



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 315 291**

51 Int. Cl.:
F01N 3/021 (2006.01)
F01N 3/022 (2006.01)
F01N 3/023 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **01952158 .2**
96 Fecha de presentación : **15.06.2001**
97 Número de publicación de la solicitud: **1294467**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **26.03.2003**

54 Título: **Procedimiento para reducir contaminantes del escape de un motor diésel.**

30 Prioridad: **20.06.2000 US 212766 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.04.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.04.2009

73 Titular/es: **The Lubrizol Corporation**
29400 Lakeland Boulevard
Wickliffe, Ohio 44092-2298, US

72 Inventor/es: **Brown, Kevin, F.;**
Tadrous, Ted, N.;
Langer, Deborah, A. y
Duncan, David, A.

74 Agente: **Curell Suñol, Marcelino**

ES 2 315 291 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).

ES 2 315 291 T3

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para reducir contaminantes del escape de un motor diésel.

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un procedimiento para reducir el nivel de contaminantes del escape de un motor diésel. Más particularmente, la presente invención se refiere a un procedimiento para reducir el nivel de contaminantes tales como NO_x y emisiones de partículas diésel del escape de un motor diésel en el que se utiliza una emulsión de agua-combustible diésel como combustible en combinación con productos de tratamiento posterior al escape para tratar el escape del motor.

Antecedentes de la invención

15 El término "NO_x" se utiliza en la presente memoria para hacer referencia a cualquiera de los óxidos de nitrógeno NO, NO₂, N₂O, o combinaciones de los mismos. Durante los últimos diez años, normativas de emisión de motores de gran potencia concebidos para utilizarlos dentro de la red de carreteras cada vez más rigurosas han conducido al desarrollo de motores en los que las emisiones de partículas diésel y NO_x se han reducido en hasta el 70% y el 90%, respectivamente.

20 El término "filtro" usado en la presente memoria hace referencia a cualquiera de los filtros de tratamiento posterior, barreras, filtros de partículas, barreras de partículas, y similares.

25 Las normativas propuestas para los motores nuevos de gran potencia requieren reducciones en la emisión de partículas diésel y NO_x adicionales de más del 70% con respecto a los límites de emisión existentes. Estas reducciones de emisión representan un desafío continuo para el diseño de motores debido a las relaciones entre la emisión de partículas diésel-NO_x y la economía de combustible asociadas con las estrategias de reducción en la emisión máxima. Las reducciones en la emisión también se desean para las flotas que se utilizan dentro y fuera de la red de carreteras. Dentro de la población de motores de gran potencia resulta cada vez más evidente que los motores más antiguos están contribuyendo con una cantidad desproporcionada de emisiones. Muchos de estos motores presentan vidas útiles de más de 15 años. Para cumplir los objetivos de calidad del aire en muchas áreas regionales, las reducciones en las emisiones de partículas diésel y NO_x deberán derivarse de la población de motores de fuente móvil en uso. En algunas áreas regionales, las reducciones propuestas en la emisión de los motores en uso representan potencialmente un desafío incluso mayor que los límites de emisión propuestos para los motores nuevos.

35 Se reconoce que es necesario integrar el motor, los lubricantes, el combustible y los tratamientos posteriores al escape en un sistema para maximizar el control y la reducción de las emisiones.

40 El trabajo reciente en los motores se centra en mejoras o la incorporación de nuevas tecnologías en los sistemas de cilindro de potencia, suministro de aire, gestión de combustible y electrónicos. Estas mejoras satisfacen normalmente los requisitos de emisión de los motores nuevos. Algunas mejoras pueden implementarse también durante el procedimiento de reconstrucción de motores; sin embargo, las modificaciones internas de los motores no pueden aplicarse de manera amplia y práctica a las flotas en uso.

45 Algunos motores nuevos requieren la utilización de productos de tratamiento posterior al escape diésel para cumplir los límites de materia particulada diésel. Esta tecnología puede reequiparse fácilmente en general sin ninguna modificación requerida en el motor.

50 En el entorno urbano, las cuestiones de salud con respecto a las emisiones de partículas diésel están dando como resultado la reequipación de miles de autobuses con tecnologías de tratamiento posterior tales como tecnologías de catalizador de oxidación y filtros de partículas. En los Estados Unidos, la implementación de los requisitos de reconstrucción/reequipación de los autobuses urbanos aumentaron el interés en las tecnologías de reducción en la emisión para las flotas de vehículos diésel de gran potencia en uso.

55 Se han introducido mejoras del combustible diésel en la mayoría de las partes del mundo desarrollado para proporcionar reducciones en las partículas y NO_x procedentes de las flotas de vehículos en funcionamiento actual así como para facilitar la introducción de dispositivos de tratamiento posterior. La reducción del contenido de azufre y la "cola de componentes pesados" del combustible han sido los cambios clave. En el Reino Unido, el gobierno ha ofrecido incentivos fiscales para iniciar la utilización de una calidad de combustible diésel denominado diésel con muy bajo contenido de azufre (ULSD), que presenta un contenido de azufre máximo de 50 partes por millón (ppm) y una temperatura de destilación del 95% inferior a 345°C. Así como para conseguir reducciones inmediatas en partículas y NO_x procedentes de la flota de vehículos actual, la disponibilidad de ULSD pretendía fomentar la utilización de tecnologías de tratamiento posterior de filtros de partículas, catalizadores de oxidación y similares.

65 Las mejoras en el combustible diésel implican normalmente la reducción del azufre del combustible por medio de hidrotreamiento hasta niveles de tan sólo 10 ppm (combustible Mk 1 sueco). Otros parámetros de los combustibles tales como los compuestos aromáticos y el cetano han sido también objeto de investigación. También están acaparando

ES 2 315 291 T3

atención los combustibles fabricados especialmente y la incorporación de componentes de combustibles especiales tales como los biodiésel, combinaciones de Fisher Tropsch, metanol y etanol.

5 El documento US-A-6.003.303 describe la reducción de contaminantes, particularmente NO_x y partículas, mediante la utilización combinada de recirculación de gas de escape o modificación de la sincronización del motor con una barrera de partículas y la adición de un catalizador metálico del grupo del platino al combustible. El combustible puede ser una emulsión de agua/aceite que contiene emulsionantes.

10 Aunque muchas de las sugerencias anteriores son meritorias, persiste el problema de que se requieren reducciones adicionales en contaminantes, especialmente emisiones de partículas diésel y NO_x . El procedimiento inventivo proporciona una solución a este problema.

Sumario de la invención

15 Esta invención se refiere a un procedimiento para reducir el nivel de contaminantes en el escape de un motor diésel, que comprende: hacer funcionar dicho motor diésel utilizando como combustible una emulsión de agua-combustible diésel; y poner en contacto el escape de dicho motor diésel con un filtro/barrera de partículas.

20 La emulsión de agua-combustible diésel está compuesta por agua, combustible diésel y un emulsionante. El emulsionante comprende: (i) por lo menos un producto soluble en combustible preparado haciendo reaccionar por lo menos un agente acilante de ácido carboxílico sustituido con hidrocarbilo con amoniaco o una amina, presentando el sustituyente hidrocarbilo de dicho agente acilante de 50 a 500 átomos de carbono; (ii) una mezcla de (i) y por lo menos uno de un compuesto iónico o uno no iónico que presenta un equilibrio hidrófilo-lipófilo (HLB) de 1 a 40; (iii) un compuesto soluble en agua seleccionado de entre el grupo constituido por sales de amina, sales de amonio, compuestos de azida, ésteres de nitrato, nitramina, compuestos nitro, sales de metales alcalinos, sales de metales alcalinotérreos, en combinación con (i), (ii) o por lo menos uno de un compuesto iónico o uno no iónico que presenta un equilibrio hidrófilo-lipófilo (HLB) de 1 a 40; (iv) el producto de reacción de polímero poliácido con por lo menos un producto soluble en combustible preparado haciendo reaccionar por lo menos un agente acilante de ácido carboxílico sustituido con hidrocarbilo con amoniaco, una amina o una poliamina, y (v) una mezcla de por lo menos uno de un compuesto iónico o uno no iónico que presenta un equilibrio hidrófilo-lipófilo (HLB) de 1 a 40 y (iv).

El procedimiento para preparar una composición acuosa de combustible hidrocarbonado comprende:

- 35 a) mezclar un combustible hidrocarbonado líquido y por lo menos un emulsionante para formar una mezcla de combustible hidrocarbonado-emulsionante; y
- 40 b) mezclar la mezcla de combustible hidrocarbonado-emulsionante con agua o agua y nitrato de amonio en condiciones de emulsificación para formar una composición acuosa de combustible hidrocarbonado, en el que la composición acuosa de combustible hidrocarbonado incluye una fase discontinua, estando compuesta la fase acuosa discontinua por gotas acuosas que presentan un diámetro medio de 1,0 micras o inferior.

45 El sistema de filtros comprende un medio de filtro, sistema de regeneración y sistema de monitorización y es eficaz para partículas en el intervalo de 10 nanómetros a 500 nanómetros. El filtro reduce las emisiones de materia particulada que se crean generalmente durante la combustión y que se emiten normalmente con el escape.

50 Se ha descubierto que utilizando la combinación de una emulsión de agua-combustible diésel y un filtro de partículas diésel para tratar el escape del motor se producen mejoras en emisiones de escape de MP (materia particulada) y NO_x .

55 En lo que respecta a los filtros de partículas diésel (DPF), hay dos características clave de la combustión de combustible combinado con agua. En primer lugar, la utilización de combustible combinado con agua reduce las emisiones de materia particulada diésel emitidas por el motor. En segundo lugar, la reducción en las emisiones de materia particulada diésel es en gran medida una reducción de la parte de carbono insoluble. La reducción de la parte de carbono insoluble de las partículas diésel emitidas da como resultado una mayor proporción de la parte orgánica volátil.

Las siguientes mejoras resultan evidentes:

60 Que un motor que funciona con combustible combinado con agua equipado con un filtro de partículas diésel presenta una tasa de acumulación de partículas en el filtro de partículas diésel inferior y una contrapresión inferior debido al cambio favorable en la permeabilidad de hollín. Esto a su vez fomenta una mejor economía de combustible o la capacidad para reducir el tamaño del filtro de partículas diésel.

65 Que la masa de materia particulada diésel acumulada inferior en un filtro de partículas diésel se caracteriza por una menor proporción de la parte de carbono insoluble y una mayor proporción de la parte orgánica volátil. La masa de partículas fuera del motor reducida que es un resultado directo de la combustión de un combustible emulsionado significa que se acumularán menos partículas en condiciones de baja temperatura de escape. Esto extenderá la utilización de filtros de partículas diésel a aplicaciones con menores temperaturas de escape. Además, el desplazamiento a una

ES 2 315 291 T3

mayor proporción de compuestos orgánicos volátiles dará como resultado reducciones adicionales en la restricción de escape como resultado del aumento en la permeabilidad combinada para el hollín acumulado y el material de filtro de partículas diésel.

5 Que un motor que funciona con combustible combinado con agua equipado con un filtro de partículas diésel que se basa en un quemador de combustible de escape, calentador eléctrico, plasma térmico y no térmico, microonda, medidas de control del motor (es decir, sincronización de la inyección de combustible, control de la sobrealimentación y similares) u otro suministro externo de calor para regenerarse; que el DPF requiere una regeneración menos frecuente y utiliza menos combustible/energía eléctrica u otra energía durante la regeneración.

10 Que cualquier motor que funciona con combustible combinado con agua equipado con un filtro de partículas diésel que se basa en regeneración pasiva (catalizadores de ignición de hollín heterogéneos soportados sobre filtros o catalizadores/aditivos de ignición de hollín portados en el combustible) o regeneración continua (a través de la generación de dióxido de nitrógeno (NO₂)), requiere regeneración con menos frecuencia. Por tanto, la utilización de combustible combinado con agua y un filtro de partículas diésel amplía eficazmente el límite de baja temperatura de funcionamiento de los sistemas de catalizador pasivos o continuos, lo que permite emplear estrategias de regeneración pasiva o continua en vehículos con ciclos de trabajo de vehículo más fríos.

Los motores diésel

20 Los motores diésel que pueden hacerse funcionar según la invención incluyen todos los motores de autoignición tanto para grupos electrógenos móviles (que incluyen los locomotores y marinos) como estacionarios. Éstos incluyen motores diésel de los tipos de dos tiempos y cuatro tiempos. Los motores diésel incluyen, pero no se limitan a, motores diésel de baja y gran potencia y motores que se utilizan dentro y fuera de la red de carreteras, incluyendo los motores nuevos así como los motores en uso. Los motores diésel incluyen los utilizados en automóviles, camiones, autobuses incluyendo los autobuses urbanos, locomotoras, generadores estacionarios, y similares.

Las emulsiones de agua-combustible diésel

30 Las emulsiones de agua-combustible diésel comprenden: una fase de combustible diésel continua; una fase acuosa o de agua discontinua que está compuesta por gotas acuosas que presentan un diámetro medio de 1,0 micras o inferior; y una cantidad emulsionante de por lo menos un emulsionante. Estas emulsiones pueden prepararse mediante las etapas de (1) mezclar el combustible diésel, el emulsionante y otros aditivos deseados utilizando técnicas de mezclado convencionales para formar una mezcla de combustible diésel-emulsionante; y (2) mezclar la mezcla de combustible diésel-emulsionante con agua (y opcionalmente un agente anticongelante) en condiciones de mezclado con emulsificación para formar la emulsión de agua-combustible diésel deseada.

40 Opcionalmente, pueden añadirse aditivos al emulsionante, el combustible, el agua o combinaciones de los mismos. Los aditivos incluyen, pero no se limitan a, mejoradores de cetano, disolventes orgánicos, agentes anticongelantes, tensioactivos, otros aditivos conocidos por su utilización en combustible y similares. Los aditivos se añaden al emulsionante, combustible hidrocarbonado o el agua antes de y como alternativa en el dispositivo de emulsificación dependiendo de la solubilidad del aditivo. Sin embargo, resulta preferido añadir los aditivos al emulsionante para formar una mezcla de aditivo-emulsionante. Los aditivos están generalmente en el intervalo de aproximadamente el 1% a aproximadamente el 40% en peso, en otra forma de realización de aproximadamente el 5% a aproximadamente el 30% en peso y en otra forma de realización de aproximadamente el 7% a aproximadamente el 25% en peso de la mezcla de aditivo-emulsionante.

50 Las mezclas de combustible diésel-emulsionante contienen de aproximadamente el 50% a aproximadamente el 99% en peso, en otra forma de realización de aproximadamente el 85% a aproximadamente el 98% en peso y en otra forma de realización de aproximadamente el 95% a aproximadamente el 98% en peso de combustible hidrocarbonado y contiene además de aproximadamente el 0,05% a aproximadamente el 25%, en otra forma de realización de aproximadamente el 1% a aproximadamente el 15% y en otra forma de realización de aproximadamente el 2% a aproximadamente el 5% en peso del emulsionante.

55 El agua puede incluir opcionalmente, pero no se limita a, anticongelante, nitrato de amonio o mezclas de los mismos. Generalmente se añade nitrato de amonio a la mezcla de agua como disolución acuosa. En una realización el agua, el alcohol y/o el nitrato de amonio se mezclan dinámicamente y se alimentan de manera continua a la corriente de aditivos de combustible. En otra forma de realización el agua, el anticongelante, el nitrato de amonio o mezclas de los mismos fluyen fuera de los tanques separados y/o combinaciones de los mismos hacia o se mezclan antes del dispositivo de emulsificación. En una realización el agua, la mezcla de agua-alcohol, de agua-nitrato de amonio o de agua-alcohol-nitrato de amonio confluye con la mezcla de aditivos de combustible hidrocarbonado inmediatamente antes de o en el dispositivo de emulsificación.

65 Un ejemplo de un dispositivo de emulsificación que puede utilizarse es un Dispax-Reactor DR 3/9 fabricado por IKA-Maschinbau equipado con un motor 20 HP. En una realización, esta mezcladora presenta tres rotores-estatores Ultra-Turrax UTL-T.../8 en serie, y los rotores rotan a aproximadamente 5.500 rpm.

ES 2 315 291 T3

El agua o la fase acuosa de la emulsión de agua-combustible diésel está compuesta por gotas que presentan un diámetro medio de 1,0 micras o inferior. Por tanto, la emulsificación se realiza en condiciones suficientes para proporcionar un tamaño de gota de este tipo. En una realización, el tamaño de gota medio es inferior a aproximadamente 0,95 micras, y en una realización inferior a aproximadamente 0,8 micras, y en una realización inferior a aproximadamente 0,7 micras. En una realización, el tamaño de gota medio está en el intervalo de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 1,0 micras, y en una realización de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 0,95 micras, y en una realización de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,95 micras, y en una realización de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,8 micras, y en una realización de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,7 micras.

10 *Los combustibles diésel*

El combustible diésel puede ser cualquier combustible diésel. Estos combustibles diésel presentan normalmente una temperatura de destilación en el punto del 90% en el intervalo de aproximadamente 295°C a aproximadamente 390°C, y en una realización de aproximadamente 330°C a aproximadamente 350°C. La viscosidad para estos combustibles está normalmente comprendida entre aproximadamente 1 y aproximadamente 24 centistokes a 40°C. Los combustibles diésel pueden clasificarse como cualquiera de calidad nº 1-D, 2-D o 4-D tal como se especifica en la norma ASTM D975. Estos combustibles diésel pueden contener alcoholes (por ejemplo, metanol, etanol y similares), ésteres y componentes de combustible tales como biodiésel, combinaciones de Fisher Tropsch, y similares. En una realización, el combustible diésel es un combustible diésel con muy bajo contenido de azufre (ULSD) que presenta un máximo de 50 ppm de azufre y una temperatura de destilación del 95% inferior a aproximadamente 345°C. En una realización, el combustible diésel presenta un contenido de azufre de hasta aproximadamente el 0,05% en peso tal como se determina mediante el procedimiento de prueba especificado en la norma ASTM D2622-87. En una realización, el combustible diésel es un combustible diésel libre de cloro o con bajo contenido de cloro caracterizado por un contenido de cloro no superior a aproximadamente 10 ppm.

El combustible diésel puede estar presente en las emulsiones de agua-combustible diésel a una concentración de aproximadamente el 50% a aproximadamente el 98% en peso, y en una realización de aproximadamente el 50% a aproximadamente el 95% en peso, y en una realización de aproximadamente el 60% a aproximadamente el 95% en peso, y en una realización de aproximadamente el 75% a aproximadamente el 95% en peso, y en una realización de aproximadamente el 75% a aproximadamente el 92% en peso.

El agua

El agua utilizada en la formación de las emulsiones de agua-combustible diésel puede tomarse de cualquier fuente. El agua incluye, pero no se limita a, agua desionizada o agua desmineralizada, agua purificada utilizando destilación u ósmosis inversa y similares.

El agua puede estar presente en las emulsiones de agua-combustible diésel a una concentración de aproximadamente el 1% a aproximadamente el 50% en peso, y en una realización de aproximadamente el 5% a aproximadamente el 50% en peso, y en una realización de aproximadamente el 5% a aproximadamente el 40% en peso, y en una realización de aproximadamente el 5% a aproximadamente el 25% en peso, y en una realización de aproximadamente el 10% a aproximadamente el 20% de agua.

El emulsionante

El emulsionante está compuesto por: (i) por lo menos un producto soluble en combustible preparado haciendo reaccionar por lo menos un agente acilante de ácido carboxílico sustituido con hidrocarbilo con amoníaco o una amina, presentando el sustituyente hidrocarbilo de dicho agente acilante de 50 a 500 átomos de carbono; (ii) una mezcla de (i) y por lo menos uno de un compuesto iónico o uno no iónico que presenta un equilibrio hidrófilo-lipófilo (HLB) de 1 a 40; en una realización de aproximadamente 1 a aproximadamente 30, en una realización de aproximadamente 1 a aproximadamente 20, y en una realización de aproximadamente 1 a aproximadamente 15; (iii) un compuesto soluble en agua seleccionado de entre el grupo constituido por sales de amina, sales de amonio, compuestos de azida, compuestos nitró, sales de metales alcalinos, sales de metales alcalinotérreos y mezclas de los mismos en combinación con (i), (ii) o por lo menos uno de un compuesto iónico o uno no iónico que presenta un equilibrio hidrófilo-lipófilo (HLB) de 1 a 40; (iv) el producto de reacción de un polímero poliácido con por lo menos un producto soluble en combustible, producto soluble en combustible que se prepara haciendo reaccionar por lo menos un agente acilante de ácido carboxílico sustituido con hidrocarbilo con amoníaco, una amina o poliamina, o (v) una mezcla de por lo menos uno de un compuesto iónico o uno no iónico que presenta un equilibrio hidrófilo-lipófilo (HLB) de 1 a 40 y (iv).

El emulsionante puede estar presente en la emulsión de agua-combustible a una concentración de aproximadamente el 0,05% a aproximadamente el 20% en peso, y en una realización de aproximadamente el 0,05% a aproximadamente el 10% en peso, y en una realización de aproximadamente el 0,1% a aproximadamente el 5% en peso, y en una realización de aproximadamente el 0,1% a aproximadamente el 3% en peso.

El producto soluble en combustible (i)

El producto soluble en combustible (i) puede ser por lo menos un producto soluble en combustible preparado haciendo reaccionar por lo menos un agente acilante de ácido carboxílico sustituido con hidrocarbilo con amoníaco o una

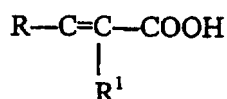
ES 2 315 291 T3

amina, presentando el sustituyente hidrocarbilo de dicho agente acilante de aproximadamente 50 a aproximadamente 500 átomos de carbono.

Los agentes acilantes de ácido carboxílico sustituido con hidrocarbilo pueden ser ácidos carboxílicos o equivalentes reactivos de tales ácidos. Los equivalentes reactivos pueden ser halogenuros ácidos, anhídridos o ésteres, incluyendo ésteres parciales y similares. Los sustituyentes hidrocarbilo para estos agentes acilantes de ácido carboxílico pueden contener desde aproximadamente 50 hasta aproximadamente 500 átomos de carbono, y en una realización de aproximadamente 50 a aproximadamente 300 átomos de carbono, y en una realización de aproximadamente 60 a aproximadamente 200 átomos de carbono. En una realización, los sustituyentes hidrocarbilo de estos agentes acilantes presentan pesos moleculares promedio en número de aproximadamente 700 a aproximadamente 3000, y en una realización de aproximadamente 900 a aproximadamente 2300.

Los agentes acilantes de ácido carboxílico sustituido con hidrocarbilo pueden prepararse haciendo reaccionar uno o más reactivos de ácido carboxílico alfa-beta-olefínicamente insaturado que contienen de 2 a aproximadamente 20 átomos de carbono, sin incluir los grupos carboxilo, con uno o más polímeros de olefina, tal como describe con más detalles posteriormente en la presente memoria.

Los reactivos de ácido carboxílico alfa-beta-olefínicamente insaturado pueden ser de naturaleza o bien monobásica o bien polibásica. El ácido carboxílico alfa-beta-olefínicamente insaturado monobásico ejemplificativo incluye los ácidos carboxílicos que corresponden a la fórmula



en la que R es hidrógeno, o un grupo alifático o alicíclico saturado, arilo, alquilarilo o heterocíclico, preferentemente hidrógeno o un grupo alquilo inferior, y R¹ es hidrógeno o un grupo alquilo inferior. El número total de átomos de carbono en R y R¹ normalmente no supera aproximadamente los 18 átomos de carbono. Los ejemplos específicos de ácidos carboxílicos alfa-beta-olefínicamente insaturados monobásicos útiles incluyen ácido acrílico; ácido metacrílico; ácido cinámico; ácido crotónico; ácido 3-fenilpropenoico; ácido alfa y beta-decenoico. Los reactivos de ácido polibásico son preferentemente ácidos dicarboxílicos, aunque pueden usarse ácidos tri y tetracarboxílicos. Los ácidos polibásicos a modo de ejemplo incluyen ácido maleico, ácido fumárico, ácido mesacónico, ácido itacónico y ácido citracónico. Los equivalentes reactivos de los reactivos de ácido carboxílico alfa-beta-olefínicamente insaturado incluyen los derivados funcionales de anhídrido, éster o amida de los ácidos anteriores. Un equivalente reactivo útil es el anhídrido maleico.

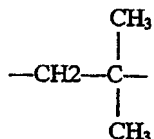
Los monómeros de olefina a partir de los cuales pueden obtenerse los polímeros de olefina son monómeros de olefina polimerizables caracterizados porque presentan uno o más grupos etilénicos insaturados. Pueden ser monómeros monoolefínicos tales como monómeros de etileno, propileno, 1-buteno, isobuteno y 1-octeno o poliolefínicos (habitualmente monómeros di-olefínicos tales como 1,3-butadieno e isopreno). Habitualmente estos monómeros son olefinas terminales, es decir, olefinas caracterizadas por la presencia del grupo >C=CH₂. Sin embargo, ciertas olefinas internas pueden servir también como monómeros (éstas se denominan en ocasiones olefinas intermedias). Cuando se utilizan tales monómeros de olefina intermedia, se utilizan normalmente en combinación con olefinas terminales para producir polímeros de olefina que son interpolímeros. Sin embargo, los polímeros de olefina pueden incluir también grupos aromáticos (especialmente grupos fenilo y grupos fenilo sustituidos con alquilo inferior y/o alcoilo inferior tales como grupos para(terc-butil)-fenilo) y grupos alicíclicos tales como los que se obtendrían a partir de olefinas cíclicas polimerizables u olefinas cíclicas polimerizables sustituidas con grupos alicíclicos, los polímeros de olefina están habitualmente libres de tales grupos. No obstante, los polímeros de olefina derivados de tales interpolímeros tanto de 1,3-dienos como de estirenos tales como 1,3-butadieno y estireno o para-(terc-butil)estireno son excepciones a esta regla general. En una realización, el polímero de olefina es un polímero parcialmente hidrogenado derivado de uno o más dienos. Generalmente, los polímeros de olefina son homo o interpolímeros de olefinas de hidrocarbilo terminales de aproximadamente 2 a aproximadamente 30 átomos de carbono, y en una realización de aproximadamente 2 a aproximadamente 16 átomos de carbono. Una clase más típica de polímeros de olefina se selecciona de entre el grupo constituido por homo e interpolímeros de olefinas terminales de 2 a aproximadamente 6 átomos de carbono, y en una realización de 2 a aproximadamente 4 átomos de carbono.

Los ejemplos específicos de monómeros de olefina terminal e intermedia que pueden utilizarse para preparar los polímeros de olefina incluyen etileno, propileno, 1-buteno, 2-buteno, isobuteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, 2-penteno, tetrámero de propileno, diisobutileno, trímero de isobutileno, 1,2-butadieno, 1,3-butadieno, 1,2-pentadieno, 1,3-pentadieno, isopreno, 1,5-hexadieno, 2-cloro-1,3-butadieno, 2-metil-1-hepteno, 3-ciclohexil-1-buteno, 3,3-dimetil-1-penteno, estireno, divinilbenceno, acetato de vinilo, alcohol alílico, acetato de 1-metilvinilo, acrilonitrilo, acrilato de etilo, etilvinil éter y metilvinilcetona. De éstos, los monómeros puramente hidrocarbonados son más típicos y los monómeros de olefina terminal son especialmente útiles.

En una realización, los polímeros de olefina son poliiisobutenos tales como los obtenidos mediante la polimerización de una corriente de refinería de C₄ que presenta un contenido de buteno de aproximadamente el 35 a aproxima-

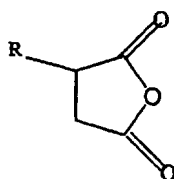
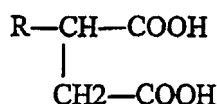
ES 2 315 291 T3

damente el 75% en peso y un contenido de isobuteno de aproximadamente el 30 a aproximadamente el 60% en peso en presencia de un catalizador de ácido de Lewis tal como cloruro de aluminio o trifluoruro de boro. Estos poliisobutenos generalmente contienen de manera predominante (es decir, más de aproximadamente el 50% de las unidades de repetición totales) unidades de repetición de isobuteno de la configuración



En una realización, el polímero de olefina es un grupo poliisobuteno (o grupo poliisobutileno) que presenta un peso molecular promedio en número de aproximadamente 700 a aproximadamente 3000, y en una realización de aproximadamente de 900 a aproximadamente 2300.

En una realización, el agente acilante de ácido carboxílico sustituido con hidrocarbilo es un anhídrido o ácido succínico sustituido con hidrocarbilo representado correspondientemente mediante las fórmulas



en las que R es un grupo hidrocarbilo de aproximadamente 50 a aproximadamente 500 átomos de carbono, y en una realización desde aproximadamente 50 hasta aproximadamente 300, y en una realización desde aproximadamente 60 hasta aproximadamente 200 átomos de carbono. Resulta bien conocida por los expertos en la materia la producción de estos anhídridos o ácidos succínicos sustituidos con hidrocarbilo por medio de alquilación de anhídrido o ácido maleico o sus derivados con un halohidrocarburo o por medio de reacción de anhídrido o ácido maleico con un polímero de olefina que presenta un doble enlace terminal y no necesita tratarse en detalle en la presente memoria.

El agente acilante de ácido carboxílico sustituido con hidrocarbilo puede ser un agente acilante succínico sustituido con hidrocarbilo que consiste en grupos sustituyentes hidrocarbilo y grupos succínicos. Los grupos sustituyentes hidrocarbilo se obtienen de polímeros de olefina tal como se trató anteriormente. En una realización, el agente acilante de ácido carboxílico sustituido con hidrocarbilo está caracterizado por la presencia dentro de su estructura de un promedio de por lo menos 1,3 grupos succínicos, y en una realización desde aproximadamente 1,3 hasta aproximadamente 2,5, y en una realización de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 2,5, y en una realización desde aproximadamente 1,7 hasta aproximadamente 2,1 grupos succínicos por cada peso equivalente del sustituyente hidrocarbilo. En una realización, el agente acilante de ácido carboxílico sustituido con hidrocarbilo se caracteriza por la presencia dentro de su estructura de aproximadamente 1,0 a aproximadamente 1,3, y en una realización de aproximadamente 1,0 a aproximadamente 1,2, y en una realización desde aproximadamente 1,0 hasta aproximadamente 1,1 grupos succínicos por cada peso equivalente del sustituyente hidrocarbilo.

En una realización, el agente acilante de ácido carboxílico sustituido con hidrocarbilo es un anhídrido succínico sustituido con poliisobuteno, presentando el sustituyente poliisobuteno un peso molecular promedio en número de aproximadamente 1.500 a aproximadamente 3.000, y en una realización de aproximadamente 1.800 a aproximadamente 2.300, caracterizándose dicho primer anhídrido succínico sustituido con poliisobuteno por de aproximadamente 1,3 a aproximadamente 2,5, y en una realización de aproximadamente 1,7 a aproximadamente 2,1 grupos succínicos por peso equivalente del sustituyente poliisobuteno.

En una realización, el agente acilante de ácido carboxílico sustituido con hidrocarbilo es un anhídrido succínico sustituido con poliisobuteno, presentando el sustituyente poliisobuteno un peso molecular promedio en número de aproximadamente 700 a aproximadamente 1300, y en una realización de aproximadamente 800 a aproximadamente 1.000, caracterizándose dicho anhídrido succínico sustituido con poliisobuteno por de aproximadamente 1,0 a aproximadamente 1,3, y en una realización de aproximadamente 1,0 a aproximadamente 1,2 grupos succínicos por peso equivalente del sustituyente poliisobuteno.

ES 2 315 291 T3

En el contexto de la presente invención, el peso equivalente del grupo sustituyente hidrocarbilo del agente acilante succínico sustituido con hidrocarbilo se considera que es el número obtenido dividiendo el peso molecular promedio en número (M_n) de la poliolefina a partir de la cual se deriva el sustituyente hidrocarbilo entre el peso total de todos los grupos sustituyentes hidrocarbilo presentes en los agentes acilantes succínicos sustituidos con hidrocarbilo. Por tanto, si un agente acilante sustituido con hidrocarbilo se caracteriza por un peso total de todos los sustituyentes hidrocarbilo de 40.000 y el valor M_n para la poliolefina a partir de la cual se derivan los grupos sustituyentes hidrocarbilo es 2000, entonces ese agente acilante succínico sustituido se caracteriza por un total de 20 ($40.000/2000=20$) pesos equivalentes de grupos sustituyentes.

Un experto en la materia puede determinar la razón de grupos succínicos con respecto a equivalente de grupos sustituyentes presentes en el agente acilante succínico sustituido con hidrocarbilo (también denominada la "razón de succinación") utilizando técnicas convencionales (tales como a partir de saponificación o índices de acidez). Por ejemplo, la fórmula a continuación puede utilizarse para calcular la razón de succinación en la que se utiliza anhídrido maleico en el proceso de acilación:

$$SR = \frac{M_n \times (\text{Sap. No. del agente acilante})}{(56100 \times 2) - (98 \times \text{Sap. No. del agente acilante})}$$

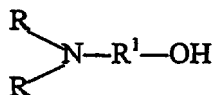
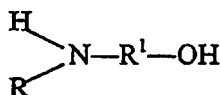
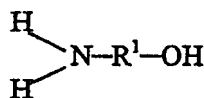
En esta ecuación, SR es la razón de succinación, M_n es el peso molecular promedio en número, y Sap. No. es el índice de saponificación. En la ecuación anterior, Sap. No. del agente acilante = el Sap. No. medido de la mezcla de reacción final/AI en la que AI es el contenido de principio activo expresado como un número entre 0 y 1, pero no igual a cero. Por tanto un contenido de principio activo del 80% corresponde a un valor AI de 0,8. El valor AI puede calcularse utilizando técnicas tales como cromatografía en columna, que puede utilizarse para determinar la cantidad de polialqueno sin reaccionar en la mezcla de reacción final. Como una aproximación preliminar, el valor de AI se determina tras restar el porcentaje de polialqueno sin reaccionar de 100 y dividir entre 100.

El producto soluble en combustible (i) puede formarse utilizando amoníaco, una amina y/o metales tales como Na, K, Ca y similares. Las aminas útiles para reaccionar con el agente acilante para formar el producto (i) incluyen monoaminas, poliaminas y mezclas de las mismas.

Las monoaminas presentan sólo una funcionalidad amina mientras que las poliaminas presentan dos o más. Las aminas pueden ser aminas primarias, secundarias o terciarias. Las aminas primarias están caracterizadas por la presencia de por lo menos un grupo $-NH_2$; las secundarias por la presencia de por lo menos un grupo $H-N<$. Las aminas terciarias son análogas a las aminas primarias y secundarias con la excepción de que los átomos de hidrógeno en los grupos $-NH_2$ o $H-N<$ están sustituidos por grupos hidrocarbilo. Los ejemplos de monoaminas primarias y secundarias incluyen etilamina, dietilamina, n-butilamina, di-n-butilamina, alilamina, isobutilamina, cocoamina, estearilamina, laurilamina, metil-laurilamina, oleilamina, N-metiloctilamina, dodecilamina y octadecilamina. Los ejemplos adecuados de monoaminas terciarias incluyen trimetilamina, trietilamina, tripropilamina, tributilamina, monometil-dimetilamina, monoetildimetilamina, dimetilpropilamina, dimetilbutilamina, dimetilpentilamina, dimetilhexilamina, dimetilheptilamina y dimetiloctilamina.

La amina puede ser una hidroxiamina. La hidroxiamina puede ser una amina primaria, secundaria o terciaria. Normalmente, las hidroxiaminas son alcanolaminas primarias, secundarias o terciarias.

Las alcanolaminas pueden representarse mediante las fórmulas:



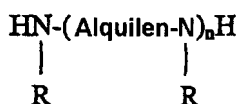
ES 2 315 291 T3

en las que en las fórmulas anteriores cada R es independientemente un grupo hidrocarbilo de 1 a aproximadamente 8 átomos de carbono, o un grupo hidrocarbilo sustituido con hidroxilo de 2 a aproximadamente 8 átomos de carbono y cada R' es independientemente un grupo hidrocarbilo (es decir, un hidrocarburo divalente) de 2 a aproximadamente 18 átomos de carbono. El grupo -R'-OH en tales fórmulas representa el grupo hidrocarbilo sustituido con hidroxilo.
5 R' puede ser un grupo acíclico, alicíclico o aromático. En una realización, R' es un grupo alquileo ramificado o lineal acíclico tal como grupo etileno, 1,2-propileno, 1,2-butileno, 1,2-octadecileno, etc. Cuando están presentes dos grupos R en la misma molécula pueden estar unidos por un enlace carbono-carbono directo o a través de un heteroátomo (por ejemplo, oxígeno, nitrógeno o azufre) para formar una estructura de anillo de 5, 6, 7 u 8 miembros. Los ejemplos de tales aminas heterocíclicas incluyen N-(hidroxialquilo inferior)-morfolinas, -tiomorfolinas, -piperidinas, -oxazolidinas,
10 -tiazolidinas y similares. Normalmente, sin embargo, cada R es independientemente un grupo alquilo inferior de hasta siete átomos de carbono.

Los ejemplos adecuados de las hidroxiaminas anteriores incluyen mono⁻, di⁻ y trietanolamina, dimetiletanolamina, dietiletanolamina, di-(3-hidroxipropil)amina, N-(3-hidroxibutil)amina, N-(4-hidroxibutil)amina y N,N-di-(2-hidroxipropil)amina.
15

La amina puede ser una alquilenpoliamina. Especialmente útiles son las alquilenpoliaminas representadas mediante la fórmula

20



25

en la que n presenta un valor promedio de entre 1 y aproximadamente 10, y en una realización de aproximadamente 2 a aproximadamente 7, el grupo "alquileo" presenta desde 1 hasta aproximadamente 10 átomos de carbono, y en una realización de aproximadamente de 2 a aproximadamente 6 átomos de carbono, y cada R es independientemente hidrógeno, un grupo alifático o alifático sustituido con hidroxilo de hasta aproximadamente 30 átomos de carbono. Estas alquilenpoliaminas incluyen metilendipoliaminas, etilendipoliaminas, butilendipoliaminas, propilendipoliaminas, pentilendipoliaminas, etc. Los ejemplos específicos de tales poliaminas incluyen etilendiamina, dietilentriamina, metilentetramina, propilendiamina, trimetilendiamina, tripropilentetramina, tetraetilpentamina, hexaetilheptamina, pentaetilenhexamina o una mezcla de dos o más de las mismas.
30

35

Las etilendipoliaminas son útiles. Éstas se describen en detalle bajo el encabezamiento Ethylene Amines en "Encyclopedia of Chemical Technology" de Kirk Othner, 2ª edición, vol. 7, páginas 22-37, Interscience Publishers, New York (1965). Estas poliaminas pueden prepararse mediante la reacción de dicloruro de etileno con amoníaco o mediante la reacción de una etilenimina con un reactivo de apertura de anillo tal como agua, amoníaco, etc. Estas reacciones dan como resultado la producción de una mezcla compleja de polialquilenpoliaminas que incluyen productos de condensación cíclicos tales como piperazinas.
40

En una realización, la amina es una cola de poliamina o una poliamina pesada. La expresión "colas de poliamina" hace referencia a las poliaminas que resultan de la destilación por arrastre de vapor de una mezcla de poliamina para eliminar las poliaminas de menor peso molecular y los componentes volátiles para dejar, como residuo, las colas de poliamina. En una realización, las colas de poliamina están caracterizadas porque presentan menos de aproximadamente el 2% en peso total de dietilentriamina o trielentetramina. Una cola de poliamina útil está comercializada por Dow Chemical bajo la denominación comercial E-100. Este material se describe como que presenta una gravedad específica a 15,6°C de 1,0168, un contenido de nitrógeno del 33,15% en peso y una viscosidad a 40°C de 121 centistokes. Otra cola de poliamina que puede utilizarse está comercializada por Union Carbide bajo la denominación comercial HPA-X. Este producto de cola de poliamina contiene productos de condensación cíclicos tales como piperazina y análogos superiores de dietilentriamina, trielentetramina y similares.
45

La expresión "poliamina pesada" se refiere a poliaminas que contienen siete o más átomos de nitrógeno por molécula, u oligómeros de poliamina que contienen siete o más nitrógenos por molécula y dos o más aminas primarias por molécula. Éstas se describen en la patente europea número EP 0770098, que se incorpora a la presente memoria como referencia para su descripción de tales poliaminas pesadas.
50

El producto soluble en combustible (i) puede ser una sal, un éster, un éster/sal, una amida, una imida o una combinación de dos o más de los mismos. La sal puede ser una sal interna que comprende residuos de una molécula del agente acilante y el amoníaco o la amina en la que uno de los grupos carboxilo se une iónicamente a un átomo de nitrógeno dentro del mismo grupo; o puede ser una sal externa en la que el grupo sal iónica se forma con un átomo de nitrógeno que no es parte de la misma molécula. En una realización, la amina es una hidroxiamina, el agente acilante de ácido carboxílico sustituido con hidrocarbilo es un anhídrido succínico sustituido con hidrocarbilo y el producto soluble en combustible resultante es un semi-éster y una semi-sal, es decir, un éster/sal. En una realización, la amina es una alquilenpoliamina, el agente acilante de ácido carboxílico sustituido con hidrocarbilo es un anhídrido succínico sustituido con hidrocarbilo y el producto soluble en combustible resultante es una succinimida.
55

60

65

ES 2 315 291 T3

La reacción entre el agente acilante de ácido carboxílico sustituido con hidrocarbilo y el amoniaco o la amina se lleva a cabo en condiciones que prevén la formación del producto deseado. Normalmente, el agente acilante de ácido carboxílico sustituido con hidrocarbilo y el amoniaco o la amina se mezclan entre sí y se calientan hasta una temperatura en el intervalo de desde aproximadamente 50°C hasta aproximadamente 250°C, y en una realización desde aproximadamente 80°C hasta aproximadamente 200°C; opcionalmente en presencia de un disolvente/diluyente normalmente líquido, sustancialmente líquido orgánico inerte, hasta que se ha formado el producto deseado. En una realización, el agente acilante de ácido carboxílico sustituido con hidrocarbilo y el amoniaco o la amina se hacen reaccionar en cantidades suficientes para proporcionar desde aproximadamente 0,3 hasta aproximadamente 3 equivalentes de agente acilante de ácido carboxílico sustituido con hidrocarbilo por equivalente de amoniaco o amina. En una realización, esta razón es desde aproximadamente 0,5:1 hasta aproximadamente 2:1, y en una realización de aproximadamente 1:1.

En una realización, el producto soluble en combustible (i) comprende: (i)(a) un primer producto soluble en combustible preparado haciendo reaccionar un primer agente acilante de ácido carboxílico sustituido con hidrocarbilo con amoniaco o una amina, presentando el sustituyente hidrocarbilo de dicho primer agente acilante de aproximadamente 50 a aproximadamente 500 átomos de carbono; y (i)(b) un segundo producto soluble en combustible preparado haciendo reaccionar un segundo agente acilante de ácido carboxílico sustituido con hidrocarbilo con amoniaco o una amina, presentando el sustituyente hidrocarbilo de dicho segundo agente acilante de aproximadamente 50 a aproximadamente 500 átomos de carbono. En esta realización, los productos (i)(a) y (i)(b) son diferentes. Por ejemplo, el peso molecular del sustituyente hidrocarbilo para el primer agente acilante puede ser diferente del peso molecular del sustituyente hidrocarbilo para el segundo agente acilante. En una realización, el peso molecular promedio en número para el sustituyente hidrocarbilo para el primer agente acilante puede estar en el intervalo de aproximadamente 1.500 a aproximadamente 3.000, y en una realización de aproximadamente 1800 a aproximadamente 2.300, y el peso molecular promedio en número para el sustituyente hidrocarbilo para el segundo agente acilante puede estar en el intervalo de aproximadamente 700 a aproximadamente 1.300, y en una realización de aproximadamente 800 a aproximadamente 1.000. El primer agente acilante de ácido carboxílico sustituido con hidrocarbilo puede ser un anhídrido succínico sustituido con poliisobuteno, presentando el sustituyente poliisobuteno un peso molecular promedio en número de aproximadamente 1.500 a aproximadamente 3.000, y en una realización de aproximadamente 1.800 a aproximadamente 2.300. Este primer anhídrido succínico sustituido con poliisobuteno puede caracterizarse por por lo menos aproximadamente 1,3, y en una realización de aproximadamente 1,3 a aproximadamente 2,5, y en una realización de aproximadamente 1,7 a aproximadamente 2,1 grupos succínicos por peso equivalente del sustituyente poliisobuteno. La amina utilizada en este primer producto soluble en combustible (i)(a) puede ser una alcanolamina y el producto puede estar en forma de un éster/sal. El segundo agente acilante de ácido carboxílico sustituido con hidrocarbilo puede ser un anhídrido succínico sustituido con poliisobuteno, presentando el sustituyente poliisobuteno de dicho segundo anhídrido succínico sustituido con poliisobuteno un peso molecular promedio en número de aproximadamente 700 a aproximadamente 1.300, y en una realización de aproximadamente 800 a aproximadamente 1.000. Este segundo anhídrido succínico sustituido con poliisobuteno puede caracterizarse por de aproximadamente 1,0 a aproximadamente 1,3, y en una realización de aproximadamente 1,0 a aproximadamente 1,2 grupos succínicos por peso equivalente del sustituyente poliisobuteno. La amina utilizada en este segundo producto soluble en combustible (i)(b) puede ser una alcanolamina y el producto puede estar en forma de un éster/sal, o la amina puede ser una alquilenpoliamina y el producto puede estar en forma de una succinimida. El producto soluble en combustible (i) puede estar compuesto por: de aproximadamente el 1% a aproximadamente el 99% en peso, y en una realización de aproximadamente el 30% a aproximadamente el 70% en peso del producto (i)(a); y de aproximadamente el 99% a aproximadamente el 1% en peso, y en una realización de aproximadamente el 70% a aproximadamente el 30% en peso del producto (i)(b).

En otra forma de realización, el componente (i) es una combinación de (i)(a) por lo menos un producto de reacción de un agente acilante con una alcanolamina y (i)(b) por lo menos un producto de reacción de un agente acilante con por lo menos una etilenpoliamina.

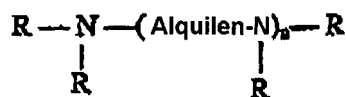
En esta realización, el componente (i)(a) es un producto soluble en combustible hidrocarbonado preparado haciendo reaccionar un agente acilante con alcanolamina, en el que dicha alcanolamina es preferentemente una dimetiletanolamina o una dietiletanolamina. Preferentemente, un componente (i)(a) se prepara a partir de un grupo poliisobutileno que presenta un intervalo de peso molecular promedio en número (M_n) de desde aproximadamente 1.500 hasta aproximadamente 3.000, y que está maleinizado o succinado en el intervalo de desde 1,3 hasta 2,5.

En una realización, el componente (i)(b) es un producto soluble en combustible hidrocarbonado preparado haciendo reaccionar un agente acilante con por lo menos una etilenpoliamina tal como TEPA (tetraetilenpentamina), PEHA (pentaetilenhexamina), TETA (trietilentetramina), colas de poliamina o por lo menos una poliamina pesada. La etilenpoliamina puede condensarse para formar una succinimida. En otra forma de realización, la etilenpoliamina puede formar una succinimida, llevando a cabo una reacción de imidación a temperaturas en el intervalo de aproximadamente 60°C a aproximadamente 250°C.

La razón de equivalentes de la reacción para CO:N es desde 1:1,5 hasta 1:0,5, más preferentemente desde 1:1,3 hasta 1:0,70, y todavía más preferentemente desde 1:1 hasta 1:0,70, en la que CO:N es la razón de carbonilo con respecto a nitrógeno de amina. Además, el componente (i)(b) se prepara preferentemente a partir de un grupo poliisobutileno que presenta un peso molecular promedio en número de desde aproximadamente 700 hasta aproximadamente 1.300 y que está succinado en el intervalo de desde 1,0 hasta 1,3.

ES 2 315 291 T3

Las poliaminas útiles en la reacción con el agente acilante para dar el componente (i)(b) pueden ser compuestos alifáticos, cicloalifáticos, heterocíclicos o aromáticos. Son especialmente útiles las alquilenpoliaminas representadas mediante la fórmula:



en la que n es desde 1 hasta aproximadamente 10, preferentemente desde 1 hasta aproximadamente 7; cada R es independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarbilo o un grupo hidrocarbilo sustituido con hidroxilo que presenta hasta aproximadamente 700 átomos de carbono, y en una realización hasta aproximadamente 100 átomos de carbono, y en una realización hasta aproximadamente 50 átomos de carbono, y en una realización hasta aproximadamente 30 átomos de carbono; y el grupo "alquilen" presenta desde 1 hasta aproximadamente 18 átomos de carbono, y en una realización desde 1 hasta aproximadamente 6 átomos de carbono.

Las poliaminas pesadas normalmente resultan de la destilación por arrastre de vapor de mezclas de poliamina, para eliminar las poliaminas de menor peso molecular y los componentes volátiles, para dejar, como residuo, lo que a menudo se denominan "colas de poliamina". En general, las colas de alquilenpoliamina pueden estar caracterizadas porque presentan menos del 2%, habitualmente menos del 1% (en peso) de material con un punto de ebullición inferior a aproximadamente 200°C. En el caso de las colas de etilenpoliamina, que resultan fácilmente disponibles y que se ha encontrado que son bastante útiles, las colas contienen menos de aproximadamente el 2% (en peso) de dietilene-triamina (DETA) o trietilentetramina (TETA) total, tal como se expone en la patente US nº 5.912.213, incorporada a la presente memoria como referencia en su totalidad. Una muestra típica de tales colas de etilenpoliamina obtenidas de Dow Chemical Company de Freeport, Tex.; denominada "E-100" presenta una densidad a 15,6°C de 1,0168, un porcentaje de nitrógeno en peso de 33,15 y una viscosidad a 40°C de 121 centistokes. Los análisis de cromatografía de gases de una muestra de este tipo mostraron que contenía aproximadamente un 0,93% de "productos finales ligeros" (lo más probablemente dietilentriamina), un 0,72% de trietilentetramina, un 21,74% de tetraetilenpentamina y un 76,61% de pentaetilenhexamina y superior (en peso). Otra muestra disponible comercialmente es de Union Carbide, conocida como HPA-X[®]. Estas colas de alquilenpoliamina incluyen productos de condensación cíclicos tales como piperazina y análogos superiores de dietilentriamina, trietilentetramina y similares.

La expresión "poliamina pesada" puede referirse también a una poliamina que contiene 7 o más nitrógenos por molécula, u oligómeros de poliamina que contienen 7 o más nitrógenos por molécula y con 2 o más aminas primarias por molécula, por ejemplo, tal como se expone en la patente europea número EP 0770098, incorporada a la presente memoria como referencia en su totalidad.

En otra forma de realización, tanto i(a) como i(b) pueden prepararse cada uno a partir de un grupo poliisobutileno de mayor peso molecular (lo que significa un M_n superior o igual a aproximadamente 1.500, preferentemente desde aproximadamente 1.500 hasta aproximadamente 3.000). En una realización alternativa, los componentes i(a) e i(b) pueden prepararse cada uno a partir de un grupo poliisobutileno de menor peso molecular (lo que significa un M_n inferior o igual a aproximadamente 1.300, preferentemente desde aproximadamente 700 hasta 1.300).

En otra forma de realización, el componente i(a) se prepara a partir de un grupo poliisobutileno que presenta un intervalo de peso molecular promedio en número de desde aproximadamente 700 hasta aproximadamente 1.300, y el componente i(b) se prepara a partir de un grupo poliisobutileno que presenta un intervalo de M_n de desde aproximadamente 1.500 hasta aproximadamente 3.000.

Preferentemente, el componente (i)(b) se prepara haciendo reaccionar un agente acilante succínico con una poliamina a una temperatura suficiente para eliminar el agua y formar una succinimida.

Preferentemente, el componente (i)(b) se combina con el componente (i)(a) en una cantidad de desde aproximadamente el 0,05% hasta aproximadamente el 0,95% basada en el peso total del componente (i).

En otra forma de realización, el producto soluble en combustible hidrocarbonado (i) es una composición de sal compuesta por (I) un primer agente acilante policarboxílico, presentando dicho primer agente acilante policarboxílico por lo menos un sustituyente hidrocarbilo de aproximadamente 20 a aproximadamente 500 átomos de carbono, (II) un segundo agente acilante policarboxílico, presentando dicho segundo agente acilante policarboxílico opcionalmente por lo menos un sustituyente hidrocarbilo de hasta aproximadamente 500 átomos de carbono, estando acoplados dichos agentes acilantes policarboxílicos (I) y (II) entre sí mediante un grupo de unión (III) derivado de un compuesto de unión que presenta dos o más grupos amino primario, dos o más grupos amino secundario, por lo menos un grupo amino primario y por lo menos un grupo amino secundario, por lo menos dos grupos hidroxilo, o por lo menos un grupo amino primario o secundario y por lo menos un grupo hidroxilo, formando dichos agentes acilantes policarboxílicos (I) y (H) una sal con (IV) amoniaco o una amina.

ES 2 315 291 T3

El sustituyente hidrocarbilo del primer agente acilante (I) puede presentar de aproximadamente 30 a aproximadamente 500 átomos de carbono, y en una realización de aproximadamente 40 a aproximadamente 500 átomos de carbono, y en una realización de aproximadamente 50 a aproximadamente 500 átomos de carbono.

5 El sustituyente hidrocarbilo opcional del segundo agente acilante (II) puede presentar de 1 a aproximadamente 500 átomos de carbono, y en una realización de aproximadamente 6 a aproximadamente 500 átomos de carbono, y en una realización de aproximadamente 12 a aproximadamente 500 átomos de carbono, y en una realización de aproximadamente 18 a aproximadamente 500 átomos de carbono, y en una realización de aproximadamente 24 a aproximadamente 500 átomos de carbono, y en una realización de aproximadamente 30 a aproximadamente 500
10 átomos de carbono, y en una realización de aproximadamente 40 a aproximadamente 500 átomos de carbono, y en una realización de aproximadamente 50 a aproximadamente 500 átomos de carbono.

El sustituyente hidrocarbilo del segundo agente acilante (II) puede derivarse de una alfa-olefina o una fracción de alfa-olefina. Las alfa-olefinas incluyen 1-dodeceno, 1-trideceno, 1-tetradeceno, 1-pentadeceno, 1-hexadeceno, 1-heptadeceno, 1-octadeceno, 1-eicoseno, 1-docoseno, 1-triaconteno y similares. Las fracciones de alfa-olefina que son
15 útiles incluyen alfa-olefinas C₁₅₋₁₈, alfa-olefinas C₁₂₋₁₆, alfa-olefinas C₁₄₋₁₆, alfa-olefinas C₁₄₋₁₈, alfa-olefinas C₁₆₋₁₈, alfa-olefinas C₁₈₋₂₄, alfa-olefinas C₁₈₋₃₀ y similares. Pueden utilizarse mezclas de dos o más de cualquiera de las alfa-olefinas o fracciones de alfa-olefina anteriores.

20 Los grupos hidrocarbilo, de los primer y segundo agentes acilantes (I) y (II) pueden derivarse independientemente de un polímero u oligómero de olefina. El polímero u oligómero de olefina puede derivarse de un monómero de olefina de 2 a aproximadamente 10 átomos de carbono, y en una realización de aproximadamente 3 a aproximadamente 6 átomos de carbono, y en una realización de aproximadamente 4 átomos de carbono. Los ejemplos de los monómeros incluyen etileno; propileno; 1-buteno; 2-buteno; isobuteno; 1-penteno; 1-hepteno; 1-octeno; 1-noneno; 1-deceno; 2-
25 penteno; o una mezcla de dos de más de los mismos.

Los grupos hidrocarbilo de los primer y/o segundo agentes acilantes (I) y (II) pueden ser independientemente grupos poliisobuteno de pesos moleculares iguales o diferentes. Cualquiera de los dos o ambos grupos poliisobuteno pueden prepararse mediante la polimerización de una corriente de refinería de C₄ que presenta un contenido de buteno
30 de aproximadamente el 35 a aproximadamente el 75% en peso y un contenido de isobuteno de aproximadamente el 30 a aproximadamente el 60% en peso.

Los grupos hidrocarbilo de los primer y/o segundo agentes acilantes (I) y (II) pueden ser independientemente grupos poliisobuteno derivados de un poliisobuteno que presenta un alto contenido de isómero de metilvinilideno, es decir, de por lo menos aproximadamente el 50% en peso, y en una realización de por lo menos aproximadamente el 70% en peso de metilvinilidenos. Los poliisobutenos de metilvinilideno de alto peso molecular adecuados incluyen los preparados utilizando catalizadores de trifluoruro de boro. La preparación de tales poliisobutenos en los que el isómero de metilvinilideno comprende un alto porcentaje de la composición de olefina total se describe en las patentes US n° 4.152.499 y n° 4.605.808, incorporándose la descripción de cada una de ellas a la presente memoria como referencia.
40 Una ventaja de utilizar estos isómeros de metilvinilideno con alto peso molecular es que los agentes acilantes (I) y (II) pueden formarse utilizando un proceso libre de cloro que es significativo cuando se requiere que la composición de combustible a la que van a añadirse sea un combustible libre de cloro o con bajo contenido en cloro.

En una realización, cada uno de los sustituyentes hidrocarbilo de cada uno de los agentes acilantes (I) y (II) es un grupo poliisobuteno, y cada grupo poliisobuteno presenta independientemente un peso molecular promedio en número en el intervalo de aproximadamente 500 a aproximadamente 3000, y en una realización de aproximadamente 900 a aproximadamente 2400.

El sustituyente hidrocarbilo del agente acilante (I) puede ser un grupo poliisobuteno que presenta un peso molecular promedio en número de aproximadamente 2.000 a aproximadamente 2.600, y en una realización de aproximadamente 2.200 a aproximadamente 2.400, y en una realización de aproximadamente 2.300. El sustituyente hidrocarbilo del agente acilante (II) puede ser un grupo poliisobuteno que presenta un peso molecular promedio en número de aproximadamente 700 a aproximadamente 1.300, y en una realización de aproximadamente 900 a aproximadamente 1.100,
55 y en una realización de aproximadamente 1.000.

El grupo de unión (III) para unir el primer agente acilante (I) con el segundo agente acilante (II) puede derivarse de un poliol, una poliamina o una hidroxiamina. El poliol puede ser un compuesto representado mediante la fórmula



en el que en la fórmula anterior, R es un grupo orgánico que presenta una valencia de m, R está unido a los grupos OH a través de enlaces carbono-oxígeno, y m es un número entero desde 2 hasta aproximadamente 10, y en una realización de 2 a aproximadamente 6. El poliol puede ser un glicol. Los alquilenglicoles son útiles. Los ejemplos de los polioles que pueden utilizarse incluyen etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, propilenglicol, di-
65 propilenglicol, tripropilenglicol, dibutilenglicol, tributilenglicol, 1,2-butanodiol, 2,3-dimetil-2,3-butanodiol, 2,3-hexanodiol, 1,2-ciclohexanodiol, pentaeritritol, dipentaeritritol, 1,7-heptanodiol, 2,4-heptanodiol, 1,2,3-hexanotriol, 1,2,4-hexanotriol, 1,2,5-hexanotriol, 2,3,4-hexanotriol, 1,2,3-butanotriol, 1,2,4-butanotriol, 2,2,6,6-tetrakis-(hidroximetil)

ES 2 315 291 T3

ciclohexanol, 1,10-decanodiol, digitalosa, 2-hidroximetil-2-metil-1,3-propanodiol-(tri-metiletano) o 2-hidroximetil-2-etil-1,3-propanodiol-(trimetilpropano) y similares. Pueden utilizarse mezclas de dos o más de los anteriores.

Las poliaminas útiles como compuestos de unión (III) para unir los agentes acilantes (I) y (II) pueden ser compuestos alifáticos, cicloalifáticos, heterocíclicos o aromáticos. Son especialmente útiles las alquilenpoliaminas representadas mediante la fórmula:



en la que n presenta un valor promedio entre 1 y aproximadamente 10, y en una realización de aproximadamente 2 a aproximadamente 7, el grupo "alquilen" presenta desde 1 hasta aproximadamente 10 átomos de carbono, y en una realización de aproximadamente 2 a aproximadamente 6 átomos de carbono, y cada R es independientemente hidrógeno, un grupo alifático o alifático sustituido con hidroxilo de hasta aproximadamente 30 átomos de carbono. Estas alquilenpoliaminas incluyen metilendipoliaminas, etilendipoliaminas, butilendipoliaminas, propilendipoliaminas, pentilendipoliaminas, etc. Los ejemplos específicos de tales poliaminas incluyen etilendiamina, trietilentetramina, propilendiamina, trimetilendiamina, tripropilentetramina, tetraetilpentamina, hexaetilheptamina, pentaetilenhexamina, o una mezcla de dos o más de las mismas.

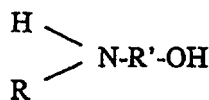
Las etilendipoliaminas, tales como algunas de las mencionadas anteriormente, son útiles como compuestos de unión (III). Tales poliaminas se describen en detalle bajo el encabezamiento Ethylene Amines en "Encyclopedia of Chemical Technology" de Kirk Othmer, 2ª edición, vol. 7, páginas 22-37, Interscience Publishers, New York (1965). Tales poliaminas se preparan de la manera más conveniente mediante la reacción de dicloruro de etileno con amoníaco o mediante la reacción de una etilendiamina con un reactivo de apertura de anillo tal como agua, amoníaco, etc. Estas reacciones dan como resultado la producción de una mezcla compleja de polialquilenpoliaminas que incluyen productos de condensación cíclicos tales como piperazinas.

Las hidroxiaminas útiles como compuestos de unión (III) para unir los agentes acilantes (I) y (II) pueden ser aminas primarias o secundarias. Los términos "hidroxiamina" y "aminoalcohol" describen la misma clase de compuestos y, por tanto, pueden utilizarse de manera intercambiable. En una realización, la hidroxiamina es (a) una N-(hidrocarbilo sustituido con hidroxilo)amina, (b) un análogo de poli(hidrocarbilo) sustituido con hidroxilo de (a), o una mezcla de (a) y (b). La hidroxiamina puede ser una alcanolamina que contiene desde 1 hasta aproximadamente 40 átomos de carbono, y en una realización de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, y en una realización de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono.

Las hidroxiaminas útiles como compuestos de unión (III) pueden ser aminas primarias o secundarias, o una mezcla de dos o más de las mismas. Estas hidroxiaminas pueden representarse, respetuosamente, mediante las fórmulas:

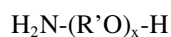


o

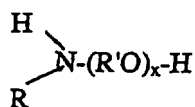


en las que cada R es independientemente un grupo hidrocarbilo de uno a aproximadamente ocho átomos de carbono o grupo hidrocarbilo sustituido con hidroxilo de dos a aproximadamente ocho átomos de carbono y R' es un grupo hidrocarbonado divalente de aproximadamente dos a aproximadamente 18 átomos de carbono. Normalmente cada R es un grupo alquilo inferior de hasta siete átomos de carbono. El grupo -R'-OH en tales fórmulas representa el grupo hidrocarbilo sustituido con hidroxilo. R' puede ser un grupo acíclico, alicíclico o aromático. Normalmente, R' es un grupo alquilen lineal o ramificado acíclico tal como un grupo etileno, 1,2-propileno, 1,2-butileno, 1,2-octadecileno, etc.

Las hidroxiaminas útiles como compuesto de unión (III) pueden ser éter-N-(hidrocarbilo sustituido con hidroxilo) aminas. Éstas pueden ser análogos de poli(hidrocarbilo) sustituidos con hidroxilo de las hidroxiaminas descritas anteriormente (estos análogos incluyen también los análogos de oxialquilen sustituidos con hidroxilo). Tales N-(hidrocarbilo sustituido con hidroxilo)aminas pueden prepararse de manera conveniente mediante la reacción de epóxidos con las aminas descritas anteriormente y pueden representarse mediante las fórmulas:



o



5

10

en las que x es un número desde aproximadamente 2 hasta aproximadamente 15, y R y R' son tal como se describieron anteriormente.

La hidroxiamina útil como compuesto de unión (III) para unir los agentes acilantes (I) y (II) puede ser una de las aminas primarias sustituidas con hidroxilo descritas en la patente US nº 3.576.743 mediante la fórmula general

15



20

25

30

en la que R_a es un grupo orgánico monovalente que contiene por lo menos un grupo hidroxilo alcohólico. El número total de átomos de carbono en R_a preferentemente no supera aproximadamente 20. Las aminas primarias alifáticas sustituidas con hidroxilo que contienen un total de hasta aproximadamente 10 átomos de carbono son útiles. Las alcanolaminas primarias sustituidas con polihidroxilo en las que hay presente sólo un grupo amino (es decir, un grupo amino primario) que presentan un sustituyente alquilo que contiene hasta aproximadamente 10 átomos de carbono y hasta aproximadamente 6 grupos hidroxilo son útiles. Estas alcanolaminas primarias corresponden a R_a-NH₂ en la que R_a es un grupo alquilo sustituido con mono-O o polihidroxilo. Es deseable que por lo menos uno de los grupos hidroxilo sea un grupo hidroxilo alcohólico primario. Los ejemplos específicos de las aminas primarias sustituidas con hidroxilo incluyen 2-amino-1-butanol, 2-amino-metil-1-propanol, p-(beta-hidroxietil)-anilina, 2-amino-1-propanol, 3-amino-1-propanol, 2-amino-2-metil-1,3-propanodiol, 2-amino-2-etil-1,3-propanodiol, N-(beta-hidroxipropil)-N'-(beta-aminoetil)-piperazina, tris-(hidroximetil)aminometano (también conocido como trimetilaminometano), 2-amino-butanol-etanolamina, beta-(betahidroxietoxi)-etilamina, glucamina, glusoamina, 4-amino-3-hidroxi-3-metil-1-buteno (que puede prepararse según procedimientos conocidos en la materia haciendo reaccionar óxido de isopreno con amoniaco), N-3-(aminopropil)-4-(2-hidroxietil)-piperadina, 2-amino-6-metil-6-heptanol, 5-amino-1-pentanol, N-(beta-hidroxietil-1,3-diaminopropano), 1,3-diamino-2-hidroxipropano, N-(beta-hidroxietoxi-etil)etilendiamina, trimetilaminometano y similares.

35

40

45

Las hidroxialquilalquilenpoliaminas que presentan uno o más sustituyentes hidroxialquilo en los átomos de nitrógeno pueden utilizarse como compuesto de unión (III) para unir los agentes acilantes (I) y (II). Las alquilenpoliaminas sustituidas con hidroxialquilo útiles incluyen aquellas en las que el grupo hidroxialquilo es un grupo hidroxialquilo inferior, es decir, que presenta menos de ocho átomos de carbono. Los ejemplos de tales poliaminas sustituidas con hidroxialquilo incluyen N-(2-hidroxietil)etilendiamina, N,N-bis(2-hidroxietil)etilendiamina, 1-(2-hidroxietil)-piperazina, dietilentriamina sustituida con monohidroxipropilo, tetraetilenpentamina sustituida con dihidroxipropilo, N-(3-hidroxibutil)tetrametilendiamina, etc. Los homólogos superiores tal como se obtienen mediante la condensación de las hidroxialquilenpoliaminas ilustradas anteriormente a través de grupos amino o a través de grupos hidroxilo son igualmente útiles. La condensación a través de grupos amino da como resultado una amina superior acompañada de la eliminación de amoniaco y la condensación a través de grupos hidroxilo da como resultado productos que contienen enlaces éter acompañados de la eliminación de agua.

50

Las aminas (IV) que son útiles junto con amoniaco en la formación de una sal con los agentes acilantes (I) y (II) incluyen las aminas e hidroxiaminas tratadas anteriormente como útiles como compuestos de unión (III) para unir los agentes acilantes (I) y (II). También se incluyen las monoaminas primarias y secundarias, mono y poliaminas terciarias y las alcanolaminas terciarias. Las aminas terciarias son análogas a las aminas primarias, aminas secundarias e hidroxiaminas tratadas anteriormente con la excepción de que pueden ser o bien monoaminas o bien poliaminas y los átomos de hidrógeno en los grupos HN< o -NH₂ están sustituidos por grupos hidrocarbilo.

55

Las monoaminas útiles como aminas (IV) para formar una sal con los agentes acilantes (I) y (II) pueden representarse mediante la fórmula



60

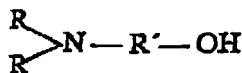
65

en la que R¹, R² y R³ son grupos hidrocarbilo iguales o diferentes. Preferentemente, R¹, R² y R³ son independientemente grupos hidrocarbilo de desde 1 hasta aproximadamente 20 átomos de carbono, y en una realización desde 1 hasta aproximadamente 10 átomos de carbono. Los ejemplos de aminas terciarias útiles incluyen trimetilamina, trietilamina, tripropilamina, tributilamina, monometildietilamina, monoetildimetilamina, dimetilpropilamina, dimetilbutilamina, dimetilpentilamina, dimetilhexilamina, dimetilheptilamina, dimetiloctilamina, dimetilnonilamina, dimetildecilamina, dimetilfenilamina, N,N-dioctil-1-octanamina, N,N-didodecil-1-dodecanamina, tricocoamina, amina de sebo trihidrotienada, N-metil-amina de sebo dihidrogenada, N,N-dimetil-1-dodecanamina, N,N-dimetil-1-tetradeca-

ES 2 315 291 T3

namina, N,N-dimetil-1-hexadecanamina, N,N-dimetil-1-octadecanamina, N,N-dimetilcocoamina, N,N-dimetilamina de soja, amina de sebo N,N-dimetilhidrogenada, etc.

Las alcanolaminas terciarias que son útiles como aminas (IV) para formar una sal con los agentes acilantes (I) y (II) incluyen las representadas mediante la fórmula:



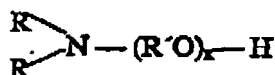
10

en la que cada R es independientemente un grupo hidrocarbilo de uno a aproximadamente ocho átomos de carbono o grupo hidrocarbilo sustituido con hidroxilo de dos a aproximadamente ocho átomos de carbono y R' es un grupo hidrocarbilo divalente de aproximadamente dos a aproximadamente 18 átomos de carbono. Los grupos -R'-OH en tal fórmula representan los grupos hidrocarbilo sustituidos con hidroxilo. R' puede ser un grupo acíclico, alicíclico o aromático. Normalmente, R' es un grupo alquileo lineal o ramificado acíclico tal como un grupo etileno, 1,2-propileno, 1,2-butileno, 1,2-octadecileno, etc. Cuando dos grupos R están presentes en la misma molécula pueden unirse mediante un enlace carbono-carbono directo o a través de un heteroátomo (por ejemplo, oxígeno, nitrógeno o azufre) para formar una estructura de anillo de 5, 6, 7 u 8 miembros. Los ejemplos de tales aminas heterocíclicas incluyen N-(hidroxilalquil inferior)-morfolinas, -tiomorfolinas, -piperidinas, -oxazolidinas, -tiazolidinas y similares. Normalmente, sin embargo, cada R es un grupo alquilo inferior de hasta siete átomos de carbono. Una hidroxiamina útil es dimetilaminoetanol. Las hidroxiaminas también pueden ser éter-N-(hidrocarbilo sustituido con hidroxilo)aminas. Éstas son análogos de poli(hidrocarbilo) sustituidos con hidroxilo de las hidroxiaminas descritas anteriormente (estos análogos incluyen también análogos de oxialquileo sustituido con hidroxilo). Tal N-(hidrocarbilo sustituido con hidroxilo) puede prepararse de manera conveniente mediante la reacción de epóxidos con las aminas descritas anteriormente y pueden representarse mediante la fórmula:

15

20

25



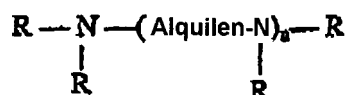
30

en la que x es un número desde aproximadamente 2 a aproximadamente 15 y R y R' se describen anteriormente.

Las poliaminas que son útiles como aminas (IV) para formar una sal con los agentes acilantes (I) y (II) incluyen las alquilenpoliaminas tratadas anteriormente así como la alquilenpoliamina con sólo uno o ningún hidrógeno unido a los átomos de nitrógeno. Por tanto, las alquilenpoliaminas útiles como amina (IV) incluyen aquellas que se ajustan a la fórmula:

35

40



45

50

en la que n es desde 1 hasta aproximadamente 10, preferentemente desde 1 hasta aproximadamente 7; cada R es independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarbilo o un grupo hidrocarbilo sustituido con hidroxilo que presenta hasta aproximadamente 700 átomos de carbono, y en una realización hasta aproximadamente 100 átomos de carbono, y en una realización hasta aproximadamente 50 átomos de carbono, y en una realización hasta aproximadamente 30 átomos de carbono; y el grupo "alquileo" presenta desde 1 hasta aproximadamente 18 átomos de carbono, y en una realización desde 1 hasta aproximadamente 6 átomos de carbono.

Estas composiciones de sal solubles en combustible hidrocarbonado pueden prepararse haciendo reaccionar inicialmente los agentes acilantes (I) y (II) con el compuesto de unión (III) para formar un producto intermedio, y a continuación haciendo reaccionar el producto intermedio con el amoniaco o la amina (IV) para formar la sal deseada. Un procedimiento alternativo implica hacer reaccionar el agente acilante (I) y amoniaco o amina (IV) entre sí para formar un primer resto de sal, haciendo reaccionar por separado el agente acilante (II) y amoniaco o amina (IV) (que pueden ser los mismos o diferentes amoniaco o amina que se han hecho reaccionar con el agente acilante (I) entre sí para formar un segundo resto de sal, haciendo reaccionar entonces una mezcla de estos dos restos de sal con el compuesto de unión (III).

60

65

La razón de reactivos utilizados en la preparación de estas composiciones de sal puede variarse dentro de un amplio intervalo. Generalmente, para cada equivalente de cada uno de los agentes acilantes (I) y (II), se utiliza por lo menos aproximadamente un equivalente del compuesto de unión (III). Desde aproximadamente 0,1 hasta aproximadamente 2 equivalentes o más de amoniaco o amina (IV) se utilizan por cada equivalente de los agentes acilantes (I) y (II), respectivamente. El límite superior de compuesto de unión (III) es de aproximadamente 2 equivalentes de compuesto de unión (III) por cada equivalente de agentes acilantes (I) y (II). Generalmente la razón de equivalentes de agente acilante (I) con respecto al agente acilante (II) es de aproximadamente 0,5 con respecto a aproximadamente 2, siendo útil aproximadamente 1:1. Las cantidades útiles de los reactivos incluyen aproximadamente 2 equivalentes del compuesto

ES 2 315 291 T3

de unión (III), y desde aproximadamente 0,1 hasta aproximadamente 2 equivalentes del amoníaco o la amina (IV) por cada equivalente de cada uno de los agentes acilantes (I) y (II).

El número de equivalentes de los agentes acilantes (I) y (II) depende del número total de funciones carboxílicas presentes en cada uno. Para determinar el número de equivalentes para cada uno de los agentes acilantes (I) y (II), se excluyen aquellas funciones carboxilo que no pueden reaccionar como agente acilante de ácido carboxílico. En general, sin embargo, hay un equivalente de cada agente acilante (I) y (II) por cada grupo carboxilo en los agentes acilantes. Por ejemplo, habría dos equivalentes en un derivado de anhídrido de la reacción de un mol de polímero de olefina y un mol de anhídrido maleico.

El peso de un equivalente de una poliamina es el peso molecular de la poliamina dividido entre el número total de nitrógenos presentes en la molécula. Si la poliamina va a utilizarse como compuesto de unión (II), no se consideran los grupos amino terciarios. Por otro lado, si la poliamina va a utilizarse como amina que forma sal (IV), se cuentan los grupos amino terciarios. El peso de un equivalente de una mezcla disponible comercialmente de poliaminas puede determinarse dividiendo el peso atómico de nitrógeno (14) entre el % de N contenido en la poliamina; por tanto, una mezcla de poliamina que presenta un % de N de 34 presentaría un peso equivalente de 41,2. El peso de un equivalente de amoníaco o una monoamina es igual a su peso molecular.

El peso de un equivalente de un poliol es su peso molecular dividido entre el número total de grupos hidroxilo presentes en la molécula. Por tanto, el peso de un equivalente de etilenglicol es la mitad de su peso molecular.

El peso de un equivalente de una hidroxiamina que va a utilizarse como compuesto de unión (III) es igual a su peso molecular dividido entre el número total de grupos -OH, >NH y -NH₂ presentes en la molécula. Por otro lado, si la hidroxiamina va a utilizarse como amina que forma sal (IV), el peso de un equivalente de la misma sería su peso molecular dividido entre el número total de grupos nitrógeno presentes en la molécula.

Los agentes acilantes (I) y (II) pueden hacerse reaccionar con el compuesto de unión (III) según técnicas de formación de amida y/o éster convencionales. Esto implica normalmente calentar los agentes acilantes (I) y (II) con el compuesto de unión (III), opcionalmente en presencia de un disolvente/diluyente normalmente líquido, sustancialmente líquido orgánico, inerte. Pueden utilizarse temperaturas de por lo menos aproximadamente 30°C hasta la temperatura de descomposición del producto y/o componente de reacción que presenta la menor temperatura de este tipo. Esta temperatura puede estar en el intervalo de aproximadamente 50°C a aproximadamente 130°C, y en una realización de aproximadamente 80°C a aproximadamente 100°C cuando los agentes acilantes (I) y (II) son anhídridos. Por otro lado, cuando los agentes acilantes (I) y (II) son ácidos, esta temperatura está normalmente en el intervalo de aproximadamente 100°C a aproximadamente 300°C utilizándose a menudo temperaturas en el intervalo de aproximadamente 125°C a aproximadamente 250°C.

El producto preparado mediante esta reacción está normalmente en forma de mezcla estadística que es dependiente de la carga de cada uno de los agentes acilantes (I) y (II), y del número de sitios reactivos en el compuesto de unión (III). Por ejemplo, si se hace reaccionar una razón molar igual de agentes acilantes (I) y (II) con etilenglicol, el producto estaría compuesto por una mezcla de (1) un 50% de compuestos en los que una molécula del agente acilante (I) está unida a una molécula del agente acilante (II) a través del etilenglicol; (2) un 25% de compuestos en los que dos moléculas del agente acilante (I) están unidas entre sí a través del etilenglicol; y (3) un 25% de compuestos en los que dos moléculas del agente acilante (II) están unidas entre sí a través del etilenglicol.

Las reacciones entre los agentes acilantes (I) y (II), y el amoníaco o la amina que forma sal (IV) se llevan a cabo en condiciones de formación de sal utilizando técnicas convencionales. Normalmente, estos componentes se mezclan entre sí y se calientan hasta una temperatura en el intervalo de aproximadamente 20°C hasta la temperatura de descomposición del producto y/o componente de reacción que presenta la menor temperatura de este tipo, y en una realización de aproximadamente 50°C a aproximadamente 130°C, y en una realización de aproximadamente 80°C a aproximadamente 110°C; opcionalmente, en presencia de un disolvente/diluyente normalmente líquido, sustancialmente líquido orgánico, inerte, hasta que se ha formado el producto de sal deseado.

El producto soluble en combustible (i) puede estar presente en la emulsión de agua-combustible a una concentración de hasta aproximadamente el 15% en peso basado en el peso global de la emulsión, y en una realización de aproximadamente el 0,1 a aproximadamente el 15% en peso, y en una realización de aproximadamente el 0,1 a aproximadamente el 10% en peso, y en una realización de aproximadamente el 0,1 a aproximadamente el 5% en peso, y en una realización de aproximadamente el 0,1 a aproximadamente el 2% en peso, y en una realización de aproximadamente el 0,1 a aproximadamente el 1% en peso, y en una realización de aproximadamente el 0,1 a aproximadamente el 0,7% en peso.

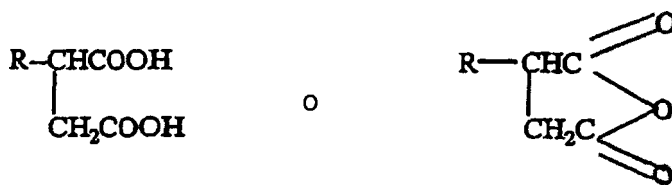
El compuesto iónico o no iónico de (ii)

El compuesto iónico o no iónico de (ii) presenta un equilibrio hidrófilo-lipófilo (HLB, que hace referencia al tamaño y la concentración de los grupos polares (hidrófilos) y no polares (lipófilos) en la molécula de tensioactivo) en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 40, y en una realización de aproximadamente 4 a aproximadamente 15. Se dan a conocer ejemplos de estos compuestos en McCutcheon's Emulsifiers and Detergents, 1998, edición norteamericana e internacional. Las páginas 1-235 de la edición norteamericana y páginas 1-199 de la edición

ES 2 315 291 T3

internacional se incorporan a la presente memoria como referencia para su descripción de tales compuestos iónicos y no iónicos que presentan un HLB en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 40, en una realización de aproximadamente 1 a aproximadamente 30, en una realización de aproximadamente 1 a 20, y en otra forma de realización de aproximadamente 1 a aproximadamente 10. Los compuestos útiles incluyen alcanolamidas, carboxilatos que incluyen sales de amina, sales metálicas y similares, alquilarilsulfonatos, óxidos de amina, compuestos de poli(oxialquileno), incluyendo copolímeros de bloque que comprenden unidades de repetición de óxido de alquileno, etoxilatos de alcohol carboxilados, alcoholes etoxilados, alquifenoles etoxilados, amidas y aminas etoxiladas, ácidos grasos etoxilados, aceites y ésteres grasos etoxilados, ésteres grasos, amidas de ácidos grasos, incluyendo, pero sin limitarse a, amidas de ácidos grasos de aceite de resina y poliamidas (3066), ésteres de glicerol, ésteres de glicol, ésteres de sorbitano, derivados de imidazolina, lecitina y derivados, lignina y derivados, monoglicéridos y derivados, sulfonatos de olefina, ésteres de fosfato y derivados, alquifenoles o alcoholes o ácidos grasos propoxilados y etoxilados, derivados de sorbitano, ésteres de sacarosa y derivados, sulfatos o alcoholes o ésteres grasos o de alcohol etoxilados, sulfonatos de dodecil y tridecibencenos o petróleo o naftalenos condensados, sulfosuccinatos y derivados, y ácidos tridecil y dodecibencenosulfónicos.

En una realización, el compuesto iónico o no iónico de (ii) es un producto soluble en combustible preparado haciendo reaccionar un agente acilante que presenta de aproximadamente 12 a aproximadamente 30 átomos de carbono con amoníaco o una amina. El agente acilante puede contener de aproximadamente 12 a aproximadamente 24 átomos de carbono, y en una realización de aproximadamente 12 a aproximadamente 18 átomos de carbono. El agente acilante puede ser un ácido carboxílico o un equivalente reactivo del mismo. Los equivalentes reactivos incluyen haluros ácidos, anhídridos, ésteres y similares. Estos agentes acilantes pueden ser ácidos monobásicos o ácidos polibásicos. Los ácidos polibásicos son preferentemente dicarboxílicos, aunque pueden utilizarse ácidos tri y tetracarboxílicos. Estos agentes acilantes pueden ser ácidos grasos. Los ejemplos incluyen ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido oleico, ácido linoleico, ácido linolénico y similares. Estos agentes acilantes pueden ser ácidos o anhídridos succínicos representados, respectivamente, mediante las fórmulas



en las que en cada una de las fórmulas anteriores R es un grupo hidrocarbilo de aproximadamente 10 a aproximadamente 28 átomos de carbono, y en una realización de aproximadamente 12 a aproximadamente 20 átomos de carbono. Los ejemplos incluyen ácido o anhídrido succínico sustituido con tetrapropileno, ácido o anhídrido hexadecilsuccínico y similares. La amina puede ser cualquiera de las aminas descritas anteriormente como útiles en la preparación del producto soluble en combustible (i). Las aminas incluyen, pero no se limitan a, el producto de reacción entre el ácido graso y la amina. El ácido graso incluye, pero no se limita a, ácido graso de aceite de resina que es una mezcla de ácidos grasos C₁₂-C₂₀, la mayoría de los cuales son insaturados, más particularmente ácido linoleico, ácido oleico, ácido linolénico y similares. Las aminas incluyen, pero no se limitan a, poliaminas tales como poliaminas aromáticas de poliamina pesada tales como 3-aminopiridina, N-13-aminopropilimidazol y similares.

El producto de la reacción entre el agente acilante y el amoníaco o la amina puede ser una sal, un éster, una amida, una imida o una combinación de los mismos. La sal puede ser una sal interna que implica residuos de una molécula del agente acilante y el amoníaco o la amina en la que uno de los grupos carboxilo se une iónicamente a un átomo de nitrógeno dentro del mismo grupo; o puede ser una sal externa en la que el grupo de sal iónica se forma con un átomo de nitrógeno que no es parte de la misma molécula. La reacción entre el agente acilante y el amoníaco o la amina se lleva a cabo en condiciones que prevén la formación del producto deseado. Normalmente, el agente acilante y el amoníaco o la amina se mezclan entre sí y se calientan hasta una temperatura en el intervalo de desde aproximadamente 50°C hasta aproximadamente 250°C, y en una realización desde aproximadamente 80°C hasta aproximadamente 200°C; opcionalmente en presencia de un disolvente/diluyente normalmente líquido, sustancialmente líquido orgánico inerte, hasta que se ha formado el producto deseado. En una realización, el agente acilante y el amoníaco o la amina se hacen reaccionar en cantidades suficientes para proporcionar desde aproximadamente 0,3 hasta aproximadamente 3 equivalentes de agente acilante por equivalentes de amoníaco o amina. En una realización, esta razón es de desde aproximadamente 0,5:1 hasta aproximadamente 2:1, y en una realización de aproximadamente 1:1.

En una realización, el compuesto iónico o no iónico de (ii) es un éster/sal preparado haciendo reaccionar anhídrido hexadecilsuccínico con dimetiletanolamina en una razón de equivalentes (es decir, razón de carbonilo con respecto a amina) de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:1,5, y en una realización de aproximadamente 1:1,35.

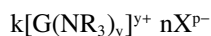
El compuesto iónico o no iónico de (ii) puede estar presente en la emulsión de agua-combustible a una concentración de hasta aproximadamente el 15% en peso, y en una realización de aproximadamente el 0,01 a aproximadamente el 15% en peso, y en una realización de aproximadamente el 0,01 a aproximadamente el 10% en peso, y en una realización de aproximadamente el 0,01 a aproximadamente el 5% en peso, y en una realización de aproximadamente el 0,01 a aproximadamente el 3% en peso, y en una realización de aproximadamente el 0,1 a aproximadamente el 1% en peso.

ES 2 315 291 T3

El compuesto soluble en agua de (iii)

El compuesto soluble en agua puede ser una sal de amina, sal de amonio, compuesto de azida, compuesto nitro, sal de metal alcalino, sal de metal alcalinotérreo o mezclas de dos o más de los mismos. Estos compuestos son distintos del producto soluble en combustible (i) y el compuesto iónico o no iónico de (ii) tratados anteriormente. Estos compuestos solubles en agua incluyen nitratos de amina orgánicos, ésteres de nitrato, azidas, nitraminas y compuestos nitro. También se incluyen carbonatos, sulfatos, sulfuros, sulfonatos de metales alcalinos y alcalinotérreos y similares.

Resultan particularmente útiles son las sales de amonio o amina representadas mediante la fórmula



en la que G es hidrógeno o un grupo orgánico de 1 a aproximadamente 8 átomos de carbono, y en una realización de 1 a aproximadamente 2 átomos de carbono, que presenta una valencia de y; cada R es independientemente hidrógeno o un grupo hidrocarbilo de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, y en una realización de 1 a aproximadamente 5 átomos de carbono, y en una realización de 1 a aproximadamente 2 átomos de carbono; X^{p-} es un anión que presenta una valencia de p; y k, y, n y p son independientemente números enteros de por lo menos 1. Cuando G es H, y es 1. La suma de la carga positiva $ky+$ es igual a la suma de la carga negativa nX^{p-} .

En una realización, X es un ión nitrato; y en una realización es un ión acetato. Los ejemplos incluyen nitrato de amonio, acetato de amonio, nitrato de metilamonio, acetato de metilamonio, diacetato de etilendiamina, nitrato de urea, nitrato de guanidinio y urea. El nitrato de amonio es particularmente útil.

En una realización, el compuesto soluble en agua funciona como estabilizador de emulsión, es decir, actúa para estabilizar la emulsión de agua-combustible. Por tanto, en una realización, el compuesto soluble en agua está presente en la emulsión de agua-combustible en una cantidad que estabiliza la emulsión. En una realización, el compuesto soluble en agua funciona como mejorador de la combustión. Un mejorador de la combustión se caracteriza por su capacidad para aumentar la tasa de combustión de la masa de la composición de combustible. La presencia de un mejorador de la combustión de este tipo presenta el efecto de mejorar la potencia suministrada de un motor. Por tanto, en una realización, el compuesto soluble en agua está presente en la emulsión de agua-combustible en una cantidad que mejora la combustión.

El compuesto soluble en agua puede estar presente en la emulsión de agua-combustible a una concentración de aproximadamente el 0,001 a aproximadamente el 1% en peso, y en una realización desde aproximadamente el 0,01 hasta aproximadamente el 1% en peso.

Emulsionante (iv)

En una realización el emulsionante (iv) es el producto de reacción de A.) un polímero poliácido con B.) por lo menos un producto soluble en combustible preparado haciendo reaccionar por lo menos un agente acilante de ácido carboxílico sustituido con hidrocarbilo con amoníaco, una amina o una poliamina.

El producto soluble en combustible se prepara haciendo reaccionar por lo menos un agente carboxílico sustituido con hidrocarbilo con amoníaco, una amina o poliamina y se describe anteriormente en la memoria descriptiva.

Los polímeros poliácidos utilizados en la reacción incluyen, pero no se limitan a, copolímeros de anhídrido maleico/olefina C₄ a C₃₀, preferentemente C₈ a C₂₀. Las alfa-olefinas incluyen 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, 1-undeceno, 1-dodeceno, 1-trideceno, 1-tetradeceno, 1-pentadeceno, 1 hexadeceno, 1-heptadeceno, 1-octadeceno, 1-eicoseno, 1-docoseno, 1-triaconteno y similares. Las fracciones de alfa olefina que son útiles incluyen alfa-olefinas C₁₅₋₁₈, alfa-olefinas C₁₂₋₁₆, alfa-olefinas C₁₄₋₁₆, alfa-olefinas C₁₄₋₁₈, alfa-olefinas C₁₆₋₁₈, alfa-olefinas C₁₈₋₂₄, alfa-olefinas C₁₈₋₃₀ y similares. Pueden utilizarse mezclas de dos o más de cualquiera de las alfa-olefinas o fracciones de alfa-olefina anteriores.

Otros polímeros poliácidos adecuados para la reacción incluyen, pero no se limitan a, copolímeros de anhídrido maleico/estireno; poli-anhídrido maleico; polímeros que contienen ácido acrílico y metacrílico; poli-(alquil)acrilatos; productos de reacción de anhídrido maleico con polímeros con múltiples dobles enlaces; y combinaciones de los mismos. El preferido es el copolímero anhídrido maleico/[1-octadeceno] polímero poliácido C₁₈.

En otra forma de realización el polímero poliácido es un copolímero de una olefina y un monómero que presenta la estructura:



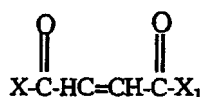
ES 2 315 291 T3

en la que X y X1 son iguales o diferentes siempre que por lo menos uno de X y X1 sea tal que el copolímero pueda funcionar como agente acilante carboxílico. El copolímero de una olefina y un monómero que presenta la estructura se produce mediante la copolimerización de olefina y monómero que presenta la estructura L. La razón molar de olefina:monómero en el copolímero es preferentemente de 1:2 a 2:1, más preferentemente de manera aproximada 1:1.

En lo que se refiere a la olefina, ésta puede ser cualquier olefina polimerizable caracterizada por la presencia de uno o más grupos etilénicamente insaturados. La olefina puede ser o bien una olefina terminal o bien una olefina interna, preferentemente una olefina terminal. Aunque resulta preferido utilizar hidrocarburos olefínicos, la olefina puede contener grupos no hidrocarbonados, por ejemplo, grupos alcoxilo o hidroxilo. Los ejemplos de monómeros de olefina adecuados incluyen, pero no se limitan a, 1-hexeno, 1-octadeceno y diisobutileno. La olefina es preferentemente una olefina C₄-C₃₀.

En lo que se refiere al monómero que presenta la estructura (I), por lo menos uno y preferentemente ambos X y X1 deben ser tales que el copolímero pueda esterificar alcoholes, formar amidas o sales de amina con amoniaco o aminas, formar sales metálicas con metales reactivos o hacer reaccionar básicamente compuestos metálicos, y funcionar por lo demás como agente acilante de ácido carboxílico convencional. Por tanto X y/o X1 pueden ser -OH, -O-hidrocarbilo, -NH₂, -Cl, Br o juntos pueden ser un átomo de oxígeno de modo que forman el anhídrido. Preferentemente X y/o X1 son o bien -OY o bien juntos son un átomo de oxígeno, más preferentemente X y X1 son juntos un átomo de oxígeno, es decir, el monómero que presenta la estructura (I) es anhídrido maleico.

Una gama de copolímeros de olefina/monómero adecuados en los que los monómeros presentan la estructura (I) está disponible comercialmente, e incluyen, pero no se limitan a, (a) un copolímero de una olefina tal como poli-1-octadeceno y un monómero que presenta la estructura:



en la que X y X1 son iguales o diferentes siempre que por lo menos uno de X y X1 sea tal que el copolímero pueda funcionar como agente acilante carboxílico, el copolímero de 1-octadeceno y anhídrido maleico, presentando el copolímero un peso molecular promedio en número superior a 6.300 e inferior a 12.000. Preferentemente el peso molecular promedio en número del copolímero está en el intervalo de desde más de 6.300 hasta 11.200, más preferentemente desde 6.650 hasta 8.050, que corresponde a un número promedio de unidades recurrentes preferentemente en el intervalo de desde más de 18 hasta 32, más preferentemente desde 19 hasta 23. Se entiende que un copolímero de este tipo se produce alternando la copolimerización de 1-octadeceno y anhídrido maleico a diferencia de la reacción de anhídrido maleico con un polímero formado previamente de 1-octadeceno. Los copolímeros se preparan fácilmente mediante la copolimerización de anhídrido maleico y 1-octadeceno sometiendo a reflujo los dos juntos en un disolvente hidrocarbonado en presencia de un iniciador de polimerización por radicales libres. Un procedimiento adecuado se describe en, por ejemplo, el documento GB-A-1.121.464 (Monsanto Co.).

El peso molecular del copolímero está preferentemente en el intervalo de 2.000 a 50.000, normalmente de aproximadamente 5.000 a 30.000. Un copolímero preferido es un copolímero de poli-1-octadeceno y anhídrido maleico. Éste puede prepararse fácilmente sometiendo a reflujo una mezcla de 1-octadeceno y anhídrido maleico en un disolvente hidrocarbonado en presencia de un iniciador de polimerización por radicales libres. Un procedimiento adecuado se describe en, por ejemplo, el documento GB-A-1.121.464 (Monsanto Co.).

El emulsionante útil para esta invención se prepara haciendo reaccionar A.) un polímero poliácido y B.) por lo menos un producto soluble en combustible preparado haciendo reaccionar por lo menos un agente acilante de ácido carboxílico sustituido con hidrocarbilo con amoniaco, una amina o una poliamina. En otra forma de realización el emulsionante se prepara mezclando el emulsionante de la reacción de A y B anteriores con por lo menos uno de un compuesto iónico o uno no iónico que presenta un equilibrio hidrófilo-lipófilo de aproximadamente 1 a aproximadamente 40.

La reacción de polímero poliácido con el producto soluble en combustible (i) con el (B) por lo menos un producto soluble en combustible preparado haciendo reaccionar por lo menos un agente acilante de ácido carboxílico sustituido con hidrocarbilo con amoniaco, una amina o una poliamina, se lleva a cabo como reacción de condensación o condensación-polimerización que puede tomar la forma de una emulsión, disolución, suspensión, masa de adición continua o similares. Esta reacción puede llevarse a cabo como proceso discontinuo, semidiscontinuo, continuo o similares.

En una realización, se añade amina a un matraz con agitación que contiene una mezcla de polímero poliácido y diluyente o disolvente a temperatura elevada. En otra forma de realización, el producto soluble en combustible se forma en una etapa inicial. El producto soluble en combustible puede contener o no disolvente. Entonces se añade polímero poliácido a un matraz con agitación que contiene el producto soluble en combustible y se aumenta la temperatura de reacción. En otra forma de realización, se agita la reacción a temperatura elevada durante un periodo de tiempo hasta que se considera que se ha completado la reacción, y entonces se recoge el producto. La temperatura de reacción puede estar en el intervalo de aproximadamente 60°C y aproximadamente 250°C, preferentemente en el intervalo

ES 2 315 291 T3

de aproximadamente 100°C y aproximadamente 200°C y más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 120°C y aproximadamente 170°C. La reacción puede llevarse a cabo a presión elevada o reducida, pero se lleva a cabo preferentemente a presión atmosférica o ligeramente inferior a la atmosférica. La reacción puede llevarse a cabo durante cualquier periodo de desde aproximadamente 30 minutos hasta aproximadamente 24 horas, preferentemente de aproximadamente 2 a aproximadamente 8 horas y más preferentemente de 3-5 horas.

El emulsionante producido a partir del producto de reacción del polímero poliácido con el producto soluble en combustible (i) comprende de aproximadamente el 25% a aproximadamente el 95% de producto soluble en combustible y de aproximadamente el 0,1% a aproximadamente el 50% del polímero poliácido, preferentemente de aproximadamente el 50% a aproximadamente el 92% de producto soluble en combustible y de aproximadamente el 1% a aproximadamente el 20% del polímero poliácido, y lo más preferentemente de aproximadamente el 70% a aproximadamente el 90% de producto soluble en combustible y de aproximadamente el 5% a aproximadamente el 10% del polímero poliácido. En una realización el emulsionante se describe como una polialqueniilsuccinimida reticulada como un copolímero de olefina/anhídrido maleico.

La emulsión proporciona una buena estabilidad con respecto a otros emulsionantes de agua-combustible. Esto da como resultado una mayor estabilidad a largo plazo de la emulsión. Hay una mejora global en la estabilidad de la emulsión con respecto a los emulsionantes existentes tales como ésteres y sales de anhídridos succínicos de poliisobuteno.

Mejorador de cetano

En una realización, la emulsión de agua-combustible contiene un mejorador de cetano. Los mejoradores de cetano que son útiles incluyen, pero no se limitan a, peróxidos, nitratos, nitritos, nitrocarbamatos y similares. Los mejoradores de cetano útiles incluyen, pero no se limitan a, nitropropano, dinitropropano, tetranitrometano, 2-nitro-2-metil-1-butanol, 2-metil-2-nitro-1-propanol y similares. También se incluyen ésteres de nitrato de alcoholes alifáticos o cicloalifáticos sustituidos o no sustituidos que pueden ser monohidroxilados o polihidroxilados. Éstos incluyen nitratos de alquilo o cicloalquilo sustituidos y no sustituidos que presentan hasta aproximadamente 10 átomos de carbono, y en una realización de aproximadamente 2 a aproximadamente 10 átomos de carbono. El grupo alquilo puede ser o bien lineal o bien ramificado, o una mezcla de grupos alquilo lineales o ramificados. Los ejemplos incluyen nitrato de metilo, nitrato de etilo, nitrato de n-propilo, nitrato de isopropilo, nitrato de alilo, nitrato de n-butilo, nitrato de isobutilo, nitrato de sec-butilo, nitrato de terc-butilo, nitrato de n-amilo, nitrato de isoamilo, nitrato de 2-amilo, nitrato de 3-amilo, nitrato de terc-amilo, nitrato de n-hexilo, nitrato de n-heptilo, nitrato de n-octilo, nitrato de 2-etilhexilo, nitrato de sec-octilo, nitrato de n-nonilo, nitrato de n-decilo, nitrato de ciclopentilo, nitrato de ciclohexilo, nitrato de metilciclohexilo y nitrato de isopropilciclohexilo. También son útiles los ésteres de nitrato de alcoholes alifáticos sustituidos con alcóxilo tales como nitrato de 2-etoxietilo, nitrato de 2-(2-etoxi-etoxi)etilo, 2-nitrato de 1-metoxipropilo, nitrato de 4-etoxibutilo, etc., así como nitratos de diol tales como dinitrato de 1,6-hexametileno. Un mejorador de cetano útil es el nitrato de 2-etilhexilo.

La concentración del mejorador de cetano en la emulsión de agua-combustible puede estar a cualquier concentración suficiente para proporcionar la emulsión con el índice de cetano deseado. En una realización, la concentración del mejorador de cetano está a un nivel de hasta aproximadamente el 10% en peso, y en una realización de aproximadamente el 0,05 a aproximadamente el 10% en peso, y en una realización de aproximadamente el 0,05 a aproximadamente el 5% en peso, y en una realización de aproximadamente el 0,05 a aproximadamente el 1% en peso.

Aditivos adicionales

Además de los materiales anteriores, otros aditivos de combustible bien conocidos por los expertos en la materia pueden utilizarse en las emulsiones de agua-combustible de la invención. Éstos incluyen, pero no se limitan a, tintes, inhibidores de la herrumbre tales como ácidos y anhídridos succínicos alquilados, agentes bacteriostáticos, aditivos peptizantes, desactivadores de metales, lubricantes para cilindros superiores y similares. Estos aditivos adicionales pueden utilizarse a concentraciones de hasta aproximadamente el 1% en peso basado en el peso total de las emulsiones de agua-combustible, y en una realización de aproximadamente el 0,01 a aproximadamente el 1% en peso.

La concentración total de aditivos químicos, incluyendo los emulsionantes anteriores, en las emulsiones de agua-combustible de la invención puede estar comprendida entre aproximadamente 0,05 y aproximadamente 30% en peso, y en una realización de aproximadamente el 0,1 y aproximadamente el 20% en peso, y en una realización de aproximadamente el 0,1 y aproximadamente el 15% en peso, y en una realización de aproximadamente el 0,1 y aproximadamente el 10% en peso, y en una realización de aproximadamente 0,1 y aproximadamente el 5% en peso.

Disolvente orgánico

Los aditivos, incluyendo los emulsionantes anteriores, pueden diluirse con un disolvente orgánico normalmente líquido, sustancialmente inerte, tal como nafta, benceno, tolueno, xileno o combustible diésel para formar un concentrado de aditivo que se mezcla entonces con el combustible y el agua para formar la emulsión de agua-combustible. Estos concentrados (extrapolación) generalmente contienen desde aproximadamente el 10% hasta aproximadamente el 90% en peso del disolvente anterior.

ES 2 315 291 T3

Las emulsiones de agua-combustible pueden contener hasta aproximadamente el 60% en peso de disolvente orgánico, y en una realización de aproximadamente el 0,01 a aproximadamente el 50% en peso, y en una realización de aproximadamente el 0,01 a aproximadamente el 20% en peso, y en una realización de aproximadamente el 0,1 a aproximadamente el 5% en peso, y en una realización de aproximadamente el 0,1 a aproximadamente el 3% en peso.

Agente anticongelante

En una realización, las emulsiones de agua-combustible de la invención contienen un agente anticongelante. El agente anticongelante es normalmente un alcohol. Los ejemplos incluyen, pero no se limitan a, etilenglicol, propilenglicol, metanol, etanol, glicerol y mezclas de dos o más de los mismos. El agente anticongelante se utiliza normalmente a una concentración suficiente para prevenir la congelación del agua utilizada en las emulsiones de agua-combustible. La concentración depende por tanto de la temperatura a la que se almacena o se utiliza el combustible. En una realización, la concentración está a un nivel de hasta aproximadamente el 20% en peso basado en el peso de la emulsión de agua-combustible, y en una realización de aproximadamente el 0,1 a aproximadamente el 20% en peso, y en una realización de aproximadamente el 1 a aproximadamente el 10% en peso.

Los motores

Los motores que pueden hacerse funcionar según la invención incluyen todos los motores de autoignición (combustión interna) tanto para grupos electrógenos móviles (que incluyen los marinos) como estacionarios, que incluyen, pero sin limitarse a, diésel, gasolina y similares. Los motores que pueden utilizarse incluyen, pero no se limitan a, los utilizados en automóviles, camiones tales como todas las clases de camiones, autobuses tales como autobuses urbanos, locomotoras, motores diésel de gran potencia, motores estacionarios (como se definieron) y similares. Se incluyen los motores que se utilizan dentro y fuera de la red de carreteras, incluyendo los motores nuevos así como los motores en uso. Éstos incluyen motores diésel de los tipos de dos tiempos y cuatro tiempos.

El Filtro/la barrera

El filtro utilizado según la invención es cualquiera de los disponibles comercialmente o conocidos en la materia. Generalmente el filtro contienen los siguientes componentes: 1) un medio de filtro, 2) un sistema de regeneración, y 3) un sistema de monitorización. El filtro para motores diésel generalmente necesita resistir altas temperaturas de funcionamiento, condiciones exotérmicas que resultan del proceso de regeneración del filtro, fluctuaciones de temperatura rápidas y similares. El filtro está alojado generalmente en un silenciador con convertidor o convertidor en línea en el sistema de escape. Los filtros pueden utilizarse para motores nuevos y también reequiparse en motores más viejos existentes. Por tanto son adecuados para una aplicación rápida y generalizada para reducir la exposición a materia particulada.

Los filtros de partículas necesitan ser eficaces en el intervalo de las partículas diésel, partiendo de partículas primarias hasta aproximadamente 500 nm. Los filtros necesitan presentar una alta eficacia de filtración para nanopartículas, generalmente en el intervalo de desde aproximadamente 10 nm hasta 500 nm. El filtro debe presentar una baja caída de presión y una larga durabilidad.

El medio de filtro es una estructura pasiva que intercepta las partículas sólidas. Las partículas interceptadas se retienen en el medio de filtro. Generalmente el medio de filtro se clasifica como filtros de superficie, filtros de lecho profundo o híbridos.

Normalmente, el medio de filtro es una estructura de área superficial elevada de material resistente a la temperatura que incluye, pero sin limitarse a, sustratos de carburo de silicio o cerámicos, estructuras de fibras, o similares. El medio de filtro incluye, pero no se limita a, filtros celulares monolíticos de carburo de silicio o cerámicos, filtros metálicos sinterizados, filtros de fibras enrolladas, filtros de fibras tejidas, tramas de fibras, papeles de filtro/fieltrós de filtro, y similares.

Los filtros celulares monolíticos cerámicos son similares a los convertidores catalíticos celulares. Las células están generalmente cerradas en extremos alternantes y presentan una gran área superficial en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 3 m²/l. Por consiguiente, la caída de presión es baja y la eficacia de filtración es alta, a velocidades de gas bajas de aproximadamente unos pocos cm/s a través de la pared de la célula. Estos filtros son normalmente extrusión de cordierita, carburos de silicio, y similares. Las estructuras son en su mayor parte resistentes al choque térmico. Los filtros celulares monolíticos cerámicos están disponibles de Corning, Notox, NGK e Ividen.

Los filtros metálicos sinterizados presentan una estructura similar a los filtros monolíticos cerámicos. El sinterizado crea paredes con porosidad controlada que atrapan de manera eficaz nanopartículas. Presentan una conductividad térmica elevada. Los filtros metálicos sinterizados están disponibles de SHW.

Los filtros de fibras enrolladas se preparan a partir de hilo que se prepara a partir de materiales de fibra de alta temperatura tales como mullita (Nextel disponible de 3M). El hilo se enrolla en un tubo portador perforado para crear estructuras de canal rómbicas. Los filtros de fibras enrolladas están disponibles de 3M y Mann and Hünnele.

ES 2 315 291 T3

Los filtros de fibras tejidas se preparan a partir de hilo cerámico que está tejido y plegado en estructuras profundas. La superficie de las fibras normalmente alcanza 200 m²/l. La dirección de flujo preferida es radialmente hacia fuera. Los filtros pueden presentar recubrimientos catalíticos y calentamientos eléctricos internos. Los filtros de fibras tejidas están disponibles de Buck.

Los ligamentos de fibras son fibras de alta temperatura tejidas y fijadas a estructuras portadoras metálicas para filtración. Los ligamentos de fibras están disponibles de 3M y HUG.

Los papeles de filtro y fieltros de filtro son filtros desechables construidos como un filtro de entrada. Los papeles/fieltros se preparan a partir de filtros de fibras, fibras cerámicas, y similares. Se disponen fibras cortas en una forma aleatoria y se fija la estructura utilizando aglutinantes. Normalmente éstos se utilizan a temperaturas inferiores a 250°C. Los filtros de fibras cerámicas pueden utilizarse para temperaturas superiores.

El filtro, equipado o reequipado en motores diésel, se obstruye con hollín que es necesario eliminar para evitar que el filtro muestre una restricción de escape alta, pérdida de potencia del motor, pérdida de economía de combustible, aumento en las emisiones del motor y posible fallo del filtro. La regeneración se realiza normalmente a través de la combustión del hollín retenido. La regeneración puede ser activa y/o pasiva o continua o combinaciones de las mismas. La regeneración continua se produce normalmente a través de la utilización de un precatalizador, antes del filtro de partículas, que convierte el óxido de nitrógeno (NO) en el escape en dióxido de nitrógeno (NO₂). El NO₂, que es sumamente ácido, fomenta la combustión del hollín en el filtro de partículas a temperaturas de escape notificadas de tan sólo 270°C.

La regeneración pasiva indica una regeneración espontánea tras alcanzar ciertas condiciones de funcionamiento. Esto se realiza normalmente a través de la utilización de filtros de partículas catalizados, que se han recubierto con catalizadores de ignición de hollín heterogéneos. La regeneración pasiva también puede realizarse a través de la utilización de catalizadores homogéneos solubles en combustible tales como cerio (Ce), hierro (Fe) o mezclas de platino (Pt)/cerio (Ce).

Un sistema de regeneración activa indica una activación controlada de la regeneración. Esto puede realizarse utilizando la contrapresión de escape como señal o señales de retroalimentación tales como el tiempo transcurrido desde la regeneración previa, detección de la acumulación de carbono, señales de parámetros del motor combinados que indican un modo del motor específico en el que las condiciones son correctas para iniciar un proceso de regeneración de hollín y similares. En algunos sistemas, las funciones de regeneración pueden realizarse manualmente desmontando el filtro o a bordo sin desmontar el filtro. Los sistemas de regeneración típicos incluyen, pero no se limitan a, quemador de flujo completo, quemador de flujo parcial, calentamiento eléctrico, calentadores eléctricos, plasma térmico y no térmico, microonda, medidas de control del motor (es decir, sincronización de la inyección de combustible, control de la sobrealimentación, aire de entrada, estrangulación de escape y similares) y similares. Los sistemas de regeneración activa utilizan normalmente una fuente de calor (quemador de combustible, elemento eléctrico y similares) instalada en la cámara de distribución de la barrera de partículas. La fuente de calor puede utilizarse con flujo de escape completo o flujo de escape parcial. La fuente de calor está destinada a calentar el gas de escape hasta alcanzar la temperatura de regeneración, lo que es generalmente hasta una temperatura superior a aproximadamente 600°C. La fuente de calor se activa o bien cuando la contrapresión de escape supera el valor umbral o bien una cantidad definida de tiempo de funcionamiento. Tras la regeneración, la fuente de calor se extingue y se deja de nuevo que se acumule hollín en la barrera.

La fuente de calor puede hacerse funcionar con una o dos estrategias de regeneración-flujo de escape de funcionamiento completo o flujo de escape parcial.

En un flujo de escape de funcionamiento completo, la fuente de calor se activará durante las condiciones de conducción normales. Esto requiere que el quemador caliente todo el flujo de escape, lo que requiere una energía térmica considerable.

En una estrategia de regeneración de flujo parcial, un filtro de partículas diésel se hace funcionar con una válvula de derivación de escape o como un sistema de filtros dobles. Durante la regeneración, el flujo de escape al filtro que va a regenerarse se reduce hasta una tasa de flujo controlado. Durante este acontecimiento de regeneración, el flujo de escape desviado o bien se deriva o bien se hace pasar a través del segundo filtro de partículas de un sistema de filtros dobles. Una estrategia de flujo parcial puede ser deseable como procedimiento para conservar la energía requerida para calentar todo el flujo de escape.

También puede utilizarse energía eléctrica para suministrar calor para regenerar el filtro con flujo de escape completo o flujo de escape parcial. Esta energía puede proporcionarse mediante otros sistemas de a bordo pero es más probable que se suministre mediante una toma de corriente externa. Normalmente, esta estrategia de regeneración requiere poner el vehículo o el motor fuera de servicio y conectarlo a un panel de control eléctrico específico para permitir que se produzca la regeneración.

En el equipamiento original, el propio motor también puede controlarse para generar la temperatura de escape adicional mediante el control de la sincronización de la inyección de combustible, grado de sobrealimentación, restricción de aire de entrada, estrangulación de escape, etc. Estas medidas pueden controlarse de manera eficaz para producir las temperaturas de escape deseadas para regenerar un filtro de partículas.

ES 2 315 291 T3

También son posibles combinaciones de varios procedimientos de regeneración diferentes tales como la utilización de aditivos de combustible con sistemas de calentamiento, recubrimiento catalítico con calentamiento o similares. Estas combinaciones pueden reducir los requerimientos de energía para calentar el gas de escape para la regeneración.

5 Además del hollín, el filtro de partículas también atrapa componentes de ceniza inerte. Los componentes de ceniza pueden obstruir el elemento de filtro durante el funcionamiento. Las partículas de ceniza no son combustibles generalmente. Por tanto el elemento de filtro debe sustituirse o limpiarse periódicamente.

10 La combinación de agua/combustible en combinación con un filtro reduce las emisiones de materia particulada. Además, se reduce la tasa de flujo de masa particulada total emitida por el motor, por tanto existe una reducción de la tasa de acumulación de masa particulada en el filtro de partículas, y como resultado existe una contrapresión del sistema de escape reducida. Esto significa que puede lograrse una reducción del tamaño de los filtros de partículas. Además, el tiempo para cargar el filtro con hollín se aumenta antes de que el filtro necesite regenerarse. El procedimiento inventivo extiende la utilización del filtro de partículas de regeneración pasiva más allá de las condiciones de funcionamiento habituales recomendadas por los fabricantes, normalmente 300°C.

20 La reducción de las contrapresiones del sistema de escape también aumenta la eficacia del combustible y permite una potencia del motor superior cuando se emplean filtros de partículas de tamaño equivalente. La carga de hollín reducida reduce la frecuencia de regeneración para filtros de partículas de regeneración activa dando como resultado una economía de combustible mejorada y un consumo de energía reducido.

25 La reducción de las partículas totales ha demostrado ser predominantemente una reducción de la fracción de carbono insoluble (parte de carbono elemental) a diferencia de la reducción de la fracción orgánica soluble (fracción orgánica volátil). Esto da como resultado la observación de que un motor que funciona con combustible combinado con agua provisto de un filtro de partículas diésel que se basa en un quemador de combustible de escape para regenerarse, requiere una regeneración menos frecuente y/o utiliza menos combustible durante la regeneración. Además, esto da como resultado la observación de que un motor que funciona con combustible combinado con agua provisto de un filtro de partículas diésel que se basa en regeneración pasiva (catalizadores de ignición de hollín heterogéneos soportados sobre filtros o aditivos de ignición de hollín portados en el combustible) o regeneración continua (regeneración mediante la acción de NO₂) puede hacerse funcionar en ciclos de trabajo de temperatura inferior con menos acumulación de hollín y por tanto, requiere menos tiempo de funcionamiento a temperaturas de escape superiores para quemar el hollín acumulado.

35 La regeneración continua se produce normalmente a través de la utilización de un precatalizador, antes del filtro de partículas, que convierte óxido de nitrógeno (NO) en el escape en dióxido de nitrógeno (NO₂). El NO₂ que es sumamente ácido fomenta la combustión del hollín en el filtro de partículas a temperaturas de escape notificadas de tan sólo 270°C. Las barreras que emplean la regeneración continua requieren normalmente una razón de NO_x/MP mínima. Esto garantiza que puede generarse suficiente NO₂ para oxidar las partículas acumuladas.

40 Ya que la utilización de un combustible emulsionado reduce las emisiones de partículas totales en un mayor porcentaje que las emisiones de NO_x, se proporciona una razón de NO_x/MP más favorable, lo que ampliará el límite de aplicación de las tecnologías de barreras regenerativas de manera continua.

45 Por tanto, la utilización de combustible combinado con agua y un filtro de partículas diésel amplía de manera eficaz el límite de aplicación de baja temperatura de funcionamiento de catalizador continuo o pasivo, lo que permite utilizar estrategias de regeneración continua o pasiva en vehículos con ciclos de trabajo de vehículo más fríos.

Ejemplo 1

50 El siguiente ejemplo ilustra el procedimiento inventivo. El vehículo sometido a prueba es un autobús Olympian con tecnología de motor Euro 2 sobrealimentada, de 6 cilindros, 9.600 cc, de transmisión automática y emisiones CEE de tipo 91/542 EWG al que se le inyecta combustible mecánicamente y provisto de una caja de cambios automática. El motor diésel presenta una potencia nominal máxima de 183 kW a 2.000 rpm, y un par de 1.050 Nm a 1450 rpm. Se instala un dinamómetro de chasis en el vehículo. Se somete a prueba el vehículo a peso en vacío con un valor de carga adicional que simula una carga de pasajeros típica.

60 Se midieron las emisiones en el ciclo de autobús de transporte londinense de Millbrook. El ciclo de prueba consiste en dos fases, una fase londinense interior y una exterior que representan funcionamientos urbanos y suburbanos, respectivamente. La parte interior del ciclo consiste en un funcionamiento sumamente transitorio, con periodos prolongados a ralentí y alcanzando una velocidad máxima de aproximadamente 35 km/h. La parte exterior del ciclo también es sumamente transitoria, pero se pasa menos tiempo a ralentí y se alcanza una velocidad máxima de aproximadamente 50 km/h. Los valores de cambio en porcentaje proporcionan un medio sencillo para comparar el combustible combinado con agua con un caso de ULSD básico dado con tratamiento posterior al escape equivalente.

65 Se realizaron las pruebas de emisiones en una instalación de cámara de emisiones a temperatura variable (VTEC). El dinamómetro usado permite una simulación de inercia y carretera a carga completa permitiendo realizar una comparación precisa entre el protocolo de pruebas de laboratorio y las pruebas utilizadas dentro de la red de carreteras.

ES 2 315 291 T3

Se toman muestras de gases de escape por medio de un sistema de muestreo de volumen constante de flujo completo (CVS); la metodología es similar a la utilizada para los coches de pasajeros y vehículos comerciales de baja potencia para aprobar el tipo de emisiones.

5 Se estabilizaron las emisiones del vehículo en 8 horas de conducción en una pista de prueba en cada combustible de prueba antes de su utilización en la VTEC. Se utilizó el tiempo de manera similar para garantizar que el filtro estaba preparado.

10 La tabla I proporciona datos sobre el rendimiento de un filtro de partículas diésel (dpf) con 1) ULSD y 2) combustible combinado con agua (wbf) en comparación con un caso de ULSD básico.

TABLA I

Porcentaje del cambio en emisiones para ULSD con tratamiento posterior al escape en comparación con un caso de base ULSD

Ciclo	Tratamiento posterior	HC	CO	No _x	CO ₂	MP
Interno WBF	Ninguno	-10,3%	+3,9%	-18,0%	-3,0%	-45,8%
ULSD	DPF	-6%	+4,9%	+0,4%	+2,6%	-81%
WBF	DPF	-15,3%	+3,7%	-20,0%	-3,7%	-83,6%
Externo ULSD	DPF	-5,7%	+2,3%	+1,3%	+2,0%	-81%
WBF	DPF	-17,2%	+2,8%	-20,2%	-3,9%	-81%

30 Los resultados demuestran que cuando se utiliza combustible combinado con agua en combinación con un sistema de filtros de partículas diésel se producen reducciones mayores en NO_x, CO₂ y MP cuando se compara con la utilización de combustible combinado con agua y sistemas de filtros de partículas diésel individualmente.

35 Los datos demuestran la viabilidad de combustibles combinados con agua como medios de reducción de emisiones de escape del motor y la compatibilidad de dicho combustible con sistemas de filtros de partículas diésel. Un filtro produce una reducción en las emisiones de materia particulada. La combinación de combustible combinado con agua con filtro de tratamiento posterior al escape reduce la materia particulada, aumenta la duración del filtro y mejora el ciclo de vida de regeneración del filtro.

40 *Composición de PuriNOx para ejemplos 2, 3 y 4*

Componentes	Partes en peso
Combustible diésel	77,0
Agua desionizada	20,12
Emulsionante 1 ¹	0,213
Emulsionante 2 ²	1,20
Emulsionante 3 ³	0,594
Nitrato de 2-etilhexilo	0,714
Nitrato de amonio	0,15

45 1- Éster/sal preparado mediante reacción de anhídrido hexadecenilsuccínico con dimetiletanolamina a una razón molar de 1,1.

60 2- Éster/sal haciendo reaccionar anhídrido succínico sustituido con poliisobutileno (mn = 2.000) (razón de grupos succínicos con respecto a pesos equivalentes de poliisobutileno de 1,7-2,0 con dimetiletanolamina en una razón en peso equivalente de 1:1 (1 mol de grupo ácido/anhídrido succínico con respecto a 2 moles de amina).

65 3- Imida/amida/sal preparada haciendo reaccionar una poliamina enriquecida en tetraetilenpentamina con anhídrido succínico sustituido con poliisobutileno (Mn = 1.000) (razón de grupos succínicos con respecto a pesos equivalentes de poliisobutileno de 1,7-2,0) a una razón de 4 carbonilos con respecto a 3 nitrógenos.

ES 2 315 291 T3

Ejemplo 2

El ejemplo siguiente ilustra el procedimiento inventivo. Los resultados de prueba notificados en la presente memoria se generaron por el Departamento de Investigación de Emisiones (DER), División de Investigación de Emisiones y Productos de Automoción del Instituto de Investigación Southwest (SwRI). Se ejecutó este estudio como el proyecto de SwRI 08.04159, con título "Testing of PuriNOx Fuel using the CARB Interim procedure for Certification of Emission Reductions for Alternative Diésel Fuels" disponible de Carbon Composites Co., apartado de correos 79177, Paig, HI, 96770, US, www.carb.com. En este estudio, se obtienen una serie de resultados de emisión transitoria de arranque en caliente FTP en un motor diésel de gran potencia serie 60 de Detroit Diésel Corporation (DDC) de 1991 utilizando un combustible de referencia, combustible R, y un combustible diésel combinado con agua, conocido como combustible PuriNOx, combustible C. Los combustibles R y C, ambos descritos a continuación, cumplen las especificaciones definidas en el procedimiento para la certificación de reducciones de emisión para combustibles alternativos (CARB).

Se montó el motor diésel de gran potencia serie 60 de 1991 en una célula de prueba de capacidad transitoria. Se envió el gas de escape a un muestreador de volumen constante (CVS) de flujo completo que utiliza una bomba de desplazamiento positivo (PDP) tal como se muestra en la figura 1. Se mantuvo el flujo total en el túnel a una tasa de flujo nominal de aproximadamente 2.000 SCFM. Se conectaron al túnel principal sondas de zona de muestra para las mediciones de CO₂, CO, HC calentado, NO_x calentado, materia particulada (MP) total. Se conectaron sondas para la medición de gas de fondo, aguas abajo del paquete de filtro de aire de dilución, pero aguas arriba de la sección de mezclado. El sistema de dilución estaba provisto de sensores de presión y temperatura en diversas ubicaciones con el fin de obtener toda la información necesaria requerida por el US Code of Federal Regulation (CFR 40, parte 86, subparte N).

El combustible de referencia, combustible R, cumple las especificaciones físicas, químicas y de composición descritas en la sección (5), Especificaciones del combustible de referencia, del procedimiento provisional para la certificación de reducciones de emisión para combustibles diésel alternativos y es un combustible diésel CARB.

El combustible PuriNOx, combustible C, cumple las especificaciones físicas, químicas y de composición descritas en la sección (4), Aplicabilidad, descripción y parámetros de combustible de combustibles diésel alternativos, del procedimiento provisional para la certificación de reducciones de emisión para combustibles diésel alternativos. La composición del combustible PuriNOx era: el 77% en peso de combustible diésel CARB, que cumple la especificación para el combustible diésel 2-D expuesta en la norma ASTM D975 + el 3% en peso de paquete de aditivos PuriNOx + el 20% en peso de agua.

Para cada uno de los siete días, se realizaron tres rodajes transitorios de arranque en caliente consecutivos, con una parada del motor de 20 minutos entre rodajes, con cada uno del combustible R y el combustible C. Se realizaron todas las pruebas de emisiones transitorias según el procedimiento de pruebas federal EPA (FTP) especificado en CFR 40, parte 40, subparte N. Se utilizó el primer rodaje del combustible R para generar un solo ciclo de ajuste transitorio que se utilizó para todas las pruebas de emisión.

Se transformó el protocolo de pruebas en una secuencia de prueba específica para mantener el anonimato estadístico. Se midieron las emisiones reguladas de HC, CO, CO₂, NO_x y materia particulada (MP) total. Además, se analizaron los filtros de partículas para determinar la fracción orgánica soluble (SOF) y el sulfato (SO₄). Se describen procedimientos para las mediciones de HC, CO, CO₂ NO_x y MP en la subparte N de CFR 40, parte 86.

Se utilizaron un par de filtros Pallflex de 90 mm para las mediciones de partículas en cada rodaje. Se utilizó una parte del veinticinco por ciento del par de filtros de partículas para el análisis de SO₄ y se utilizó otra parte del veinticinco por ciento para medir la fracción orgánica soluble (SOF). Se determinó la SOF mediante extracción de la parte de filtro de partículas utilizando un aparato Soxhlet con disolvente de tolueno-etanol. Tras la extracción, se pesó el filtro por segunda vez para determinar la cantidad de SOF extraída. Para determinar SO₄, se lixivió la parte de filtro partículas con una disolución de isopropanol-agua. Se analizó la disolución para determinar SO₄ utilizando cromatografía iónica.

Se recogieron las muestras haciendo burbujear el gas de escape diluido a través de dos impactores de vidrio enfriados que contenían una disolución en acetonitrilo de 2,4-DNPH y ácido perclórico y montados en serie. Para realizar el análisis, se inyectó una parte de la disolución en acetonitrilo en un cromatógrafo de líquidos equipado con un detector UV. Para el IHC, se recogieron en bolsas muestras del gas de escape diluido y después se analizaron para determinar los hidrocarburos en el intervalo de desde C₁ hasta C₁₂. Los PAH en fase particulada se recogieron utilizando un filtro Pallflex de 20 X 20 pulgadas y los PAH en fase gaseosa se recogieron aguas abajo del filtro de 20 X 20 pulgadas utilizando barreras PUF/XAD-2. Se extrajo el extracto de los filtros y las barreras PUF/XAD-2 y se combinó una parte específica de los extractos para su análisis adicional.

Los resultados promedio de los estudios se notifican en la tabla II a continuación.

65

TABLA II- Resumen de los valores promedio para HC, CO, NO_x, MP, SOF y SO₄

Tipo de combustible	BSNOx g/hp-h	BSPM g/hp-h	SOF g/hp-h	SO ₄ g/hp-h	BSHC g/hp-h	BSCO g/hp-h	BSCO2 g/hp-h	BSFC lb/hp-h	Trabajo de ref. ^a hp-h	Trabajo real ^b hp-h
R	Promedio	0,191	0,047	0,0010	0,110	2,38	534,54	0,375	24,72	24,99
	Des. est.	0,07	0,006	0,0001	0,028	0,08	8,55	0,01	0,00	0,04
	% de COV	1,8	1,6	12,3	13,1	3,4	1,6	1,6	10,0	0,2
C	Promedio	3,62	0,071	0,056	0,166	1,28	531,52	0,458	24,72	24,07
	Des. est.	0,05	0,002	0,005	0,038	0,05	5,54	0,005	0,00	0,03
	% de COV	1,3	2,3	8,0	11,0	23,0	1,0	1,1	0,0	0,1

Este es el trabajo de referencia para el ciclo de ajuste transitorio utilizado para cada prueba basándose en el primer mapa de par transitorio facilitado en la tabla 2

ES 2 315 291 T3

A partir de la tabla II, el combustible de referencia, combustible R, proporcionó un valor promedio para emisiones de NO_x de 4,21 g/bhp-h. El combustible PuriNO_x, combustible C, proporcionó un valor promedio para NO_x de 3,62 g/bhp-h, una reducción del 14,4% con respecto al combustible de referencia.

5 A partir de la tabla II, el combustible de referencia, combustible R, proporcionó un valor promedio para emisiones de PM de 0,191 g/bhp-h. Se encontró que la parte de SOF de la MP era de 0,047 g/bhp-h o el 24,5% de las emisiones de MP para el combustible de referencia. Esto corresponde a un contenido de compuestos insolubles residual del 75,5% (definido como que incluye los constituyentes de la materia particulada restante tras la extracción de SOF).

10 A partir de la tabla II, el combustible PuriNO_x, combustible C, proporcionó un valor promedio para emisiones de MP de 0,071 g/bhp-h, una reducción del 63% con respecto al combustible de referencia. Se descubrió que la parte de SOF para el combustible C era de 0,056 g/bhp-h o el 78,9% de las emisiones de MP para el combustible PuriNO_x. Esto corresponde a un contenido de compuestos insolubles residual del 21,1%.

15 Los resultados demuestran que la utilización de combustible combinado con agua da como resultado reducciones significativas de NO_x , MP y específicamente del contenido de compuestos insolubles residual de la MP.

Los datos demuestran además la viabilidad de los combustibles combinados con agua como medios de reducción de emisiones de escape del motor y la compatibilidad de dicho combustible con sistemas de filtros de partículas diésel.

20 La combinación de combustible combinado con agua con cualquier filtro de partículas diésel aumentará la duración del filtro reduciendo significativamente el número de regeneraciones a las que se someterá un filtro durante su vida útil. En estos estudios se encontró una reducción promedio de MP del 63%. Esto debe correlacionarse con una reducción en la tasa de carga de hollín de un filtro de partículas y una disminución en la frecuencia de regeneración cuando se
25 instala en un motor que funciona con combustible combinado con agua.

Además, la carga de hollín inferior resultante del filtro debe dar como resultado la capacidad para extender la utilización de filtros de partículas pasivos a ciclos de trabajo de vehículo/equipamiento, que se caracterizan por temperaturas de escape más frías.

30 Por ejemplo, un fabricante informa de que un filtro de partículas pasivo dado para un motor alimentado con combustible diésel, requiere que el 20% del ciclo de trabajo de vehículo/equipamiento produzca temperaturas de escape superiores a 300°C. La reducción en la tasa de carga de hollín y la frecuencia de regeneración con combustible combinado con agua, debe permitir periodos de funcionamiento más largos a temperaturas de escape más frías siempre que
35 se cumpla el requerimiento de los 300°C para alguna parte reducida del ciclo de trabajo.

Los datos también indican que los filtros de partículas que se someten a regeneración continua (a través de la acción de NO_2) deben efectuarse de manera favorable cuando se utiliza el combustible combinado con agua ya que se efectúa de manera favorable la razón NO_x/MP . En este estudio, se redujo NO_x en un 14,4% y se redujo la MP en un 63%. Este desplazamiento favorable en la razón NO_x/MP significa que la masa de MP reducida significativamente se acumulará requiriendo significativamente menos NO_2 para la combustión. Ya que se requerirá menos NO_2 , esto significa que se
40 requerirá menos conversión de NO en NO_2 y esto debe permitir el funcionamiento extendido a temperaturas de escape más frías.

45 Los filtros de partículas regenerados de manera activa también deben beneficiarse de la tasa de acumulación de hollín inferior. Si el calor se produce a bordo (controles del motor, elemento eléctrico o quemador de combustible) para regenerar el filtro, esta regeneración será menos frecuente dando como resultado un consumo de energía y/o una penalización de combustible equivalente inferiores.

50 Los sistemas de filtros de partículas regenerados de manera activa que no se regeneran a bordo podrán utilizarse durante más tiempo antes del cambio de filtro para la regeneración. Esto reducirá el consumo de energía y la mano de obra. La interrupción reducida de la utilización del vehículo para la regeneración, también aumentará la productividad.

Procedimiento para los ejemplos 3 y 4 utilizando un motor Caterpillar 1 Y3700

55

Motor

El motor Caterpillar 1Y3700 es un motor de prueba diésel de un solo cilindro (SCOTE) basado en el motor Caterpillar 3406E y es representativo de la tecnología de motor de Caterpillar de mediados de los años 90.

60

El motor es un motor diésel de un solo cilindro, de eje de levas en culata, de inyección directa, controlado electrónicamente con una disposición de cuatro válvulas. Presenta un calibre de 137,2 mm y una carrera de 165,1 mm dando como resultado una capacidad de 2,4 l. El módulo de control electrónico (ECM) define la sincronización del combustible del motor deseada.

65

El motor utilizaba un pistón articulado de dos piezas típico de motores de gran potencia. Adicionalmente, la disposición del motor consiste en cámaras de equilibrio tanto de admisión como de escape para amortiguar los pulsos de presión.

ES 2 315 291 T3

Se sobrecarga el motor con aire a presión procedente de un compresor de dos fases centralizado. Puede controlarse la presión de aire de sobrealimentación de admisión a lo largo de un amplio intervalo de condiciones de funcionamiento utilizando una válvula de control.

5 También se controla la contrapresión de escape mediante una válvula de control. La combinación de presión de aire de admisión, contrapresión de escape y tasas de alimentación con combustible proporciona más control en condiciones de gas fuera del motor de lo que es posible con una disposición de turboalimentador fijada.

10 *Célula de prueba:* El motor se acopla a un dinamómetro de corrientes de Foucault y se hace funcionar en control de bucle cerrado con o bien flujo de combustible, potencia o bien temperatura de escape (temperatura fuera de la culata de cilindro).

15 La célula de prueba está completamente instrumentalizada para todas las cargas, velocidades, flujos, presiones, temperaturas de funcionamiento del motor clave. Todos los parámetros se introducen en un sistema de control y adquisición de datos.

20 *Hardware de generación de hollín:* Un conjunto de filtros de partículas diésel se instala entre el orificio de escape del motor y la entrada de la cámara de equilibrio de escape. Esta instalación se encuentra en la sección previa a la turbina a presión del motor contra una aplicación de tubo de escape (véase la figura 1). Entre el orificio de escape en el cilindro hacia delante y el conjunto de cartucho, se encuentra un refrigerador intermedio de escape que mantiene el filtro en temperaturas controladas de manera precisa a 200°C.

25 *Ciclo de regeneración de hollín:* El hardware de regeneración de hollín es básicamente el mismo que el hardware de producción de hollín menos el refrigerador intermedio de escape. El software DAC se programa para realizar un ciclo de regeneración de 16 etapas durante un periodo de 5,3 horas. Cada etapa del ciclo funciona en control de temperatura de escape en bucle de escape (temperatura en el filtro) durante 20 minutos cada una. El ciclo comienza a 200°C y aumenta en incrementos de 25°C hasta 300°C. Entre 300°C y 350°C, las etapas son en incrementos de 10°C. A partir de 350°C-500°C, las etapas son en incrementos de 25°C. También se controla la presión diferencial a través del filtro.

30 *Determinación de la carga de hollín:* Se recoge hollín durante un periodo de tiempo definido para alcanzar una carga de hollín objetivo. Para determinar las tasas de carga de hollín, el motor se detiene periódicamente y se retira el filtro mientras está caliente y se cuelga de una célula de carga de 25 lb que se calibra inmediatamente antes de cada medición del peso. La disposición de la célula de carga presenta una precisión mínima de aproximadamente 1 gramo.

35 Ejemplo 3

El siguiente ejemplo ilustra el procedimiento inventivo. Se realizaron estos estudios para ilustrar las mejoras en las características de carga de hollín de un filtro de partículas debidas a la combustión del combustible combinado con agua.

45 Se recogió hollín a lo largo de un procedimiento definido con el objetivo de conseguir un objetivo de carga de hollín aproximada de 28 g de hollín para estudios de regeneración de filtro posteriores. Para determinar las tasas de carga de hollín, se detuvo periódicamente el motor y se retiró el filtro mientras estaba caliente y se colgó de una célula de carga de 25 lb que se calibra inmediatamente antes de cada medición del peso. La célula de carga presenta una precisión mínima de aproximadamente 1 gramo.

50 Se utilizó en este estudio un solo filtro de partículas diésel catalizado. Este filtro de partículas catalizado se fabrica por la División de sistemas de control de motores de Lubrizol Canadá. El sustrato del filtro consiste en SiC fabricado por IBIDEN y catalizado por ASEC/Delphi Energy & Engine Management Systems. Los filtros medían 7,5" de diámetro por 6" de longitud.

55 Para un combustible base de referencia (con contenido de azufre en el combustible de 150 ppm), se recogieron 34 g de hollín en el filtro de partículas catalizado en 28 horas de funcionamiento del motor prescrito. Esto es igual a una tasa de carga de hollín del filtro de partículas promedio de 1,21 g/h.

60 La composición del combustible PuriNOx utilizado era del 77% en peso de combustible diésel base de 150 ppm que cumplía la especificación para el combustible diésel 2-D expuesta en la norma ASTM D975 + el 3% en peso de paquete de aditivos PuriNOx + el 20% en peso de agua. Tras 95 horas de funcionamiento del motor, se recogieron 27 gramos de hollín en el filtro de partículas diésel catalizado. Esto corresponde a una tasa de carga de hollín de filtro de partículas promedio de 0,29 g/h o aproximadamente el 24% de la tasa de carga de hollín del filtro de partículas utilizando el combustible diésel base de 150 ppm.

65 Los resultados demuestran que la tasa de carga de hollín se redujo en aproximadamente el 76% cuando se utilizó el combustible PuriNOx.

Los datos demuestran además la viabilidad de los combustibles combinados con agua como medios de reducción de emisiones de escape de motor y la compatibilidad de dicho combustible con sistemas de filtros de partículas diésel.

ES 2 315 291 T3

La combinación de combustible combinado con agua con cualquier filtro de partículas diésel aumenta la duración del filtro reduciendo significativamente el número de regeneraciones a las que se somete un filtro durante su vida útil. En estos estudios, la tasa de carga de hollín promedio en el filtro de prueba se redujo en un 76% mediante la utilización de combustible PuriNOx. Esto se correlaciona con una disminución en la frecuencia de regeneración cuando se instala en un motor que funciona con combustible combinado con agua. Esto se correlaciona también con la restricción de escape reducida en utilización que debe fomentar una potencia del motor superior, consumo de combustible reducido o permite una reducción del tamaño del filtro de partículas.

Además, la tasa de carga hollín inferior resultante del filtro con combustible PuriNOx debe dar como resultado la capacidad de extender la utilización de filtros de partículas pasivos a ciclos de trabajo de vehículo/equipamiento que se caracterizan por temperaturas de escape más frías.

Por ejemplo, un fabricante informa de que un filtro de partículas pasivo dado requiere que un 20% del ciclo de trabajo de vehículo/equipamiento muestre temperaturas de escape superiores a 300°C. La reducción en la tasa de carga de hollín del filtro de partículas y la frecuencia de regeneración debe permitir los periodos de funcionamiento más largos a temperaturas de escape más frías siempre que se cumpla el requerimiento de 300°C para alguna parte de tiempo reducida del ciclo de trabajo.

Los datos también indican que los filtros de partículas, que se someten a regeneración continua (a través de la acción de NO₂) se efectúan de manera favorable cuando se utiliza combustible combinado con agua ya que se efectúa de manera favorable la razón NO_x/MP. En este estudio, se redujo la tasa de carga de hollín del filtro de partículas en un 76%. Esto da como resultado un desplazamiento favorable en la razón NO_x/MP lo que significa que la MP significativamente reducida se acumulará requiriendo significativamente menos NO₂ para la combustión. Ya que se requerirá menos NO₂, esto significa que se requerirá menos conversión de NO en NO₂ y esto debe permitir el funcionamiento extendido a temperaturas de escape más frías.

Los filtros de partículas regenerados de manera activa también se benefician de la tasa de carga de hollín inferior. Si el calor se produce a bordo para regenerar el filtro, esta regeneración será menos frecuente dando como resultado una penalización de combustible/energía inferior.

Los sistemas de filtros de partículas regenerados de manera activa que no se regeneran a bordo podrán utilizarse durante más tiempo antes del cambio de filtro para la regeneración. Esto reduce el consumo de energía y la mano de obra: La reducción en el tiempo de parada del vehículo también significa una productividad superior.

Ejemplo 4

El ejemplo siguiente ilustra el procedimiento inventivo. Se realizaron estos estudios para ilustrar las mejoras en la restricción de escape que resultan de las características de carga de hollín reducida de un filtro de partículas debidas a la combustión de combustible combinado con agua.

Las figuras 3 y 4 muestran los perfiles de restricción de escape frente al tiempo para la regeneración del mismo filtro de partículas catalizado en combustibles diésel y PuriNOx, respectivamente. En ambos casos, la regeneración comenzó tras el cambio de etapa cuando se aumentó la velocidad del motor desde 1.000 hasta 1.400 rpm. Esto corresponde a un cambio de temperatura de escape de desde 250°C hasta 275°C. Estos estudios mostraron que ambos filtros se regeneraron de un modo similar produciendo perfiles similares.

La diferencia más significativa entre las dos pruebas era que el filtro de partículas catalizado cargado con 27 g de hollín emitido por el motor mientras funcionaba con combustible PuriNOx durante 95 horas, presentó una presión diferencial pico de 1,45 kPa.

Cuando se cargó el mismo filtro de partículas catalizado con 34 g de hollín emitido por el motor mientras funcionaba con combustible PuriNOx durante 28 horas con el combustible base, presentó una presión diferencial pico de 2,2 kPa. Ajustando la diferente carga de hollín del filtro que funciona con diésel base, puede estimarse que una presión diferencial de aproximadamente 1,75 kPa representaría una carga de hollín de 27 g de hollín emitido por el motor que funciona con combustible diésel base.

La razón de la diferencia de la restricción de escape inferior observada en el filtro catalizado cargado con hollín del motor que funciona con combustible PuriNOx parece que es un cambio favorable en la permeabilidad del hollín. La caída de presión a través de un filtro de partículas diésel se ve afectada inversamente por la permeabilidad combinada de filtro/hollín. Esto se produce probablemente por el porcentaje de compuestos insolubles residual inferior del hollín emitido por el motor que funciona con combustible combinado con agua.

Por tanto un filtro de partículas catalizado cargado con hollín procedente de un motor que funciona con combustible combinado con agua presenta una restricción de escape inferior en comparación con un filtro catalizado cargado con la misma masa de hollín procedente de un motor que funciona con combustible diésel base. Este hallazgo da como resultado mejoras en la potencia del motor, economía de combustible o la capacidad para reducir el tamaño del filtro de partículas.

ES 2 315 291 T3

En resumen, son evidentes las mejoras siguientes:

5 Un motor que funciona con combustible emulsionado combinado con un filtro de partículas diésel reduce las emisiones nocivas de NO_x y MP simultáneamente. Que un motor que funciona con combustible combinado con agua equipado con un filtro de partículas diésel presenta una tasa de acumulación de partículas inferior en el filtro de partículas diésel. Esto a su vez da como resultado contrapresiones de escape reducidas (lo que fomenta una mejor economía de combustible) o la capacidad de reducir el tamaño del filtro de partículas diésel. Que la masa de materia particulada diésel acumulada inferior en un filtro de partículas diésel se caracteriza por una menor proporción de la parte de los compuestos insolubles residual y una mayor proporción de la parte orgánica (volátil) soluble.

10 Que un motor que funciona con combustible combinado con agua equipado con un filtro de partículas diésel que se basa en un quemador de combustible de escape u otro suministro de calor externo para regenerarse; que el DPF requiere una regeneración menos frecuente y utiliza menos combustible/energía eléctrica. Que cualquier motor que funciona con combustible combinado con agua equipado con un filtro de partículas diésel que se basa en regeneración pasiva (catalizadores de ignición de hollín heterogéneos soportados sobre filtros o catalizadores/aditivos de ignición de hollín que lleva el combustible) se regenera con menos frecuencia. Debido a las emisiones de MP fuera del motor reducidas y las características de carga de hollín reducida, la utilización de combustible combinado con agua y un filtro de partículas diésel extiende el límite de baja temperatura de funcionamiento de los catalizadores de ignición de hollín, lo que permite que se utilicen catalizadores de ignición de hollín en vehículos/equipamiento con mayores proporciones de temperaturas de escape más frías.

20 Los datos también indican que los filtros de partículas, que se someten a regeneración continua (a través de la acción de NO_2) debe resultar afectada de manera favorable cuando se utiliza combustible combinado con agua ya que se ve afectada de manera favorable la razón de NO_x/MP . En este estudio, se redujo la tasa de carga de hollín de filtro de partículas en un 76%. Esto da como resultado un desplazamiento favorable en la razón de NO_x/MP , lo que significa que la MP significativamente reducida se acumulará requiriendo significativamente menos NO_2 para la combustión. Esto significa que se requerirá menos conversión de NO en NO_2 lo que permite un funcionamiento extendido a temperaturas de escape más frías.

30 Aunque la invención se ha explicado haciendo referencia a sus formas de realización preferidas, debe apreciarse que diversas modificaciones de las mismas resultarán evidentes para el experto en la materia a partir de la memoria descriptiva. Por tanto, debe apreciarse que la invención dada a conocer en la presente memoria pretende comprender tales modificaciones dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para reducir el nivel de contaminantes del escape de un motor diésel que comprende

- (1) hacer funcionar dicho motor diésel utilizando como combustible una emulsión de agua-combustible diésel en el que el emulsionante se selecciona de entre el grupo constituido por: (i) por lo menos un producto soluble en combustible preparado haciendo reaccionar por lo menos un agente acilante de ácido carboxílico sustituido con hidrocarbilo con amoniaco o una amina, presentando el sustituyente hidrocarbilo de dicho agente acilante de 50 a 500 átomos de carbono; (ii) una mezcla de (i) y por lo menos uno de un compuesto iónico o uno no iónico que presenta un equilibrio hidrófilo-lipófilo (HLB) de 1 a 40; (iii) un compuesto soluble en agua seleccionado de entre el grupo constituido por sales de amina, sales de amonio, compuestos de azida, ésteres de nitrato, nitramina, compuestos nitro, sales de metales alcalinos, sales de metales alcalinotérreos, en combinación con (i), (ii) o por lo menos uno de un compuesto iónico o uno no iónico que presenta un equilibrio hidrófilo-lipófilo (HLB) de 1 a 40; (iv) el producto de reacción de polímero poliácido con por lo menos un producto soluble en combustible preparado haciendo reaccionar por lo menos un agente acilante de ácido carboxílico sustituido con hidrocarbilo con amoniaco, una amina o una poliamina, y (v) una mezcla de por lo menos uno de un compuesto iónico o uno no iónico que presenta un equilibrio hidrófilo-lipófilo (HLB) de 1 a 40 y (iv); en el que la composición de agua-combustible diésel comprende una fase discontinua, estando compuesta la fase discontinua por gotas acuosas que presentan un diámetro medio de 1 micra o inferior; y
- (2) poner en contacto el escape de dicho motor diésel con un filtro de partículas que comprende un medio de filtro, un sistema de regeneración y un sistema de monitorización, y en el que el filtro de partículas es eficaz para las partículas en el intervalo de 10 nanómetros a 500 nanómetros.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el medio de filtro se selecciona de entre el grupo constituido por filtros celulares monolíticos de carburo de silicio y de cerámica, filtros metálicos sinterizados, filtros de fibras enrolladas, filtros de fibras tejidas, tramas de fibras, papel de filtro/filtros de filtro y combinaciones de los mismos.

3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, en el que el sistema de regeneración se selecciona de entre el grupo constituido por un sistema de regeneración activo, un sistema de regeneración pasivo, un sistema de regeneración continuo o combinaciones de los mismos.

4. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho motor diésel es un motor de dos tiempos o un motor de cuatro tiempos.

5. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que dichos contaminantes están compuestos por NO_x , materia particulada diésel, hollín, componentes de ceniza inerte o combinaciones de los mismos y en el que dicha agua, combustible diésel y emulsión comprenden desde 50% hasta 98% en peso de combustible diésel; desde 1% hasta 50% en peso de agua, y de 0,05 a 20% en peso de un emulsionante.

6. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho filtro de partículas está alojado en un convertidor en línea o silenciador con convertidor de un motor diésel.

7. Utilización de una emulsión de agua-combustible diésel, en la que el emulsionante se selecciona de entre el grupo constituido por: (i) por lo menos un producto soluble en combustible preparado haciendo reaccionar por lo menos un agente acilante de ácido carboxílico sustituido con hidrocarbilo con amoniaco o una amina, presentando el sustituyente hidrocarbilo de dicho agente acilante de 50 a 500 átomos de carbono; (ii) una mezcla de (i) y por lo menos uno de un compuesto iónico o no iónico que presenta un equilibrio hidrófilo-lipófilo (HLB) de 1 a 40; (iii) un compuesto soluble en agua seleccionado de entre el grupo constituido por sales de amina, sales de amonio, compuestos de azida, ésteres de nitrato, nitramina, compuestos nitro, sales de metales alcalinos, sales de metales alcalinotérreos, en combinación con (i), (ii) o por lo menos uno de un compuesto iónico o uno no iónico que presenta un equilibrio hidrófilo-lipófilo (HLB) de 1 a 40; (iv) el producto de reacción de polímero poliácido con por lo menos un producto soluble en combustible preparado haciendo reaccionar por lo menos un agente acilante de ácido carboxílico sustituido con hidrocarbilo con amoniaco, una amina o una poliamina, y (v) una mezcla de por lo menos uno de un compuesto iónico o uno no iónico que presenta un equilibrio hidrófilo-lipófilo (HLB) de 1 a 40 y (iv); en la que la composición de agua-combustible diésel comprende una fase discontinua, estando compuesta la fase discontinua por gotas acuosas que presentan un diámetro medio de 1 micra o inferior en un motor diésel que comprende un filtro de partículas eficaz para las partículas en el intervalo de aproximadamente 10 nanómetros a aproximadamente 500 nanómetros, para reducir la carga de hollín del filtro y ampliar los límites de funcionamiento a baja temperatura de un filtro de partículas de regeneración pasiva más allá de las condiciones de funcionamiento convencionales.

8. Utilización de una emulsión de agua-combustible diésel, en la que el emulsionante se selecciona de entre el grupo constituido por: (i) por lo menos un producto soluble en combustible preparado haciendo reaccionar por lo menos un agente acilante de ácido carboxílico sustituido con hidrocarbilo con amoniaco o una amina, presentando el sustituyente hidrocarbilo de dicho agente acilante de 50 a 500 átomos de carbono; (ii) una mezcla de (i) y por lo menos uno de un compuesto iónico o uno no iónico que presenta un equilibrio hidrófilo-lipófilo (HLB) de 1 a 40; (iii) un

ES 2 315 291 T3

compuesto soluble en agua seleccionado de entre el grupo constituido por sales de amina, sales de amonio, compuestos de azida, ésteres de nitrato, nitramina, compuestos nitro, sales de metales alcalinos, sales de metales alcalinotérreos, en combinación con (i), (ii) o por lo menos uno de un compuesto iónico o uno no iónico que presenta un equilibrio hidrófilo-lipófilo (HLB) de 1 a 40; (iv) el producto de reacción de polímero poliácido con por lo menos un producto soluble en combustible preparado haciendo reaccionar por lo menos un agente acilante de ácido carboxílico sustituido con hidrocarbilo con amoniaco, una amina o una poliamina, y (v) una mezcla de por lo menos uno de un compuesto iónico o uno no iónico que presenta un equilibrio hidrófilo-lipófilo (HLB) de 1 a 40 y (iv); en la que la composición de agua-combustible diésel comprende una fase discontinua, estando compuesta la fase discontinua por gotas acuosas que presentan un diámetro medio de 1 micra o inferior en un motor diésel que comprende un filtro de partículas eficaz para las partículas en el intervalo de aproximadamente 10 nanómetros a aproximadamente 500 nanómetros, para reducir la carga de hollín del filtro y disminuir la frecuencia de regeneración para filtros de partículas de regeneración activa dando como resultado una economía de combustible mejorada y un consumo de energía reducido.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65