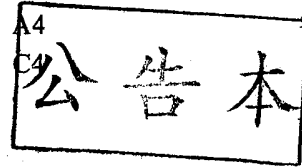


390905

390905

申請日期	85. 1. 23
案 號	85100769
類 別	C01L 1/32, 1/8

(以上各欄由本局填註)

Int. Cl⁶

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	含水燃料用之鉑金屬燃料添加劑
	英 文	"PLATINUM METAL FUEL ADDITIVE FOR WATER-CONTAINING FUELS"
二、發明人 創作	姓 名	1. 傑瑞米·迪·彼得 - 哈伯林 2. 巴利·恩·史普拉吉 3. 詹姆士·姆·瓦倫提尼
	國 籍	1. 英國 2. 3. 均美國
三、申請人	住、居所	1. 英國克洛瓦郡伯德溫市聖圖迪區拉米倫 2. 美國康乃狄克州貝絲李希市隆米多路82號 3. 美國康乃狄克州法爾菲德市希姆洛克路480號
	姓 名 (名稱)	美商雙白金公司
	國 籍	美國
	住、居所 (事務所)	美國康乃狄克州史坦佛市亞特蘭狄克街300號
	代 表 人 姓 名	查理·W·格林尼爾

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C分類：

A6
B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ，☐有 ☐無主張優先權
美 1995.1.13 08/372,188

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

五、發明說明(1)

相關申請案

本發明為美國專利申請案"來自柴油機之氮的氧化物的還原"之部份繼續共同申請案，其系列案號為08/251,520，于1994年5月31日由J. Peter-Hoblyn及J. Valentine申請；該申請案又為美國專利申請案"來自交通工具柴油機之氮的氧化物還原"之部份繼續共同申請案，其系列案號為07/918,679，于1992年7月22日，以J. Valentine之名義申請。此處所提之二申請案全文皆併入本文中供作參考。

技術領域

本發明係關於鉑族金屬燃料添加劑，尤其是關於該種于燃料環境中可排除無用水份之經濟型添加劑。

使用燃料添加劑以改善燃料經濟，以及減少燃燒排放污染物例如一氧化碳及未燃燒烴類等，已研究了行之有年之久，某些添加劑，包括鉑族金屬化合物，經發現于相當高之含量下可有用於汽油及柴油燃料中。然而，當嘗試以較經濟之低含量鉑族金屬來調配添加劑時，會發現到，即使是汽油及柴油中所原有之少量的水，亦會使鉑族金屬沈澱而喪失其功能。此外，某些鉑族金屬化合物傾向於比其他金屬更易鍍於燃料系統中所含金屬之表面。解決此二問題之方法，在於建立一種燃料添加劑，其係高度溶於烴類燃料中，而在經燃燒並釋放出低濃度、為活化催化形式之催化金屬後，仍然有效於燃料溶液中。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

不幸地，以往的經驗顯示出製造此等高度燃料可溶性形式之鉑族金屬化合物是非常昂貴的---在某些例子中，其花費更甚於任何因減少鉑族金屬化合物所需有效濃度而省下者。

習知技藝已發展出廣泛用途之各式燃料添加劑，而藉由添加小量催化金屬以達燃料經濟化係近年來所關注者。然而相關的問題，如：引擎磨耗、污染物增加程度、催化轉化劑之不活化等，並未完全解決。且早期技藝並未能瞭解到該必備的確定有效性之功能要件的重要，而近來，在許多例子中對燃料及催化化合物之技術上要求，則又流於過度昂貴。

在早期關於催化金屬燃料添加劑之專利中，頒給Lyons及Mckone之美國專利第2,086,775及第2,151,432號，係揭示了添加自0.001到0.085%（即：自10到850份／每百萬）之有機機金屬化合物或混合物，於基本燃料中例如：汽油、苯、燃料油、煤油或其混合物等，以改善引擎各方面之功能。彼等揭示於美國專利第2,086,775號中之金屬，係為鈷、鎳、鎂、鐵、銅、鈾、鉬、釩、鈷、鉍、鉑、鈮、鉻、鋁、鉍以及烯土金屬例如：鈷。而揭示於美國專利第2,151,432號中者，則為硒、銻、砷、鉍、鎘、銻、鉍、錫、鋇、硼、鉍、鈦、釧、鉀、鈉、鉍、鈦、鎢及鋅。在此二申請案之揭示中，較佳之有機金屬化合物係 β -二酮衍生物及其同系物，例如：金屬丙酮乙醯鹽、丙酮丙醯酯、甲

五、發明說明(3)

酸丙酮酯等。

在Lyons及McKone之揭示中指出，自0.001到0.04%之濃度(即：自10到400份／每百萬)並不能如本文所介紹的可有效地改善燃燒效率，但曾提到當燃燒室中催化活化沈積物形成之後，可延長使用壽命。此揭示案中亦進一步提到，一旦必需量之催化活化沈積物形成之後，通常約0.01%(即：100ppm)之有機金屬化合物，已足以進行遞補損耗而使得沈積物之量恆定。

在美國專利第2,086,775號的實例15中，係於燃料(非特定，但推測是實例1中之含鉛65辛烷汽油)中，添加了0.002%(20ppm)之鈹丙酮丙醯酮。而鈹之含量經計算為約10ppm。

頒給Lyons和Dempsey之美國專利第2,460,700號，係關於水溶性催化劑，其中提供了一種注射系統，可恰在燃燒前將催化劑水溶液注入燃料線中。Lyons和Dempsey之催化劑可溶於水或其他"液體之內冷卻劑"中，例如：醇、水溶性乙二醇類或其水溶液等。其中所揭示之催化劑含量，係不低於金屬化合物之0.001%(10ppm)，較佳之含量係至少1%之操作燃料進料重。

在美國專利第4,295,816號中，Robinson(像Lyons和Dempsey一樣)顯示一種可恰在燃燒前注入水溶性鉑族金屬鹽類之精密傳輸系統。Robinson之作法僅能藉由空氣引入含量不大於9毫克之催化劑於每公斤燃料中；而其裝置，很不幸地，遠比想像的複雜許多。

五、發明說明(4)

在德國 Offenlegungsschrift 第 2,500,683 號中，Brantl 揭示了許多種可添加於煙類燃料中之催化金屬，其係可減少內燃機燃燒時一氧化氮及氧化一氧化碳之形成。此案曾及了可各自添加或以混合物的形成，將有機金屬或其格林納(Grignard)化合物，如：鋰、鈉、鉛、鉍、鎂、鋁、鎵、鋅、鎘、銻、碲、矽、硼、鍍、銻、及／或錫等，添加於燃料中；同樣地，亦可將具不同配位基之金屬錯合物，如：鈦、鈦、鈦、鉻、鎂、鐵、鈷、鎳、銅、鋅、鈉、鉍、鈹、鐵、鉍、鉍、鉍、銀、金、鎵、鉍、鉛及水銀等之錯合物，各別或以混合物型式添加於燃料中。該案對鉑族金屬鐵、鉍及鉍等，建議了一廣泛的、有用於其所列示之化合物之濃度，係自 0.347 到 3.123 克／每升之燃料，尤佳之範圍為自 0.868 到 1.735 克／每升燃料。然而，因顧慮到此等金屬及含此等金屬化合物之價格，故此案中並不鼓勵使用金屬之有效高含量；再者，其時尚未得知四甲基鉍化合物之存在。

在美國專利第 2,402,427 號中，Miller 和 Lieber 揭示了多種柴油可溶性之有機及有機金屬化合物、以自 0.02 到 3% (即：200 到 30,000 份／每百萬) 之濃度、作為點火促進劑之用途，所例示的烷基金屬硝酸鹽化合物為丁基硝酸汞。

在頒給 Bowers 和 Sprague 之美國專利第 4,891,050 及第 4,892,562 號中，係揭示了燃料可溶性鉑族金屬化合物，於相當低的濃度下，可分別有效地改善汽油及柴油引擎。較佳者係特別調配成分子中含有高親脂性基團，以改善燃料

五、發明說明(5)

溶解度。

在商業上的蒸餾燃料之輸送、貯存及販售過程中，想減少燃料中或其容器裝置衍生的水並不切實際，例如，在販售之同時，柴油燃料及汽油中皆會分散了約0.01到約0.5%的水，而煤油燃料槽中可能含更多的水。此外，某些燃料例如"汽油酒精"，在調配時，即含有一定量的水，且對水更具親和力。其他具有水親和力之燃料，包括一些避冬調合物，尤其是含有氧化羥類者。在頒給Epperly, Sprague, Kelso和Bowers之WO 90/07561中，提到了：添加劑對水及燃料之相對親和力，在選擇鉑族金屬燃料添加劑上是一項重要的考量。相對親和力，又稱分配比，即：鉑族金屬化合物於每升燃料中之毫克量，比上於每升水中之毫克量之比值。此案中教示了高的分配比，即：比值至少約25，及較佳至少約50。

目前所需要的，是一種基於鉑族金屬化合物之燃料添加劑，其並不需利用昂貴的燃料可溶性化合物來製備，但卻可於燃料中含明顯水量時，達到與彼等化合物相同之效果。

本發明之揭示

本發明目的之一，在於提供一種鉑族金屬燃料添加劑，其可有效於燃料環境中而毋需排除水份之存在。

本發明之另一目的，在於提供一種基於鉑族金屬化合物之燃料添加劑，其並不需利用昂貴的燃料可溶性化合物來製備，但卻可於燃料中含有明顯水量時，達到與彼等化合

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(6)

物相同之效果。

本發明仍另一目的，在於提供燃料添加劑，其已解決了先前技藝中之不穩定及成本相對增加等問題，同時減低了未燃燒之烴類(HC)及一氧化碳(CO)，較佳是維持了或減低了NO_x之濃度。

本發明之再另一目的，在於提供一種燃料添加劑，其係可緩和關於使用鉑金屬添加劑之問題。

本發明仍另一目的，在於提供一種基於鉑金屬化合物之燃料添加劑，其係減低了製造高燃料可溶解型鉑金屬化合物之需求，而可允許使用低濃度之對水敏感化合物。

本發明係提供一種燃料添加劑、一種使用此等添加劑之方法、及一種使用該添加劑之燃料組合物，而達成以上及其他目的。

本發明之燃料添加劑，將包含一鉑族金屬化合物，及一種水官能性組合物，其係選自由親脂性乳化劑、親脂性水可互混之有機化合物、及彼等之混合物組成之群。

本發明之燃料組合物，包括：蒸餾過的燃料；及，一種燃料添加劑，其包含一鉑族金屬化合物，及一種選自由親脂性乳化劑、親脂性水可互混之有機化合物、及彼等之混合物組成之群者之水官能性組合物。

本發明之方法包括：于內燃機之燃料系統中，添加一種燃料組合物，其包含：一蒸餾過的燃料，以及一種燃料添加劑，其包含一鉑族金屬化合物，及一種選自由親脂性乳化劑、親脂性水可互混之有機化合物、及彼等之混合物組

五、發明說明(7)

成之群之水官能性組合物；該燃料系統中之燃料組合物，含有自約0.01到約0.5重量%之水含量；並在引擎中燃燒該燃料組合物。

較佳實施例之詳細描述

在本文中，該用語"內燃機"，乃包括所有Otto及Diesel牌之引擎，係含動態及靜態動力裝置、及二衝程、四衝程及旋轉型等。而燃料通常指"蒸餾過的燃料"，雖然並非完全為蒸餾物。

此等蒸餾過的燃料係業界習知，且通常含大部份之常溫下為液體之燃料，例如羥乙酸化石油蒸餾出之燃料(例如：定義於ASTM規格D-439-73之車用汽油，以及柴油)。該燃料亦可含未-羥乙酸化物質，例如：醇類、醚類、有機氮化合物等，(例如：甲醇、乙醇、二乙醚、甲乙醚、氮甲烷)。此等亦包括在本發明之範圍內，類似的另有：提煉自蔬菜或礦物者，例如：玉米、紫花苜蓿、頁岩、以及煉中者。此等燃料之例子，例如：汽油和乙醇之摻合物(即：汽油醇)，柴油和醚、汽油和氮甲烷等之摻合物。尤佳之燃料係柴油及汽油。

用以與含鉑族金屬化合物之添加劑預混之較佳燃料係汽油或柴油；而該含鉑族金屬化合物之添加劑，係可直接添加至燃料中，或添加至引擎之潤滑油中，例如像該種其中油會隨燃料燃燒之二衝程引擎。在此類引擎中，油係與燃料混合而注入汽缸中，或者各別注入引擎中。當油伴隨燃料加入時，通常以自約1:10到約1:75之比值混合，即：自

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(8)

約1:15到約1:25。

此等燃料中亦可包含其他技藝熟悉人士已知之添加劑，其包括：抗震劑例如四烷基鋁化合物，鉛清除劑例如鹵烷類(像：二氯乙烷及二溴乙烷)，染料，十六烷促進劑，抗氧化劑例如：2,6-三-四-丁基-4-甲酚，抑銹劑例如烷基化琥珀酸及酞類、抑菌劑、抑膠劑、金屬去活化劑、上引擎潤滑劑、防凍劑等。

在自習知處方進行改良時，此等燃料較佳將不包括去乳化劑。本發明要點之一，係在於：水所造成之鉑族金屬沈澱之影響，可藉由將水固定於燃料中，較佳為完全與非極性燃料成份完全混溶，或以直徑不大於約 2μ 、較佳以小於水滴平均重之約 1μ 之水滴型式存在而解決。另應避免水的個別凹處或池型形成，因為此會干擾鉑族金屬於燃料中之均一貢獻度。

本發明優點之一，在於所製得之有效鉑族金屬添加劑化合物，不必如習知技藝所教示之：為高燃料可溶性，以獲得最佳之效果。然而，此有效鉑族金屬化合物，可包括任何討論於或提及於頒給Bowers等人之美國專利第4,891,050及第4,892,562號，頒給Epperly等人之美國專利第5,034,020號，及頒給Peter-Hoblyn等人之美國專利第5,266,093號中之汽油可溶性有機金屬鉑族金屬配位化合物。

除了習知技藝所教示之高燃料可溶性化合物可穩定存在於水中之外，本發明使得鉑族金屬之使用變得可行，而其通常在水的存在下係失敗者。此等鉑族金屬化合物若非僅

五、發明說明(9)

為對水敏感性，則主要為水溶性。對水敏感性鉑族金屬化合物，係特徵於于在自約0.01到約0.5%之水的存在下十分不安定，然當配合使用本發明之水官能性添加劑時，仍對燃料具有充份之親和力，其仍然留存於燃料中，且仍保持其催化功能。對水敏感性化合物典型地具有自約小於50至約1的分配比，有用於本發明的此類型之化合物具有低如40或更低之分配比，例如：小於25，以及通常小至低於1到20。同時，本發明中可用之水溶性鉑族金屬化合物，具有小於1之分配比。

本發明之燃料添加劑，包括一種水官能性組合物，其係選自由：親脂性乳化劑、親脂性水可互混有機化合物、及其混合物所組成之群。較佳之化合物，係具有避免水自燃料中實質分離之當量者，而且較佳係可使水緊固於燃料中，或者較佳係可使水完全與非極性燃料成分混溶，或是以直徑較佳不大於約 2μ 、不小於約 1μ 之液滴型式，其係基於滴液大小之重量平均，而存在。較佳應避免水之個別凹處或水池形成，因為，會干擾鉑族金屬於燃料中之均一貢獻度。

除了必要成份外，較佳係使用一適合的羥類稀釋液，例如任何碳數較高之脂肪醇類（例如：具有超過3個碳的，即：自3到22個碳），四氫呋喃，甲基四丁基醚(MTBE)、硝酸正辛酯、二甲苯、純醇礦物或煤油，係以足量存在而提供一適當地可傾倒的及可分散的混合物。此外，當本發明之燃料添加劑用於商業上可獲得之含有去乳化劑之燃料中

五、發明說明(10)

時，可另外特別添加乳化劑以克服此等效應。同時，如上所述之習知技藝中所使用的、或引據案中所使用之添加劑，皆可用於所指出之應用中。特別是，有時可添加一或多種腐蝕抑制劑、十六烷改善劑，辛烷改善劑，潤滑度控制劑、清潔劑、抗結膠組合物等。

本發明可廣泛應用於含自約0.01到約0.5%水污染物(即：礙水)之汽油及柴油燃料中；與「控制水之使鉑族金屬失去活性之傾向」此目的一致，本發明例示許多例子說明了其中明顯添加的水量可被平衡掉；本發明一項顯著的優點即在於，該明顯添加之水量，即：自約1到約65%，可存在，然卻不會使鉑族金屬化合物失去活性。

舉例來說，燃料混合物可製成如上述之柴油燃料和水的乳化液，但較佳係包含自約5到約45%(較窄之範圍係自10到30%)之水，以控制燃燒期間 NO_x 生成之量。此等乳化液中可包括含量佔燃料混合物重之自約0.1到約1.0%的鉑族金屬化合物，以減少一氧化碳及煙類之釋放；並使用親脂性乳化劑，其比例為基於鉑重之自約1比10,000到約1比500,000(較窄之範圍為自約1比50,000到約1比250,000)。

同時，本發明亦提供使用複合型乳化液之例子(典型地包括一羰類連續相，其中具有分散了的水滴，而水中則含有分散了的親脂性流小滴)。在一此等複合型乳化液的調配處方中，親脂性流小滴組成之最初分散相可包含有燃料添加劑，包括鉑族金屬及水官能性組合物，例如：具維持此等乳化液型式能力之適合的乳化劑。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(11)

有用於複合型乳化液之乳化劑，較佳係包含有親水性乳化劑，例如：較高乙氧化之壬基酚類、烷基和烷基醚硫酸鹽之鹽類、具有較高乙氧化等級之乙氧化壬基酚類、具較高聚乙二醇之單或雙酯類，以及較高乙氧化之花楸糖酯類(例如：在本文中之"較高"意指自低層級之4-6到約10或更多)

。用於製備此等複合型乳化液之燃料添加劑，較佳含有一羰類連續相，其中包含濃度自約0.1到約10%之親水性乳化劑，及一分散相，其中包含溶有或分散有鉑族金屬之水溶性液滴，以及一濃度係基於添加組合物中鉑族金屬重之自約0.1%到約10%之親脂性乳化劑，且該親脂性乳化劑係特徵於其油溶解性及水分散性。

為能更明瞭上述內文，特提供下列實驗步驟：(1)將親脂性乳化劑以全部組合物之自約0.1到約10%之比例，添加於作為內相之油中，鉑族金屬化合物則可依所欲溶於或分散於此油中。(2)將將述之複合型油／親脂性乳化劑，添加於親水性乳化劑之水溶液中，並攪拌之，以生成水包油型乳化液，而親水性乳化劑於水中之濃度亦介於全部組合物之約0.1到10%之間，且該水溶性或水可分散之鉑族金屬化合物可依所需分散於水中。(3)將步驟2中所描述之水包油乳化液，添加至含有佔全部組合物之0.1到10%比例之親脂性乳化劑的油中，以形成最終之油／油包水乳化液。

在此等適用以作為水官能性組合物之親脂性乳化劑中，較佳係具有小於約10之HLB值者，更佳係小於約8。該用語"HLB"值係指"親水性-親脂性平衡"，且係以ICI美國公司

五、發明說明(12)

、位於Wilmington, Delaware所發展出之方式，測乳化劑於水中之相對溶解度或分散度而定，未分散則定為1-4，完全分散則HLB值為13。

乳化劑可為陰離子性、非離子性或陽離子性；其中，較佳之陰離子乳化劑為鈉或TEA石油磺酸鹽、二辛基磺酸基丁二酸鈉、及異硬脂酸醇2-乳鹼鋁鹽或鈉鹽；而較佳之陽離子乳化劑為較低乙氧化胺類、十八烯咪唑啉類及其他咪唑啉衍生物；其中較佳之非離子乳化劑為醇胺類，包括油鹼胺、油鹼胺DEA、及其他類似化合物，較低乙氧化烷酚類，脂肪胺氧化物，及較低乙氧化花楸糖酯(例如，本文中之"較低"意指自1到較上層級之自約4至6)。就官能上而言，符合下列準則之原料可各別或混合使用，以安定含水系統中，水敏感性或水溶性鉑族金屬化合物之存在。濃度係取決於實際調配物，以及燃料中所欲之水含量，但佔燃燒燃料重之自約0.01到約5%之濃度，以及高達約0.05%之預定水濃度，係較佳者。在某些實例中，較具意義者乃以基於鉑族金屬之重量來表達濃度，而于本例中，濃度較佳係為與添加組合物中鉑族金屬重相比^之自約10比1到500,000比1之比例。

有時較佳係使用混合之乳化劑，因為燃料中之各式羰類對相同乳化劑之交互作用不同。通常，個別乳化劑比混合型者無效用，因為包括燃料和乳化劑等之交互作用不同之故。混合乳化劑之例子，于本文中亦指乳化系統而言，可使用包含：約25到約85重量%之鹼胺，尤其是醇胺或n-取

五、發明說明 (13)

代之烷基胺；約5到約25重量%之酚類界面活性劑；及約0到40重量%之雙官能性、以1級羥基封端之嵌段聚合物。更狹隘而言，該胺類可佔之乳化系統約45%到65%；酚類界面活性劑佔約5%到15%；及雙官能性嵌段聚合物則佔乳化系統之自約30%到40%。

適合的n-取代烷基胺類及醇胺類，係指：各由烷基胺和有機酸，或羥烷基胺和有機酸縮合而成者，其中有機酸較佳係具一定長度並與脂肪酸相關者。其可為單-、雙-或三-乙醇胺類，並為包括任意一或多種下列原料者：油酸二乙醇胺、cocamide二乙胺(DEA)、月桂醯胺DEA、聚氧乙烯(POE)cocamide、cocamide單乙醇胺(MEA)、POE月桂醯胺DEA、油醯胺DEA、亞麻仁油醯胺DEA、硬酯酸醯胺MEA、及油酸三乙醇胺，及其混合物。此等醇胺係商業上可獲得者，包括有商品名如下者：Clindrol 100-0，獲自Clintwood化學公司，芝加哥，Illinois；Schercomid ODA，獲自Scher化學公司，Clifton，新紐澤西州；Schercomid SO-A，亦獲自Scher化學公司；Mazamide®及Mazamide系列，獲自PPG-Mazer產品公司，Gurnee，Illinois；Mackamide系列，獲自McIntype Group公司，University Park，Illinois；及Witcamide系列，獲自Witco化學公司，休士頓(Houston)，德州。

酚類界面活性劑，可為如：乙氧化壬基酚或辛基酚等之乙氧化烷基酚。尤佳者係氧化乙烯壬基酚，其係商業上可獲得者，商品名如：Triton N，獲自Union Carbide

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (14)

Corporation of Danbury, Connecticut及 Igepal CO, 獲自 Rhone-Poulenc 公司, Wilmington, Delaware。

嵌段聚合物乃乳化系統之視需要的成份，其包含一非離子性、以1級羥基封端之雙官能性嵌段聚合物，分子量範圍係自約1,000到約15,000。此等聚合物通常被視為丙二醇之聚氧化伸烷基衍生物，商業上可獲得之品名為：Pluronic，獲自BASF-Wyandotte公司，Wyandotte，新紐澤西州。此類聚合物較佳係環氧丙烯／環氧乙烯嵌段聚合物，商業上可獲得之品名如：Pluronic 17R1。

乳化系統所應存在之量，應為可確保其中存在的水之有效乳化作用，可單獨使用或和與水可互混之適當的親脂性有機化合物一起使用(之後會詳細討論)。舉證來說，乳化系統可以至少佔燃料重之約0.05%此層級存在，而達所需效果。雖然所存在之乳化系統的量並無真正上限限制，而一般又認為較多量可導致較良好之乳化作用，然而，長久以來，通常都不需多於約5.0%之重量，或者，事實上，並不需多於約3.0重量%。

亦可能使用物理性乳化安定劑，與上述之乳化系統摻合，以最大化乳化劑的安定性。使用物理性安定劑，又因為其本身之相對低的價格，而可提供經濟效益。雖然並不希望受制於任何理論，然而，一般係認為物理性安定劑藉由增加不互混相之黏度，而增加了乳化液之安定性，而因此更阻礙了油／水界面之分離。適當的物理性安定劑之例子為：蠟、纖維素製品，以及膠類，例如鯨魚膠及黃耆膠。

五、發明說明(15)

當同時使用乳化系統及物理性乳化安定劑時，物理性安定劑之存在量，係佔化學性乳化劑和物理性乳化劑摻合物之約0.05到約5重量%。所得之乳化劑／安定劑摻合物之用量，可與用於上述乳化系統中之層級相同。

乳化劑較佳係與鉑族金屬化合物摻合，所得之混合物並與燃料預混且乳化之。為獲一安定之乳化液，尤其是含有大量水者，可使用適當的機械性乳化裝置，例如生產線上乳化裝置。較佳之乳化安定性至少須保持約10天到約1個月或更多。尤特別地，此乳化液可安定至少3個月。

本發明中有效的、水可互混之親脂性有機化合物，係為水可互混的、燃料可溶之化合物，例如：丁醇、丁基賽路蘇(乙二醇單丁基醚)、二丙二醇單甲基醚、2-己基己醇、二丙酮醇、己二醇及二異丁基酮。就官能上而言，符合下列準則之原料皆為有效者：具一至少約10克水／每升原料之水可互混性，並可以約至少10克／每升燃料之量溶於燃料中(其中該原料係含10克之水)。另外，該水官能性組合物較佳特徵於：具羥基、酮基、羧酸官能基、醚鍵結、胺基、或於羥鏈上可作為水受體之極性官能基。濃度係取決於實際調配物及燃料中所欲之水量，但其中，佔燃燒燃料重之自約0.01到約1.0重量%之濃度係為較佳者，在某些實例中，較有意義者係以基於鉑族金屬之重量來表達濃度，而於本例中，濃度較佳係為相對於添加組合物中鉑族金屬重之自約1,000比1到約500,000比1。

鉑族金屬包括：鉑、鈀、銻、釷、鐵和銱。包括鉑、鈀

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(16)

和銻等化合物，尤其是僅為鉑或與銻摻合之化合物係較佳者，因其具相對高的蒸氣壓。

在鉑族金屬化合物中，較有效者係彼等可有效釋放內燃機中催化的鉑族金屬者。而本發明優點之一在於，可使用水溶性鉑族金屬化合物，如同以不同溶解度存在於羰基燃料中者，而避免水之存在，其中水係藉由沈澱或鍍出，而將鉑自燃料中釋出至燃料貯存槽或供應槽表面者。此等化合物包括以2價或5價氧化態存在之鉑族金屬。

頒給 Bowers 等人之美國專利第 4,891,050 號、頒給 Epperly 等人之美國專利第 5,034,020 號，及頒給 Peter-Hoblyn 等人之美國專利第 5,266,093 號，皆描述了高度溶於燃料中之鉑族金屬化合物，且其具有高分配比。此等專利之全文皆併入本文中供作參考，亦包括其中所描述之適當鉑族金屬化合物，以及其製備步驟。除了此等原料外，尚有商業上可獲得的或容易合成的：鉑族金屬乙醯丙酮鹽類、鉑族金屬二苯甲基亞二烯丙酮鹽類，及四級銨鉑族金屬複合物之脂肪酸皂類，例如：四銨鉑油酸鹽。此外，尚有水溶性鉑族金屬鹽類，例如：氯鉑酸、氯鉑酸鈉、氯鉑酸鉀、氯鉑酸鐵、氯鉑酸鎂、氯鉑酸錳及氯鉑酸鈹，以及彼等定義於或包括於 Haney 及 Sullivan 之美國專利第 4,629,472 號中之任一化合物。

典型地，鉑族金屬之使用量，將為足以供給每升燃料中具約 0.05 到約 2.0 毫克鉑族金屬之量，較佳為每升燃料中具自約 0.1 到約 1 毫克之鉑族金屬。尤佳之範圍為每升燃料中

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(17)

具自約0.15到約0.5毫克之鉑族金屬。

添加劑之溫度安定性在實際上及操作步驟中是很重要的。典型地，添加劑之崩落溫度應為至少約40°C，較佳為至少約50°C，以防止大部份預期會爆炸的溫度，在此情況下，崩落溫度不低於約75°C係必須的。

添加劑較佳為實質上不含有受爭議的微量元素，或為含有磷、砷、及銻之官能基者（即：不應含有實質量之此等官能基），因其係具有明顯缺點，像“有毒”，或者會降低鉑族金屬化合物之效力。較佳地，該純化鉑族金屬添加化合物含有不多於約500 ppm(基於基重)之磷、砷或銻，較佳為不多於約250 ppm。尤佳者係添加劑中並未含有磷、砷或銻。

包括鉑、鈀、及銲之化合物，尤其是僅為鉑化合物，或與一或多種其他催化金屬一起，皆較佳可用於實施本發明者。

在另一具體實施例中，添加劑可與其他金屬化合物一起使用，以改善經濟、減少污染物像羰類及一氧化碳之發散、並可改善粒子化阱或氧化催化之操作步驟。其中有用之金屬化合物為：錳、鐵、銅、鈹、鈉、鋰及鉀之鹽類，其可使用以適當之量，即：自約1到約100 ppm，及較佳為自30到60 ppm之催化金屬，以與柴油燃料或汽油中之鉑族金屬化合物摻合。對汽油引擎而言，此等錳化合物係有用於改善燃料經濟；而對柴油引擎而言，此等錳、鐵、銅、鈹、鈉及鋰化合物，係有用於降低柴油阱中之粒子之內燃溫

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (18)

度。當與鉑族金屬摻合時，由於較易自阱中移除粒子，而可明顯地減低一氧化碳及未燃燒羰類之含量。上述參考文獻，以及本文中之引據案，皆併入本文中以列示特定鹽類及此等金屬之化合物，包括：丙酮鹽類、丙酸基丙酮鹽類及甲醛丙酮鹽類。

其中，適合之鋰及鈉組合物，係為彼等各與適合之有機化合物而成之鋰鹽及鈉鹽，該有機化合物為例如醇類或酸類，即：脂肪族、脂環及芳族醇類及酸類。特別的鹽類之例子為3級丁基醇之鋰鹽及鈉鹽，及其混合物。其他鋰及鈉之有機鹽，因其為燃料可溶性且於溶液中很穩定，故易獲得且適用於本發明中。然而，較不欲者係無機鹽類之存在，其亦可用於本發明中，亦可充份分散於穩定的乳化液之燃料中。

特定的鈉化合物為：磺酸鹽化羰類之鹽類，例如：石油磺酸鈉鹽，可獲自 Witco Chemical公司之 Sodium Petronate(NaO_3SR ，R為烷基、芳基、芳烷基，且R為具有大於3個碳之羰類)；醇鈉鹽，例如t-丁醇鈉，及其他燃料可溶性烷氧化物(NaOR ，其中R為較低烷基，即自1到3個碳；以及苯酸鈉鹽(衍生自煤渣及石油之苯酸的鈉酸)。其中，較特別的鋁化合物為上述鈉鹽化合物之鋰同系物。

特別的鈰化合物為：乙醯丙酮鈰(III)鹽，苯酸鈰(III)鹽，和辛基鈰鹽，及其他皂類，例如硬脂酸酯、新癸酮鹽類及辛酯(2-乙基己酯)。此等鈰化合物皆為3價化合物，且符合式： $\text{Ce}(\text{OOCR})_3$ ，其中R為羰類。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (19)

特別的銅化合物爲：乙醯丙酮銅鹽、苯酸銅鹽、牛油銅鹽以及皂類，像：硬脂酸酯以及像辛酯及新癸酮鹽類等。此等銅化合物皆爲二價化合物，且符合式： $\text{Cu}(\text{OOCR})_2$ 。此外，亦包括Lubrizol之專利中，例如國際公告號爲WO 92/20764，所揭示之由銅化合物與各式有機基質所形成之有機金屬錯化物之產物。

特別的鐵化合物爲：二(環戊二烯)亞鐵、乙醯-丙酮之鐵及亞鐵、鐵質皂類，像辛酯及硬脂酸酯(通常商業上可獲得者爲Fe(III))五羰化鐵 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 、苯酸及牛油軟脂鐵酯。

特別的錳化合物爲：甲基環戊二烯基三羰基錳 $(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3$ ，如描述於Niebylski之美國專利第4,191,536號中之例子者)；乙醯丙酮錳鹽，II及III價者；皂類，包括新癸酮酯、硬脂酸酯、苯酸及牛油軟脂鐵脂及辛酯。

上述敘述之目的，在於教示一般技藝人士如何據以實施本發明，但並非以詳細描述其中明顯之改良及變化，此部份技藝熟悉人士經研讀本文敘述後應已明瞭。應瞭解的是所有本發明之明顯改良及變化皆應包括於由下列申請專利範圍所定義出來之範圍中。簡要地來說，許多轉化型式已藉由將化學品列表及範圍而明定於本發明中，本段敘述全文中所指之化學品列表，意指各代表性的，然非以排除相等之物質、先質及活性物種。同時，各範圍尤其包括：數字範圍之各個整數，化學式中之各物種等，皆納入本發明範圍中。而申請專利範圍則包括所請之化合物及以任意序

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (20)

列實施之步驟，其係有效於製得本發明，除了本文中特別指出之相反結果者外。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

四、中文發明摘要 (發明之名稱： 含水燃料用之鉑金屬燃料添加劑)

鉑族金屬燃料添加劑于燃料環境中十分有用，其係可排除無用的水份。本發明之燃料添加劑，包含一種鉑族金屬化合物，及一種水官能性組合物，其係選自由親脂性乳化劑，水可互混之親脂性有機化合物，以及其混合物所組成之群。此等添加劑係較有用於含至少約0.01%水含量之燃料組合物。

英文發明摘要 (發明之名稱： "PLATINUM METAL FUEL ADDITIVE FOR WATER-CONTAINING FUELS")

Platinum group metal fuel additives are effective in fuel environments which make the exclusion of water impractical. The fuels additives comprise a platinum group metal compound and a water-functional composition selected from the group consisting of lipophilic emulsifiers, lipophilic organic compounds in which water is miscible and mixtures of these. The additives are preferably effective in fuel compositions having water contents of at least about 0.01 % water by weight.

六、申請專利範圍

公告本

修正
年 月 日
89.1.14

1. 一種用於提供觸媒至燃料中，且可藉由避免水與燃料實質分離而使催化活性之降解降至最低，並藉之將該觸媒保留於燃料中之燃料添加劑組合物，其包含：

鉑族金屬化合物，其係選自由可溶於石油之有機金屬鉑族金屬配位化合物、鉑族金屬乙醯丙酮鹽類、鉑族金屬二苯甲基亞二烯丙酮鹽類、及四胺錯合物之脂肪酸皂類所組成之群；及

水官能性組合物，其係選自由親脂性乳化劑、與水互溶之親脂性有機化合物，及此等之混合物所組成之群；

其中，該燃料包含汽油、柴油燃料、或汽油酒精(gasohol)，且包含1.0至15%之水，及該水官能性組合物包含濃度自0.1至10%之與水互溶之親脂性有機化合物或親脂性乳化劑，該化合物之存在比例，以添加劑組合物中鉑族金屬重量計，係10:1至500,000:1；及

其中，該鉑族金屬化合物之存在量可提供每升燃料0.05至2.0毫克之鉑族金屬。

2. 根據申請專利範圍第1項之燃料添加劑組合物，其中該鉑族金屬化合物存在之量，係足以於每公升燃料中提供自0.1至1.0毫克之鉑族金屬者。

3. 根據申請專利範圍第1項之燃料添加劑組合物，其中該燃料包含柴油燃料，且含自0.01至0.5%之水。

4. 根據申請專利範圍第1項之燃料添加劑組合物，其中該燃料包含汽油，且包含自0.01至0.5%之水。

5. 根據申請專利範圍第1項之燃料添加劑組合物，其中該燃

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

編

六、申請專利範圍

公告本

年 月 日

89.1.14

修正

1. 一種用於提供觸媒至燃料中，且可藉由避免水與燃料實質分離而使催化活性之降解降至最低，並藉之將該觸媒保留於燃料中之燃料添加劑組合物，其包含：
鉑族金屬化合物，其係選自由可溶於石油之有機金屬鉑族金屬配位化合物、鉑族金屬乙醯丙酮鹽類、鉑族金屬二苯甲基亞二烯丙酮鹽類、及四胺錯合物之脂肪酸皂類所組成之群；及
水官能性組合物，其係選自由親脂性乳化劑、與水互溶之親脂性有機化合物，及此等之混合物所組成之群；
其中，該燃料包含汽油、柴油燃料、或汽油酒精(gasohol)，且包含1.0至15%之水，及該水官能性組合物包含濃度自0.1至10%之與水互溶之親脂性有機化合物或親脂性乳化劑，該化合物之存在比例，以添加劑組合物中鉑族金屬重量計，係10:1至500,000:1；及
其中，該鉑族金屬化合物之存在量可提供每升燃料0.05至2.0毫克之鉑族金屬。
2. 根據申請專利範圍第1項之燃料添加劑組合物，其中該鉑族金屬化合物存在之量，係足以於每公升燃料中提供自0.1至1.0毫克之鉑族金屬者。
3. 根據申請專利範圍第1項之燃料添加劑組合物，其中該燃料包含柴油燃料，且含自0.01至0.5%之水。
4. 根據申請專利範圍第1項之燃料添加劑組合物，其中該燃料包含汽油，且包含自0.01至0.5%之水。
5. 根據申請專利範圍第1項之燃料添加劑組合物，其中該燃

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

編

六、申請專利範圍

料包含汽油、柴油燃料及汽油醇，且包含自1.0至15%之水，而鉑族金屬組合物存在之分配比係少於25。

6. 根據申請專利範圍第1項之燃料添加劑組合物，其中該燃料包含汽油醇，且包含自1.0至15%之水，而該水官能性組合物，含有一親脂性乳化劑，其比例係基於添加劑組合物中的鉑族金屬重之自10:1至500,000:1。
7. 根據申請專利範圍第1項之燃料添加劑組合物，其中該添加劑包含含有濃度自0.1至10%的親水性乳化劑之連續煙相，以及一分散相，其包含溶有或分散有鉑族金屬化合物之水性液滴，以及比例係基於添加劑組合物中鉑族金屬重之自10:1至500,000:1的親脂性乳化劑。
8. 根據申請專利範圍第1項之燃料添加劑組合物，其中該添加劑進一步包含自1到100ppm之催化金屬，其係選自由錳、鐵、銅、鉍、鈉及鋰化合物所組成之群，以與鉑族金屬化合物摻合。
9. 一種燃料組合物，其包含：
一種蒸餾液燃料；及
一種燃料添加劑，其包含鉑族金屬化合物，其係選自由可溶於石油之有機金屬鉑族金屬配位化合物、鉑族金屬乙醯丙酮鹽類、鉑族金屬二苯甲基亞二烯丙酮鹽類、及四胺錯合物之脂肪酸皂類所組成之群；該鉑族金屬化合物之存在量足以提供每升燃料0.1至1.0毫克之鉑族金屬，以及包含水官能性組合物，其係選自由親脂性乳化劑、與水互溶之親脂性有機化合物，及此等之混合物所

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

紉

六、申請專利範圍

組成之群；

其中，該燃料包含汽油、柴油燃料、或汽油酒精(gasohol)，且包含1.0至15%之水，及該水官能性組合物包含濃度自0.1至10%之與水互溶之親脂性有機化合物或親脂性乳化劑，該化合物之存在比例，以添加劑組合物中鉑族金屬重量計，係10:1至500,000:1。

10. 根據申請專利範圍第9項之燃料組合物，其中該添加劑進一步包含自1至100ppm之催化金屬，係選自由錳、鐵、銅、鉍、鈉及鋰化合物組成之群，以與鉑族金屬化合物摻合。

11. 根據申請專利範圍第9項之燃料組合物，其中該添加劑包含含有濃度自0.1至10%的親水性乳化劑之連續煙相，以及一分散相，其包含溶有或分散有鉑族金屬化合物之水性液滴，以及比例係基於添加劑組合物中鉑族金屬重之自10:1至500,000:1的親脂性乳化劑。

12. 一種操作內燃機引擎之方法，包含：

於該內燃機引擎之燃料系統中添加一種燃料組合物，該燃料組合物包含蒸餾液燃料，以及一燃料添加劑，該燃料添加劑包含鉑族金屬化合物，其係選自由可溶於石油之有機金屬鉑族金屬配位化合物、鉑族金屬乙醯丙酮鹽類、鉑族金屬二苯甲基亞二烯丙酮鹽類、及四胺錯合物之脂肪酸皂類所組成之群；該鉑族金屬化合物之存在量足以提供每升燃料0.1至1.0毫克之鉑族金屬，以及包含水官能性組合物，其係選自由親脂性乳化劑、與水互溶

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)



訂

裝

六、申請專利範圍

之親脂性有機化合物，及此等之混合物所組成之群，該燃料系統中之燃料組合物，以重量計，具有至少0.01%之水含量；

其中，該燃料包含汽油、柴油燃料、或汽油酒精(gasohol)，且包含1.0至15%之水，及該水官能性組合物包含濃度自0.1至10%之與水互溶之親脂性有機化合物或親脂性乳化劑，該化合物之存在比例，以添加劑組合物中鉑族金屬重量計，係為10:1至500,000:1；及在引擎中燃燒該燃料組合物。

13. 根據申請專利範圍第12項之方法，其中該水官能性組合物包含一于其中水係可互混溶之親脂性有機化合物，該化合物存在之比例，係基於添加劑組合物中鉑族金屬重之自10:1至250,000:1。
14. 根據申請專利範圍第12項之方法，其中該水官能性組合物包含一親脂性乳化劑，其存在之比例係基於添加劑組合物中鉑族金屬重之自10,000至250,000。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂