

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 949 980**

51 Int. Cl.:

C09K 23/22 (2012.01)

C09K 23/42 (2012.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.03.2020** **PCT/EP2020/055901**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.09.2020** **WO20182624**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.03.2020** **E 20712454 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.04.2023** **EP 3935142**

54 Título: **Emulsionantes y emulsiones**

30 Prioridad:

08.03.2019 GB 201903169

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

04.10.2023

73 Titular/es:

SULNOX GROUP PLC (100.0%)
10 Orange Street, Haymarket
London WC2H 7DQ, GB

72 Inventor/es:

REDMAN, JAMES

74 Agente/Representante:

MENDIGUTÍA GÓMEZ, María Manuela

ES 2 949 980 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Emulsionantes y emulsiones

Esta invención se refiere a composiciones adecuadas para uso como emulsionantes o secuestrantes y a formulaciones o emulsiones diésel que contienen las composiciones.

- 5 Los motores diésel son motores muy eficientes. Sin embargo, el uso de combustible diésel presenta una serie de dificultades. En particular, los motores diésel producen una cantidad significativa de contaminantes regulados, que incluyen materia en partículas, NOx, SOx y CO.

Se sabe que el diésel emulsionado en agua puede mejorar las propiedades físicas o químicas del diésel y reducir algunas de las emisiones contaminantes. Lif and Holmberg "Water-in-diesel emulsions and related systems", Advances in Colloid and Interface Science, 123-126 (2006), pp 231-239 proporciona antecedentes sobre el uso de diésel emulsionado con agua y otros combustibles relacionados.

10 Sin embargo, para obtener los beneficios del diésel emulsionado con agua, es importante que la emulsión resultante sea estable. Los motores diésel se utilizan en una amplia variedad de condiciones diferentes. Por lo tanto, la emulsión debe ser estable en un rango de temperatura extremadamente amplio (como -20 a 70 °C). Al-Sabagh et al "Formation of water-in-diesel oil 15 nano-emulsions using high energy method and studying some of their surface active properties" Egyptian Journal of Petroleum (2011) 20, pp17-23 discute el uso de ultrasonido para preparar emulsiones estables utilizando Span 80, Emarol 85 y su mezcla como emulsionantes. El documento WO2013/098630 divulga emulsiones de agua y aceite diésel y analiza la importancia de la estabilidad de al menos 3 meses bajo condiciones de almacenamiento normales y a temperaturas entre -20 y +50 °C. Sin embargo, no hay evidencia de una estabilidad mejorada. El documento WO03/075954 divulga una composición emulsionante que comprende un alquilfenol etoxilado, una amina de ácido graso, ácido oleico y nafta. El documento WO01/62877 divulga una composición de aditivo para combustible que comprende una alcanolamida, un alcohol alcoxilado, un ácido graso alcoxilado o un derivado del mismo, en el que el grado de alcoxilación del ácido graso C₁₈ a C₂₂ es desde 0.5 hasta 5 moles de alcoxilato a 1 mol de ácido graso. El documento WO02/090469 describe una mezcla de combustible diésel que comprende uno o más combustibles diésel disponibles comercialmente; etanol y un agente de acoplamiento. El documento WO01/10982 describe un aditivo para combustible que comprende un alcohol alcoxilado, una alcanolamida y un ácido graso alcoxilado caracterizado porque el alcohol alcoxilado tiene un peso molecular mayor de 281 y el ácido graso (sin etoxilación) es un ácido graso de C₁₆ a C₃₀.

20 Es habitual incluir un emulsionante en la emulsión agua-diésel. Sin embargo, las emulsiones típicas todavía no tienen suficiente estabilidad.

Sería deseable introducir una composición que pudiera proporcionar micro o nanoemulsiones estables.

Los combustibles diésel normalmente contienen grandes cantidades de azufre, lo que da como resultado la producción de SOx. Hay un movimiento para reducir la cantidad de azufre presente en el diésel. Sin embargo, la reducción de la cantidad de azufre también reduce la lubricidad del diésel, lo que causa problemas en el motor, como se discute en Uchoa et al, "Evaluation of Lubricating Properties of Diesel Based Fuels Micro Emulsified With Glycerin", Materials Research, 2017, 20(Suppl. 2), pp701-708. Esto se soluciona comúnmente mediante la inclusión de bioingredientes en el combustible diésel. Sin embargo, la inclusión de estos bioingredientes puede causar problemas con la formación de nanoemulsiones estables.

35 Por lo tanto, sería deseable proporcionar una composición de combustible diésel que tuviera buena lubricidad y al mismo tiempo proporcionar nanoemulsiones estables.

Las composiciones que son capaces de formar nanoemulsiones estables en diésel estándar normalmente no son capaces de formar nanoemulsiones estables en diésel de azufre ultrabajo con bioingredientes y viceversa.

Sería deseable proporcionar una composición que se pueda agregar a cualquier tipo de diésel o al aceite combustible pesado y que proporcione varios beneficios que incluyen emisiones reducidas sin la necesidad de agregar agua adicional.

45 Sería ventajoso además proporcionar una composición que se pueda adaptar fácilmente para producir nanoemulsiones estables en combustibles diésel que contengan diferentes cantidades de azufre y diferentes cantidades de biocomponentes.

Sería ventajoso proporcionar composiciones que se puedan adaptar para mejorar diferentes propiedades de las emulsiones, que incluyen la lubricidad, el tamaño de las gotitas, la resistencia a la corrosión y las emisiones específicas de gases y partículas.

Sería ventajoso adicionalmente proporcionar una composición que sea capaz de producir una nanoemulsión estable a bajos niveles de entrada de energía y/o muy rápidamente.

Para los fines de la presente invención, la referencia a diésel o combustible diésel pretende cubrir diésel de petróleo, diésel bajo en azufre, biodiésel y combinaciones de los mismos.

Para los fines de la presente invención, la referencia a diésel de petróleo se refiere al diésel producido durante la destilación del petróleo crudo.

- 5 Para los fines de la presente invención, la referencia a aceite combustible pesado se refiere al petróleo producido durante la destilación del petróleo crudo y que tiene una densidad superior a 900 kg/m^3 a 15°C .

10 Para los fines de la presente invención, la referencia a diésel bajo en azufre se refiere a diésel que tiene menos de 500 ppm, preferiblemente menos de 50 ppm y lo más preferiblemente menos de 10 ppm de azufre. El diésel bajo en azufre se puede producir al eliminar el azufre del diésel de petróleo, mediante la formación de diésel sintético o mediante la formación de biodiésel.

Para los fines de la presente invención, la referencia a biodiésel se refiere al éster de metilo de ácido graso obtenido mediante transesterificación de aceites vegetales o grasas animales con un alcohol, normalmente metanol o etanol.

Para los fines de la presente invención, la referencia a biocomponentes se refiere a biodiésel y aceites de origen natural, tales como aceite de palma, aceite de colza y aceite de coco.

- 15 En un primer aspecto de la presente invención, se proporciona un emulsionante que es capaz de formar una formulación estable con diésel o aceite combustible pesado. El emulsionante comprende:

a. 60-90 % en peso de al menos una dietanolamida de ácido graso C_8 a C_{18} ;

b. 2-10 % en peso de al menos un ácido graso C_{12} a C_{24} ; y

c. 5-20 % en peso de al menos un etoxilato de alcohol C_6 a C_{18} .

- 20 Preferiblemente, el emulsionante no comprende o contiene nafta. Preferiblemente, el emulsionante consiste esencialmente en los componentes (a), (b) y (c).

25 El emulsionante es adecuado para ser utilizado para formar una emulsión con diésel, diésel con bajo contenido de azufre, biodiésel o aceite combustible pesado. La emulsión puede comprender hasta un 30 % en peso de agua. La emulsión comprende al menos un 0.5 % en peso de emulsionante. Se pueden utilizar niveles más altos de emulsionante hasta un 15 % en peso. Sin embargo, el aumento de la cantidad de emulsionante aumenta el coste sin una mejora identificable en la estabilidad. Por lo tanto, un límite superior preferido para la cantidad de emulsionante es 3 % en peso. Se prefiere que la emulsión contenga únicamente el combustible, el agua y el emulsionante.

30 Se prefiere que la dietanolamida de ácido graso se forme a partir de una mezcla de ácidos grasos que tengan de 8 a 18 átomos de carbono. Se prefiere particularmente que la dietanolamida de ácido graso se derive de una fuente natural. Las fuentes naturales adecuadas incluyen aceite de coco y aceite de palma. A modo de ejemplo, el aceite de coco es una mezcla de ácidos que incluyen los ácidos caprílico, cáprico, láurico, mirístico, palmítico, esteárico, oleico y linoleico.

35 Una característica de los componentes utilizados en los emulsionantes es el HLB. Los valores de HLB se pueden calcular o determinar experimentalmente. Los métodos estándar de cálculo incluyen los de Griffin (Journal of the Society of Cosmetic Chemists 5 (1964): 259) o Davies (Gas/Liquid and Liquid/Liquid interface: Proceedings of the International Congress of the Surface Activity (1967)). Sin embargo, se prefiere que los valores de HLB se obtengan experimentalmente. Es habitual que los proveedores de materiales proporcionen valores de HLB para sus productos que se obtienen experimentalmente. El experto en la técnica conoce métodos adecuados para determinar el valor de HLB, tal como el uso de pruebas comparativas al formar una serie de emulsiones con un emulsionante y un aceite de valor HLB conocido. En general, un HLB en el rango de 3.5 a 6 se utiliza comúnmente para emulsiones de agua en aceite. Un HLB en el rango de 8 a 18 se utiliza para aceite en emulsiones de agua.

40 La dietanolamida de aceite de coco tiene normalmente un HLB en el rango de 13-14. Aunque no es esencial que la dietanolamida tenga un HLB en este rango, se prefiere que la dietanolamida tenga un HLB en el rango de 11-16 y preferiblemente 13-14.

- 45 Las dietanolamidas de ácidos grasos basadas en ácidos grasos con menos de 8 átomos de carbono o más de 18 átomos de carbono pueden estar presentes opcionalmente en la mezcla, aunque se prefiere que no lo estén.

Se prefiere que la dietanolamida de ácido graso esté presente en una cantidad desde 60 hasta 85 % en peso.

50 El al menos un ácido graso C_{12} a C_{24} es preferiblemente saturado o monoinsaturado, se prefiere adicionalmente los ácidos grasos monoinsaturados. El ácido graso es preferiblemente un ácido graso monoinsaturado C_{14-20} . Un ácido graso particularmente adecuado es el ácido oleico.

El ácido oleico tiene un HLB de aproximadamente 1. Un HLB bajo significa que es altamente lipofílico y, por lo tanto, un material con esta lipofilidad no se utiliza normalmente como emulsionante. Se prefiere que el ácido graso tenga un HLB bajo, preferiblemente por debajo de 3,5 y más preferiblemente por debajo de 2.

5 Los ácidos grasos están presentes en una cantidad de 2 a 10 % en peso y más preferiblemente de 4 a 7 % en peso del emulsionante.

10 El etoxilato de alcohol C_6 a C_{18} se produce preferiblemente a partir de al menos un alcohol y más preferiblemente al menos un mono-ol. Los etoxilatos preferiblemente tienen desde 2 hasta 8 grupos etoxi. Los etoxilatos preferidos incluyen etoxilatos de nonilfenol y etoxilatos C_9 - C_{12} . Los etoxilatos adecuados están disponibles comercialmente. Los etoxilatos adecuados incluyen Berol 260 y Ethylan 1005, que son alcoholes etoxilatos de gama estrecha comercialmente disponibles de AkzoNobel.

Los etoxilatos de nonilfenol tienen un rango de valores de HLB dependiendo del número de grupos de óxido de etileno presentes. El etoxilato de nonilfenol preferido tiene de 4 a 8 grupos de óxido de etileno, que tienen un HLB de aproximadamente desde 9 hasta 12. Un etoxilato de nonilfenol particularmente preferido tiene 6 grupos de óxido de etileno y un HLB de aproximadamente 11.

15 El Berol 260 tiene un valor HLB de 10.5 y es un alcohol C_{9-11} de rango estrecho con 4 grupos de óxido de etileno. Ethylan 1005 tiene un valor HLB de 11.6 y es un alcohol C_{10} de rango estrecho con 3.5 grupos de óxido de etileno.

Se prefiere que el etoxilato de alcohol tenga un valor HLB en el rango de 9 a 12 y preferiblemente desde 10 hasta 12.

El etoxilato de alcohol está presente en una cantidad de desde 5 hasta 20 % en peso y más preferiblemente desde 8 hasta 12 % en peso.

20 El emulsionante puede comprender opcionalmente un éster de sorbitán como se define a continuación. El éster de sorbitán, cuando está presente, se utiliza en una cantidad de desde 10 hasta 40 % en peso del emulsionante, preferiblemente desde 20 hasta 30 % en peso.

En un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona un emulsionante que es adecuado para formar una nanoemulsión estable de diésel y agua, en la que el diésel no contiene biocomponentes.

25 El emulsionante comprende:

a. 60-90 % en peso de al menos una dietanolamida de ácido graso C_8 a C_{18} ;

b. 2-10 % en peso de al menos un ácido graso C_{12} a C_{24} ; y

c. 5-20 % en peso de al menos un etoxilato de alcohol C_6 a C_{18} .

Los componentes preferidos a a c son como se definió anteriormente.

30 Preferiblemente, el emulsionante no comprende nafta. Preferiblemente, el emulsionante consiste esencialmente de los componentes (a), (b) y (c).

35 La nanoemulsión comprende un combustible que comprende al menos uno de diésel de petróleo, diésel bajo en azufre y aceite combustible pesado, en el que el combustible no contiene biocomponentes, en el que el combustible no contiene biocomponentes, hasta 20 % en peso de agua y el emulsionante, en el que la relación de volumen de emulsionante y agua es desde 1.5:1 hasta 1:2.9, y preferiblemente 1.2:1 a 1:2. Se prefiere que el agua es presente en una cantidad de al menos 0.25 % en peso y más preferiblemente al menos 0.5 % en peso. Se prefiere que la nanoemulsión contenga solo el combustible, agua y emulsionante. Aunque pueden estar presentes otros componentes, se prefiere que estos solo estén presentes en cantidades rastreables de menos de 0.1 % en peso.

40 En una realización preferida, el emulsionante del segundo aspecto comprende 80-90 % en peso del componente a, 4-8 % en peso del componente b y 5-15 % en peso del componente c.

En un tercer aspecto de la presente invención, se proporciona un emulsionante que es adecuado para formar una nanoemulsión estable de diésel y agua, en la que el diésel contiene biocomponentes.

El emulsionante comprende:

a. 50-75 % en peso de al menos una dietanolamina de ácido graso C_8 a C_{18}

45 b. 2-10 % en peso de al menos un ácido graso C_{12} a C_{24} ;

c. 5-20 % en peso de al menos un etoxilato de alcohol C_6 a C_{18} ; y

d. 10-40 % en peso de al menos un éster de sorbitán.

Preferiblemente, el emulsionante no comprende o contiene nafta. Preferiblemente, el emulsionante consiste esencialmente de componentes (a), (b), (c) y (d).

- 5 La nanoemulsión comprende un combustible que comprende al menos uno de diésel, diésel bajo en azufre, biodiésel y aceite combustible pesado, en el que el combustible comprende biocomponentes, hasta 20 % en peso de agua y el emulsionante del tercer aspecto. La relación de volumen de emulsionante y agua es desde 1.5:1 hasta 1:2.9, y preferiblemente 1.2:1 a 1:2. Se prefiere que la nanoemulsión solo contenga el combustible, agua y emulsionante. Aunque pueden estar presentes otros componentes, se prefiere que estos solo estén presentes en cantidades rastreables de menos de 0.1 % en peso.

Los componentes preferidos a a c son como se definió anteriormente.

- 10 El éster de sorbitán es el producto de reacción del sorbitán y uno o más ácidos carboxílicos. Preferiblemente, los ácidos carboxílicos tienen de 8 a 22 átomos de carbono. Preferiblemente, los ácidos carboxílicos tienen de 8 a 22 átomos de carbono, que es la longitud de las cadenas de carbono encontradas en los ácidos grasos naturales de los triglicéridos. Particularmente preferidos son los ácidos carboxílicos que tienen de 16 a 22 átomos de carbono e incluso más preferiblemente que tienen 18 átomos de carbono. Los ácidos grasos pueden ser tanto lineales como ramificados.
- 15 Son adecuados tanto los ácidos grasos saturados como los insaturados. Sin embargo, se prefieren los ácidos grasos insaturados.

Algunos ésteres de sorbitán que son adecuados para utilizar en la presente invención incluyen:

Éster	HLB
Triestearato de sorbitán	2.1
Monooleato de sorbitán	4.3
Isoestearato de sorbitán	4.7
Trioleato de sorbitán	1.8
Sesquioleato de sorbitán	3.7

- 20 Los ésteres de sorbitán adecuados tienen un HLB menor de 6.0. Los ésteres de sorbitán preferidos son aquellos que tienen un HLB de 3 a 5. Particularmente se prefiere el monooleato de sorbitán.

En una realización preferida, el emulsionante del segundo aspecto comprende 55-65 % en peso del componente a, 4-8 % en peso del componente b, 5-15 % en peso del componente c y 20 a 30 % en peso del componente d.

- 25 En un cuarto aspecto, se proporciona una solución secuestrante. La solución secuestrante es capaz de ser agregada al diésel o aceite combustible pesado. La solución secuestrante es capaz de emulsificar cualquier agua residual en el diésel así como mejorar la lubricidad del diésel. Mediante la eliminación del agua residual, el secuestrante es capaz de proporcionar otros beneficios, que incluyen la prevención de los contaminantes del diésel.

En una realización, la solución secuestrante comprende:

- a. 10-25 % en peso de al menos una dietanolamida de ácido graso C_8 a C_{18} ;
- b. 0.2-3 % en peso de al menos un ácido graso C_{12} a C_{24} ;
- 30 c. 1-4 % en peso de al menos un etoxilato de alcohol C_6 a C_{18} ; y
- d. 60-90 % en peso de éter de monoalquilo de alquilenglicol.

Preferiblemente, la solución secuestrante no comprende o contiene nafta. Preferiblemente, la solución secuestrante consiste esencialmente de componentes (a), (b), (c) y (d).

- 35 En una segunda realización, la solución secuestrante comprende desde 10 hasta 40 % en peso del emulsionante de uno cualquiera del primero al tercero de los aspectos de la presente invención y desde 60 hasta 90 % en peso de éter de monoalquilo de alquilenglicol.

- 40 Una formulación de combustible se forma de un combustible que comprende al menos uno de diésel, diésel bajo en azufre, biodiésel y aceite combustible pesado y la solución secuestrante en una cantidad de 0.03 a 0.2 % en volumen y preferiblemente 0.03 a 0.075 % en volumen. La inclusión del secuestrante en las cantidades anteriores es capaz de tratar un combustible con hasta 5 % en peso de agua residual. Sin embargo, se prefiere que el agua contenga menos de 2.5 % en peso y más preferiblemente menos de 1 % en peso de agua.

Se prefiere que la formulación de combustible solo contenga el combustible, agua y emulsionante. Aunque pueden estar presentes otros componentes, se prefiere que estos solo estén presentes en cantidades rastreables de menos de 0.1 % en peso.

Los componentes preferidos a a c son como se definió anteriormente.

El éter de monoalquilo de alquilenglicol es preferiblemente un éter de monoalquilo de etilenglicol y más preferiblemente un éter de monoalquilo de etilenglicol en el que el grupo alquilo tiene desde 1 hasta 6 átomos de carbono. Más preferiblemente, el éter es preferiblemente 2-butoxietanol (butil oxitol).

- 5 El éter de monoalquilo de alquilenglicol se utiliza preferiblemente en una cantidad de 70 a 90 % en peso y más preferiblemente desde 75 hasta 85 % en peso.

Los emulsionantes de la presente invención permiten ventajosamente que se formen fácilmente emulsiones de diésel y aceites combustible pesado con bajos niveles de energía de emulsificación. Las emulsiones resultantes producidas son estables durante largos períodos de tiempo. Las emulsiones también proporcionan las propiedades ventajosas del agua en las emulsiones diésel al reducir la cantidad de emisiones y partículas producidas. Estos emulsionantes, 10 que se pueden producir utilizando materiales de origen natural, son, por lo tanto, beneficiosos ya que son beneficiosos para el medio ambiente, ya que normalmente no contienen componentes cuya producción sea perjudicial y, al mismo tiempo, reducen las emisiones en los motores en los que se utilizan.

Las emulsiones se pueden formar independientemente del orden de adición. Es posible agregar el emulsionante al diésel o aceite combustible pesado y luego agregar agua, agregar el emulsionante a una mezcla de diésel o aceite combustible pesado y agua o agregar una mezcla de emulsionante y agua al diésel o aceite combustible pesado. 15

En un aspecto adicional de la presente invención, se proporciona una mezcla de un emulsionante de acuerdo con uno cualquiera de los aspectos anteriores de la presente invención y agua. La mezcla comprende agua y emulsionante en las cantidades relativas descritas anteriormente en la ausencia del diésel o aceite combustible pesado.

20 En un quinto aspecto, se proporciona un método para elaborar una nanoemulsión que comprende emulsificar una mezcla de combustible, agua y un emulsionante de la segunda, tercera o cuarta realizaciones utilizando emulsificación ultrasónica.

El uso de emulsificación ultrasónica para producir emulsiones de tamaño nanométrico es conocido por los expertos y se describe, por ejemplo, en Hielscher, "Ultrasonic Production of Nano-Size Dispersions and Emulsions", ENS'05, 14-16 de diciembre de 2005. 25

Un beneficio para formar una nanoemulsión utilizando emulsificación ultrasónica es la velocidad a la que se pueden producir las emulsiones. Las emulsiones se pueden formar en segundos en lugar de minutos.

Además, se ha mostrado que las nanoemulsiones de agua en diésel son eficaces para uso en motores diésel para reducir el nivel de emisiones tóxicas.

30 Sin embargo, las propiedades mejoradas solo son beneficiosas si las nanoemulsiones resultantes son estables durante largos períodos de tiempo y a temperaturas variables. La estabilidad de las emulsiones es importante, ya que un cambio en las propiedades de un combustible es problemático ya que tendrá un gran impacto en los niveles de emisiones producidos.

Las emulsiones de la presente invención no solo son muy estables, sino que las nanoemulsiones se pueden producir utilizando niveles de energía sorprendentemente bajos, lo que es comercial y ambientalmente ventajoso. 35

Aunque la solución secuestrante del cuarto aspecto se puede utilizar para producir nanoemulsiones, se prefiere que la emulsión se produzca mediante la simple adición de la solución secuestrante al combustible. Las emulsiones pueden formarse mediante una simple mezcla de la solución secuestrante y el combustible. En una realización preferida, la emulsión se puede formar in situ cuando el combustible pasa a través de la bomba de combustible.

40 Las composiciones emulsionantes o secuestrantes de cualquiera de los aspectos primero a cuarto pueden contener opcionalmente otros componentes. La inclusión de los componentes es generalmente conocida por el experto en la técnica y se utilizan en sus cantidades habituales.

Se sabe que los óxidos metálicos son útiles para reducir SOx y NOx. Cuando se utilizan, estos están normalmente presentes en las composiciones en cantidades desde 5 hasta 100 ppm. Los óxidos metálicos adecuados incluyen óxido de cerio, óxido de magnesio, óxido de titanio, óxido de hierro y óxido de aluminio. El óxido de magnesio se utiliza normalmente en aceites de combustible pesados y el óxido de cerio se utiliza normalmente en diésel. 45

El ferroceno también es conocido por el experto en la técnica por ser útil para promover la combustión de combustibles sin humo.

Los alcoholes inferiores (C₁₋₅) se utilizan comúnmente para reducir el hollín y también para reducir el punto de congelación de la composición de diésel o aceite combustible pesado. Los alcoholes preferidos incluyen metanol, etanol, i-propanol y n-propanol. Estos se utilizan en una cantidad menor del 5 % en peso y más preferiblemente menor del 2 % en peso. 50

La estabilidad de las emulsiones es importante. Una simple emulsión de agua y diésel se separará lentamente. Por lo tanto, la inclusión de emulsionantes está destinada a mejorar la estabilidad. Una medida de la estabilidad de la emulsión es el tamaño de las gotas. Esto se puede medir al observar la turbidez, que se puede medir utilizando un turbímetro, tal como un Turbímetro Compacto Van Walt. Por lo tanto, la turbidez se puede utilizar como medio para estudiar la estabilidad de una emulsión.

Además, la turbidez se puede utilizar para evaluar la eficacia de un emulsionante para formar una emulsión, es decir, la capacidad relativa de una cantidad de emulsionante para formar una emulsión. Cuanto más pequeño sea el tamaño de partícula para una cantidad específica de emulsionante, más efectivo será ese emulsionante.

La medida de la turbidez es un método rápido para establecer la eficacia de un emulsionante.

La invención se describirá con más detalle con referencia a las siguientes Figuras:

La Figura 1 muestra la estabilidad de las emulsiones diésel durante un año;

La Figura 2 muestra la estabilidad de una emulsión diésel cuando se enfría a -20 °C;

La Figura 3 muestra la estabilidad de una emulsión de diésel cuando se calienta a 70 °C;

La Figura 4 muestra la estabilidad de una emulsión de aceite combustible pesado después de 9 meses.

La invención se describirá adicionalmente con referencia a los siguientes ejemplos.

Ejemplos

Ejemplo 1

Se produjeron y probaron una serie composiciones para producir emulsiones con cantidades variables de agua. Cada composición se produjo al mezclar el emulsionante, mezclar el emulsionante con diésel y luego agregar agua y emulsionar.

Los emulsionantes se elaboraron utilizando los siguientes ingredientes:

Dietanolamida de ácido graso de coco (CDE) de SABO®

Ácido oleico (OE) de Eastman Chemical Company

Tergitol® NP-6 (polietoxilato de nonilfenol) (NP-6D) de The Dow Chemical Company Polietoxilato de nonilfenol (NP-6G) de Gamma Chemical

Monooleato de sorbitán (SPAN 80) de CRODA®

Berol 260 (etoxilato de alcohol C₉₋₁₁) (B260) de AkzoNobel®

Ethylan 1005 SA (etoxilato de alcohol C₁₀) (E1005) de AkzoNobel®

Los emulsionantes utilizaron las siguientes partes en peso.

Tabla 1

Composición	CDE	OA	NP-6D	NP-6G	TRAMO 80
1*	30			20	50
2*	45			27	28
3*	65		10		25
4*	75			12	13
5	65	25	10		
6	80	10	10		
7	85	5	10		
8	62.5	10.5	8		19
9	62	5	10		23
10	65	5	10		20

* indica un ejemplo no dentro del alcance de las reivindicaciones

Se mezclaron 3 partes en peso de emulsionante con 89 partes en peso de diésel y agua en las cantidades establecidas en la Tabla 2. Las emulsiones se formaron utilizando el mezclador especificado y se midió la turbidez.

Tabla 2

Composición	1*	2*	3*	3*	3*	4*	5*	6	7	8	9	10
	Local	Local	Local	Local	Local	Local	Local	Local	Local	Local	Local	Local
Diésel	Local	Local	Local	Local	Local	Local	Local	Local	Local	Local	Local	Local
Mezclador	SC	SC	SC	SC	SC	SC	SC	SC	SC	SC	SC	SC
Turbidez @0 partes de H ₂ O												
@1 parte de H ₂ O			0.42	0.82	>1050		4.15	4.54	4.28	0.01	1.82	209
@2 partes de H ₂ O		11.1	7.95	4.11			27.50	23.10	30.20	13.6	8.3	35.1
@3 partes de H ₂ O		30.5	28.1	20.6			29.6	50.80	46.60	19.1	17.5	27.9
@4 partes de H ₂ O		50.0	51.2	41			42.8	50.5	50.6	24.7	51.2	43.7
@5 partes de H ₂ O		50.9	51.3	700.0			50.5	50.6	50.7	38.8	855	50.7
@6 partes de H ₂ O		58.5	51.5	0.74			50.6	50.6	45.6	72.4	>1050	405
@7 partes de H ₂ O		90.5	58.6				67	68.4	55.3	412	>1050	429
@8 partes de H ₂ O	>1050	145	100				134	76.8	76.8	351	329	682
@12 partes de H ₂ O			200									
@15 partes de H ₂ O			320									
* indica un ejemplo que no está dentro del alcance de las reivindicaciones												

SC es un mezclador de alto corte de velocidad variable Heidolph Silent Crusher.

U1000 es un ultrasonificador de mesa Hielscher UIP1000.

U400 es un ultrasonificador de laboratorio Hielscher UP400st.

Tanto el diésel "local" como Shell V-Power son combustibles diésel que no contienen biocomponentes.

- 5 Shell 50 es un diésel Shell V Power de 50 ppm que tiene menos de 50 ppm de azufre y contiene biocomponentes.

La turbidez se midió inmediatamente después de la formación de la emulsión utilizando el Turbimetro Compacto Van Walt.

Los resultados demuestran que las composiciones de la presente invención son capaces de formar emulsiones estables con baja turbidez en un amplio rango de contenido de agua utilizando niveles bajos de las composiciones.

- 10 Las composiciones también son capaces de formar emulsiones estables incluso cuando el combustible es un combustible con bajo contenido de azufre.

Ejemplo 2

Se probaron las composiciones para medir la estabilidad de emulsiones de biocomponentes que contenían agua y diésel a niveles más altos de agua.

- 15 La composición 10 se mezcló con agua en una relación de 33 partes de composición por 67 partes en peso de agua.

A continuación, se agregó la mezcla de agua y composición a Shell 50 en las cantidades establecidas en la Tabla 3. La mezcla se realizó a temperatura ambiente. La mezcla de diésel/agua se emulsionó utilizando un ultrasonificador U400 durante 1 minuto. A continuación, las muestras se dejaron cocinar a temperatura ambiente y se transfirieron a un recipiente para almacenamiento a largo plazo. El recipiente se almacenó a temperatura ambiente a una altitud de 550 m. La temperatura ambiente varió de 0 °C a 37 °C.

- 20 La turbidez se midió inmediatamente después de la emulsificación y de nuevo después de unos minutos una vez que se disiparon las burbujas de aire.

La turbidez se midió inmediatamente después de la emulsificación y de nuevo después de unos minutos una vez que se disiparon las burbujas de aire.

Tabla 3

Shell 50 (pbw)	Agua/Ejemplo 10 (pbw)	Turbidez @0 mins	Turbidez @2-5 mins
90	10	60.5	50.3
85	15	71.3	50.4
80	20	155	50.5

- 25 Las emulsiones se almacenaron durante un período mayor de un año. Cabe señalar que no se recomienda el almacenamiento de combustibles modernos durante más de 6 meses. Todas las tres emulsiones fueron estables durante un año. Después de 15 meses, la emulsión que contenía 10 pbw de agua/emulsionante se había separado ligeramente. Este fue el momento en que los primeros signos de separación habían comenzado a mostrarse. 15 meses es un período extremadamente largo de estabilidad. Esto se muestra en la Figura 1, en la que a) muestra las emulsiones en la formación (contenido de agua/emulsionante de izquierda a derecha 20, 15, 10) y b) muestran las emulsiones después de 15 meses (mismo orden) en las que la emulsión para 10 pbw el agua es más turbia.

- 30 Se mezclaron 5 partes en peso del Ejemplo 10 con 85 partes en peso de diésel y 10 partes en peso de agua. La mezcla de diésel/agua/emulsionante se emulsionó utilizando un ultrasonificador U400 durante 1 minuto. Las muestras se colocaron en un horno calentado a 70 °C durante 1 hora y se devolvieron a temperatura ambiente. Las mismas muestras se colocaron en un congelador a -20 °C durante una hora y se devolvieron a temperatura ambiente.

Las muestras se muestran en las Figuras 2 y 3.

Se puede observar que en la Figura 2a, a -20 °C, la emulsión es turbia. Sin embargo, en la Figura 2b, la emulsión es transparente después de volver a la temperatura ambiente sin agitación.

- 40 De manera similar, en la Figura 3a, a 70 °C, la emulsión es turbia. Sin embargo, en la Figura 3b, la emulsión es transparente después de volver a temperatura ambiente sin agitación.

Se mezcló 1 parte en peso de la composición del Ejemplo 7 con 30 partes en peso de agua y 69 partes en peso de aceite combustible pesado a 70 °C y se emulsionó utilizando un ultrasonificador U400 durante 3.5 minutos. A continuación, se permitió que las muestras se enfriaran a temperatura ambiente y se transfirieron a un recipiente para almacenamiento a largo plazo. El recipiente se almacenó a temperatura ambiente a una altitud de 550 m. La temperatura ambiente varió desde 0 °C hasta 37 °C.

- 45 La temperatura ambiente varió desde 0 °C hasta 37 °C.

La emulsión resultante permaneció estable durante más de 9 meses. La Figura 4 muestra la emulsión del aceite combustible pesado y agua después de 9 meses.

Ejemplo 3

- 5 Se preparó una solución secuestrante utilizando la Composición 7. Se mezcló 1 parte en peso de esta composición con 4 partes en peso de butiloxitol.

Se realizaron pruebas en diésel de azufre de 500 ppm de Shell en un generador diésel. El generador diésel fue un generador 229-3 de 3 cilindros de MWM Motores Diesel Ltda.

Se probaron las emisiones para el combustible como medida de referencia y para el combustible que contenía 500 ppm de la solución secuestrante.

- 10 La solución secuestrante se mezcló ultrasónicamente con el combustible utilizando el ultrasonificador U400. El generador se operó a una velocidad constante de 1510 rpm. Se notó un aumento de 2 °C en la temperatura del bloque durante la prueba que incluía el secuestrante. Un resumen de los gases de escape se puede ver en la Tabla 4.

Tabla 4

	Temp. °C	% de O ₂	CO ppm	% de CO ₂ %	NO ppm	NOx ppm	NO ₂ ppm	SO ₂ ppm	m ³ /s	m/s
Shell 50	112.14	18.46	633.4	1.61	133.6	191.7	55.9	21.7	17.3	7.7
Shell 50 + 500 ppm del secuestrante	107.50	19.23	445.5	1.11	89	146.8	45.2	17.0	24.4	10.8

- 15 Los resultados muestran una marcada reducción en la cantidad de CO, NOx y SOx cuando se opera con el combustible que contenía el secuestrante.

- 20 También se realizó una prueba con los dos combustibles anteriores para medir la opacidad de los gases de escape. Esta medida está relacionada con la cantidad de partículas en los gases de escape. Las pruebas se realizaron utilizando un Opacímetro de Humo Texa Diesel. El Opacímetro proporciona una evaluación cualitativa y parcialmente cuantitativa de la cantidad de partículas en el gas de escape. La prueba de referencia dio un resultado de opacidad en el rango de 1.6 a 2.3 %. La prueba utilizando el combustible que contenía el secuestrante mostró una reducción del 100 % en la opacidad, es decir, mostró una opacidad del 0 %. Se puede ver que la adición del secuestrante reduce todas las emisiones, que incluyen las emisiones de partículas.

Ejemplo 4

- 25 La solución secuestrante del Ejemplo 3 se probó en diésel rojo en una cantidad de 500 ppm. Se hizo una comparación con diésel rojo sin la solución secuestrante.

Se probaron las emisiones de un tractor diésel y el generador diésel utilizado en el Ejemplo 3. Los resultados se muestran en las Tablas 5 y 6.

Tabla 5

Parámetro	Unidades	Diésel	Diésel + 500 ppm de Secuestrante
Materia en partículas totales	mg/m ³	45.3	41.5
Tasa de emisión de partículas totales	g/h	5.3	4.8
PM 10	mg/m ³	12.2	5.7
Tasa de emisión de PM 10	g/h	10	0.5
PM 2.5	mg/m ³	10.63	4.1
Tasa de emisión de PM 2.5	g/h	0.91	0.4
NO ₂	mg/m ³	655.1	697.1
Tasa de emisión de NO ₂	g/h	75.3	80.1
SO ₂	mg/m ³	26.1	26.1
Tasa de emisión de SO ₂	g/h	3.0	3.1
CO	mg/m ³	903.1	763.2
Tasa de emisión de CO	g/h	103.8	87.7
CO ₂	% de v/v	2.13	2.10
O ₂	% de v/v	17.95	17.98
Humedad	%	3.8	30
Temperatura del gas de chimenea	°C	113	113
Velocidad de gas de chimenea	m/s	19.1	19.1

Tabla 6

Parámetro	Unidades	Diésel	Diésel + 500 ppm de Secuestrante
Materia en partículas totales	mg/m ³	16.9	14.4
Tasa de emisión de partículas totales	g/h	4	3.5
PM 10	mg/m ³		
Tasa de emisión de PM 10	g/h		
PM 2.5	mg/m ³		
Tasa de emisión de PM 2.5	g/h		
NO ₂	mg/m ³	397.8	399.2
Tasa de emisión de NO ₂	g/h	100.8	101.2
SO ₂	mg/m ³	19.5	21.6
Tasa de emisión de SO ₂	g/h	4.9	5.5
CO	mg/m ³	80.9	86
Tasa de emisión de CO	g/h	20.5	21.8
CO ₂	% de v/v	2.37	2.3
O ₂	% de v/v	17.79	17.89
Humedad	%	6.9	3.9
Temperatura del gas de chimenea	°C	117	117
Velocidad de gas de chimenea	m/s	25.6	25.6

Se puede ver que en ambos casos, hay una reducción en el nivel total de material en partículas producido con la adición del aditivo.

Ejemplo 5

La composición 7 se mezcló con agua y aceite combustible pesado en las cantidades establecidas en la Tabla 7. La mezcla se emulsificó utilizando un ultrasonificador de mesa UIP1000 de Hielscher.

La Tabla 7 establece la potencia requerida para producir una emulsión estable.

Tabla 7

HFO (g)	Composición 7 (g)	Agua (g)	Potencia (Ws/g)
80	1	5	31.4
80	1	9	42.8
80	1	18	61.3
80	2	18	8.0

Se puede ver en la Tabla 7 que es posible producir una emulsión estable en todos los casos.

Sin embargo, cuando se produce una emulsión utilizando 2 % de la Composición 7 en combinación con 18% de agua, es posible producir una emulsión a niveles de potencia significativamente más bajos. Este bajo nivel de potencia es particularmente útil ya que el coste para producir la emulsión es relativamente bajo. Dado el ahorro de energía y la reducción de las emisiones identificadas anteriormente cuando se utilizan emulsiones de agua/aceite combustible pesado, se puede ver que la presente invención proporciona un método y una emulsión comercialmente beneficiosos.

Se espera que este proceso permita emulsionar niveles más altos de agua mientras requiere una cantidad baja de energía. El experto en la técnica es capaz de refinar las cantidades específicas de la composición y el agua.

En esta especificación, a menos que se indique expresamente lo contrario, la palabra 'o' se utiliza en el sentido de un operador que devuelve un valor verdadero cuando se cumple una o ambas condiciones establecidas, a diferencia del operador 'exclusivo o' que requiere que se cumpla una sola de las condiciones. La palabra 'que comprende' se utiliza en el sentido de 'que incluye' en lugar de significar 'que consiste en'.

REIVINDICACIONES

1. Un emulsionante que comprende:
 - a. 60-90 % en peso de al menos una dietanolamida de ácido graso C_8 a C_{18} ;
 - b. 2-10 % en peso de al menos un ácido graso C_{12} a C_{24} ; y
 - c. 5-20 % en peso de al menos un etoxilato de alcohol C_6 a C_{18} .
2. Una emulsión que comprende:
 - a. un combustible que comprende al menos uno de diésel, diésel bajo en azufre, biodiésel y aceite combustible pesado;
 - b. menos de o igual a 30 % en peso de agua
 - c. desde 0.5 hasta 15 % en peso del emulsionante de la reivindicación 1.
3. Una nanoemulsión que comprende:
 - a. un combustible que comprende al menos uno de diésel, diésel bajo en azufre y aceite combustible pesado, en el que el combustible no contiene biocomponentes;
 - b. menos de o igual a 20 % en peso de agua; y
 - c. el emulsionante como se reivindica en la reivindicación 1, en el que la relación de volumen de emulsionante y agua es desde 1.5:1 hasta 1:2.9.
4. El emulsionante de la reivindicación 1 que comprende adicionalmente al menos un éster de sorbitán.
5. Un emulsionante que comprende:
 - a. 50-75 % en peso de al menos una dietanolamida de ácido graso C_8 a C_{18} ;
 - b. 2-10 % en peso de al menos un ácido graso C_{12} a C_{24} ;
 - c. 5-20 % en peso de al menos un etoxilato de alcohol C_6 a C_{18} ; y
 - d. 10-40 % en peso de al menos un éster de sorbitán.
6. Una nanoemulsión que comprende:
 - a. un combustible que comprende al menos uno de diésel, diésel bajo en azufre, biodiésel y aceite combustible pesado, en el que el combustible comprende biocomponentes;
 - b. menos de o igual a 20 % en peso de agua
 - c. el emulsionante como se reivindica en la reivindicación 4 o reivindicación 5.
7. Una nanoemulsión de la reivindicación 6, en la que la relación de volumen de emulsionante y agua es desde 1.5:1 hasta 1:2.9.
8. Una solución secuestrante que comprende:
 - i. 10-40 % de emulsionante de una cualquiera de las reivindicaciones 1, 4 o 5;
 - ii. 60-90 % de éter de monoalquilo de alquilenglicol.
9. La solución secuestrante de la reivindicación 8 que comprende:
 - a. 10-25 % en peso de al menos una dietanolamida de ácido graso C_8 a C_{18} ;
 - b. 0.2-3 % en peso de al menos un ácido graso C_{12} a C_{24} ;
 - c. 1-4 % en peso de al menos un etoxilato de alcohol C_6 a C_{18} ; y
 - d. 60-90 % en peso de éter de monoalquilo de alquilenglicol.
10. Una formulación que comprende:
 - a. un combustible que comprende al menos uno de diésel, diésel bajo en azufre, biodiésel y aceite combustible pesado;

b. la solución secuestrante de la reivindicación 8 o reivindicación 9 en una cantidad de 0.03 a 0.2 % en volumen.

11. Un emulsionante como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1, 4, o 5 o la solución secuestrante como se reivindica en la reivindicación 8, o 9, en el que la etanolamida de ácido graso se deriva de una fuente natural.

5 12. Un emulsionante como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1, 4, 5, o 11 o la solución secuestrante como se reivindica en las reivindicaciones 8, 9 o 11, en el que el ácido graso es un ácido graso monoinsaturado y preferiblemente un ácido graso monoinsaturado C₁₄₋₂₀.

13. Un emulsionante como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1, 4, 5, 11 o 12 o la solución secuestrante como se reivindica en las reivindicaciones 8, 9, 11 o 12, en el que el etoxilato de alcohol tiene un HLB en el rango desde 9 hasta 12.

10 14. Un método para elaborar una nanoemulsión de acuerdo con la reivindicación 3, 6 o 7 o una formulación de acuerdo con la reivindicación 10, que comprende emulsificar una mezcla del combustible, agua y el emulsionante utilizando emulsificación ultrasónica.



Figura 1a



Figura 1b



Figura 2a

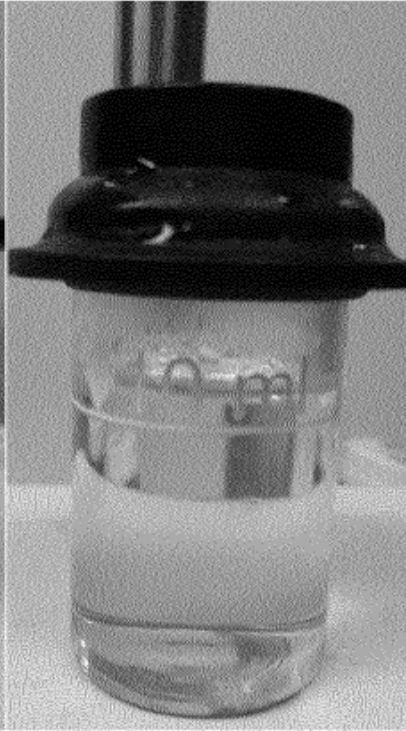


Figura 2b

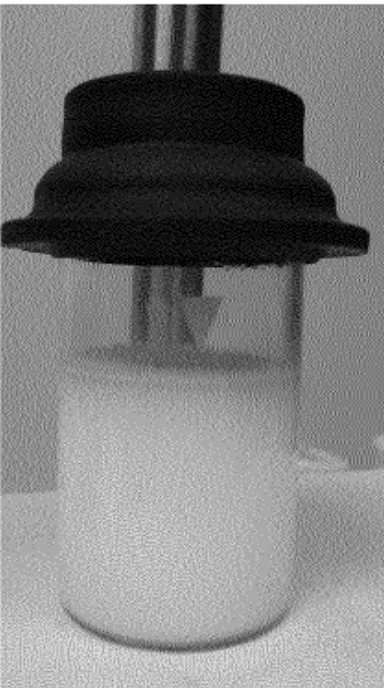


Figura 3a

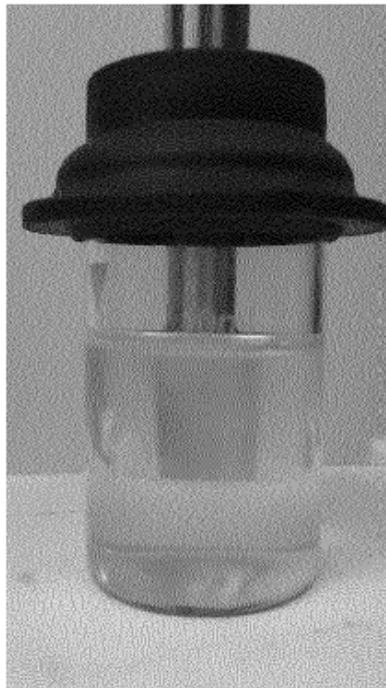


Figura 3b



Figura 4