

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7555947号
(P7555947)

(45)発行日 令和6年9月25日(2024.9.25)

(24)登録日 令和6年9月13日(2024.9.13)

(51)国際特許分類		F I	
C 1 0 L	1/32 (2006.01)	C 1 0 L	1/32 D
C 0 9 K	23/00 (2022.01)	C 0 9 K	23/00
C 0 9 K	23/22 (2022.01)	C 0 9 K	23/22
C 0 9 K	23/42 (2022.01)	C 0 9 K	23/42

請求項の数 20 (全20頁)

(21)出願番号	特願2021-552744(P2021-552744)	(73)特許権者	521395768
(86)(22)出願日	令和2年3月5日(2020.3.5)		サルノクス グループ ピーエルシー
(65)公表番号	特表2022-524017(P2022-524017 A)		S U L N O X G R O U P P L C
(43)公表日	令和4年4月27日(2022.4.27)		イギリス国 ダブリュシー 2 エイチ 7 デ
(86)国際出願番号	PCT/EP2020/055901		ィーキュー ロンドン ハイマーケット ,
(87)国際公開番号	WO2020/182624	(74)代理人	110001036
(87)国際公開日	令和2年9月17日(2020.9.17)		弁理士法人暁合同特許事務所
審査請求日	令和5年2月24日(2023.2.24)	(72)発明者	レッドマン , ジェイムズ
(31)優先権主張番号	1903169.9		イギリス国 ダブリュシー 2 エイチ 7 デ
(32)優先日	平成31年3月8日(2019.3.8)		ィーキュー ロンドン ハイマーケット ,
(33)優先権主張国・地域又は機関	英国(GB)		オレンジ ストリート 1 0 内
		審査官	岡田 三恵

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 乳化剤およびエマルジョン

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ディーゼル、低硫黄ディーゼル、バイオディーゼル、および重油のうちの少なくとも 1 つを含む燃料に用いられる乳化剤であって、

6 0 ~ 9 0 w t % の少なくとも 1 つの C 8 ~ C 1 8 脂肪酸ジエタノールアミドと、
2 ~ 1 0 w t % の少なくとも 1 つの C 1 2 ~ C 2 4 脂肪酸と、
5 ~ 2 0 w t % の少なくとも 1 つの C 6 ~ C 1 8 アルコールエトキシレートと、を含む、
乳化剤。

【請求項 2】

ディーゼル、低硫黄ディーゼル、バイオディーゼル、および重油のうちの少なくとも 1 つを含む燃料と、

3 0 w t % 以下の水と、
0 . 5 ~ 1 5 w t % の請求項 1 に記載の乳化剤と、を含む、エマルジョン。

【請求項 3】

ディーゼル、低硫黄ディーゼル、および重油のうちの少なくとも 1 つを含む燃料であって、いかなるバイオ成分も含まない、燃料と、

2 0 w t % 以下の水と、
請求項 1 に記載の乳化剤であって、乳化剤と水の体積比が、 1 . 5 : 1 ~ 1 : 2 . 9 で
ある乳化剤と、を含む、ナノエマルジョン。

【請求項 4】

少なくとも1つのソルビタンエステル、を含む、請求項1に記載の乳化剤。

【請求項5】

ディーゼル、低硫黄ディーゼル、バイオディーゼル、および重油のうちの少なくとも1つを含む燃料に用いられる乳化剤であって、

50～75wt%の少なくとも1つのC₈～C₁₈脂肪酸ジエタノールアミドと、

2～10wt%の少なくとも1つのC₁₂～C₂₄脂肪酸と、

5～20wt%の少なくとも1つのC₆～C₁₈アルコールエトキシレートと、

10～40wt%の少なくとも1つのソルビタンエステルと、を含む、乳化剤。

【請求項6】

ディーゼル、低硫黄ディーゼル、バイオディーゼル、および重油のうちの少なくとも1つを含む燃料であって、バイオ成分を含む、燃料と、

20wt%以下の水と、

請求項4または請求項5に記載の乳化剤と、を含む、ナノエマルジョン。

【請求項7】

前記乳化剤と前記水の体積比が、1.5:1～1:2.9である、請求項6に記載のナノエマルジョン。

【請求項8】

ディーゼル、低硫黄ディーゼル、バイオディーゼル、および重油のうちの少なくとも1つを含む燃料中の水を乳化することができるスカベンジャー溶液であって、

前記アルコールエトキシレートが2～8個のエトキシ基を有する、請求項1、4または5のいずれか1項に記載の10～40wt%の乳化剤と、

60～90wt%のアルキレングリコールモノアルキルエーテルと、を含む、スカベンジャー溶液。

【請求項9】

10～25wt%の少なくとも1つのC₈～C₁₈脂肪酸ジエタノールアミドと、

0.2～3wt%の少なくとも1つのC₁₂～C₂₄脂肪酸と、

1～4wt%の少なくとも1つのC₆～C₁₈アルコールエトキシレートと、

60～90wt%のアルキレングリコールモノアルキルエーテルと、を含む、請求項8に記載のスカベンジャー溶液。

【請求項10】

ディーゼル、低硫黄ディーゼル、バイオディーゼル、および重油のうちの少なくとも1つを含む燃料と、

0.03～0.2体積%の量の請求項9に記載のスカベンジャー溶液と、を含む、配合物。

【請求項11】

前記脂肪酸ジエタノールアミドが天然供給源に由来する、請求項1、4、5のいずれか1項に記載の乳化剤。

【請求項12】

前記脂肪酸ジエタノールアミドが天然供給源に由来する、請求項8または9に記載のスカベンジャー溶液。

【請求項13】

前記脂肪酸は不飽和脂肪酸である、請求項1、4、5、11のいずれか1項に記載の乳化剤。

【請求項14】

前記脂肪酸はC₁₄～C₂₀不飽和脂肪酸である、請求項1、4、5、11のいずれか1項に記載の乳化剤。

【請求項15】

前記脂肪酸は不飽和脂肪酸である、請求項8、9、12のいずれか1項に記載のスカベンジャー溶液。

【請求項16】

10

20

30

40

50

前記脂肪酸はC₁₄～C₂₀不飽和脂肪酸である、請求項8、9、12のいずれか1項に記載のスカーベンジャー溶液。

【請求項17】

前記アルコールエトキシレートが9～12の範囲のHLBを有する、請求項1、4、5、11、13、14のいずれか1項に記載の乳化剤。

【請求項18】

前記アルコールエトキシレートが9～12の範囲のHLBを有する、請求項8、9、12、15、16のいずれか1項に記載のスカーベンジャー溶液。

【請求項19】

超音波乳化を使用して、前記燃料、水、および前記乳化剤の混合物を乳化することを含む、請求項3、6、7のいずれか1項に記載のナノエマルジョンを作製する方法。

10

【請求項20】

超音波乳化を使用して、前記燃料、水、および前記乳化剤の混合物を乳化することを含む請求項10に記載の配合物を作製する方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、乳化剤またはスカーベンジャーとしての使用に適した組成物、およびその組成物を含むディーゼル配合物またはエマルジョンに関する。

【背景技術】

20

【0002】

ディーゼルエンジンは非常に効率的なエンジンである。しかし、ディーゼル燃料の使用には多くの困難を伴う。具体的には、ディーゼルエンジンは、微小粒子状物質、NO_x、SO_x、COを含む、規制された汚染物質を大量に生成する。

【0003】

水性エマルジョンディーゼルは、ディーゼルの物理的または化学的特性を改善し、汚染物質の排出量の一部を低減できることが知られている。LifおよびHolmbergによる「Water-in-diesel emulsions and related systems」、Advances in Colloid and Interface Science、123-126(2006)、ページ231～239には、水エマルジョンディーゼル燃料およびその他の関連する燃料の使用の背景技術が提供されている。

30

【0004】

しかし、水エマルジョンディーゼルの利点を得るには、得られるエマルジョンが安定していることが重要である。ディーゼルエンジンは、様々な条件で使用される。したがって、エマルジョンは非常に広い温度範囲(例えば-20～70)にわたって安定である必要がある。Al-Sabaghらによる「Formation of water-in-diesel oil nano-emulsions using high energy method and studying some of their surface active properties」、Egyptian Journal of Petroleum(2011)20、ページ17～23では、Span80、Emarol85、およびそれらの混合物を乳化剤として使用した、安定したエマルジョンを調製するための超音波の使用を考察している。国際公開第2013/098630号は、ディーゼルオイルおよび水性エマルジョンを開示し、通常の保管条件下および-20～+50

40

の温度での少なくとも3ヶ月の安定性の重要性について論じている。しかし、安定性が向上したという証拠はない。国際公開第03/075954号は、エトキシ化アルキルフェノール、脂肪酸アミン、オレイン酸、およびナフサを含む乳化組成物を開示している。

【0005】

通常、水ディーゼリエマルジョンには乳化剤が含まれている。しかし、典型的なエマルジョンはまだ十分な安定性を有していない。

50

【 0 0 0 6 】

安定したマイクロまたはナノエマルジョンを提供できる組成物を導入することが望ましいことになる。

【 0 0 0 7 】

ディーゼル燃料には通常、硫黄が大量に含まれているため、SO_xが生成される。ディーゼルに存在する硫黄の量を削減する動きがある。しかし、Uchaoaらによる「Evaluation of Lubricating Properties of Diesel Based Fuels Micro Emulsified With Glycerin」、Materials Research、2017、20 (Suppl. 2)、ページ701～708で考察されているように、硫黄の量を削減するとディーゼルの潤滑性も低下し、エンジンに問題が生じる。これは通常、ディーゼル燃料にバイオ成分を含むことにより改善される。ただし、これらのバイオ成分を含むと、安定したナノエマルジョンの形成に問題が生じる可能性がある。

10

【 発 明 の 概 要 】

【 0 0 0 8 】

したがって、安定したナノエマルジョンを提供すると同時に、良好な潤滑性を有するディーゼル燃料組成物を提供することが望ましいことになる。

【 0 0 0 9 】

標準的なディーゼルで安定したナノエマルジョンを形成することができる組成物は、通常、バイオ成分を含む超低硫黄ディーゼルで安定したナノエマルジョンを形成することができず、逆もまた同様である。

20

【 0 0 1 0 】

ディーゼルのタイプまたは重油のいずれかに添加されることができ、追加の水を追加する必要なしに排出量の削減を含む様々な利点を提供することができる組成物を提供することが望ましいことになる。

【 0 0 1 1 】

様々な量の硫黄および様々な量のバイオ成分を含有するディーゼル燃料において、安定なナノエマルジョンを生成するように容易に要求に合わせることができる組成物を提供することはさらに有利であることになる。

【 0 0 1 2 】

潤滑性、液滴サイズ、耐食性、ならびに特定の気体および微小粒子の排出量を含むエマルジョンの様々な特性を改善するように要求に合わせることができる組成物を提供することは有利であることになる。

30

【 0 0 1 3 】

低レベルの電力入力でおよび/または非常に迅速に安定したナノエマルジョンを生成することができる組成物を提供することはさらに有利であることになる。

【 0 0 1 4 】

本発明の目的では、ディーゼルまたはディーゼル燃料への言及は、石油ディーゼル、低硫黄ディーゼル、バイオディーゼル、およびそれらの組み合わせを対象にすることを意図している。

40

【 0 0 1 5 】

本発明の目的では、石油ディーゼルへの言及は、原油の蒸留中に製造されるディーゼルに関する。

【 0 0 1 6 】

本発明の目的では、重油への言及は、原油の蒸留中に生成され、かつ15 で900 kg / m³を超える密度を有する油に関する。

【 0 0 1 7 】

本発明の目的では、低硫黄ディーゼルへの言及は、500 ppm未満、好ましくは50 ppm未満、最も好ましくは10 ppm未満の硫黄を有するディーゼルに関する。低硫黄ディーゼルは、石油ディーゼルから硫黄を除去することによって、合成ディーゼルの形成

50

によって、またはバイオディーゼルの形成によって製造することができる。

【 0 0 1 8 】

本発明の目的では、バイオディーゼルへの言及は、植物油または動物性脂肪をアルコール、典型的にはメタノールまたはエタノールでエステル交換することによって得られる脂肪酸メチルエステルに関する。

【 0 0 1 9 】

本発明の目的では、バイオ成分への言及は、バイオディーゼルおよび天然由来の油、例えばパーム油、菜種油およびココナッツ油に関する。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 2 0 】

本発明の第 1 の態様では、ディーゼルまたは重油と安定したエマルジョンを形成することができる乳化剤が提供される。乳化剤は、

a . 少なくとも 1 つの $C_8 \sim C_{18}$ 脂肪酸ジエタノールアミドと、

b . 少なくとも 1 つの $C_{12} \sim C_{24}$ 脂肪酸と、

c . 少なくとも 1 つの $C_6 \sim C_{18}$ アルコールエトキシレートと、

を含む。

【 0 0 2 1 】

好ましくは、乳化剤は、ナフサを含まないか、または含有しない。好ましくは、乳化剤は、本質的に成分 (a)、(b) および (c) からなる。

【 0 0 2 2 】

乳化剤は、ディーゼル、低硫黄ディーゼル、バイオディーゼル、または重油とのエマルジョンを形成するために使用するのに好適である。エマルジョンは、最大 3 0 w t % の水を含むことができる。エマルジョンは、少なくとも 0 . 5 w t % の乳化剤を含む。より多い量の乳化剤は 1 5 w t % まで使用することができる。しかし、乳化剤の量を増やすと、安定性には識別できる改善なしに、コストが増加する。したがって、乳化剤の好ましい上限は 3 w t % である。エマルジョンは、燃料、水、および乳化剤のみを含有することが好ましい。

【 0 0 2 3 】

脂肪酸ジエタノールアミドは、8 ~ 1 8 個の炭素原子を有する脂肪酸の混合物から形成されることが好ましい。脂肪酸ジエタノールアミドは天然供給源に由来することが特に好ましい。好適な天然供給源には、ココナッツ油およびパーム油が含まれる。一例として、ココナッツ油は、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、およびリノール酸を含む酸の混合物である。

【 0 0 2 4 】

乳化剤で使用される構成要素の 1 つの特性は、H L B である。H L B 値は、計算するか、または実験的に決定するかのいずれかが可能である。標準的な計算方法には、Griffin の方法 (Journal of the Society of Cosmetic Chemists 5 (1 6 5 4) : 2 5 9) または Davies の方法 (Gas / Liquid and Liquid / Liquid interface : Proceedings of the International Congress of the Surface Activity (1 6 5 7)) が含まれる。しかし、H L B 値は実験的に得られることが好ましい。通常、材料の供給者は、実験的に得られた製品の H L B 値を提供する。当業者は、H L B 値を決定するための好適な方法 (乳化剤および H L B 値が既知の油を用いて一連のエマルジョンを形成することによる比較試験を用いることなど) を知っている。一般に、3 . 5 ~ 6 の範囲の H L B は、油中水型エマルジョンに一般的に使用される。8 ~ 1 8 の範囲の H L B は、水中油型エマルジョンに使用される。

【 0 0 2 5 】

ココナッツ油のジエタノールアミドは、通常 1 3 ~ 1 4 の範囲の H L B を有している。ジエタノールアミドがこの範囲の H L B を有することは必須ではないが、ジエタノールアミドは 1 1 ~ 1 6 、好ましくは 1 3 ~ 1 4 の範囲の H L B を有することが好ましい。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 6 】

8 個未満の炭素原子または 1 8 個を超える炭素原子を有する脂肪酸に基づく脂肪酸ジエタノールアミドは、必要に応じて混合物中に存在することができるが、存在しないことが好ましい。

【 0 0 2 7 】

脂肪酸ジエタノールアミドは、乳化剤の 4 0 ~ 9 0 w t % の量で存在することが好ましい。脂肪酸ジエタノールアミドは 5 0 ~ 9 0 w t % 、より好ましくは 6 0 ~ 8 5 w t % の量で存在することがより好ましい。

【 0 0 2 8 】

少なくとも 1 つの $C_{12} \sim C_{24}$ 脂肪酸は、好ましくは飽和または一不飽和であり、一不飽和脂肪酸がさらに好ましい。脂肪酸は、好ましくは、 $C_{14} \sim C_{20}$ 一不飽和脂肪酸である。特に好適な脂肪酸はオレイン酸である。

10

【 0 0 2 9 】

オレイン酸の H L B は約 1 である。H L B が低いということは、親油性が高いことを意味し、したがって、この親油性の材料は通常、乳化剤として使用されない。脂肪酸は、H L B が低く、好ましくは 3 . 5 未満、より好ましくは 2 未満であることが好ましい。

【 0 0 3 0 】

脂肪酸は、好ましくは乳化剤の 1 ~ 1 5 w t % 、より好ましくは 2 ~ 1 0 w t % 、最も好ましくは 4 ~ 7 w t % の量で存在する。

【 0 0 3 1 】

20

$C_6 \sim C_{18}$ アルコールエトキシレートは、好ましくは、少なくとも 1 つのアルコール、より好ましくは少なくとも 1 つのモノオールから生成される。エトキシレートは、好ましくは 2 ~ 8 個のエトキシ基を有する。好ましいエトキシレートには、ノニルフェノールエトキシレートおよび $C_9 \sim C_{12}$ エトキシレートが含まれる。好適なエトキシレートは市販されている。好適なエトキシレートには、A k z o N o b e l から市販されている狭い範囲のエトキシ化アルコールである B e r o l 2 6 0 および E t h y l a n 1 0 0 5 が含まれる。

【 0 0 3 2 】

ノニルフェノールエトキシレートは、存在するエチレンオキシド基の数に応じて、様々な H L B 値を示す。好ましいノニルフェノールエトキシレートは、約 9 ~ 1 2 の H L B を有する 4 ~ 8 個のエチレンオキシド基を有する。特に好ましいノニルフェノールエトキシレートは、6 個のエチレンオキシド基および約 1 1 の H L B を有する。

30

【 0 0 3 3 】

B e r o l 2 6 0 の H L B 値は 1 0 . 5 であり、4 個のエチレンオキシド基を有する狭い範囲の $C_9 \sim C_{11}$ アルコールである。E t h y l a n 1 0 0 5 の H L B 値は 1 1 . 6 であり、3 . 5 個のエチレンオキシド基を有する狭い範囲の C_{10} アルコールである。

【 0 0 3 4 】

アルコールエトキシレートは、9 ~ 1 2 、好ましくは 1 0 ~ 1 2 の範囲の H L B 値を有することが好ましい。

【 0 0 3 5 】

40

アルコールエトキシレートは、乳化剤の 5 ~ 3 0 w t % の量で存在することが好ましい。アルコールエトキシレートは 5 ~ 2 0 w t % 、より好ましくは 8 ~ 1 2 w t % の量で存在することがより好ましい。

【 0 0 3 6 】

乳化剤は、必要に応じて、以下に定義されるようなソルビタンエステルを含むことができる。ソルビタンエステルは、存在する場合、乳化剤の 1 0 ~ 4 0 w t % 、好ましくは 2 0 ~ 3 0 w t % の量で使用される。

【 0 0 3 7 】

本発明の第 2 の態様では、ディーゼルおよび水の安定なナノエマルジョンを形成するのに好適な乳化剤が提供され、ディーゼルはいかなるバイオ成分も含有しない。

50

【0038】

乳化剤は、

- a . 60 ~ 90 w t % の少なくとも1つの $C_8 \sim C_{18}$ 脂肪酸ジエタノールアミドと、
- b . 2 ~ 10 w t % の少なくとも1つの $C_{12} \sim C_{24}$ 脂肪酸と、
- c . 5 ~ 20 w t % の少なくとも1つの $C_6 \sim C_{18}$ アルコールエトキシレートと、

を含む。

【0039】

好ましい成分 a ~ c は、上で定義された通りである。

【0040】

好ましくは、乳化剤は、ナフサを含まない。好ましくは、乳化剤は、本質的に成分 (a)、(b) および (c) からなる。

10

【0041】

ナノエマルジョンは、石油ディーゼル、低硫黄ディーゼル、および重油のうちの少なくとも1つを含む燃料であって、燃料はいかなるバイオ成分も含有せず、燃料はいかなるバイオ成分も含有せず、最大20 w t % の水および乳化剤を含み、乳化剤：水の体積比は、1 . 5 : 1 ~ 1 : 2 . 9、好ましくは1 . 2 : 1 ~ 1 : 2 である。水は、少なくとも0 . 25 w t %、より好ましくは少なくとも0 . 5 w t % の量で存在することが好ましい。ナノエマルジョンは、燃料、水、および乳化剤のみを含有することが好ましい。他の成分も存在することができるが、これらは0 . 1 w t % 未満の微量でのみ存在することが好ましい。

20

【0042】

好ましい実施形態では、第2の態様の乳化剤は、80 ~ 90 w t % の成分 a、4 ~ 8 w t % の成分 b、および5 ~ 15 w t % の成分 c を含む。

【0043】

本発明の第3の態様では、ディーゼルおよび水の安定なナノエマルジョンを形成するのに好適な乳化剤が提供され、ディーゼルはバイオ成分を含有する。

【0044】

乳化剤は、

- a . 50 ~ 75 w t % の少なくとも1つの $C_8 \sim C_{18}$ 脂肪酸ジエタノールアミドと、
- b . 2 ~ 10 w t % の少なくとも1つの $C_{12} \sim C_{24}$ 脂肪酸と、
- c . 5 ~ 20 w t % の少なくとも1つの $C_6 \sim C_{18}$ アルコールエトキシレートと、
- d . 10 ~ 40 w t % の少なくとも1つのソルビタンエステルと、

を含む。

30

【0045】

好ましくは、乳化剤は、ナフサを含まないか、または含有しない。好ましくは、乳化剤は、本質的に成分 (a)、(b)、(c)、および (d) からなる。

【0046】

ナノエマルジョンは、ディーゼル、低硫黄ディーゼル、バイオディーゼル、および重油のうちの少なくとも1つを含む燃料であって、燃料はバイオ成分を含む、燃料と、最大20 w t % の水および第3の態様の乳化剤とを含む。乳化剤：水の体積比は、1 . 5 : 1 ~ 1 : 2 . 9、好ましくは1 . 2 : 1 ~ 1 : 2 である。ナノエマルジョンは、燃料、水、および乳化剤のみを含有することが好ましい。他の成分が存在することができるが、これらは0 . 1 w t % 未満の微量でのみ存在することが好ましい。

40

【0047】

好ましい成分 a ~ c は、上で定義された通りである。

【0048】

ソルビタンエステルは、ソルビタンと1つ以上のカルボン酸との反応生成物である。好ましくは、カルボン酸は、8 ~ 22 個の炭素原子を有する。好ましくは、カルボン酸は、トリグリセリド中に天然に存在する脂肪酸に見られる炭素鎖の長さである8 ~ 22 個の炭素原子を有する。特に好ましくは、16 ~ 22 個の炭素原子を有するカルボン酸であり、

50

さらにより好ましくは 18 個の炭素原子を有するカルボン酸である。脂肪酸は、直鎖および分枝状の両方とすることができる。

【0049】

飽和脂肪酸と不飽和脂肪酸の両方が好適である。しかし、不飽和脂肪酸が好ましい。

【0050】

本発明での使用に好適ないくつかのソルビタンエステルには、以下が含まれる。

【表 1】

エステル	HLB
ソルビタントリステアレート	2.1
ソルビタンモノオレアート	4.3
ソルビタンイソステアレート	4.7
ソルビタントリオレアート	1.8
ソルビタンセスキオレアート	3.7

10

【0051】

好適なソルビタンエステルの HLB は 6.0 未満である。好ましいソルビタンエステルは、3 ~ 5 の HLB を有するものである。特に好ましいのは、ソルビタンモノオレアートである。

20

【0052】

好ましい実施形態では、第 2 の態様の乳化剤は、55 ~ 65 wt % の成分 a、4 ~ 8 wt % の成分 b、5 ~ 15 wt % の成分 c、および 20 ~ 30 wt % の成分 d を含む。

【0053】

第 4 の態様では、スカベンジャー溶液が提供される。スカベンジャー溶液は、ディーゼルまたは重油に添加されることができる。スカベンジャー溶液は、ディーゼル内の残留水を乳化することができるだけでなく、ディーゼルの潤滑性を向上させることができる。残留水を除去することにより、スカベンジャーはディーゼルバグの防止を含む他の利点を提供することができる。一実施形態では、スカベンジャー溶液は、

a. 10 ~ 25 wt % の少なくとも 1 つの $C_8 \sim C_{18}$ 脂肪酸ジエタノールアミドと、

30

b. 0.2 ~ 3 wt % の少なくとも 1 つの $C_{12} \sim C_{24}$ 脂肪酸と、

c. 1 ~ 4 wt % の少なくとも 1 つの $C_6 \sim C_{18}$ アルコールエトキシレートと、

d. 60 ~ 90 wt % のアルキレングリコールモノアルキルエーテルと、

を含む。

【0054】

好ましくは、スカベンジャー溶液は、ナフサを含まない、または含有しない。好ましくは、スカベンジャー溶液は、本質的に成分 (a)、(b)、(c)、および (d) からなる。

【0055】

第 2 の実施形態では、スカベンジャー溶液は、10 ~ 40 wt % の本発明の第 1 ~ 第 3 の態様のうちのいずれか 1 つの乳化剤、および 60 ~ 90 wt % のアルキレングリコールモノアルキルエーテルを含む。

40

【0056】

燃料配合物は、ディーゼル、低硫黄ディーゼル、バイオディーゼルおよび重油のうちの少なくとも 1 つと、0.03 ~ 0.2 体積 %、好ましくは 0.03 ~ 0.075 体積 % の量のスカベンジャー溶液とを含む燃料から形成される。上記の量のスカベンジャーを含むことにより、最大 5 wt % の残留水を有する燃料を処理することができる。しかし、水を 2.5 wt % 未満、より好ましくは 1 wt % 未満含有することが好ましい。

【0057】

燃料配合物は、燃料、水、および乳化剤のみを含有することが好ましい。他の成分が存

50

在することができるが、これらは0.1wt%未満の微量でのみ存在することが好ましい。

【0058】

好ましい成分a～cは、上で定義された通りである。

【0059】

アルキレングリコールモノアルキルエーテルは、好ましくはエチレングリコールモノアルキルエーテルであり、より好ましくは、アルキル基が1から6個の炭素原子を有するエチレングリコールモノアルキルエーテルである。より好ましくは、エーテルは、好ましくは、2-ブトキシエタノール（ブチルオキシトル）である。

【0060】

アルキレングリコールモノアルキルエーテルは、好ましくは70～90重量%、より好ましくは75～85重量%の量で使用される。

10

【0061】

本発明の乳化剤は、有利なことに、ディーゼルおよび重油のエマルジョンが、低レベルの乳化エネルギーで容易に形成されることを可能にする。結果として得られた製造されたエマルジョンは長期間安定である。エマルジョンはまた、生成される排出物および微小粒子の量を減らすことにより、ディーゼル中水型エマルジョンの有利な特性を提供する。したがって、天然由来の材料を使用して製造することができるこれらの乳化剤は、通常、製造に有害な成分を含有しないのと同時に、それらが使用されるエンジンの排出物を削減するため、環境的に有益であるので、有益である。

【0062】

20

エマルジョンは、添加の順序に関係なく形成することができる。乳化剤をディーゼルもしくは重油に加えてから水を加えること、乳化剤をディーゼルもしくは重油と水との混合物に加えること、または乳化剤と水との混合物をディーゼルもしくは重油に加えること、が可能である。

【0063】

本発明のさらなる態様では、本発明の上記の態様のいずれか1つによる乳化剤と水との混合物が提供される。混合物は、ディーゼルまたは重油のない状態で、上記の相対量の水および乳化剤を含む。

【0064】

第5の態様では、超音波乳化を用いて、燃料と、水と、第2、第3、または第4の実施形態の乳化剤との混合物を乳化することを含むナノエマルジョンを作製する方法が提供される。

30

【0065】

ナノサイズのエマルジョンを生成するための超音波乳化の使用は当業者に公知であり、例えば、Hielscherの、「Ultrasonic Production of Nano-Size Dispersions and Emulsions、ENS'05、2005年12月14～16日」に記載されている。

【0066】

超音波乳化を使用してナノエマルジョンを形成することの1つの利点は、エマルジョンを生成することができる速度である。エマルジョンは数分ではなく数秒で生成することができる。

40

【0067】

さらに、ディーゼル中水型のナノエマルジョンは、有毒物質の排出量レベルを低減する点でディーゼルエンジンでの使用に効果的であることが示されている。

【0068】

しかし、改善された特性は、結果として得られるナノエマルジョンが長期間、かつ様々な温度で安定である場合にのみ有益である。燃料の特性の変化は、生成される排出量のレベルに大きな影響を与えるので問題であるため、エマルジョンの安定性は重要である。

【0069】

本発明のエマルジョンは非常に安定であるだけでなく、ナノエマルジョンを驚くほど低

50

レベルのエネルギーの使用で製造することもでき、これは、商業的および環境的に有利である。

【 0 0 7 0 】

ナノエマルジョンを製造するために第 4 の態様のスカベンジャー溶液を使用することができ、一方で、エマルジョンは、スカベンジャー溶液を燃料に単純に添加することによって製造されることが好ましい。エマルジョンは、スカベンジャー溶液と燃料とを単純に混合することで形成することができる。好ましい実施形態では、燃料が燃料ポンプを通過するときにその場でエマルジョンを形成することができる。

【 0 0 7 1 】

第 1 ~ 第 4 の態様のいずれかの乳化剤またはスカベンジャー組成物は、必要に応じて他の成分を含有することができる。成分の包含は、一般に当業者に知られており、それらは通常の量で使用される。

10

【 0 0 7 2 】

金属酸化物は、 SO_x および NO_x の削減に有用であることが知られている。使用される場合、これらは通常、 $5 \sim 100 \text{ ppm}$ の量で組成物中に存在する。好適な金属酸化物としては、酸化セリウム、酸化マグネシウム、酸化チタン、酸化鉄、および酸化アルミニウムが挙げられる。酸化マグネシウムは通常、重油に使用され、酸化セリウムは通常、ディーゼルに使用される。

【 0 0 7 3 】

フェロセンはまた、燃料の無煙燃焼を促進するのににも有用であることが当業者に公知である。

20

【 0 0 7 4 】

低級 (C_{1-5}) アルコールは、すすを削減し、ディーゼルまたは重油組成物の凝固点を下げるためにも一般的に使用される。好ましいアルコールには、メタノール、エタノール、*i*-プロパノールおよび *n*-プロパノールが含まれる。これらは 5 重量%未満、より好ましくは 2 重量%未満の量で使用される。

【 0 0 7 5 】

エマルジョンの安定性は重要である。水とディーゼルとの単純なエマルジョンはゆっくりと分離する。したがって、乳化剤を含むことは、安定性を改善することを意図している。エマルジョンの安定性の 1 つの尺度は、液滴サイズである。これは、濁度を調べることで測定することができる。濁度は、Van Walt Compact Turbimeter などの濁度計を使用して測定することができる。したがって、濁度は、エマルジョンの安定性を研究する手段として使用することができる。

30

【 0 0 7 6 】

さらに、濁度を使用して、エマルジョンを形成するのに乳化剤がどれほど効果的であるか、すなわち、ある量の乳化剤がエマルジョンを形成する相対的能力を評価することができる。特定の量の乳化剤の粒子径が小さいほど、その乳化剤はより効果的である。

【 0 0 7 7 】

濁度の測定は、乳化剤の有効性を確立するための迅速な方法である。

【 0 0 7 8 】

40

以下の図を参照して、本発明をさらに説明する。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 7 9 】

【図 1】図 1 は、1 年以上のディーゼルの安定性を示す。

【図 2】図 2 は、 -20°C に冷却した場合のディーゼルの安定性を示す。

【図 3】図 3 は、 70°C に加熱した場合のディーゼルの安定性を示す。

【図 4】図 4 は、9 ヶ月後の重油エマルジョンの安定性を示す。

【実施例】

【 0 0 8 0 】

以下の実施例を参照しながら、本発明をさらに説明する。

50

【 0 0 8 1 】

実施例 1

様々な量の水を含むエマルジョンを生成するために、いくつかの組成物が生成され、試験された。各組成物は、乳化剤を混合し、乳化剤をディーゼルとブレンドし、次に水を加えて乳化することによって生成された。

【 0 0 8 2 】

乳化剤は、以下の成分、

S A B O (登録商標) からのココナッツ脂肪酸ジエタノールアミド (C D E)、
E a s t m a n C h e m i c a l C o m p a n y からのオレイン酸 (O E)、
D o w C h e m i c a l C o m p a n y による T e r g i t o l (登録商標) N P - 6
(ノニルフェノールポリエトキシレート) (N P - 6 D)、
G a m m a C h e m i c a l によるノニルフェノールポリエトキシレート (N P - 6 G)
)、
C R O D A (登録商標) によるソルピタンモノオレエート (S P A N 8 0)、
A k z o N o b e l (登録商標) による B e r o l 2 6 0 (C₉ ~ C₁₁ アルコールエトキシレート) (B 2 6 0)、
A k z o N o b e l (登録商標) による E t h y l a n 1 0 0 5 S A (C₁₀ アルコールエトキシレート) (E 1 0 0 5)、を使用して生成された。

【 0 0 8 3 】

乳化剤は以下の重量部を使用した。

【表 2】

表 1

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

*特許請求の範囲内ではない例を示す。

【 0 0 8 4 】

3 重量部の乳化剤を、8 9 重量部のディーゼルおよび水と、表 2 に記載された量で混合した。指定されたミキサーを使用してエマルジョンを形成し、濁度を測定した。

10

20

30

40

50

【表 3】

表 2

組成物	1*	2*	3*	3*	4*	5	6	7	8	9	10
ディーゼル	ローカル	ローカル	ローカル	ローカル	ローカル	Shell V-Power U1000	Shell V-Power U1000	Shell V-Power U1000	Shell 50 U400	Shell 50 U400	Shell 50 U400
ミキサー	SC	SC	SC	SC	SC	U1000	U1000	U1000	U400	U400	U400
0 重量部の H ₂ O における濁度											
1 重量部の H ₂ O における			0.42	0.82	>1050	4.15	4.54	4.28	0.01	1.82	2.09
2 重量部の H ₂ O における		11.1	7.95	4.11		27.50	23.10	30.20	13.6	8.3	35.1
3 重量部の H ₂ O における		30.5	28.1	20.6		29.6	50.80	46.60	19.1	17.5	27.9
4 重量部の H ₂ O における		50.0	51.2	41		42.8	50.5	50.6	24.7	51.2	43.7
5 重量部の H ₂ O における		50.9	51.3	700.0		50.5	50.6	50.7	38.8	855	50.7
6 重量部の H ₂ O における		58.5	51.5	0.74		50.6	50.6	45.6	72.4	>1050	405
7 重量部の H ₂ O における		90.5	58.6			67	68.4	55.3	412	>1050	429
8 重量部の H ₂ O における	>1050	145	100			134	76.8	76.8	351	329	682
12 重量部の H ₂ O における			200								
15 重量部の H ₂ O における			320								

* 特許請求の範囲内ではない例を示す。

- 【0085】
SCは、Heidolph SilentCrusher可変速高せん断ミキサーである。
- 【0086】
U1000は、HielscherUIP1000ベンチトップ超音波処理器である。
- 【0087】
U400は、HielscherUP400stラボ超音波処理器である。
- 【0088】
「ローカル」ディーゼルとShell V-Powerはどちらも、バイオ成分を含有

10

20

30

40

50

しないディーゼル燃料である。

【 0 0 8 9 】

Shell 50 は、硫黄が 50 ppm 未満で、バイオ成分を含有する Shell V Power 50 ppm ディーゼルである。

【 0 0 9 0 】

Van Walt Compact Turbimeter を用いて、エマルジョンの形成直後に濁度を測定した。

【 0 0 9 1 】

結果は、本発明の組成物が、低レベルの組成物を使用して、広範囲の含水量にわたって低濁度で安定したエマルジョンを形成することができることを実証している。組成物はまた、燃料が低硫黄燃料である場合でさえ、安定したエマルジョンを形成することができる。

10

【 0 0 9 2 】

実施例 2

より高いレベルの水で、水とバイオ成分含有ディーゼルとのエマルジョンの安定性を測定するために、組成物を試験した。

【 0 0 9 3 】

組成物 10 は、67 重量部の水に対して 33 部の組成物の比率で水と混合された。次に、水と組成物との混合物を、表 3 に記載された量で Shell 50 に加えた。混合は周囲温度で行われた。ディーゼル/水混合物は、U400 超音波処理器を用いて 1 分間乳化された。次に、試料を周囲温度まで調整し、長期保存用の容器に移した。容器は、高度 550 m で周囲温度にて保管された。周囲温度は 0 から 37 まで変化した。

20

【 0 0 9 4 】

乳化直後と、気泡がなくなってから数分後に再度、濁度を測定した。

【表 4】

表 3

Shell 50 (pbw)	水/実施例 10 (pbw)	0 分における濁度	2~5 分における濁度
90	10	60.5	50.3
85	15	71.3	50.4
80	20	155	50.5

30

【 0 0 9 5 】

エマルジョンは 1 年よりも長い期間保管された。最新の燃料を 6 か月以上保管することは推奨されないことに留意されたい。3 つのエマルジョンの全ては 1 年間安定であった。15 ヶ月後、10 pbw の水/乳化剤を含有するエマルジョンはわずかに分離した。これは、分離の最初の兆候が現れ始めた時であった。15 ヶ月は非常に長い安定期間である。これを図 1 に示す。図 1 では、a) は形成時のエマルジョン (水/乳化剤の含有量は、左から右に 20、15、10) を示し、b) は 15 か月後のエマルジョン (同じ順序) を示しており、10 pbw の水のエマルジョンはより濁っている。

40

【 0 0 9 6 】

5 重量部の実施例 10 を、85 重量部のディーゼルおよび 10 重量部の水と混合した。ディーゼル/水/乳化剤混合物は、U400 超音波処理器を用いて 1 分間乳化された。試料を 70 の加熱オープンに 1 時間入れ、そして周囲温度に戻した。同じ試料を - 20 の冷凍庫に 1 時間入れ、そして周囲温度に戻した。

【 0 0 9 7 】

試料を図 2 および図 3 に示す。

【 0 0 9 8 】

図 2 a では、- 20 でエマルジョンが濁っていることがわかる。しかし、図 2 b では

50

、攪拌せずに周囲温度に戻した後、エマルジョンは透明である。

【 0 0 9 9 】

同様に、図 3 a では、7 0 でエマルジョンが濁っている。しかし、図 3 b では、攪拌せずに周囲温度に戻した後、エマルジョンは透明である。

【 0 1 0 0 】

1 重量部の実施例 7 の組成物を、3 0 重量部の水および 6 9 重量部の重油と 7 0 で混合し、U 4 0 0 超音波処理器を用いて 3 . 5 分間乳化した。次に、試料を周囲温度に冷却し、長期保存用の容器に移した。容器は、高度 5 5 0 m で周囲温度にて保管された。周囲温度は 0 から 3 7 まで変化した。

【 0 1 0 1 】

得られたエマルジョンは 9 ヶ月以上安定したままであった。図 4 は、9 か月後の重油と水のエマルジョンを示す。

【 0 1 0 2 】

実施例 3

スカベンジャー溶液を、組成物 7 を用いて調製した。1 重量部のこの組成物を 4 重量部のブチルオキシトールと混合した。

【 0 1 0 3 】

試験は、ディーゼル発電機において S h e l l 5 0 0 p p m 硫黄ディーゼルで実施された。ディーゼル発電機は、M W M M o t o r e s D i e s e l L t d a の 3 気筒発電機 2 2 9 - 3 であった。

【 0 1 0 4 】

ベースライン測定としての燃料について、および 5 0 0 p p m のスカベンジャー溶液を含有する燃料について排出量を試験した。

【 0 1 0 5 】

スカベンジャー溶液は、U 4 0 0 超音波処理器を用いて超音波によって燃料と混合された。発電機を常時 1 5 1 0 r p m で運転した。スカベンジャーを含む試験中に、ブロック温度の 2 の上昇が見られた。排気ガスの概要を表 4 に示す。

【表 5 】

表 4

	温度 ℃	O ₂ %	CO ppm	CO ₂ %	NO ppm	NO _x ppm	NO ₂ ppm	SO ₂ ppm	m ³ / 秒	m/秒
Shell 50	112.14	18.4 6	633. 4	1.61	133. 6	191. 7	55.9	21.7	17.3	7.7
Shell 50+ 500ppm ス カベンジ ャー	107.50	19.2 3	445. 5	1.11	89	146. 8	45.2	17.0	24.4	10.8

【 0 1 0 6 】

結果は、スカベンジャーを含有する燃料を用いて運転する場合、C O、N O x、および S O x の量の著しい減少を示している。

【 0 1 0 7 】

排気ガスの不透明度を測定するために、上記の 2 つの燃料に対しても試験が実施された。この測定値は、排気ガス中の微小粒子の量に関連する。試験は、T e x a D i e s e l S m o k e O p a c i m e t e r を用いて行われた。O p a c i m e t e r は、排気ガス中の微小粒子の量の定性的および部分的に定量的な評価を提供する。ベースライン試験では、1 . 6 ~ 2 . 3 % の範囲の不透明度の結果が得られた。スカベンジャーを含有する燃料を用いる試験では、不透明度が 1 0 0 % 低下したことが示され、つまり不透明度が 0 % であることが示された。

【 0 1 0 8 】

スカベンジャーを添加すると、微小粒子の排出量を含む全ての排出量が低減されることがわかる。

【 0 1 0 9 】

実施例 4

実施例 3 のスカベンジャー溶液は、赤色ディーゼル中 5 0 0 p p m の量で試験された。スカベンジャー溶液なしの赤色ディーゼルとの比較が行われた。

【 0 1 1 0 】

排出量は、実施例 3 で使用されたディーゼルトラクターおよびディーゼル発電機で試験された。

【 0 1 1 1 】

結果を図 5 および 6 に示す。

【表 6 】

表 5

パラメーター	ユニット	ディーゼル	ディーゼル +500ppm ス カベンジャ ー
総微小粒子状物質	mg/m ³	45.3	41.5
微小粒子の総排出率	g/時間	5.3	4.8
PM10	mg/m ³	12.2	5.7
PM10 の排出率	g/時間	1.0	0.5
PM2. 5	mg/m ³	10.63	4.1
PM2. 5 の排出率	g/時間	0.91	0.4
NO ₂	mg/m ³	655.1	697.1
NO ₂ の排出率	g/時間	75.3	80.1
SO ₂	mg/m ³	26.1	26.1
SO ₂ の排出率	g/時間	3.0	3.1
CO	mg/m ³	903.1	763.2
CO の排出率	g/時間	103.8	87.7
CO ₂	%v/v	2.13	2.10
O ₂	%v/v	17.95	17.98
水分	%	3.8	3.0
排煙温度	℃	113	113
排煙速度	m/秒	19.1	19.1

10

20

30

40

50

【表 7】

表 6

パラメーター	ユニット	ディーゼル	ディーゼル +500ppm ス カベンジャ ー
総微小粒子状物質	mg/m ³	16.9	14.4
微小粒子総排出率	g/時間	4	3.5
PM10	mg/m ³		
PM10 の排出率	g/時間		
PM2. 5	mg/m ³		
PM2. 5 の排出率	g/時間		
NO ₂	mg/m ³	397.8	399.2
NO ₂ の排出率	g/時間	100.8	101.2
SO ₂	mg/m ³	19.5	21.6
SO ₂ の排出率	g/時間	4.9	5.5
CO	mg/m ³	80.9	86
CO の排出率	g/時間	20.5	21.8
CO ₂	%v/v	2.37	2.3
O ₂	%v/v	17.79	17.89
水分	%	6.9	3.9
排煙温度	℃	117	117
排煙速度	m/秒	25.6	25.6

【 0 1 1 2 】

どちらの場合も、添加剤の添加により生成される微小粒子状物質の総レベルが低下していることがわかる。

【 0 1 1 3 】

実施例 5

組成物 7 を、表 7 に記載された量で水および重油と混合した。H i e l s c h e r 製 U I P 1 0 0 0 ベンチトップ超音波処理器を用いて混合物を乳化した。

【 0 1 1 4 】

表 7 は、安定したエマルジョンを生成するために必要な電力を示している。

【表 8】

表 7

HF0(g)	組成物 7(g)	水(g)	電力(Ws/g)
80	1	5	31.4
80	1	9	42.8
80	1	18	61.3
80	2	18	8.0

【 0 1 1 5 】

表 7 から、全ての場合に安定したエマルジョンを生成することが可能であることがわかる。しかし、18%の水と組み合わせた2%の組成物 7 を用いてエマルジョンを製造する場合、著しくより低いレベルの電力でエマルジョンを生成することが可能である。この低いレベルの電力は、エマルジョンの生成するためのコストが比較的低いため、特に有用で

ある。水／重油エマルジョンを用いる場合、上記に示したエネルギーの節約および排出量が削減されるとすれば、本発明は商業的に有益な方法およびエマルジョンを提供することがわかる。

【 0 1 1 6 】

このプロセスにより、必要な電力を少なくしながら、より高いレベルの水を乳化できるようになると期待される。当業者は、特定量の組成物および水を精製することができる。

【 0 1 1 7 】

本明細書では、別段の明記のない限り、単語「または」は、条件の1つだけが満たされることを必要とする演算子「排他的論理和」とは対照的に、指定された条件のいずれかまたは両方が満たされた場合に真の値を返す演算子の意味で使用される。単語「含む (c o m p r i s i n g) 」は、「からなる (c o n s i s t i n g o f) 」という意味ではなく、「含む (i n c l u d i n g) 」という意味で使用される。上記で承認されている全ての以前の教示は、参照により本明細書に組み込まれる。本明細書において任意の以前に公開された文書の承認は、その教示がオーストラリアまたは他の場所で本書の日付で共通の一般的な知識であったことを認めるものとも表明するものとも見なされるべきではない。

10

20

30

40

50

【図面】

【図 1 a】



Figure 1a

【図 1 b】

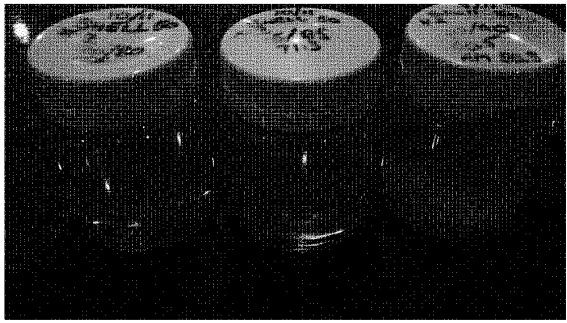


Figure 1b

10

【図 2 a - 2 b】

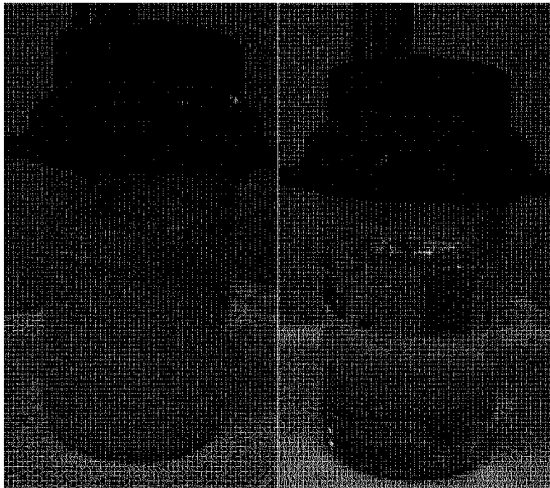


Figure 2a

Figure 2b

【図 3 a】

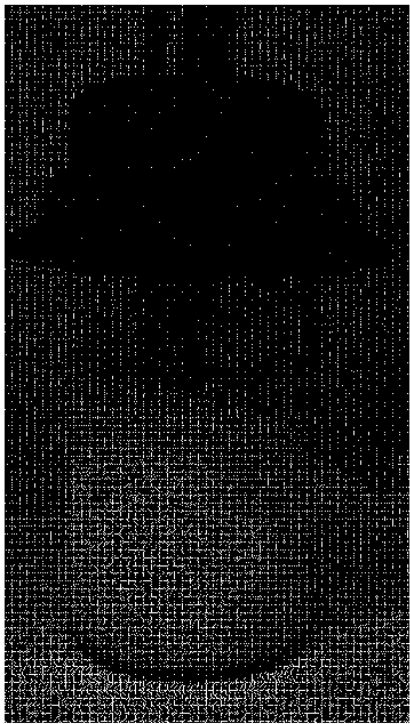


Figure 3a

20

30

40

50

【 図 3 b 】



Figure 3b

【 図 4 】

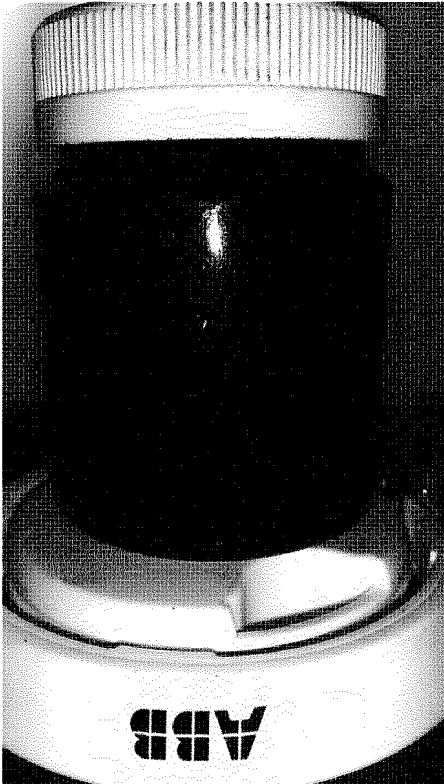


Figure 4

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(56)参考文献 特開 2 0 1 6 - 1 8 0 0 7 5 (J P , A)
 特表 2 0 0 5 - 5 3 0 8 6 2 (J P , A)
 特開 2 0 1 1 - 2 4 5 4 7 0 (J P , A)
 特開 2 0 0 8 - 2 5 5 2 0 8 (J P , A)
 特表 2 0 0 1 - 5 0 2 3 7 4 (J P , A)
 特開 2 0 1 6 - 1 2 1 2 5 0 (J P , A)
 特開 2 0 0 1 - 0 1 1 4 7 7 (J P , A)

(58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)

C 1 0 L	1 / 3 2
C 0 9 K	2 3 / 2 2
C 0 9 K	2 3 / 4 2
C 0 9 K	2 3 / 0 0