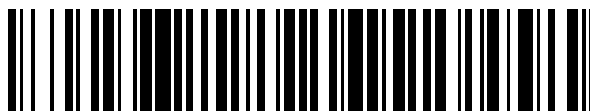


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 750 310**

51 Int. Cl.:

C10L 1/10 (2006.01)

C10L 10/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.12.2011 PCT/EP2011/073279**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.06.2012 WO12084851**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.12.2011 E 11799171 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.07.2019 EP 2655574**

54 Título: **Utilización de dispersiones de partículas de hierro como aditivo de carburante**

30 Prioridad:

22.12.2010 FR 1061061

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

25.03.2020

73 Titular/es:

**RHODIA OPERATIONS (100.0%)
40, rue de la Haie Coq
93306 Aubervilliers, FR**

72 Inventor/es:

**D'ALENCON, LAURIANE;
LALLEMAND, MICHAEL y
HARLE, VIRGINIE**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 750 310 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

Utilización de dispersiones de partículas de hierro como aditivo de carburante

5 La presente invención se refiere a la utilización de dispersiones orgánicas (organosoles) como aditivo de carburante para motores de combustión interna.

10 Durante la combustión de carburante, y especialmente gasóleo en un motor diésel, los productos carbonados tienen tendencia a formar unas partículas carbonadas, que se designarán en lo sucesivo en la descripción bajo la expresión de "hollines", que se consideran nocivos tanto para el medioambiente como para la salud. Se buscan desde hace mucho tiempo técnicas que permitan reducir la emisión de estos hollines.

15 Una solución satisfactoria consiste en introducir en la línea de escape un filtro de partículas (o FAP en lo sucesivo en el texto) que bloquee los hollines en sus canales para dejar escapar un gas libre de hollines. Cuando se alcanza una cierta cantidad de hollines acumulados en el FAP, los hollines se queman para liberar los canales del FAP. Esta etapa de regeneración del FAP se hace habitualmente a temperaturas superiores a la temperatura del gas durante un funcionamiento normal del motor, los hollines se queman habitualmente bajo aire a temperaturas superiores a 650°C.

20 Con el fin de ayudar a la regeneración del FAP, se emplea generalmente un catalizador que tiene como objetivo facilitar la oxidación de los hollines directa o indirectamente. Se entiende por facilitar la oxidación de los hollines el hecho de permitir su oxidación a temperatura más baja, de manera que esta temperatura se alcance más frecuentemente durante un funcionamiento normal del motor. Una parte de los hollines puede así quemarse continuamente durante el funcionamiento del motor.

25 El catalizador permite también disminuir la temperatura requerida para regenerar el FAP a fin de que la temperatura de regeneración sea inferior a la temperatura de combustión de los hollines sin la presencia de dicho catalizador. El catalizador permite también acelerar la velocidad de oxidación de los hollines, lo que permite reducir la duración necesaria para la regeneración del FAP.

30 La utilización de un aditivo de ayuda a la regeneración del FAP, vectorizado por el carburante que alimenta el motor o también por Fuel Borne Catalyst (FBC), a demostrado que cumple numerosos criterios ya que permite regenerar el FAP más rápidamente y a más baja temperatura que la tecnología concurrente denominada Catalysd Scoot Filter (CSF, en la que el catalizador se inmoviliza en el FAP), lo que contribuye a reducir el consumo de carburante para la regeneración del FAP (y así reducir las emisiones de CO₂).

35 Entre los aditivos de ayuda a la regeneración del FAP, las dispersiones de tierras raras, especialmente a base de cerio, son conocidas por ser eficaces para la regeneración del FAP y contribuyen a la reducción de la temperatura de oxidación.

40 Unas dispersiones de compuestos de hierro utilizadas como aditivo de los carburantes pueden contribuir a la reducción de esta temperatura de auto-inflamación de los hollines.

45 La solicitud de patente FR 2 913 431 describe un procedimiento de funcionamiento de un motor diésel para facilitar la regeneración de un filtro de partículas de la línea de escape. La solicitud de patente US 2010/101139 A1 describe un procedimiento de preparación de una dispersión de óxido de hierro.

La presencia de un FBC en el carburante puede a veces conducir a la reducción de la resistencia del carburante a la oxidación, especialmente cuando contiene unos biocarburantes.

50 Se busca así obtener unas dispersiones que presenten una buena dispersabilidad, una estabilidad elevada en el tiempo y además una compatibilidad mejorada en el medio en el que se introducen, especialmente una resistencia mejorada a la oxidación, particularmente en presencia de biocarburantes.

55 Se busca preferentemente obtener unas dispersiones que presenten una actividad catalítica suficiente a una concentración relativamente poco elevada.

Uno de los objetivos de la presente invención es permitir la regeneración de FAP mediante un aditivo de carburante.

60 Con este objetivo, la invención propone la utilización de dispersiones coloidales que comprendan unas partículas, en su mayoría no agregadas entre sí, y que presenten una buena monodispersidad, como aditivo de carburante.

Más precisamente, la invención se refiere a la utilización tal como se describe en la reivindicación 1.

65 Se describe también un procedimiento de preparación de un carburante con aditivo que comprende una etapa de puesta en contacto y de mezcla de un carburante y de una dispersión tal como se utiliza en la invención, por el cual se obtiene el carburante aditivado.

Los objetos sólidos dispersos en las dispersiones son unas partículas sólidas individualizadas o unos agregados de tales partículas. Dichas partículas pueden, además, eventualmente contener unas cantidades residuales de iones unidos o adsorbidos tales como, por ejemplo, unos iones sodio o unos iones amonio.

5 La dispersión presenta la ventaja de ser muy estable. Las partículas de la dispersión no sedimentan, y las dispersiones no decantan, incluso después de varios meses. Además, pueden presentar una buena compatibilidad con los carburantes de tipo gasóleo, especialmente a base de biocarburantes.

10 Según una variante preferida, puede presentar además una actividad catalítica elevada.

La dispersión es una dispersión en fase orgánica.

Esta fase orgánica se selecciona, en particular, en función de la utilización de la dispersión.

15 Según un primer modo de realización, la fase orgánica comprende un disolvente apolar, preferentemente seleccionado entre los hidrocarburos apolares o sus mezclas.

20 Por "disolvente apolar" se entiende un disolvente que posee una muy baja afinidad para el agua, y una miscibilidad en agua relativamente baja. De manera general, un disolvente apolar es un disolvente cuyo momento dipolar resultante es nulo. Puede, por lo tanto, tratarse de una molécula que no comprende ningún grupo polar (como por ejemplo el ciclohexano) o de una molécula que comprende unos grupos polares pero cuya geometría hace que el momento dipolar se anule (como por ejemplo el tetracloruro de carbono).

25 Con este fin, lo más frecuentemente, la fase orgánica está constituida de al menos un 80%, preferentemente al menos un 90%, preferentemente al menos un 95% en masa de un disolvente apolar o de una mezcla de disolventes apolares, con respecto a la masa total de la fase orgánica.

30 Según este modo, la fase orgánica comprende generalmente al menos un 70%, preferentemente al menos un 80%, preferentemente al menos un 90%, ventajosamente al menos un 95% en masa de un hidrocarburo apolar o de una mezcla de hidrocarburos apolares.

La fase orgánica está típicamente constituida únicamente de un hidrocarburo apolar o de una mezcla de hidrocarburos apolares.

35 A título de ejemplo de disolvente apolar, se pueden citar los hidrocarburos alifáticos como el hexano, el heptano, el octano, el nonano, los hidrocarburos cicloalifáticos tales como el ciclohexano, el ciclopentano, el cicloheptano. Convienen también los cortes petroleros de tipo isopar, que contienen esencialmente unos hidrocarburos isoparafínicos y parafínicos de C-11 y C-12.

40 Se pueden utilizar también, a título de disolvente apolar, unos hidrocarburos clorados apolares.

Según un segundo modo de realización, la fase orgánica comprende un disolvente polar, preferentemente seleccionado entre los hidrocarburos polares o sus mezclas.

45 Por "disolvente polar" se entiende en particular un disolvente que posee un momento dipolar resultante diferente de cero. Puede, por lo tanto, tratarse de una molécula que comprende uno o varios grupos polares.

50 Según este modo, la fase orgánica comprende generalmente al menos un 70%, preferentemente al menos un 80%, preferentemente al menos un 90%, ventajosamente al menos un 95% en masa de un hidrocarburo polar o de una mezcla de hidrocarburos polares.

La fase orgánica está típicamente constituida únicamente de un hidrocarburo polar o de una mezcla de hidrocarburos polares.

55 Por "disolvente polar", se designa más generalmente unos disolventes que tienen una buena afinidad con el agua, y una buena miscibilidad en agua.

60 A título de ejemplo de disolvente, se pueden citar los hidrocarburos aromáticos tales como el benceno, el tolueno, el etilbenceno, los xilenos, los naftenos líquidos. Convienen también los cortes petroleros de tipo Solvesso (marca depositada por la compañía EXXON), en particular el Solvesso 100 que contiene esencialmente una mezcla de metiletil- y trimetil-benceno, y el Solvesso 150 que contiene una mezcla de alquilbencenos, en particular de dimetilbenceno y de tetrametilbenceno.

Se pueden utilizar también para la fase orgánica unos hidrocarburos clorados polares tales como el cloro- o el diclorobenceno, el clorotolueno. Los éteres, así como las cetonas alifáticas y cicloalifáticas como, por ejemplo, el éter de diisopropilo, el éter de dibutilo, la metilisobutilcetona, la diisobutilcetona, el óxido de mesitilo, pueden considerarse.

5 Se pueden también considerar unos disolventes polares a base de alcohol como el 2-etilhexanol.

Según una variante, la fase orgánica comprende una mezcla de un disolvente apolar y de un disolvente polar tales como se han descrito anteriormente.

10 La dispersión comprende al menos un agente anfífilo.

Este agente anfífilo tiene como efecto estabilizar la dispersión de partículas. Sirve también de agente de transferencia de fase durante la preparación de las dispersiones (entre la fase acuosa y la fase orgánica).

15 El agente anfífilo es un ácido carboxílico que comprende de 10 a 50 átomos de carbono, preferentemente de 10 a 25 átomos de carbono.

Este ácido puede ser lineal o ramificado. Se puede seleccionar entre los ácidos acrílicos, alifáticos o arilalifáticos, teniendo eventualmente otras funciones con la condición de que estas funciones sean estables en los medios en los que se desea utilizar las dispersiones según la presente invención.

20 Así, se pueden utilizar, por ejemplo, unos ácidos carboxílicos alifáticos, ya sean naturales o sintéticos. Por supuesto, es posible utilizar unos ácidos mezclados.

25 A título de ejemplo, se pueden citar los ácidos grasos de talloil, de aceite de soja, de sebo, de aceite de lino, el ácido oleico, el ácido linoleico, el ácido esteárico y sus isómeros, el ácido pelargónico, el ácido cáprico, el ácido láurico, el ácido mirístico, el ácido dodecibencenosulfónico, el ácido etil-2-hexanoico, el ácido nafténico, el ácido hexoico.

30 A título de agente anfífilo preferido, se puede citar el ácido esteárico y sus isómeros como, por ejemplo, una mezcla de ácidos o unos productos que contienen unas distribuciones de longitud de cadena como la Prisorine 3501 de Croda.

Este agente anfífilo puede también estar compuesto de uno o varios poliácidos como los ácidos succínicos sustituidos por unos grupos polibutenilo. Estos poliácidos pueden utilizarse solos o en combinación con uno o varios ácidos monocarboxílicos alifáticos que contienen entre 10 y 20 átomos de carbono de promedio.

35 A título de ejemplo, se puede citar la mezcla ácido oleico con uno o varios ácidos succínicos sustituidos por unos grupos polibutenilo, en los que los grupos polibutenilo tienen un peso molecular medio (medido por cromatografía en fase gaseosa) comprendido de 500 a 1300 y más particularmente entre 700 y 1000 g.mol⁻¹.

40 Según una característica de la invención, las partículas de la dispersión están constituidas de un compuesto del hierro en forma cristalizada.

Esta forma cristalizada, que puede obtenerse mediante la realización de las etapas del procedimiento que se describirá más adelante, puede en particular observarse mediante la técnica de difracción de los rayos X (DRX) que pone en evidencia unos picos característicos de al menos una estructura cristalizada definida del hierro.

45 Los objetos sólidos de la dispersión están en forma de partículas, o de agregados de partículas, de un compuesto del hierro cuya composición corresponde esencialmente a un óxido de hierro en forma cristalizada.

50 Las formas cristalizadas del óxido de hierro que constituyen las partículas son los óxidos de Fe(III) de tipo maghemita (γ-Fe₂O₃) y/o unos óxidos de Fe(II) y Fe(III) de tipo magnetita (Fe₃O₄).

El procedimiento antes citado permite generalmente obtener unas partículas a base de óxido de Fe(III) de tipo maghemita y/o de óxido de Fe(II) y Fe(III) de tipo magnetita, pudiendo la magnetita oxidarse después en óxido de Fe(III) de tipo maghemita por ejemplo al entrar en contacto con el oxígeno.

55 Según otra característica de la invención, el tamaño medio \overline{D}_{DRX} medido por DRX de las partículas de la dispersión es inferior o igual que 7 nm, preferentemente inferior o igual que 6 nm, preferiblemente inferior o igual que 5 nm.

60 Generalmente, este tamaño es de al menos 4 nm.

El carácter cristalizado de las partículas puede ponerse en evidencia especialmente por análisis de DRX. El diagrama de DRX permite definir dos características de estas partículas:

ES 2 750 310 T3

- la naturaleza de la fase cristalina: la posición de los picos de difracción medidos, así como su intensidad relativa son características de la fase magnetita o maghemita, correspondiendo entonces la fase cristalina a la ficha ICDD 01-088-0315; y

- 5 - el tamaño medio de \overline{D}_{DRX} de cristalitas (o dominios cristalizados): este tamaño se calcula a partir de la anchura a media altura del pico de difracción del plano cristalográfico (440) de la maghemita/magnetita:

$$\overline{D}_{DRX} = \frac{k \cdot \lambda}{\sqrt{H^2 - S^2} \cdot \cos \theta}$$

10 con:

λ : longitud de onda = 1,54 Å,

K: factor de forma igual a 0,89,

15

H: anchura total a media altura del surco considerado, expresada en grados,

S: anchura instrumental al ángulo θ determinada por análisis de LaB₆ = 0,072°,

20

θ : ángulo de difracción (en radianes) del pico de: difracción (440) de la magnetita y/o maghemita = 0,547 rad.

El análisis DRX se puede realizar, por ejemplo, sobre un aparato comercial de tipo X'pert PRO MPD PANalytical compuesto especialmente de un goniómetro θ - θ , que permite la caracterización de muestras líquidas. La muestra se mantiene horizontal durante la adquisición y la fuente y el detector son los que se desplazan.

25

Esta instalación está controlada por el programa X'Pert Datacollector proporcionado por el constructor y la explotación de los diagramas de difracción obtenidos se puede realizar con la ayuda del programa X'Pert HighScore Plus versión 2.0 o superior (proveedor PANalytical).

30

Según otra característica de la invención, la parte esencial de las partículas, es decir al menos un 80% en número, presentan un tamaño D_{MET} inferior o igual a 7 nm, más particularmente inferior o igual a 6 nm.

Típicamente, al menos un 90% y más particularmente al menos un 95% de las partículas presentan un tamaño D_{MET} inferior o igual a los valores antes citados.

35

Este tamaño D_{MET} se puede poner en evidencia mediante el análisis de la dispersión por microscopía electrónica de transmisión (MET), utilizado en un modo detección por imagen que permita visualizar con un fuerte aumento las partículas y medir su tamaño.

40

De manera preferida y para una mejor precisión de la medición del tamaño de las partículas, se puede proceder según el protocolo siguiente.

La dispersión se diluye previamente con su disolvente a fin de alcanzar un contenido másico de hierro de aproximadamente un 0,035%. La dispersión así diluida se dispone entonces en una rejilla de observación (como una membrana de polímero carbonado soportada sobre una rejilla de cobre), y se evapora el disolvente.

45

Se puede utilizar, por ejemplo, un microscopio electrónico de transmisión que dé acceso a unos aumentos que vayan hasta 800 000, seleccionándose la tensión de aceleración preferentemente igual a 120 kV.

50

El principio del método consiste en examinar bajo microscopio, diferentes regiones (aproximadamente 10) y medir las dimensiones de 250 partículas, considerando estas partículas como unas partículas esféricas. Una partícula se considera como identificable cuando puede definirse al menos la mitad de su perímetro. El tamaño D_{MET} corresponde entonces al diámetro del círculo que reproduce correctamente la circunferencia de la partícula. La identificación de las partículas explotables puede llevarse a cabo con la ayuda de un programa tal como: ImageJ, Adobe Photoshop o Analysis.

55

Se deduce de ello una distribución granulométrica acumulada de las partículas que se agrupan en 40 clases granulométricas que van de 0 a 20 nm, siendo la anchura de cada clase de 0,5 nm. El número de partículas en cada clase o para cada D_{MET} es el dato de base para representar la distribución granulométrica diferencial en número.

60

Por otro lado, las partículas de la dispersión presentan una granulometría fina tal como se observa por MET.

ES 2 750 310 T3

Poseen un diámetro mediano Φ_{50} comprendido preferentemente entre 2 nm y 6 nm, más particularmente entre 3 nm y 5 nm.

5 El diámetro medio en número Φ_{50} es el diámetro como el del 50% de las partículas contadas sobre los clichés de MET tienen un diámetro más pequeño que este valor, y el 50% de las partículas contadas tienen un diámetro más grande que este valor.

Las partículas presentan generalmente un índice de polidispersibilidad P_n comprendido de 0,1 a 0,5.

10 Este índice de polidispersibilidad P_n se calcula a partir de la distribución granulométrica en número determinada por MET según la fórmula siguiente:

$$P_n = \frac{\Phi_{84} - \Phi_{16}}{2 \cdot \Phi_{50}}$$

15 siendo Φ_{16} el diámetro para el cual el 16% de las partículas tienen un diámetro inferior a este valor, y siendo Φ_{84} el diámetro para el cual el 84% de las partículas tienen un diámetro inferior a este valor.

Esta medición refleja que las partículas presentan una buena monodispersibilidad.

20 El estado de dispersión de los objetos sólidos se puede caracterizar mediante la difusión dinámica de la luz (DDL), también denominada difusión cuasi-elástica de luz (DQEL), o también de espectroscopia de correlación de fotones. Esta técnica permite medir un diámetro hidrodinámico D_h de los objetos sólidos cuyo valor está muy fuertemente afectado por la presencia de agregados de partículas.

25 Preferentemente, los objetos sólidos presentan un diámetro hidrodinámico D_h inferior o igual a 30 nm, preferentemente inferior o igual a 20 nm, preferiblemente inferior o igual a 16 nm, medido por difusión dinámica de la luz (DDL).

El diámetro hidrodinámico D_h de los objetos sólidos de una dispersión se puede medir sobre la dispersión, después de la dilución de esta por su disolvente, a fin de alcanzar una concentración de hierro comprendida de 1 a 4 g.l⁻¹.

30 Se puede utilizar un aparato de difusión de luz de tipo ALV CGS 3 (Malvern) provisto de un correlador ALV serie 5000 y del programa ALV Correlator V3.0 o superior. Este aparato utiliza el método de tratamiento de los datos denominados "acumuladores de Koppel", lo que permite acceder al valor del diámetro hidrodinámico D_h .

35 Es importante realizar la medición a la temperatura (típicamente a 25°C) que corresponde a los valores de viscosidad y de índice de refracción utilizados para el disolvente en el cálculo del diámetro hidrodinámico y utilizar un ángulo de medición fijado típicamente a 90°.

40 Se recomienda también efectuar las preparaciones de la dilución, así como las manipulaciones debajo de una campana de flujo laminar para evitar la contaminación de las muestras con polvos y falsear la medición.

Se considera que los datos experimentales se validan si la intensidad difundida es estable y si la función de autocorrelación está desprovista de anomalías.

45 Finalmente, la intensidad difundida debe estar comprendida en los límites definidos para cada aparato.

Esta característica de los objetos de la dispersión contribuye a la estabilidad. El carácter individualizado de las partículas aumenta también la superficie global de contacto disponible entre estas y los hollines y contribuye así a la mejora de la actividad catalítica de la dispersión.

50 Las dispersiones pueden además comprender en la fase orgánica unas partículas de un compuesto del hierro en forma amorfa, especialmente unas partículas cuyo tamaño es superior o igual a 4 nm.

55 El carácter amorfo de un compuesto de hierro puede ponerse en evidencia por análisis de DRX de este compuesto, cuando no se observa ningún pico característico de ninguna fase cristalina de hierro.

Las dispersiones presentan una concentración másica en compuesto del hierro que puede ser de al menos un 2%, más particularmente de al menos un 5%, expresándose esta concentración en masa de hierro metal con respecto a la masa total de la dispersión.

60 Esta concentración puede generalmente ir hasta un 20%.

El contenido de hierro se puede determinar mediante cualquier técnica conocida por el experto en la técnica, como por la medición por espectroscopia de fluorescencia X aplicada directamente sobre la dispersión.

Las dispersiones pueden prepararse según un procedimiento que comprende las etapas siguientes:

5 a) puesta en contacto, en fase acuosa, de una base y de una mezcla que comprende una sal de Fe(II) y una sal de Fe(III), según una relación molar Fe(II)/Fe(III) comprendida de 0,45 a 0,55, de manera preferida aproximadamente igual a 0,5, ventajosamente igual a 0,5, manteniendo el pH de la fase acuosa a un valor de pH superior a 11,5, por lo cual se obtiene un precipitado; y

10 b) puesta en contacto del precipitado así obtenido, eventualmente separado de la fase acuosa, con una fase orgánica a base de un disolvente, en presencia de un agente anfífilo, por lo cual se obtiene la dispersión en fase orgánica.

15 En la etapa a) del procedimiento, se pone en contacto una base y una mezcla que comprende una sal de Fe(II) y una sal de Fe(III), según una relación molar Fe(II)/Fe(III) comprendida de 0,45 a 0,55, de manera preferida aproximadamente igual a 0,5, ventajosamente igual a 0,5, en una fase acuosa, típicamente una solución acuosa de la base y de las sales de hierro.

20 Como base, se pueden utilizar especialmente los compuestos de tipo hidróxido. Se pueden citar los hidróxidos de alcalinos o de alcalinotérreos y el amoníaco. Se puede también utilizar las aminas secundarias, terciarias o cuaternarias.

25 Como sal de hierro, se puede utilizar cualquier sal soluble en agua. A título de sal de Fe(II), se puede mencionar el cloruro ferroso FeCl_2 . A título de sal de Fe(III), se puede mencionar el nitrato férrico $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$.

30 Durante la etapa a), la reacción que tiene lugar entre la sal de Fe(II), la sal de Fe(III) y la base se hace generalmente en condiciones tales que el pH de la mezcla de reacción formada sigue siendo superior o igual a 11,5 durante la puesta en contacto de las sales de hierro y de la base en el medio de reacción.

35 Preferentemente, durante la etapa a), el pH de la mezcla de reacción se mantiene a un valor superior o igual a 12. Este valor de pH está típicamente comprendido entre 12 y 13.

40 La puesta en contacto de las sales de hierro y de la base en fase acuosa puede llevarse a cabo mediante la introducción de una solución de las sales de hierro en una solución que contiene la base, cuyo pH es de al menos 11,5. Se puede también introducir las sales de hierro y la base en una solución que contiene unas sales, a una concentración típicamente inferior o igual a 3 mol.l^{-1} , como por ejemplo nitrato de sodio, y cuyo pH se ajusta previamente a un valor superior o igual a 11,5. Es posible realizar la puesta en contacto continuamente, realizándose la condición de pH ajustando los caudales respectivos de la solución de las sales de hierro y de la solución que contiene la base.

45 Es posible trabajar en condiciones tales que durante la reacción entre las sales de hierro y la base, se mantenga constante el pH de la fase acuosa. Por mantenimiento constante del pH se entiende una variación del pH de $\pm 0,2$ unidad de pH con respecto al valor fijado. Tales condiciones se pueden obtener añadiendo durante la reacción entre las sales de hierro y la base, por ejemplo, durante la introducción de la solución de las sales de hierro en la solución de la base, una cantidad suplementaria de base en la fase acuosa.

50 Los inventores han observado que el tamaño de las partículas puede modularse en función del pH al que se mantiene la fase acuosa. Típicamente, y sin querer estar ligado a una teoría particular, el tamaño de las partículas es tanto más bajo cuanto el pH de la fase acuosa aumenta.

55 La reacción de la etapa a) se efectúa generalmente a temperatura ambiente. Esta reacción puede realizarse ventajosamente bajo atmósfera de aire o de nitrógeno o de una mezcla nitrógeno-aire.

60 Al final de la reacción de la etapa a), se obtiene un precipitado. Eventualmente, es posible hacer al precipitado sufrir una maduración, manteniéndolo durante un cierto tiempo, por ejemplo algunas horas, en la fase acuosa.

65 Según una primera variante ventajosa del procedimiento, el precipitado no se separa de la fase acuosa al final de la etapa a) y se deja en suspensión en la fase acuosa de la reacción de la etapa a).

Según otra variante del procedimiento, el procedimiento comprende, después de la etapa a) y antes de la etapa b), una etapa α) de separación del precipitado formado al final de la etapa a) de la fase acuosa.

Esta etapa α) de separación se efectúa mediante cualquier medio conocido.

El precipitado separado puede lavarse después con agua, por ejemplo. Preferentemente, el precipitado no se somete a ninguna etapa de secado o de liofilización o cualquier operación de este tipo.

El precipitado puede eventualmente resuspenderse en una segunda fase acuosa.

ES 2 750 310 T3

Para obtener una dispersión en fase orgánica, durante la etapa b), se pone en contacto el precipitado obtenido al final de la etapa a), ya esté separado de la fase acuosa o no, con la fase orgánica en la que se desea obtener la dispersión.

5 Esta fase orgánica es del tipo de la que se ha descrito anteriormente.

La puesta en contacto de la etapa b) se hace en presencia del agente anfífilo antes citado, eventualmente después de la neutralización de la suspensión obtenida al final de la etapa a).

10 Preferentemente, la relación molar entre el número de moles de agente anfífilo y el número de moles de hierro está comprendida entre 0,2 y 1, preferiblemente comprendida entre 0,2 y 0,8.

La cantidad de fase orgánica a incorporar se ajusta a fin de obtener una concentración de óxido, tal como se ha mencionado anteriormente.

15 El orden de la introducción durante la etapa b) de los diferentes elementos de la dispersión es indiferente.

Se puede poner en contacto simultáneamente el precipitado obtenido, el agente anfífilo, y la fase orgánica.

20 Se puede también realizar la premezcla del agente anfífilo y de la fase orgánica.

La puesta en contacto entre el precipitado y la fase orgánica puede hacerse en un reactor que está bajo atmósfera de aire, de nitrógeno o una mezcla de aire-nitrógeno.

25 Aunque la puesta en contacto entre el precipitado y la fase orgánica pueda hacerse a temperatura ambiente, aproximadamente 20°C, es preferible trabajar a una temperatura seleccionada en un intervalo que va de 30°C a 150°C, ventajosamente entre 40°C y 100°C.

30 En algunos casos, debido a la volatilidad de la fase orgánica, es necesario condensar sus vapores por enfriamiento a una temperatura inferior a su punto de ebullición.

La mezcla de reacción que resulta del precipitado, de la fase orgánica y del agente anfífilo se mantiene bajo agitación durante toda la duración del calentamiento.

35 En el caso de la primera variante en la que el precipitado no se ha separado de la fase acuosa al final de la etapa a), cuando se detiene el calentamiento, se nota la presencia de dos nuevas fases: una fase orgánica que contiene la dispersión de partículas, y una fase acuosa residual. Se separa después la fase orgánica que contiene la dispersión de partículas y la fase acuosa residual según las técnicas clásicas de separación, como por ejemplo la decantación o la centrifugación.

40 Sea cual sea la variante del procedimiento, se obtienen al final de la etapa b) unas dispersiones orgánicas que presentan las características antes citadas.

45 Las dispersiones pueden utilizarse como aditivo de carburante para motores de combustión interna, más particularmente como aditivo de los gasóleos para motor diésel o como aditivos de las gasolinas para algunos motores de gasolina que emiten unos hollines o unas partículas carbonadas, y por ejemplo como aditivos de biocarburantes.

50 Pueden utilizarse más generalmente como aditivos de combustión en los combustibles o carburantes líquidos de los generadores energéticos tales como los motores de combustión interna (motores de explosión), grupos electrógenos, quemadores de fuel, o propulsores de reacción.

Los carburantes con aditivos pueden utilizarse en asociación con un FAP que no contiene catalizador, o bien con un FAP que contiene un catalizador, como un CSF.

55 La naturaleza del catalizador que comprende el CSF puede ser de cualquier tipo especialmente a base de metales preciosos como el platino o el paladio asociado a diferentes materiales soporte o aglutinante como la alúmina. También pueden asociarse materiales reductibles como los óxidos a base de tierras raras, como el óxido de cerio o los óxidos a base de manganeso.

60 Las dispersiones orgánicas tienen la particularidad, una vez añadidos aditivos al carburante, de no reducir de manera consecuente la estabilidad de dicho carburante, en particular cuando éste contiene unas fracciones poco estables como unas fracciones de biocarburantes como los ésteres metílicos de aceites vegetales. La estabilidad del carburante puede medirse a través de su resistencia a la oxidación.

65 Para ello, varios tipos de ensayos son conocidos en la profesión. Se puede citar el ensayo basado en la norma NF EN 15751 (Carburantes para automóviles – ésteres metílicos de ácidos grasos (EMAG) y mezclas con gasóleo –

- 5 Determinación de la estabilidad a la oxidación mediante el método de oxidación acelerada) que consiste en oxidar el carburante calentado por un burbujeo de aire. Los vapores producidos durante el proceso de oxidación se condensan en agua. Un aumento de la conductividad eléctrica de esta agua traduce una solubilización de compuestos ácidos volátiles formados durante el proceso de oxidación del carburante y, por lo tanto, su oxidación. Se habla entonces de tiempo de inducción, tiempo que representa la duración de calentamiento necesaria para ver aparecer un aumento rápido de la conductividad eléctrica. Cuanto más elevado sea este tiempo de inducción, más resistirá el carburante a la oxidación. Este ensayo se denomina también ensayo RANCIMAT.
- 10 Se ha observado que las dispersiones son estables, compatibles con los carburantes, especialmente los biocarburantes, eficaces para regenerar los FAP a baja dosificación y baja temperatura y presentan un muy buen compromiso entre compatibilidad carburante, especialmente el mantenimiento de buenas propiedades de resistencia a la oxidación del (bio)carburante, y eficacia para regenerar el FAP.
- 15 Las dispersiones, o Fuel Borne Catalyst (FBC), pueden aditivarse a los carburantes según cualquier medio conocido por el experto en la técnica, tanto por un dispositivo de vectorización a bordo del vehículo como aditivado directamente en el carburante antes de que este se introduzca en el vehículo. Este último caso puede utilizarse ventajosamente en el caso de flotas de vehículos equipados de FAP y que disponen de su propia gasolinera para reabastecer de carburante.
- 20 Los dispositivos a bordo del vehículo pueden ser especialmente unos dispositivos que comprendan un depósito, que permita cargar un volumen de la dispersión según la invención y que permitan cubrir una cierta autonomía, así como un medio de vectorización de la dispersión hacia el carburante como una bomba dosificadora que inyecta una cantidad definida de la dispersión en el depósito de carburante del vehículo y una herramienta de pilotaje del medio de vectorización.
- 25 El motor puede alimentarse continuamente con un carburante aditivado de FBC, pudiendo la concentración ser estable o variable en el tiempo. El motor puede también alimentarse alternativamente con un carburante aditivado y no aditivado. La cantidad de FBC a añadir al carburante puede variar mucho en función de diferentes parámetros como las características del motor y sus equipamientos, sus emisiones contaminantes, especialmente la cantidad de hollines emitidos, la arquitectura de la línea de escape y de descontaminación, especialmente la utilización de un FAP o de un CSF que contiene un catalizador y su proximidad del colector del motor, los medios que permiten aumentar la temperatura para iniciar la regeneración o también la zona geográfica en la cual circulará el vehículo, definiendo esta última la calidad del carburante que utilizará el vehículo.
- 30 El FBC puede también inyectarse en la línea de escape aguas arriba del FAP, preferentemente mediante un medio que permita dispersar al final las partículas en el lecho de hollines. Este caso es particularmente adecuado para el caso en el que la regeneración del FAP se hace por inyección directa del carburante en la línea de escape aguas arriba del FAP, ya se queme este carburante sobre un catalizador de oxidación aguas arriba del FAP o bien por un quemador o cualquier otro medio.
- 35 Los carburantes apropiados para la preparación de un carburante aditivado comprenden especialmente los carburantes disponibles en el comercio y, en algunos modos de realización, todos los carburantes gasóleo y/o biocarburantes disponibles en el comercio.
- 40 Preferentemente, el carburante comprendido en el carburante aditivado se selecciona entre el grupo constituido de los gasóleos y de los biocarburantes.
- 45 Los carburantes gasóleo pueden también ser denominados carburantes diésel.
- 50 Los biocarburantes también se denominan biofueles.
- Los carburantes apropiados para la realización de la presente invención no están muy limitados, y son generalmente líquidos a temperatura ambiente, por ejemplo de 20 a 30°C.
- 55 El carburante líquido puede ser un carburante de tipo hidrocarburo, un carburante de tipo diferente de un hidrocarburo, o una de sus mezclas.
- 60 El carburante de tipo hidrocarburo puede ser un destilado petrolífero, en particular una gasolina según la definición dada por la norma ASTM D4814, o un carburante gasóleo, según la definición dada por la norma ASTM D975 o la norma europea EN590+A1.
- En un modo de realización, el carburante líquido es una gasolina, y en otro modo de realización el carburante líquido es una gasolina sin plomo.
- 65 En otro modo de realización, el carburante líquido es un carburante gasóleo.

El carburante de tipo hidrocarburo puede ser un hidrocarburo preparado por un procedimiento de transformación de un gas en líquido para incluir, por ejemplo, unos hidrocarburos preparados por un procedimiento tal como el procedimiento de Fischer-Tropsch.

- 5 En algunos modos de realización, el carburante utilizado en la presente invención es un carburante gasóleo, un biocarburante gasóleo, o unas combinaciones de estos.

10 El carburante de tipo diferente a un hidrocarburo puede ser una composición que contiene unos átomos de oxígeno, que se denomina frecuentemente producto de oxigenación, que comprende un alcohol, un éter, una cetona, un éster de un ácido carboxílico, un nitroalcano, o una de sus mezclas. El carburante de tipo diferente a un hidrocarburo puede comprender por ejemplo metanol, etanol, metil-t-butiléter, metiletilcetona, aceites y/o grasas trans-esterificadas de origen vegetal o animal como el éster metílico de colza y el éster metílico de soja, y el nitrometano.

15 Las mezclas de carburantes de tipo hidrocarburo y de tipo diferente a un hidrocarburo pueden comprender, por ejemplo, gasolina y metanol y/o etanol, carburante gasóleo y etanol, y carburante gasóleo y un aceite vegetal trans-esterificado como el éster metílico de colza y otros carburantes bio-derivados.

20 En un modo de realización, el carburante líquido es una emulsión de agua en un carburante de tipo hidrocarburo, un carburante de tipo diferente a un hidrocarburo, o una de sus mezclas.

El carburante líquido puede tener un contenido de azufre, en una base ponderal, que es de 5000 ppm o menos, de 1000 ppm o menos, de 300 ppm o menos, de 200 ppm o menos, de 30 ppm o menos, o de 10 ppm o menos.

25 El carburante líquido está presente en un carburante aditivado en cantidad preponderante, es decir generalmente superior al 95% en peso, y en otros modos de realización está presente en una cantidad superior al 97% en peso, superior al 99,5% en peso, o superior al 99,9% en peso.

30 Los carburantes apropiados en el ámbito de la presente invención comprenden eventualmente uno o varios aditivos de rendimiento suplementarios, unos disolventes o unos diluyentes. Estos aditivos de rendimiento pueden ser de cualquier tipo y permiten, por ejemplo, la mejora de la distribución del carburante en el motor y/o la mejora de los rendimientos del funcionamiento del motor y/o la mejora de la estabilidad del funcionamiento del motor.

35 Se pueden citar, a título de ejemplo sin ser limitativo, los antioxidantes como el fenol estéricamente saturado, los aditivos detergentes y/o dispersantes como los detergentes nitrogenados o las succinimidias o también los agentes que mejoran el flujo en frío tal como un copolímero de anhídrido maleico y de estireno esterificado.

40 Según una característica ventajosa de los carburantes adicionados de aditivos, el contenido de hierro, expresado en forma de ppm peso de hierro metal con respecto al peso total del carburante, está comprendido entre 1 y 30 ppm, y preferentemente entre 2 a 20 ppm de hierro metal.

Se darán ahora unos ejemplos.

Ejemplos

- 45 **Ejemplo 1:** Preparación de una dispersión de partículas de hierro en forma cristalizada (conforme a la invención)

Preparación de la solución de precursores de hierro

50 Se prepara un litro de solución de la manera siguiente: 576 g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ se mezclan con 99,4 g de $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$. La mezcla se complementa con agua destilada para obtener un litro de solución. La concentración final de esta solución de precursores de hierro es de $1,5 \text{ mol.l}^{-1}$ en Fe.

Preparación de la solución de sosa

55 Se prepara una solución de NaOH a 6 mol.l^{-1} de la manera siguiente: se diluyen en agua destilada 240 g de pastillas de sosa para obtener un litro de solución.

60 En un reactor de un litro equipado de un sistema de agitación, se introduce un pie de cuba compuesto de 400 ml de solución de nitrato de sodio NaNO_3 a 3 mol.l^{-1} . El pH de la solución se ajusta a 13 con la ayuda de algunas gotas de sosa a 6 mol.l^{-1} . La formación del precipitado se hace por adición simultánea de la solución de precursor de hierro y de la solución de sosa preparadas anteriormente. Los caudales de introducción de estos dos reactivos se ajustan de manera que el pH se mantenga constante e igual a 13 a la temperatura ambiente.

65 Se redispersan 823,8 g de la solución obtenida por precipitación (es decir 21,75 g de un equivalente Fe_2O_3 o también 0,27 mol de Fe) previamente neutralizado en una solución que contiene 24,1 g de ácido isoesteárico (Prisorine 3501,

corte proporcionado por Croda) y 106,4 g de Isopar L. La suspensión se introduce en un reactor de doble envoltura equipado de un baño con termostato y provisto de un agitador. El conjunto de reacción se lleva a 90°C durante 4h.

5 Después del enfriamiento, se transfiere la mezcla en una probeta. Se observa una segregación y se recoge una fase acuosa de 500 ml y una fase orgánica de 100 ml. Esta dispersión orgánica posee un contenido másico de hierro del 10%, expresado en masa de hierro metal con respecto a la masa total de la dispersión recogida.

10 El producto obtenido es estable durante al menos un mes de almacenamiento a temperatura ambiente, no se observa ninguna decantación.

Ejemplo comparativo 2: Preparación de una dispersión de partículas de hierro en forma cristalizada (no conforme a la invención)

15 Se sigue el mismo protocolo que el del ejemplo 1, con la diferencia que, antes de la introducción de los reactivos en el pie de cuba, el pH de la solución de nitrato de sodio se ajusta a 11 y que, durante la formación del precipitado, los caudales de introducción de la solución de precursores de hierro y de la solución de sosa se ajustan de manera que el pH se mantenga constante e igual a 11 a temperatura ambiente.

Ejemplo comparativo 3: Preparación de una dispersión de partículas de hierro en forma amorfa

20 Preparación de una solución de acetato de hierro

25 Se introducen 412,2 g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ al 98% en un vaso de precipitado y se le añade agua destilada hasta un volumen de 2 litros. La solución está a 0,5M en Fe. Se añade gota a gota bajo agitación y a temperatura ambiente, 650 ml de amoníaco al 10% para alcanzar un pH de 7.

30 Se centrifuga la mezcla durante 10 minutos a 4500 rpm y después se eliminan las aguas madres. El sólido se resuspende en agua destilada a un volumen total de 2650 ml. Se agita la mezcla durante 10 minutos, después se centrifuga durante 10 minutos a 4500 rpm. Se eliminan las aguas madres y el sólido se resuspende en agua destilada a un volumen total de 2650 ml. Se deja durante 30 minutos bajo agitación. Se añaden entonces 206 ml de ácido acético concentrado. Se deja una noche bajo agitación. La solución de acetato de hierro obtenida es límpida.

La formación del precipitado se realiza después en un montaje continuo que comprende:

35 - un reactor de un litro equipado de un agitador de palas con un pie de cuba inicial constituido de 500 ml de agua destilada, conservándose este volumen de reacción constante con la ayuda de un desagüe; y

40 - dos frascos de alimentación que contienen, por un lado, la solución de acetato de hierro anteriormente preparada y, por otro lado, una solución de amoníaco al 10%.

Se añade la solución de acetato de hierro y la solución de amoníaco al 10%. Los caudales de las dos soluciones se fijan de tal manera que el pH se mantenga constante e igual a 8.

45 El precipitado obtenido se separa de las aguas madres por centrifugación a 4500 rpm durante 10 minutos. Se recogen 95,5 g de hidrato al 21,5% de extracto seco (es decir 20,0 equivalentes de Fe_2O_3 o 0,25 mol en Fe) y después se redispersan en una solución que contiene 39,2 g de ácido isoesteárico y 80,8 g de Isopar L. La suspensión se introduce en un reactor de doble envoltura equipado de un baño con termostato y provisto de un agitador. El conjunto de reacción se lleva a 90°C durante 5h30.

50 Después del enfriamiento, se transfiere en una probeta. Se observa una segregación y se recoge una fase acuosa de 50 ml y una fase orgánica de 220 ml. La dispersión orgánica recogida posee un contenido másico de hierro del 10%, expresado en masa de hierro metal con respecto a la masa total de la dispersión recogida.

Ejemplo 4: Caracterización de las dispersiones de partículas de hierro

55 **Ejemplo 4.1:** Difracción de los rayos X (DRX)

El análisis por DRX se ha realizado según las indicaciones dadas en la descripción.

60 Se constata que los picos de los difractogramas de la dispersión del ejemplo 1 y de la dispersión del ejemplo 2 corresponden bien a los picos de difracción DRX característicos de la fase cristalizada magnetita y/o maghemita (ficha ICDD 01-088-0315).

65 El difractograma de la dispersión del ejemplo 3 no presenta ningún pico de DRX significativo, lo que permite concluir que la fase de hierro está en forma amorfa.

El cálculo del tamaño de cristalita según el método presentado anteriormente conduce a tamaños de cristalitas respectivamente de 4 nm para el ejemplo 1 conforme y 9 nm para el ejemplo 2 no conforme.

Ejemplo 4.2: Microscopía electrónica de transmisión (MET)

El análisis por MET se ha realizado según las indicaciones dadas en la descripción.

Las características procedentes de este recuento en MET: porcentaje de partículas inferiores a 7 nm, Φ_{50} , índice de polidispersidad P_n , se detallan en la tabla 1.

Tabla 1

	% de partículas < 7 nm	Φ_{50} (nm)	P_n
Ejemplo 1	95%	3,8 nm	0,35
Ejemplo 2	72%	5,7 nm	0,35
Ejemplo 3	98%	3,5 nm	0,22

Ejemplo 4.3: Difusión dinámica de la luz (DDL)

El análisis por DDL se ha realizado según las indicaciones dadas en la descripción.

Los diámetros hidrodinámicos medios D_h de intensidad se detallan en la tabla 2.

Tabla 2

	D_h
Ejemplo 1	11,6
Ejemplo 2	22
Ejemplo 3	13,5

Ejemplo 5: compatibilidad de las dispersiones de partículas de hierro con los carburantes gasóleo

Se prepara un carburante aditivado a fin de medir la compatibilidad de las dispersiones según la invención con dicho carburante.

Para ello, se añade al carburante una cierta cantidad de dispersión a fin de alcanzar una concentración másica de 7 ppm en hierro metal en el carburante. El carburante utilizado aquí es un carburante que contiene aproximadamente un 11% másico de biocarburante (éster metílico de ácido graso o EMAG) (Tabla 3).

Tabla 3: características principales del carburante B10

Carburante		B10
Composición		
Aromático	% en masa	24
Poli-aromático	% en masa	4
EMAG	% volumen/volumen	10,8
Azufre	mg/kg	5
Residuo de carbono (sobre el residuo al 10% de destilación)	% en masa/ % en masa	< 0,2
Cobre	mg/kg	0
Zinc	mg/kg	0

El ensayo se basa en la norma NF EN 15751 (Carburantes para automóviles – ésteres metílicos de ácidos grasos (EMAG) y mezclas con gasóleo – Determinación de la estabilidad a la oxidación por el método de oxidación acelerada).

Para este ensayo, un flujo de aire seco (10 l/h) burbujea en 7,5 g del carburante calentado a 110°C. Los vapores producidos durante el proceso de oxidación se arrastran por el aire en una célula que contiene agua desmineralizada y un electrodo que mide la conductividad del agua. Este electrodo está conectado a un sistema de medición y de grabación. Este sistema indica el final del periodo de inducción cuando la conductividad del agua aumenta rápidamente. Este aumento rápido de la conductividad está causado por la solubilización en agua de los ácidos carboxílicos volátiles formados durante el proceso de oxidación del carburante.

La tabla 4 muestra que la degradación del carburante es muy baja cuando se utiliza una dispersión de partículas de hierro en forma cristalizada, unos tiempos de inducción próximo de 33 a 35h se miden para un carburante aditivado con la dispersión del ejemplo 1 (partículas en forma cristalizada, tamaño de 4 nm), y para un carburante aditivado de la dispersión del ejemplo 2 (partículas en forma cristalizada, tamaño de 9 nm).

Por el contrario, el tiempo de inducción de un carburante aditivado de la dispersión del ejemplo 3 (partículas en forma amorfa) conduce a una degradación superior, cayendo el tiempo de inducción en estas condiciones a 19,8h.

5 Tabla 4: tiempo de inducción

	Tiempo de inducción (h)
Carburante aditivado de la dispersión del ejemplo 1	33,5
Carburante aditivado de la dispersión del ejemplo 2	35,6
Carburante aditivado de la dispersión del ejemplo 3	19,8

Ejemplo 6: ensayo motor de regeneración de un filtro de partículas

10 La eficacia de las dispersiones descritas en los ejemplos anteriores para regenerar un filtro de partículas (FAP) se ha medido a través de ensayos motor de regeneración de FAP. Para ello, se ha utilizado un motor diésel proporcionado por el grupo Volkswagen (4 cilindros, 2 litros, turbocompresor con enfriamiento de aire, 81 kW) en un banco de ensayo motor.

15 La línea de escape montada aguas abajo es una línea comercial compuesta de un catalizador de oxidación que contiene un washcoat a base de platino y de alúmina seguido de un FAP de carburo de silicio (FAP: volumen total 2,52 l, diámetro 5,66 pulgadas, longitud 5,87 pulgadas).

20 El carburante utilizado es un carburante comercial que responde a la norma EN590 DIN 51628 que contiene menos de 10 ppm de azufre y que contiene un 7% en volumen de EMAG.

25 Para estos ensayos, el carburante está aditivado de las diferentes dispersiones de los ejemplos 1, 2 y 3. El contenido añadido se ajusta a fin de añadir en el carburante una cantidad de dispersión que corresponde a 5 ppm en peso (ejemplos 1 y 3) o 7 ppm en peso (ejemplo 2) de hierro expresado en forma de hierro metal con respecto a la masa total de carburante. A título de comparación, se ha llevado a cabo un cuarto ensayo con el mismo carburante pero no aditivado de dispersión.

30 El ensayo se realiza en dos etapas sucesivas: una etapa de carga del FAP, seguida de una etapa de regeneración de este. Las condiciones de estas dos etapas son rigurosamente idénticas para los cuatro ensayos, salvo el carburante utilizado (aditivado o no).

35 La fase de carga se efectúa trabajando el motor a un régimen de 3000 revolución por minuto (rpm) y utilizando un par de 45 Nm durante aproximadamente 6 horas. Esta fase de carga se detiene cuando se cargan 12 g de fase particular en el FAP. Durante esta fase, la temperatura de los gases aguas arriba del FAP es de 230 a 235°C. En estas condiciones, las emisiones de partículas son de aproximadamente 2 g/h.

Después de esta fase de carga, el FAP se desmonta y se pesa a fin de controlar la masa de partículas cargadas durante esta fase (cantidad de fase particular en el FAP después de la carga de la tabla 5).

40 El FAP se recoloca después en el banco y se recalienta por el motor que se vuelve a poner durante 30 minutos en las condiciones de funcionamiento de la carga (3000 rpm / 45 Nm).

45 Las condiciones del motor se modifican después (par 80 Nm / 2000 rpm) y se demanda una post-inyección a la unidad electrónica central del motor (ECU), lo que permite subir la temperatura aguas arriba del FAP a 450°C y poner en marcha la regeneración del FAP. Estas condiciones se mantienen durante 35 minutos (2100 segundos), descontándose este tiempo a partir de la puesta en marcha de la post-inyección.

La eficacia de regeneración del FAP se mide a través de dos parámetros:

50 - el % de hollines quemados, que corresponde al porcentaje de combustión de los hollines calculado a cada instante t en función de la reducción de la pérdida de carga $\Delta P(t)$:

$$\% \text{ de hollines quemados} = \frac{\Delta P(\text{principio de regeneración}) - \Delta P(t)}{\Delta P(\text{principio de regeneración})} \times 100$$

55 el 100% de hollines quemados corresponden a la estabilización de la pérdida de carga al nivel más bajo observado en estas condiciones con un FAP que no contiene hollines. En el caso de los ensayos llevados a cabo con el carburante aditivado, la pérdida de carga se estabiliza antes del final del ensayo de regeneración, lo que permite calcular este criterio. En el caso del ensayo con el carburante no aditivado, la pérdida de carga sigue siendo elevada y no estabilizada, lo que no permite calcular este criterio.

60

ES 2 750 310 T3

- la masa de partículas quemadas durante la regeneración, calculada a partir de los pesajes del FAP antes de la carga, después de la carga y en final de regeneración.

De manera general, cuando más elevados sean estos parámetros, más eficaz es la regeneración.

5

Los resultados se agrupan en la tabla 5.

Tabla 5

Presencia de un aditivo en el carburante	ninguno	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3
Contenido de hierro en el carburante (Fe ppm en peso)	0	5	7	5
Cantidad de fase particular en el FAP después de la carga (g)	12,2	12,0	12,4	12,1
Cantidad de hierro en el FAP que resulta del aditivo (g)*	0	0,12	0,18	0,13
Partículas quemadas durante la regeneración (35 minutos) (g)	2,2	11,5	12,0	11,4
Partículas quemadas durante la regeneración (35 minutos) (%)	18	96	97	94
Pérdida de carga en principio de regeneración (mbares)	87,1	85,9	82,1	86,9
Pérdida de carga al final de 35 minutos a 450°C (mbares)	65,6	30,3	30,4	31,0
% de hollines quemados después de 5 minutos de regeneración	-	45,9	43,4	45,5
% de hollines quemados después de 10 minutos de regeneración	-	83,7	82,8	83,1
% de hollines quemados después de 15 minutos de regeneración	-	95,0	95,3	96,0
% de hollines quemados después de 20 minutos de regeneración	-	98,1	98,7	99,1
% de hollines quemados después de 35 minutos de regeneración	-	100	100	100

10 * calculado considerando una carga del FAP durante 6 horas con un consumo de carburante de 4 kg/h

Se constata que la presencia de un aditivo en el carburante permite obtener la regeneración del FAP a 450°C ya que del 94 al 97% de los hollines se queman al final de 35 minutos a 450°C, mientras que en ausencia de aditivos solamente se quema el 18% de los hollines. Este es también el caso si se observa la pérdida de carga sobre el FAP que se reduce más ampliamente en presencia de aditivo: cae en los dos casos de aproximadamente 85 mbares a aproximadamente 30 mbares, mientras que sin aditivos la pérdida de carga al final de 35 minutos a 450°C sigue siendo superior a 65 mbares, traduciendo una regeneración no completa.

15

Quando se comparan las dispersiones, se constata que la dispersión del ejemplo 1 (dispersión de partículas cristalizadas de 4 nm) lleva a una cinética de regeneración similar a la del ejemplo 3 (dispersión de partículas amorfas) y eso para una dosificación baja que corresponde a 5 ppm en peso de hierro. Por el contrario, para obtener la misma cinética con la dispersión del ejemplo 2 (dispersión de partículas cristalizadas de 9 nm), se necesita aumentar la cantidad aditivada y alcanzar el equivalente de 7 ppm en peso de hierro metal en el carburante, lo que demuestra la más baja eficacia de las dispersiones de partículas cristalizadas de gran tamaño.

20

25

El conjunto de los ejemplos ilustra que las dispersiones de partículas cristalizadas de magnetita y/o maghemita de pequeño tamaño (aquí 4 nm) pueden ser muy eficaces con una baja dosificación, no degradando al mismo tiempo de manera notable el carburante.

REIVINDICACIONES

1. Utilización de una dispersión como aditivo de carburante para motores de combustión interna, estando dicha dispersión constituida:
- 5 * de una fase orgánica;
- * de al menos un agente anfífilo:
- 10 - que es un ácido carboxílico que comprende de 10 a 50 átomos de carbono, preferentemente de 10 a 25 átomos de carbono; o
- que está compuesto de uno o varios ácidos succínicos sustituidos por unos grupos polibutenilo;
- 15 * y de objetos sólidos dispersos en la fase orgánica, en forma de partículas individualizadas o de agregados de partículas, constituidos de un compuesto de hierro en forma cristalizada cuya composición corresponde esencialmente a un óxido de hierro, seleccionándose el óxido de hierro entre los óxidos de Fe(III) de tipo maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) y/o los óxidos de Fe(II) y Fe(III) de tipo magnetita (Fe_3O_4),
- 20 tales que:
- dichas partículas presentan un tamaño medio \overline{D}_{DRX} inferior o igual a 7 nm medido por difracción de los rayos X; y
- 25 - al menos un 80% en número de dichas partículas presentan un tamaño D_{MET} inferior o igual a 7 nm, medido por microscopía electrónica en transmisión;
- siendo la concentración másica en compuesto de hierro de al menos un 2%, expresándose esta concentración en masa de hierro metal con respecto a la masa total de la dispersión.
- 30 2. Utilización según la reivindicación 1, en la que los objetos sólidos presentan un diámetro hidrodinámico D_h medido por difusión dinámica de la luz inferior o igual a 30 nm.
3. Utilización según la reivindicación 1, en la que los objetos sólidos presentan un diámetro hidrodinámico D_h medido por difusión dinámica de la luz inferior o igual a 20 nm.
- 35 4. Utilización según una de las reivindicaciones anteriores, en la que las partículas presentan un tamaño medio \overline{D}_{DRX} inferior o igual a 6 nm.
5. Utilización según una de las reivindicaciones anteriores, en la que las partículas presentan un tamaño D_{MET} inferior o igual a 6 nm.
- 40 6. Utilización según una de las reivindicaciones anteriores, en la que la fase orgánica comprende un disolvente que es un hidrocarburo alifático.
- 45 7. Utilización según una de las reivindicaciones 1 a 5, en la que la fase orgánica comprende un disolvente seleccionado del grupo constituido por el hexano, el heptano, el octano, el nonano, el ciclohexano, el ciclopentano, el cicloheptano.
8. Utilización según una de las reivindicaciones 1 a 5, en la que la fase orgánica comprende un disolvente seleccionado del grupo constituido por el benceno, el tolueno, el etilbenceno, los xilenos, los naftenos líquidos, el clorobenceno, el diclorobenceno, el clorotolueno, el éter de diisopropilo, el éter de dibutilo, la metilisobutilcetona, la diisobutilcetona, el óxido de mesitilo, el 2-etilhexanol.
- 50 9. Utilización según una de las reivindicaciones anteriores, en la que las partículas presentan un índice de polidispersidad P_n comprendido entre 0,1 y 0,5, calculándose este índice de polidispersidad P_n a partir de una distribución granulométrica en número determinada por MET según la fórmula siguiente:
- 55
- $$P_n = \frac{\Phi_{84} - \Phi_{16}}{2 \cdot \Phi_{50}},$$
- 60 siendo Φ_{16} el diámetro para el cual el 16% de las partículas tienen un diámetro inferior a este valor, siendo Φ_{84} el diámetro para el cual el 84% de las partículas tienen un diámetro inferior a este valor, y siendo Φ_{50} el diámetro tal que el 50% de las partículas contadas sobre los clichés de MET tienen un diámetro más pequeño que este valor, y el 50% de las partículas contadas tienen un diámetro mayor que este valor.

