



(11) **EP 1 989 407 B1**

(12) **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
31.03.2010 Bulletin 2010/13

(51) Int Cl.:
F01N 3/023 ^(2006.01) **C10M 125/04** ^(2006.01)
C10M 129/40 ^(2006.01) **B01J 13/00** ^(2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **07703988.1**

(86) Numéro de dépôt international:
PCT/EP2007/050493

(22) Date de dépôt: **18.01.2007**

(87) Numéro de publication internationale:
WO 2007/085561 (02.08.2007 Gazette 2007/31)

(54) **PROCEDE DE FONCTIONNEMENT D UN MOTEUR UTILISANT UNE COMPOSITION
LUBRIFIANTE COMPRENANT UNE DISPERSION COLLOÏDALE D ' UNE TERRE RARE POUR
CATALYSER LA COMBUSTION DES SUIES**

VERFAHREN ZUR VERBESSERUNG EINES MOTORS UNTER VERWENDUNG EINER
KOLLOIDALEN DISPERSION, WELCHE EINE SELTENE ERDE ENTHÄLT, IN EINER
SCHMIERMITTELZUSAMMENSETZUNG ZUM KATALYSIEREN DER VERBRENNUNG VON RUSS
METHOD OF IMPROVING AN ENGINE USING A LUBRICATING COMPOSITION COMPRISING A
COLLOIDAL DISPERSION OF A RARE EARTH TO CATALYSE THE COMBUSTION OF SOOT

(84) Etats contractants désignés:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IS IT LI LT LU LV MC NL PL PT RO SE SI
SK TR**

- **VERDIER, Stéphan**
92500 Rueil-Malmaison (FR)
- **PITOIS, Claire**
17272 Sunbyberg (SE)
- **BLANCHARD, Gilbert**
60330 Lagny-le-sec (FR)

(30) Priorité: **30.01.2006 FR 0600838**

(43) Date de publication de la demande:
12.11.2008 Bulletin 2008/46

(74) Mandataire: **Dubruc, Philippe**
Rhodia Services
Direction de la Propriété Industrielle
40 Rue de la Haie-Coq
93306 Aubervilliers Cedex (FR)

(73) Titulaire: **Rhodia Opérations**
93306 Aubervilliers (FR)

(72) Inventeurs:
• **HARLE, Virginie**
60300 Senlis (FR)

(56) Documents cités:
DE-A1- 3 926 817 DE-A1- 4 133 137
FR-A- 2 833 862 FR-A- 2 853 261
US-A- 4 946 609 US-A1- 2004 194 454

EP 1 989 407 B1

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la publication de la mention de la délivrance du brevet européen au Bulletin européen des brevets, toute personne peut faire opposition à ce brevet auprès de l'Office européen des brevets, conformément au règlement d'exécution. L'opposition n'est réputée formée qu'après le paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

[0001] La présente invention concerne un procédé de fonctionnement d'un moteur utilisant une composition lubrifiante comprenant une dispersion colloïdale d'une terre rare pour catalyser la combustion des suies.

[0002] On sait que lors de la combustion du gazole dans un moteur diesel, les produits carbonés ont tendance à former des suies, qui sont réputées nocives tant pour l'environnement que pour la santé. On recherche depuis longtemps des techniques qui permettent de réduire l'émission de ces suies ou particules carbonées. Le même problème se pose pour les moteurs essence fonctionnant en mélange pauvre (moteurs lean-burn) qui émettent eux aussi de telles particules.

[0003] Une solution satisfaisante et maintenant utilisée en grande série consiste à collecter les particules sur un filtre qui est régénéré régulièrement pour en éviter le colmatage. La régénération du filtre est d'autant plus facilitée que la température d'auto-inflammation des suies est faible ce qui peut être obtenu par introduction d'un catalyseur au cœur même des suies lors de la combustion. Cette technologie, connue sous le nom de « Fuel Borne Catalysis » ou FBC est également largement utilisée. Les suies ainsi additivées présentent une température d'auto-inflammation suffisamment basse pour être fréquemment atteinte pendant une marche normale du moteur ou lors de cycles de régénération spécifiques.

[0004] Ainsi FR 2 833 862 décrit une dispersion colloïdale de fer utilisable comme adjuvant de la combustion des suies pour un moteur diesel. Cette dispersion est mise en oeuvre dans le carburant.

[0005] DE 41 33 137 A1 décrit une huile lubrifiante qui contient un additif pour la combustion des suies pour un moteur diesel. La nature de cet additif n'est pas précisée.

[0006] Bien que la technologie FBC soit satisfaisante, il existe toutefois un besoin pour d'autres technologies alternatives de manière à pouvoir disposer de la plus large gamme possible de solutions et à pouvoir ainsi répondre au problème de réduction de l'émission des particules nocives quelles que soient les conditions dans lesquelles se pose ce problème.

[0007] L'objet de l'invention est donc de proposer une telle nouvelle technologie.

[0008] Dans ce but, l'invention concerne un procédé de fonctionnement d'un moteur susceptible de produire des gaz d'échappement contenant des particules et équipé d'un pot d'échappement muni d'un filtre à particules, dans lequel on piège les particules sur ledit filtre et on procède périodiquement à la combustion des particules piégées et qui est **caractérisé en ce qu'en** vue de catalyser la combustion desdites particules, on utilise comme composition lubrifiante du moteur une composition qui résulte du mélange :

- d'une huile lubrifiante;
- d'une dispersion colloïdale qui comprend des particules d'un composé d'au moins une terre rare et un agent amphiphile.

[0009] Le procédé de l'invention a pour avantage de supprimer la présence d'un réservoir spécifique pour le catalyseur de combustion des suies et d'un dispositif de dosage de celui-ci dans le carburant contrairement au procédé utilisant la technologie FBC.

[0010] D'autres caractéristiques, détails et avantages de l'invention apparaîtront encore plus complètement à la lecture de la description qui va suivre, ainsi que des divers exemples concrets mais non limitatifs destinés à l'illustrer.

[0011] Par terre rare on entend dans cette même description les éléments du groupe constitué par l'yttrium, le scandium et les éléments de la classification périodique de numéro atomique compris inclusivement entre 57 et 71.

[0012] La composition de l'invention provient d'un mélange de deux éléments essentiels : l'huile lubrifiante et la dispersion colloïdale.

[0013] Les huiles lubrifiantes sont bien connues de l'homme du métier. On peut rappeler que ces produits contiennent une huile de base à propriété lubrifiante. Cette huile de base peut être une huile minérale dérivée des pétroles, à base notamment de paraffines, d'aromatiques ou d'isoparaffines et de mélanges de ces composés. L'huile minérale peut être obtenue par distillation sous vide d'un pétrole brut, le distillat obtenu est ensuite hydrocraqué, hydrotraité et dans un second temps déparaffiné et/ou hydroisomérisé de façon à améliorer les propriétés comme la viscosité et celles d'écoulement de l'huile de base ainsi obtenue.

[0014] Ces huiles de base peuvent aussi être des huiles de synthèse à base de polyalphaoléfinés ou d'esters organiques.

[0015] L'indice de viscosité des huiles minérales peut être compris par exemple entre 90 et 100 (indice mesuré selon la norme ASTM D2270), celui des produits hydrotraités entre 120 et 130 et cet indice peut être supérieur à 140 pour les huiles de synthèse à base de polyalphaoléfinés et peut même atteindre 200 pour celles à base d'esters organiques.

[0016] D'une manière connue aussi, les huiles lubrifiantes contiennent en outre différents additifs que l'on peut classer en trois groupes : ceux destinés à améliorer la stabilité chimique de l'huile ou à inhiber les effets de produits de dégradation, ceux qui améliorent les propriétés rhéologiques et ceux qui protègent les surfaces métalliques et ont un effet anti-usure.

[0017] Dans le premier groupe on trouve les additifs antioxydants à base par exemple de phénols, d'arylamines substituées ou de composés soufrés ou aussi de dialkyl-dithiophosphates de zinc. On trouve aussi les additifs détergents du type sels d'acides organiques ou de phénols et de métaux divalents et les additifs dispersants du type tensioactifs organiques.

[0018] Les additifs du deuxième groupe sont ceux qui agissent sur le point d'écoulement des huiles et sont du type oligomères possédant des chaînes alkyles ou encore les produits dits anticongélants de type alkylnaphtalènes, des polyacrylates d'alcools à longues chaînes ou encore de type polystyrènes alkylés. On trouve aussi dans ce deuxième groupe les additifs améliorant l'indice de viscosité. Ces additifs sont à base de polymères hydrocarbonés (copolymères éthylène-propylène par exemple) ou de polymères à fonction ester (type polyméthacrylate). Enfin, dans ce deuxième

[0019] Le troisième groupe d'additifs comprend les produits à effet anti-usure. Il s'agit généralement de produits organiques contenant du soufre, du chlore ou du phosphore du type dérivés dithiophosphoriques ou dérivés phosphomolybdates.

[0020] Le second élément essentiel de la composition de l'invention est la dispersion colloïdale.

[0021] L'expression « dispersion colloïdale » désigne dans la présente description tout système constitué de fines particules solides de dimensions colloïdales à base d'un composé d'une terre rare, en suspension dans une phase liquide, lesdites particules pouvant, en outre, éventuellement contenir des quantités résiduelles d'ions liés ou adsorbés tels que par exemple des nitrates, des acétates, des citrates ou des ammoniums. Par dimensions colloïdales, on entend des dimensions comprises entre environ 1 nm et environ 500 nm. Les particules peuvent plus particulièrement présenter une taille moyenne d'au plus 250 nm environ, notamment d'au plus 100 nm, de préférence d'au plus 20 nm et encore plus préférentiellement d'au plus 15 nm. On notera que dans de telles dispersions, le composé de terre rare peut se trouver soit, de préférence, totalement sous la forme de colloïdes, soit sous la forme de colloïdes et partiellement sous la forme d'ions.

[0022] La granulométrie dont il est fait état ci-dessus et pour la suite de la description, sauf indication contraire, est déterminée par microscopie électronique à transmission (MET), de manière classique, sur un échantillon préalablement séché et déposé sur une membrane de carbone supportée sur une grille de cuivre.

[0023] La terre rare peut être choisie plus particulièrement parmi le cérium, le lanthane, l'yttrium, le néodyme, le gadolinium et le praséodyme. Le cérium peut être choisi tout particulièrement.

[0024] Selon une première variante de l'invention, la dispersion colloïdale est **caractérisée en ce qu'elle** comprend des particules d'un composé de cérium et d'une autre terre rare.

[0025] Selon une autre variante, la dispersion colloïdale de l'invention est **caractérisée en ce qu'elle** comprend des particules à base d'un composé de cérium, éventuellement d'une autre terre rare, et de fer.

[0026] Plus particulièrement, lorsque les particules de la dispersion de l'invention sont à base d'un composé de plusieurs éléments, c'est à dire cérium, autre terre rare et/ou fer, ces éléments sont en mélange au sein de chaque particule, ces éléments se présentant généralement sous forme d'oxydes mixtes et/ou d'oxydes mixtes hydratés (oxyhydroxydes).

[0027] Dans le cas d'une dispersion colloïdale de cérium, cet élément est de préférence principalement sous forme de cérium IV. Par exemple la teneur en cérium III par rapport au cérium IV (teneur exprimée par le rapport atomique Ce III/Ce total) est généralement d'au plus 40%. Elle peut varier en fonction des modes de réalisation des dispersions utilisées et être ainsi d'au plus 20%, plus particulièrement d'au plus 10%, et encore plus particulièrement d'au plus 1%.

[0028] Dans le cas de la première variante précitée, la terre rare autre que le cérium peut être plus particulièrement le lanthane ou le praséodyme. Bien entendu, la présente variante couvre le cas où la particule est un composé de cérium et de plusieurs autres terres rares en combinaison.

[0029] La proportion en terre rare autre que le cérium est de préférence d'au moins 10 %, plus particulièrement d'au moins 20 %, et encore plus particulièrement d'au plus 50 %, en mole par rapport au nombre de moles total de cérium et de terre rare exprimés en oxyde.

[0030] Dans le cas de la seconde variante, la proportion en cérium est de préférence d'au plus 50%, plus particulièrement d'au plus 20% et encore plus particulièrement d'au plus 10%, cette proportion étant exprimée en mole d'oxyde de cérium CeO_2 par rapport au nombre total de moles d'oxyde de cérium et d'oxyde de fer Fe_2O_3 .

[0031] Les deux variantes peuvent être combinées, c'est à dire que les particules peuvent être des composés de cérium, d'au moins une autre terre rare et de fer.

[0032] Comme indiqué plus haut, les particules de la dispersion colloïdale sont en suspension dans une phase liquide qui est ici une phase organique.

[0033] Cette phase organique peut être constituée par l'huile de base à propriété lubrifiante décrite plus haut ou elle peut être aussi un mélange de cette huile de base avec une autre phase organique, miscible avec cette huile. En effet et comme on le verra plus loin, la composition lubrifiante de l'invention peut être obtenue par mélange de l'huile lubrifiante avec une dispersion colloïdale préalablement préparée. Dans ce cas, cette dispersion comprend une phase organique qui peut être un hydrocarbure, plus particulièrement apolaire.

[0034] A titre d'exemple de phase organique, on peut citer les hydrocarbures aliphatiques comme l'hexane, l'heptane, l'octane, le nonane, les hydrocarbures cycloaliphatiques inertes tels que le cyclohexane, le cyclopentane, le cycloheptane, les hydrocarbures aromatiques tels que le benzène, le toluène, l'éthylbenzène, les xylènes, les naphthènes liquides. Conviennent également les coupes pétrolières du type Isopar ou Solvesso (marques déposées par la Société EXXON),

notamment Solvesso 100 qui contient essentiellement un mélange de méthyléthyl- et triméthyl-benzène, le Solvesso 150 qui renferme un mélange d'alcoylbenzènes en particulier de diméthylbenzène et de tétraméthylbenzène et l'Isopar qui contient essentiellement des hydrocarbures iso- et cyclo-paraffiniques en C-11 et C-12. On peut aussi citer, comme autres coupes pétrolières, celles de type Petrolink® de la société Petrolink ou de type Isane® de la société Total.

[0035] On peut mettre en oeuvre également pour la phase organique des hydrocarbures chlorés tels que le chloro-

ou le dichloro-benzène, le chlorotoluène. Les éthers ainsi que les cétones aliphatiques et cycloaliphatiques comme par exemple l'éther de diisopropyle, l'éther de dibutyle, la méthyléthylcétone, la méthylisobutylcétone, la diisobutylcétone, l'oxyde de mésityle, peuvent être envisagés.

[0036] Les esters peuvent être envisagés, mais ils présentent l'inconvénient de risquer d'être hydrolysés. On peut citer comme esters susceptibles d'être utilisés ceux issus de la réaction d'acides avec des alcools en C1 à C8 et notamment les palmitates d'alcools secondaires tel l'isopropanol. On peut mentionner l'acétate de butyle à titre d'exemple.

[0037] Bien entendu, la phase organique peut être à base d'un mélange de deux ou plusieurs hydrocarbures ou composés du type décrit ci-dessus.

[0038] Enfin, comme indiqué plus haut, le choix de la phase organique parmi les exemples qui viennent d'être donnés se fera en fonction de sa compatibilité ou miscibilité avec l'huile lubrifiante.

[0039] Par ailleurs, la dispersion colloïdale comprend un agent amphiphile.

[0040] Cet agent amphiphile est, au moins en partie, en interaction, soit par greffage, soit par liaison électrostatique, avec les particules du composé de terre rare et, éventuellement, du fer.

[0041] Cet agent peut être plus particulièrement un acide.

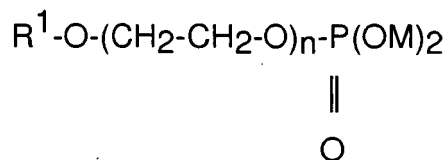
[0042] L'acide est plus particulièrement choisi parmi les acides organiques qui comportent au moins 6 atomes de carbone, encore plus particulièrement de 10 à 60 atomes de carbone, de préférence de 10 à 50 atomes de carbone et encore plus préférentiellement de 15 à 25 atomes de carbone.

[0043] Ces acides peuvent être linéaires ou ramifiés. Ils peuvent être des acides aryliques, aliphatiques ou arylaliphatiques, portant éventuellement d'autres fonctions à condition que ces fonctions soient stables dans les milieux où l'on désire utiliser les dispersions selon la présente invention. Ainsi, on peut mettre en oeuvre par exemple des acides carboxyliques aliphatiques, des acides sulfoniques aliphatiques, des acides phosphoniques aliphatiques, des acides alcoylarylsulfoniques et des acides alcoylarylphosphoniques possédant environ de 10 à environ de 40 atomes de carbone, qu'ils soient naturels ou synthétiques. Il est bien entendu possible d'utiliser les acides en mélange.

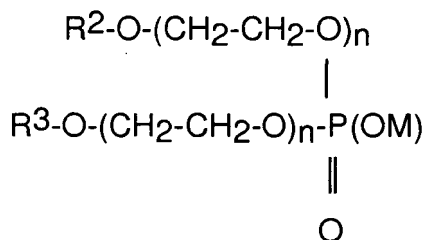
[0044] On peut aussi utiliser des acides carboxyliques dont la chaîne carbonée porte des fonctions cétoniques comme les acides pyruviques substitués en alpha de la fonction cétone. Cela peut être également des acides alpha-halogéno carboxyliques ou des acides alpha-hydroxycarboxyliques. La chaîne rattachée au groupe carboxylique peut porter des insaturations. La chaîne peut être interrompue par des fonctions éther ou ester à condition de ne pas trop altérer la lipophilicité de la chaîne porteuse du groupe carboxylique.

[0045] A titre d'exemple, on peut citer les acides gras de tallow, d'huile de soja, de suif, d'huile de lin, l'acide oléique, l'acide linoléique, l'acide stéarique et ses isomères, l'acide pélargonique, l'acide caprique, l'acide laurique, l'acide myristique, l'acide dodécylbenzènesulfonique, l'acide éthyl-2 hexanoïque, l'acide naphthénique, l'acide hexoïque, l'acide toluène sulfonique, l'acide toluène phosphonique, l'acide lauryl sulfonique, l'acide lauryl phosphonique, l'acide palmityl sulfonique, et l'acide palmityl phosphonique.

[0046] Comme agent amphiphile on peut également mentionner les alkyl éthers phosphates polyoxyéthylénés. On entend ici les organo-phosphates de formule :



ou encore les phosphates de dialcoyle polyoxyéthylénés de formule :



dans lesquelles :

■ $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$, identiques ou différents représentent un radical alkyl linéaire ou ramifié, notamment de 2 à 20 atomes de carbone; un radical phényle; un radical alkylaryl, plus particulièrement un radical alkylphényle, avec notamment une chaîne alkyle de 8 à 12 atomes de carbone; un radical arylalkyle, plus particulièrement un radical phénylaryl;

■ n le nombre d'oxyde d'éthylène pouvant aller de 0 à 12 par exemple;

■ M représente un atome d'hydrogène, de sodium ou de potassium.

[0047] Le radical R^1 peut être notamment un radical hexyle, octyle, décyle, dodécyle, oléyle, nonylphényle.

[0048] On peut citer comme exemple de ce type de composés amphiphiles ceux commercialisés sous les marques Lubrophos® et Rhodafac® vendu par Rhodia et notamment les produits ci-dessous :

- les poly-oxy-éthylène alkyl (C8-C10) éthers phosphates Rhodafac® RA 600
- le poly-oxyéthylène tridécyl éther phosphate Rhodafac® RS 710 ou RS 410
- le poly-oxy-éthylène oléocétyl éther phosphate Rhodafac® PA 35
- le poly-oxy-éthylène nonylphenyl éther phosphate Rhodafac® PA 17
- le poly-oxy-éthylène nonyl(ramifié) éther phosphate Rhodafac® RE 610.

[0049] La quantité de l'agent amphiphile présent dans la dispersion peut être défini par le rapport molaire r :

r = nombre de mole d'agent amphiphile/nombre de mole de composé E E désignant ici la ou les terres rares ou l'ensemble terre(s) rare(s) et fer.

[0050] Ce rapport molaire peut être compris 0,2 et 1, de préférence entre 0,4 et 0,8.

[0051] La dispersion utilisable dans le procédé de l'invention peut se présenter selon un mode de réalisation spécifique.

[0052] Selon ce mode de réalisation, la dispersion est telle qu'au moins 90 % des particules sont monocristallines. On entend par particules " monocristallines ", des particules qui, lorsque l'on examine la dispersion par MET (microscopie électronique à transmission haute résolution), apparaissent individualisées et constituées d'une seule cristallite.

[0053] On peut aussi utiliser la technique de cryo-MET pour déterminer l'état d'agrégation des particules élémentaires. Elle permet d'observer par microscopie électronique à transmission (MET) des échantillons maintenus congelés dans leur milieu naturel qui est soit de l'eau soit des diluants organiques tels que les solvants aromatiques ou aliphatiques comme par exemple le Solvesso et l'Isopar ou bien certains alcools tel que l'éthanol.

[0054] La congélation s'effectue sur des films minces d'environ 50 à 100 nm d'épaisseur soit dans l'éthane liquide pour les échantillons aqueux soit dans l'azote liquide pour les autres.

[0055] Par cryo-MET l'état de dispersion des particules est bien préservé et représentatif de celui présent dans le milieu réel.

[0056] Selon ce mode de réalisation, les particules présentent une granulométrie fine et resserrée. En effet, elles présentent un d_{50} compris entre 1 et 5 nm, de préférence entre 2 et 3 nm.

[0057] Généralement et à titre d'exemple seulement, la concentration de la dispersion en terre rare et, éventuellement en fer, est comprise entre 1 et 40 % en poids d'oxyde(s) de terre(s) rare(s) ou d'oxyde(s) de terre(s) rare(s) et de fer Fe_2O_3 par rapport au poids total de la dispersion.

[0058] Enfin, d'une manière générale et à titre d'exemple pour les dispersions colloïdales d'un composé d'une terre rare, éventuellement d'une terre rare et de fer et leur préparation, on pourra se référer à l'ensemble de la description de chacune des demandes de brevet EP 0671205, WO 01/10545 et WO 97/19022.

[0059] La composition lubrifiante utilisable dans le procédé de l'invention peut être préparée par mélange d'une huile lubrifiante avec une dispersion colloïdale d'un composé de terre rare, ou d'un composé de terre rare et de fer. Ce

mélange peut se faire dans des proportions qui ne sont pas critiques et qui peuvent varier dans une large gamme. A titre d'exemple, ces proportions peuvent être telles que la teneur en terre rare, éventuellement en terre rare et en fer, dans la composition lubrifiante, exprimée en élément métal, et provenant de la dispersion colloïdale soit d'au plus 15% en masse de l'ensemble de la composition, plus particulièrement d'au plus 10%, des proportions de quelques pour-cent seulement étant possibles.

[0060] On observe que la composition ainsi obtenue est stable, c'est-à-dire que l'on ne note pas de décantation de la dispersion et donc pas de dépôt des particules de cérium ou de fer au fond du réservoir contenant la composition lubrifiante. Par ailleurs cette stabilité est maintenue même lorsque la composition lubrifiante est exposée à une température élevée ce qui est le cas lors du fonctionnement du moteur pour lequel la composition est utilisée comme lubrifiant. En outre, on constate d'une manière inattendue que l'utilisation de cette composition dans le fonctionnement du moteur entraîne bien une catalyse de la combustion des suies.

[0061] Le procédé de l'invention s'applique à un moteur qui, lors de son fonctionnement, est susceptible de produire des particules nocives, comme des suies, et qui se retrouvent dans les gaz d'échappement. Il peut s'agir plus particulièrement d'un moteur diesel ou d'un moteur essence fonctionnant en mélange pauvre.

[0062] Ce procédé s'applique à un moteur qui, d'une manière connue, est équipé d'une ligne ou pot d'échappement dans lequel est intégré un filtre à particules. Classiquement, ce filtre comprend un filtre de type à paroi filtrante en céramique ou en carbure de silicium à travers lequel circulent les gaz d'échappement. Toutefois il peut également s'agir d'un ou plusieurs tamis en toile métallique ou encore d'un filtre de type mousse en céramique ou en matériau fibreux.

[0063] Le procédé de l'invention vise à catalyser la combustion des particules ou suies piégées sur le filtre à particules. Dans le cas de l'invention, le composé de la terre rare ou du fer et de la terre rare est utilisé comme catalyseur pour la combustion de ces suies et il est apporté par la composition lubrifiante et non pas par le carburant comme dans les procédés de l'art antérieur. La composition lubrifiante, préparée préalablement à son utilisation dans le moteur et comprenant donc la dispersion de la terre rare ou du fer et de la terre rare, est introduite dans le réservoir d'huile du moteur par exemple lors d'une vidange. La composition lubrifiante passe ainsi dans le circuit de lubrification du moteur. On constate que le composé de terre rare ou de terre rare et du fer même introduit par la composition lubrifiante se retrouve dans les suies et peut contribuer ainsi à catalyser leur combustion.

[0064] Bien entendu, il est possible, sans sortir du cadre de la présente invention, de mettre en oeuvre le procédé ci-dessus tout en utilisant pour le fonctionnement du moteur un carburant qui contient par ailleurs un catalyseur de combustion des suies. Ce catalyseur peut aussi être une dispersion colloïdale telle que décrite plus haut. Il est de même possible de mettre en oeuvre le procédé de l'invention dans un système dans lequel le pot d'échappement est équipé d'un filtre à particules catalysé. Ce type de filtre est bien connu, il s'agit d'un filtre dans lequel est incorporé, lors de sa fabrication, un catalyseur d'oxydation des particules ou des suies.

[0065] Des exemples vont maintenant être donnés.

EXEMPLE 1

[0066] Cet exemple concerne la préparation d'une composition lubrifiante utilisable dans un procédé selon l'invention.

[0067] Pour cette préparation, on utilise une dispersion colloïdale à base de cérium préparée selon un procédé du type de celui de l'exemple 4 de la demande de brevet EP 671205 mais avec une température de 160°C pour le traitement en autoclave. La phase organique de cette dispersion est l'Isopar et l'agent amphiphile est l'aide isostéarique. La teneur en nitrate cérique engagée est ajustée de façon à obtenir une dispersion colloïdale contenant 25% en poids de cérium métal. Les colloïdes présentent une taille moyenne de 5 nm.

[0068] On ajoute à cette dispersion une huile commerciale (Total Activa Diesel 10W40) de façon à obtenir une composition lubrifiante contenant 43% poids de cette huile commerciale et 57% poids de la dispersion colloïdale.

EXEMPLE 2.

[0069] Cet exemple concerne la préparation d'une seconde composition lubrifiante utilisable dans un procédé selon l'invention.

[0070] Pour cette préparation, on utilise une dispersion colloïdale à base de cérium et de fer dans une proportion molaire en métal de 50/50, préparée selon un procédé du type de l'exemple 3 de la demande de brevet WO 01/10545. La phase organique de cette dispersion est l'Isopar et l'agent amphiphile est l'acide isostéarique. La dispersion contient 10% en poids de métal (cérium et fer). Les colloïdes présentent une taille comprise entre 3 et 4 nm et sont parfaitement individualisés.

[0071] On ajoute à cette dispersion une huile commerciale (Total Activa Diesel 10W40) de façon à obtenir une composition lubrifiante contenant 28% poids de cette huile commerciale et 72% poids de la dispersion colloïdale.

EXEMPLE 3

[0072] Cet exemple concerne un test d'oxydation catalytique des suies réalisé en présence d'une composition lubrifiante utilisable dans un procédé selon l'invention. Les propriétés catalytiques d'oxydation des suies sont mesurées par analyse thermogravimétrique. On utilise une thermobalance Setaram équipée d'une nacelle en quartz dans laquelle on place un échantillon contenant environ 20 mg d'échantillon.

[0073] L'échantillon est constitué d'un mélange de 20% en poids de la composition lubrifiante de l'exemple 1 et 80% poids de noir de carbone. Le noir de carbone utilisé pour simuler les suies émises par un moteur diesel est du noir de carbone commercialisé par la société Cabot sous la référence Elftex 125. Le mélange composition lubrifiante et noir de carbone est homogénéisé grâce à un mélange à la spatule. La pâte ainsi obtenue est préalablement séchée à l'étuve ventilée à 60°C puis jusqu'à 120°C.

[0074] 20 mg de l'échantillon ainsi préparé et traité sont introduits dans la nacelle de la thermobalance puis on fait circuler un flux gazeux constitué d'un mélange air/eau dans des proportions volumiques respectives de 87 et 13%. Après un palier de 30 minutes à 150°C, on lance la montée en température jusqu'à 900°C avec une rampe de 10°C/min et on enregistre la perte de masse de l'échantillon en fonction de la température.

EXEMPLE 4

[0075] Cet exemple est réalisé selon le même protocole que l'exemple 3 mais avec la composition lubrifiante décrite dans l'exemple 2.

EXEMPLE 5 COMPARATIF

[0076] Cet exemple concerne un test d'oxydation des suies réalisé en présence d'une composition lubrifiante de l'art antérieur. L'essai est réalisé selon le même protocole mais en utilisant l'huile commerciale Total Activa Diesel 10W40 pure. L'échantillon ainsi évalué est donc composé d'un mélange de 20% poids de l'huile commerciale pure et 80% poids de noir de carbone.

[0077] Les résultats sont donnés dans le tableau 1: ils sont exprimés en température de demi-oxydation des suies (T50%(suies)) correspondant à la température requise pour obtenir la moitié de la perte de masse mesurée entre 200 et 900°C.

Tableau 1

Exemple	T50% (suies) en °C
3	510°C
4	515°C
5 comparatif	610°C
Suies seules	620°C

[0078] On constate que l'ajout d'huile commerciale pure n'a pas ou peu d'effet sur la température de demi conversion des suies alors que l'emploi d'une composition lubrifiante contenant une huile commerciale et une dispersion colloïdale contenant du cérium ou du cérium et du fer permet d'abaisser de façon très significative la température de combustion des suies.

EXEMPLE 6

[0079] Dans cet exemple on reprend la dispersion colloïdale de cérium et de fer de l'exemple 2 et on ajoute 10 grammes de cette dispersion à 10% masse de cérium et fer métal à 160 g d'une huile moteur (Elf Prestigrade 15W40) de façon à obtenir une composition lubrifiante contenant 94% masse de cette huile commerciale et 6 % masse de la dispersion colloïdale commerciale. La teneur en fer métal de cette composition lubrifiante est ainsi de 0,20% poids alors que celle en cérium métal est de 0,45% poids.

[0080] Cette composition lubrifiante est ensuite introduite dans un récipient partiellement bouché, lui-même placé dans une enceinte ventilée maintenue à 110°C. On mesure ensuite régulièrement par une technique de dosage chimique (ICP) la teneur en fer et en cérium de la composition dans la partie haute du récipient.

[0081] Le tableau 2 suivant donne les teneurs en fer et en cérium ainsi mesurées après différents temps de séjour dans l'enceinte à 110°C.

Tableau 2

Temps de chauffage à 110°C en jour	% pds cérium	% pds fer
0	0,45	0,20
1	0,45	0,20
3	0,45	0,20
6	0,45	0,20
10	0,45	0,20
13	0,45	0,20
17	0,45	0,20
28	0,45	0,20
38	0,45	0,20
55	0,45	0,20
79	0,45	0,20

[0082] On constate donc que la stabilité thermique de cette composition lubrifiante est très importante compte tenu que les teneurs en fer et en cérium n'évoluent pas pendant 79 jours de chauffage continu à 110°C. Cette durée de stabilité déterminée dans ces conditions peut être considérée comme suffisante pour assurer la stabilité de la composition lubrifiante entre deux vidanges du circuit huile moteur.

Revendications

1. Procédé de fonctionnement d'un moteur susceptible de produire des gaz d'échappement contenant des particules et équipé d'un pot d'échappement muni d'un filtre à particules, dans lequel on piège les particules sur ledit filtre et on procède périodiquement à la combustion des particules piégées et où, en vue de catalyser la combustion desdites particules, on utilise comme composition lubrifiante du moteur une composition qui résulte du mélange :

- d'une huile lubrifiante;
- d'une dispersion colloïdale;

caractérisé en ce que la dispersion colloïdale comprend des particules d'un composé de cérium et de fer et un agent amphiphile, au moins 90 % de ces particules étant monocristallines et présentant un d_{50} compris entre 1 et 5 nm.

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la dispersion colloïdale comprend en outre des particules d'un composé d'une terre rare choisie parmi le lanthane, l'yttrium, le néodyme, le gadolinium, le praséodyme.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** l'agent amphiphile est un acide.

4. Procédé selon la revendication 3, **caractérisé en ce que** l'acide précité est un acide carboxylique comportant de 10 à 60 atomes de carbone, plus particulièrement de 15 à 25 atomes de carbone.

5. Procédé selon l'une des revendications 3 ou 4, **caractérisé en ce que** l'acide est choisi parmi les acides gras de tallol, d'huile de soja, de suif, d'huile de lin, l'acide oléique, l'acide linoléique, l'acide stéarique et ses isomères, l'acide pélargonique, l'acide caprique, l'acide laurique, l'acide myristique, l'acide dodécylbenzènesulfonique, l'acide éthyl-2 hexanoïque, l'acide naphthénique, l'acide hexoïque, l'acide toluène sulfonique, l'acide toluène phosphonique, l'acide lauryl sulfonique, l'acide lauryl phosphonique, l'acide palmityl sulfonique, et l'acide palmityl phosphonique.

6. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** les particules de la dispersion colloïdale présentent un d_{50} compris entre 2 et 3 nm.

7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la teneur en cérium et en fer, éventuellement en terre rare précitée, exprimée en élément métal, provenant de la dispersion colloïdale dans la composition lubrifiante soit d'au plus 15% en masse de l'ensemble de la composition.
8. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'on** utilise une composition lubrifiante qui comprend l'huile lubrifiante et la dispersion colloïdale et qui a été préparée préalablement à son utilisation dans le moteur.
9. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le moteur est un moteur diesel ou un moteur essence fonctionnant en mélange pauvre.
10. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'il** est mis en oeuvre avec un moteur fonctionnant avec un carburant qui contient un catalyseur de combustion des particules ou avec un moteur équipé d'un pot d'échappement qui comprend un filtre à particules catalysé

Claims

1. Method of operating an engine capable of producing exhaust gases that contain particulates and equipped with a muffler provided with a particulate filter, in which the particulates are trapped on said filter and the combustion of the trapped particulates is carried out periodically, and in which, with a view to catalyzing the combustion of said particulates, use is made, as a lubricating composition for the engine, of a composition which results from the mixture of:
 - a lubricating oil; and
 - a colloidal dispersion;**characterized in that** the colloidal dispersion comprises particles of a compound of cerium and iron and an amphiphilic agent, at least 90% of these particles being single-crystal particles and having a D_{50} value between 1 and 5 nm.
2. Method according to Claim 1, **characterized in that** the colloidal dispersion further comprises particles of a compound of a rare earth chosen from lanthanum, yttrium, neodymium, gadolinium or praseodymium.
3. Method according to Claim 1 or 2, **characterized in that** the amphiphilic agent is an acid.
4. Method according to Claim 3, **characterized in that** the aforementioned acid is a carboxylic acid comprising from 10 to 60 carbon atoms, more particularly from 15 to 25 carbon atoms.
5. Method according to either of Claims 3 and 4, **characterized in that** the acid is chosen from the fatty acids of tall oil, of soybean oil, of tallow or of linseed oil, oleic acid, linoleic acid, stearic acid and isomers thereof, pelargonic acid, capric acid, lauric acid, myristic acid, dodecylbenzenesulfonic acid, 2-ethylhexanoic acid, naphthenic acid, hexoic acid, toluenesulfonic acid, toluenephosphonic acid, laurylsulfonic acid, laurylphosphonic acid, palmitylsulfonic acid and palmitylphosphonic acid.
6. Method according to one of the preceding claims, **characterized in that** the particles of the colloidal dispersion have a D_{50} value between 2 and 3 nm.
7. Method according to one of the preceding claims, **characterized in that** the content of cerium and of iron, optionally of the aforementioned rare earth, expressed as metal element, originating from the colloidal dispersion in the lubricating composition is at most 15% by weight of the total composition.
8. Method according to one of the preceding claims, **characterized in that** a lubricating composition is used that comprises the lubricating oil and the colloidal dispersion and which has been prepared prior to its use in the engine.
9. Method according to one of the preceding claims, **characterized in that** the engine is a diesel engine or a petrol engine operating in lean burn mode.

10. Method according to one of the preceding claims, **characterized in that** it is carried out with an engine operating with a fuel which contains a catalyst for combustion of the particulates or with an engine equipped with a muffler which comprises a catalyzed particulate filter.

5

Patentansprüche

1. Verfahren zum Betreiben eines Motors, der in der Lage ist, Partikel enthaltende Abgase zu erzeugen, und mit einem Auspufftopf mit einem Partikelfilter ausgestattet ist, bei dem man die Partikel auf dem Partikelfilter abfängt und die Verbrennung der abgefangenen Partikel periodisch durchführt und bei dem man zur Katalyse der Verbrennung der Partikel als Schmiermittelzusammensetzung für den Motor eine Zusammensetzung verwendet, die sich aus dem Mischen:
- 10
- eines Schmieröls und
 - einer kolloidalen Dispersion
- 15
- ergibt;
- dadurch gekennzeichnet, daß** die kolloidale Dispersion Partikel einer Verbindung von Cer und Eisen und ein amphiphiles Mittel enthält, wobei mindestens 90% dieser Partikel einkristallin sind und einen d_{50} -Wert zwischen 1 und 5 nm aufweisen.
- 20
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** die kolloidale Dispersion außerdem Partikel einer Verbindung eines unter Lanthan, Yttrium, Neodym, Gadolinium und Praseodym ausgewählten Seltenerdmetalls enthält.
- 25
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** es sich bei dem amphiphilen Mittel um eine Säure handelt.
- 30
4. Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** es sich bei der obigen Säure um eine Carbonsäure mit 10 bis 60 Kohlenstoffatomen und insbesondere 15 bis 25 Kohlenstoffatomen handelt.
- 35
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 oder 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** man die Säure unter Fettsäuren von Tallöl, Sojabohnenöl, Talgöl und Leinsamenöl, Ölsäure, Linolsäure, Stearinsäure und ihren Isomeren, Pelargonsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Dodecylbenzolsulfonsäure, 2-Ethylhexansäure, Naphthensäure, Hexansäure, Toluolsulfonsäure, Toluolphosphonsäure, Laurylsulfonsäure, Laurylphosphonsäure, Palmitylsulfonsäure und Palmitylphosphonsäure auswählt.
- 40
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Partikel der kolloidalen Dispersion einen d_{50} -Wert zwischen 2 und 3 nm aufweisen.
- 45
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** der von der kolloidalen Dispersion herrührende Gehalt an Eisen und Cer und gegebenenfalls obigem Seltenerdmetall, ausgedrückt als Metallelement, in der Schmiermittelzusammensetzung höchstens 15 Gew.-% der gesamten Zusammensetzung beträgt.
- 50
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** man eine Schmiermittelzusammensetzung verwendet, die das Schmieröl und die kolloidale Dispersion enthält und vor ihrer Verwendung im Motor hergestellt worden ist.
- 55
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** es sich bei dem Motor um einen Dieselmotor oder einen Mager-Benzinmotor handelt.
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** es mit einem Motor durchgeführt wird, der mit einem Kraftstoff, der einen Partikelverbrennungskatalysator enthält, arbeitet, oder mit einem Motor, der mit einem Auspufftopf mit einem katalytischen Partikelfilter ausgestattet ist, durchgeführt wird.

RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.

Documents brevets cités dans la description

- FR 2833862 [0004]
- DE 4133137 A1 [0005]
- EP 0671205 A [0058]
- WO 0110545 A [0058] [0070]
- WO 9719022 A [0058]
- EP 671205 A [0067]