



(11)

**EP 2 655 574 B1**

(12)

**FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

(45) Date de publication et mention  
de la délivrance du brevet:  
**24.07.2019 Bulletin 2019/30**

(51) Int Cl.:  
**C10L 1/10 (2006.01) C10L 10/02 (2006.01)**

(21) Numéro de dépôt: **11799171.1**

(86) Numéro de dépôt international:  
**PCT/EP2011/073279**

(22) Date de dépôt: **19.12.2011**

(87) Numéro de publication internationale:  
**WO 2012/084851 (28.06.2012 Gazette 2012/26)**

(54) **UTILISATION DE DISPERSIONS DE PARTICULES DE FER COMME ADDITIF DE CARBURANT**  
**VERWENDUNG VON EISENPARTIKELDISPERSIONEN ALS BRENNSTOFFZUSATZ**  
**USE OF DISPERSIONS OF IRON PARTICLES AS FUEL ADDITIVE**

(84) Etats contractants désignés:  
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB**  
**GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO**  
**PL PT RO RS SE SI SK SM TR**

- **LALLEMAND, Michael**  
**F-93200 Saint Denis (FR)**
- **HARLE, Virginie**  
**F-60300 Senlis (FR)**

(30) Priorité: **22.12.2010 FR 1061061**

(56) Documents cités:  
**FR-A1- 2 797 199 FR-A1- 2 913 431**  
**US-A- 2010 101 139**

(43) Date de publication de la demande:  
**30.10.2013 Bulletin 2013/44**

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

- **REICHERT D ET AL: "Study of the reaction of NO<sub>x</sub> and soot on Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in excess of O<sub>2</sub>", APPLIED CATALYSIS B: ENVIRONMENTAL, ELSEVIER, vol. 80, no. 3-4, 8 mai 2008 (2008-05-08), pages 248-259, XP022635130, ISSN: 0926-3373, DOI: DOI:10.1016/J.APCATB.2007.11.024 [extrait le 2008-01-14]**

(72) Inventeurs:  
• **D'ALENCON, Lauriane**  
**F-75014 Paris (FR)**

**EP 2 655 574 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 l'utilisation de dispersions organiques (organosols) comme additif de carburant pour moteurs à combustion interne.

**[0002]** Lors de la combustion de carburant, et notamment de gazole dans un moteur diesel, les produits carbonés ont tendance à former des particules carbonées, qu'on désignera dans la suite de la description sous l'expression de "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.

**[0003]** Une solution satisfaisante consiste à introduire dans la ligne d'échappement un filtre à particules (ou FAP dans la suite du texte) qui va bloquer les suies dans ses canaux pour laisser échapper un gaz exempt de suies. Lorsqu'une certaine quantité de suies accumulées dans le FAP est atteinte, les suies sont brûlées pour libérer les canaux du FAP. Cette étape de régénération du FAP se fait habituellement à des températures supérieures à la température du gaz pendant une marche normale du moteur, les suies brûlant usuellement sous air à des températures supérieures à 650°C.

**[0004]** Afin d'aider à la régénération du FAP, on emploie généralement un catalyseur qui a pour but de faciliter l'oxydation des suies directement ou indirectement. On entend par faciliter l'oxydation des suies le fait de permettre leur oxydation à plus basse température de façon à ce que cette température soit plus fréquemment atteinte pendant une marche normale du moteur. Une partie des suies peut ainsi être brûlée en continu pendant le fonctionnement du moteur.

**[0005]** Le catalyseur permet aussi d'abaisser la température requise pour régénérer le FAP afin que la température de régénération soit inférieure à la température de combustion des suies sans la présence du dit catalyseur. Le catalyseur permet également d'accélérer la vitesse d'oxydation des suies ce qui permet de réduire la durée nécessaire à la régénération du FAP.

**[0006]** L'utilisation d'un additif d'aide à la régénération du FAP, vectorisé par le carburant alimentant le moteur ou encore Fuel Borne Catalyst (FBC), s'est avéré répondre à de nombreux critères puisqu'il permet de régénérer le FAP plus rapidement et à plus basse température que la technologie concurrente appelée Catalysed Soot Filter (CSF, le catalyseur étant immobilisé dans le FAP), ce qui contribue à réduire la consommation en carburant pour la régénération du FAP (et ainsi réduire les émissions de CO<sub>2</sub>).

**[0007]** Parmi les additifs d'aide à la régénération du FAP, les dispersions de terres rares, notamment à base de cérium, sont connues pour être efficaces pour la régénération du FAP et contribuent à la réduction de la température d'oxydation.

**[0008]** Des dispersions de composés de fer utilisées comme additif des carburants peuvent contribuer à la réduction de cette température d'auto-inflammation des suies.

**[0009]** La demande de brevet FR 2 913 431 décrit un procédé de fonctionnement d'un moteur diesel en vue de faciliter la régénération d'un filtre à particules sur la ligne d'échappement.

**[0010]** La demande de brevet US 2010/101139 A1 décrit un procédé de préparation d'une dispersion d'oxyde de fer.

**[0011]** La présence d'un FBC dans le carburant peut parfois conduire à réduire la résistance du carburant à l'oxydation, notamment lorsqu'il contient des biocarburants.

**[0012]** On cherche ainsi à obtenir des dispersions présentant une bonne dispersibilité, une stabilité élevée dans le temps et en outre une compatibilité améliorée dans le milieu dans lequel elles sont introduites, notamment une résistance améliorée à l'oxydation, particulièrement en présence de biocarburants.

**[0013]** On cherche de préférence à obtenir des dispersions présentant une activité catalytique suffisante à une concentration relativement peu élevée.

**[0014]** Un des buts de la présente invention est de permettre la régénération de FAP au moyen d'un additif de carburant.

**[0015]** Dans ce but, l'invention propose l'utilisation de dispersions colloïdales comprenant des particules, pour la plupart non agrégées entre elles, et présentant une bonne monodispersité, en tant qu'additif de carburant.

**[0016]** Plus précisément, l'invention concerne l'utilisation telle que décrite à la revendication 1.

**[0017]** Il est également décrit un procédé de préparation d'un carburant additivé, comprenant une étape de mise en contact et de mélange d'un carburant et d'une dispersion telle qu'utilisée dans l'invention, ce par quoi on obtient le carburant additivé.

**[0018]** Les objets solides dispersés dans les dispersions sont des particules solides individualisées ou des agrégats de telles particules. Lesdites particules peuvent, en outre, éventuellement contenir des quantités résiduelles d'ions liés ou adsorbés tels que par exemple des ions sodium ou des ions ammonium.

**[0019]** La dispersion présente l'avantage d'être très stable. Les particules de la dispersion ne sédimentent pas, et les dispersions ne décantent pas, même après plusieurs mois. En outre, elle peut présenter une bonne compatibilité avec les carburants de type gazole, notamment à base de biocarburants.

**[0020]** Selon une variante préférée, elle peut présenter en outre une activité catalytique élevée.

**[0021]** La dispersion est une dispersion en phase organique.

**[0022]** Cette phase organique est choisie notamment en fonction de l'utilisation de la dispersion.

**[0023]** Selon un premier mode de réalisation, la phase organique comprend un solvant apolaire, de préférence choisi parmi les hydrocarbures apolaires ou leurs mélanges.

**[0024]** Par « solvant apolaire », on entend un solvant possédant une très faible affinité pour l'eau, et une miscibilité dans l'eau relativement faible. De manière générale, un solvant apolaire est un solvant dont le moment dipolaire résultant est nul. Il peut donc s'agir d'une molécule ne comportant aucun groupement polaire (comme par exemple le cyclohexane) ou d'une molécule comportant des groupements polaires mais dont la géométrie fait que le moment dipolaire s'annule (comme par exemple le tétrachlorure de carbone).

**[0025]** A cet effet, le plus souvent, la phase organique est constituée d'au moins 80%, de préférence au moins 90%, de préférence au moins 95% en masse d'un solvant apolaire ou d'un mélange de solvants apolaires, par rapport à la masse totale de la phase organique.

**[0026]** Selon ce mode, la phase organique comprend généralement au moins 70%, de préférence au moins 80%, préférentiellement au moins 90%, avantageusement au moins 95% en masse d'un hydrocarbure apolaire ou d'un mélange d'hydrocarbures apolaires.

**[0027]** La phase organique est typiquement constituée uniquement d'un hydrocarbure apolaire ou d'un mélange d'hydrocarbures apolaires.

**[0028]** A titre d'exemple de solvant apolaire, on peut citer les hydrocarbures aliphatiques comme l'hexane, l'heptane, l'octane, le nonane, les hydrocarbures cycloaliphatiques tels que le cyclohexane, le cyclopentane, le cycloheptane. Conviennent également les coupes pétrolières du type Isopar, contenant essentiellement des hydrocarbures isoparafiniques et paraffiniques en C-11 et C-12.

**[0029]** On peut mettre en oeuvre également à titre de solvant apolaire des hydrocarbures chlorés apolaires.

**[0030]** Selon un deuxième mode de réalisation, la phase organique comprend un solvant polaire, de préférence choisi parmi les hydrocarbures polaires ou leurs mélanges.

**[0031]** Par « solvant polaire », on entend notamment un solvant possédant un moment dipolaire résultant non nul. Il peut donc s'agir d'une molécule comportant un ou plusieurs groupements polaires.

**[0032]** Selon ce mode, la phase organique comprend généralement au moins 70%, de préférence au moins 80%, préférentiellement au moins 90%, avantageusement au moins 95% en masse d'un hydrocarbure polaire ou d'un mélange d'hydrocarbures polaires.

**[0033]** La phase organique est typiquement constituée uniquement d'un hydrocarbure polaire ou d'un mélange d'hydrocarbures polaires.

**[0034]** Par « solvant polaire », on désigne plus généralement des solvants qui ont une bonne affinité pour l'eau, et une bonne miscibilité dans l'eau.

**[0035]** A titre d'exemple de solvant polaire, on peut citer les hydrocarbures aromatiques tels que le benzène, le toluène, l'éthylbenzène, les xylènes, les naphthènes liquides. Conviennent également les coupes pétrolières du type Solvesso (marque déposée par la Société EXXON), notamment le Solvesso 100 qui contient essentiellement un mélange de méthyléthyl- et triméthyl-benzène, et le Solvesso 150 qui renferme un mélange d'alkylbenzènes en particulier de diméthylbenzène et de tétraméthylbenzène.

**[0036]** On peut mettre en oeuvre également pour la phase organique des hydrocarbures chlorés polaires 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 méthylisobutylcétone, la diisobutylcétone, l'oxyde de mésityle, peuvent être envisagés.

**[0037]** On peut également envisager des solvants polaires à base d'alcool comme le 2-éthylhexanol.

**[0038]** Selon une variante, la phase organique comprend un mélange d'un solvant apolaire et d'un solvant polaire tels que décrits ci-dessus.

**[0039]** La dispersion comporte au moins un agent amphiphile.

**[0040]** Cet agent amphiphile a pour effet de stabiliser la dispersion de particules. Il sert également d'agent de transfert de phase lors de la préparation des dispersions (entre la phase aqueuse et la phase organique). L'agent amphiphile est un acide carboxylique qui comporte de 10 à 50 atomes de carbone, de préférence de 10 à 25 atomes de carbone.

**[0041]** Cet acide peut être linéaire ou ramifié. Il peut être choisi parmi les 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.

**[0042]** Ainsi, on peut mettre en oeuvre par exemple des acides carboxyliques aliphatiques, qu'ils soient naturels ou synthétiques. Il est bien entendu possible d'utiliser des acides en mélange.

**[0043]** A titre d'exemple, on peut citer 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.

**[0044]** A titre d'agent amphiphile préféré, on peut citer l'acide stéarique et ses isomères comme par exemple un mélange d'acides ou des produits qui contiennent des distributions en longueur de chaîne comme la Prisorine 3501 de Croda.

**[0045]** Cet agent amphiphile peut également être composé d'un ou plusieurs polyacides comme les acides succiniques substitués par des groupements polybutényle. Ces polyacides peuvent être utilisés seuls ou en combinaison avec un ou

plusieurs acides monocarboxyliques aliphatiques contenant entre 10 et 20 atomes de carbone en moyenne.

**[0046]** A titre d'exemple, on peut citer le mélange acide oléique avec un ou plusieurs acides succiniques substitués par des groupements polybutényle, dans lesquels les groupements polybutényle ont un poids moléculaire moyen (mesuré par chromatographie en phase gazeuse) compris de 500 et 1300 et plus particulièrement entre 700 et 1000 g.mol<sup>-1</sup>.

**[0047]** Selon une caractéristique de l'invention, les particules de la dispersion sont constituées d'un composé du fer sous forme cristallisée.

**[0048]** Cette forme cristallisée, qui peut être obtenue par la mise en oeuvre des étapes du procédé qui sera décrit plus loin, peut notamment être observée par la technique de diffraction des rayons X (DRX) qui fait mettre en évidence des pics caractéristiques d'au moins une structure cristallisée définie du fer.

**[0049]** Les objets solides de la dispersion sont sous forme de particules, ou d'agrégats de particules, d'un composé du fer dont la composition correspond essentiellement à un oxyde de fer sous forme cristallisée.

**[0050]** Les formes cristallisées de l'oxyde de fer constituant les particules sont les oxydes de Fe(III) de type maghémite ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) et/ou des oxydes de Fe(II) et Fe(III) de type magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ).

**[0051]** Le procédé précité permet généralement d'obtenir des particules à base d'oxyde de Fe(III) de type maghémite et/ou d'oxyde de Fe(II) et Fe(III) de type magnétite, la magnétite pouvant ensuite s'oxyder en oxyde de Fe(III) de type maghémite par exemple au contact de l'oxygène.

**[0052]** Selon une autre caractéristique de l'invention, la taille moyenne  $\overline{D}_{\text{DRX}}$  mesurée par DRX des particules de la dispersion est inférieure ou égale à 7 nm, de préférence inférieure ou égale à 6 nm, préférentiellement inférieure ou égale à 5 nm.

**[0053]** Généralement cette taille est d'au moins 4 nm.

**[0054]** Le caractère cristallisé des particules peut être notamment mis en évidence par analyse de DRX. Le diagramme de DRX permet de définir deux caractéristiques de ces particules :

- la nature de la phase cristalline : la position des pics de diffraction mesurés ainsi que leur intensité relative sont caractéristiques de la phase magnétite ou maghémite, la phase cristalline correspondant alors à la fiche ICDD 01-088-0315 ; et
- la taille moyenne  $\overline{D}_{\text{DRX}}$  de cristallites (ou domaines cristallisés) : cette taille est calculée à partir de la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction du plan cristallographique (440) de la maghémite/magnétite :

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

avec :

$\lambda$  : longueur d'onde = 1,54 Å,

k : facteur de forme égal à 0,89,

H : largeur totale à mi-hauteur de la raie considérée, exprimée en degrés,

s : largeur instrumentale à l'angle  $\theta$  déterminée par analyse de LaB<sub>6</sub> = 0,072°,

$\theta$  angle de diffraction (en radian) du pic de diffraction (440) de la magnétite et/ou maghémite = 0,547 rad.

**[0055]** L'analyse DRX peut être par exemple réalisée sur un appareil commercial de type X'Pert PRO MPD PANalytical composé notamment d'un goniomètre  $\theta$ - $\theta$ , permettant la caractérisation d'échantillons liquides. L'échantillon reste horizontal pendant l'acquisition et ce sont la source et le détecteur qui se déplacent.

**[0056]** Cette installation est pilotée par le logiciel X'Pert Datacollector fourni par le constructeur et l'exploitation des diagrammes de diffraction obtenus peut être réalisée à l'aide du logiciel X'Pert HighScore Plus version 2.0 ou supérieure (fournisseur PANalytical).

**[0057]** Selon une autre caractéristique de l'invention, l'essentiel des particules, à savoir au moins 80% en nombre, présentent une taille  $D_{\text{MET}}$  inférieure ou égale à 7 nm, plus particulièrement inférieure ou égale à 6 nm.

**[0058]** Typiquement, au moins 90% et plus particulièrement au moins 95% des particules présentent une taille  $D_{\text{MET}}$  inférieure ou égale aux valeurs précitées.

**[0059]** Cette taille  $D_{\text{MET}}$  peut être mise en évidence par analyse de la dispersion par microscopie électronique à transmission (MET), utilisée dans un mode imagerie permettant de visualiser à fort grossissement les particules et d'en mesurer leur taille.

**[0060]** De façon préférée et pour une meilleure précision de la mesure de la taille des particules, on peut procéder selon le protocole suivant.

**[0061]** La dispersion est préalablement diluée par son solvant de façon à atteindre une teneur massique en fer d'environ

0,035%. La dispersion ainsi diluée est alors disposée sur une grille d'observation (comme une membrane polymère carbonée supportée sur une grille de cuivre), et le solvant est évaporé.

**[0062]** On peut utiliser par exemple un microscope électronique à transmission donnant accès à des grossissements allant jusqu'à 800 000, la tension d'accélération étant choisie de préférence égale à 120 kV.

**[0063]** Le principe de la méthode consiste à examiner sous microscope différentes régions (environ 10) et à mesurer les dimensions de 250 particules, en considérant ces particules comme des particules sphériques. Une particule est jugée comme identifiable lorsqu'au moins la moitié de son périmètre peut être défini. La taille  $D_{MET}$  correspond alors au diamètre du cercle reproduisant correctement la circonférence de la particule. L'identification des particules exploitables peut se faire à l'aide d'un logiciel tel que : ImageJ, Adobe Photoshop ou Analysis.

**[0064]** On en déduit une répartition granulométrique cumulée des particules que l'on regroupe en 40 classes granulométriques allant de 0 à 20 nm, la largeur de chaque classe étant de 0,5 nm. Le nombre de particules dans chaque classe ou pour chaque  $D_{MET}$  est la donnée de base pour représenter la répartition granulométrique différentielle en nombre.

**[0065]** Par ailleurs, les particules de la dispersion présentent une granulométrie fine telle qu'observée par MET.

**[0066]** Elles possèdent un diamètre médian  $\Phi_{50}$  compris de préférence entre 2 nm et 6 nm, plus particulièrement entre 3 nm et 5 nm.

**[0067]** Le diamètre médian en nombre  $\Phi_{50}$  est le diamètre tel que 50% des particules comptées sur les clichés de MET ont un diamètre plus petit que cette valeur, et 50% des particules comptées ont un diamètre plus grand que cette valeur.

**[0068]** Les particules présentent généralement un indice de polydispersité  $P_n$  compris de 0,1 à 0,5.

**[0069]** Cet indice de polydispersité  $P_n$  est calculé à partir de la répartition granulométrique en nombre déterminée par MET selon la formule suivante :

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

$\Phi_{16}$  étant le diamètre pour lequel 16% des particules ont un diamètre inférieur à cette valeur, et le  $\Phi_{84}$  étant le diamètre pour lequel 84% des particules ont un diamètre inférieur à cette valeur.

**[0070]** Cette mesure reflète que les particules présentent une bonne monodispersité.

**[0071]** L'état de dispersion des objets solides peut être caractérisé par la diffusion dynamique de la lumière (DDL), encore appelée diffusion quasi-élastique de lumière (DQEL), ou encore de spectroscopie de corrélation de photons. Cette technique permet de mesurer un diamètre hydrodynamique  $D_h$  des objets solides dont la valeur est très fortement affectée par la présence d'agrégats de particules.

**[0072]** De préférence, les objets solides présentent un diamètre hydrodynamique  $D_h$  inférieur ou égal à 30 nm, de préférence inférieur ou égal à 20 nm, préférentiellement inférieur ou égal à 16 nm, mesuré par diffusion dynamique de la lumière (DDL).

**[0073]** Le diamètre hydrodynamique  $D_h$  des objets solides d'une dispersion peut être mesuré sur la dispersion, après dilution de celle-ci par son solvant de façon à atteindre une concentration en fer comprise de 1 à 4 g.L<sup>-1</sup>.

**[0074]** On peut utiliser un appareil de diffusion de lumière de type ALV CGS 3 (Malvern) muni d'un corrélateur ALV série 5000 et du logiciel ALV Correlator V3.0 ou supérieure. Cet appareil utilise la méthode de traitement des données dite des « cumulants de Koppel », ce qui permet d'accéder à la valeur du diamètre hydrodynamique  $D_h$ .

**[0075]** Il est important de faire la mesure à la température (typiquement à 25°C) correspondant aux valeurs de viscosité et d'indice de réfraction utilisées pour le solvant dans le calcul du diamètre hydrodynamique et d'utiliser un angle de mesure fixé, typiquement à 90°.

**[0076]** Il est également recommandé d'effectuer les préparations de la dilution ainsi que les manipulations sous une hotte à flux laminaire pour éviter la contamination des échantillons par des poussières et fausser la mesure.

**[0077]** On considère que les données expérimentales sont validées si l'intensité diffusée est stable et si la fonction d'autocorrélation est dépourvue d'anomalies.

**[0078]** Enfin, l'intensité diffusée doit être comprise dans des limites définies pour chaque appareil.

**[0079]** Cette caractéristique des objets de la dispersion contribue à sa stabilité. Le caractère individualisé des particules augmente également la surface globale de contact disponible entre celles-ci et les suies et contribue ainsi à l'amélioration de l'activité catalytique de la dispersion.

**[0080]** Les dispersions peuvent en outre comprendre dans la phase organique des particules d'un composé du fer sous forme amorphe, notamment des particules dont la taille est supérieure ou égale à 4 nm.

**[0081]** Le caractère amorphe d'un composé du fer peut être mis en évidence par analyse de DRX de ce composé, lorsque l'on n'observe aucun pic caractéristique d'aucune phase cristalline du fer.

**[0082]** Les dispersions présentent une concentration massique en composé du fer qui peut être d'au moins 2%, plus

particulièrement d'au moins 5%, cette concentration étant exprimée en masse de fer métal par rapport à la masse totale de la dispersion.

**[0083]** Cette concentration peut généralement aller jusqu'à 20%.

**[0084]** La teneur en fer peut être déterminée par toute technique connue de l'homme de l'art comme par la mesure par spectroscopie de fluorescence X appliquée directement sur la dispersion.

**[0085]** Les dispersions peuvent être préparées selon un procédé comportant les étapes suivantes :

a) mise en contact, en phase aqueuse, d'une base et d'un mélange comprenant un sel de Fe(II) et un sel de Fe(III), selon un rapport molaire Fe(II)/Fe(III) compris de 0,45 à 0,55, de préférence environ égal à 0,5, avantageusement égal à 0,5, en maintenant le pH de la phase aqueuse à une valeur de pH supérieure à 11,5, ce par quoi on obtient un précipité ; et

b) mise en contact du précipité ainsi obtenu, éventuellement séparé de la phase aqueuse, avec une phase organique à base d'un solvant, en présence d'un agent amphiphile, ce par quoi on obtient la dispersion en phase organique.

**[0086]** Dans l'étape a) du procédé, on met en contact une base et un mélange comprenant un sel de Fe(II) et un sel de Fe(III), selon un rapport molaire Fe(II)/Fe(III) compris de 0,45 à 0,55, de préférence environ égal à 0,5, avantageusement égal à 0,5, dans une phase aqueuse, typiquement une solution aqueuse de la base et des sels de fer.

**[0087]** Comme base, on peut utiliser notamment des composés de type hydroxyde. On peut citer les hydroxydes d'alcalins ou d'alcalino-terreux et l'ammoniaque. On peut aussi utiliser les amines secondaires, tertiaires ou quaternaires.

**[0088]** Comme sel de fer on peut utiliser tout sel soluble dans l'eau. A titre de sel de Fe(II), on peut mentionner le chlorure ferreux  $\text{FeCl}_2$ . A titre de sel de Fe(III), on peut mentionner le nitrate ferrique  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ .

**[0089]** Lors de l'étape a), la réaction ayant lieu entre le sel de Fe(II), le sel de Fe(III) et la base se fait généralement dans des conditions telles que le pH du mélange réactionnel formé reste supérieur ou égale à 11,5 lors de la mise en contact des sels de fer et de la base dans le milieu réactionnel.

**[0090]** De préférence, lors de l'étape a), le pH du mélange réactionnel est maintenu à une valeur supérieure ou égale à 12. Cette valeur de pH est typiquement comprise de 12 et 13.

**[0091]** La mise en contact des sels de fer et de la base en phase aqueuse peut se faire par introduction d'une solution des sels de fer dans une solution contenant la base, dont le pH est d'au moins 11,5. On peut aussi introduire les sels de fer et la base dans une solution contenant des sels, à une concentration typiquement inférieure ou égale à 3 mol.L<sup>-1</sup>, comme par exemple du nitrate de sodium, et dont le pH est préalablement ajusté à une valeur supérieure ou égale à 11,5. Il est possible de réaliser la mise en contact en continu, la condition de pH étant réalisée en réglant les débits respectifs de la solution des sels de fer et de la solution contenant la base.

**[0092]** Il est possible, de travailler dans des conditions telles que lors de la réaction entre les sels de fer et la base on maintienne constant le pH de la phase aqueuse. Par maintien constant du pH on entend une variation du pH de  $\pm 0,2$  unité de pH par rapport à la valeur fixée. De telles conditions peuvent être obtenues en ajoutant lors de la réaction entre les sels de fer et la base, par exemple lors de l'introduction de la solution des sels de fer dans la solution de la base, une quantité supplémentaire de base dans la phase aqueuse.

**[0093]** Les inventeurs ont observé que la taille des particules peut être modulée en fonction du pH auquel est maintenue la phase aqueuse. Typiquement, et sans vouloir être lié à une théorie particulière, la taille des particules est d'autant plus faible que le pH de la phase aqueuse est élevé.

**[0094]** La réaction de l'étape a) est généralement effectuée à température ambiante. Cette réaction peut avantageusement être réalisée sous atmosphère d'air ou d'azote ou d'un mélange azote-air.

**[0095]** A l'issue de la réaction de l'étape a), on obtient un précipité. Il est éventuellement possible de faire subir un mûrissement au précipité en le maintenant pendant un certain temps, par exemple quelques heures, dans la phase aqueuse.

**[0096]** Selon une première variante avantageuse du procédé, le précipité n'est pas séparé de la phase aqueuse à l'issue de l'étape a) et est laissé en suspension dans la phase aqueuse de la réaction de l'étape a).

**[0097]** Selon une autre variante du procédé, le procédé comporte, après l'étape a) et avant l'étape b), une étape a) de séparation du précipité formé à l'issue de l'étape a) de la phase aqueuse.

**[0098]** Cette étape a) de séparation est effectuée par tout moyen connu.

**[0099]** Le précipité séparé peut ensuite être lavé par de l'eau par exemple. De préférence, le précipité n'est soumis à aucune étape de séchage ou de lyophilisation ou toute opération de ce type.

**[0100]** Le précipité peut éventuellement être remis en suspension dans une seconde phase aqueuse.

**[0101]** Pour obtenir une dispersion en phase organique, lors de l'étape b), on met en contact le précipité obtenu à l'issue de l'étape a), qu'il soit séparé de la phase aqueuse ou non, avec la phase organique dans laquelle on souhaite obtenir la dispersion.

**[0102]** Cette phase organique est du type de celle qui a été décrite plus haut.

**[0103]** La mise en contact de l'étape b) se fait en présence de l'agent amphiphile précité, éventuellement après

neutralisation de la suspension obtenue à l'issue de l'étape a).

**[0104]** De préférence, le rapport molaire entre le nombre de moles d'agent amphiphile et le nombre de moles de fer est compris de 0,2 à 1, préférentiellement comprise de 0,2 à 0,8.

**[0105]** La quantité de phase organique à incorporer est ajustée de manière à obtenir une concentration en oxyde telle que mentionnée plus haut.

**[0106]** L'ordre de l'introduction lors de l'étape b) des différents éléments de la dispersion est indifférent.

**[0107]** On peut mettre en contact simultanément le précipité obtenu, l'agent amphiphile, et la phase organique.

**[0108]** On peut également faire le prémélange de l'agent amphiphile et de la phase organique.

**[0109]** La mise en contact entre le précipité et la phase organique peut se faire dans un réacteur qui est sous une atmosphère d'air, d'azote, ou un mélange d'air-azote.

**[0110]** Bien que la mise en contact entre le précipité et la phase organique puisse se faire à température ambiante, environ 20°C, il est préférable d'opérer à une température choisie dans un intervalle allant de 30 °C à 150 °C, avantageusement entre 40 °C et 100°C.

**[0111]** Dans certains cas, en raison de la volatilité de la phase organique, il y a lieu de condenser ses vapeurs par refroidissement à une température inférieure à son point d'ébullition.

**[0112]** Le mélange réactionnel résultant du précipité, de la phase organique et de l'agent amphiphile est maintenu sous agitation pendant toute la durée du chauffage.

**[0113]** Dans le cas de la première variante où le précipité n'a pas été séparé de la phase aqueuse à l'issue de l'étape a), lorsque l'on arrête le chauffage, on note la présence de deux nouvelles phases : une phase organique contenant la dispersion de particules, et une phase aqueuse résiduelle. On sépare ensuite la phase organique contenant la dispersion de particules et la phase aqueuse résiduelle selon les techniques classiques de séparation, comme par exemple la décantation ou la centrifugation.

**[0114]** Quelle que soit la variante du procédé, on obtient à l'issue de l'étape b) des dispersions organiques présentant les caractéristiques précitées.

**[0115]** Les dispersions peuvent être utilisées comme additif de carburant pour moteurs à combustion interne, plus particulièrement comme additif des gazoles pour moteur diesel ou comme additifs des essences pour certains moteurs à essence émettant des suies ou des particules carbonées, et par exemple comme additifs de biocarburants.

**[0116]** Elles peuvent plus généralement être utilisées comme additifs de combustion dans les combustibles ou carburants liquides des générateurs énergétiques tels que moteurs à combustion interne (moteurs à explosion), groupes électrogènes, brûleurs à mazout, ou propulseurs à réaction.

**[0117]** Les carburants additivés peuvent être utilisés en association avec un FAP ne contenant pas de catalyseur, ou bien avec un FAP contenant un catalyseur, comme un CSF.

**[0118]** La nature du catalyseur composant le CSF peut être de tout type notamment à base de métaux précieux comme le platine ou le palladium associé à différents matériaux support ou liant comme l'alumine. Des matériaux réductibles comme les oxydes à base de terres rares, comme l'oxyde de cérium ou les oxydes à base de manganèse peuvent être également associés.

**[0119]** Les dispersions organiques ont la particularité, une fois additivées au carburant, de ne pas réduire de façon conséquente la stabilité dudit carburant, en particulier lorsque celui-ci contient des fractions peu stables comme des fractions de biocarburants comme les esters méthyliques d'huiles végétales. La stabilité du carburant peut se mesurer au travers de sa résistance à l'oxydation.

**[0120]** Pour cela plusieurs types de test sont connus de la profession. On peut citer le test basé sur la norme NF EN 15751 (Carburants pour automobiles - Esters méthyliques d'acides gras (EMAG) et mélanges avec gazole - Détermination de la stabilité à l'oxydation par méthode d'oxydation accélérée) consistant à oxyder le carburant chauffé par un bullage d'air. Les vapeurs produites durant le processus d'oxydation sont condensées dans de l'eau. Une augmentation de la conductivité électrique de cette eau traduit une solubilisation de composés acides volatiles formés lors du processus d'oxydation du carburant et par là son oxydation. On parle alors de temps de d'induction, temps représentant la durée de chauffage nécessaire pour voir apparaître une augmentation rapide de la conductivité électrique. Plus ce temps d'induction est élevée, plus le carburant résiste à l'oxydation. Ce test est aussi appelé test RANCIMAT.

**[0121]** Il a été observé que les dispersions sont stables, compatibles avec les carburants, notamment biocarburants, efficaces pour régénérer les FAP à bas dosage et basse température et présentent un très bon compromis entre compatibilité carburant, notamment le maintien de bonnes propriétés de résistance à l'oxydation du (bio)carburant, et efficacité pour régénérer le FAP.

**[0122]** Les dispersions, ou Fuel Borne Catalyst (FBC), peuvent être additivées aux carburants selon tout moyen connu de l'homme de l'art, aussi bien par un dispositif de vectorisation embarqué sur le véhicule mais aussi additivé directement dans le carburant avant que celui-ci ne soit introduit sur le véhicule. Ce dernier cas peut être avantageusement utilisé dans le cas de flottes de véhicules équipés de FAP et disposant de leur propre station service pour refaire les pleins de carburant.

**[0123]** Les dispositifs embarqués sur le véhicule peuvent notamment être des dispositifs comprenant un réservoir,

permettant d'embarquer un volume de la dispersion selon l'invention et permettant de couvrir une certaine autonomie, ainsi qu'un moyen de vectorisation de la dispersion vers le carburant comme une pompe doseuse injectant une quantité définie de la dispersion dans le réservoir à carburant du véhicule et un outil de pilotage du moyen de vectorisation.

**[0124]** Le moteur peut être alimenté en continu par un carburant additivé en FBC, la concentration pouvant être stable ou variable dans le temps. Le moteur peut aussi être alimenté alternativement par un carburant additivé et non-additivé. La quantité de FBC à ajouter au carburant peut varier grandement en fonction de différents paramètres comme les caractéristiques du moteur et de ses équipements, ses émissions polluantes, notamment la quantité de suies émises, l'architecture de la ligne d'échappement et de dépollution, notamment l'utilisation d'un FAP ou d'un CSF contenant un catalyseur et sa proximité du collecteur du moteur, les moyens permettant d'augmenter la température pour déclencher la régénération ou encore la zone géographique dans laquelle le véhicule circulera, cette dernière définissant la qualité du carburant qu'utilisera le véhicule.

**[0125]** Le FBC peut aussi être injecté dans la ligne d'échappement en amont du FAP, de préférence par un moyen permettant de disperser au final les particules dans le lit de suies. Ce cas est particulièrement adapté au cas où la régénération du FAP se fait par injection directe de carburant dans la ligne d'échappement en amont du FAP, que ce carburant soit brûlé sur un catalyseur d'oxydation en amont du FAP ou bien par un brûleur ou par tout autre moyen.

**[0126]** Les carburants appropriés à la préparation d'un carburant additivé comprennent notamment les carburants disponibles dans le commerce et, dans certains modes de réalisation, tous les carburants gazoles et/ou biocarburants disponibles dans le commerce.

**[0127]** De préférence, le carburant compris dans le carburant additivé est choisi parmi le groupe constitué des gazoles et des biocarburants.

**[0128]** Les carburants gazoles peuvent aussi être appelés carburants diesels.

**[0129]** Les biocarburants sont également appelés biofuels.

**[0130]** Les carburants appropriés à la mise en oeuvre de la présente invention ne sont pas trop limités, et sont généralement liquides à température ambiante, par exemple de 20 à 30 °C.

**[0131]** Le carburant liquide peut être un carburant de type hydrocarbure, un carburant de type autre qu'un hydrocarbure, ou un de leurs mélanges.

**[0132]** Le carburant de type hydrocarbure peut être un distillat pétrolier, notamment une essence selon la définition donnée par la norme ASTM D4814, ou un carburant gazole, selon la définition donnée par la norme ASTM D975 ou la norme européenne EN590+A1.

**[0133]** Dans un mode de réalisation, le carburant liquide est une essence, et dans un autre mode de réalisation le carburant liquide est une essence sans plomb.

**[0134]** Dans un autre mode de réalisation, le carburant liquide est un carburant gazole.

**[0135]** Le carburant de type hydrocarbure peut être un hydrocarbure préparé par un procédé de transformation d'un gaz en liquide pour inclure, par exemple, des hydrocarbures préparés par un procédé tel que le procédé de Fischer-Tropsch.

**[0136]** Dans certains modes de réalisation, le carburant mis en oeuvre dans la présente invention est un carburant gazole, un biocarburant gazole, ou des combinaisons de ceux-ci.

**[0137]** Le carburant de type autre qu'un hydrocarbure peut être une composition contenant des atomes d'oxygène, que l'on appelle souvent un produit d'oxygénation, qui comprend un alcool, un éther, une cétone, un ester d'un acide carboxylique, un nitroalcane, ou un de leurs mélanges. Le carburant de type autre qu'un hydrocarbure peut comprendre par exemple du méthanol, de l'éthanol, du méthyl-t-butyléther, de la méthyléthylcétone, des huiles et/ou des graisses trans-estérifiées d'origine végétale ou animale comme l'ester méthylique de colza et l'ester méthylique de soja, et le nitrométhane.

**[0138]** Les mélanges de carburants de type hydrocarbure et de type autre qu'un hydrocarbure peuvent comprendre, par exemple, de l'essence et du méthanol et/ou de l'éthanol, du carburant gazole et de l'éthanol, et du carburant gazole et une huile végétale trans-estérifiée comme l'ester méthylique de colza et d'autres carburants bio-dérivés.

**[0139]** Dans un mode de réalisation, le carburant liquide est une émulsion d'eau dans un carburant de type hydrocarbure, un carburant de type autre qu'un hydrocarbure, ou un de leurs mélanges.

**[0140]** Le carburant liquide peut avoir une teneur en soufre, sur une base pondérale, qui est de 5 000 ppm ou moins, de 1 000 ppm ou moins, de 300 ppm ou moins, de 200 ppm ou moins, de 30 ppm ou moins, ou de 10 ppm ou moins.

**[0141]** Le carburant liquide est présent dans un carburant additivé en quantité prépondérante, c'est-à-dire généralement supérieure à 95% en poids, et dans d'autres modes de réalisation il est présent en quantité supérieure à 97% en poids, supérieure à 99,5% en poids, ou supérieure à 99,9% en poids.

**[0142]** Les carburants appropriés dans le cadre de la présente invention comprennent éventuellement un ou plusieurs additifs de performance supplémentaires, des solvants ou des diluants. Ces additifs de performance peuvent être de tout type et permettent par exemple l'amélioration de la distribution du carburant dans le moteur et/ou l'amélioration des performances du fonctionnement du moteur et/ou l'amélioration de la stabilité du fonctionnement du moteur.

**[0143]** On peut citer à titre d'exemple sans être limitatif les antioxydants comme le phénol stériquement encombré,



les additifs détergents et/ou dispersants comme les détergents azotés ou les succinimides ou encore les agents améliorant l'écoulement à froid tel qu'un copolymère d'anhydride maléique et de styrène estérifié.

**[0144]** Selon une caractéristique avantageuse des carburants additivés, la teneur en fer, exprimée sous la forme de ppm poids en fer métal par rapport au poids total du carburant, est comprise de 1 à 30 ppm, et de préférence de 2 à 20 ppm en fer métal.

**[0145]** Des exemples vont maintenant être donnés.

## EXEMPLES

**Exemple 1 :** Préparation d'une dispersion de particules de fer sous forme cristallisée (conforme à l'invention)

### Préparation de la solution de précurseurs de fer

**[0146]** Un litre de solution est préparé de la manière suivante : 576 g de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  sont mélangés avec 99,4 g de  $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ . Le mélange est complété avec de l'eau distillée pour obtenir un litre de solution. La concentration finale de cette solution de précurseurs de fer est de  $1,5 \text{ mol.L}^{-1}$  en Fe.

### Préparation de la solution de soude

**[0147]** Une solution de NaOH à  $6 \text{ mol.L}^{-1}$  est préparée de la manière suivante : 240 g de pastilles de soude sont dilués dans de l'eau distillée pour obtenir un litre de solution.

**[0148]** Dans un réacteur d'un litre équipé d'un système d'agitation, un pied de cuve composé de 400 mL de solution de nitrate de sodium  $\text{NaNO}_3$  à  $3 \text{ mol.L}^{-1}$  est introduit. Le pH de la solution est ajusté à 13 à l'aide de quelques gouttes de soude à 6 mol/L. La formation du précipité se fait par ajout simultané de la solution de précurseurs de fer et de la solution de soude préparées précédemment. Les débits d'introduction de ces deux réactifs sont ajustés de sorte que le pH soit maintenu constant et égal à 13 à température ambiante.

**[0149]** 823,8 g de la solution obtenue par précipitation (soit 21,75 g d'un équivalent  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ou encore 0,27 mol de Fe) préalablement neutralisée sont redispersés dans une solution contenant 24,1 g d'acide isostéarique (Prisorine 3501, coupe fournie par Croda) et 106,4 g d'Isopar L. La suspension est introduite dans un réacteur double enveloppe équipé d'un bain thermostaté et muni d'un agitateur. L'ensemble réactionnel est porté à  $90^\circ\text{C}$  pendant 4h.

**[0150]** Après refroidissement, on transfère le mélange dans une éprouvette. On observe une démixtion et on recueille une phase aqueuse de 500 mL et une phase organique de 100 mL. Cette dispersion organique possède une teneur massique en fer de 10%, exprimée en masse de fer métal par rapport à la masse totale de la dispersion recueillie. Le produit obtenu est stable pendant au moins un mois de stockage à température ambiante, aucune décantation n'étant observée.

**Exemple comparatif 2 :** Préparation d'une dispersion de particules de fer sous forme cristallisée (non conforme à l'invention)

**[0151]** On suit le même protocole que celui de l'Exemple 1, à ceci près que, avant l'introduction des réactifs dans le pied de cuve, le pH de la solution de nitrate de sodium est ajusté à 11 et que, lors de la formation du précipité, les débits d'introduction de la solution de précurseurs de fer et de la solution de soude sont ajustés de sorte que le pH soit maintenu constant et égal à 11 à température ambiante.

**Exemple comparatif 3 :** Préparation d'une dispersion de particules de fer sous forme amorphe

### Préparation d'une solution d'acétate de fer

**[0152]** 412,2 g de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  à 98% sont introduits dans un bêcher et on y ajoute de l'eau distillée jusqu'à un volume de 2 litres. La solution est à 0,5M en Fe. On additionne goutte à goutte sous agitation et à température ambiante, 650 ml d'ammoniaque à 10% pour atteindre un pH de 7.

**[0153]** On centrifuge le mélange pendant 10 minutes à 4500 t/min puis on élimine les eaux mères. Le solide est remis en suspension dans de l'eau distillée à un volume total de 2650 mL. On agite le mélange pendant 10 min, puis on centrifuge pendant 10 min à 4500 t/min. On élimine les eaux mères et le solide est remis en suspension dans de l'eau distillée à un volume total de 2650 mL. On laisse 30 min sous agitation. On additionne alors 206 mL d'acide acétique concentré. On laisse une nuit sous agitation. La solution d'acétate de fer obtenue est limpide.

**[0154]** La formation du précipité est ensuite réalisée dans un montage en continu comprenant :

## EP 2 655 574 B1

- un réacteur d'un litre équipé d'un agitateur à pales avec un pied de cuve initial constitué de 500 mL d'eau distillée, ce volume réactionnel étant conservé constant à l'aide d'une surverse; et
- deux flacons d'alimentation contenant d'une part la solution d'acétate de fer précédemment préparée et d'autre part, une solution d'ammoniaque à 10%.

[0155] On additionne la solution d'acétate de fer et la solution d'ammoniaque à 10%. Les débits des deux solutions sont fixés de telle manière que le pH soit maintenu constant et égal à 8.

[0156] Le précipité obtenu est séparé des eaux mères par centrifugation à 4500 t/min durant 10 min. 95,5 g d'hydrate sont recueillis à 21,5 % d'extrait sec (soit 20,0 g équivalent de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ou 0,25 mol en Fe) puis sont redispersés dans une solution contenant 39,2 g d'acide isostéarique et 80,8 g d'Isopar L. La suspension est introduite dans un réacteur double enveloppe équipé d'un bain thermostaté et muni d'un agitateur. L'ensemble réactionnel est porté à 90 °C pendant 5h30.

[0157] Après refroidissement, on transfère dans une éprouvette. On observe une démixtion et on recueille une phase aqueuse de 50 mL et une phase organique de 220 mL. La dispersion organique recueillie possède une teneur massique en fer de 10%, exprimée en masse de fer métal par rapport à la masse totale de la dispersion recueillie.

### Exemple 4 : Caractérisation des dispersions de particules de fer

#### Exemple 4.1 : Diffraction des rayons X (DRX)

[0158] L'analyse par DRX a été réalisée selon les indications données dans la description.

[0159] On constate que les pics des diffractogrammes de la dispersion de l'Exemple 1 et de la dispersion de l'Exemple 2 correspondent bien aux pics de diffraction DRX caractéristiques de la phase cristallisée magnétite et/ou maghémite (fiche ICDD 01-088-0315).

[0160] Le diffractogramme de la dispersion de l'Exemple 3 ne présente aucun pic de DRX significatif, ce qui permet de conclure que la phase de fer est sous forme amorphe.

[0161] Le calcul de la taille de cristallite suivant la méthode présentée précédemment conduit à des tailles de cristallites respectivement de 4 nm pour l'Exemple 1 conforme et 9 nm pour l'Exemple 2 non conforme.

#### Exemple 4.2 : Microscopie électronique en transmission (MET)

[0162] L'analyse par MET a été réalisée selon les indications données dans la description.

[0163] Les caractéristiques issues de ce comptage en MET : pourcentage de particules inférieures à 7 nm,  $\Phi_{50}$ , indice de polydispersité  $P_n$  sont reportées dans le Tableau 1.

Tableau 1

	% de particules < 7 nm	$\Phi_{50}$ (nm)	$P_n$
Exemple 1	95%	3,8 nm	0,35
Exemple 2	72%	5,7 nm	0,35
Exemple 3	98%	3,5 nm	0,22

#### Exemple 4.3 : Diffusion dynamique de la lumière (DDL)

[0164] L'analyse par DDL a été réalisée selon les indications données dans la description.

[0165] Les diamètres hydrodynamiques moyens  $D_h$  en intensité sont reportés dans le Tableau 2.

Tableau 2

	$D_h$
Exemple 1	11,6
Exemple 2	22
Exemple 3	13,5

Exemple 5 : Compatibilité des dispersions de particules de fer avec les carburants gazole

**[0166]** Un carburant additivé est préparé afin de mesurer la compatibilité des dispersions selon l'invention avec ledit carburant.

**[0167]** Pour cela, on additionne au carburant une certaine quantité de dispersion afin d'atteindre une concentration massique de 7 ppm en fer métal dans le carburant. Le carburant utilisé ici est un carburant contenant approximativement 11% massique de biocarburant (ester méthylique d'acide gras ou EMAG) (Tableau 3).

Tableau 3: Caractéristiques principales du carburant B10

Carburant		B10
composition		
Aromatique	% masse	24
Poly-aromatique	% masse	4
EMAG	% volume/volume	10,8
Soufre	mg/kg	5
Résidu de carbone (sur le résidu 1 0% de distillation)	% masse/ % masse	< 0,2
Cuivre	mg/kg	0
Zinc	mg/kg	0

**[0168]** Le test est basé sur la norme NF EN 15751 (Carburants pour automobiles - Esters méthyliques d'acides gras (EMAG) et mélanges avec gazole - Détermination de la stabilité à l'oxydation par méthode d'oxydation accélérée).

**[0169]** Pour ce test, un flux d'air sec (10 L/h) bulle dans 7,5 g du carburant chauffé à 110°C. Les vapeurs produites durant le processus d'oxydation sont entraînées par l'air dans une cellule contenant de l'eau déminéralisée et une électrode mesurant la conductivité de l'eau. Cette électrode est connectée à un système de mesure et d'enregistrement. Ce système indique la fin de la période d'induction lorsque la conductivité de l'eau augmente rapidement. Cette augmentation rapide de la conductivité est causée par la solubilisation dans l'eau des acides carboxyliques volatiles formés lors du processus d'oxydation du carburant.

**[0170]** Le Tableau 4 montre que la dégradation du carburant est très faible lorsqu'une dispersion de particules de fer sous forme cristallisée est utilisée, des temps d'induction proche de 33 à 35h sont mesurés pour un carburant additivé de la dispersion de l'Exemple 1 (particules sous forme cristallisée, taille de 4 nm), et pour un carburant additivé de la dispersion de l'Exemple 2 (particules sous forme cristallisée, taille de 9 nm).

**[0171]** A l'inverse, le temps d'induction d'un carburant additivé de la dispersion de l'Exemple 3 (particules sous forme amorphe) conduit à une dégradation supérieure, le temps d'induction dans ces conditions chutant à 19,8 h.

Tableau 4 : Temps d'induction

	Temps d'induction (h)
Carburant additivé de la dispersion de l'Exemple 1	33,5
Carburant additivé de la dispersion de l'Exemple 2	35,6
Carburant additivé de la dispersion de l'Exemple 3	19,8

Exemple 6 : Test moteur de régénération d'un Filtre à Particules

**[0172]** L'efficacité des dispersions décrites dans les exemples précédents pour régénérer un filtre à particules (FAP) a été mesurée au travers d'essais moteur de régénération de FAP. Pour cela un moteur diesel fourni par le groupe Volkswagen (4 cylindres, 2 litres, turbocompresseur avec refroidissement d'air, 81 kW) a été utilisé sur un banc d'essai moteur.

**[0173]** La ligne d'échappement montée en aval est une ligne commerciale composée d'un catalyseur d'oxydation contenant un washcoat à base de platine et d'alumine suivi d'un FAP en carbure de silicium (FAP : volume total 2,52 L, diamètre 5,66 pouces, longueur 5,87 pouces).

**[0174]** Le carburant utilisé est un carburant commercial répondant à la norme EN590 DIN 51628 contenant moins de 10 ppm de soufre et contenant 7% en volume d'EMAG.

Pour ces tests, le carburant est additivé des différentes dispersions des Exemples 1, 2 et 3. La teneur ajoutée est ajustée

## EP 2 655 574 B1

de façon à ajouter dans le carburant une quantité de dispersion correspondant à 5 ppm poids (Exemples 1 et 3) ou 7 ppm poids (Exemple 2) de fer exprimé sous la forme de fer métal par rapport à la masse totale de carburant. A titre de comparaison un quatrième test a été conduit avec le même carburant mais non additivé de dispersion.

**[0175]** Le test est réalisé en deux étapes successives : une étape de chargement du FAP, suivie d'une étape de régénération de celui-ci. Les conditions de ces deux étapes sont rigoureusement identiques pour les quatre tests, mis à part le carburant utilisé (additivé ou non).

**[0176]** La phase de chargement est effectuée en opérant le moteur à un régime de 3000 tours/min (trm) et en utilisant un couple de 45 Nm pendant approximativement 6 heures. Cette phase de chargement est stoppée quand 12 g de phase particulaire sont chargés dans le FAP. Pendant cette phase la température des gaz en amont du FAP est de 230 à 235°C. Dans ces conditions les émissions de particules sont d'environ 2 g/h.

Après cette phase de chargement, le FAP est démonté et pesé afin de contrôler la masse de particules chargées pendant cette phase (quantité de phase particulaire dans le FAP après chargement du Tableau 5).

**[0177]** Le FAP est ensuite remonté sur le banc et réchauffé par le moteur qui est remis 30 minutes dans les conditions de fonctionnement du chargement (3000 trm / 45 Nm).

**[0178]** Les conditions du moteur sont ensuite modifiées (couple 80 Nm / 2000 trm) et une post-injection est demandée à l'unité électronique centrale du moteur (ECU), ce qui permet de monter la température en amont du FAP à 450°C et de démarrer la régénération du FAP. Ces conditions sont maintenues pendant 35 minutes (2100 secondes), ce temps étant décompté à partir du démarrage de la post-injection.

**[0179]** L'efficacité de régénération du FAP est mesurée au travers de deux paramètres :

- le % suies brûlées, qui correspond au taux de combustion des suies calculé à chaque instant t en fonction de la réduction de la perte de charge  $\Delta P(t)$  :

$$\% \text{ suies brûlées} = \frac{\Delta P(\text{début de régénération}) - \Delta P(t)}{\Delta P(\text{début de régénération})} \times 100$$

100% de suies brûlées correspondant à la stabilisation de la perte de charge au niveau le plus bas observé dans ces conditions avec un FAP ne contenant pas de suies. Dans le cas des tests conduits avec le carburant additivé, la perte de charge se stabilise avant la fin du test de régénération ce qui permet de calculer ce critère. Dans le cas du test avec le carburant non additivé, la perte de charge reste élevée et non stabilisée ce qui ne permet pas de calculer ce critère.

- la masse de particules brûlées pendant la régénération, calculée à partir des pesées du FAP avant chargement, après chargement et en fin de régénération.

**[0180]** De manière générale, plus ces paramètres sont élevés, plus la régénération est efficace.

**[0181]** Les résultats sont regroupés dans le Tableau 5.

Tableau 5

Présence d'un additif dans le carburant	aucun	Ex. 1	Ex. 2	Ex. 3
Teneur en fer dans le carburant (Fe ppm poids)	0	5	7	5
Quantité de phase particulaire dans le FAP après chargement (g)	12,2	12,0	12,4	12,1
Quantité de Fer dans le FAP résultant de l'additif (g)*	0	0,12	0,18	0,13
Particules brûlées pendant la régénération (35 minutes) (g)	2,2	11,5	12,0	11,4
Particules brûlées pendant la régénération (35 minutes) (%)	18	96	97	94
Perte de Charge en début de régénération (mbars)	87,1	85,9	82,1	86,9
Perte de Charge au bout de 35 minutes à 450°C (mbars)	65,6	30,3	30,4	31,0
% suies brûlées après 5 minutes de régénération	-	45,9	43,4	45,5
% suies brûlées après 10 minutes de régénération	-	83,7	82,8	83,1
% suies brûlées après 15 minutes de régénération	-	95,0	95,3	96,0
% suies brûlées après 20 minutes de régénération	-	98,1	98,7	99,1

(suite)

	Présence d'un additif dans le carburant	aucun	Ex. 1	Ex. 2	Ex. 3
5	% suies brûlées après 35 minutes de régénération	-	100	100	100
	calculé considérant un chargement du FAP pendant 6 heures avec une consommation de carburant de 4 kg/h				

[0182] On constate que la présence d'un additif dans le carburant permet d'obtenir la régénération du FAP à 450°C puisque 94 à 97% des suies sont brûlés au bout de 35 minutes à 450°C alors qu'en absence d'additif seuls 18% des suies sont brûlés. Il en est de même si l'on observe la perte de charge sur le FAP qui est plus largement réduite en présence d'additif : elle chute dans les deux cas d'environ 85 mbars à environ 30 mbars alors que sans additif la perte de charge au bout de 35 minutes à 450°C reste supérieure à 65 mbars traduisant une régénération non complète.

[0183] Lorsque l'on compare les dispersions, on constate que la dispersion de l'Exemple 1 (dispersion de particules cristallisées de 4 nm) conduit à une cinétique de régénération voisine de celle de l'Exemple 3 (dispersion de particules amorphes) et ceci pour un faible dosage correspondant à 5 ppm poids de Fer. A l'opposé pour avoir la même cinétique avec la dispersion de l'Exemple 2 (dispersion de particules cristallisées de 9 nm), il faut augmenter la quantité additivée et atteindre l'équivalent de 7 ppm poids de Fer métal dans le carburant ce qui démontre la plus faible efficacité des dispersions de particules cristallisées de grande taille.

[0184] L'ensemble des Exemples illustre que les dispersions de particules cristallisées de magnétite et/ou maghémite de petite taille (ici 4 nm) peuvent être très efficaces à bas dosage tout en ne dégradant pas de façon notable le carburant.

## Revendications

1. Utilisation d'une dispersion comme additif de carburant pour moteurs à combustion interne ladite dispersion étant constituée :

- d'une phase organique ;
- d'au moins un agent amphiphile :

- qui est un acide carboxylique comportant de 10 à 50 atomes de carbone, de préférence de 10 à 25 atomes de carbone; ou
- qui est composé d'un ou plusieurs acides succiniques substitués par des groupements polybutényl ;

- et d'objets solides dispersés dans la phase organique, sous forme de particules individualisées ou d'agrégats de particules, constitués d'un composé du fer sous forme cristallisée dont la composition correspond essentiellement à un oxyde de fer, l'oxyde de fer étant choisi parmi les oxydes de Fe(III) de type maghémite ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) et/ou les oxydes de Fe(II) et Fe(III) de type magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), tels que :

- lesdites particules présentent une taille moyenne  $\bar{D}_{DRX}$  inférieure ou égale à 7 nm mesurée par diffraction des rayons X ; et
- au moins 80% en nombre desdites particules présentent une taille  $D_{MET}$  inférieure ou égale à 7 nm mesurée par microscopie électronique en transmission ;

la concentration massique en composé du fer étant d'au moins 2%, cette concentration étant exprimée en masse de fer métal par rapport à la masse totale de la dispersion.

2. Utilisation selon la revendication 1, dans laquelle les objets solides présentent un diamètre hydrodynamique  $D_h$  mesuré par diffusion dynamique de la lumière inférieur ou égal à 30 nm.

3. Utilisation selon la revendication 1, dans laquelle les objets solides présentent un diamètre hydrodynamique  $D_h$  mesuré par diffusion dynamique de la lumière inférieur ou égal à 20 nm.

4. Utilisation selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle les particules présentent une taille moyenne  $\bar{D}_{DRX}$  inférieure ou égale à 6 nm.

5. Utilisation selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle les particules présentent une taille  $D_{MET}$  inférieure ou égale à 6 nm.
6. Utilisation selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle la phase organique comprend un solvant qui est un hydrocarbure aliphatique.
7. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 5, dans laquelle la phase organique comprend un solvant choisi dans le groupe constitué de l'hexane, de l'heptane, de l'octane, du nonane, du cyclohexane, du cyclopentane, du cycloheptane.
8. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 5, dans laquelle la phase organique comprend un solvant choisi dans le groupe constitué du benzène, du toluène, de l'éthylbenzène, des xylènes, des naphènes liquides, du chlorobenzène, du dichlorobenzène, du chlorotoluène, de l'éther de diisopropyle, de l'éther de dibutyle, de la méthylisobutylcétone, de la diisobutylcétone, de l'oxyde de mésityle, du 2-éthylhexanol.
9. Utilisation selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle les particules présentent un indice de polydispersité  $P_n$  compris entre 0,1 et 0,5, cet indice de polydispersité  $P_n$  étant calculé à partir d'une distribution granulométrique en nombre déterminée par MET selon la formule suivante :

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

$\Phi_{16}$  étant le diamètre pour lequel 16% des particules ont un diamètre inférieur à cette valeur,  $\Phi_{84}$  étant le diamètre pour lequel 84% des particules ont un diamètre inférieur à cette valeur, et  $\Phi_{50}$  étant le diamètre tel que 50% des particules comptées sur les clichés de MET ont un diamètre plus petit que cette valeur, et 50% des particules comptées ont un diamètre plus grand que cette valeur.

## Patentansprüche

1. Verwendung einer Dispersion als Kraftstoffadditiv für Verbrennungsmotoren, wobei die Dispersion aus

- einer organischen Phase;
- mindestens einem amphiphilen Mittel:
  - bei dem es sich um eine Carbonsäure mit 10 bis 50 Kohlenstoffatomen und vorzugsweise 10 bis 25 Kohlenstoffatomen handelt; oder
  - das aus einer oder mehreren mit Polybutenylgruppen substituierten Bernsteinsäuren besteht;
- und in der organischen Phase dispergierten festen Objekten in Form von individualisierten Teilchen oder Teilchenaggregaten, bestehend aus einer Eisenverbindung in kristallisierter Form, deren Zusammensetzung im Wesentlichen einem Eisenoxid entspricht, wobei das Eisenoxid aus Oxiden von Fe(III) vom Maghemit-Typ ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) und/oder Oxiden von Fe(II) und Fe(III) vom Magnetit-Typ ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) ausgewählt ist, derart, dass:
  - die Teilchen eine durch Röntgenbeugung gemessene mittlere Größe  $\bar{D}_{DRX}$  kleiner oder gleich 7 nm aufweisen und
  - mindestens 80 Zahlen-% der Teilchen eine durch Transmissionselektronenmikroskopie gemessene Größe  $D_{MET}$  kleiner oder gleich 7 nm aufweisen;

besteht, wobei die Massenkonzentration an Eisenverbindung mindestens 2 % beträgt, wobei diese Konzentration als Masse von Eisenmetall, bezogen auf die Gesamtmasse der Dispersion, ausgedrückt wird.

2. Verwendung nach Anspruch 1, wobei die festen Objekte einen durch dynamische Lichtstreuung gemessenen hydrodynamischen Durchmesser  $D_h$  kleiner oder gleich 30 nm aufweisen.

3. Verwendung nach Anspruch 1, wobei die festen Objekte einen durch dynamische Lichtstreuung gemessenen hydrodynamischen Durchmesser  $D_h$  kleiner oder gleich 20 nm aufweisen.
4. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Teilchen eine mittlere Größe  $\bar{D}_{DRX}$  kleiner oder gleich 6 nm aufweisen.
5. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Teilchen eine Größe  $D_{MET}$  kleiner oder gleich 6 nm aufweisen.
6. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die organische Phase ein Lösungsmittel umfasst, bei dem es sich um einen aliphatischen Kohlenwasserstoff handelt.
7. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei die organische Phase ein Lösungsmittel aus der Gruppe bestehend aus Hexan, Heptan, Octan, Nonan, Cyclohexan, Cyclopentan und Cycloheptan umfasst.
8. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei die organische Phase ein Lösungsmittel aus der Gruppe bestehend aus Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylole, flüssigen Naphthenen, Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Chlortoluol, Diisopropylether, Dibutylether, Methylisobutylketon, Diisobutylketon, Mesityloxid und 2-Ethylhexanol umfasst.
9. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Teilchen einen Polydispersitätsindex  $P_n$  zwischen 0,1 und 0,5 aufweisen, wobei dieser Polydispersitätsindex  $P_n$  aus einer durch TEM bestimmten zahlenmäßigen Teilchengrößenverteilung gemäß der folgenden Formel berechnet wird:

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

wobei  $\Phi_{16}$  der Durchmesser ist, für den 16 % der Teilchen einen Durchmesser unter diesem Wert haben,  $\Phi_{84}$  der Durchmesser ist, für den 84 % der Teilchen einen Durchmesser unter diesem Wert haben und  $\Phi_{50}$  derjenige Durchmesser ist, bei dem 50 % der auf den TEM-Aufnahmen gezählten Teilchen einen Durchmesser haben, der kleiner als dieser Wert ist, und 50 % der gezählten Teilchen einen Durchmesser haben, der größer als dieser Wert ist.

## Claims

1. Use of a dispersion as fuel additive for internal combustion engines, the said dispersion being constituted:

- of an organic phase;
- of at least one amphiphilic agent:

- which is a carboxylic acid comprising from 10 to 50 carbon atoms, preferably from 10 to 25 carbon atoms; or
- which is composed of one or more succinic acids substituted by polybutenyl groups;

- and of solid objects dispersed in the organic phase, in the form of individualized particles or of aggregates of particles, constituted of an iron compound in the crystalline form, the composition of which corresponds essentially to an iron oxide, the iron oxide being chosen from Fe(III) oxides of maghemite ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) type and/or Fe(II) and Fe(III) oxides of magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) type, such that:

- the said particles exhibit a mean size  $\bar{D}_{XRD}$  of less than or equal to 7 nm, measured by X-ray diffraction; and
- at least 80% by number of the said particles exhibit a size  $D_{TEM}$  of less than or equal to 7 nm, measured by transmission electron microscopy;

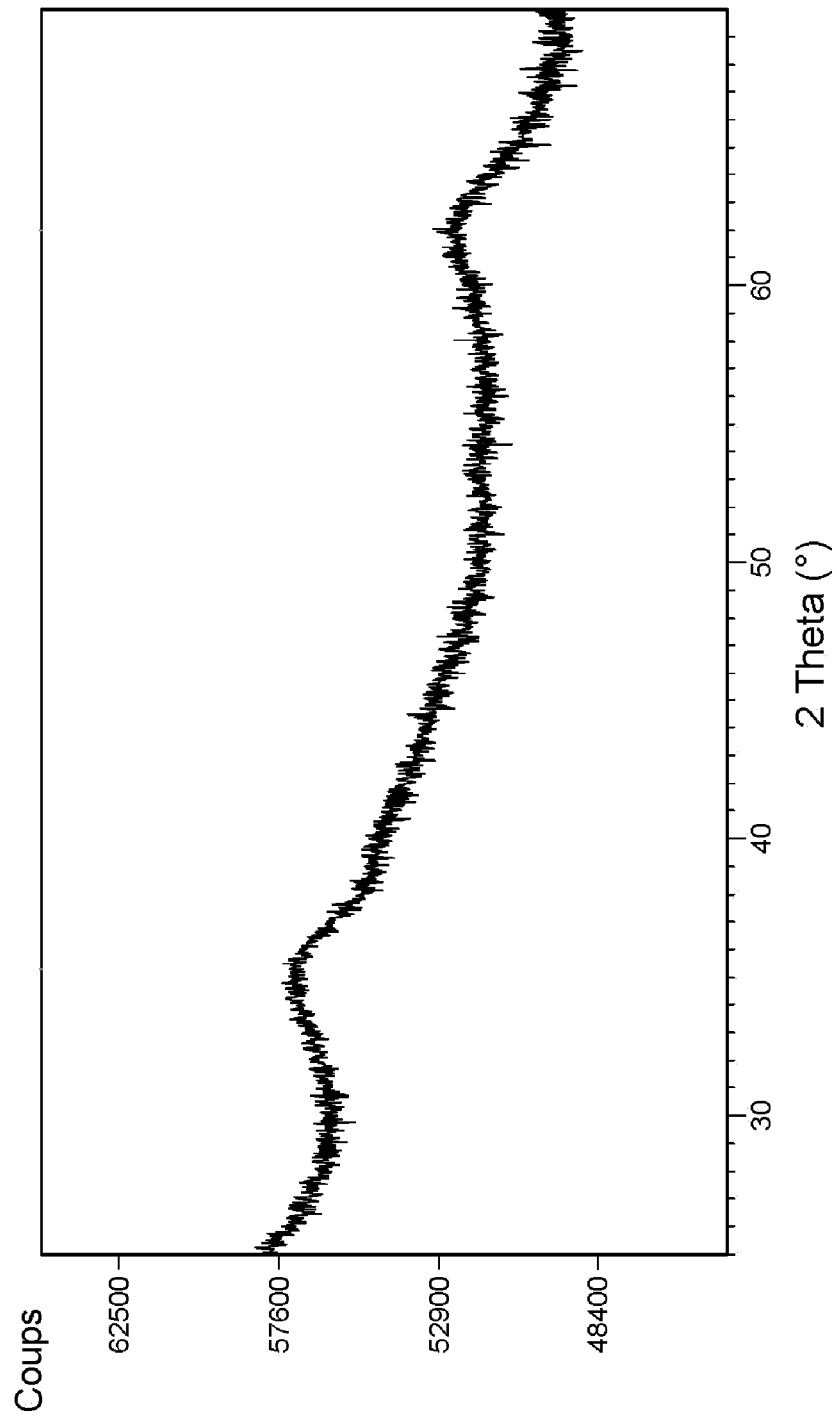
the concentration by weight of iron compound being at least 2%, this concentration being expressed by weight of metal iron with respect to the total weight of the dispersion.

2. Use according to Claim 1, in which the solid objects exhibit a hydrodynamic diameter  $D_h$ , measured by dynamic light scattering, of less than or equal to 30 nm.
3. Use according to Claim 1, in which the solid objects exhibit a hydrodynamic diameter  $D_h$ , measured by dynamic light scattering, of less than or equal to 20 nm.
4. Use according to one of the preceding claims, in which the particles exhibit a mean size  $\overline{D}_{XRD}$  of less than or equal to 6 nm.
5. Use according to one of the preceding claims, in which the particles exhibit a size  $D_{TEM}$  of less than or equal to 6 nm.
6. Use according to one of the preceding claims, in which the organic phase comprises a solvent which is an aliphatic hydrocarbon.
7. Use according to one of Claims 1 to 5, in which the organic phase comprises a solvent chosen from the group consisting of hexane, heptane, octane, nonane, cyclohexane, cyclopentane and cycloheptane.
8. Use according to one of Claims 1 to 5, in which the organic phase comprises a solvent chosen from the group consisting of benzene, toluene, ethylbenzene, xylenes, liquid naphthenes, chlorobenzene, dichlorobenzene, chlorotoluene, diisopropyl ether, dibutyl ether, methyl isobutyl ketone, diisobutyl ketone, mesityl oxide and 2-ethylhexanol.
9. Use according to one of the preceding claims, in which the particles exhibit a polydispersity index  $P_n$  of between 0.1 and 0.5, this polydispersity index  $P_n$  being calculated from a number particle size distribution determined by TEM according to the following formula:

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

$\Phi_{16}$  being the diameter for which 16% of the particles have a diameter of less than this value,  $\Phi_{84}$  being the diameter for which 84% of the particles have a diameter of less than this value and  $\Phi_{50}$  being the diameter such that 50% of the particles counted on the TEM photographs have a diameter smaller than this value and 50% of the particles counted have a diameter greater than this value.





**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 2913431 [0009]
- US 2010101139 A1 [0010]