

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 791 313**

51 Int. Cl.:

C10L 1/12 (2006.01)
C10L 1/198 (2006.01)
C10L 10/02 (2006.01)
C10L 1/185 (2006.01)
F02M 25/03 (2006.01)
F02B 47/02 (2006.01)
F02B 47/04 (2006.01)
F02M 25/028 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.12.2017** **E 17209709 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.02.2020** **EP 3502215**

54 Título: **Reducción de la emisión de sustancias contaminantes de motores de combustión**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.11.2020

73 Titular/es:

LAPIDE GMBH (100.0%)
Gartenstraße 4
61476 Kronberg im Taunus, DE

72 Inventor/es:

KIEF, HORST y
KIEF, THORSTEN

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 791 313 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

Reducción de la emisión de sustancias contaminantes de motores de combustión

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la reducción de la emisión de sustancias contaminantes de motores de combustión, a un aditivo con el que puede reducirse la emisión de sustancias contaminantes, así como a su uso para la reducción de la emisión de sustancias contaminantes.

10 Además de la prueba inequívoca del cambio del clima debido a un calentamiento creciente, entre otros debido a la expulsión de CO₂ durante la oxidación de combustibles fósiles, el medio ambiente se ve contaminado además en el caso del motor diésel por polvo fino y muy fino así como por óxidos de nitrógeno. La reducción de estas sustancias contaminantes mediante filtros de partículas muestra la importancia de las emisiones contaminantes. La manera ideal sería la combustión completa de los combustibles fósiles directamente en el proceso de obtención de energía y no la eliminación posterior en el gas de escape. La ventaja radicaría no solo en la reducción de las emisiones contaminantes, sino también en la obtención de energía adicional y con ello la disminución del consumo de carburante y con ello en última instancia también en la reducción de la emisión de CO₂.

15 Ya se han mostrado soluciones de este problema de múltiples maneras. Por ejemplo, el documento WO 00/17290 A1 describe glioxal o sus acetales o hemiacetales como aditivo para carburantes. Sin embargo, observaciones a largo plazo mostraron que la reproducibilidad de los resultados dados a conocer en el mismo estaba sujeta a fluctuaciones relativamente grandes y además debido a la separación de fases, que en algunos casos no se producía hasta varias semanas, las bombas de inyección experimentaban daños. A este respecto, la separación de fases se producía no solo en la fase acuosa del glioxal junto con los emulsionantes usados en la misma, sino también en los acetales usados, lo que en primer lugar es sorprendente, dado que los acetales generalmente se consideran como solubles en hidrocarburos. Por tanto, el procedimiento no era útil a pesar de los éxitos inequívocos con respecto a la expulsión de sustancias contaminantes.

20 En el documento WO 2010/112158 A1 se describen ésteres de ácido cítrico como sustituto o aditivo para combustibles, que pretenden alcanzar una formación de negro de carbón reducida. Sin embargo, la reducción de la emisión de sustancias contaminantes no se da a conocer de manera exactamente comprensible. La utilización de ésteres de ácido cítrico como sustituto para combustibles o como aditivo en las cantidades que se consideran eficaces del 10% probablemente solo podrá imponerse difícilmente por motivos de precio.

25 Por tanto, existe el objetivo de reducir la emisión de sustancias contaminantes. Sorprendentemente se ha encontrado ahora que el suministro de un aditivo que contiene un polimerizado de ácido cítrico y glicerina, es decir un poliéster ramificado, a la cámara de combustión de un motor disminuye drásticamente la emisión de sustancias contaminantes.

30 Por tanto, el objetivo anterior se alcanza mediante un procedimiento para disminuir la expulsión de sustancias contaminantes en motores de combustión, en el que como aditivo se suministra una disolución acuosa que contiene un polimerizado de ácido cítrico y glicerina a la cámara de combustión del motor. El objetivo se alcanza también mediante un aditivo para la reducción de la emisión de sustancias contaminantes de motores de combustión compuesto por una disolución acuosa de un polimerizado de ácido cítrico y glicerina así como glioxal, así como mediante el uso de un polimerizado de ácido cítrico y glicerina para la reducción de la emisión de sustancias contaminantes. En una forma de realización preferida se combina el polimerizado de ácido cítrico y glicerina, de manera abreviada polimerizado de ácido cítrico, con glioxal acuoso, o bien al estar contenido glioxal en el aditivo y/o bien al suministrarse adicionalmente disolución de glioxal acuosa.

35 Es decir, el procedimiento propone el empleo de polimerizado de ácido cítrico o de una combinación de polimerizado de ácido cítrico y glioxal en disolución acuosa para disminuir la expulsión de sustancias contaminantes de motores de combustión. El aditivo puede tanto succionarse a través del conducto de succión, como inyectarse directamente a la cámara de combustión. La diferencia importante con respecto a los aditivos para carburantes propuestos hasta la fecha radica en que las sustancias ya no se añaden previamente al carburante.

40 Con motor de combustión quieren decirse en este caso sobre todo motores diésel y de gasolina, pero también todos los demás motores, por ejemplo, turbinas, que se hacen funcionar mediante la combustión de hidrocarburos y/o sus sustitutivos tales como biodiésel.

45 El polimerizado de ácido cítrico y glicerina es de ventaja inequívoca para la bomba de inyección, dado que tiene una alta viscosidad y es de consistencia gelatinosa. Con ello se consigue una protección de las partes móviles. El propio polimerizado puede usarse en cualquier disolución acuosa y por tanto también puede mezclarse sin dificultad con la disolución de glioxal acuosa.

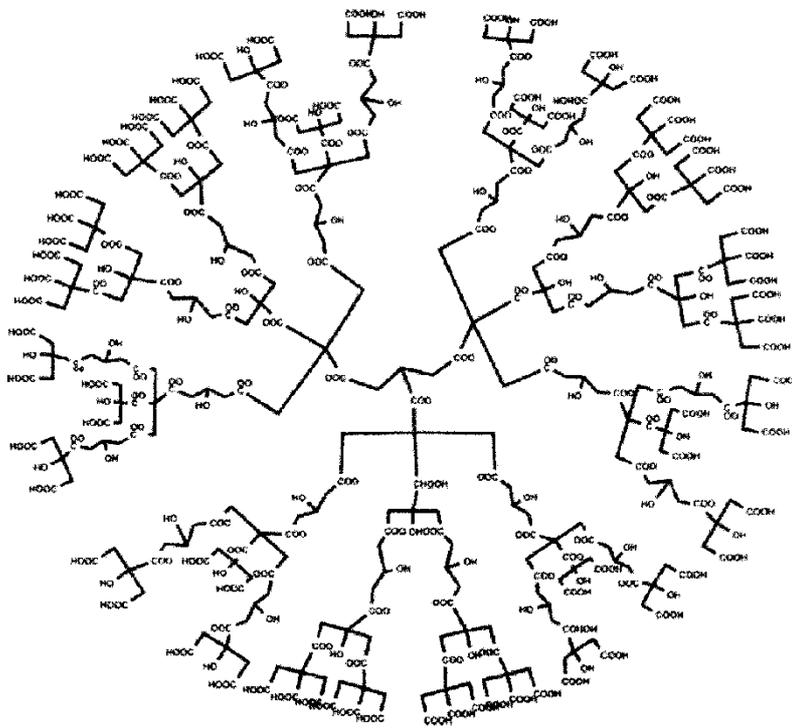
50 Una ventaja adicional es que mediante la combustión más completa puede disminuirse el consumo de carburante y/o aumentarse el rendimiento.

55

El procedimiento según la invención tiene además la ventaja de que, en el caso de la inyección a la cámara de combustión, la disolución acuosa reproduce el efecto de enfriamiento en el proceso de combustión.

5 El glicoxal como inductor de radicales acelera catalíticamente el proceso de combustión. Dado que las disoluciones de glicoxal acuosas son estables, no se necesita ningún aditivo emulsionante. Mediante la combinación del glicoxal con el polimerizado de ácido cítrico pueden conseguirse valores en la reducción de las emisiones de sustancias contaminantes, que eran desconocidas hasta la fecha.

10 Una ventaja adicional de la invención es que los dos componentes del aditivo son económicos y fácilmente accesibles. La disolución de glicoxal acuosa es un producto comercial. El polimerizado de ácido cítrico puede producirse a partir de ácido cítrico habitual en el mercado con la adición de glicerina y calentamiento hasta de 90 a 150°C, por ejemplo, mediante microondas, sin gran esfuerzo. Habitualmente se utilizan ácido cítrico y glicerina en una relación en peso de desde 1:1 hasta 10:1, preferiblemente desde 1:1 hasta 5:1 y en particular de aproximadamente 2:1. Por regla general, la reacción de 30 g de ácido cítrico y 15 g de glicerina con una potencia de microondas de 800 W dura solo de 1 a 5 minutos. Una posible estructura del polimerizado se representa en la siguiente fórmula 1.



20 Los polímeros de ácido cítrico y glicerina son en sí conocidos. El documento US 2013/337712 A1 describe poliésteres de ácidos carboxílicos al menos trivalentes y alcoholes multivalentes, entre otros de ácido cítrico y glicerina, como aglutinantes. El artículo Mohsen Adeli *et al.*, "Hyperbranched poly(citric acid) and its applications in anticancer drug delivery systems" se refiere al uso de polímeros de ácido cítrico y glicerina para fármacos. En el documento CN 104 559 237 se describen polímeros de ácidos grasos, entre otros ácido cítrico, y glicerina como agentes fundentes para asfalto templado. Estas publicaciones no tienen nada que ver con motores de combustión.

25 El polimerizado de ácido cítrico presenta debido a su riqueza en grupos carbonilo el efecto catalítico decisivo, es de consistencia gelatinosa, es hidrófilo y liga bien la humedad.

30 El polimerizado es especialmente adecuado solo o como sustancia de base en la combinación de polimerizado de ácido cítrico-disolución de glicoxal en el filtro de aire o conducto de succión. El polimerizado de ácido cítrico tiene además la ventaja de ser completamente atóxico.

35 Debido a su función como inductor de radicales es preferible una inyección directa de la disolución de glicoxal acuosa en un porcentaje predominante a nivel de cantidad a la cámara de combustión en el caso de cambios de carga repentinos. Ambas sustancias así como los procedimientos de suministro al conducto de succión y a la cámara de combustión se complementan y se ha encontrado también que se suman en su acción de reducción de sustancias contaminantes.

40 En una forma de realización, en lugar de la inyección de agua habitual en motores de alto rendimiento a la cámara de combustión para el enfriamiento se inyecta directamente el aditivo según la invención, el polimerizado de ácido cítrico y/o la disolución de glicoxal. Esto tiene lugar por medio del mismo dispositivo. Así puede suministrarse de manera

totalmente sin problemas una disolución acuosa de polimerizado de ácido cítrico y/o de glioxal a la cámara de combustión del motor. No es necesaria ninguna modificación básica en el motor.

5 Resulta especialmente ventajoso suministrar el aditivo o el polimerizado de ácido cítrico al proceso de combustión en forma de vapor, lo que puede tener lugar, por ejemplo, mediante la introducción en el conducto de succión sin un gran esfuerzo técnico. Mediante la introducción en el conducto de succión, el polimerizado de ácido cítrico o el aditivo se suministra igualmente a la cámara de combustión del motor, al arrastrarse por el aire de combustión succionado. En una variante preferida, la introducción tiene lugar mediante la impregnación del filtro de aire, dado que debido a la gran superficie del filtro la evaporación de la disolución es especialmente efectiva y el esfuerzo técnico es de manera real
10 impresionantemente reducido. El proceso de evaporación puede además fomentarse y regularse mediante una fuente de ultrasonidos.

15 Resulta especialmente ventajoso combinar el suministro del polimerizado de ácido cítrico, en particular en forma de vapor, al conducto de succión y la inyección de la disolución de aditivo o de glioxal acuosa a la cámara de combustión. A este respecto, por ejemplo, mediante el aumento del porcentaje de agua puede aumentarse el efecto de enfriamiento sobre la operación de combustión. Puede usarse o bien en cada caso el mismo aditivo o bien preferiblemente un aditivo adaptado en el contenido de glioxal y polimerizado de ácido cítrico, en particular también la combinación del suministro de polimerizado de ácido cítrico al conducto de succión y de disolución de glioxal a la cámara de combustión. En una forma de realización preferida se combina una adición constante de polimerizado de ácido cítrico
20 o disolución de polimerizado de glioxal-ácido cítrico a través del filtro de aire como proceso de base catalítico con una inyección controlada en función de la carga de una disolución de glioxal o de glioxal-polimerizado de ácido cítrico acuosa directamente a la cámara de combustión y por consiguiente se regula la emisión de sustancias contaminantes en función de la carga.

25 Es igualmente concebible crear un dispositivo específico para el suministro del aditivo. Sin embargo, esto será rentable solo en nuevos desarrollos de motores, las modernizaciones posteriores son por regla general demasiado caras. Sin embargo, técnicamente no hay ningún inconveniente.

30 La cantidad de suministro de polimerizado de ácido cítrico y glioxal es muy variable. Sin embargo, ha dado buen resultado que el aditivo, en el caso de la introducción directa en la cámara de combustión, contenga glioxal e incluso esté compuesto predominantemente por la disolución de glioxal. Es decir, la relación de glioxal con respecto a polimerizado de ácido cítrico y glicerina debería encontrarse convenientemente en el intervalo de desde 10:1 hasta 1:1. Por el contrario, en el caso de la introducción en el conducto de succión, el aditivo debería estar compuesto preferiblemente total o predominantemente por el polimerizado de ácido cítrico. Por consiguiente, son adecuadas
35 relaciones de glioxal con respecto a polimerizado de ácido cítrico y glicerina en el intervalo de desde 1:1 hasta 1:10 en el aditivo.

40 En total, la utilización del polimerizado de ácido cítrico o del aditivo según la invención (la suma de ambos componentes) se encuentra en el intervalo del tanto por mil inferior, normalmente es suficiente el 0,1-2 por mil con respecto al carburante, se prefiere del 0,5 al 1 por mil, con respecto al volumen.

45 Si tiene lugar un suministro tanto directamente mediante inyección a la cámara de combustión como mediante introducción en el conducto de succión, entonces también puede inyectarse disolución de glioxal y aplicarse disolución de polimerizado de ácido cítrico al filtro de aire. Es decir, el suministro de los componentes puede tener lugar por separado en esta forma de realización.

50 La invención pretende explicarse mediante los siguientes ejemplos, pero sin estar limitada a las formas de realización descritas especialmente. Siempre que no se indique lo contrario o se deduzca obligatoriamente lo contrario del contexto, los datos porcentuales se refieren al volumen, en caso de duda al volumen total de la mezcla.

55 La invención se refiere también a todas las combinaciones de configuraciones preferidas, siempre que estas no se excluyan mutuamente. Las indicaciones "aproximadamente" o "aprox." en relación con un dato numérico significan que están incluidos al menos valores un 10% mayores o menores o valores un 5% mayores o menores y en cualquier caso valores un 1% mayores o menores.

Ejemplo 1

60 Para la producción del polimerizado de ácido cítrico se mezclaron 30 g de ácido cítrico monohidratado con 15 g de glicerina en un vaso con ayuda de una batidora accionada a motor y se pusieron en un horno microondas habitual en el hogar (en este caso el modelo Koenic KMW 4441 DB) con una potencia de salida nominal de 1450 vatios y una frecuencia de 2450 MHz. La mezcla se calentó durante 2 minutos. A este respecto pudo observarse la formación de vapor de agua en el borde superior del vaso. Tras el enfriamiento se obtuvo una masa espesa, transparente, que se disolvió fácilmente en agua.

65

Ejemplo 2

En un primer ensayo en un Mini Cooper D se impregnó el filtro de aire con 40 ml de una disolución al 50% de polimerizado de ácido cítrico y agua (PCS), concretamente antes del kilómetro 106 411 y antes del kilómetro 106 930. Adicionalmente antes del kilómetro 106 943, en lugar de agua, se añadieron 20 ml de disolución de glioxal (GR) al 40% en el filtro de aire. Con un contenido del depósito de 35 l esto corresponde a una cantidad de aditivo del 0,5 por mil de sustancia activa por 1 l de carburante antes del kilómetro 106411 y del 0,5 por mil antes del kilómetro 106930 más 8 ml de glioxal correspondiendo al 0,2 por mil por 1 l de diésel antes del kilómetro 106943.

En la figura 1 se representan los resultados de la medición de la turbidez en 1/m y de la absorción en %. Se midió según el procedimiento de medición alemán oficial para el estudio de gases de escape. Tanto la turbidez como la absorción son una medida del contenido de partículas de negro de carbón en el gas de escape. Partiendo de una turbidez inicial de 14,1 1/m pudo conseguirse mediante la impregnación del filtro de aire con polimerizado de ácido cítrico de manera correspondiente al procedimiento según la invención una reducción hasta 1 1/m. La adición adicional de disolución de glioxal condujo a una reducción adicional hasta 0,3 1/m. Es decir, como muestran los resultados de medición, con el procedimiento según la invención pueden conseguirse en particular en el empleo de la combinación de polimerizado de ácido cítrico con glioxal reducciones de las emisiones de sustancias contaminantes, que eran desconocidas hasta la fecha. Se consiguieron reducciones del polvo muy fino de aproximadamente el 100%.

Ejemplo 3

En un segundo ensayo en un VW Touareg R50 se añadieron en primer lugar 100 ml de una disolución de glioxal al 40% a los dos filtros de aire (antes del KM 148 706). Según la invención se añadieron además 100 ml de una disolución de polimerizado de ácido cítrico al 50% a los dos filtros de aire. Con un llenado de depósito de 80 l de diésel, la adición de 100 ml de disolución de glioxal y 100 ml de disolución de polimerizado de ácido cítrico corresponde a una cantidad de aditivo del 0,5 por mil en un litro de diésel. Antes del 4º control era del 0,65 por mil de sustancia activa por 1 l de diésel (contenido del depósito de 76 l de diésel), asumiéndose que a través del conducto de succión solo llega una fracción a la cámara de combustión, probablemente en el rango de los microgramos.

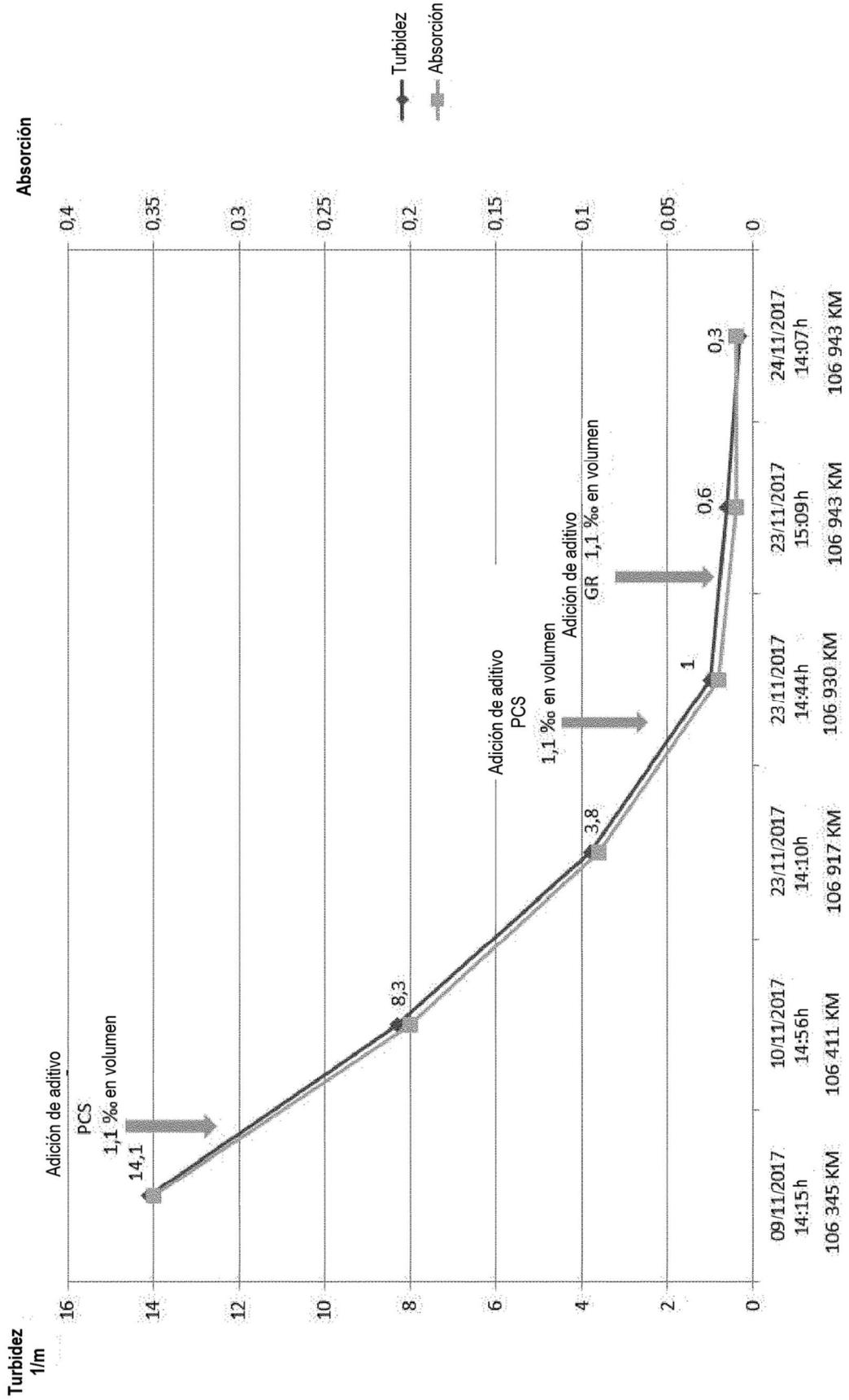
En la figura 2 se representan los valores medidos para la turbidez y la absorción. Se reconoce que de nuevo se consiguieron reducciones de sustancias contaminantes muy claras. En el caso de la adición de disolución de glioxal sola que tuvo lugar para la comparación se obtuvo una reducción de la turbidez de 10 1/m a 9 1/m. La adición adicional de disolución de polimerizado de ácido cítrico consiguió una reducción hasta 4,8 1/m. Sin embargo, debe suponerse que en el caso de la adición del polimerizado de ácido cítrico el glioxal ya se había consumido (aumento de la turbidez hasta 9,5 1/m en el kilómetro 148 782). La adición de la combinación de disolución de glioxal y de polimerizado de ácido cítrico antes del kilómetro 149 135 condujo a una reducción drástica de la turbidez hasta 2,2 1/m.

El polvo fino en el caso de motores diésel está compuesto en un porcentaje considerable por negro de carbón, una fuente de energía, que por tanto no se aprovecha. La disminución extrema del material no quemado permite la conclusión meramente calculatoria de una disminución de consumo. Indicios a este respecto pudieron encontrarse en valores experimentales en 7 vehículos diferentes (BMW 530 diésel, BMW 750 12 cilindros, 3 Audi AG diésel de diferentes series, Mini Cooper D, VW Touareg R50). Se establecieron disminuciones de consumo de desde el 12,5 hasta el 20%, según el modo de conducción y el vehículo, de lo que pudo deducirse a su vez una disminución de la expulsión de CO₂ y debido a la oferta adicional de fuente de energía, en este caso polvo de carbón, un aumento del rendimiento.

REIVINDICACIONES

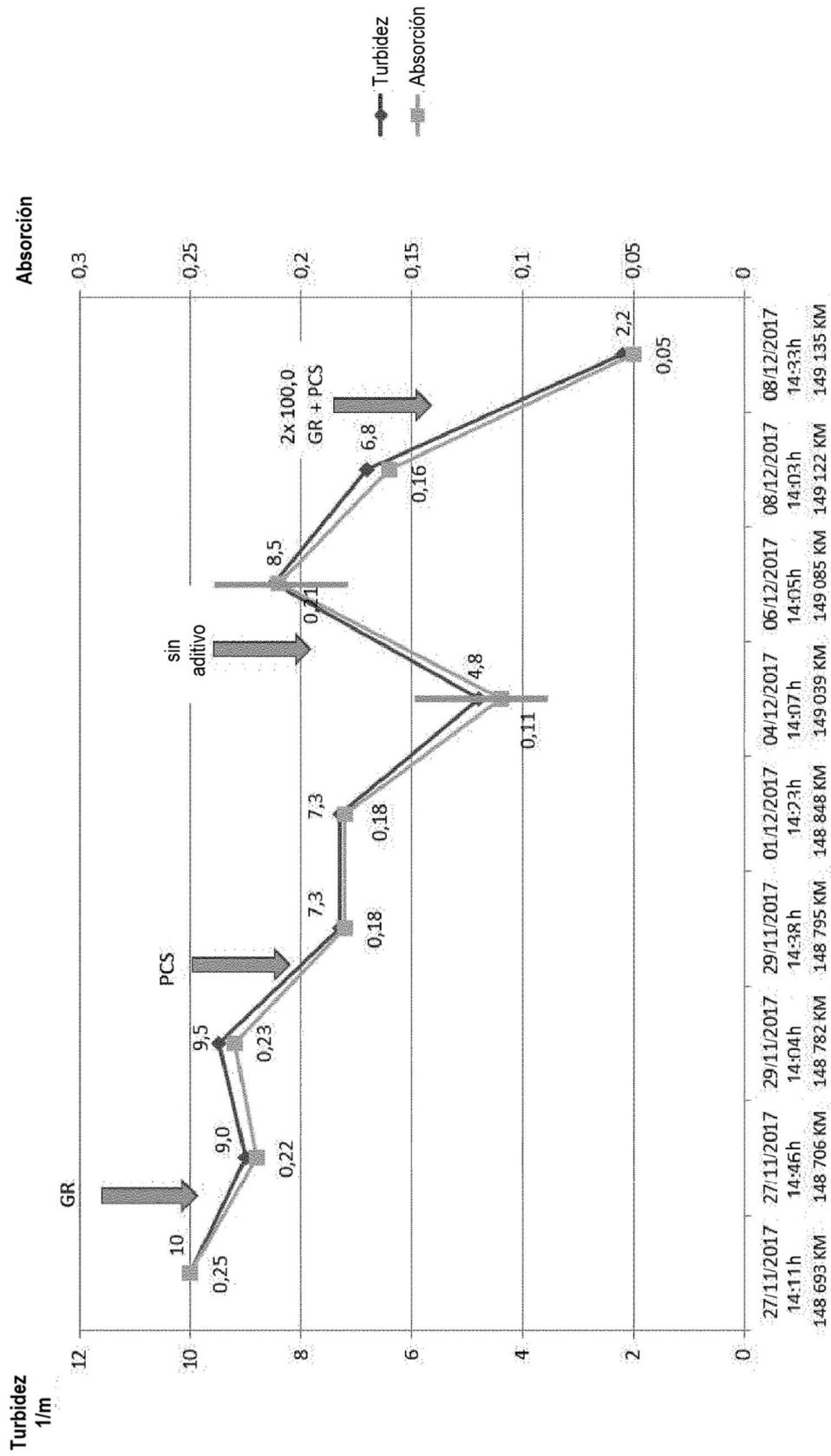
- 5 1.- Procedimiento para la reducción de la emisión de sustancias contaminantes de motores de combustión, caracterizado porque se suministra una disolución acuosa que contiene un polimerizado de ácido cítrico y glicerina como aditivo a la cámara de combustión del motor.
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el aditivo contiene adicionalmente glioal.
- 10 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque el aditivo se inyecta mediante un sistema de bombas de alta presión directamente a la cámara de combustión.
- 4.- Procedimiento según la reivindicación 2 y 3, caracterizado porque la relación de volumen de glioal con respecto a polimerizado de ácido cítrico y glicerina se encuentra en el intervalo de desde 10:1 hasta 1:1.
- 15 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la demanda de enfriamiento del motor se regula mediante la variación del porcentaje de agua del aditivo.
- 20 6.- Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque el aditivo se introduce en el conducto de succión del motor, preferiblemente se evapora en el conducto de succión, preferiblemente a través del filtro de aire impregnado con el mismo.
- 7.- Procedimiento según la reivindicación 2 y 6, caracterizado porque la relación de volumen de glioal con respecto a polimerizado de ácido cítrico y glicerina se encuentra en el intervalo de desde 1:10 hasta 1:1.
- 25 8.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque se suministra directamente disolución de glioal acuosa a la cámara de combustión y disolución acuosa de polimerizado de ácido cítrico y glicerina al conducto de succión.
- 30 9.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque la disolución de glioal acuosa se inyecta mediante un sistema de bombas de alta presión a la cámara de combustión y/o el polimerizado de ácido cítrico y glicerina se evapora en el conducto de succión, preferiblemente a través del filtro de aire impregnado con el mismo.
- 35 10.- Aditivo para la reducción de la emisión de sustancias contaminantes de motores de combustión compuesto por una disolución acuosa de glioal y un polimerizado de ácido cítrico y glicerina.
- 40 11.- Aditivo según la reivindicación 10, caracterizado porque, para una inyección directa a la cámara de combustión del motor, la relación de volumen de glioal con respecto a polimerizado de ácido cítrico y glicerina se encuentra en el intervalo de desde 10:1 hasta 1:1.
- 45 12.- Aditivo según la reivindicación 10, caracterizado porque, para una introducción en el conducto de succión, la relación de volumen de glioal con respecto a polimerizado de ácido cítrico y glicerina se encuentra en el intervalo de desde 1:10 hasta 1:1.
- 13.- Uso de un aditivo compuesto por una disolución acuosa que contiene un polimerizado de ácido cítrico y glicerina para la reducción de la emisión de sustancias contaminantes de motores de combustión, caracterizado porque el aditivo se suministra a la cámara de combustión del motor y no se añade al carburante.
- 50 14.- Uso según la reivindicación 13, caracterizado porque el aditivo contiene adicionalmente glioal.
- 55 15.- Uso según la reivindicación 13, caracterizado porque se suministra disolución de glioal acuosa directamente a la cámara de combustión, preferiblemente mediante un sistema de bombas de alta presión, y disolución acuosa de polimerizado de ácido cítrico y glicerina al conducto de succión, preferiblemente se evapora a través del filtro de aire impregnado con la misma.

Figura 1



PCS - polimerizado de ácido cítrico, GR - disolución de glicoxal acuosa

Figura 2



PCS - polimerizado de ácido cítrico, GR - disolución de glicoxal acuosa