechar mejor las beneficiosas propiedades de regeneración de la trampa del hierro, se requiere un aditivo que contiene hierro, que también muestra una menor tendencia al ensuciamiento del inyector de combustible. En particular, se requiere un aditivo que no está asociado con un aumento de los depósitos adversos, y que permite que el motor funcione efectivamente sin la necesidad de aditivos detergentes del inyector, y evita cualquier incremento de viscosidad asociado al uso de tales detergentes.

15 Además, al abordar tanto los anteriores problemas de ensuciamiento del inyector como las propiedades físicas contradictorias, también es esencial que el aditivo que contiene hierro resultante permanezca efectivo en su función principal como aditivo de regeneración de trampas.

20 La presente invención proporciona una solución a estos problemas en la forma de un coloide que contiene hierro específico que combina partículas de óxido de hierro con un medio particular de dispersión de las partículas en el fluido portador. El coloide resultante permite la preparación de formas más concentradas a viscosidades manejables, cumpliendo mejor con los requisitos físicos conflictivos del usuario. El coloide también muestra una excelente estabilidad en el combustible, y demuestra una menor asociación con los depósitos adversos que se forman en los inyectores de combustible durante el uso, incluso en ausencia de aditivos detergentes.

25 El documento WO-A-2003/053560 describe dispersiones coloidales orgánicas de partículas de hierro, y su uso como aditivos de combustible para la regeneración de trampas. El documento WO-A-2003/053560 requiere como una característica esencial de su invención que el hierro dentro del coloide sea de naturaleza amorfa. El término amorfo se define por referencia a los patrones de difracción de rayos X, y requiere que el coloide no muestre picos significativos en los mismos. El documento WO-A-2003/053560 generalmente describe ácidos carboxílicos que contienen de 10 a 50 átomos de carbono como un posible agente anfífilo que estabiliza el coloide, pero no describe el medio de dispersión específico de la presente invención. En este documento no se reconoce ni se hace referencia al problema de ensuciamiento del inyector.

30 El documento EP-A-1 512 736 describe combustibles diésel que contienen un compuesto catalítico de metal solubilizado o dispersado coloidalmente que se puede usar para la regeneración de trampas de partículas. El ejemplo 9 demuestra la formación de un coloide reorganizado, en el que el coloide Eolys®176 de la técnica anterior (una dispersión coloidal mixta de cerio y óxido de hierro) se estabiliza mediante la adición del estabilizante A (ácido poliisobutilensuccínico). De hecho, el Eolys®176 también es de naturaleza amorfa (como se muestra mediante estudios de difracción de rayos X en los ejemplos a continuación). El documento EP-A-1 512 736 generalmente no hace referencia al problema de ensuciamiento del inyector y no describe específicamente el coloide de la presente invención. Además, todos los ejemplos de coloides citados en este documento contienen esencialmente cerio.

35 El documento EP-A-1 344 809 describe composiciones de combustible diésel que mejoran el funcionamiento de trampas de partículas que comprenden una combinación de metal (en forma de un aditivo de sal metálica) y un aditivo detergente sin cenizas que contiene nitrógeno soluble en aceite. Se informa de que la combinación de aditivos es un sistema aditivo estable y cooperativamente efectivo para mejorar el funcionamiento de la trampa. El comportamiento de ensuciamiento del inyector no se menciona y el hierro dentro del combustible existe en forma de sal, no de coloide.

40 En un primer aspecto, la invención es un método para suministrar hierro a la trampa de partículas de un escape de motor diésel según la reivindicación 1.

En un segundo aspecto, la invención proporciona un método para regenerar una trampa de partículas instalada en el sistema de escape de un dispositivo impulsado por un motor diésel, que comprende:

- i) el suministro de hierro a la trampa según el método del primer aspecto, y
- 50 ii) hacer funcionar el motor o la trampa de una manera efectiva para provocar o permitir la combustión, por lo menos periódicamente, de por lo menos algunas de las partículas carbonosas recogidas en la trampa.

Las ventajas y características de la invención se describen a continuación en más detalle.

55 En relación con los aspectos primero y segundo de la invención (método), la expresión "suministro de hierro a la trampa de partículas de un escape de motor diésel en una forma apropiada para promover la regeneración de trampas" se debería entender que quiere decir el suministro de hierro en una forma física y química apropiada para

catalizar la ignición de materia en partículas carbonosas emitida por el motor, tal como se mide, por ejemplo, por una reducción de su temperatura de ignición dentro de la trampa, cuando el hierro está presente en asociación.

5 Siguiendo los métodos de esta invención, la adición de coloide basado en hierro en particular da como resultado la liberación desde la cámara de combustión de compuestos que contienen hierro que comprenden partículas de óxido(s) de hierro, que quedan atrapados con la materia en partículas que se recogen en la trampa, y así proporcionar hierro en la forma necesaria. Sin embargo, el proceso de combustión también puede formar sulfato de hierro dependiendo del contenido de azufre del combustible diésel, así como de otros productos de oxidación de hierro. La provisión de tales compuestos adicionales a la trampa, que también suministra hierro en forma de partículas permitiendo así que se asocie con las partículas carbonosas y actúe catalíticamente, se incluye en la expresión anterior.

10 Los aspectos primero y segundo de la invención (método) son particularmente apropiados para motores diésel usados que exhiben pérdida de rendimiento del motor debido a la formación de depósitos del inyector de combustible asociados con la presencia de sales metálicas orgánicas en el combustible. Tales motores son particularmente susceptibles al ensuciamiento del inyector en entornos modernos, en los que el motor está expuesto a aditivos de combustible basados en metales (para regeneración de trampas u otros propósitos) o a metales lixiviados en el combustible desde el sistema de distribución de combustible, por ejemplo, de la acción de materiales ácidos introducidos como aditivos o presentes como contaminantes.

15 Esta susceptibilidad del motor a los depósitos adversos se demuestra particularmente por una sensibilidad hacia niveles pequeños de zinc, como se detalla en la bibliografía citada anteriormente. De este modo, la pérdida de rendimiento del motor debida a la formación de depósitos de inyector de combustible se puede determinar preferentemente midiendo una reducción del par motor del motor cuando el motor funciona con un combustible que contiene una o más sales orgánicas de zinc en una cantidad suficiente para proporcionar por lo menos 1 parte, y preferentemente 3 partes, por millón (en peso, por peso de combustible) de zinc elemental al combustible, preferentemente según el método de ensayo de motores detallado en la publicación de la SAE 2005-01-3901 citada anteriormente, y detallada adicionalmente en el ejemplo adjunto W3, sección a).

20 El método del primer y segundo aspecto de la invención tiene el resultado y la ventaja de suministrar hierro a la trampa en una forma apropiada para promover la regeneración de la trampa, de una manera asociada con un menor incremento de los depósitos adversos en los inyectores de combustible del motor, y preferentemente sin un incremento asociado de depósitos adversos.

30 En relación con todos los aspectos de la invención, es esencial que las partículas dentro del coloide consistan en óxido de hierro. De los ejemplos que siguen, es evidente que incluso un motor generalmente susceptible a depósitos adversos en los inyectores de combustible no pierde significativamente rendimiento cuando funciona con combustible diésel que contiene el coloide de óxido de hierro de la invención a niveles normalmente deseados para promover la regeneración de la trampa. En contraste, tanto un coloide de hierro análogo disperso por diferentes medios, como hierro en forma de su sal orgánica, conducen a una pérdida progresiva de rendimiento del motor cuando están presente a niveles que proporcionan al combustible la misma concentración de hierro elemental – estando determinada esta pérdida de rendimiento por una reducción del par motor del motor cuando el motor funciona con un combustible que contiene tales materiales de hierro, usando un protocolo de ensayo como el explicado anteriormente.

40 El núcleo de óxido de hierro del coloide puede ser cristalino o amorfo, aunque preferentemente es cristalino. En esta memoria descriptiva y en las reivindicaciones, los términos "cristalino" y "amorfo" usados en relación con el núcleo de óxido de hierro tienen significados definidos. El núcleo es cristalino si, bajo difracción de rayos X del coloide, se observan uno o más picos agudos que son atribuibles a la existencia de una estructura cristalina definida o red cristalina dentro de su núcleo. El núcleo es amorfo si no se observan tales picos atribuibles.

45 Un protocolo apropiado para realizar la difracción de rayos X requerida del coloide es, en primer lugar, preparar la muestra para el barrido aplicando el líquido (coloide) relevante directamente sobre un sustrato de bajo fondo de silicio, y permitiendo que la muestra se seque. La muestra forma una película pegajosa viscosa que se puede investigar a continuación. Se pueden recoger datos de rayos X apropiados de 2-70 grados 2-theta en un difractómetro de rayos X de polvo automático Philips PWI 800 usando radiación K-alfa de cobre generada a 40 kV y 55 mA, y un tiempo de recuento de 4 segundos por punto.

50 Las figuras adjuntas ilustran típicos patrones de difracción de rayos X que se originan a partir de coloides de partículas de óxido de hierro cristalino y amorfo, respectivamente, obtenidos aplicando el método anterior. En la Figura 1, un patrón de difracción de rayos X para un ejemplo cristalino, se observa fácilmente la presencia de picos agudos (atribuibles por comparación con los espectros de la biblioteca de estándares a la magnetita, con una pequeña cantidad de goetita). La Figura 3 ilustra el patrón de difracción de rayos X para un coloide de óxido de hierro amorfo, sin picos agudos visibles.

El óxido de hierro en sí mismo puede existir en varias formas dependiendo del estado de oxidación (o mezcla de estados de oxidación) del hierro en el mismo, y de las condiciones a las que ha estado expuesto. En esta memoria

descriptiva y en las reivindicaciones, la expresión "óxido de hierro" se usa genéricamente para referirse tanto a óxidos de hierro verdaderos como también a hidróxidos de hierro y oxihidróxidos de hierro a los que generalmente se hace referencia en la técnica con la expresión "óxido de hierro". En todos los casos, sin embargo, no hay otros metales aparte del hierro en el óxido de hierro, y de este modo el núcleo del coloide consiste en hierro como el único metal, en combinación con oxígeno y/o hidrógeno dependiendo de la(s) forma(s) precisa(s) de óxido de hierro presente(s).

Se prefiere que las partículas de óxido de hierro dentro del coloide consistan esencialmente en forma(s) cristalina(s) de óxido de hierro. Tales formas cristalinas de óxido de hierro incluyen específicamente los óxidos magnetita (Fe_3O_4), hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) y maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) así como otras formas de óxido de hierro (III) tales como el óxido de hierro (II) "wustita FeO ". De estos óxidos verdaderos, se prefieren la magnetita, la hematita y la maghemita, siendo la magnetita la más preferida. La magnetita y la hematita en particular se pueden extraer en forma de mineral en grandes cantidades.

Las formas cristalinas de hidróxidos de hierro y oxihidróxidos de hierro incluyen específicamente goetita ($\alpha\text{-FeOOH}$) y lepidocrocita ($\gamma\text{-FeOOH}$), así como las formas $\delta\text{-FeOOH}$ (sintética) y $\delta'\text{-FeOOH}$ (mineral), ferrihidrita $\text{Fe}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, bernalita $\text{Fe}(\text{OH})_3$ y $\text{Fe}(\text{OH})_2$. La goetita en particular es una forma termodinámicamente estable y está disponible en rocas y depósitos de ocre. La lepidocrocita aparece en rocas y suelos, y la ferrihidrita está muy extendida en entornos naturales superficiales. De los hidróxidos de hierro y oxihidróxidos de hierro, las formas de goetita y lepidocrocita son las más preferidas.

Preferentemente, desde un punto de vista del rendimiento, el núcleo de óxido de hierro cristalino del coloide consiste esencialmente en la forma cristalina magnetita, que también incorpora opcionalmente cantidades menores de una o más de las formas de hematita, maghemita, goetita o lepidocrocita. Un núcleo que consiste en magnetita es la forma más preferida de óxido de hierro cristalino para uso en la presente invención, opcionalmente en combinación con goetita.

El núcleo de óxido de hierro (cristalino o amorfo) se dispersa dentro de un fluido portador mediante un medio de dispersión que es uno o más ácidos carboxílicos, en el que por lo menos uno de los ácidos es un ácido dicarboxílico sustituido con hidrocarbilo que contiene entre 8 y 200 átomos de carbono, y en el que cualquier ácido carboxílico adicional son ácidos monocarboxílicos alifáticos que contienen entre 8 y 20 átomos de carbono, o ácidos dicarboxílicos sustituidos con hidrocarbilo que contienen entre 8 y 200 átomos de carbono, o sus mezclas; y en el que la relación en peso de ácido(s) carboxílico(s):hierro en el coloide (medida como el peso total de compuesto(s) ácido(s):peso del hierro elemental contenido dentro de las partículas de óxido de hierro) está en el intervalo de 6:1 a 1:4.

En una primera realización preferida, el medio de dispersión dentro del coloide consiste en uno o más ácidos dicarboxílicos sustituidos con hidrocarbilo que contienen entre 8 y 200 átomos de carbono.

Preferentemente, el o cada ácido dicarboxílico sustituido con hidrocarbilo es un ácido succínico sustituido con hidrocarbilo, más preferentemente un ácido alquenil- o polialquenil-succínico, preferentemente un ácido polialquenilsuccínico.

Tal como se usa en esta memoria descriptiva y reivindicaciones, la expresión "sustituyente hidrocarbilo" quiere decir un sustituyente químico monovalente que tiene carácter hidrocarbonado, y que consiste en átomos de carbono e hidrógeno (y opcionalmente heteroátomos tales como oxígeno, nitrógeno y azufre, siempre que la presencia de tales heteroátomos no afecte al carácter hidrocarbonado del sustituyente). En cada una de las realizaciones preferidas del ácido dicarboxílico, el sustituyente hidrocarbilo consiste en átomos de carbono e hidrógeno (únicamente), en las que el sustituyente hidrocarbilo es preferentemente un sustituyente monovalente saturado (es decir, alquilo), o más preferentemente mono- o poli-insaturado, tal como alqueno. Se prefieren los sustituyentes de cadena ramificada.

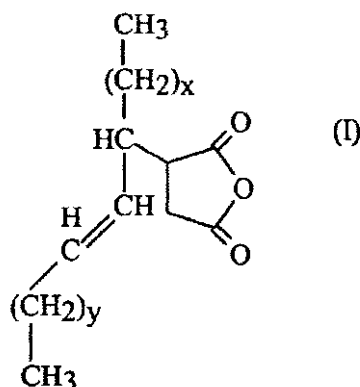
El tamaño máximo preferido de tales sustituyentes hidrocarbilo es 160 átomos de carbono, preferentemente 80 átomos de carbono. Preferentemente, los sustituyentes contienen por lo menos 12 átomos de carbono, y más preferentemente por lo menos 18 átomos de carbono. Los sustituyentes de cadena ramificada, y especialmente los sustituyentes alquenilo o polialquenilo, que contienen entre 18 y 80 átomos de carbono son los más preferidos.

Preferentemente, se usa una mezcla de ácidos dicarboxílicos sustituidos con hidrocarbilo. Más preferentemente, la mezcla es una mezcla de ácidos dicarboxílicos en la que cada ácido es un ácido succínico sustituido con alquenilo o polialquenilo y en la que las mezclas preferentemente consisten esencialmente en (y más preferentemente consisten en) ácidos succínicos que llevan solo un sustituyente polialquenilo de cadena ramificada, que contiene preferentemente entre 18 y 80 átomos de carbono.

En esta última realización preferida, el sustituyente en cada ácido succínico se puede derivar de olefinas polimerizadas, tales como polietileno, polipropileno o (preferentemente) polibutileno tal como poliisobuteno. Un sustituyente preferido se deriva de poliisobuteno de peso molecular promedio numérico (tal como se mide por cromatografía de permeación de gel ("GPC) frente a estándares de poliestireno) en el intervalo de 450 a 2.250, preferentemente de 750 a 1.300. Tales poliisobutenos se pueden preparar por técnicas de polimerización convencionales conocidas en la técnica, y a continuación se unen a anhídrido maleico vía cloración bien conocida o

rutas de reacción térmica para dar el(los) ácido(s) poliisobutenilsuccínico(s) preferido(s).

Una realización preferida adicional de la presente invención es aquella en la que el medio de dispersión consiste en uno o más ácidos succínicos sustituidos con alifático derivados de la estructura (I):



5 en la que x e y son números enteros independientes cuya suma es de 9 a 29, preferentemente de 11 a 21, y más preferentemente de 11 o 13. Las mezclas de tales materiales se pueden derivar de nuevo de la maleación de una mezcla de olefinas internas de diferentes longitudes de cadena, o de la maleación de una mezcla isomérica de olefinas internas de la misma longitud de cadena. Las olefinas internas se pueden generar in situ mediante la isomerización catalizada por ácido de olefinas terminales, antes de la reacción con el anhídrido maleico.

10 En la segunda realización más preferida de la invención, el medio de dispersión dentro del coloide consiste en uno o más ácidos dicarboxílicos sustituidos con hidrocarbilo que contienen entre 8 y 200 átomos de carbono en combinación con uno o más ácidos monocarboxílicos que contienen entre 8 y 20 átomos de carbono. En esta realización, las realizaciones preferidas descritas previamente para los ácidos dicarboxílicos sustituidos con hidrocarbilo se pueden combinar apropiadamente con uno o más de los ácidos monocarboxílicos indicados
15 anteriormente.

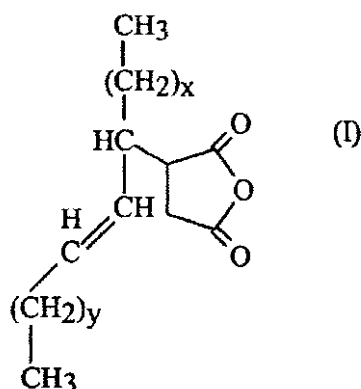
De este modo, uno o más ácidos monocarboxílicos que contienen entre 8 y 20 átomos de carbono se pueden combinar con uno o más ácidos dicarboxílicos sustituidos con hidrocarbilo que contienen entre 8 y 200 átomos de carbono, en los que el o cada ácido dicarboxílico sustituido con hidrocarbilo es preferentemente un ácido succínico sustituido con hidrocarbilo, más preferentemente un ácido alquenilsuccínico o más preferentemente un ácido polialquenilsuccínico.
20

En tales mezclas, el tamaño máximo preferido de tales sustituyentes hidrocarbilo es 160 átomos de carbono, preferentemente 80 átomos de carbono. Preferentemente, los sustituyentes contienen por lo menos 12 átomos de carbono, y más preferentemente por lo menos 18 átomos de carbono. Los sustituyentes de cadena ramificada, y especialmente los sustituyentes alquenilo o polialquenilo, que contienen entre 18 y 80 átomos de carbono son los más preferidos.
25

Preferentemente, se usa una mezcla de ácidos dicarboxílicos sustituidos con hidrocarbilo en tal mezcla. Más preferentemente, cada ácido en la mezcla es un ácido succínico sustituido con alquenilo o polialquenilo y en la que las mezclas consisten esencialmente en (y preferentemente consisten en) ácidos succínicos que llevan cada uno solo un sustituyente polialquenilo de cadena ramificada, que preferentemente contiene entre 18 y 80 átomos de carbono.
30

En esta última realización preferida, el sustituyente en cada ácido succínico se puede derivar de olefinas polimerizadas, tales como polietileno, polipropileno o (preferentemente) polibutileno tal como poliisobuteno. Un sustituyente preferido se deriva de poliisobuteno de peso molecular promedio numérico (tal como se mide por cromatografía de permeación de gel ("GPC) frente a estándares de poliestireno) en el intervalo de 450 a 2.250, preferentemente de 750 a 1.300. Tales poliisobutenos se pueden preparar por técnicas de polimerización convencionales conocidas en la técnica, y a continuación unir a anhídrido maleico por medio de cloración bien conocida o rutas de reacción térmica para dar el(los) ácido(s) poliisobutenilsuccínico(s) preferido(s).
35

Una realización preferida adicional es aquella obtenida empleando, en combinación con el uno o más ácidos carboxílicos, uno o más ácidos succínicos sustituidos con alifático derivados de la estructura (I):



en la que x e y son números enteros independientes cuya suma es de 9 a 29, preferentemente de 11 a 21, y más preferentemente de 11 o 13. Las mezclas de tales materiales se pueden derivar de nuevo de la maleación de una mezcla de olefinas internas de diferentes longitudes de cadena, o de la maleación de una mezcla isomérica de olefinas internas de la misma longitud de cadena. Las olefinas internas se pueden generar in situ mediante la isomerización catalizada por ácido de olefinas terminales, antes de la reacción con el anhídrido maleico.

De este modo, en esta realización, el medio de dispersión dentro del coloide preferentemente consiste en uno o más ácidos succínicos sustituidos con polialqueno en combinación con uno o más ácidos monocarboxílicos alifáticos que contienen entre 10 y 18 átomos de carbono.

En una realización particularmente preferida, dicho medio de dispersión dentro del coloide consiste en ácido oleico y uno o más ácidos poliisobutenilsuccínicos, cuyo(s) grupo(s) poliisobutenilo tiene(n) un peso molecular promedio numérico (tal como se mide por cromatografía de permeación de gel, frente a patrones de poliestireno) de entre 450 y 2.300.

En esta segunda realización, el medio de dispersión contiene adicionalmente uno o más ácidos monocarboxílicos alifáticos que contienen entre 8 y 20 átomos de carbono. Preferentemente, el o cada ácido monocarboxílico contiene entre 10 y 18 átomos de carbono. Tales ácidos pueden ser ácidos de cadena lineal o ramificada, e incluyen ácidos de cadena lineal saturados tales como ácido decanoico, ácido dodecanoico, ácido tetradecanoico, ácido hexadecanoico y ácido octadecanoico (esteárico), así como sus mezclas; ácidos de cadena ramificada saturada tales como ácido neodecanoico y ácido isosteárico; y además incluye ácidos monoinsaturados tales como *cis*-9-hexadecenoico (palmitoleico), *cis*-6-octadecenoico (petroselínico), *cis*-9-octadecenoico (oleico), *cis*-11-octadecenoico (*cis*-vaccénico) y ácidos *cis*-15-tetradecenoicos (nervónicos) y ácidos grasos poliinsaturados tales como los ácidos 9,12-octadecadienoico (linoleico), 6,9,12-octadecatrienoico (γ -linoleico) y 9,12,15-octadecatrienoico (α -linoleico).

De estos ácidos, se prefieren los ácidos insaturados, con ácido oleico per se, o mezclas que consisten esencialmente en ácido oleico, siendo los más preferidos como el medio de dispersión para el coloide.

Lo más preferentemente en la segunda realización de la invención, los medios de dispersión dentro del coloide preferentemente consisten en uno o más ácidos succínicos sustituidos con poliisobutenilo en combinación con uno o más ácidos monocarboxílicos alifáticos que contienen entre 10 y 18 átomos de carbono. La combinación de ácido oleico y una mezcla de ácidos succínicos sustituidos con poliisobutileno, en la que los sustituyentes de poliisobutileno tienen un peso molecular promedio numérico (medido por GPC) en el intervalo de 700 a 1.300, y particularmente el intervalo de 900-1.000, es la más preferida.

Se prefiere particularmente en la segunda realización que las mezclas anteriores de ácidos monocarboxílicos y ácidos dicarboxílicos sustituidos con hidrocarbilo formen el medio de dispersión para partículas que consisten esencialmente en forma(s) cristalina(s) de óxido de hierro, y especialmente que consisten esencialmente en magnetita.

En los métodos y uso de la invención, la relación en peso de ácido(s) carboxílico(s): hierro en el coloide (medido como el peso de compuesto(s) ácido(s):peso del hierro elemental contenido en las partículas de óxido de hierro) está en el intervalo de 2:1 a 1:2. Preferentemente, esta relación en peso está en el intervalo de 1,5:1 a 1:2.

La relación en peso de ácido(s) carboxílico(s):hierro en el coloide es importante para controlar las propiedades del coloide y, por consiguiente, su idoneidad en los métodos (primer y segundo aspecto) de la invención.

En particular, la viscosidad del coloide disminuye a medida que disminuye la relación en peso de ácido(s) carboxílico(s): hierro. De este modo, las relaciones por debajo de 2:1, tales como el intervalo de 1,5:1 a 1:4, proporcionan al coloide las características de viscosidad preferidas para los métodos de la invención.

- 5 Sin embargo, la estabilidad del coloide en el combustible diésel sigue la tendencia inversa. De este modo, aumentar la relación en peso de ácido(s) carboxílico(s):hierro en el coloide mejora su estabilidad. Por el contrario, disminuir la relación afecta adversamente a la estabilidad y proporciona un comportamiento físico menos deseable en el combustible para la utilización de coloide en la invención. En particular, se prefiere una relación entre 6:1 y 1:1 para una estabilidad óptima en el combustible diésel base. Sin embargo, como muestran los ejemplos aquí a continuación, los coloides que tienen relaciones más bajas en el intervalo de 1:1 a 1:2 son más resistentes a la presencia adicional en el combustible de un elemento desestabilizante (tal como un aditivo de lubricidad, como ésteres de dímeros de ácido insaturado)
- 10 El intervalo de relación definido para la presente invención proporciona el equilibrio óptimo de estas propiedades. Dentro del amplio intervalo de 6:1 a 1:4, a la persona experta se le proporciona una gama general de composiciones coloidales útiles de las que se puede escoger un material que tenga el equilibrio óptimo para una circunstancia dada.
- 15 De este modo, por ejemplo, en una aplicación para un sistema motor que tiene requisitos más exigentes de estabilidad del combustible base, se puede usar un coloide con una relación más alta dentro del intervalo general. Por otra parte, para un sistema motor que está más preocupado por los requisitos de estabilidad de combustible en presencia de aditivos de lubricidad, se puede usar un coloide con una relación menor dentro del intervalo general. Está naturalmente dentro de la experiencia media de la persona experta identificar los objetivos de rendimiento necesarios e identificar el coloide más apropiado para esos objetivos, por ejemplo, mediante el uso de procedimientos de ensayo para medir la viscosidad y/o la estabilidad.
- 20 Sin embargo, los coloides en los que la relación en peso de ácido(s) carboxílico(s):hierro se encuentra dentro del intervalo preferido de 2:1 a 1:2, y particularmente el intervalo más preferido de 1,5:1 a 1:2, proporcionan un equilibrio entre las propiedades físicas y de ensuciamiento del inyector que se consideran óptimas para uso general, en particular para aplicaciones a bordo en las que el coloide se almacena a bordo de un vehículo provisto de medios de dosificación a bordo como se describe aquí a continuación.
- 25 En el coloide, las partículas de óxido de hierro se dispersan en un fluido portador, proporcionando así una forma concentrada apropiada para su uso como aditivo.
- El coloide se puede preparar a niveles de concentración apropiados para su uso en la fabricación de combustible a granel o en operaciones de mezcla en refinerías o terminales de combustible. En tales concentrados, el coloide está presente típicamente en concentraciones que contienen hasta 30% de hierro en peso, y preferentemente entre 5 y 20%, más preferentemente entre 15 y 25% en peso, por peso de coloide.
- 30 Adicionalmente, el coloide de la invención se puede preparar a niveles de concentración elevados apropiados para uso a largo plazo en sistemas de dosificación a bordo. Como se explicó anteriormente, tales sistemas de dosificación requieren que el concentrado permanezca homogéneo durante períodos prolongados, para permitir un funcionamiento consistente del sistema de regeneración de la trampa. En tales concentrados, el polímero también está presente típicamente en concentraciones que contienen hasta 40% en peso de hierro, y preferentemente entre 10 y 30%, más preferentemente entre 15 y 25% en peso, por peso de concentrado.
- 35 Los vehículos fluidos apropiados para el coloide incluyen disolventes aromáticos tales como disolventes aromáticos mixtos comerciales Solvesso y Shellsol, y disolventes alifáticos tales como isoalcanos, que incluyen Isopar L. Se pueden usar otros disolventes apropiados conocidos en la técnica de aditivos, tales como Norpar (pentanos), Exxsol (fluidos hidrocarbonados desaromatizados), Nappar (nafténicos), Varsol (fluidos hidrocarbonados no desaromatizados), xilenos y HAN 8080 (disolvente aromático).
- 40 La concentración de coloide de hierro utilizado en el combustible en todos los aspectos de la presente invención será la deseada por la persona experta para proporcionar el grado deseado de regeneración de la trampa. Este, a su vez, estará regido por el sistema del motor en cuestión y las recomendaciones o instrucciones del fabricante (o del usuario) para un funcionamiento óptimo de la trampa. Típicamente, la recomendación o instrucción establecerá el nivel de hierro en el combustible que corresponde a la tasa deseada de acumulación de compuestos que contienen hierro en la trampa. Este nivel típicamente se controla mediante la firma de partículas del motor, el intervalo de temperaturas típicas del gas de escape y las propiedades de la trampa (y de cualquier ayuda de regeneración auxiliar) en cuestión. Además, la frecuencia o el tamaño planeados de los eventos de regeneración requeridos determinarán el nivel deseado. Con frecuencia, tales niveles se establecen durante el desarrollo del motor o del sistema de escape y como resultado de los ensayos de optimización.
- 45 Sin embargo, para propósitos generales, una concentración de coloide dentro del combustible suficiente para proporcionar entre 1 y 30, y preferentemente entre 2 y 15, más preferentemente entre 3 y 12 ppm de hierro en el combustible (donde "ppm" es partes por millón de hierro elemental, en peso, por peso de combustible) será útil en la presente invención. Los niveles entre 4 y 10 ppm son los más preferidos.
- 50 En general, niveles más altos de hierro darán como resultado una mayor actividad catalítica (por medio de una concentración más alta de catalizador dentro de la trampa), pero también dará como resultado una mayor masa de compuesto(s) que contiene(n) hierro (o "cenizas") que, cuando son arrastrados dentro de las partículas carbonosas, también contribuyen a la masa total de partículas medida para propósitos de regulación de emisiones. De este
- 55

modo, la concentración óptima de hierro para un motor en particular será típicamente la concentración más baja que obtenga las propiedades catalíticas requeridas (regeneración de la trampa). Es una ventaja adicional de la presente invención que el coloide de hierro dé como resultado la formación de compuestos que contienen hierro que tienen una alta actividad catalítica dentro de la trampa, permitiendo de este modo el uso de concentraciones de coloide en el combustible que disminuyen la significancia de la contribución del hierro a la masa de partículas producidas por el motor.

El combustible diésel a tratar con el coloide puede ser un combustible diésel basado en petróleo. Tales fueloiles diésel generalmente hierven dentro del intervalo de 110°C a 500°C, por ejemplo, de 150°C a 400°C. El fueloil puede comprender destilado atmosférico o destilado al vacío, gasóleo craqueado, o una mezcla en cualquier proporción de corriente directa y corrientes térmicas y/o de refinería tales como destilados catalíticamente craqueados e hidro-craqueados.

Otros ejemplos de fueloiles diésel incluyen combustibles de Fischer-Tropsch. Los combustibles de Fischer-Tropsch, también conocidos como combustibles FT, incluyen aquellos descritos como combustibles de gas a líquido (GTL), combustibles de biomasa a líquido (BTL) y combustibles de conversión de carbón. Para fabricar tales combustibles, se genera primero gas de síntesis ($\text{CO} + \text{H}_2$) y a continuación se convierte en parafinas normales mediante un procedimiento de Fischer-Tropsch. Las parafinas normales se puede modificar a continuación mediante procedimientos tales como craqueo/reformado catalítico o isomerización, hidrocraqueo e hidroisomerización para dar una diversidad de hidrocarburos tales como isoparafinas, cicloparafinas y compuestos aromáticos. El combustible FT resultante se puede usar como tal o en combinación con otros componentes de combustible y tipos de combustible para llegar a un combustible apropiado para su uso como combustible diésel.

Los ejemplos apropiados de combustible diésel derivado de aceites o grasas de animales y/o plantas son los derivados de aceite de colza, aceite de cilantro, aceite de soja, aceite de semilla de algodón, aceite de girasol, aceite de ricino, aceite de oliva, aceite de cacahuete, aceite de maíz, aceite de almendras, aceite de palmiste, aceite de coco, aceite de semilla de mostaza, aceite de jatropha, sebo de ternera y aceites de pescado. Otros ejemplos incluyen aceites derivados de maíz, yute, sésamo, nuez de karité, nueces molidas y aceite de linaza y se pueden derivar de ellos mediante métodos conocidos en la técnica. El aceite de colza, que es una mezcla de ácidos grasos parcialmente esterificados con glicerol, está disponible en grandes cantidades y se puede obtener de una manera simple prensando colza. Los aceites reciclados tales como los aceites de cocina usados, también son apropiados.

También son apropiados los derivados de ésteres alquílicos de los constituyentes de ácido graso de aceites y grasas animales y vegetales. Tales ésteres se pueden obtener por medios convencionales, por ejemplo, mediante transesterificación, o mediante saponificación seguida de reesterificación. Se pueden considerar los siguientes, por ejemplo, como mezclas comerciales: los ésteres etílico, propílico, butílico y especialmente metílico de ácidos grasos con 12 a 22 átomos de carbono, por ejemplo, de ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido palmitoleico, ácido esteárico, ácido oleico, ácido eláidico, ácido petrosélico, ácido ricinoleico, ácido elaoesteárico, ácido linoleico, ácido linoléico, ácido eicosanoico, ácido gadoleico, ácido docosanoico o ácido erúcido, que tienen un índice de yodo de 50 a 150, especialmente de 90 a 125. Las mezclas con propiedades particularmente ventajosas son aquellas que contienen principalmente, es decir, hasta por lo menos 50% en peso de ésteres metílicos de ácidos grasos con 16 a 22 átomos de carbono y 1, 2 o 3 dobles enlaces. Los ésteres de alquilo inferior preferidos de ácidos grasos son los ésteres metílicos de ácido oleico, ácido linoleico, ácido linoléico y ácido erúcido.

Las mezclas comerciales del tipo indicado se obtienen, por ejemplo, por escisión y esterificación de grasas y aceites animales y vegetales mediante su transesterificación con alcoholes alifáticos inferiores. Para la producción de ésteres alquílicos de ácidos grasos es ventajoso partir de grasas y aceites que contienen bajos niveles de ácidos saturados, menos del 20%, y que tienen un índice de yodo de menos de 130. Son apropiadas las mezclas de los siguientes ésteres o aceites, por ejemplo, colza, girasol, cilantro, ricino, soja, cacahuete, semilla de algodón, sebo de res, etc. Los ésteres alquílicos de ácidos grasos basados en una variedad de aceite de colza, cuyo componente de ácido graso se deriva en más del 80% en peso de ácidos grasos insaturados con 18 átomos de carbono, son los preferidos.

Aunque se pueden usar muchos de los aceites anteriores, se prefieren los derivados del aceite vegetal, de los cuales los biocombustibles particularmente preferidos son derivados de ésteres alquílicos de aceite de colza, aceite de semilla de algodón, aceite de soja, aceite de girasol, aceite de oliva o aceite de palma, siendo especialmente preferido el éster metílico de aceite de colza.

En la actualidad, los combustibles derivados de aceites o grasas de animales y/o plantas se usan lo más comúnmente en combinación con combustibles derivados del petróleo. La presente invención es aplicable a mezclas de tales combustibles en cualquier proporción. Por ejemplo, por lo menos el 2% y preferentemente por lo menos el 5%, más preferentemente por lo menos el 25%, por ejemplo, más del 50% en peso de estas mezclas de combustible se pueden derivar de una fuente vegetal o animal.

El combustible diésel puede ser un combustible para un vehículo de carretera. Tales combustibles se clasifican típicamente en Europa según varios estándares industriales bien conocidos y pueden contener contenidos bajos o muy bajos de azufre, tales como 50 ppm de azufre como máximo, o incluso como 10 ppm de azufre como máximo o

menos en peso, por peso de combustible.

El combustible puede ser alternativamente un combustible diésel marino, en particular que tenga una o más de las siguientes características:

- 5 (i) un punto de destilación al 95% (ASTM D86) superior a 330°C, preferentemente superior a 360°C, más preferentemente superior a 400°C, y lo más preferentemente superior a 430°C;
- (ii) un número de cetano (medido por ASTM D613) de menos de 55, tal como menos de 53, preferentemente menos de 49, más preferentemente menos de 45, lo más preferentemente menos de 40,
- (iii) un contenido aromático superior al 15% en peso, preferentemente superior al 25% y más preferentemente superior al 40%; y
- 10 (iv) un residuo de carbono Ramsbottom (por ASTM D 524) de más de 0,01% en masa, preferentemente más de 0,15% en masa, más preferentemente más de 0,3% en masa, tal como de 1% o 5% en masa, y lo más preferentemente más de 10% en masa.

15 Tales combustibles diésel (y particularmente tales combustibles diésel marinos) pueden contener en particular corrientes tales como corrientes producidas por craqueo catalítico fluido, teniendo tales materiales usualmente una densidad a 15°C de 850 a 970, tal como de 900 a 970 kg/m³ y caracterizados por bajos valores de número de cetano, que varían típicamente de 10 o menos a alrededor de 30 a 35; de procedimientos de craqueo térmico, como visbreaking y coking, teniendo tales corrientes típicamente un intervalo de densidad a 15°C de 830 a 930 kg/m³ y un valor de cetano de 20 a 50; y de hidrocraqueo que usa condiciones severas, por ejemplo, temperatura superior a 400°C unida a presiones de 130 bares o más, para producir corrientes caracterizadas por un número de cetano de 20

20 45 a 60 y que tienen un intervalo de densidad a 15°C de 800 a 860 kg/m³.

Típicamente, los combustibles marinos son acordes con la especificación estándar ASTM D-2069 y pueden ser combustibles destilados o residuales como se describe dentro de esa especificación, y en particular pueden tener contenidos de azufre superiores al 0,05%, preferentemente superiores al 0,1%, más preferentemente superiores a 0,2% y particularmente superiores a 1% o incluso 2% en peso, especialmente en el caso de fueloiles residuales, y una viscosidad cinemática a 40°C en cSt de por lo menos 1,40.

25

Las composiciones de combustible de la invención también pueden contener otros aditivos. Una ventaja particular de la composición de la invención es la resistencia a la desestabilización que ofrece el coloide cuando la composición de combustible comprende adicionalmente un aditivo de lubricación, particularmente cuando dicho aditivo es el éster de mono o bis-glicol (o poliglicol) de un ácido policarboxílico (y especialmente de un ácido dicarboxílico, tal como un dímero de ácidos grasos insaturados tales como ácido oleico). Tales composiciones muestran una estabilidad excelente y proporcionan al usuario de combustible un funcionamiento más fiable en el aspecto del método expuesto anteriormente.

30

El aditivo de lubricidad está presente típicamente en cantidades en el intervalo de 25 a 500 ppm, preferentemente de 50 a 250 ppm, y más preferentemente de 100 a 200 ppm en peso por peso de combustible.

35 En el método según la invención, los compuestos que contienen hierro resultantes de la combustión del combustible en la etapa c. comprenden óxido(s) de hierro y tienen forma de partículas y quedan atrapados dentro de la materia en partículas carbonosa que se recoge en la trampa en la etapa d. En los métodos preferidos, los compuestos que contienen hierro resultantes de la combustión del combustible en la etapa c. consisten esencialmente en una o más formas de óxido de hierro, y opcionalmente también sulfato(s) de hierro.

40 Los métodos según la invención son aplicables a todos los motores diésel equipados con trampas de partículas. Sin embargo, los métodos son especialmente apropiados en donde el coloide se añade al combustible diésel a bordo del dispositivo equipado con el motor diésel que se emplea.

El dispositivo puede ser cualquier dispositivo que emplee energía de motor diésel. De este modo, aunque tales dispositivos incluyen, entre otras, formas de transporte tales como vehículos de carretera, trenes y embarcaciones marinas, los dispositivos también incluyen dispositivos de motor estacionarios tales como generadores, bombas y equipo de tracción, y en particular dispositivos usados en entornos restringidos o de polución altamente controlada tales como minas y fábricas. Preferentemente, sin embargo, los dispositivos son vehículos de carretera, trenes y embarcaciones marinas, en particular vehículos de carretera con motores diésel tales como camiones diésel y turismos diésel.

45

50 En la técnica se conocen diversos medios a bordo para el almacenamiento y la dosificación de aditivos. Tal equipo comprende un depósito de aditivo en comunicación de fluido con un dispositivo de dosificación, estando el dispositivo de dosificación a su vez en comunicación de fluido con el sistema de combustible del motor y que sirve para dispensar la dosis de aditivo en el combustible. El dispositivo de dosificación puede dispensar aditivo continuamente, por ejemplo, en la conducción de combustible, o de manera discontinua, por ejemplo en el depósito de combustible del motor en eventos periódicos de llenado de combustible. El dispositivo se puede adaptar

55

apropiadamente para mejorar la dispersión del aditivo después de la adición al combustible. La frecuencia de dosificación, y la cantidad dosificada de aditivo a dosificar, se pueden controlar por medios mecánicos, o preferentemente por el sistema de gestión electrónica a bordo del vehículo.

5 De este modo, los métodos de la invención también se refieren especialmente a dispositivos que son vehículos de carretera que llevan el combustible y el coloide en depósitos discretos, en los que la adición de coloide (etapa b.) se efectúa dosificando el coloide en el depósito de combustible o en una conducción de combustible del vehículo en la cantidad deseada usando un aparato de dosificación.

En los métodos de la invención, el coloide empleado se puede preparar por cualquiera de los siguientes métodos.

10 En un primer método, los óxidos de hierro de elección se pueden dispersar directamente en el medio de dispersión de elección, mezclando óxido(s) de hierro finamente dividido(s) junto con los medios de dispersión dentro del fluido portador, por ejemplo, por un procedimiento de trituración o de molienda con bolas.

15 En un segundo método, preferido para la realización de coloide estabilizado con ácido dicarboxílico, el coloide de elección se puede preparar mediante un procedimiento de dos etapas, en el que la primera etapa prepara una dispersión de partida del(de los) óxido(s) de hierro elegido(s) (la 'dispersión patrón') dispersada por un ácido monocarboxílico tal como ácido oleico, y la segunda etapa efectúa una reacción en la dispersión patrón para incorporar el medio de dispersión preferido en el coloide. Dependiendo de la estequiometría de la reacción, esta incorporación puede conducir a una proporción del medio de dispersión inicial que se desplaza del coloide. De este modo, por ejemplo, una dispersión patrón dispersada por ácido oleico puede reaccionar a continuación con uno o más ácidos alquénilsuccínicos para incorporar los ácidos alquénilsuccínicos dentro del coloide, provocando un reemplazo parcial o total del ácido oleico como medio de dispersión.

20

25 Para la preferida, la dispersión patrón que consiste esencialmente en la forma cristalina de magnetita del óxido de hierro, la magnetita se puede preparar químicamente primero a partir de una disolución de una mezcla de sales de hierro (II) y hierro (III) en agua en una relación 1:2, a la que se añade hidróxido de amonio que provoca que se formen las nanopartículas desnudas de magnetita en una reacción de polimerización-condensación inorgánica. A continuación se añade ácido monocarboxílico, por ejemplo ácido oleico, a esta dispersión de nanopartículas con agitación y calentamiento para revestir las partículas (que se depositan en el fondo del matraz). Estas partículas estabilizadas con ácido son solubles o dispersables en disolventes orgánicos. La capa de agua se puede separar por decantación y el agua residual en el producto se puede retirar, por ejemplo, por destilación azeotrópica.

Alternativamente, la dispersión patrón se puede obtener de un proveedor apropiado como un artículo comercial.

30 En este segundo método, la reacción de incorporación se puede realizar apropiadamente cargando la dispersión patrón y el medio de dispersión preferido en un reactor de tamaño apropiado. El reactor se purga a continuación con nitrógeno gaseoso y se sella a presión atmosférica, antes de ser calentado con agitación hasta una temperatura entre 100°C y 180°C, preferentemente entre 130°C y 160°C, más preferentemente entre 140°C y 150°C. Al alcanzar la temperatura deseada, la agitación a temperatura se continúa durante un período de reacción de 1 a 10 horas, preferentemente de 2 a 6 horas, más preferentemente de 3 a 4 horas. Durante el procedimiento, se puede observar un aumento de presión moderado (a aproximadamente 14 psi) dentro del reactor. Después del período de reacción, la temperatura de la mezcla de reacción disminuye y el producto coloidal se drena del reactor una vez que se ha enfriado. La dispersión coloidal estabilizada concentrada se puede diluir hasta el % de Fe deseado con fluido portador adicional según se desee. El medio de dispersión desplazado se pueden retirar según se desee, o dejar que permanezca dentro del producto acabado, dependiendo de la aplicación.

35

40

En el método del segundo aspecto de la invención, el suministro de hierro a la trampa según el método del primer aspecto se aumenta haciendo funcionar el motor y/o la trampa de una manera efectiva para provocar o permitir la combustión, por lo menos periódicamente, de por lo menos algunas de las partículas de hollín recogidas en la trampa.

45 Se entiende en la técnica que el efecto práctico de los catalizadores transportados por el combustible (tales como hierro) catalizando el proceso de regeneración de la trampa se controla en parte por la naturaleza del catalizador, y en parte por las condiciones de funcionamiento del motor y/o la trampa. De este modo, el suministro de hierro a la trampa de una forma apropiada para promover la regeneración de la trampa es un primer paso, por lo que las especies de hierro catalítico se colocan en la trampa en asociación con las partículas carbonosas a quemar, creando de este modo la combinación de partida de reactante y catalizador necesaria para permitir que la actividad reductora de la temperatura de ignición del catalizador tenga un efecto práctico. Sin embargo, para efectuar la regeneración, a esta combinación de partida también se debe suministrar gas(es) oxidante(s) y un régimen de temperatura dentro de la trampa suficiente para proporcionar la energía térmica necesaria para activar la ignición de las partículas carbonosas, aunque a una temperatura más baja de la que se requeriría si no en ausencia del catalizador de hierro.

50

55 La provisión de gas(es) oxidante(s) se efectúa típicamente por el paso natural de los gases de escape del motor diésel a través de la trampa. El escape del motor diésel, en particular, contiene un exceso de oxígeno como resultado de la pobre estequiometría aire:combustible con la que funciona el motor diésel. De este modo, el oxígeno que no ha reaccionado está presente en el gas de escape y fluye sobre las superficies de la trampa en su curso

normal por el sistema de escape, entrando así contacto con las partículas recogidas y el catalizador y proporcionando el agente oxidante.

La energía térmica necesaria para proporcionar la energía de activación necesaria para permitir la ignición inducida por el catalizador de las partículas carbonosas se proporciona típicamente por la temperatura del gas de escape dentro de la trampa.

Para un motor que funciona en condiciones de carretera variables, esta temperatura del gas de escape puede variar entre aproximadamente 200°C (en baja velocidad, tráfico urbano) y por encima de 500°C (en conducción a alta velocidad, alta carga, por ejemplo, en autobahns o autopistas). Consecuentemente, sin control artificial o suplementación, la temperatura dentro de la trampa fluctúa en línea con el funcionamiento del vehículo, y periódicamente excederá de la temperatura requerida para permitir la combustión de las partículas carbonosas a una concentración dada de catalizador. Da como resultado la regeneración periódica o "estocástica", en la que la materia en partículas en la trampa se quema durante picos de suficiente temperatura de escape, pero se acumula durante los períodos de temperatura más baja.

La generación estocástica puede proporcionar suficiente regeneración para ciertas necesidades operativas del motor. Sin embargo, en particular para los motores en las tareas de conducción en la ciudad con regímenes operativos de temperatura de escape más bajos, la regeneración estocástica espontánea puede ser poco frecuente. Para tener en cuenta esto, la regeneración con el método del segundo aspecto de la invención se puede aumentar, si es necesario, mediante medios artificiales para aumentar las temperaturas de los gases de escape, como los calentadores de trampa (para elevar las temperaturas de la trampa localmente) o mediante la inyección posterior de combustible, en la que pequeñas cantidades de combustible adicional se inyectan en la cámara de combustión o sistema de escape después de la combustión, cuyos componentes más reactivos y volátiles 'se queman' a continuación en el sistema de escape (como resultado del exceso de oxígeno en los gases de escape) y provocan un aumento local de la temperatura del gas de escape. Como el efecto catalítico del hierro en la trampa asegura que las partículas recogidas se enciendan a temperaturas más bajas, tales medios se pueden utilizar más eficientemente que en ausencia del catalizador de hierro. La gestión de tales ayudas artificiales para la regeneración se realiza preferentemente mediante el sistema de gestión a bordo del vehículo, y se puede diseñar en el vehículo en la etapa de producción para una concentración dada de coloide de hierro en el combustible, o añadirse en un ensamblaje de "reacondicionamiento" para adaptar vehículos más antiguos que previamente no estaban equipados con tales sistemas.

Típicamente, tales sistemas de gestión comprenden uno o más sensores que monitorizan la temperatura de la trampa, la contrapresión a través de la trampa (proporcional al grado de acumulación de partículas en la misma) o ambas. Estos sensores proporcionan esta información a un microprocesador que determina la necesidad instantánea de aumentar las temperaturas del gas de escape por medios artificiales, y activa los medios instalados en el vehículo en el grado requerido. De esta manera, el efecto del catalizador se optimiza para proporcionar la frecuencia preferida y severidad de la regeneración dentro de la trampa.

En condiciones de funcionamiento de temperatura de escape más alta, la provisión de hierro a la trampa según el método del primer aspecto puede conducir a la regeneración estocástica o incluso verdadera continua por lo que la materia en partículas se quema continuamente a medida que se acumula en la trampa.

De este modo, en una realización preferida del segundo aspecto, la invención proporciona un método de regeneración de una trampa de partículas instalada en el sistema de escape de un dispositivo impulsado por un motor diésel, que comprende:

i) el suministro de hierro a la trampa según el método de cualquier reivindicación anterior, y

ii) hacer funcionar el motor o la trampa de una manera efectiva para provocar o permitir la combustión, por lo menos periódicamente, de por lo menos algunas de las partículas carbonosas recogidas en la trampa,

en la que, en la etapa ii), la trampa está por lo menos periódicamente expuesta a temperaturas del gas de escape suficientes para permitir la combustión de por lo menos algunas partículas carbonosas recogidas en la misma, o calentada a una temperatura suficiente para provocar la combustión de por lo menos algunas partículas carbonosas recogidas en la misma.

El medio por el que las trampas se pueden calentar durante el funcionamiento del motor es conocido por la persona experta en la técnica. Sin embargo, son ilustrativos de tales medios los descritos en el documento de la SAE No. 970470 titulado "Applications for the Regeneration of Diesel Particulate Traps by Combining Different Regeneration Systems" por Luders, Stommel y Backes. En particular, este documento describe (en las páginas 132 a 134) el uso de un calentador eléctrico o sistemas de quemador de combustible diésel apropiados, que pueden aumentar el efecto de regeneración del catalizador a bajas temperaturas del gas de escape, y de este modo aportar más flexibilidad al régimen(regímenes) de regeneración de la trampa adoptado(s) en un vehículo específico.

Ejemplos

La presente invención en sus diversos aspectos se ilustra aquí a continuación mediante los siguientes ejemplos.

Ejemplos preparativos

P1 - Ejemplos de preparaciones de los coloides de óxido de hierro cristalino

5 P2 - Preparación de ejemplos adicionales y ejemplos comparativos

Ejemplos de trabajo

W1 - medida de la cristalinidad de los aditivos basados en hierro por difracción de rayos X:

a) protocolo de ensayo de difracción de rayos X

b) comparaciones de la cristalinidad de los aditivos basados en hierro

10 W2 - efecto de la relación de ácido carboxílico:hierro sobre la viscosidad del coloide y la estabilidad del combustible

W3 - ejemplos de ensuciamiento del inyector:

a) ensayos de ensuciamiento del inyector - protocolo de ensayo del motor

b) efecto del medio de dispersión de coloide y de la forma de hierro en el comportamiento de ensuciamiento del inyector

15 Ejemplo P1 - Preparación general de los coloides de la invención

Ejemplo P1 (a) - Preparación de un coloide de óxido de hierro cristalino

Se preparó una primera nanodispersión coloidal de óxido de hierro cristalino en ácido oleico (la "dispersión patrón"). Esta dispersión patrón comprendía un 30% de Fe (en peso, por peso de coloide) y un 11% en peso de ácido oleico, dispersado en Isopar-L como fluido portador. Esta dispersión patrón se usó subsecuentemente para una serie de reacciones de incorporación para formar la serie de coloides de la invención que se cita en ejemplos subsecuentes. El núcleo de óxido de hierro consistía en una mezcla de magnetita y una proporción minoritaria de goetita.

20

La relación en peso de ácido:hierro dentro de la dispersión patrón era 11:30, es decir, 1:2,7.

En una segunda etapa de la preparación, la dispersión patrón anterior se hizo reaccionar adicionalmente con una serie de reactantes carboxílicos escogidos en la reacción de incorporación.

25 La reacción se ejemplifica mediante lo siguiente, se usa para preparar el ejemplo de coloide 7 a continuación. Se cargaron 650,0 g de la dispersión patrón de ácido oleico-óxido de hierro (30% peso/peso de Fe, dispersado en disolvente Isopar-L) en un reactor Parr de 2 litros junto con 250,0 g de anhídrido poliisobutilensuccínico "Glissopal SA" (que contiene 78% de ingrediente activo en diluyente, teniendo el poliisobutileno un peso molecular promedio numérico de aproximadamente 1.000) y 3,49 g de agua desionizada para efectuar la hidrólisis in situ del grupo anhídrido a ácido dicarboxílico.

30

35 La relación de carga de ácido dicarboxílico:hierro (peso:peso) era de este modo efectivamente de 1:1, es decir, 195 g de anhídrido poliisobutilensuccínico (78% de 250 g):195 g de hierro (30% de 650 g). Cuando se usan otros ácidos carboxílicos para desplazar el ácido oleico, la cantidad requerida de ácido se puede calcular análogamente, basado en la relación deseada de ácido:hierro en el coloide resultante, y en el nivel de ingrediente activo del producto de ácido carboxílico usado.

El reactor se purgó a continuación con nitrógeno gaseoso y se selló a presión atmosférica. El reactor se calentó con agitación a 4.000 rpm hasta 140°C. Al llegar a la temperatura deseada, la agitación a esa temperatura continuó durante otras 3 horas. Durante el procedimiento, se observó que la presión dentro del reactor alcanzaba un máximo de 14 psi. Después de 3 horas, la temperatura de la mezcla de reacción se redujo (usando un serpentín de agua de refrigeración) y el producto coloidal se drenó del reactor una vez se había enfriado por debajo de 30°C.

40

El producto resultante contenía el coloide deseado, en el que el ácido poliisobutilensuccínico se había incorporado en el coloide como medio de dispersión. Cualquier ácido oleico desplazado de la dispersión patrón permaneció en el producto y, de este modo, la relación en peso final de ácido:hierro en el producto era de 1,4:1.

El coloide estabilizado concentrado preparado como anteriormente se puede diluir hasta el nivel de % de Fe deseado con fluido portador adicional.

45

Ejemplo P1 (b) - Preparación de un coloide de óxido de hierro amorfo

Este material se preparó usando el siguiente método de tres etapas, análogo al usado en el documento WO-A-2003/053560 para preparar sus coloides de hierro amorfos, pero adaptado para emplear el medio de dispersión de la presente invención, filtración como método de separación en lugar de la centrifugación usada en el mismo, y el uso de acetona para facilitar la producción de una fase de hidróxido de hierro en polvo seco.

Etapa 1: preparación de disolución de acetato de hierro

El nitrato de hierro nonahidrato ($[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$, 251 g, 0,621 moles) disuelto en agua desmineralizada (1.100 ml) se colocó en un vaso de precipitados de 2 litros equipado con una gran barra de agitación magnética. El pH inicial de la disolución naranja era ~ 0.9 . Se añadió una disolución acuosa de hidróxido de amonio (10 M, ~ 400 ml) gota a gota durante 1,5-2 horas a la mezcla agitada a temperatura ambiente para dar un pH final de 7. Al añadir la base, la disolución se transformó en una suspensión viscosa de color rojo ladrillo. La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 1 hora adicional.

La mezcla se filtró a continuación, y el precipitado recogido se transfirió a un vaso de precipitados de 2 litros y se agitó con agua desmineralizada (~ 1.400 ml) durante 10 minutos. La mezcla se filtró y este procedimiento de lavado se repitió una vez más. Finalmente, el precipitado filtrado y lavado se transfirió a un vaso de precipitados de 2 litros y se añadió agua desmineralizada (1.400 ml). Se añadió ácido acético glacial (105 ml, 1,83 moles) a la mezcla agitada. La mezcla se dejó en agitación durante la noche a temperatura ambiente para dar una disolución negra rojiza, libre de sedimentos para usar en la siguiente etapa.

Etapa 2: preparación de hidróxido de hierro

La disolución de acetato de hierro de la Etapa 1 y la disolución acuosa de hidróxido de amonio (10 M) se añadieron cada una por separado gota a gota a agua desmineralizada agitada (1 litro) en un vaso de precipitados de 3 litros. La disolución de acetato de hierro tenía un pH de 3,5. El caudal de la disolución de acetato de hierro se fijó y el caudal de la disolución de hidróxido de amonio se ajustó para mantener el pH de la mezcla bien agitada a un pH 8 constante (se usó electrodo de pH).

Después de alrededor de 2 horas, se añadieron ~ 700 ml de disolución de acetato de hierro y 193 ml de disolución de hidróxido de amonio. La suspensión de color marrón rojizo que se formó se agitó durante 30 minutos adicionales antes de la filtración para dar 253 g de un precipitado marrón/rojo ladrillo que contenía $\sim 80\%$ de agua. El precipitado húmedo se lavó a fondo con acetona y a continuación se secó al aire sobre el filtro para dar un polvo marrón que contiene típicamente $\sim 40\%$ de Fe (medido por ICP-AE) que se usó directamente en la siguiente etapa.

Etapa 3: preparación del derivado de óxido de hierro amorfo coloidal

Una porción del precipitado marrón de la Etapa 2 se dispersó en Isopar-L que contenía el mismo anhídrido poliisobutilensuccínico usado en el Ejemplo P1(a) (anhídrido poliisobutilensuccínico "Glissopal SA", que contiene un 78% de ingrediente activo en diluyente, teniendo el poliisobutileno un peso molecular promedio numérico de aproximadamente 1.000) en una cantidad igual en peso al peso de hierro en la preparación (es decir, una relación de ácido:hierro de 1:1), y un equivalente de agua para efectuar la hidrólisis in situ del anillo de anhídrido. La mezcla de reacción se calentó en nitrógeno con agitación a 90°C durante por lo menos 5,5 horas antes de enfriar a temperatura ambiente. La mezcla se filtró para retirar las sustancias insolubles y se analizó para determinar el contenido de Fe, y se usó directamente. El exceso de agua se retiró de la disolución del producto mediante destilación azeotrópica.

Ejemplo P2 - Preparación de ejemplos adicionales y ejemplos comparativos

Ejemplos adicionales de coloides de óxido de hierro cristalino, y ejemplos comparativos

Usando el método de dos etapas ejemplificado anteriormente, se preparó una serie de ejemplos de coloides cristalinos 1 a 8. En cada caso, se empleó el mismo material de partida de dispersión patrón (véase el ejemplo P1 (a) anterior), pero se variaron los medios de dispersión.

La serie de coloides se preparó usando reactante dicarboxílico, en los que la relación en peso de ácido dicarboxílico usada en la segunda etapa de la preparación:hierro usado era 1:1, y se empleó una gama de diferentes ácidos alqueniisuccínicos. Los coloides resultantes tenían los constituyentes ácidos y los contenidos de hierro (en porcentaje en peso) mostrados en la tabla siguiente. En cada preparación, el anhídrido se usó como el precursor diácido y se añadió agua a la mezcla de reacción para facilitar la hidrólisis in situ del grupo anhídrido.

En estos ejemplos, el medio de dispersión en el coloide consistía en una proporción de ácido oleico residual (que queda del material de partida) y el ácido mono- o di-carboxílico incorporado durante la etapa dos de la preparación. La relación global de ácido carboxílico:hierro en el producto era, por lo tanto, superior a la relación de ácido añadido en la etapa 2 en un valor de alrededor de 0,4. De este modo, se usó una relación de 1:1 en los ejemplos a continuación en la etapa dos, siendo la relación final en cada producto coloidal de alrededor de 1,4:1.

Se preparó una serie de coloides comparativos (ejemplos 1C a 5C) usando reactante de ácido monocarboxílico, en cada uno de los cuales la relación en peso de ácido monocarboxílico usado en la segunda etapa de la preparación:hierro era 1:1, y se emplearon respectivamente los ácidos decanoico, neodecanoico, oleico, esteárico, isoesteárico y behénico. Los coloides resultantes tenían los contenidos de hierro (en porcentaje de peso) que se muestran en la tabla a continuación.

5

Nota: 1) en la tabla siguiente, la nomenclatura "Polisobutileno_xSA (C_y, ramificado)" quiere decir un ácido poliisobutilensuccínico de peso molecular promedio numérico 'x' (como se mide por GPC, frente a patrones de poliestireno), cuyo peso molecular promedio numérico corresponde a un número medio de carbonos y. 2) "Comp" quiere decir ejemplo comparativo.

10 Ejemplos de coloides cristalinos 1 a 8, y coloides comparativos 1C a 5C.

Coloide	Ejemplo número	Ácido carboxílico usado durante la preparación de coloide	Contenido de Fe del coloide (% en peso)
Preparaciones de ácido alquenilsuccínico	1	Ácido dodecenilsuccínico (C ₁₂ , ramificado)	26,4
	2	Ácido hexadecenilsuccínico (C ₁₆ , ramificado)	28,4
	3	Ácido octadecenilsuccínico (C ₁₈ , ramificado)	27,4
	4	Polisobutileno ₄₅₀ SA (C ₃₂ , ramificado)	25,28
	5	Polisobutileno ₇₀₀ SA (C ₄₉ , ramificado)	25,66
	6	Polisobutileno ₉₅₀ SA (C ₆₇ , ramificado)	27,16
	7	Polisobutileno ₁₀₀₀ SA (C ₇₀ , ramificado)	24,96
	8	Polisobutileno ₂₃₀₀ SA (C ₁₆₁ , ramificado)	25,0
Preparaciones de ácido monocarboxílico	1C	Ácido decanoico (C ₁₀ , lineal)	26,26
	2C	Ácido neodecanoico (C ₁₀ , ramificado)	25,4
	3C	Ácido esteárico (C ₁₈ , lineal)	26,41
	4C	Ácido isoesteárico (C ₁₈ , ramificado)	25,3
	5C	Ácido behénico (C ₂₂ , lineal)	13,57

Ejemplos adicionales de coloides de óxido de hierro amorfo, y ejemplos comparativos

Usando el método de tres etapas ejemplificado anteriormente, adaptado del documento WO-A-2003/053560 (véase el ejemplo P1(b) anterior), se preparó una serie de ejemplos de coloides amorfos 9 a 16. También se prepararon una serie de ejemplos de coloides amorfos comparativos dispersados por diversos ácidos monocarboxílicos.

15

La serie de coloides (que tienen una relación de ácido:hierro de 1:1) preparados según este método se muestra en la tabla a continuación.

Ejemplos de coloides amorfos 9 a 16, y coloides comparativos 6C a 10C

Coloide	Ejemplo número	Ácido carboxílico usado durante la preparación de coloide	Contenido de Fe del coloide (% en peso)
Preparaciones de ácido alquenilsuccínico	9	Ácido dodecenilsuccínico (C ₁₂ , ramificado)	2,75
	10	Ácido hexadecenilsuccínico (C ₁₆ , ramificado)	2,40
	11	Ácido octadecenilsuccínico (C ₁₈ , ramificado)	1,80
	12	Polisobutileno ₄₅₀ SA (C ₃₂ , ramificado)	1,40

	13	Polisobutileno ₇₀₀ SA (C ₄₉ , ramificado)	2,29
	14	Polisobutileno ₉₅₀ SA (C ₆₇ , ramificado)	2,37
	15	Polisobutileno ₁₀₀₀ SA (C ₇₀ , ramificado)	3,51
	16	Polisobutileno ₂₃₀₀ SA (C ₁₆₁ , ramificado)	2,36
Preparaciones de ácido monocarboxílico	6C	Ácido decanoico (C ₁₀ , lineal)	2,59
	7C	Ácido neodecanoico (C ₁₀ , ramificado)	3,16
	8C	Ácido esteárico (C ₁₈ , lineal)	2,67
	9C	Ácido isoesteárico (C ₁₈ , ramificado)	3,63
	10C	Ácido oléico (C ₁₈ , insaturado)	4,18

Es notable que los coloides amorfos mostraran contenidos de hierro mucho más bajos que los coloides cristalinos. En el trabajo experimental subsecuente, esto se tuvo en cuenta normalizando el rendimiento del coloide de ensayo frente al contenido de hierro.

5 Ejemplos adicionales de la invención, que tienen diferentes relaciones ácido:hierro

Se preparó una segunda serie de ejemplos de coloides cristalinos 17 a 21, usando el método anterior y ácido dicarboxílico usado en el ejemplo P1(a), pero variando la relación de ácido dicarboxílico:hierro usada en las preparaciones, para permitir la investigación del efecto de esta relación. Esta serie se detalla en la tabla a continuación.

Coloide	Ejemplo número	Ácido dicarboxílico usado durante la preparación (etapa 2)	Contenido de Fe del coloide (% en peso)	Relación de diácido:Fe usada en la preparación	Relación total de diácido:Fe en el producto
Preparaciones de ácido alqueniilsuccínico	17	Poliisobutileno ₉₅₀ SA	18	2:1	2,4:1
	18	Poliisobutileno ₉₅₀ SA	24	1:1	1,4:1
	19	Poliisobutileno ₉₅₀ SA	25	1:1,3	1,14:1
	20	Poliisobutileno ₉₅₀ SA	29	1:2	1:1,14
	21	Poliisobutileno ₉₅₀ SA	30	1:4	1:1,6

10

El ejemplo 17 no es conforme a la invención

Ejemplo W1 - Medida de la cristalinidad de los aditivos basados en hierro por difracción de rayos X.

a) Protocolo de ensayo de difracción de rayos X

15 La cristalinidad como se define en la presente memoria descriptiva y reivindicaciones se mide por medio de difracción de rayos X. El núcleo es cristalino si, bajo difracción de rayos X del coloide, se observan uno o más picos agudos que son atribuibles a la existencia de una estructura cristalina definida o red cristalina dentro de su núcleo. Esta determinación se puede conseguir llevando a cabo la difracción de rayos X según el siguiente protocolo, y a continuación comparando el patrón de difracción recibido con patrones de librería para diferentes formas cristalinas de óxido de hierro.

20 El protocolo usado para la difracción de rayos X del coloide era, en primer lugar, preparar la muestra para el barrido aplicando la muestra de coloide relevante directamente sobre un sustrato de fondo de bajo contenido de silicio, y permitiendo que la muestra se seque. La muestra formó una película pegajosa viscosa que se pudo investigar a continuación. Se recogieron datos de difracción de rayos X de 2-70 grados 2-theta en un difractor de rayos X de polvo automático Philips PW1800 usando radiación K alfa de cobre generada a 40 kV y 55 mA, y un tiempo de recuento de 4 segundos por punto.

25

b) Comparación de la cristalinidad de los aditivos basados en hierro

Usando el protocolo anterior, se realizaron estudios de difracción de rayos X en dos ejemplos de coloides de la presente invención (ejemplo 6 y ejemplo 14), la dispersión patrón usada en la preparación del ejemplo 6 (véase el ejemplo P1(a) anterior), el aditivo Eolys® 176 usado en la preparación del Ejemplo 9 del documento EP-A1 512 736 citado anteriormente, y un coloide de hierro disponible comercialmente identificado como "DPX-10" y vendido para el uso de regeneración de la trampa.

Los resultados se presentan en las Figuras 1 a 5, respectivamente.

Las Figuras 1 y 2 se refieren al ejemplo 6 y su dispersión patrón, respectivamente. En cada una de estas figuras es evidente una serie de picos agudos, que se han asignado predominantemente a la forma de óxido de hierro cristalino magnetita (Fe_3O_4). Los resultados confirman tanto que el núcleo de óxido de hierro de este ejemplo de coloide es cristalino, como que el procedimiento por el cual se prepara este coloide (Ejemplo P1(a)) conserva la cristalinidad presente en el material de partida basado en hierro.

En contraste, los patrones para el ejemplo 14 (preparado por el procedimiento ejemplificado en P1(b) - Figura 3), Eolys® 176 (Figura 4) y DPX-10 (Figura 5) muestran una ausencia de picos agudos y no se pueden atribuir a una estructura cristalina de óxido de hierro. Tales materiales son de carácter amorfo.

Usando el mismo protocolo de difracción de rayos X, los coloides de la invención y los materiales comparativos preparados en el Ejemplo P2 anterior se caracterizaron como cristalinos o amorfos. Los resultados fueron los siguientes:

Caracterización del coloide por Difracción de Rayos X

Coloide	Caracterización			
	Ejemplo número	Caracterización por difracción de rayos X	Ejemplo número	Caracterización por difracción de rayos X
Preparaciones de ácido monocarboxílico (comparativas)	1C	Cristalino	6C	Amorfo
	2C	Cristalino	7C	Amorfo
	3C	Cristalino	8C	Amorfo
	4C	Cristalino	9C	Amorfo
	5C	Cristalino	10C	Amorfo
Preparaciones de ácido alquilsuccínico	1	Cristalino	9	Amorfo
	2	Cristalino	10	Amorfo
	3	Cristalino	11	Amorfo
	4	Cristalino	12	Amorfo
	5	Cristalino	13	Amorfo
	6	Cristalino	14	Amorfo
	7	Cristalino	15	Amorfo
	8	Cristalino	16	Amorfo

Los resultados de difracción de rayos X también confirman que todos los ejemplos de coloides preparados por el procedimiento del Ejemplo P1(a) tienen un núcleo de óxido de hierro cristalino, mientras que todos los coloides preparados por el procedimiento del Ejemplo P1(b) tienen un núcleo amorfo.

Ejemplo W2 - Efecto de la relación de ácido carboxílico:hierro sobre la viscosidad coloidal y la estabilidad del combustible

La serie de coloides cristalinos preparados como ejemplos 17 a 21 anteriores, y que tienen diferentes relaciones de ácido dicarboxílico:hierro presentes en ellos, se usaron para investigar el efecto de variar la relación en peso de

ácido carboxílico:hierro sobre propiedades físicas relevantes. Los coloides diferían en porcentaje de contenido de hierro como resultado de las diferentes relaciones usadas, es decir, las relaciones más bajas contenían mayores proporciones de hierro.

5 Cada coloide resultante se analizó para determinar su contenido de hierro (en % en peso de coloide) y se ensayó para determinar su viscosidad cinemática y su estabilidad en combustible, medidos con las siguientes técnicas:

Viscosidad cinemática - medida de la viscosidad según el procedimiento de ensayo ASTM D-445 (titulado 'Método de ensayo estándar para la viscosidad cinemática de líquidos transparentes y opacos (y cálculo de la viscosidad dinámica)'). En resumen, este método estándar mide el tiempo para que un volumen de líquido fluya por gravedad a través de un viscosímetro capilar de vidrio calibrado.

10 Estabilidad en combustible - observación visual durante el almacenamiento estático a 80°C de un combustible diésel de Clase I que contiene 75 ppm (en peso, por peso de combustible) del producto de reacción coloidal. En este ensayo, la aparición de turbidez o precipitado en la muestra de combustible a lo largo del tiempo indica inestabilidad (fallo).

15 Los resultados de viscosidad indican claramente las más bajas viscosidades proporcionadas por los coloides con menores relaciones de ácido:hierro. En particular, se observó una gran disminución de la viscosidad entre los ejemplos de coloides de 2,4:1 y 1,4:1. Los ejemplos dentro del intervalo de relación de 1,5:1 a 1:2 mostraron el comportamiento de viscosidad más bajo y adicionalmente ofrecieron las concentraciones de hierro más altas, haciéndolos particularmente apropiados para aplicaciones a bordo de vehículos en las que la mayor concentración de hierro, aditivos de baja viscosidad son lo más ventajoso.

20 Coloides de ensayo y viscosidad cinemática resultante

Ejemplo de coloide	Relación en peso total de diácido:hierro	Hierro en el coloide (% en peso)	Viscosidad cinemática a la temperatura mostrada, tal como se mide por la ASTM D-445 (cSt)				
			-20°C	-10°C	0°C	20°C°	40°C
17	2,4:1	18	21.250	7.919	3.346	790	257
18	1,4:1	24	2.831	1.270	634	208	88
19	1,14:1	25	1.736	813	444	152	65
20	1:1,14	29	652	340	198	79	39
21	1:1,6	30	273	154	95	44	24

El ejemplo 17 no es conforme a la invención

25 Estos beneficios de viscosidad se conservan cuando se trasladan a una serie de coloides más diluidos en los que el contenido de hierro se ha igualado al 10% en peso. Además, estos coloides muestran significativas ventajas de viscosidad sobre los concentrados de sal de hierro comercialmente disponible "neodecanoato de hierro", incluso cuando este último se usa con contenidos de hierro más bajos en el mismo disolvente portador. De este modo, empleando el coloide de la invención, se pueden preparar aditivos más concentrados con viscosidades más bajas y más ventajosas que las disponibles hasta ahora.

30 Como se puede ver en la tabla a continuación, el neodecanoato de hierro a un nivel de concentrado de hierro de solo el 6% produjo viscosidades muy superiores a las proporcionadas por cualquiera de los coloides de la invención que contienen hierro a la concentración más alta del 10%. Era necesario diluir el neodecanoato de hierro a un nivel tan bajo como 4% en peso (hierro) para preparar un concentrado que tiene viscosidad superior al coloide de peor rendimiento de la invención (solamente). Dado que los aditivos de regeneración de la trampa se usan típicamente a un nivel de hierro objetivo en el combustible, esta diferencia en la concentración de hierro utilizable permite el uso de
 35 menores volúmenes de aditivo para cumplir con el objetivo de concentración de hierro en el combustible. En las aplicaciones a bordo, esto permite un depósito de aditivo existente que lleva un determinado volumen dado de aditivo para tratar más combustible, y así reduce los requisitos de servicio del vehículo.

Viscosidad cinemática de coloides de ensayo con contenido constante de hierro.

Ejemplo de coloide	Relación en peso total de diácido:hierro	Hierro en el coloide diluido (% en peso)	Viscosidad cinemática a la temperatura mostrada, tal como se mide por la ASTM D-445 (cSt)				
			-20°C	-10°C	0°C	20°C	40°C
15	2,4:1	10	83	48	32	15	9
16	1,4:1	10	18	12	9	5	4
17	1,14:1	10	15	10	7	4	3
18	1:1,14	10	10	7	5	3	2
19	1:1,6	10	8	6	5	3	2
Neodecanoato de hierro en forma concentrada		6	483	219	103	35	14
		4	43	25	15	7	4

El ejemplo 17 no es conforme a la invención

Resultados de estabilidad de combustible

5 Los ensayos de estabilidad de combustible en los coloides de hierro anteriores demostraron que los coloides en los que la relación de ácido:hierro era 2,4:1 y 1,4:1 eran aún estables después de 33 días de almacenamiento, en cuyo momento se interrumpió el ensayo. Los coloides que tienen la relación 1,14:1 mostraron signos de inestabilidad después de 19 días, y el coloide que tiene la relación 1:1,6 mostró signos de inestabilidad después de 26 días.

10 Se llevaron a cabo ensayos adicionales de estabilidad en presencia de 150 ppm de un aditivo de lubricidad que se sabe que desestabiliza los aditivos metálicos, concretamente un dímero de ácido graso de aceite de tall etoxilado. En estos ensayos, los coloides de 2,4:1 y 1,4:1 se desestabilizaron parcialmente por la adición del aditivo adicional, siendo observada inestabilidad después de 19 días, aunque este grado de estabilidad todavía representaba un buen rendimiento en un sentido absoluto. Sin embargo, los otros coloides no se desestabilizaron significativamente, lo que indica que los coloides con relaciones más bajas son particularmente útiles cuando se requiere estabilidad de combustible en presencia de esa clase de aditivos de lubricidad.

Ejemplo W3 - ejemplos de ensuciamiento del inyector

a) Ensayos de ensuciamiento del inyector - protocolo de ensayo del motor

20 Las tendencias de ensuciamiento del inyector de varios materiales se compararon usando el método de ensayo mencionado anteriormente publicado en el simposio de la TAE los días 12 y 13 de enero de 2005 bajo el título "Injector Deposit Test For Modern Diesel Engines". En este ensayo, se monitoriza el par motor producido por el motor en condiciones especificadas de funcionamiento, y la diferencia resultante en el par motor medida en el ensayo se usa como un indicador de la acumulación de depósitos adversos en los inyectores de combustible.

En detalle, el protocolo de ensayo del motor es el siguiente.

25 Se instaló un moderno motor diésel de automóvil de alta velocidad (en estos ensayos, un motor Peugeot DW10 de 2,0 litros) en un banco de ensayos dinámico para permitir un control exacto de las condiciones del motor. El termostato del motor de ensayo se bloqueó abierto y el circuito de refrigerante se conectó al sistema de enfriamiento del banco de ensayo, lo que permite controlar la temperatura de salida del refrigerante a 93°C. También se controlaron por el sistema de automatización la temperatura del combustible después del filtro de combustible (25°C ± 0,2°C), así como la temperatura máxima del aire del colector de admisión (50°C). Estaba presente un sistema de aplicación y medida para variar los parámetros de inyección durante las medidas de iso-velocidad y registro de los parámetros de inyección durante el ensayo. El motor también estaba equipado con un sensor de presión del cilindro para medir las presiones máximas del cilindro durante las medidas de iso-velocidad.

35 Para prevenir los efectos acumulativos, el sistema de combustible se drenó y lavó con el nuevo combustible de ensayo antes de instalar un nuevo conjunto de inyectores. Después de la instalación de los inyectores, el motor se puso en marcha y se calentó antes de pesar el aceite y, en caso necesario, se llevó a cabo un nivelado del aceite.

El protocolo de ensayo usa condiciones severas que inducen estrés térmico en la punta del inyector de combustible y condiciones de conducción típicas de uso diario. También se incluye un período de enfriamiento. El protocolo se divide en cinco partes:

ES 2 674 254 T3

- a) Medida de iso-velocidad de potencia del motor - inicio
- b) 8 horas de ensayo de resistencia
- c) 8 horas de período de parada (parada del motor para enfriar)
- d) 8 horas de ensayo de resistencia

5 e) Medida de iso-velocidad de potencia del motor - fin

Al principio del ensayo (a) se mide el par motor del motor (y por consiguiente la potencia) para definir un nivel de inicio. Del mismo modo, el par motor del motor (y por consiguiente la potencia) se mide al final del ensayo (e) para medir el nivel final. Estas medidas de iso-velocidad se realizan a 4.000 rpm y carga completa, usando el sistema de aplicación y medida para variar los parámetros de inyección específicos. Durante la medida, el inicio de la inyección (SOI en grado de ángulo del cigüeñal ante el punto muerto superior) y la presión del raíl se mantienen constantes, mientras que la cantidad objetivo de combustible por carrera se varía paso a paso hasta 10 mg/carrera alrededor del ajuste base. Esta cantidad de combustible objetivo corresponde a la cantidad real inyectada en el caso de un orificio y una salida de boquilla libres de depósito. A su vez, el combustible medido por carrera es menor que la cantidad objetivo si se ha acumulado depósito en el camino del combustible provocando una pérdida de flujo hidráulico como consecuencia. Esto también afecta a los valores medidos de par motor, humo y emisión. En el procedimiento de iso-velocidad descrito, la variación de la cantidad de combustible inyectado comienza 5 mg/carrera por debajo del ajuste básico para carga completa y se eleva en pasos de 1 mg/carrera hasta que se obtiene uno de los siguientes criterios: 1) la presión máxima del cilindro llega al límite de diseño del motor, 2) el número de humo FSN llega a un valor de 3 o la temperatura del gas de escape antes de la turbina excede del límite de diseño del turbocompresor.

20 La medida de iso-velocidad en (a) es seguida por un ensayo de resistencia de 8 horas (b) para desarrollar un primer nivel de acumulación de depósitos en la boquilla del inyector. El patrón de este ensayo de resistencia se muestra en la Tabla siguiente y consiste en 12 puntos de velocidad/carga, de una duración de una hora, ciclo que se efectúa 8 veces.

Tabla: parte de resistencia del ciclo. Ciclo A-L repetido 8 veces.

Punto de funcionamiento	N [% Nnom]	Par motor M [%]	Periodo de parada [s]	Rampa [s]	Punto final
A	N2 = 43,75% Nnom	20	105	15	B
B	N4 = 75% Nnom	60	405	15	C
C	N2 = 43,75% Nnom	20	105	15	D
D	N5 = 87,5% Nnom	80	405	15	E
E	N2 = 43,75% Nnom	20	105	15	F
F	N6 = Nnom	100	585	15	G
G	N1 = 31,25% Nnom	10	105	15	H
H	N4 = 75% Nnom	100	405	15	I
I	N1 = 31,25% Nnom	10	105	15	J
J	N3 = 50% Nnom	100	585	15	K
K	N1 = 31,25% Nnom	10	105	15	L
L	N6 = Nnom	100	405	15	A

25 El motor se detiene a continuación durante un período de enfriamiento (c) de 8 horas. Después de este período, el motor debe funcionar durante 8 horas más en un segundo ensayo de resistencia (d), usando el mismo ciclo que en (b). Después de la etapa (d), se mide nuevamente el par motor (y la potencia) para definir un nivel de acabado. La pérdida de par motor medida entre el inicio y el final del ensayo ("delta de par motor") se usa para describir la propensión a la coquización de la boquilla usada.

30 Después del ensayo, los inyectores se desmontan para una inspección adicional. Se debe tener cuidado de no dañar los depósitos durante el manejo, por ejemplo, el uso de cubiertas protectoras. La inspección estándar del

inyector consiste en la documentación fotográfica (microscopio con cámara digital) de los depósitos externos alrededor de las salidas de las boquillas individuales, la posible clasificación de estos depósitos y la posible medida de la pérdida de flujo hidráulico para confirmar el vínculo directo entre la pérdida de par motor y los depósitos del inyector.

5 b) Resultados del ensayo del motor

Usando el protocolo anterior, se compararon dos ejemplos de la invención, concretamente los ejemplos 6 y 14, en un combustible de ensayo común con dos ejemplos comparativos 2C y 7C, y un producto de sal de hierro comercial existente (neodecanoato de hierro). Las características destacadas de los ejemplos se muestran en la tabla a continuación. La tasa de tratamiento de cada producto se da en ppm de hierro elemental en peso, por peso de combustible de ensayo.

En los resultados, se puede ver que los ejemplos de la invención (6 y 14) mostraron poca o ninguna pérdida de par motor en el transcurso del ensayo. En contraste, con el mismo contenido de hierro en el combustible, los coloides preparados con ácido neodecanoico mostraron una disminución significativa de par motor, lo que indica la acumulación de depósitos adversos en el transcurso del ensayo (delta de par motor negativa). La sal de neodecanoato de hierro también mostró una pérdida de par motor significativa en el transcurso del ensayo.

Ejemplo	Resultados de rayos X	Medio de dispersión dentro del coloide	Tasa de tratamiento en el combustible de ensayo (ppm de Fe, peso/peso)	Delta de par motor en el ensayo del motor (%)
6	cristalino	mezcla de ácido oleico y ácido poliisobutilensuccínico*	6	0
14	amorfo	ácido poliisobutilensuccínico*	6	-0,4
2C	cristalino	mezcla de ácido neodecanoico y ácido oleico	6	-4,9
7C	amorfo	ácido neodecanoico	6	-13,1
Neodecanoato de hierro (disolución de sal de hierro)			6	-15,3

* Poliisobutileno₉₅₀SA (C₆₇, ramificado)

De este modo, el coloide de la invención proporcionó (a la misma concentración de hierro en el combustible) un medio para suministrar hierro vía combustible a la trampa no asociado con la acumulación de depósitos adversos, en contraste con otros coloides de hierro que difieren en medio de dispersión, y con un aditivo de sal de hierro existente.

Los resultados (ejemplos 6 v. 2C, y ejemplos 14 v. 7C) en particular indican que la naturaleza del medio de dispersión afecta al grado de ensuciamiento del inyector observado. La combinación de núcleo de óxido de hierro cristalino y medio de dispersión que consiste en una mezcla de ácido succínico sustituido con poliisobutenilo y ácido oleico dio resultados particularmente buenos.

25

REIVINDICACIONES

1. Un método de suministrar hierro a la trampa de partículas de un escape de motor diésel en una forma apropiada para promover la regeneración de la trampa, comprendiendo el método las siguientes etapas:
- 5 a. preparar u obtener de otro modo un coloide que consiste en partículas de óxido de hierro dispersas en un fluido portador, siendo el medio de dispersión dentro del coloide uno o más compuestos de ácido carboxílico como se define aquí a continuación;
- b. añadir el coloide a un combustible diésel, en una cantidad que proporciona la concentración de hierro deseada dentro del combustible para promover la regeneración de la trampa, siendo efectuada esta adición a bordo del dispositivo equipado con el motor diésel;
- 10 c. quemar la composición de combustible resultante de la etapa b. en el motor diésel equipado con una trampa de partículas en su sistema de escape; y
- d. dentro de la trampa de partículas, a continuación recoger los compuestos que contienen hierro resultantes de la combustión, en asociación con por lo menos algo de la materia en partículas carbonosas emitida por el motor;
- 15 en el que por lo menos un compuesto de ácido carboxílico dentro del coloide es un ácido dicarboxílico sustituido con hidrocarbilo que contiene entre 8 y 200 átomos de carbono, y en el que cualquier compuesto de ácido carboxílico adicional dentro del coloide son ácidos dicarboxílicos sustituidos con hidrocarbilo que contienen entre 8 y 200 átomos de carbono, o ácidos monocarboxílicos alifáticos que contienen entre 8 y 20 átomos de carbono, o sus mezclas; y en el que la relación en peso de ácido(s) carboxílico(s):hierro en el coloide, medida como el peso total de compuesto(s) de ácido carboxílico:peso de hierro elemental contenido dentro de las partículas de óxido de hierro,
- 20 está en el intervalo de 2:1 a 1:2.
2. El método de la reivindicación 1, en el que el motor diésel usado en la etapa c. es un motor que exhibe pérdida de rendimiento del motor debida a la formación de depósitos en el inyector de combustible asociados a la presencia de sales metálicas orgánicas en el combustible, como se determina por una reducción del par motor cuando el motor se hace rodar en condiciones de funcionamiento constante con un combustible que contiene una o
- 25 más sales orgánicas de zinc en una cantidad suficiente para proporcionar por lo menos 1 parte, y preferentemente 3 partes, por millón en peso, por peso de combustible de zinc elemental al combustible.
3. El método de cualquier reivindicación precedente, en el que las partículas de óxido de hierro dentro del coloide consisten esencialmente en forma(s) cristalina(s) de óxido de hierro, preferentemente magnetita.
4. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el medio de dispersión dentro del coloide
- 30 consiste en uno o más ácidos dicarboxílicos sustituidos con hidrocarbilo que contienen entre 8 y 200 átomos de carbono.
5. El método de la reivindicación 4, en el que el o cada ácido dicarboxílico es un ácido succínico sustituido con hidrocarbilo.
6. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el medio de dispersión dentro del coloide
- 35 consiste en uno o más ácidos dicarboxílicos sustituidos con hidrocarbilo que contienen entre 8 y 200 átomos de carbono en combinación con uno o más ácidos monocarboxílicos que contienen entre 8 y 20 átomos de carbono.
7. El método de la reivindicación 6, en el que dicho medio de dispersión consiste en uno o más ácidos succínicos sustituidos con alifático en combinación con uno o más ácidos monocarboxílicos alifáticos que contienen entre 10 y 18 átomos de carbono.
- 40 8. El método de la reivindicación 7, en el que dicho medio de dispersión dentro del coloide comprende ácido oleico y ácido poliisobutenilsuccínico, cuyo grupo poliisobutenilo tiene un peso molecular promedio en número tal como se mide por cromatografía de permeación de gel, frente a estándares de poliestireno, de entre 450 y 2.300.
9. El método de cualquier reivindicación precedente, en el que la relación en peso de ácido(s) carboxílico(s):hierro en el coloide está en el intervalo de 1,5:1 a 1:2.
- 45 10. El método de cualquier reivindicación precedente, en el que los compuestos que contienen hierro resultantes de la combustión del combustible en la etapa c. comprenden óxido(s) de hierro y están en forma de partículas, y son atrapados dentro de la materia en partículas carbonosas que se recogen en la trampa en la etapa d.
11. El método de cualquier reivindicación precedente, en el que los compuestos que contienen hierro resultantes de la combustión del combustible en la etapa c. consisten esencialmente en una o más formas de óxido de hierro.
- 50 12. El método de cualquier reivindicación precedente, en el que el dispositivo es un vehículo de carretera que

lleva el combustible y el coloide en depósitos discretos, y en el que la etapa b. se efectúa dosificando el coloide al depósito de combustible o a la conducción de combustible del vehículo en la cantidad deseada usando un aparato de dosificación.

5 13. El método de la reivindicación 12, en el que el funcionamiento del aparato de dosificación está controlado por el sistema de gestión del motor a bordo del vehículo.

14. El método de cualquier reivindicación precedente, que comprende:

i) el suministro de hierro a la trampa según cualquier reivindicación precedente, y

ii) hacer funcionar el motor o la trampa de una manera efectiva para provocar o permitir la combustión, por lo menos periódicamente, de por lo menos algunas de las partículas carbonosas recogidas en la trampa.

10

Fig.1.

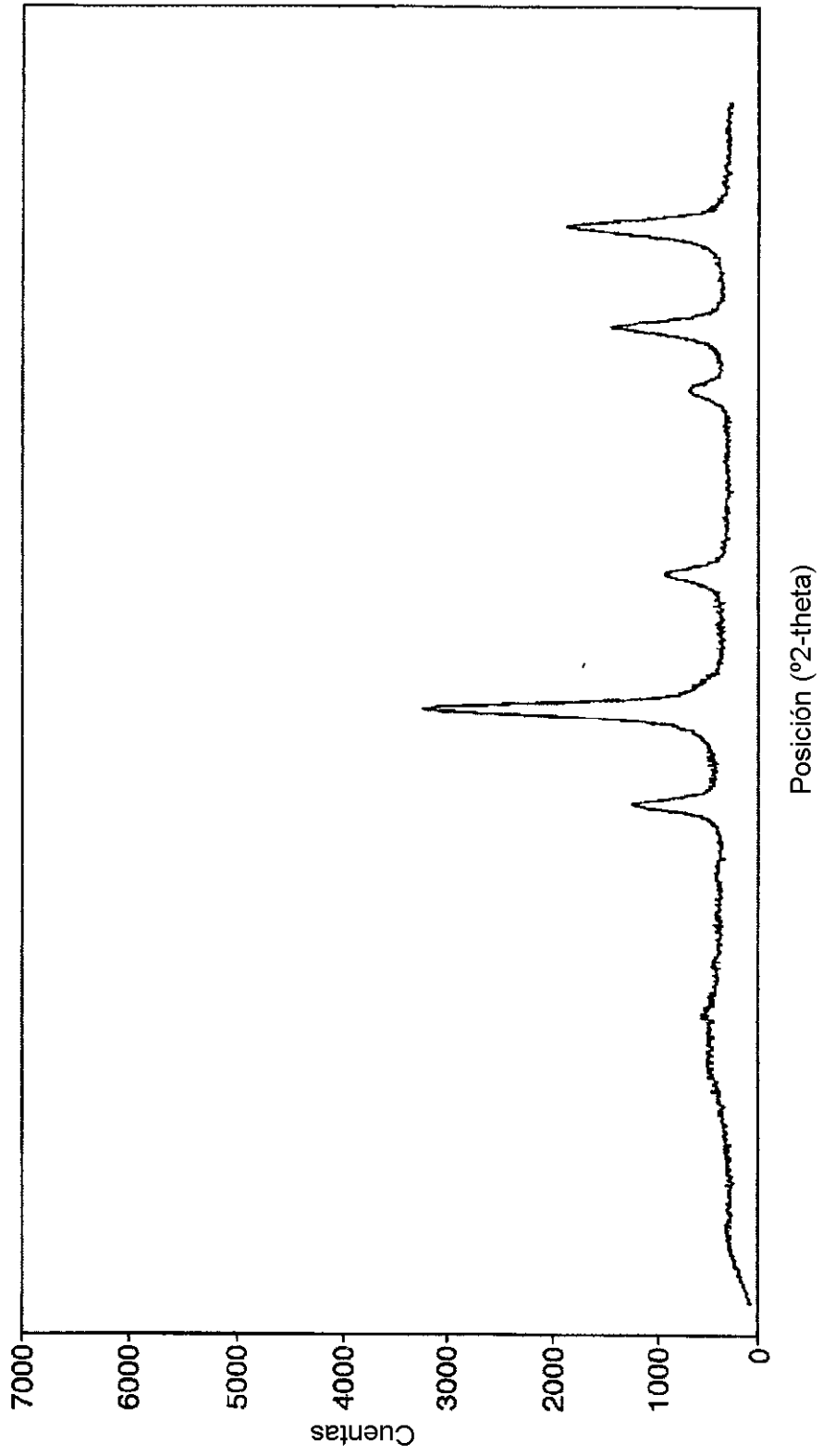


Fig.2.

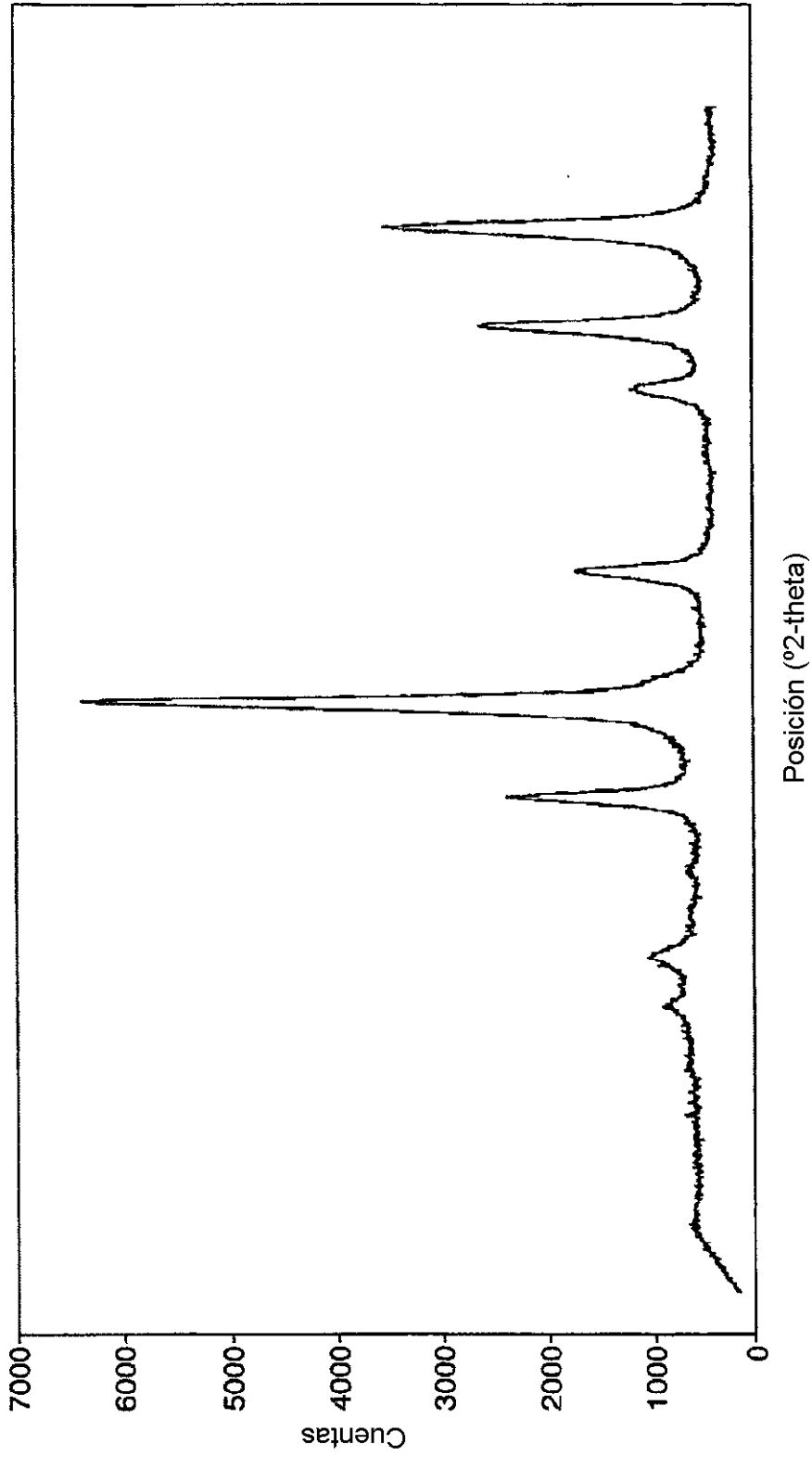


Fig.3.

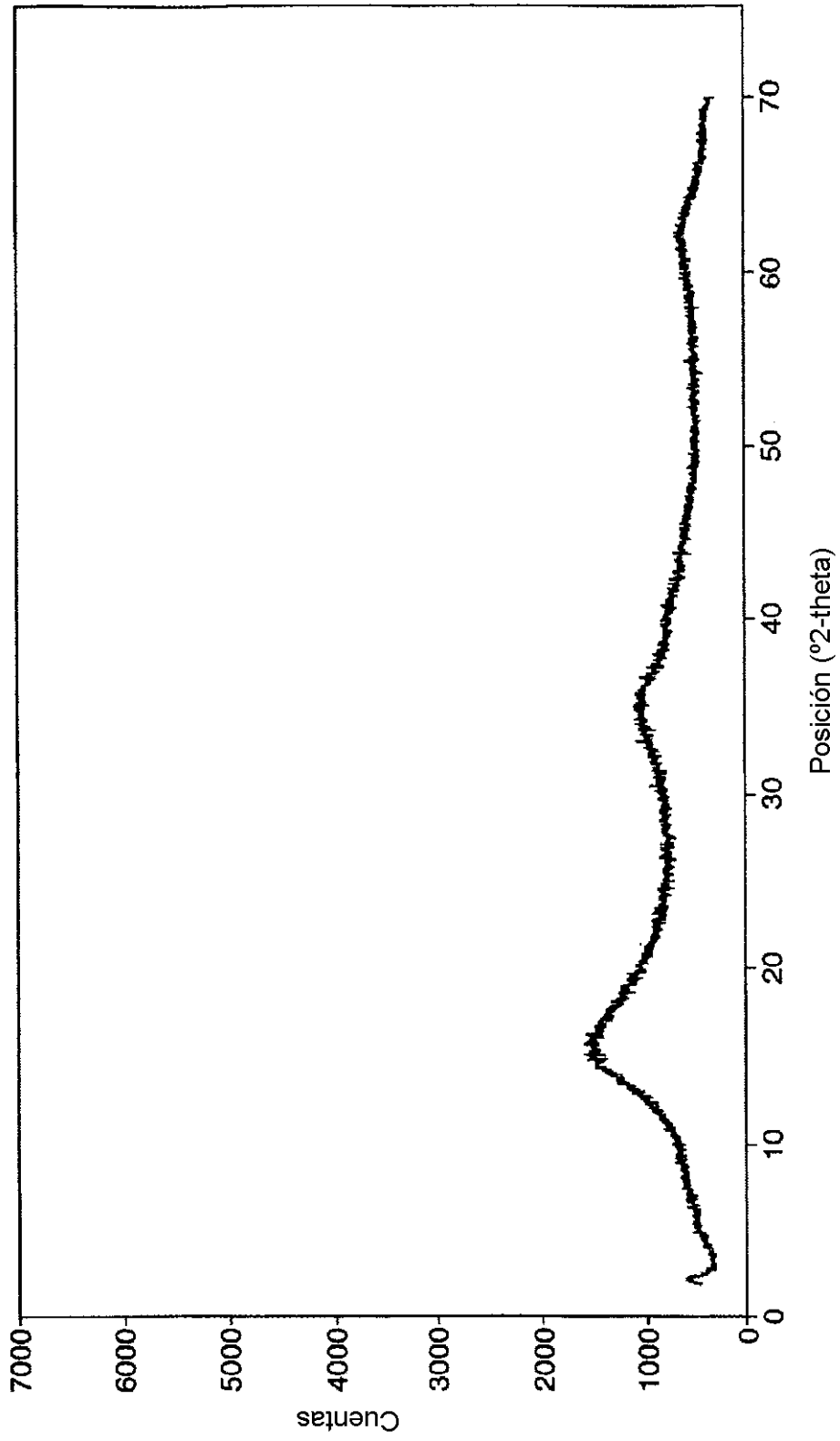


Fig.4.

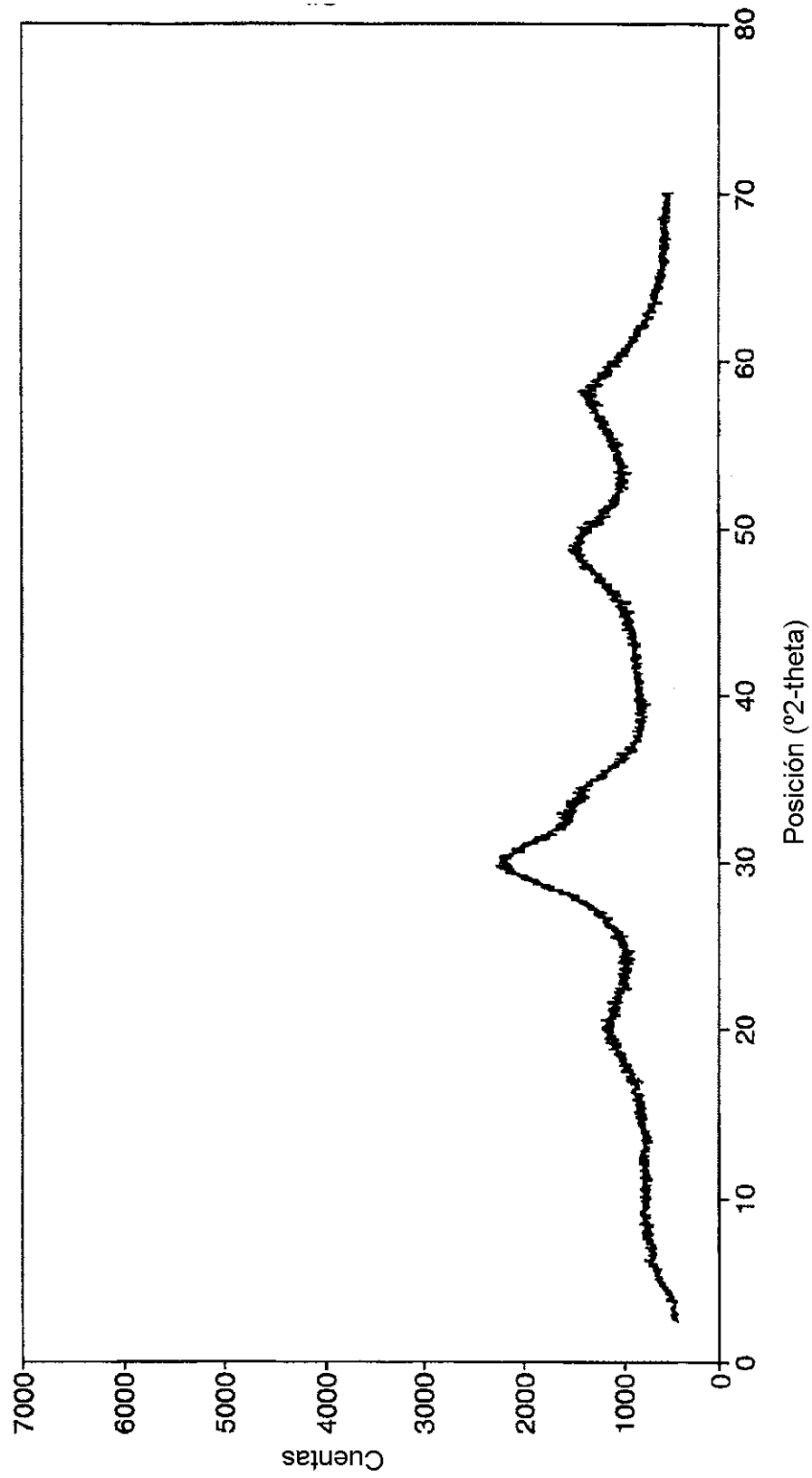


Fig.5.

