

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3844871号
(P3844871)

(45) 発行日 平成18年11月15日(2006.11.15)

(24) 登録日 平成18年8月25日(2006.8.25)

(51) Int.C1.

F |

C10L 1/08 (2006.01)
C10L 1/185 (2006.01)

C 1 O L 1/185

譜求項の数 2 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平10-14376
(22) 出願日	平成10年1月27日(1998.1.27)
(65) 公開番号	特開平10-279962
(43) 公開日	平成10年10月20日(1998.10.20)
審査請求日	平成16年9月6日(2004.9.6)
(31) 優先権主張番号	197 02 989:2
(32) 優先日	平成9年1月28日(1997.1.28)
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)

(73) 特許権者 398010667
セラニーズ・ケミカルズ・ヨーロッパ・ゲ
ゼルシャフト・ミト・ベシユレンクテル・
ハフツング
ドイツ連邦共和国、61476 クローン
ベルク、フランクフルター・ストラーセ、
111
(74) 代理人 100069556
弁理士 江崎 光史
(74) 代理人 100092244
弁理士 三原 恒男
(74) 代理人 100093919
弁理士 奥村 義道

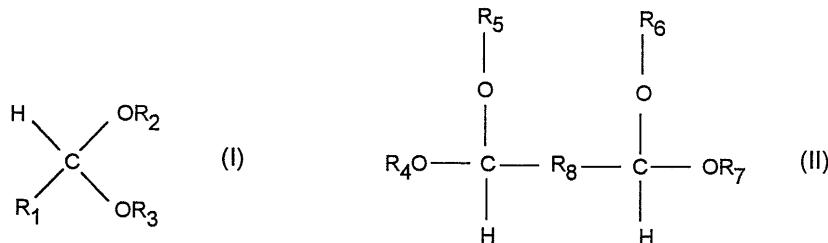
(54) 【発明の名称】環境に優しいディーゼル燃料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ディーゼル規格に従った引火点が55よりも高い、下記の一般式

(Ⅰ) または(Ⅱ)



10

(式中、R₁は2～4個の炭素原子を有するアルキル基であり、R₂およびR₃は4～8個の炭素原子を有するアルキル基であり、R₄～R₇は1～5個の炭素原子を有するアルキル基であり、そしてR₈は0または(C_nH_{2n+2})。であって、その際nは0～5の数である。)

で表されるアセタールを植物または動物由来の天然トリグリセリドと組み合わせて、ディーゼル燃料として使用する方法。

【請求項2】

天然トリグリセリドが、なま油、大豆油、ピーナッツ油、パーム油、パーム核油、ヤ

20

シ油、トール油、キャノーラ油または亜麻仁油である、請求項1に記載のアセタールの使用方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、環境に優しいディーゼル燃料に関する。

【0002】

【従来の技術】

ルドルフ・ディーゼルは彼自身最初のディーゼルエンジンを運転するために植物油を使用した。彼以後の多くの人々と同様に、彼は石油がまもなく枯渇すると予想していた。前世紀では石油およびその留分が容易に入手できたので、自動車の構造において石油の中間留分の使用を最適化したエンジンが開発された。環境汚染を低レベルに抑えるために、エンジン技術および燃料組成の両方が著しく改善された。

10

【0003】

非常に異なる考え、すなわち大気中へのCO₂排出の低減および再生産できる原料の工業的な使用から、再び植物油の使用に対する試みに焦点が集まった。植物油は、その高い粘度のために、現在の自動車用ディーゼルエンジンの燃料として純粋な状態で使用するには適していない。なたね油のエステルは、ディーゼルエンジンに使用するのに適していることが証明されている。この目的のためには、なたね油を解裂し、そして得られる一般に不飽和のカルボン酸をメタノールでエステル化し、そして遊離するグリセロールを単離する。この化学的な処理では、ディーゼル燃料としてのなたね油メチルエステルのコストが著しく高くなる（ドイツ特許出願公開第A-42 09 779号明細書、米国特許第5354 878号明細書）。これらのエステルの凝固点は-10 ~ -20 であるので、冬季の使用は制限される。

20

【0004】

CO₂は成長の際に大気から回収されるので、なたね油メチルエステルの使用はさらなる大気中のCO₂の蓄積にはつながらない。大きな利点は、その生分解性およびほとんど硫黄を含有しない点にある。従って、なたね油メチルエステルは、特に林業および農業、自然保護および集水地域、指定保護地区および湖沼および河川において燃料として好適である。アブラナは、農業の助成金を縮小して保留地域で栽培することができるが、なたね油メチルエステルは、国が税金の負担を大部分または完全に差し控えた場合にのみディーゼル燃料として経済的に使用することができる。アブラナの一年間の製造は大きく変動するので、なたね油メチルエステルの製造のための特別なプラントの建設が制限されたままである。一方で、これらの変動は気候に関連するか、または世界の市場価格に応じてその他の作物が好ましく製造されるので栽培される量が変動する。この植物油の不規則な製造は、農業的に製造される全ての油に関して多かれ少なかれ起こる。さらに、食物およびその他の工業的な目的のために使用されない過剰量のみが燃料に使用される。

30

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の課題は、ディーゼル燃料として使用した場合のなたね油メチルエステルの上記の欠点を避けることおよびより適した形態で植物油を使用する方法を見出すことがある。

40

【0006】

【課題を解決するための手段】

驚くべきことに、この度アセタールと同時に使用することによって、予めエステル化することなく液体植物または動物油をディーゼル燃料として直接使用できることが見出された。

従って、本発明は、植物または動物由来の天然の液体トリグリセリドおよびアセタールを基材とするディーゼル燃料に関する。

【0007】

アセタールおよびなたね油またはその他の植物または動物由来の天然トリグリセリド、例

50

えばパーム油、パーム核油、大豆油、ピーナッツ油、ヒマワリ油、キャノーラ油(canola oil)、ヤシ油、トール油または亜麻仁油の混合物が使用される。なたね油および大豆油が特に好適である。

5～95重量%のトリグリセリドおよび5～95重量%のアセタールを使用することができる。ディーゼル燃料は、75重量%までのエステル、好ましくはなたね油メチルエステル、ディーゼル油またはディーゼル規格に適合したその他の有機性化合物を含有していてもよい。

【0008】

ディーゼル規格に従った引火点が55よりも高く、そして有利には低粘度のアセタールが使用される。これにより、燃料に要求される粘度を確立することができる。

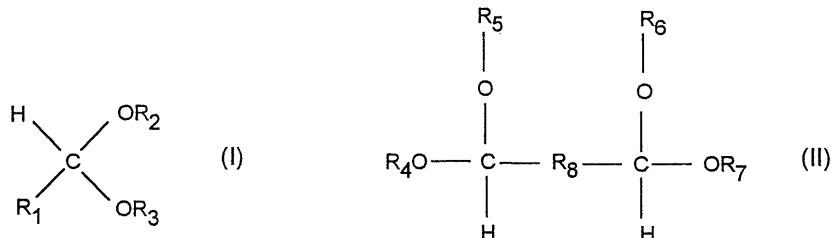
アセタールがセタン価を上昇させることは公知である。アセタールおよびトリグリセリドのある種の混合物は、現在実際に使用されているものより著しく高いセタン価を有しており、これによって排気の少ない燃料の良好な燃焼が可能である。本発明に好適なアセタールは生分解性であり、そしてアセタール／トリグリセリド混合物で達成される凝固点およびCFPP(低温フィルター閉塞点)値は、なたね油メチルエステルを用いて達成される値よりも低い。アセタールは石油化学生成物であり、現存の化学プラントまたは容易に変更される化学プラントで大量に製造することができる。燃料としてのトリグリセリドの使用と大規模石油化学工業を組み合わせることにより、例えばなたね油およびその他のトリグリセリドの入手可能性における変動が、そのエステルの製造のための特別なプラントよりも良好に補われる。なぜならば、これらの大規模プラントは、その他の化学物質の製造にも使用することができるからである。これらの混合物は、ほとんど硫黄、窒素または芳香族化合物を含有しない。

【0009】

本発明によるディーゼル燃料のアセタールは、アルデヒドまたはジアルデヒドとアルコールとの反応生成物であり、以下の式で表すことができる。

【0010】

【化2】



上記式中、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_7$ は1～20個の炭素原子を有するアルキルまたはアルケニル基である。これらの基は直鎖状、分岐鎖状の飽和またはモノまたはポリ不飽和であってもよい。 $\text{R}_1 \sim \text{R}_7$ の全ての炭素原子の合計は30までであることができる。 R_8 はOまたは $(\text{CH}_2)_n$ であることができ、その際 n は0～5の数である。

【0011】

R_1 が1～6個の炭素原子を有するアルキル基であり、 $\text{R}_2 \sim \text{R}_7$ が1～12個の炭素原子を有するアルキル基であり、そして R_8 が1～5個の炭素原子を有するアルキレン基であるアセタールも好適である。

R_1 が2～4個の炭素原子を有するアルキル基であり、 R_2 および R_3 が4～8個の炭素原子を有するアルキル基であり、 $\text{R}_4 \sim \text{R}_7$ が1～5個の炭素原子を有するアルキル基であり、そして n が0であるアセタールも同様に非常に好適である。

【0012】

要求されるセタン価のために、これらのディーゼル燃料は、窒素質ガスの排出を増加させる窒素含有燃焼改善剤を含有しない。酸素含有量は、必要に応じて広い濃度範囲で調節され得る。

【0013】

10

20

30

40

50

【実施例】

表 1

【0014】

【表 1】

サンプルの組成 (重量%)	凝固点(回転温度 計) °C DIN/ISO 3016	20°Cの密度(工 アロメーター (aerometer)) g/cm³ DIN 51757	ウベローデに よる 20°Cの粘 度 mPas DIN 51562	セタン価
ジブチルホルマ ル(DBF)	-50.00	0.83	1.20	61.50
75%DBF 25%なたね油	-32.00	0.85	2.60	59.50
50%DBF 50%なたね油	-26.00	0.88	5.90	57.00
25%DBF 75%なたね油	-15.00	0.89	17.20	51.40
10%DBF 90%なたね油	-10.00	0.91	37.50	46.90
75%DBF 25%大豆油	-15.00	0.85	2.20	59.05
50%DBF 50%大豆油	-12.00	0.88	5.50	57.00
25%DBF 75%大豆油	-7.00	0.89	15.90	56.80
10%DBF 90%大豆油	-2.00	0.91	32.50	47.50

【0015】

【表 2】

10

20

30

35%DBF 35%なたね油 30%ディーゼル	-23.00	0.85	4.60	53.80
25%DBF 25%なたね油 50%ディーゼル	-17.00	0.84	4.10	51.50
15%DBF 15%なたね油 70%ディーゼル	-14.00	0.84	3.60	49.30
17.5%DBF 52.5%なたね油 30%ディーゼル	-11.00	0.88	9.80	50.50
12.5%DBF 37.5%なたね油 50%ディーゼル	-15.00	0.86	7.00	49.40
7.5%DBF 22.5%なたね油 70%ディーゼル	-18.00	0.84	4.90	48.20
ディーゼル	-15.00	0.82	3.30	45.00
大豆油	-1.00	0.92	54.0	<45
なたね油	-15.00	0.92	70.60	<45

表2：ディーゼルのセタン価に対するアセタールの影響

【0016】

【表3】

10

20

30

添加剤の濃度 (mg/kg)	No.1	No.2	No.3
純粋なディーゼル油	49.1	49.1	49.1
200	49.1	49.1	49.2
1000	49.2	49.3	49.5
20000	50.3	50.8	51.4
60000	51.0	52.8	53.5

No.1:イソブチルアルデヒドジ-2-エチルヘキシルアセタール

40

No.2:ブチルアルデヒドジブチルアセタール

No.3:グリオキサルテトラエチルアセタール

表3：OECDガイドライン301 Bに従ったアセタールの生分解性

【0017】

【表4】

アセタール	28日後の生分解性(%)
イソブチルアルデヒド 2-ジエチルヘキシリ アセタール	
10mg/L	71
20mg/L	63
アセトアルデヒドジオクチルアセタール	
10mg/L	75
20mg/L	66
ブチルアルデヒドジブチルアセタール	
10mg/L	95

mg/L は、純粹なアセタール溶液に関する。

表1は、ホルムアルデヒドジブチルアセタール（ジブチルホルマルともいう）となたね油および大豆油の混合物がいくつかの場合において著しく高いセタン価を有するディーゼル燃料を与えることを示している。本発明による混合物に大量のディーゼル油を添加することができる。その結果として、実際に要求されるセタン価が達成される。例えば1：1の比率のトリグリセリドとアセタールの混合物は57の非常に良好なセタン価、-25未満の凝固点および約6mPasの粘度を有している。排出される汚染物を最小化する、高いセタン価を有し、ほとんど硫黄、窒素および芳香族化合物を含有していないこのような冬季耐性、生分解性ディーゼル燃料は、環境的に敏感な地域、例えば指定保護地区、集水地域、森林、河川、湖沼および市街地のための最適な燃料である。
20

【0018】

表2は、ディーゼル燃料として好適な炭化水素留分のセタン価改善剤としてのアセタールの効果を示している。セタン価の改善は、一般式(I)および(II)で表されるアセタールの濃度に比例することがわかる。

この効果は純粹な炭化水素では小さく、その結果としてアセタールは今日まで実際にセタン価改善剤として広く使用されてはこなかった。この目的のためには、より効果的な生成物、例えば過酸化物および硝酸塩があり、これらは500ppmまでの濃度で使用される。
30

【0019】

硝酸塩を基材とする最適な生成物は、ディーゼル燃料に窒素を導入し、これが排気ガス中の窒素酸化物の割合を増加させる（ドイツ特許出願公開第A-41 29 911号明細書、米国特許第4,541,837号明細書、ドイツ特許出願公開第A-31 36 030号明細書、米国特許第5,433,756号明細書、ドイツ特許出願公開第A-32 33 834号明細書）。

【0020】

表3は、アセタールの良好な生分解性を示している。これは分子量の減少に伴って上昇するので、低分子量アセタールは本発明による混合物に好ましく使用される。

フロントページの続き

(72)発明者 マルテイン・ヒレ

ドイツ連邦共和国、65835 リーダーバッハ、イン・デン・アイヒエン、46

(72)発明者 フランク・ヴァイネルト

ドイツ連邦共和国、84508 ブルクキルヒエン、オルトレーナーストラーセ、22

(72)発明者 ハインツ・ヴィットクス

ドイツ連邦共和国、60529 フランクフルト、ラウエンタラー・ヴェーク、30

(72)発明者 ヴエルナー・ライマン

ドイツ連邦共和国、65929 フランクフルト、ローレライストラーセ、28

審査官 近藤 政克

(56)参考文献 米国特許第04397655(US,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C10L 1/08

C10L 1/185

CAplus(STN)

REGISTRY(STN)