

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-515602

(P2004-515602A)

(43) 公表日 平成16年5月27日(2004.5.27)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

C10L 1/32

F I

C10L 1/32

D

テーマコード(参考)

4H013

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 63 頁)

(21) 出願番号	特願2002-548059 (P2002-548059)	(71) 出願人	591131338
(86) (22) 出願日	平成13年11月5日 (2001.11.5)		ザ ルブリゾル コーポレイション
(85) 翻訳文提出日	平成15年6月5日 (2003.6.5)		THE LUBRIZOL CORPOR
(86) 国際出願番号	PCT/US2001/046487		ATION
(87) 国際公開番号	W02002/046336		アメリカ合衆国 オハイオ 44092,
(87) 国際公開日	平成14年6月13日 (2002.6.13)		ウイクリフ レークランド ブールバード
(31) 優先権主張番号	09/731, 309		29400
(32) 優先日	平成12年12月6日 (2000.12.6)		29400 Lakeland Boul
(33) 優先権主張国	米国 (US)		evard, Wickliffe, O
(81) 指定国	EP (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR,		hio 44092, United S
	GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), AE, AG, AL, AM, AT, AU, A	(74) 代理人	tates of America
	Z, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ,		100078282
	EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG		弁理士 山本 秀策
	, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, M	(74) 代理人	100062409
	X, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR,		弁理士 安村 高明
	TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水性炭化水素燃料を作製するための濃厚なエマルジョン

## (57) 【要約】

本発明は、水性炭化水素燃料エマルジョンを作製するための濃厚なエマルジョンに関する。より詳細には、本発明は、外部燃料相によって希釈される、濃厚なエマルジョンの予備乳化に關与する水性炭化水素燃料を作製するためのプロセスに関する。本発明は、濃厚な水性炭化水素燃料エマルジョンに関する。この濃厚な水性炭化水素燃料エマルジョンは、完全に処方された水性炭化水素燃料エマルジョンに含まれる全炭化水素燃料の一部を含む。濃厚な水性炭化水素エマルジョンにおける炭化水素燃料の部分は、完全に処方された水性炭化水素燃料エマルジョンの約0.5重量%～約70重量%の範囲であり、別の実施形態においては、完全に処方された水性炭化水素燃料エマルジョンの約5重量%～約40重量%の範囲であり、そして別の実施形態においては、完全に処方された水性炭化水素燃料エマルジョンの約5重量%～約20重量%の範囲である。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

濃厚な水性炭化水素エマルジョンであって、以下：

(1) 完全に処方された水性炭化水素燃料エマルジョン中に含まれる炭化水素燃料の総量のうちの一部；

(2) 完全に処方された該水性炭化水素燃料エマルジョン中に含まれる乳化剤のうちの実質的に全部；および

(3) 完全に処方された該水性炭化水素燃料エマルジョン中に含まれる水のうちの実質的に全部、

を含み、完全に処方された水性炭化水素燃料エマルジョンを作製するために使用される、1ミクロン以下の平均粒子液滴サイズを有する、安定な濃厚な水性炭化水素エマルジョンを生じ、ここで、

該乳化剤が、以下：

(i) 少なくとも1種のヒドロカルビル置換カルボン酸アシル化剤とアンモニアまたはアミンとを反応させることによって作製される、少なくとも1種の燃料可溶性生成物であって、該ヒドロカルビル置換アシル化剤が、約50～約500個の炭素原子を有する、燃料可溶性生成物；

(ii) 約1～約40の親水性-親油性均衡物を有する、イオン性化合物もしくは非イオン性化合物のうち少なくとも1種；

(iii) (i) および (ii) の混合物；または

(iv) 水溶性化合物であって、アミン塩、アンモニウム、アジド化合物、ニトロ化合物、硝酸エステル、ニトロアミン、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、および (i)、(ii)、もしくは (iii) と組み合わせられたそれらの混合物からなる群から選択される、水溶性化合物、

からなる群から選択され、そして

該水が、水、不凍水、硝酸アンモニウム水、またはそれらの組み合わせからなる群から選択される、

濃厚な水性炭化水素エマルジョン。

## 【請求項 2】

前記乳化剤の総量および前記水の総量が、前記濃厚物中に含まれる、請求項 1 に記載の濃厚物。

## 【請求項 3】

請求項 1 に記載の濃厚物であって、前記炭化水素燃料の一部が、完全に処方された前記水性炭化水素燃料のうち約0.5重量%～70重量%の範囲であり；前記乳化剤の総量が、完全に処方された該水性炭化水素燃料エマルジョンの約0.05重量%～20重量%の範囲であり；そして前記水の総量が、完全に処方された該水性炭化水素燃料エマルジョンの約5重量%～約50重量%の範囲である、濃厚物。

## 【請求項 4】

請求項 1 に記載の濃厚物であって、前記炭化水素燃料の一部が、完全に処方された前記水性炭化水素燃料の約1重量%～40重量%の範囲であり；前記乳化剤の総量が、完全に処方された該水性炭化水素燃料エマルジョンの約0.1重量%～10重量%の範囲であり；そして前記水の総量が、完全に処方された該水性炭化水素燃料エマルジョンの約15重量%～約50重量%の範囲である、濃厚物。

## 【請求項 5】

前記濃厚な水性炭化水素エマルジョンが、約0.1ミクロン～約1ミクロンの範囲の平均粒子液滴サイズを有する、請求項 1 に記載の濃厚物。

## 【請求項 6】

請求項 1 に記載の濃厚物であって、該濃厚物が、セタン向上剤、有機溶媒、不凍剤、界面活性剤、および他の公知の燃料添加剤ならびにそれらの組み合わせからなる群から選択される、添加剤をさらに含む、濃厚物。

## 【請求項 7】

濃厚な水性炭化水素エマルジョンから水性炭化水素燃料エマルジョンを製造するためのプロセスであって、以下：

(1) 濃厚な水性炭化水素燃料エマルジョンを調製する工程であって、以下：

(a) 完全に処方された水性炭化水素燃料エマルジョンの約 0.5 重量% ~ 約 70 重量%の範囲における炭化水素燃料の一部；

(b) 完全に処方された該水性炭化水素燃料エマルジョンの約 0.05 重量% ~ 約 20 重量%の範囲における乳化剤の実質的に全部；および

(c) 完全に処方された該水性炭化水素燃料エマルジョンの約 5 重量% ~ 約 50 重量%の範囲における水の実質的に全部、

を乳化して、1 ミクロン未満の平均直径を有する水粒径を有する、濃厚な水性炭化水素燃料エマルジョンを形成する、工程；ならびに

(2) 完全に処方された該水性炭化水素燃料エマルジョン中の炭化水素燃料の総量のうち、約 95 重量% ~ 約 50 重量%の範囲の該炭化水素燃料の残りの部分で、該濃厚な水性炭化水素燃料エマルジョンを希釈する、工程、

を包含し、1 ミクロン以下の平均粒子液滴サイズを有する、安定な完全に処方された水性炭化水素燃料エマルジョンを生じ、ここで、

該乳化剤が、以下：

(i) 少なくとも 1 種のヒドロカルビル置換カルボン酸アシル化剤とアンモニアまたはアミンとを反応させることによって作製される、少なくとも 1 種の燃料可溶性生成物であって、該ヒドロカルビル置換アシル化剤が、約 50 ~ 約 500 個の炭素原子を有する、燃料可溶性生成物；

(ii) 約 1 ~ 約 40 の親水性 - 親油性均衡物を有する、イオン性化合物もしくは非イオン性化合物のうち少なくとも 1 種；

(iii) (i) および (ii) の混合物；または

(iv) 水溶性化合物であって、アミン塩、アンモニウム塩、アジド化合物、ニトロ化合物、硝酸エステル、ニトロアミン、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、および (i)、(ii)、もしくは (iii) と組み合わせられたそれらの混合物からなる群から選択される、水溶性化合物、

からなる群から選択され、

該水が、水、不凍剤、硝酸アンモニウム、およびそれらの組み合わせからなる群から選択され、そして

完全に処方された該水性炭化水素燃料エマルジョンが、約 50 重量% ~ 約 99 重量%の液体炭化水素燃料および約 1 重量% ~ 約 50 重量%の水を含む、

プロセス。

## 【請求項 8】

前記乳化剤の最終部分および前記水の最終部分が、完全に処方された前記水性炭化水素燃料エマルジョン、前記炭化水素燃料およびそれらの組み合わせに添加される、請求項 7 に記載のプロセス。

## 【請求項 9】

請求項 7 に記載のプロセスであって、前記エマルジョンの総量が、完全に処方された前記水性炭化水素燃料生成物の約 0.1 重量% ~ 約 20 重量%の範囲で、前記濃厚な水性炭化水素エマルジョンを作製するために使用され；ここで、前記水が、完全に処方された水性炭化水素燃料の約 5 重量% ~ 約 50 重量%の範囲で添加され；そして添加剤が、完全に処方された該水性炭化水素燃料エマルジョンの約 0.0001 重量% ~ 約 10 重量%の範囲で、該濃厚な水性炭化水素エマルジョンに添加され；そして該添加剤は、セタン向上剤、有機溶媒、不凍剤、界面活性剤、他の公知の燃料添加剤およびそれらの組み合わせからなる群から選択される、プロセス。

## 【請求項 10】

完全に処方された前記水性炭化水素燃料エマルジョン中の約 95 重量% ~ 約 40 重量%の

10

20

30

40

50

範囲の残りの量の炭化水素燃料部分で、前記濃厚な水性炭化水素燃料エマルジョンを希釈する工程をさらに包含する、請求項7に記載のプロセス。

【請求項11】

前記希釈工程が、混合、ブレンド、攪拌、乳化、およびそれらの組み合わせから選択される方法により実施される、請求項7に記載のプロセス。

【請求項12】

前記プロセスが、バッチプロセス、連続プロセス、またはそれらの組み合わせからなる群から選択される、請求項7に記載のプロセス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本出願は、2000年1月14日に出願された米国出願09/483,481号の一部継続出願であり、この米国出願09/483,481号は、1999年9月7日に提出された米国出願09/390,925号の一部継続出願であり、この米国出願09/390,925号は、1999年7月7日に提出された米国出願09/349,268号の一部継続出願である。先行出願の開示の全ては、本明細書中でその全体が参考として援用されている。

10

【0002】

(発明の分野)

本発明は、水性炭化水素燃料エマルジョンを作製するための濃厚なエマルジョンに関する。より詳細には、本発明は、外部燃料相によって希釈される、濃厚なエマルジョンの予備乳化 (pre-emulsification) に関する。20

20

【0003】

(発明の背景)

ディーゼル燃料エンジンは、燃焼の間に到達する比較的高いフラーム温度に起因してNOxを生成する。窒素酸化物は、環境の問題となる。なぜならば、この窒素酸化物は、スモッグおよび汚染の原因となるからである。政府の規制および環境に対する関心が、エンジンからのNOxの排出を削減させるための必要性を駆り立てている。カリフォルニアおよびヒューストンのような未到達 (non-attainment) エリアならびにメキシコシティー、イギリスおよびドイツのような厳しく規制されたエリアは、排出削減によつて最も利益がある。NOx発生の削減は、「クリーン」燃料、排出の再循環、およびエンジンタイミングの変化を使用する、触媒コンバーターの使用を含む。これらの方法は、代表的に、商業的に使用するには、高価または複雑である。30

30

【0004】

燃焼室において燃料と混合された水を使用する、内燃機関 (特に、ディーゼルエンジン) は、1単位の出力あたり、低いNOx、炭化水素および粒子の排出を発生し得る。水は、燃料に対して不活性であるが、燃料温度のピークを低下させ、減少した粒子およびNOx形成を生じる。燃料エマルジョン中の水は、ディーゼルエンジンにおけるNOxの排出を約5~20%、そして粒子の排出を20~50%削減させる。

【0005】

水が、燃料に添加される場合、エマルジョンを形成し、そしてこのエマルジョンは、一般に不安定である。安定な水中燃料エマルジョンの小さな粒径は、効力を及ぼし、そして維持するのがより困難である。貯蔵に安定であり得る、安定な水中燃料エマルジョンを作製することは、有利である。

40

【0006】

最適の安定性および良好なスループット速度 (throughput rate) を有する、安定な水中燃料エマルジョンを生成することは、有利である。上記で列挙した先行出願において開示された本出願人のプロセスは、水、燃料、および乳化剤の総量を乳化して、完全に処方された水性炭化水素燃料エマルジョンを生成するプロセスを利用する。最初に、水の総量と乳化剤の総量とともに燃料の一部を添加して、濃厚なエマルジョンを形成

50

し、次いで最後に、濃厚なエマルジョンに燃料の最終部分を添加して、燃料ブレンド中で、完全に処方された水の改善されたエマルジョン安定性を生じることが、発見されている。さらに、燃料の最終部分で希釈された、濃厚なエマルジョンを調製することによって、より大量の完全に処方された水 - ブレンドされた燃料生成物の生成を可能にすることによって、スループット量が増大する。

#### 【0007】

(発明の要旨)

本発明は、濃厚な水性炭化水素エマルジョンに関し、このエマルジョンは、以下：

(1) 完全に処方された水性炭化水素燃料エマルジョン中に含まれる炭化水素燃料の総量のうちの一部；

(2) 完全に処方された上記水性炭化水素燃料エマルジョン中に含まれる乳化剤のうちの実質的に全部；および

(3) 完全に処方された上記水性炭化水素燃料エマルジョン中に含まれる水のうちの実質的に全部、

を含み、完全に処方された水性炭化水素燃料エマルジョンを作製するために使用される、濃厚な水性炭化水素エマルジョンを生じ、ここで、

上記乳化剤は、以下：

(i) 少なくとも1種のヒドロカルビル置換カルボン酸アシル化剤とアンモニアまたはアミンとを反応させることによって作製される、少なくとも1種の燃料可溶性生成物であって、上記ヒドロカルビル置換アシル化剤が、約50～約500個の炭素原子を有する、燃料可溶性生成物；

(ii) 約1～約40の親水性 - 親油性均衡物を有する、イオン性化合物もしくは非イオン性化合物のうちの少なくとも1種；

(iii) (i) および (ii) の混合物；または

(iv) 水溶性化合物であって、アミン塩、アンモニウム、アジド化合物、ニトロ化合物、硝酸エステル、ニトロアミン (nitramine)、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、および (i)、(ii)、もしくは (iii) と組み合わせられたそれらの混合物からなる群から選択される、水溶性化合物、

からなる群から選択され、そして

上記水は、水、水 / 不凍液、水 / 硝酸アンモニウム、またはそれらの組み合わせからなる群から選択される。

#### 【0008】

本発明は、さらに、濃厚な水性炭化水素燃料エマルジョンから水性炭化水素燃料エマルジョンを生成するためのプロセスに関して、このプロセスは、以下：

(1) 濃厚な水性炭化水素燃料エマルジョンを調製する工程であって、以下：

(a) 完全に処方された水性炭化水素燃料エマルジョンの約0.5重量%～約70重量%の範囲における炭化水素燃料の一部；

(b) 完全に処方された上記水性炭化水素燃料エマルジョンの約0.05重量%～約20重量%の範囲における乳化剤の実質的に全部；および

(c) 完全に処方された水性炭化水素燃料エマルジョンの約5重量%～約50重量%の範囲における水の実質的に全部、

を乳化して、1ミクロン未満の平均直径を有する水粒径を有する、濃厚な水性炭化水素燃料エマルジョンを形成する工程；ならびに

(2) 完全に処方された上記水性炭化水素燃料エマルジョンの約95重量%～約50重量%の範囲の上記炭化水素燃料の残りの部分で、上記濃厚な水性炭化水素燃料エマルジョンを希釈する、工程、

を包含し、約50重量%～約99重量%の液体炭化水素燃料および約1重量%から約50重量%の水を含む、完全に処方された水性炭化水素燃料を生じ、ここで、

上記乳化剤は、以下：

(i) 少なくとも1種のヒドロカルビル置換カルボン酸アシル化剤とアンモニアまたはア

10

20

30

40

50

ミンとを反応させることによって作製される、少なくとも1種の燃料可溶性生成物であって、上記ヒドロカルビル置換アシル化剤が、約50～500個の炭素原子を有する、燃料可溶性生成物；

(ii) 約1～約40の親水性-親油性均衡物を有する、イオン性化合物もしくは非イオン性化合物のうち少なくとも1種；

(iii) (i) および (ii) の混合物；または

(iv) 水溶性化合物であって、アミン塩、アンモニウム塩、アジド化合物、ニトロ化合物、硝酸エステル、ニトロアミン、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、および (i)、(ii)、もしくは (iii) と組み合わせられたそれらの混合物からなる群から選択される、水溶性化合物、

10

からなる群から選択され、

上記水は、水、水/不凍液、水/硝酸アンモニウム、またはそれらの組み合わせからなる群から選択される。

#### 【0009】

本発明は、濃厚な水性炭化水素燃料エマルジョンから完全に処方された水性炭化水素燃料エマルジョンを作製するための、連続プロセスまたはバッチプロセスをさらに提供する。

#### 【0010】

(具体的な実施形態)

本発明は、濃厚な水性炭化水素燃料エマルジョンに関する。この濃厚な水性炭化水素燃料エマルジョンは、完全に処方された水性炭化水素燃料エマルジョンに含まれる全炭化水素燃料の一部を含む。濃厚な水性炭化水素エマルジョンにおける炭化水素燃料の部分は、完全に処方された水性炭化水素燃料エマルジョンの約0.5重量%～約70重量%の範囲であり、別の実施形態においては、完全に処方された水性炭化水素燃料エマルジョンの約5重量%～約40重量%の範囲であり、そして別の実施形態においては、完全に処方された水性炭化水素燃料エマルジョンの約5重量%～約20重量%の範囲である。

20

#### 【0011】

濃厚な水性炭化水素エマルジョンは、エマルジョンの全量を含み、そして別の実施形態においては、実質的に全ての乳化剤を含む。少量の乳化剤が、必要に応じて、完全に処方された水性炭化水素燃料エマルジョン、炭化水素燃料またはこれらの組み合わせに添加され得る。この乳化剤は、完全に処方された水性炭化水素燃料エマルジョンの約0.05重量%～約20重量%の範囲であり、1つの実施形態においては、完全に処方された水性炭化水素エマルジョンの約0.1重量%～約10重量%の範囲であり、別の実施形態においては、完全に処方された水性炭化水素燃料エマルジョンの約1重量%～約10重量%の範囲であり、そして別の実施形態においては、完全に処方された水性炭化水素燃料エマルジョンの約1重量%～約5重量%の範囲である。

30

#### 【0012】

この乳化剤は、以下からなる群より選択される：(i) 少なくとも1種のヒドロカルビル置換カルボン酸アシル化剤を、アンモニアまたはアミンと反応させることによって作製される、少なくとも1種の燃料可溶性生成物であって、このヒドロカルビル置換アシル化剤は、約50～約500個の炭素原子を有する；(ii) 約1～約40の親水性-親油性バランスを有する、少なくとも1種のイオン性化合物または非イオン性化合物；(iii) (i) および (ii) の混合物；あるいは (iv) (i)、(ii)、または (iii) と組み合わせた、アミン塩、アンモニウム塩、アジド化合物、ニトロ化合物、硝酸エステル、ニトラミン、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩およびこれらの混合物からなる群より選択される、水溶性化合物。

40

#### 【0013】

濃厚な水性炭化水素エマルジョンは、全量の水を含み、そして別の実施形態においては、実質的に全ての水を含む。この水は、完全に処方された水性炭化水素燃料エマルジョンの約1重量%～約50重量%の範囲であり、1つの実施形態においては、完全に処方された水性炭化水素燃料エマルジョンの約15重量%～約50重量%の範囲であり、そして別の実

50

施形態においては、完全に処方された水性炭化水素燃料エマルジョンの約35重量%～約50重量%の範囲である。この水は、水、水/不凍液、水/硝酸アンモニウム、またはこれらの組み合わせからなる群より選択される。少量が、完全に処方された水性炭化水素乳化剤、炭化水素燃料またはこれらの組み合わせに、添加され得る。

【0014】

濃厚な水性炭化水素エマルジョンは、周囲条件で、少なくとも1年、そして別の実施形態において、1年を超える貯蔵寿命を有する。

【0015】

本発明は、濃厚な水性炭化水素燃料エマルジョンから、水性炭化水素燃料を製造するためのプロセスに関する。この濃厚な水性炭化水素エマルジョンは、完全に処方された水性炭化水素燃料エマルジョンに含まれる全炭化水素燃料の、一部を含む。このプロセスは、この濃厚な水性炭化水素燃料エマルジョンを調製する工程を包含する。炭化水素燃料の一部は、完全に処方された水性炭化水素燃料エマルジョンにおける全量の乳化剤および全量の水で乳化される。濃厚な水性炭化水素エマルジョンを作製するために添加される炭化水素燃料の一部は、完全に処方された水性炭化水素燃料エマルジョンの、約5重量%～約50重量%の範囲であり、別の実施形態においては、約5重量%～約40重量%の範囲であり、そして別の実施形態においては、約1重量%～約20重量%の範囲である。

10

【0016】

実質的に全ての乳化剤が、炭化水素燃料の一部に添加される。少量の乳化剤が、必要に応じて、完全に処方された水性炭化水素エマルジョン、炭化水素燃料またはこれらの組み合わせに添加され得る。この乳化剤は、処方された水性炭化水素燃料生成物の、約0.05重量%～約20重量%の範囲であり、別の実施形態においては、約0.1重量%～約10重量%の範囲であり、そして別の実施形態においては、約0.5重量%～約5重量%の範囲である。

20

【0017】

必要に応じて、添加剤が、乳化剤、燃料、水、またはこれらの組み合わせに、この添加剤の溶解度に依存して添加され得る。これらの添加剤としては、セタン向上剤、有機溶媒、不凍剤、安定剤、界面活性剤、燃料などの使用に関して公知の他の添加剤が挙げられるが、これらに限定されない。これらの添加剤は、乳化剤、炭化水素燃料、または水に、乳化の前に、または代替的には乳化の間に添加され、あるいは別の実施形態においては、完全に処方されたエマルジョンにトップ処理される。これらの添加剤は、一般に、完全に処方された水性炭化水素燃料エマルジョンの約0.00001重量%～約10重量%、別の実施形態においては、約0.0001重量%～約10重量%、そして別の実施形態においては、約0.001重量%～約10重量%の範囲である。

30

【0018】

次いで、炭化水素燃料、乳化剤および/または添加剤は、全量の水で乳化され、そして別の実施形態においては、実質的に全ての水で乳化されて、濃厚な水性炭化水素エマルジョンを生じる。この水は、完全に処方された水性炭化水素燃料エマルジョンの、約5重量%～約50重量%、別の実施形態においては、約15重量%～約50重量%、そして別の実施形態においては、約35重量%～約50重量%の範囲で添加される。少量の水が、完全に処方された水性炭化水素乳化剤、炭化水素燃料またはこれらの組み合わせに、添加され得る。

40

【0019】

水は、必要に応じて、不凍剤、硝酸アンモニウム、またはこれらの混合物を含み得るが、これらに限定されない。硝酸アンモニウムは、一般に、水溶液として水混合物に添加され、そして別の実施形態においては、乳化剤に添加される。この水は、より高い剪断混合/乳化で添加されて、濃厚なエマルジョンを形成する。

【0020】

乳化は、任意の公知のプロセスによって起こる。乳化は、一般に、周囲条件下で起こる。乳化により、1ミクロン以下、1つの実施形態においては約0.1ミクロン～約1ミクロン

50

ンの範囲、別の実施形態においては約0.1ミクロン～約0.95ミクロンの範囲、別の実施形態においては約0.1ミクロン～約0.8ミクロンの範囲、そして別の実施形態においては約0.1ミクロン～約0.7ミクロンの範囲の、平均粒子液滴サイズを有する、濃厚な水性炭化水素エマルジョンが生じる。乳化は、このような平均液滴粒子サイズを提供するために十分な条件下で起こる。

#### 【0021】

剪断は、水性炭化水素燃料を製造する際の重大な工程である。乳化の間に、2つのことが一般に起こる；水が、均一なミクロン未満の粒子サイズに破壊され、そして乳化剤が、粒子サイズ分布を安定化させるように、水性界面に分布する。完全に処方された水性炭化水素燃料エマルジョンが均一であり、そして改善された安定性を示すために、水の全部分および乳化剤の全部分が、乳化の間に存在する。

10

#### 【0022】

燃料全体の画分のみが、乳化の間に存在する。次いで、濃厚な水性炭化水素エマルジョンが、残りの量の炭化水素燃料部分で希釈される。この希釈は、当該分野において公知の任意の一般的な方法によって起こり得、この方法は例えば、混合、ブレンド、攪拌 (agitation)、攪拌 (stirring)、乳化などである。高い剪断は、必須ではなく、任意である。炭化水素燃料の最終部分は、完全に処方された水性炭化水素燃料エマルジョンの、約40重量%～約95重量%、別の実施形態においては約50重量%～約95重量%、そして別の実施形態においては約70重量%～約95重量%である。濃厚な水性炭化水素エマルジョンとブレンドされる炭化水素燃料の部分は、完全に処方された水性炭化水素燃料エマルジョンにおける炭化水素燃料の全量と、濃厚な水性炭化水素燃料エマルジョンに含まれる炭化水素燃料の部分との間の差異に等しい。予め添加される炭化水素燃料が少ないほど、燃料の残りが添加された後の最終製造スループットが大きくなる。

20

#### 【0023】

本発明の実施において、水性炭化水素燃料エマルジョンは、バッチによってか、または連続プロセスによって、作製される。このプロセスは、所望の水滴サイズを有する安定なエマルジョンを形成するために、燃料、乳化剤、添加剤、および/または水の流速を、モニタリングおよび調整し得る。

#### 【0024】

バッチプロセスにおいて、全ての水、全ての乳化剤および炭化水素燃料の一部は、一般に、剪断タンク容量で使用される。濃厚物を作製するバッチプロセスは、完全に処方された水性炭化水素燃料エマルジョンのスループットを増加させる。水性炭化水素エマルジョンの処方がより濃厚であるほど、バッチのスループットがより高くなる。なぜなら、時間サイクルの漸増的な増加が、完全に処方されたバッチサイズにおける時間サイクルの比例的な増加より小さいからである。水が濃縮される処理のためには、バッチ時間は、エマルジョン相を希釈-ブレンド相から分離することによって、最小にされる。このことは、2つのプロセスが同時に起こることを可能にする。別の実施形態において、濃厚な水性炭化水素燃料エマルジョンは、後の時点に、燃料の最後の部分とブレンドされ得る。濃厚なエマルジョンから完全に処方されたエマルジョンは、従来の処理より有意により安定な製品を与える。

30

40

#### 【0025】

濃厚なエマルジョンはまた、連続プロセスにおいて調製され得、そして現在のアプローチ以上の安定性の性能を示す。連続プロセスを使用することによって、スループットが増加する。連続プロセスは、バッチプロセスにおいて必要とされる、複数のタンクをひっくり返すためのさらなる時間の必要性を排除する。

#### 【0026】

プロセスは、自動的に作動する、コンテナ化された設備ユニットの形態であり得る。このプロセスは、その設置の部位において局所的に進行およびモニタリングされ得るか、またはその設置の部位から遠隔の位置から進行およびモニタリングされ得る。完全に処方された水/燃料ブレンドは、必要に応じて、設置部位において最終使用者に分配されるか、ま

50

たは別の実施形態において、最終使用者は、濃厚なエマルジョンを燃料の最終部分とブレンドし得る。これは、水性炭化水素燃料エマルジョンを、広範な分配ネットワークにおいて、使用者に対して利用可能にする方法を提供する。

## 【0027】

より多くの水が濃厚な水性炭化水素エマルジョンによって、より高いバッチスループットが生じることが、明らかである。なぜなら、時間サイクルにおける漸増的な増加が、最終バッチサイズにおける増加に対して比例するより小さいからである。水が濃縮された処理については、バッチ時間は、乳化相を希釈ブレンド相から分離することによって、最小にされる。

## 【0028】

10

## (実施例 I)

本発明のプロセスは、以下の処方物を利用した；しかし、最初の混合物中のディーゼル燃料の一部のみを、乳化剤および水で乳化した。この水を、高い剪断で添加して、水性炭化水素エマルジョンを形成した。次いで、ディーゼル燃料の最終部分を、さらなる高剪断攪拌なしで添加した。

## 【0029】

「乳化した燃料」とは、その燃料の一部が、濃厚な水性炭化水素エマルジョンを作製するために他の成分と混合されたことを表す。次いで、「燃料を添加された」部分を、濃厚な水性炭化水素エマルジョンとブレンドした。

## 【0030】

20

粘度を、Zahnカップで秒で測定した。

## 【0031】

## (成分 A)

(重量パーセント)

LZ2825 (0729.1) \*

1.200

界面活性剤 I \*\*

0.214

界面活性剤 II \*\*\*

0.594

2-エチルヘキシルニトレート

0.714

硝酸アンモニウム

0.278

\* 200 mol.wt の PIB コハク酸無水物およびジメチルエタノールアミンの、1 : 1 の当量比での反応生成物。

30

\*\* ヘキサデシルコハク酸無水物とジメチルエタノールアミンとの、1 : 1 のモル比での反応生成物。

\*\*\* ポリイソブチレンコハク酸無水物のポリアミン誘導体。

## 【0032】

## 【表 1】

プロセス 名称	従来の乳化		ディーゼル希釈物のブレンドを伴う濃厚な乳化					
	A		B		C		D	
成分	pbw*	ガロン	pbw*	ガロン	pbw*	ガロン	pbw*	ガロン
初期のディーゼル	77	79.7	10	33.8	20	50.4	30	60.5
成分 A	3	2.7	3	8.9	3	6.7	3	5.3
水	20	17.6	20	57.3	20	42.9	20	34.2
乳化燃料	100	100		100		100		100
添加された燃料	0	0	67	226	57	144	47	95
最終バッチサイズ	100	100	100	326	100	244	100	195

\*pbw 処方物は、完成した水ブレンド燃料 100 部あたりである。

40

本実施例は、100 ガロン混合タンクにおいて処理された濃厚なエマルジョンを用いることによって増大する処理能力が、濃厚なエマルジョンを用いることなしでの処理能力より

50

も3倍大きいことを実証する。

【0033】

燃料の全てが最初から存在しているものと比較して、このプロセスは、より迅速であること、より多くの生成物を生成すること、およびより高い質（より均質であり、かつ安定な）の水-炭化水素燃料エマルジョンを生成することの利益を有する。乳化工程における乳化剤はより濃縮され、従って燃料に対してより多い水の量にもかかわらず、エマルジョンを形成する際により効果的であることに主として起因して、これは達成される。

【0034】

(エンジン)

本発明に従って操作され得るエンジンは、移動発電装置（海上を含めて）および固定発電装置の両方用の全ての圧縮点火（内燃）エンジンを含む（ディーゼルエンジンおよびガソリンエンジンなどが挙げられるが、これらに限定されない）。使用できるエンジンには、自動車、全種類のトラックのようなトラック、都市バスのようなバス、機関車、重量ディーゼルエンジン、固定エンジンなどで使用されるものが挙げられるが、これらに限定されない。高速道路および一般道路のエンジンが含まれ、これには、新しいエンジン、ならびに使用中のエンジンが挙げられる。これらには、2工程サイクル型または4工程サイクル型のディーゼルエンジンが挙げられる。

【0035】

(水-燃料エマルジョン)

1実施形態では、これらの水-燃料エマルジョンは、連続燃料相；不連続な水または水相；および乳化量の乳化剤から構成される。これらのエマルジョンは、他の添加剤（例えば、セタン価向上剤、有機溶媒、凍結防止剤などが挙げられるが、これらに限定されない）を含有し得る。これらのエマルジョンは、以下の工程により、調製され得る：(1)標準的な混合技術を使用して、この燃料、乳化剤および他の所望の添加剤を混合して、炭化水素燃料/添加剤混合物を形成する工程；および(2)乳化条件下にて、この炭化水素燃料/添加剤混合物を水（および必要に応じて、凍結防止剤）と混合して、所望の水-炭化水素燃料エマルジョンを形成する工程。あるいは、この乳化剤中で使用される水溶性化合物(iii)は、この高剪断混合前に、この水と混合できる。

【0036】

この水-炭化水素燃料エマルジョンの水または水相は、1.0ミクロン以下の平均粒径を有する液滴から構成される。それゆえ、この乳化は、一般に、この高剪断混合によって生じ、このような液滴サイズを与えるのに十分な条件下にて、行われる。

【0037】

(液体炭化水素燃料)

液体の炭化水素燃料は、炭化水素性石油留出燃料、非炭化水素性物質、油、植物に由来する液体燃料、鉱物に由来する液体燃料およびそれらの混合物を含む。液体の炭化水素燃料は、ASTM Specification D439によって規定されるモーターガソリンあるいはASTM Specification D396によって規定されるディーゼル燃料または燃料油など（灯油、ナフサ、脂肪族化合物およびパラフィン油）が挙げられるが、これらに限定されない任意および全ての炭化水素性石油留出燃料であり得る。非炭化水素性物質を含む液体炭化水素燃料としては、以下が挙げられるが、これらに限定されない：アルコール（例えば、メタノール、エタノールなど）エーテル（例えば、ジエチルエーテル、メチルエチルエーテルなど）、有機ニトロ化合物など；植物または鉱物供給源（例えば、トウモロコシ、アルファルファ、ケツ岩および石炭など）に由来する液体燃料。この液体炭化水素燃料はまた、1以上の炭化水素性燃料と1以上の非炭化水素性物質との混合物を含む。このような混合物の例は、ガソリンとエタノールとの組み合わせ、およびディーゼル燃料とエーテルとの組み合わせである。1実施形態では、この液体炭化水素燃料は、任意のガソリンである。一般的に、ガソリンは、10%蒸留点で約60~90%蒸留点で約205のASTM蒸留範囲を有する炭化水素の混合物である。1つの実施形態では、ガソリンは、約10ppm以下の塩素含有量によって特徴付けられる、無

塩素または低塩素ガソリンである。

【0038】

1実施形態では、この液体炭化水素燃料は、任意のディーゼル燃料である。ディーゼル燃料は、典型的には、約300～約390の範囲、1実施形態では、約330～約350の範囲で、90%点蒸留温度(point distillation temperature)を有する。これらの燃料に対する粘度は、典型的には、40で、約1.3～約2.4センチストークスの範囲である。これらのディーゼル燃料は、ASTM D975で規定されたGrade No. 1-D、2-Dまたは4-Dのいずれかとして、分類され得る。これらのディーゼル燃料は、アルコールおよびエステルを含有し得る。1実施形態では、このディーゼル燃料は、ASTM D2622-87で規定された試験方法により決定されるように、約0.05重量%までのイオウ含有量(低イオウディーゼル燃料)を有する。1実施形態では、このディーゼル燃料は、約10ppm以下の塩素含有量により特徴付けられる無塩素または低塩素ディーゼル燃料である。

10

【0039】

この炭化水素燃料は、この水-炭化水素燃料エマルジョン中にて、約50重量%～約95重量%、1実施形態では、約60重量%～約95重量%、1実施形態では、約65重量%～約85重量%、1実施形態では、約70重量%～約80重量%の濃度で、存在する。

【0040】

(水)

この水-炭化水素燃料エマルジョンを形成する際に使用される水は、任意の供給源から取り出され得る。この水としては、水道水、脱イオン水、脱塩水、精製水(例えば、逆浸透法または蒸留を使用して精製される)が挙げられるが、これらに限定されない。

20

【0041】

この水は、最終の水-炭化水素燃料エマルジョン中にて、約1重量%～約50重量%、1実施形態では、約5重量%～約50重量%、1実施形態では、約5重量%～約40重量%、1実施形態では、約5重量%～約25重量%、1実施形態では、約15重量%～約50重量%、1実施形態では、約35重量%～約50重量%、1実施形態では、約10重量%～約20重量%の濃度で、存在し得る。

【0042】

(乳化剤)

この乳化剤は、以下から構成される：(i)少なくとも1種の燃料溶解性生成物であって、該燃料溶解性生成物は、少なくとも1種のヒドロカルビル置換カルボン酸アシル化剤とアンモニアまたはアミンとを反応させることにより製造され、該アシル化剤のヒドロカルビル置換基は、約50個～約500個の炭素原子を有する；(ii)少なくとも1種のイオン性または非イオン性化合物であって、該イオン性または非イオン性化合物は、1実施形態では、約1～約40、1実施形態では、約1～約30、1実施形態では、約1～約20、1実施形態では、約1～約15の親水性-親油性バランス(HLB)を有する；(iii)(i)および(ii)の混合物；あるいは(iv)(i)、(ii)または(iii)と組み合わせた、水溶性化合物であって、該水溶性化合物は、アミン塩、アンモニウム塩、アジド化合物、ニトロ化合物、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、およびそれらの混合物からなる群より選択される。この乳化剤は、この水-燃料エマルジョン中にて、約0.05重量%～約20重量%、1実施形態では、約0.05重量%～約10重量%、1実施形態では、約0.1重量%～約5重量%、1実施形態では、約0.1重量%～約3重量%の濃度で、存在し得る。

30

40

【0043】

(燃料溶解性生成物(i))

燃料溶解性生成物(i)は、少なくとも1種の燃料溶解性生成物であり得、該燃料溶解性生成物は、少なくとも1種のヒドロカルビル置換カルボン酸アシル化剤とアンモニアまたはアミンとを反応させることにより製造され、該アシル化剤のヒドロカルビル置換基は、約50個～約500個の炭素原子を有する。

50

## 【0044】

このヒドロカルビル置換カルボン酸アシル化剤は、カルボン酸またはこのような酸の反応性等価物であり得る。これらの反応性等価物は、酸ハロゲン化物、無水物、またはエステル（部分エステルを含めて）などであり得る。これらのカルボン酸アシル化剤のヒドロカルビル置換基は、約50個～約500個の炭素原子、1実施形態では、約50個～約300個の炭素原子、1実施形態では、約60個～約200個の炭素原子を含有し得る。1実施形態では、これらのアシル化剤のヒドロカルビル置換基は、約700～約3000、1実施形態では、約900～約2300の数平均分子量を有する。

## 【0045】

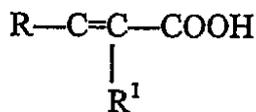
このヒドロカルビル置換カルボン酸アシル化剤は、1種またはそれ以上の、 $\alpha$ -オレフィン性不飽和カルボン酸試薬（これは、そのカルボキシル基を除いて、2個～約20個の炭素原子を含有する）と以下でさらに詳細に記述する1種またはそれ以上のオレフィン性重合体とを反応させることにより、製造され得る。 10

## 【0046】

この、 $\alpha$ -オレフィン性不飽和カルボン酸試薬は、本質的に、一塩基性または多塩基性のいずれかであり得る。この一塩基性、 $\alpha$ -オレフィン性不飽和カルボン酸試薬の例には、次式に相当するカルボン酸が挙げられる：

## 【0047】

## 【化1】



20

ここで、Rは、水素、または飽和脂肪族基または脂環式基、アリール基、アルキルアリール基または複素環式基であり、好ましくは、水素または低級アルキル基であり、そしてR<sup>1</sup>は、水素または低級アルキル基である。RおよびR<sup>1</sup>の全炭素原子数は、代表的に、約18個の炭素原子を超えない。有用な一塩基性、 $\alpha$ -オレフィン性不飽和カルボン酸の特定の例には、アクリル酸、メタクリル酸、ケイ皮酸、クロトン酸、3-フェニルプロペン酸、 $\alpha$ -デセン酸および $\beta$ -デセン酸が挙げられる。これらの多塩基酸試薬は、好ましくは、ジカルボン酸であるが、トリ-およびテトラカルボン酸が、使用できる。例示の多塩基酸には、マレイン酸、フマル酸、メサコン酸、イタコン酸およびシトラコン酸が挙げられる。この、 $\alpha$ -オレフィン性不飽和カルボン酸試薬の反応性等価物には、上述の酸の無水物、エステルまたはアミド官能性誘導体が挙げられる。有用な反応性等価物は、無水マレイン酸である。 30

## 【0048】

このオレフィン重合体が誘導され得るオレフィンモノマーは、1個またはそれ以上のエチレン性不飽和基の存在により特徴づけられる重合可能なオレフィンモノマーである。これらは、モノオレフィン性モノマー（例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブテンおよび1-オクテン）またはポリオレフィン性モノマー（通常、ジオレフィン性モノマー（例えば、1,3-ブタジエンおよびイソプレン））であり得る。通常、これらのモノマーは、末端オレフィン（すなわち、>C=CH<sub>2</sub>基が存在することにより特徴づけられるオレフィン）である。しかしながら、ある種の内部オレフィン（これらは、時には、中間オレフィン（*medial olefin*）と呼ばれている）もまた、モノマーとして有用であり得る。これらの中間オレフィンモノマーが用いられる場合、それらは、通常、インターポリマーであるオレフィン重合体を生成する末端オレフィンと組み合わせて、使用される。このオレフィン重合体はまた、芳香族基（特に、フェニル基および低級アルキル置換および/または低級アルコキシ置換フェニル基（例えば、パラ（第三級ブチル）フェニル基））および脂環式基（例えば、重合可能な環状オレフィンまたは脂環式置換した重合可能な環状オレフィンから得られるもの）を含有し得るものの、これらのオレフィン重合体は、通常、このような基を含有しない。それにもかかわらず、1,3-ジエンお 40 50

よびスチレン（例えば、1,3-ブタジエンおよびスチレンまたはパラ（第三級ブチル）スチレン）のようなインターポリマーから誘導したオレフィン重合体は、この一般規則の例外である。1実施形態では、このオレフィン重合体は、1種またはそれ以上のジエンから誘導した部分水素化重合体である。一般に、これらのオレフィン重合体は、約2個～約30個の炭素原子、1実施形態では、約2個～約16個の炭素原子を有する末端ヒドロカルビルオレフィンの単独重合体またはインターポリマーである。さらに典型的なクラスのオレフィン重合体は、2個～約6個の炭素原子、1実施形態では、2個～約4個の炭素原子を有する末端オレフィンの単独重合体およびインターポリマーからなる群から選択される。

## 【0049】

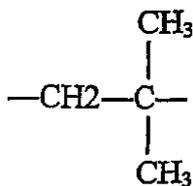
オレフィン重合体を調製するために使用され得る末端オレフィンモノマーおよび中間オレフィンモノマーの特定の例には、エチレン、プロピレン、1-ブテン、2-ブテン、イソブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、2-ペンテン、プロピレントトラマー、ジイソブチレン、イソブチレントリマー、1,2-ブタジエン、1,3-ブタジエン、1,2-ペンタジエン、1,3-ペンタジエン、イソブレン、1,5-ヘキサジエン、2-クロロ1,3-ブタジエン、2-メチル-1-ヘプテン、3-シクロヘキシル-1ブテン、3,3-ジメチル-1-ペンテン、スチレン、ジビニルベンゼン、酢酸ビニル、アリルアルコール、1-メチル酢酸ビニル、アクリロニトリル、アクリル酸エチル、エチルビニルエーテル、およびメチルビニルケトンが挙げられる。これらのうち、純粋な炭化水素のモノマーは、さらに典型的であり、末端オレフィンモノマーは、特に有用である。

## 【0050】

1実施形態では、これらのオレフィン重合体は、ルイス酸触媒（例えば、塩化アルミニウムまたは三フッ化ホウ素）の存在下にて、C<sub>4</sub>精製流（これは、約35重量%～約75重量%のブテン含有量、および約30重量%～約60重量%のイソブテン含有量を有する）の重合により得られるもののようなポリイソブテン類である。これらポリイソブテン類は、一般に、主として（すなわち、全繰返し単位の約50重量%より多い量で）、次式の立体配置のイソブテン繰返し単位を含有する：

## 【0051】

## 【化2】



1つの実施形態において、オレフィンポリマーは、約700～約3000の数平均分子量を有するポリイソブテン基（またはポリイソブチレン基）であり、そして1つの実施形態において、約900～約2300の数平均分子量を有するポリイソブテン基（またはポリイソブチレン基）である。

## 【0052】

1つの実施形態において、ヒドロカルビル置換カルボン酸アシル化剤は、以下の式：

## 【0053】

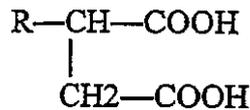
## 【化3】

10

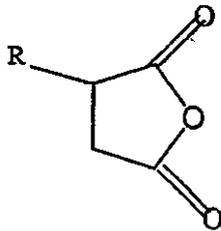
20

30

40



または



10

によって対応して示される、ヒドロカルビル置換型のコハク酸または無水コハク酸であり、ここで、Rは、約50～約500炭素原子のヒドロカルビル基であり、1つの実施形態では、約50～約300炭素原子のヒドロカルビル基であり、1つの実施形態では、約60～約200炭素原子のヒドロカルビル基である。八口炭化水素でのマレイン酸もしくは無水マレイン酸またはその誘導体のアルキル化を介するか、あるいは末端二重結合を有するオレフィンポリマーとのマレイン酸もしくは無水マレイン酸の反応を解する、これらのヒドロカルビル置換型のコハク酸または無水コハク酸の生成は、当業者に周知であり、そして本明細書中に詳細に議論する必要はない。

20

【0054】

ヒドロカルビル置換カルボン酸アシル化剤は、ヒドロカルビル置換基およびコハク酸基からなるヒドロカルビル置換コハク酸アシル化剤であり得る。これらのヒドロカルビル置換基は、上記で議論されるように、オレフィンポリマーから誘導される。1つの実施形態において、ヒドロカルビル置換カルボン酸アシル化剤は、各当量のヒドロカルビル置換基について、平均して、少なくとも1.3個のコハク酸基、そして1つの実施形態において、約1.3個～約2.5個、そして1つの実施形態において、約1.5個～約2.5個、そして1つの実施形態において、約1.7個～約2.1個のコハク酸基が、その構造中に存在することによって特徴付けられる。1つの実施形態において、ヒドロカルビル置換カルボン酸アシル化剤は、各当量のヒドロカルビル置換基について、約1.0個～約1.3個、そして1つの実施形態において、約1.0個～約1.2個、そして1つの実施形態において、約1.0個～約1.1個のコハク酸基が、その構造中に存在することによって特徴付けられる。

30

【0055】

1つの実施形態において、ヒドロカルビル置換カルボン酸アシル化剤は、ポリイソブテン置換無水コハク酸であり、このポリイソブテン置換基は、約1500～約3000の数平均分子量、そして1つの実施形態において、約1800～約2300の数平均分子量を有し、この第1のポリイソブテン置換無水コハク酸は、1当量のポリイソブテン置換基あたり、約1.3個～約2.5個のコハク酸基、そして1つの実施形態において、約1.7個～約2.1個のコハク酸基によって特徴付けられる。

40

【0056】

1つの実施形態において、ヒドロカルビル置換カルボン酸アシル化剤は、ポリイソブテン置換無水コハク酸であり、このポリイソブテン置換基は、約700～約1300の数平均分子量、そして1つの実施形態において、約800～約1000の数平均分子量を有し、このポリイソブテン置換無水コハク酸は、1当量のポリイソブテン置換基あたり、約1.0個～約1.3個のコハク酸基、そして1つの実施形態において、約1.0個～約1.2個のコハク酸基によって特徴付けられる。

50

## 【0057】

本発明の目的のために、ヒドロカルビル置換コハク酸アシル化剤の当量のヒドロカルビル置換基は、そのヒドロカルビル置換基が誘導されるポリオレフィンの数平均分子量 ( $M_n$ ) を、ヒドロカルビル置換コハク酸アシル化剤中に存在する全ヒドロカルビル置換基の総量で割ることによって得られる数とみなされる。従って、ヒドロカルビル置換アシル化剤が、40,000の全ヒドロカルビル置換基の総量によって特徴付けられ、かつヒドロカルビル置換基が誘導されるポリオレフィンの  $M_n$  値が、2000である場合、この置換コハク酸アシル化剤は、全20 ( $40,000 / 2000 = 20$ ) 当量の置換基によって特徴付けられる。

## 【0058】

ヒドロカルビル置換コハク酸アシル化剤中に存在する置換基の当量に対するコハク酸基の比(「コハク酸化比」とも呼ばれる)は、従来技術(例えば、けん化価または酸価から)を使用して当業者によって決定され得る。例えば、以下の式を使用して、無水マレイン酸をアシル化プロセスにおいて使用する場合のコハク酸化比を計算し得る:

## 【0059】

## 【化4】

$$SR = \frac{M_n \times (\text{アシル化剤のけん化価})}{(56100 \times 2) - (98 \times \text{アシル化剤のけん化価})}$$

この等式において、SRは、コハク酸比であり、 $M_n$  は、数平均分子量であり、そして Sap. No. は、けん化価である。上記の等式において、アシル化剤のけん化価 = 最終反応混合物の測定されたけん化価 / AIであり、ここで、AIは、0と1との間の数(しかし0に等しくない)として表される、活性成分含量である。従って、80%の活性成分含量は、0.8のAI値に対応する。AI値は、カラムクロマトグラフィーのような技術を使用することによって計算され得、これらの技術を使用して、最終反応混合物中の未反応のポリアルキレンの量を決定する。おおまかな近似として、AIの値は、100から未反応ポリアルキレンのパーセンテージを引き算し、そして100で割ることによって決定される。

## 【0060】

燃料可溶性生成物(i)は、アンモニアおよび/またはアミンを使用して形成され得る。アシル化剤と反応して生成物(i)を形成するのに有用なアミンとしては、モノアミン、ポリアミン、およびそれらの混合物が挙げられる。

## 【0061】

モノアミンは、1つのみのアミン官能基を有し、一方、ポリアミンは、2以上のアミン官能基を有する。アミンは、一級アミン、二級アミンまたは三級アミンであり得る。一級アミンは、1つの  $-NH_2$  基の存在によって特徴付けられ;二級アミンは、少なくとも1つの  $H-N<$  基の存在によって特徴付けられる。三級アミンは、一級アミンおよび二級アミンに類似するが、 $-NH_2$  基または  $H-N<$  基中の水素原子が、ヒドロカルビル基で置換されていることを除く。一級モノアミンおよび二級モノアミンの例としては、エチルアミン、ジエチルアミン、n-ブチルアミン、ジ-n-ブチルアミン、アリルアミン、イソブチルアミン、ココアミン(cocoamine)、ステアリルアミン、ラウリルアミン、メチルラウリルアミン、オレイルアミン、N-メチルオクチルアミン、ドデシルアミン、およびオクタデシルアミンが挙げられる。三級モノアミンの適切な例としては、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、モノメチルジメチルアミン、モノエチルジメチルアミン、ジメチルプロピルアミン、ジメチルブチルアミン、ジメチルペンチルアミン、ジメチルヘキシルアミン、ジメチルヘプチルアミン、およびジメチルオクチルアミンが挙げられる。

## 【0062】

アミンは、ヒドロキシアミンであり得る。ヒドロキシアミンは、一級アミン、二級アミンまたは三級アミンであり得る。代表的に、ヒドロキシアミンは、一級アルカノールアミン

10

20

30

40

50

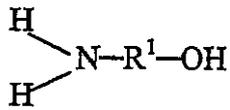
、二級アルカノールアミン、または三級アルカノールアミンである。

【0063】

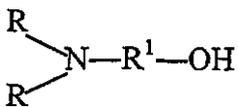
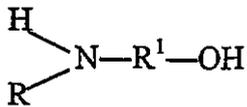
アルカノールアミンは、以下の式：

【0064】

【化5】



10



20

によって表され得、ここで、上記の式において、各Rは、独立して、1個～約8個の炭素原子のヒドロカルビル基であるか、または2個～約8個の炭素原子のヒドロキシ置換ヒドロカルビル基であり、そして各R'は、独立して、2個～約18個の炭素原子のヒドロカルビレン（すなわち、二価の炭化水素）基である。このような式において基-R'-OHは、ヒドロキシ置換ヒドロカルビレン基を表す。R'は、非環式基、脂環式基または芳香族基であり得る。1つの実施形態において、R'は、非環式の直鎖または分枝鎖のアルキレン基（例えば、エチレン、1,2-プロピレン、1,2-ブチレン、1,2-オクタデシレンなどの基）である。2つのR基が、同じ分子中に存在する場合、これらは、直接的な炭素-炭素結合によってか、またはヘテロ原子（例えば、酸素、窒素または硫黄）を介して結合され、5員環構造、6員環構造、7員環構造または8員環構造を形成し得る。このような複素環式アミンの例としては、N-(ヒドロキシ低級アルキル)-モルホリン、-チオモルホリン、-ピペリジン、-オキサゾリジン、-チオアゾリジンなどが挙げられる。しかし、代表的には、各Rは、独立して、7個の炭素原子までの低級アルキル基である。

30

【0065】

上記のヒドロシアミンの適切な例としては、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、およびトリエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン、ジ-(3-ヒドロキシプロピル)アミン、N-(3-ヒドロキシブチル)アミン、N-(4-ヒドロキシブチル)アミン、ならびにN,N-ジ-(2-ヒドロキシプロピル)アミンが挙げられる。

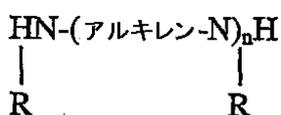
40

【0066】

アミンは、アルキレンポリアミンであり得る。以下の式：

【0067】

【化6】



50

によって表されるアルキレンポリアミンが特に有用であり、ここで、 $n$ は、1と約10との間の平均値、そして1つの実施形態において、約2～約7の平均値を有し、「アルキレン」基は、1個～約10個の炭素原子を有し、そして1つの実施形態において、約2個～約6個の炭素原子を有し、そして各Rは、独立して、水素、約30個の炭素原子までの脂肪族基またはヒドロキシ置換脂肪族基である。これらのアルキレンポリアミンとしては、メチレンポリアミン、エチレンポリアミン、ブチレンポリアミン、プロピレンポリアミン、ペンチレンポリアミンなどが挙げられる。このようなポリアミンの特定の例としては、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラアミン、プロピレンジアミン、トリメチレンジアミン、トリプロピレンテトラアミン、テトラエチレンペンタアミン、ヘキサエチレンヘプタアミン、ペンタエチレンヘキサアミン、またはそれらの2以上の混合物が挙げられる。

10

## 【0068】

エチレンポリアミンが有用である。これらは、Kirk Othmerの「Encyclopedia of Chemical Technology」、第2版、第7巻、22～37頁、Interscience Publishers、New York (1965)の表題Ethylene Aminesの下に詳細に記載される。これらのポリアミンは、アンモニアとの二塩化エチレンの反応によってか、または開環試薬（例えば、水、アンモニアなど）とのエチレンイミンの反応によって、調製され得る。これらの反応は、環縮合生成物（例えば、ピペラジン）を含むポリアルキレンポリアミンの複雑な混合物の生成を生じる。

20

## 【0069】

1つの実施形態において、アミンは、ポリアミンボトムまたは重ポリアミンである。用語「ポリアミンボトム (polyamine bottom)」とは、低分子量ポリアミンおよび揮発性成分を除去して、残渣として、ポリアミンボトムを残すためのポリアミン混合物のストIPPINGから生じる、ポリアミンをいう。1つの実施形態において、ポリアミンボトムは、総ジエチレントリアミンまたはトリエチレンテトラアミンの約2重量%未満を有するものとして記載されている。有用なポリアミンボトムは、商品名E-100としてDow Chemicalから入手可能である。この材料は、1.0168の15.6での比重、33.15重量%の窒素含量、および121センチストークスの40での粘性を有するものとして特徴付けられる。使用され得る別のポリアミンボトムは、商品名HPA-XとしてUnion Carbideから市販されている。このポリアミンボトム生成物は、環縮合生成物（例えば、ピペラジン）およびジエチレントリアミン、トリエチレンテトラアミンなどの高級アナログを含む。

30

## 【0070】

用語「重ポリアミン (heavy polyamine)」とは、1分子あたり7個以上の窒素原子（または1分子あたり7個以上の窒素を含むポリアミンオリゴマー）および1分子あたり2以上の一級アミンを含むポリアミンをいう。これらは、欧州特許番号EP0770098（これは、このような重ポリアミンの開示について、参考として本明細書中に援用される）に記載される。

## 【0071】

燃料可溶生成物 (i) は、塩、エステル、エステル/塩、アミド、イミド、またはそれらの2つ以上の組み合わせであり得る。この塩は、1分子のアシル化剤およびアンモニアまたはアミンの残基を含む内部塩（ここで、1つのカルボキシル基は、同じ基内の窒素原子にイオン結合される）であり得るか、またはこの塩は、外部塩（ここで、イオン性塩の基は、同じ分子の一部でない窒素原子を用いて形成される）であり得る。1実施形態において、このアミンは、ヒドロキシアミンであり、ヒドロカルビル置換したカルボン酸アシル化剤は、ヒドロカルビル置換した無水コハク酸であり、得られる燃料可溶生成物は、半エステルおよび半塩（すなわち、エステル/塩）である。1実施形態において、アミンは、アルキレンポリアミンであり、ヒドロカルビル置換したカルボン酸アシル化剤は、ヒドロカルビル置換した無水コハク酸であり、そして得られる燃料可溶生成物は、スクシンイミ

40

50

ドである。

【0072】

ヒドロカルビル置換したカルボン酸アシル化剤とアンモニアまたはアミンとの間の反応は、所望の生成物の形成を提供する条件下で行われる。代表的には、ヒドロカルビル置換したカルボン酸アシル化剤およびアンモニアまたはアミンは、一緒に混合され、約50 ~ 約250 の範囲内の温度まで、1実施形態においては、約80 ~ 約200 の範囲内の温度まで；必要に応じて、通常の液体、実質的に不活性の有機液体溶媒/希釈剤の存在下で、所望の生成物が形成されるまで、加熱される。1実施形態において、ヒドロカルビル置換したカルボン酸アシル化剤およびアンモニアまたはアミンは、1当量のアンモニアまたはアミンあたり約0.3 ~ 約3当量のヒドロカルビル置換したカルボン酸アシル化剤を提供するのに十分な量で反応される。1実施形態において、この比は、約0.5 : 1 ~ 約2 : 1であり、そして1実施形態において約1 : 1である。

10

【0073】

1実施形態において、燃料可溶生成物(i)は、以下：(i)(a)第1のヒドロカルビル置換したカルボン酸アシル化剤をアンモニアまたはアミンと反応させることによって生成される第1の燃料可溶生成物であって、この第1のアシル化剤のヒドロカルビル置換基が約50個 ~ 約500個の炭素原子を有する、第1の燃料可溶生成物；および(i)(b)第2のヒドロカルビル置換したカルボン酸アシル化剤をアンモニアまたはアミンと反応させることによって生成される第2の燃料可溶生成物であって、この第2のアシル化剤のヒドロカルビル置換基が約50個 ~ 約500個の炭素原子を有する、第2の燃料可溶生成物、を含む。この実施形態において、生成物(i)(a)と(i)(b)は、異なる。例えば、この第1のアシル化剤のヒドロカルビル置換基の分子量は、第2のアシル化剤についてのヒドロカルビル置換基の分子量と、異なる。1実施形態において、第1のアシル化剤のヒドロカルビル置換基についての数平均分子量は、約1500 ~ 約3000の範囲内であり得、そして1実施形態において、約1800 ~ 約2300の範囲内であり得、そして第2のアシル化剤のヒドロカルビル置換基についての数平均分子量は、約700 ~ 約1300の範囲内であり得、そして1実施形態において、約800 ~ 約1000の範囲内であり得る。第1のヒドロカルビル置換したカルボン酸アシル化剤は、ポリイソブテン置換した無水コハク酸であり得、このポリイソブテン置換基は、約1500 ~ 約3000の数平均分子量を有し、1実施形態において、約1800 ~ 約2300の数平均分子量を有する。この第1のポリイソブテン置換した無水コハク酸は、1当量のポリイソブテン置換基あたり少なくとも約1.3個のコハク酸基、1実施形態において約1.3個 ~ 約2.5個のコハク酸基、そして1実施形態において約1.7個 ~ 約2.1個のコハク酸基によって特徴付けられ得る。この第1の燃料可溶生成物(i)(a)に使用されるアミンは、アルカノールアミンであり得、この生成物はエステル/塩の形態であり得る。第2のヒドロカルビル置換したカルボン酸アシル化剤は、ポリイソブテン置換した無水コハク酸であり得、この第2のポリイソブテン置換した無水コハク酸のポリイソブテン置換基は、約700 ~ 約1300の数平均分子量を有し、そして1実施形態において約800 ~ 約1000の数平均分子量を有する。この第2のポリイソブテン置換した無水コハク酸は、1当量のポリイソブテン置換基あたり約1.0個 ~ 約1.3個のコハク酸基、そして1実施形態において1当量のポリイソブテン置換基あたり約1.0個 ~ 約1.2個のコハク酸基によって特徴付けられ得る。この第2の燃料可溶生成物(i)(b)において使用されるアミンはアルカノールアミンであり得、そしてこの生成物はエステル/塩の形態で有り得るか、またはこのアミンは、アルキレンポリアミンであり得、そしてこの生成物は、スクシンイミドの形態であり得る。燃料可溶生成物(i)は、約1重量% ~ 約99重量%の生成物(i)(a)、そして1実施形態において、約30重量% ~ 約70重量%の生成物(i)(a)；および約99重量% ~ 約1重量%の生成物(i)(b)、そして1実施形態において、約70重量% ~ 約30重量%の生成物(i)(b)を含み得る。

20

30

40

【0074】

1実施形態において、燃料可溶生成物(i)は、(i)(a)第1のヒドロカルビル置換

50

したカルボン酸アシル化剤であって、この第1のアシル化剤のヒドロカルビル置換基が約50個～約500個の炭素原子を有する、第1のヒドロカルビル置換したカルボン酸アシル化剤；および(i)(b)第2のヒドロカルビル置換したカルボン酸アシル化剤を含み、この第2のアシル化剤のヒドロカルビル置換基は約50個～約500個の炭素原子を有し、この第1のアシル化剤および第2のアシル化剤は、同じかまたは異なり；この第1のアシル化剤および第2のアシル化剤は、2個以上の一級アミノ基、2個以上の二級アミノ基、少なくとも1個の一級アミノ基および少なくとも1つの二級アミノ基、少なくとも2個のヒドロキシル基、あるいは少なくとも1個の一級または二級アミノ基および少なくとも1個のヒドロキシル基を有する化合物から誘導される連結基によって一緒に結合され；この結合されたアシル化剤は、アンモニアまたはアミンと反応される。第1のアシル化剤

10

についてのヒドロカルビル置換基の分子量は、第2のアシル化剤についてのヒドロカルビル置換基の分子量と同じであってもよいし、異なってもよい。1実施形態において、第1のアシル化剤および/または第2のアシル化剤についてのヒドロカルビル置換基についての数平均分子量は、約1500～約3000の範囲内にあり、そして1実施形態において、約1800～約2300の範囲内にある。1実施形態において、第1および/または第2のアシル化剤のヒドロカルビル置換基についての数平均分子量は、約700～約1300の範囲内にあり、そして1実施形態において、約800～約1000の範囲内にある。この第1および/または第2のヒドロカルビル置換したカルボン酸アシル化剤は、ポリイソブテン置換した無水コハク酸であり得、このポリイソブテン置換基は約1500～約3000の数平均分子量を有し、そして1実施形態において、約1800～約2300

20

の数平均分子量を有する。この第1および/または第2のポリイソブテン置換した無水コハク酸は、1当量のポリイソブテン置換基あたり、少なくとも約1.3個のコハク酸基、そして1実施形態において、約1.3個～約2.5個のコハク酸基、そして1実施形態において約1.7個～約2.1個のコハク酸基によって特徴付けされ得る。この第1および/または第2のヒドロカルビル置換したカルボン酸アシル化剤は、ポリイソブテン置換した無水コハク酸であり得、このポリイソブテン置換基は、約700～約1300の数平均分子量を有し、そして1実施形態において、約800～約1000の数平均分子量を有する。この第1および/または第2のポリイソブテン置換した無水コハク酸は、1当量のポリイソブテン置換基あたり約1.0個～約1.3個のコハク酸基によって、そして1実施

30

形態において、約1.0個～約1.2個のコハク酸基によって特徴付けされ得る。この連結基は、2個以上の一級アミノ基、2個以上の二級アミノ基、少なくとも1個の一級アミノ基および少なくとも1つの二級アミノ基、あるいは少なくとも1個の一級または二級アミノ基および少なくとも1個のヒドロキシル基を有する、上で議論したアミンまたはヒドロキサミン(hydroxamine)のいずれかから誘導され得る。この連結基はまた、ポリオールから誘導され得る。このポリオールは、以下の式：



によって表される化合物であり得、ここで、上記式において、Rはmの価数を有する有機基であり、Rは炭素-酸素結合を通してOH基に結合され、そしてmは2～約10の整数であり、そして1実施形態において、mは2～約6の整数である。このポリオールは、グリコールであり得る。このアルキレングリコールは、有用である。使用され得るポリオールの例として、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ジブチレングリコール、トリブチレングリコール、1,2-ブタンジオール、2,3-ジメチル-2,3-ブタンジオール、2,3-ヘキサジオール、1,2-シクロヘキサジオール、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、1,7-ヘプタンジオール、2,4-ヘプタンジオール、1,2,3-ヘキサントリオール、1,2,4-ヘキサントリオール、1,2,5-ヘキサントリオール、2,3,4-ヘキサントリオール、1,2,3-ブタントリオール、1,2,4-ブタントリオール、2,2,6,6-テトラキス-(ヒドロキシメチル)シクロシクロヘキサノール、1,10-デカンジオール、ジギタロース(digitalse)、2-ヒドロキシメチル-2-メチ

40

50

ル - 1 , 3 - プロパンジオール ( トリメチロールエタン ) 、または 2 - ヒドロキシメチル - 2 - エチル - 1 , 3 - プロパンジオール ( トリメチルオプロパン ) などが挙げられる。上記の 2 つ以上の混合物が、使用され得る。

【 0 0 7 5 】

この連結した生成物の調製において使用される反応物の比は、広範囲にわたって変更され得る。一般に、第 1 および第 2 のアシル化剤の各々の各当量について、少なくとも約 1 当量の連結化合物が使用される。連結化合物の上限は、各当量の第 1 および第 2 のアシル化剤について約 2 当量の連結化合物である。一般に、第 2 のアシル化剤に対する第 1 のアシル化剤の当量の比は、約 4 : 1 ~ 約 1 : 4 であり、そして 1 実施形態において約 1 . 5 : 1 である。

10

【 0 0 7 6 】

第 1 および第 2 のアシル化剤についての当量数は、各々に存在するカルボン酸官能基の総数に依存する。アシル化剤の各々についての当量数を決定する際に、カルボン酸アシル化剤として反応し得ないカルボキシル官能基は、除外される。しかし、一般に、アシル化剤における、各カルボキシ基について 1 当量の各アシル化剤が存在する。例えば、1 モルのオレフィンポリマーおよび 1 モルの無水マレイン酸の反応から誘導される無水物中において 2 当量存在する。

【 0 0 7 7 】

1 当量のポリアミンの重量は、分子内に存在する窒素の総数で割ったポリアミンの分子量である。このポリアミンが連結化合物として使用される場合、三級アミノ基は数に入れない。市販のポリアミンの混合物の 1 当量の重量は、窒素の原子量 ( 1 4 ) をポリアミン中に含まれる % N で割ることによって決定され得る ; 従って、3 4 の % N を有するポリアミン混合物は、4 1 . 2 の当量重量を有する。アンモニアまたはモノアミンの当量重量は、その分子量に等しい。

20

【 0 0 7 8 】

1 当量のポリオールの重量は、分子内に存在するヒドロキシル基の総数によって割られたその分子量である。従って、1 当量のエチレングリコールの重量は、その分子量の半分である。

【 0 0 7 9 】

連結化合物として使用されるべき 1 当量のヒドロキシアミンの重量は、分子内に存在する - O H 、 > N H および - N H <sub>2</sub> 基の総数によって割られたその分子量に等しい。

30

【 0 0 8 0 】

第 1 および第 2 のアシル化剤は、従来のエステルおよび / またはアミド形成技術に従って、連結化合物と反応され得る。これは、通常、必要に応じて、通常液体で実質的に不活性の有機液体溶媒 / 希釈剤の存在下で、アシル化剤を連結化合物と共に加熱する工程を包含する。少なくとも約 3 0 ~ 最低の分解温度を有する反応成分および / または生成物の分解温度が使用され得る。この温度は、アシル化剤が無水物である場合、約 5 0 ~ 約 1 3 0 の範囲内であり得、1 実施形態において、約 8 0 ~ 約 1 0 0 である。他方、アシル化剤が酸である場合、この温度は、約 1 0 0 ~ 約 3 0 0 の範囲内であり得、約 1 2 5 ~ 約 2 5 0 の範囲内の温度が時折使用される。

40

【 0 0 8 1 】

この反応によって形成される連結した生成物は、各々のアシル化剤の電荷、および連結化合物の反応部位の数に依存する統計学的混合物の形態であり得る。例えば、等モル比の第 1 および第 2 のアシル化剤がエチレングリコールと反応される場合、この生成物は、( 1 ) 約 5 0 % の化合物 ( ここで、1 分子の第 1 のアシル化剤が、エチレングリコールを介して 1 分子の第 2 のアシル化剤に連結される ) ; ( 2 ) 約 2 5 % の化合物 ( ここで、二分子の第 1 のアシル化剤が、エチレングリコールを介して一緒に連結される ) ; および ( 3 ) 約 2 5 % の化合物 ( ここで、二分子の第 2 のアシル化剤がエチレングリコールを介して連結される ) の混合物からなる。

【 0 0 8 2 】

50

連結したアシル化剤とアンモニアまたはアミンとの間の反応は、塩、エステル/塩、アミドまたはイミドの形成条件下で、従来の技術を使用して、実行され得る。代表的には、これらの化合物は、一緒に混合され、約20 から最低の分解温度を有する反応成分および/または生成物の分解温度まで、そして1実施形態において約50 ~ 約130、そして1実施形態において約80 ~ 約110 の範囲内の温度まで；必要に応じて、通常液体で、実質的に不活性の有機液体溶媒/希釈剤の存在下で、所望の塩生成物が形成されるまで、加熱される。

【0083】

以下の実施例は、上で議論した燃料可溶生成物(i)の調製を例示するために提供される。

10

【0084】

(イオン性化合物または非イオン性化合物(ii))

イオン性化合物または非イオン性化合物(ii)は、約1~約40の範囲、1つの実施形態において約4~約15の範囲の、親水性-親油性平衡(HLB)(これは、界面活性分子上の極性(親水性)基および無極性(親油性)基のサイズおよび強度をいう)を有する。これらの化合物の例は、McCutcheon's Emulsifiers and Detergents, 1998, North American & International Editionに開示されている。North American Editionの1~235頁およびInternational Editionの1~199頁は、このようなイオン性化合物および非イオン性化合物(この化合物は、約1~約40、1つの実施形態において約1~約30、1つの実施形態において約1~20、および別の実施形態において約1~約10の範囲のHLBを有する)を開示するための参考として、本明細書中で援用される。有用な化合物としては、以下が挙げられる：アルカノールアミド、アルキルアリアルスルホネート、アミンオキシド、ポリ(オキシアルキレン)化合物(アルキレンオキシド繰返し単位を含有するブロックコポリマーを含む)、カルボキシル化アルコールエトキシレート、エトキシル化アルコール、エトキシル化アルキルフェノール、エトキシル化アミンおよびエトキシル化アミド、エトキシル化脂肪酸、エトキシル化脂肪酸エステルおよびエトキシル化脂肪油、脂肪酸エステル、脂肪酸アミド、グリセロールエステル、グリコールエステル、ソルビタンエステル、イミダゾリン誘導体、レシチンおよびその誘導体、リグニンおよびその誘導体、モノグリセリドおよびその誘導体、オレフィンスルホネート、リン酸エステルおよびその誘導体、プロポキシル化(propoxylated)およびエトキシル化の、脂肪酸またはアルコールまたはアルキルフェノール、ソルビタン誘導体、スクロースエステルおよびその誘導体、スルフェートまたはアルコールまたはエトキシル化アルコールまたは脂肪酸エステル、ドデシルベンゼンおよびトリデシルベンゼンのスルホネートまたは縮合ナフタレンまたは石油、スルホスクシネートおよびその誘導体、ならびに、トリデシルベンゼンスルホン酸およびドデシルベンゼンスルホン酸。

20

30

【0085】

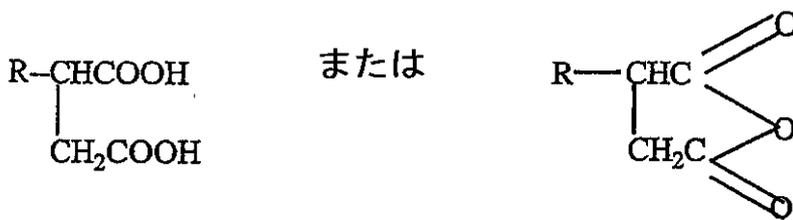
1つの実施形態において、イオン性化合物または非イオン性化合物(ii)は、燃料可溶性生成物であり、この生成物は、約12~約30個の炭素原子を有するアシル化剤をアンモニアまたはアミンと反応させることによって作製される。このアシル化剤は、約12~約24個の炭素原子、および1つの実施形態において約12~約18個の炭素原子を含有し得る。このアシル化剤は、カルボン酸またはその反応性等価物であり得る。反応性等価物としては、酸ハロゲン化物、無水物、エステルなどが挙げられる。これらのアシル化剤は、一塩基酸または多塩基酸であり得る。多塩基酸は、好ましくは、ジカルボン酸であるが、トリカルボン酸、テトラカルボン酸が使用され得る。これらのアシル化剤は、脂肪酸であり得る。例としては、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸などが挙げられる。これらのアシル化剤は、それぞれ、以下の式：

40

【0086】

【化7】

50



によって表わされる、コハク酸またはその無水物であり得、ここで、前式の R は各々、約 10 ~ 約 28 個の炭素原子のヒドロカルビル基であり、1つの実施形態において約 12 ~ 20 個の炭素原子のヒドロカルビル基である。例としては、テトラプロピレン置換のコハク酸またはその無水物、ヘキサデシルコハク酸またはその無水物などが挙げられる。アミンは、燃料可溶性生成物 (i) を作製する際に有用であるような上記の任意のアミンであり得る。アシル化剤とアンモニアまたはアミンとの間の反応生成物は、塩、エステル、アミド、イミド、またはそれらの組み合わせであり得る。この塩は、アシル化剤およびアンモニアまたはアミンの分子の残渣を含む、内部塩であり得、ここで、これらのカルボキシル基のうちの一つは、同じ基の窒素原子とイオン結合するか；または、この塩は、外部塩であり得、ここで、イオン性の塩基は、同じ分子の一部ではない窒素原子によって形成される。アシル化剤とアンモニアまたはアミンとの間の反応は、所望の生成物の形成を提供する条件下で行われる。代表的には、アシル化剤とアンモニアまたはアミンは、必要に応じて、通常液体で、実質的に不活性な有機溶媒 / 希釈液の存在下で、所望の生成物が形成されるまで、一緒に混合され、そして約 50 ~ 約 250、および 1つの実施形態において約 80 ~ 200 の範囲の温度まで加熱される。1つの実施形態において、アシル化剤およびアンモニアまたはアミンは、1当量のアンモニアまたはアミンあたり約 0.3 ~ 約 3 当量のアシル化剤を提供するのに十分な量で反応される。1つの実施形態において、この割合は、約 0.5 : 1 ~ 約 2 : 1、および 1つの実施形態においては、約 1 : 1 である。

#### 【0087】

1つの実施形態において、イオン性化合物または非イオン性化合物 (ii) は、エステル / 塩であり、これは、ヘキサデシル無水コハク酸をジメチルエタノールアミンと、約 1 : 1 ~ 約 1 : 1.5、および 1つの実施形態においては、約 1 : 1.35 の当量比 (すなわち、アミンに対するカルボニル比) で反応させることによって作製される。

#### 【0088】

イオンまたは非イオン性化合物 (ii) は、約 15 重量%までの濃度、および 1つの実施形態において約 0.01 重量% ~ 約 15 重量%、および 1つの実施形態において約 0.01 重量% ~ 約 10 重量%、および 1つの実施形態において約 0.01 重量% ~ 約 5 重量%、および 1つの実施形態において約 0.01 重量% ~ 約 3 重量%、および 1つの実施形態において約 0.1 重量% ~ 約 1 重量%までの濃度で水燃料エマルジョン中に存在し得る。

#### 【0089】

(水溶性化合物)

水溶性化合物は、アミン塩、アンモニウム塩、アジド化合物、ニトロ化合物、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、またはそれらの2種以上の混合物であり得る。これらの化合物は、上で議論されている燃料可溶性生成物 (i) およびイオン性化合物または非イオン性化合物 (ii) とは異なる。これらの水溶性化合物としては、有機アミンニトレート、硝酸エステル、アジド、ニトラミドおよびニトロ化合物が挙げられる。アルカリ金属炭酸塩またはアルカリ土類金属塩、硫酸塩、スルフィド、スルホネートなどもまた、挙げられる。

#### 【0090】

式： $k [G (NR_3)_y]^{y+} n X^{p-}$  によって表わされるアミン塩またはアンモニウム塩は、特に有用であり、ここで、G は、水素または 1 ~ 約 8 個の炭素原子の有機基であり、1つの実施形態において 1 ~ 約 2 個の炭素原子の有機基であり、y の原子価を有し；各

Rは、独立して、水素または1～約10個の炭素原子のヒドロカルビル基、1つの実施形態において1～約5個の炭素原子のヒドロカルビル基、および1つの実施形態において1～約2個の炭素原子のヒドロカルビル基であり； $X^{p-}$ は、pの原子価を有するアニオンであり；k、y、nおよびpは、独立して、少なくとも1の整数である。GがHの場合、yは1である。正電荷 $ky^+$ の合計は、負電荷 $nX^{p-}$ の合計に等しい。1つの実施形態において、Xは硝酸イオンであり；1つの実施形態において、Xは酢酸イオンである。例としては、硝酸アンモニウム、酢酸アンモニウム、硝酸メチルアンモニウム、酢酸メチルアンモニウム、エチレンジアミンジアセテート、尿素硝酸塩、尿素および硝酸グアニジウムが挙げられる。硝酸アンモニウムが、特に有用である。

## 【0091】

1つの実施形態において、水溶性化合物は、エマルジョン安定剤として機能し、すなわち、この化合物は、水-燃料エマルジョンを安定化させるように作用する。従って、1つの実施形態において、この水溶性化合物は、エマルジョンを安定化させる量で、水燃料エマルジョン中に存在する。

## 【0092】

1つの実施形態において、水溶性化合物は、燃焼向上剤として機能する。燃焼向上剤は、燃料組成物の質量燃焼速度を増加させる能力によって特徴付けられる。このような燃焼向上剤の存在は、エンジンの出力を改善する効果を有する。従って、1つの実施形態において、水溶性化合物は、燃焼を向上させる量で水-燃料エマルジョン中に存在する。

## 【0093】

水溶性化合物は、約0.001重量%～約1重量%、1つの実施形態において約0.01重量%～約1重量%の濃度で、水燃料エマルジョン中に存在し得る。

## 【0094】

(セタン向上剤)

1つの実施形態において、水燃料エマルジョンは、セタン向上剤を含有する。有用なセタン向上剤としては、過酸化物、硝酸塩、亜硝酸塩、ニトロカルバメートなどが挙げられるがこれらに限定されない。有用なセタン向上剤としては、ニトロプロパン、ジニトロプロパン、テトラニトロメタン、2-ニトロ-2-メチル-1-ブタノール、2-メチル-2-ニトロ-1-プロパノールなどが挙げられるがこれらに限定されない。一価または多価であり得る、置換または非置換の脂肪族アルコールまたは脂環式アルコールの硝酸エステルもまた、含まれる。これらとしては、約10個までの炭素原子、1つの実施形態において約2～約10個の炭素原子を有する、置換または非置換のアルキルニトレートまたはシクロアルキルニトレートが挙げられる。アルキル基は、直鎖または分枝鎖のアルキル基、あるいは直鎖または分枝鎖のアルキル基の混合物のいずれかであり得る。例としては、以下が挙げられる：硝酸メチル、硝酸エチル、n-プロピルニトレート、イソプロピルニトレート、アリルニトレート、n-ブチルニトレート、イソブチルニトレート、sec-ブチルニトレート、tert-ブチルニトレート、n-アミルニトレート、イソアミルニトレート、2-アミルニトレート、3-アミルニトレート、tert-アミルニトレート、n-ヘキシルニトレート、n-ヘプチルニトレート、n-オクチルニトレート、2-エチルヘキシルニトレート、sec-オクチルニトレート、n-ノニルニトレート、n-デシルニトレート、シクロペンチルニトレート、シクロヘキシルニトレート、メチルシクロヘキシルニトレート、およびイソプロピルシクロヘキシルニトレート。アルコキシ置換脂肪族アルコール（例えば、2-エトキシエチルニトレート、2-(2-エトキシエトキシ)エチルニトレート、1-メトキシプロピル-2-ニトレート、4-エトキシブチルニトレートなど、およびジオールニトレート（例えば、1,6-ヘキサメチレンジニトレート）の硝酸エステルもまた、有用である。有用なセタン向上剤は、2-エチルヘキシルニトレートである。

## 【0095】

水-燃料エマルジョン中のセタン向上剤の濃度は、エマルジョンに所望のセタン価を提供するのに十分な任意の濃度であり得る。1つの実施形態において、セタン向上剤の濃度は

10

20

30

40

50

、約10重量%までのレベル、1つの実施形態において約0.05重量%～約10重量%のレベル、1つの実施形態において約0.05重量%～約5重量%のレベル、そして1つの実施形態において約0.05重量%～約1重量%のレベルである。

【0096】

(さらなる添加剤)

前出の材料に加えて、当業者に周知の他の燃料添加剤が、本発明の水-燃料エマルジョンに使用され得る。これらとしては、錆阻害剤(例えば、アルキル化コハク酸および無水物)、静菌剤、ゴム(gum)阻害剤、金属不活化剤、上部シリンダー潤滑剤などが挙げられるがこれらに限定されない。これらのさらなる添加剤は、水-燃料エマルジョンの全重量に基づいて約1重量%までの濃度、および1つの実施形態において約0.01重量%～約1重量%の濃度で使用され得る。

10

【0097】

本発明の水-燃料エマルジョン中の化学添加剤(前出のエマルジョンを含む)の全濃度は、約0.05重量%～約30重量%、1つの実施形態において約0.1重量%～約20重量%、1つの実施形態において約0.1重量%～約15重量%、1つの実施形態において約0.1重量%～約10重量%、および1つの実施形態において約0.1重量%～約5重量%の範囲であり得る。

【0098】

(有機溶媒)

前出のエマルジョンを含む添加剤は、実質的に不活性な、通常液体の有機溶媒(例えば、ナフサ、ベンゼン、トルエン、キシレンまたはディーゼル燃料)で希釈されて、さらなる濃厚物が形成され得、次いでこれを、燃料および水と混合して水-燃料エマルジョンを形成する。これらの濃厚物は、一般に、約10重量%～約90重量%の前記溶媒を含有する。

20

【0099】

この水-燃料エマルジョンは、約60重量%までの有機溶媒、1つの実施形態において約0.01重量%～約50重量%の有機溶媒、1つの実施形態において約0.01重量%～約20重量%の有機溶媒、1つの実施形態において約0.1重量%～約5重量%の有機溶媒、および1つの実施形態において約0.1重量%～約3重量%の有機溶媒を含有し得る。

30

【0100】

(凍結防止剤)

1つの実施形態において、本発明の水-燃料エマルジョンは、凍結防止剤を含有する。この凍結防止剤は、代表的にはアルコールである。例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、メタノール、エタノール、グリセロールおよびそれらの2種以上の混合物が挙げられるがこれらに限定されない。凍結防止剤は、代表的には、水-燃料エマルジョンで使用される水の凍結を防止するのに十分な濃度で使用される。従って、この濃度は、燃料が保存または使用される温度に依存する。1つの実施形態において、この濃度は、水-燃料エマルジョンの重量に基づいて約20重量%までのレベル、1つの実施形態において約0.1重量%～約20重量%のレベル、および1つの実施形態において約1重量%～約10重量%のレベルである。

40

## 【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization  
International Bureau(43) International Publication Date  
13 June 2002 (13.06.2002)

PCT

(10) International Publication Number  
WO 02/46336 A2

- (51) International Patent Classification: C10L 1/32 11011 Sunshine Drive, Chardon, OH 44024 (US); WEST-FALLS, David, L.; 2217 Morrison Avenue, Lakewood, OH 44107 (US).
- (21) International Application Number: PCT/US01/46487
- (22) International Filing Date: 5 November 2001 (05.11.2001)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data: 09/731,509 6 December 2000 (06.12.2000) US
- (71) Applicant: THE LUBRIZOL CORPORATION [US/US], Patent Dept. -022B, 29400 Lakeland Boulevard, Wickliffe, OH 44092 (US).
- (72) Inventors: LANGER, Deborah, A.; 12404 Rock Haven Road, Chesterland, OH 44026 (US); MULLAY, John, J.; 9251 Lori Jean Drive, Mentor, OH 44060 (US); FAKULT, Jennifer, N.; 2260 Far Lane No 809, Willoughby Hills, OH 44094 (US); DAVES, Harshida, C.; 495 Longspur Road, Highland Heights, OH 44143 (US); SKOCH, William, E.;
- (74) Agents: GILBERT, Tereson, W. et al.; The Lubrizol Corporation, 29400 Lakeland Boulevard, Wickliffe, OH 44092 (US).
- (81) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TI, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) Designated States (regional): European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- Published: — without international search report and to be republished upon receipt of that report
- For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.



WO 02/46336 A2

(54) Title: A CONCENTRATED EMULSION FOR MAKING AN AQUEOUS HYDROCARBON FUEL

(57) Abstract: A process to make water-blended fuel by emulsifying the emulsifier in a portion of the fuel, then adding the water under high shear mixing to give a concentrated water fuel emulsion. The concentrated emulsion is then diluted with final of fuel using mixing or blending conditions resulting in an emulsified water blend fuel.

WO 02/46336

PCT/US01/46487

Title: A CONCENTRATED EMULSION FOR MAKING AN AQUEOUS  
HYDROCARBON FUEL

This is a continuation in part of U.S. Application No. 09/483,481 filed January 14,  
5 2000, which is a continuation in part of U.S. Application No. 09/390,925 filed September 7,  
1999, which is a continuation in part of U.S. Application No. 09/349,268 filed July 7, 1999.  
All of the disclosures in the prior applications are incorporated herein by reference in their  
entirety.

**Field of the Invention**

10 The invention relates to a concentrated emulsion for making an aqueous hydrocarbon  
fuel emulsion. More particular the invention relates to a process for making an aqueous  
hydrocarbon fuel involving the pre-emulsification of a concentrated emulsion that is then  
diluted by the external fuel phase.

**Background of the Invention**

15 Diesel fueled engines produce NOx due to the relatively high flame temperatures  
reached during combustion. Nitrogen oxides are an environmental issue because they  
contribute to smog and pollution. Governmental regulation and environmental concerns have  
driven the need to reduce NOx emissions from engines. Non-attainment areas such as  
California and Houston and heavily regulated areas such as Mexico City, the UK, and  
20 Germany would most benefit by emissions reductions. The reduction of NOx production  
includes the use of catalytic converters, using "clean" fuels, recirculation of exhaust and  
engine timing changes. These methods are typically expensive or complicated to be  
commercially used.

Internal combustion engines, especially diesel engines, using water mixed with fuel in  
25 the combustion chamber can produce lower NOx, hydrocarbon and particulate emissions per  
unit of power output. Water is inert toward combustion, but lowers the peak combustion  
temperature resulting in reduced particulates and NOx formation. The water in fuel emulsion  
reduces the NOx emissions in diesel engines by approximately 5-20% and particulates 20-  
50%.

30 When water is added to the fuel it forms an emulsion and these emulsions are  
generally unstable. Stable water-in-fuel emulsions of small particle size are more difficult to  
reach and maintain. It would be advantageous to make a stable water-in-fuel emulsion that  
can be stable in storage.

It would be advantageous to produce a stable water-in-fuel emulsion that has optimum stability and at a good throughput rate. Applicant's current process disclosed in the prior applications listed above utilizes a process in which the total amount of water, fuel and emulsifiers are emulsified to produce a fully formulated aqueous hydrocarbon fuel emulsion.

5 It has been discovered that adding a portion of the fuel initially with the total amount of water and total amount of emulsifiers to form a concentrated emulsion, and then later adding the final portion of fuel to the concentrated emulsion results in improved emulsion stability of the fully formulated water in fuel blend. Further, preparing a concentrated emulsion that is then  
10 diluted with the final portion of fuel, increases the throughput by allowing for the production of a greater quantity of fully formulated water-blended fuel product.

#### Summary of the Invention

The invention relates to a concentrated aqueous hydrocarbon emulsion comprising:

(1) a portion of a total amount of a hydrocarbon fuel contained in the fully formulated aqueous hydrocarbon fuel emulsion,

15 (2) substantially all of an emulsifier contained in the fully formulated aqueous hydrocarbon fuel emulsion wherein the emulsifier is selected from the group consisting of (i) at least one fuel-soluble product made by reacting at least one hydrocarbyl-substituted carboxylic acid acylating agent with ammonia or an amine, the hydrocarbyl-substituted acylating agent having about 50 to about 500 carbon atoms; (ii) at least one of an ionic or  
20 non-ionic compound having a hydrophilic-lipophilic balance of about 1 to about 40; (iii) a mixture of (i) and (ii); or (iv) a water-soluble compound selected from the group consisting of amine salts, ammonium, azide compounds, nitro compounds, nitrate esters, nitramine, alkali metal salts, alkaline earth metal salts and mixtures thereof in combinations with (i), (ii) or (iii); and

25 (3) substantially all of a water contained in the fully formulated aqueous hydrocarbon fuel emulsion wherein the water is selected from the group consisting of water, water/antifreeze, water/ammonium nitrate, or combinations thereof, resulting in a concentrated aqueous hydrocarbon emulsion used to make the fully formulated aqueous hydrocarbon fuel emulsion.

30 The invention further relates to a process for the production of an aqueous hydrocarbon fuel emulsion from a concentrated aqueous hydrocarbon fuel emulsion comprising:

(1) preparing a concentrated aqueous hydrocarbon fuel emulsion comprising emulsifying;

(a) a portion of a hydrocarbon fuel in the range of about 0.5% to about 70% by weight in the fully formulated aqueous hydrocarbon fuel emulsion;

5 (b) substantially all of an emulsifier in the range of about 0.05% to about 20% by weight of the fully formulated aqueous hydrocarbon fuel emulsion wherein the emulsifier is selected from the group consisting of (i) at least one fuel-soluble product made by reacting at least one hydrocarbyl-substituted carboxylic acid acylating agent with ammonia or an amine, the hydrocarbyl-substituted acylating agent having about 50 to about 500 carbon  
10 atoms; (ii) at least one of an ionic or non-ionic compound having a hydrophilic-lipophilic balance of about 1 to about 40; (iii) a mixture of (i) and (ii); or (iv) a water-soluble compound selected from the group consisting of amine salts, ammonium salts, azide compounds, nitro compounds, nitrate esters, nitramine, alkali metal salts, alkaline earth metal salts and mixtures thereof in combination with (i), (ii) or (iii); and

15 (c) substantially all of water in the range of about 5% to about 50% by weight of the fully formulated aqueous hydrocarbon fuel emulsion wherein the water is selected from the group consisting of water, water/antifreeze, water/ammonium nitrate, and combinations therein,

20 to form a concentrated aqueous hydrocarbon fuel emulsion with a water particle size having a mean diameter of less than 1 micron;

(2) diluting the concentrated aqueous hydrocarbon fuel emulsion with the remaining portion of hydrocarbon fuel in the range of about 95% to about 50% by weight in the fully formulated aqueous hydrocarbon fuel emulsion,

25 resulting in a fully formulated aqueous hydrocarbon fuel comprising about 50% to about 99% by weight liquid hydrocarbon fuel and about 1% to about 50% by weight water.

The invention further provides for a continuous or batch process for making a fully formulated aqueous hydrocarbon fuel emulsion from a concentrated aqueous hydrocarbon fuel emulsion.

#### **Specific Embodiment**

30 The invention relates to a concentrated aqueous hydrocarbon fuel emulsion. The concentrated aqueous hydrocarbon fuel emulsion contains a portion of the total hydrocarbon fuel contained in the fully formulated aqueous hydrocarbon fuel emulsion. The portion of

hydrocarbon fuel in the concentrated aqueous hydrocarbon emulsion is in the range of about 0.5% to about 70% by weight of the fully formulated aqueous hydrocarbon fuel emulsion, in another embodiment in the range of about 5% to about 40% by weight of the fully formulated aqueous hydrocarbon fuel emulsion, and in another embodiment, in the range of about 5% to  
5 about 20% by weight of the fully formulated aqueous hydrocarbon fuel emulsion.

The concentrated aqueous hydrocarbon emulsion contains the total amount of emulsion and in another embodiment substantially all of the emulsifier. A small amount of emulsifier may optionally be added to the fully formulated aqueous hydrocarbon fuel emulsion, the hydrocarbon fuel or combinations thereof. The emulsifier is in a range of about  
10 0.05% to about 20% by weight of the fully formulated aqueous hydrocarbon fuel emulsion, in one embodiment in the range of about 0.1% to about 10% by weight of the fully formulated aqueous hydrocarbon emulsion, in another embodiment in the range of about 1% to about 10% by weight of the fully formulated aqueous hydrocarbon fuel emulsion, and in another embodiment in the range of about 1% to about 5% by weight of the fully formulated aqueous  
15 hydrocarbon fuel emulsion.

The emulsifier is selected from the group consisting of (i) at least one fuel-soluble product made by reacting at least one hydrocarbyl-substituted carboxylic acid acylating agent with ammonia or an amine, the hydrocarbyl-substituted acylating agent having about 50 to about 500 carbon atoms; (ii) at least one of an ionic or non-ionic compound having a  
20 hydrophilic-lipophilic balance of about 1 to about 40; (iii) a mixture of (i) and (ii); or (iv) a water-soluble compound selected from the group consisting of amine salts, ammonium salts, azide compounds, nitro compounds, nitrate esters, nitramine, alkali metal salts, alkaline earth metal salts and mixtures there in combinations with (i), (ii) or (iii).

The concentrated aqueous hydrocarbon emulsion contains the total amount of water  
25 and in another embodiment substantially all of the water. The water is in the range of about 1% to about 50% by weight of the fully formulated aqueous hydrocarbon fuel emulsion, in one embodiment in the range of about 15% to about 50% by weight of the fully formulated aqueous hydrocarbon fuel emulsion, and in another embodiment in the range of about 35% to about 50% by weight of the fully formulated aqueous hydrocarbon fuel emulsion. The water  
30 is selected from the group consisting of water, water antifreeze, water ammonium nitrate or combinations thereof. A small amount of may be added to the fully formulated aqueous hydrocarbon emulsifier, the hydrocarbon fuel or combinations thereof.

The concentrated aqueous hydrocarbon emulsion has a shelf life at ambient conditions for at least one year, and in another embodiment for greater than one year.

The invention further relates to a process for the production of an aqueous hydrocarbon fuel from the concentrated aqueous hydrocarbon fuel emulsion. The concentrated aqueous hydrocarbon emulsion contains a portion of the total hydrocarbon fuel contained in the fully formulated aqueous hydrocarbon fuel emulsion. The process involves preparing the concentrated aqueous hydrocarbon fuel emulsion. A portion of the hydrocarbon fuel is emulsified with the total quantity of emulsifier and the total quantity of water in the fully formulated aqueous hydrocarbon fuel emulsion. The portion of hydrocarbon fuel added to make the concentrated aqueous hydrocarbon emulsion is in the range of about 5% to about 50%, in another embodiment in the range of about 5% to about 40%, and in another embodiment in the range of about 1% to about 20% by weight of the fully formulated aqueous hydrocarbon fuel emulsion.

Substantially all of the emulsifier is added to the portion of hydrocarbon fuel. Small amounts of emulsifier may optionally be added to the fully formulated aqueous hydrocarbon emulsion, the hydrocarbon fuel or combination thereof. The emulsifier is in the range of about 0.05% to about 20%, in another embodiment about 0.1% to about 10%, and in another embodiment about 0.5% to about 5% by weight of the formulated aqueous hydrocarbon fuel product.

Optionally, additives may be added to the emulsifier, the fuel, the water or combinations thereof dependent upon the solubility of the additives. The additives include but are not limited to cetane improvers, organic solvents, antifreeze agents, stabilizers, surfactants, other additives known for their use in fuel and the like. The additives are added to the emulsifier, hydrocarbon fuel or the water prior to or in the alternative during emulsification or, in another embodiment, top treated to the fully formulated emulsion. The additives are generally in the range of about 0.00001% to about 10% by weight, in another embodiment about 0.0001% to about 10% by weight, and in another embodiment about 0.001% to about 10% by weight of the fully formulated aqueous hydrocarbon fuel emulsion.

The hydrocarbon fuel, the emulsifier and/or the additives are then emulsified with the total quantity of water, and in another embodiment substantially all of the water, resulting in a concentrated aqueous hydrocarbon emulsion. The water is added in the range of about 5% to about 50%, in another embodiment about 15% to about 50%, and in another embodiment

about 35% to about 50% by weight of the fully formulated aqueous hydrocarbon fuel emulsion. A small amount of water may be added to the fully formulated aqueous hydrocarbon emulsifier, the hydrocarbon fuel or combinations thereof.

The water can optionally include but is not limited to antifreeze, ammonium nitrate or mixtures thereof. The ammonium nitrate is generally added to the water mixture as aqueous solution and in another embodiment it is added to the emulsifier. The water is added with high shear mixing/emulsification to form the concentrated emulsion.

Emulsification occurs by any known process. The emulsification generally occurs under ambient conditions. The emulsification results in the concentrated aqueous hydrocarbon emulsion having a mean particle droplet size less than or equal to 1 micron, in one embodiment in the range of about 0.1 micron to about 1 micron, in another embodiment in the range of about 0.1 to about .95, in another embodiment in the range of about 0.1 to about 0.8, and in another embodiment in the range of about 0.1 to about 0.7. The emulsification occurs under sufficient conditions to provide such mean droplet particles sizes.

Shearing is a crucial step in producing the aqueous hydrocarbon fuel. Two things generally occur during emulsification; the water is broken up into homogeneous sub-micron particle sizes and the emulsifier is distributed to the aqueous interface so as to stabilize the particle size distribution. The entire water portion and entire emulsifier portion are present during emulsification for the fully formulated aqueous hydrocarbon fuel emulsion to be homogeneous and exhibit improved stability.

Only a fraction of the total fuel is present during emulsification. The concentrated aqueous hydrocarbon emulsion is then diluted with the balance of hydrocarbon fuel portion. The dilution can occur by any general method known in the art such as mixing, blending, agitation, stirring, emulsification and the like. High shearing is not necessary but is optional. The final portion of hydrocarbon fuel is in the range of about 40% to about 95%, in another embodiment about 50% to about 95%, and in another embodiment about 70% to about 95% by weight of the fully formulated aqueous hydrocarbon fuel emulsion. The portion of hydrocarbon fuel blended with the concentrated aqueous hydrocarbon emulsion equals the difference between the total amount of hydrocarbon fuel in the fully formulated aqueous hydrocarbon fuel emulsion and the portion of hydrocarbon fuel contained in the concentrated aqueous hydrocarbon fuel emulsion. The less hydrocarbon fuel added up front, the larger final product throughput after the balance of the fuel is added.

WO 02/46336

7

PCT/US01/46487

In the practice of the present invention the aqueous hydrocarbon fuel emulsion is made by a batch or a continuous process. The process is capable of monitoring and adjusting the flow rates of the fuel, emulsifier, additives and/or water to form a stable emulsion with the desired water droplet size.

5 In a batch process all the water, all the emulsifier and a portion of hydrocarbon fuel is used generally at the shear tank capacity. The batch process of making the concentrate increases the throughput of the fully formulated aqueous hydrocarbon fuel emulsion. The more concentrated the aqueous hydrocarbon emulsion formulations result in higher batch throughput because of the incremental increase in time cycle is less than the proportional  
10 increase in time cycle in fully formulated batch size. For water concentrated processing, batch time is minimized by separating the emulsification phase from the dilution-blending phase. This enables the two processes to occur simultaneously. In another embodiment the concentrated aqueous hydrocarbon fuel emulsion can at a later time be blended with the final portion of fuel. The fully formulated emulsion from the concentrated emulsification gives a  
15 significantly more stable product than conventional processing.

The concentrated emulsion can also be prepared in a continuous process and demonstrates equal or greater stability performance than the current approaches. There is an increased throughput by using a continuous process. The continuous process eliminates the need for additional time that is needed in batch processing multiple tank turnovers.

20 The process may be in the form of a containerized equipment unit that operates automatically. The process can be programmed and monitored locally at the site of its installation, or it can be programmed and monitored from a location remote from the site of its installation. The fully formulated water fuel blend is optionally dispensed to end users at the installation site, or in another embodiment end users can blend the concentrated emulsion  
25 with the final portion of fuel. This provides a way to make the aqueous hydrocarbon fuel emulsions available to end users in wide distribution networks.

It is clear that more water concentrated aqueous hydrocarbon emulsification results in higher batch throughput for the incremental increase in time cycle is less than proportional to the increase in final batch size. For water concentrated processing, batch time is minimized  
30 by separating the emulsification phase from the dilution blending phase.

WO 02/46336

8

PCT/US01/46487

**Example I**

The inventive process utilized the below formulation; however, only a portion of the diesel fuel in the initial mixture was emulsified with the emulsifier and the water. The water was added with high shear mixing to form the aqueous hydrocarbon emulsion. The final portion of the diesel fuel was then added without further high shear agitation.

The "Emulsified Fuel" represents that portion of the fuel that was mixed with the other components to make a concentrated aqueous hydrocarbon emulsion. The "Fuel added" portion was then blended with the concentrated aqueous hydrocarbon emulsion.

Viscosity was measured in seconds in a Zahn cup.

<u>Component A</u>	<u>Weight Percent</u>
LZ2825 (0729.1)*	1.200
Surfactant I**	0.214
Surfactant II***	0.594
2-Ethylhexylnitrate	0.714
Ammonium Nitrate	0.278

\*The reaction product of 200 mol. wt PIB succinic anhydride and dimethylethanol amine in an equivalent weight ratio of 1:1.

\*\*The reaction product of hexadecyl succinic anhydride with dimethylethanolamine at a mole ratio of 1:1.

\*\*\* A polyamine derivative of polyisobutylene succinic anhydride.

PROCESS	Conventional Emulsification		Concentrated Emulsification with Diesel Dilution Blending					
	A		B		C		D	
NAME	pbw*	gallons	pbw*	gallons	pbw*	gallons	pbw*	gall
Initial Diesel	77	79.7	10	33.8	20	50.4	30	60.5
Component A	3	2.7	3	8.9	3	6.7	3	5.3
Water	20	17.6	20	57.3	20	42.9	20	34.2
Emulsified Fuel	100	100		100		100		100
Fuel Added	0	0	67	226	57	144	47	95
FINAL BATCH SIZE	100	100	100	326	100	244	100	195

\*pbw formulation is per 100 parts finished water-blend fuel.

This Example demonstrates that throughputs increasing by using the concentrated emulsion processed in a 100-gallon blend tank is 3X greater than throughput without using a concentrated emulsion.

5 This process compared to one in which all of the fuel is present from the start has the advantages of being faster, producing more product and producing higher quality (more homogeneous and more stable) aqueous hydrocarbon fuel emulsions. This is accomplished primarily because the emulsifiers in the emulsification step are more concentrated and thus more effective at forming emulsions in spite of the higher amount of water relative to the fuel.

10 **The Engines**

The engines that may be operated in accordance with the invention include all compression-ignition (internal combustion) engines for both mobile (including marine) and stationary power plants including but not limited to diesel, gasoline, and the like. The engines that can be used include but are not limited to those used in automobiles, trucks such as all classes of truck, buses such as urban buses, locomotives, heavy duty diesel engines, stationary engines (how define) and the like. Included are on- and off-highway engines, including new engines as well as in-use engines. These include diesel engines of the two-stroke-per-cycle and four-stroke-per-cycle types.

**The Water Fuel Emulsions**

20 In one embodiment, the water fuel emulsions are comprised of: a continuous fuel phase; discontinuous water or aqueous phase; and an emulsifying amount of an emulsifier. The emulsions may contain other additives that include but are not limited to cetane improvers, organic solvents, antifreeze agents, and the like. These emulsions may be prepared by the steps of (1) mixing the fuel, emulsifier and other desired additives using standard mixing techniques to form a hydrocarbon fuel/additives mixture; and (2) mixing the hydrocarbon fuel/additives mixture with water (and optionally an antifreeze agent) under emulsification conditions to form the desired aqueous hydrocarbon fuel emulsion. Alternatively, the water-soluble compounds (iii) used in the emulsifier can be mixed with the water prior to the high-shear mixing.

30 The water or aqueous phase of the aqueous hydrocarbon fuel emulsion is comprised of droplets having a mean diameter of 1.0 micron or less. Thus, the emulsification generally

occurs by shear mixing and is conducted under sufficient conditions to provide such a droplet size.

**The Liquid Hydrocarbon Fuel**

The liquid hydrocarbon fuel comprises hydrocarbonaceous petroleum distillate fuel, 5 non-hydrocarbonaceous water, oils, liquid fuels derived from vegetables, liquid fuels derived from mineral and mixtures thereof. The liquid hydrocarbon fuel may be any and all hydrocarbonaceous petroleum distillate fuels including not limited to motor gasoline as defined by ASTM Specification D439 or diesel fuel or fuel oil as defined by ASTM Specification D396 or the like (kerosene, naphtha, aliphatics and paraffinics). The liquid 10 hydrocarbon fuels comprising non-hydrocarbonaceous materials include but are not limited to alcohols such as methanol, ethanol and the like, ethers such as diethyl ether, methyl ethyl ether and the like, organo-nitro compounds and the like; liquid fuels derived from vegetable or mineral sources such as corn, alfalfa, shale, coal and the like. The liquid hydrocarbon fuels also include mixtures of one or more hydrocarbonaceous fuels and one or more non- 15 hydrocarbonaceous materials. Examples of such mixtures are combinations of gasoline and ethanol and of diesel fuel and ether. In one embodiment, the liquid hydrocarbon fuel is any gasoline. Generally, gasoline is a mixture of hydrocarbons having an ASTM distillation range from about 60°C at the 10% distillation point to about 205°C at the 90% distillation point. In one embodiment, the gasoline is a chlorine-free or low-chlorine gasoline 20 characterized by a chlorine content of no more than about 10 ppm.

In one embodiment, the liquid hydrocarbon fuel is any diesel fuel. Diesel fuels typically have a 90% point distillation temperature in the range of about 300°C to about 390°C, and in one embodiment about 330°C to about 350°C. The viscosity for these fuels typically ranges from about 1.3 to about 24 centistokes at 40°C. The diesel fuels can be 25 classified as any of Grade Nos. 1-D, 2-D or 4-D as specified in ASTM D975. The diesel fuels may contain alcohols and esters. In one embodiment the diesel fuel has a sulfur content of up to about 0.05% by weight (low-sulfur diesel fuel) as determined by the test method specified in ASTM D2622-87. In one embodiment, the diesel fuel is a chlorine-free or low-chlorine diesel fuel characterized by chlorine content of no more than about 10 ppm.

The liquid hydrocarbon fuel is present in the aqueous hydrocarbon fuel emulsion at a 30 concentration of about 50% to about 95% by weight, and in one embodiment about 60% to

about 95% by weight, and in one embodiment about 65% to about 85% by weight, and in one embodiment about 70% to about 80% by weight.

#### The Water

The water used in forming the aqueous hydrocarbon fuel emulsions may be taken  
5 from any source. The water includes but is not limited to tap, deionized, demineralized,  
purified, for example, using reverse osmosis or distillation, and the like.

The water may be present in the final aqueous hydrocarbon fuel emulsions at a  
concentration of about 1% to about 50% by weight, and in one embodiment about 5% to  
about 50% by weight, and in one embodiment about 5% to about 40% by weight, and in one  
10 embodiment about 5% to about 25% by weight, and in one embodiment 15% to about 50%  
by weight, and in one embodiment about 35% to about 50% by weight, and in one  
embodiment about 10% to about 20% by weight.

#### The Emulsifier

The emulsifier is comprised of: (i) at least one fuel-soluble product made by reacting  
15 at least one hydrocarbyl-substituted carboxylic acid acylating agent with ammonia or an  
amine, the hydrocarbyl substituent of said acylating agent having about 50 to about 500  
carbon atoms; (ii) at least one of an ionic or a nonionic compound having a hydrophilic-  
lipophilic balance (HLB) in one embodiment of about 1 to about 40; in one embodiment  
about 1 to about 30, in one embodiment about 1 to about 20, and in one embodiment about 1  
20 to about 15; (iii) a mixture of (i) and (ii); or (iv) a water-soluble compound selected from the  
group consisting of amine salts, ammonium salts, azide compounds, nitro compounds, alkali  
metal salts, alkaline earth metal salts and mixtures thereof in combination of with (i), (ii) or  
(iii). The emulsifier may be present in the water fuel emulsion at a concentration of about  
0.05% to about 20% by weight, and in one embodiment about 0.05% to about 10% by  
25 weight, and in one embodiment about 0.1% to about 5% by weight, and in one embodiment  
about 0.1% to about 3% by weight.

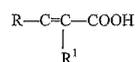
#### The Fuel-Soluble Product (i)

The fuel-soluble product (i) may be at least one fuel-soluble product made by reacting  
at least one hydrocarbyl-substituted carboxylic acid acylating agent with ammonia or an  
30 amine, the hydrocarbyl substituent of said acylating agent having about 50 to about 500  
carbon atoms.

The hydrocarbyl-substituted carboxylic acid acylating agents may be carboxylic acids or reactive equivalents of such acids. The reactive equivalents may be an acid halides, anhydrides, or esters, including partial esters and the like. The hydrocarbyl substituents for these carboxylic acid acylating agents may contain from about 50 to about 500 carbon atoms, and in one embodiment about 50 to about 300 carbon atoms, and in one embodiment about 60 to about 200 carbon atoms. In one embodiment, the hydrocarbyl substituents of these acylating agents have number average molecular weights of about 700 to about 3000, and in one embodiment about 900 to about 2300.

The hydrocarbyl-substituted carboxylic acid acylating agents may be made by reacting one or more alpha-beta olefinically unsaturated carboxylic acid reagents containing 2 to about 20 carbon atoms, exclusive of the carboxyl groups, with one or more olefin polymers as described more fully hereinafter.

The alpha-beta olefinically unsaturated carboxylic acid reagents may be either monobasic or polybasic in nature. Exemplary of the monobasic alpha-beta olefinically unsaturated carboxylic acid include the carboxylic acids corresponding to the formula



wherein R is hydrogen, or a saturated aliphatic or alicyclic, aryl, alkylaryl or heterocyclic group, preferably hydrogen or a lower alkyl group, and R<sup>1</sup> is hydrogen or a lower alkyl group. The total number of carbon atoms in R and R<sup>1</sup> typically does not exceed about 18 carbon atoms. Specific examples of useful monobasic alpha-beta olefinically unsaturated carboxylic acids include acrylic acid; methacrylic acid; cinnamic acid; crotonic acid; 3-phenyl propenoic acid; alpha, and beta-decenoic acid. The polybasic acid reagents are preferably dicarboxylic, although tri- and tetracarboxylic acids can be used. Exemplary polybasic acids include maleic acid, fumaric acid, mesaconic acid, itaconic acid and citraconic acid. Reactive equivalents of the alpha-beta olefinically unsaturated carboxylic acid reagents include the anhydride, ester or amide functional derivatives of the foregoing acids. A useful reactive equivalent is maleic anhydride.

The olefin monomers from which the olefin polymers may be derived are polymerizable olefin monomers characterized by having one or more ethylenic unsaturated groups. They may be monoolefinic monomers such as ethylene, propylene, 1-butene,

isobutene and 1-octene or polyolefinic monomers (usually di-olefinic monomers such as 1,3-butadiene and isoprene). Usually these monomers are terminal olefins, that is, olefins characterized by the presence of the group  $>C=CH_2$ . However, certain internal olefins can also serve as monomers (these are sometimes referred to as medial olefins). When such medial olefin monomers are used, they normally are employed in combination with terminal olefins to produce olefin polymers that are interpolymers. Although, the olefin polymers may also include aromatic groups (especially phenyl groups and lower alkyl and/or lower alkoxy-substituted phenyl groups such as para(tertiary-butyl)-phenyl groups) and alicyclic groups such as would be obtained from polymerizable cyclic olefins or alicyclic-substituted polymerizable cyclic olefins, the olefin polymers are usually free from such groups. Nevertheless, olefin polymers derived from such interpolymers of both 1,3-dienes and styrenes such as 1,3-butadiene and styrene or para-(tertiary butyl) styrene are exceptions to this general rule. In one embodiment, the olefin polymer is a partially hydrogenated polymer derived from one or more dienes. Generally the olefin polymers are homo- or interpolymers of terminal hydrocarbyl olefins of about 2 to about 30 carbon atoms, and in one embodiment about 2 to about 16 carbon atoms. A more typical class of olefin polymers is selected from that group consisting of homo- and interpolymers of terminal olefins of 2 to about 6 carbon atoms, and in one embodiment 2 to about 4 carbon atoms.

Specific examples of terminal and medial olefin monomers which can be used to prepare the olefin polymers include ethylene, propylene, 1-butene, 2-butene, isobutene, 1-pentene, 1-hexene, 1-heptene, 1-octene, 1-nonene, 1-decene, 2-pentene, propylene tetramer, diisobutylene, isobutylene trimer, 1,2-butadiene, 1,3-butadiene, 1,2-pentadiene, 1,3-pentadiene, isoprene, 1,5-hexadiene, 2-chloro 1,3-butadiene, 2-methyl-1-heptene, 3-cyclohexyl-1 butene, 3,3-dimethyl 1-pentene, styrene, divinylbenzene, vinyl-acetate, allyl alcohol, 1-methylvinylacetate, acrylonitrile, ethyl acrylate, ethylvinylether and methylvinylketone. Of these, the purely hydrocarbon monomers are more typical and the terminal olefin monomers are especially useful.

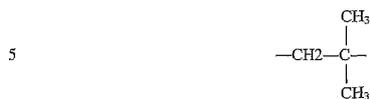
In one embodiment, the olefin polymers are polyisobutenes such as those obtained by polymerization of a  $C_4$  refinery stream having a butene content of about 35 to about 75% by weight and an isobutene content of about 30 to about 60% by weight in the presence of a Lewis acid catalyst such as aluminum chloride or boron trifluoride. These polyisobutenes

WO 02/46336

14

PCT/US01/46487

generally contain predominantly (that is, greater than about 50% of the total repeat units) isobutene repeat units of the configuration

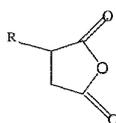


In one embodiment, the olefin polymer is a polyisobutene group (or polyisobutylene group) having a number average molecular weight of about 700 to about 3000, and in one embodiment about 900 to about 2300.

10 In one embodiment, the hydrocarbyl-substituted carboxylic acid acylating agent is a hydrocarbyl-substituted succinic acid or anhydride represented correspondingly by the formulae



or



20 wherein R is hydrocarbyl group of about 50 to about 500 carbon atoms, and in one embodiment from about 50 to about 300, and in one embodiment from about 60 to about 200 carbon atoms. The production of these hydrocarbyl-substituted succinic acids or anhydrides via alkylation of maleic acid or anhydride or its derivatives with a halohydrocarbon or via reaction of maleic acid or anhydride with an olefin polymer having a terminal double bond is well known to those of skill in the art and need not be discussed in detail herein.

25 The hydrocarbyl-substituted carboxylic acid acylating agent may be a hydrocarbyl-substituted succinic acylating agent consisting of hydrocarbyl substituent groups and succinic groups. The hydrocarbyl substituent groups are derived from olefin polymers as discussed above. In one embodiment, the hydrocarbyl-substituted carboxylic acid acylating agent is

30

characterized by the presence within its structure of an average of at least 1.3 succinic groups, and in one embodiment from about 1.3 to about 2.5, and in one embodiment about 1.5 to about 2.5, and in one embodiment from about 1.7 to about 2.1 succinic groups for each equivalent weight of the hydrocarbyl substituent. In one embodiment, the hydrocarbyl-substituted carboxylic acid acylating agent is characterized by the presence within its structure of about 1.0 to about 1.3, and in one embodiment about 1.0 to about 1.2, and in one embodiment from about 1.0 to about 1.1 succinic groups for each equivalent weight of the hydrocarbyl substituent.

In one embodiment, the hydrocarbyl-substituted carboxylic acid acylating agent is a polyisobutene-substituted succinic anhydride, the polyisobutene substituent having a number average molecular weight of about 1500 to about 3000, and in one embodiment about 1800 to about 2300, said first polyisobutene-substituted succinic anhydride being characterized by about 1.3 to about 2.5, and in one embodiment about 1.7 to about 2.1 succinic groups per equivalent weight of the polyisobutene substituent.

In one embodiment, the hydrocarbyl-substituted carboxylic acid acylating agent is a polyisobutene-substituted succinic anhydride, the polyisobutene substituent having a number average molecular weight of about 700 to about 1300, and in one embodiment about 800 to about 1000, said polyisobutene-substituted succinic anhydride being characterized by about 1.0 to about 1.3, and in one embodiment about 1.0 to about 1.2 succinic groups per equivalent weight of the polyisobutene substituent.

For purposes of this invention, the equivalent weight of the hydrocarbyl substituent group of the hydrocarbyl-substituted succinic acylating agent is deemed to be the number obtained by dividing the number average molecular weight ( $M_n$ ) of the polyolefin from which the hydrocarbyl substituent is derived into the total weight of all the hydrocarbyl substituent groups present in the hydrocarbyl-substituted succinic acylating agents. Thus, if a hydrocarbyl-substituted acylating agent is characterized by a total weight of all hydrocarbyl substituents of 40,000 and the  $M_n$  value for the polyolefin from which the hydrocarbyl substituent groups are derived is 2000, then that substituted succinic acylating agent is characterized by a total of 20 ( $40,000/2000=20$ ) equivalent weights of substituent groups.

The ratio of succinic groups to equivalent of substituent groups present in the hydrocarbyl-substituted succinic acylating agent (also called the "succination ratio") can be determined by one skilled in the art using conventional techniques (such as from

saponification or acid numbers). For example, the formula below can be used to calculate the succination ratio where maleic anhydride is used in the acylation process:

$$SR = \frac{M_n \times (\text{Sap. No. of acylating agent})}{(56100 \times 2) - (98 \times \text{Sap. No. of acylating agent})}$$

5 In this equation, SR is the succination ratio,  $M_n$  is the number average molecular weight, and Sap. No. is the saponification number. In the above equation, Sap. No. of acylating agent = measured Sap. No. of the final reaction mixture/AI wherein AI is the active ingredient content expressed as a number between 0 and 1, but not equal to zero. Thus an active  
10 ingredient content of 80% corresponds to an AI value of 0.8. The AI value can be calculated by using techniques such as column chromatography, which can be used to determine the amount of unreacted polyalkene in the final reaction mixture. As a rough approximation, the value of AI is determined after subtracting the percentage of unreacted polyalkene from 100 and divide by 100.

15 The fuel-soluble product (i) may be formed using ammonia and/or an amine. The amines useful for reacting with the acylating agent to form the product (i) include monoamines, polyamines, and mixtures thereof.

The monoamines have only one amine functionality whereas the polyamines have two or more. The amines may be primary, secondary or tertiary amines. The primary amines are  
20 characterized by the presence of at least one  $-NH_2$  group; the secondary by the presence of at least one  $H-N<$  group. The tertiary amines are analogous to the primary and secondary amines with the exception that the hydrogen atoms in the  $-NH_2$  or  $H-N<$  groups are replaced by hydrocarbyl groups. Examples of primary and secondary monoamines include ethylamine, diethylamine, n-butylamine, di-n-butylamine, allylamine, isobutylamine,  
25 cocoamine, stearylamine, laurylamine, methyl laurylamine, oleylamine, N-methyloctylamine, dodecylamine, and octadecylamine. Suitable examples of tertiary monoamines include trimethylamine, triethylamine, tripropylamine, tributylamine, monomethyldimethylamine, monoethyldimethylamine, dimethylpropylamine, dimethylbutylamine, dimethylpentylamine, dimethylhexylamine, dimethylheptylamine, and dimethyloctylamine.

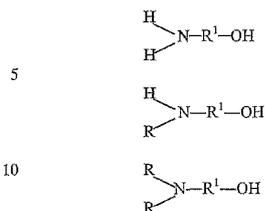
30 The amine may be a hydroxyamine. The hydroxyamine may be a primary, secondary or tertiary amine. Typically, the hydroxamines are primary, secondary or tertiary alkanol amines.

The alkanol amines may be represented by the formulae:

WO 02/46336

17

PCT/US01/46487



15 wherein in the above formulae each R is independently a hydrocarbyl group of 1 to about 8 carbon atoms, or a hydroxy-substituted hydrocarbyl group of 2 to about 8 carbon atoms and each R' independently is a hydrocarbylene (i.e., a divalent hydrocarbon) group of 2 to about 18 carbon atoms. The group —R'—OH in such formulae represents the hydroxy-substituted hydrocarbylene group. R' may be an acyclic, alicyclic, or aromatic group. In one

20 embodiment, R' is an acyclic straight or branched alkylene group such as ethylene, 1,2-propylene, 1,2-butylene, 1,2-octadecylene, etc. group. When two R groups are present in the same molecule they may be joined by a direct carbon-to-carbon bond or through a heteroatom (e.g., oxygen, nitrogen or sulfur) to form a 5-, 6-, 7- or 8-membered ring structure. Examples of such heterocyclic amines include N-(hydroxy lower alkyl)-morpholines,

25 -thiomorpholines, -piperidines, -oxazolidines, -thiazolidines and the like. Typically, however, each R is independently a lower alkyl group of up to seven carbon atoms.

Suitable examples of the above hydroxyamines include mono-, di-, and triethanolamine, dimethylethanol amine, diethylethanol amine, di-(3-hydroxy propyl) amine, N-(3-hydroxybutyl) amine, N-(4-hydroxy butyl) amine, and N,N-di-(2-hydroxypropyl)

30 amine.

The amine may be an alkylene polyamine. Especially useful are the alkylene polyamines represented by the formula



wherem n has an average value between 1 and about 10, and in one embodiment about 2 to about 7, the "Alkylene" group has from 1 to about 10 carbon atoms, and in one embodiment about 2 to about 6 carbon atoms, and each R is independently hydrogen, an aliphatic or hydroxy-substituted aliphatic group of up to about 30 carbon atoms. These alkylene polyamines include methylene polyamines, ethylene polyamines, butylene polyamines, propylene polyamines, pentylene polyamines, etc. Specific examples of such polyamines include ethylene diamine, diethylene triamine, triethylene tetramine, propylene diamine, trimethylene diamine, tripropylene tetramine, tetraethylene pentamine, hexaethylene heptamine, pentaethylene hexamine, or a mixture of two or more thereof.

Ethylene polyamines are useful. These are described in detail under the heading Ethylene Amines in Kirk Othmer's "Encyclopedia of Chemical Technology", 2d Edition, Vol. 7, pages 22-37, Interscience Publishers, New York (1965). These polyamines may be prepared by the reaction of ethylene dichloride with ammonia or by reaction of an ethylene imine with a ring opening reagent such as water, ammonia, etc. These reactions result in the production of a complex mixture of polyalkylene polyamines including cyclic condensation products such as piperazines.

In one embodiment, the amine is a polyamine bottoms or a heavy polyamine. The term "polyamine bottoms" refers to those polyamines resulting from the stripping of a polyamine mixture to remove lower molecular weight polyamines and volatile components to leave, as residue, the polyamine bottoms. In one embodiment, the polyamine bottoms are characterized as having less than about 2% by weight total diethylene triamine or triethylene tetramine. A useful polyamine bottoms is available from Dow Chemical under the trade designation E-100. This material is described as having a specific gravity at 15.6°C of 1.0168, a nitrogen content of 33.15% by weight, and a viscosity at 40°C of 121 centistokes. Another polyamine bottoms that may be used is commercially available from Union Carbide under the trade designation HPA-X. This polyamine bottoms product contains cyclic condensation products such as piperazine and higher analogs of diethylene triamine, triethylene tetramine, and the like.

The term "heavy polyamine" refers to polyamines that contain seven or more nitrogen atoms per molecule, or polyamine oligomers containing seven or more nitrogens per molecule, and two or more primary amines per molecule. These are described in European

Patent No. EP 0770098, which is incorporated herein by reference for its disclosure of such heavy polyamines.

The fuel-soluble product (i) may be a salt, an ester, an ester/salt, an amide, an imide, or a combination of two or more thereof. The salt may be an internal salt involving residues  
5 of a molecule of the acylating agent and the ammonia or amine wherein one of the carboxyl groups becomes ionically bound to a nitrogen atom within the same group; or it may be an external salt wherein the ionic salt group is formed with a nitrogen atom that is not part of the same molecule. In one embodiment, the amine is a hydroxylamine, the hydrocarbyl-substituted carboxylic acid acylating agent is a hydrocarbyl-substituted succinic anhydride,  
10 and the resulting fuel-soluble product is a half ester and half salt, i.e., an ester/salt. In one embodiment, the amine is an alkylene polyamine, the hydrocarbyl-substituted carboxylic acid acylating agent is a hydrocarbyl-substituted succinic anhydride, and the resulting fuel-soluble product is a succinimide.

The reaction between the hydrocarbyl-substituted carboxylic acid acylating agent and  
15 the ammonia or amine is carried out under conditions that provide for the formation of the desired product. Typically, the hydrocarbyl-substituted carboxylic acid acylating agent and the ammonia or amine are mixed together and heated to a temperature in the range of from about 50°C to about 250°C, and in one embodiment from about 80°C to about 200°C; optionally in the presence of a normally liquid, substantially inert organic liquid  
20 solvent/diluent, until the desired product has formed. In one embodiment, the hydrocarbyl-substituted carboxylic acid acylating agent and the ammonia or amine are reacted in amounts sufficient to provide from about 0.3 to about 3 equivalents of hydrocarbyl-substituted carboxylic acid acylating agent per equivalent of ammonia or amine. In one embodiment,  
25 this ratio is from about 0.5:1 to about 2:1, and in one embodiment about 1:1.

In one embodiment, the fuel soluble product (i) comprises: (i)(a) a first fuel-soluble product made by reacting a first hydrocarbyl-substituted carboxylic acid acylating agent with ammonia or an amine, the hydrocarbyl substituent of said first acylating agent having about  
30 50 to about 500 carbon atoms; and (i)(b) a second fuel-soluble product made by reacting a second hydrocarbyl-substituted carboxylic acid acylating agent with ammonia or an amine, the hydrocarbyl substituent of said second acylating agent having about 50 to about 500 carbon atoms. In this embodiment, the products (i)(a) and (i)(b) are different. For example, the molecular weight of the hydrocarbyl substituent for the first acylating agent may be

different than the molecular weight of the hydrocarbyl substituent for the second acylating agent. In one embodiment, the number average molecular weight for the hydrocarbyl substituent for the first acylating agent may be in the range of about 1500 to about 3000, and in one embodiment about 1800 to about 2300, and the number average molecular weight for the hydrocarbyl substituent for the second acylating agent may be in the range of about 700 to about 1300, and in one embodiment about 800 to about 1000. The first hydrocarbyl-substituted carboxylic acid acylating agent may be a polyisobutene-substituted succinic anhydride, the polyisobutene substituent having a number average molecular weight of about 1500 to about 3000, and in one embodiment about 1800 to about 2300. This first polyisobutene-substituted succinic anhydride may be characterized by at least about 1.3, and in one embodiment about 1.3 to about 2.5, and in one embodiment about 1.7 to about 2.1 succinic groups per equivalent weight of the polyisobutene substituent. The amine used in this first fuel-soluble product (i)(a) may be an alkanol amine and the product may be in the form of an ester/salt. The second hydrocarbyl-substituted carboxylic acid acylating agent may be a polyisobutene-substituted succinic anhydride, the polyisobutene substituent of said second polyisobutene-substituted succinic anhydride having a number average molecular weight of about 700 to about 1300, and in one embodiment about 800 to about 1000. This second polyisobutene-substituted succinic anhydride may be characterized by about 1.0 to about 1.3, and in one embodiment about 1.0 to about 1.2 succinic groups per equivalent weight of the polyisobutene substituent. The amine used in this second fuel-soluble product (i)(b) may be an alkanol amine and the product may be in the form of an ester/salt, or the amine may be an alkylene polyamine and the product may be in the form of a succinimide. The fuel-soluble product (i) may be comprised of: about 1% to about 99% by weight, and in one embodiment about 30% to about 70% by weight of the product (i)(a); and about 99% to about 1% by weight, and in one embodiment about 70% to about 30% by weight of the product (i)(b).

In one embodiment, the fuel soluble product (i) comprises: (i)(a) a first hydrocarbyl-substituted carboxylic acid acylating agent, the hydrocarbyl substituent of said first acylating agent having about 50 to about 500 carbon atoms; and (i)(b) a second hydrocarbyl-substituted carboxylic acid acylating agent, the hydrocarbyl substituent of said second acylating agent having about 50 to about 500 carbon atoms, said first acylating agent and said second acylating agent being the same or different; said first acylating agent and said second

acylating agent being coupled together by a linking group derived from a compound having two or more primary amino groups, two or more secondary amino groups, at least one primary amino group and at least one secondary amino group, at least two hydroxyl groups, or at least one primary or secondary amino group and at least one hydroxyl group; said  
5 coupled acylating agents being reacted with ammonia or an amine. The molecular weight of the hydrocarbyl substituent for the first acylating agent may be the same as or it may be different than the molecular weight of the hydrocarbyl substituent for the second acylating agent. In one embodiment, the number average molecular weight for the hydrocarbyl substituent for the first and/or second acylating agent is in the range of about 1500 to about  
10 3000, and in one embodiment about 1800 to about 2300. In one embodiment, the number average molecular weight for the hydrocarbyl substituent for the first and/or second acylating agent is in the range of about 700 to about 1300, and in one embodiment about 800 to about 1000. The first and/or second hydrocarbyl-substituted carboxylic acid acylating agent may be a polyisobutene-substituted succinic anhydride, the polyisobutene substituent having a  
15 number average molecular weight of about 1500 to about 3000, and in one embodiment about 1800 to about 2300. This first and/or second polyisobutene-substituted succinic anhydride may be characterized by at least about 1.3, and in one embodiment about 1.3 to about 2.5, and in one embodiment about 1.7 to about 2.1 succinic groups per equivalent weight of the polyisobutene substituent. The first and/or second hydrocarbyl-substituted carboxylic acid  
20 acylating agent may be a polyisobutene-substituted succinic anhydride, the polyisobutene substituent having a number average molecular weight of about 700 to about 1300, and in one embodiment about 800 to about 1000. This first and/or second polyisobutene-substituted succinic anhydride may be characterized by about 1.0 to about 1.3, and in one embodiment about 1.0 to about 1.2 succinic groups per equivalent weight of the polyisobutene substituent.  
25 The linking group may be derived from any of the amines or hydroxamines discussed above having two or more primary amino groups, two or more secondary amino groups, at least one primary amino group and at least one secondary amino group, or at least one primary or secondary amino group and at least one hydroxyl group. The linking group may also be derived from a polyol. The polyol may be a compound represented by the formula

30 
$$R-(OH)_m$$

wherein in the foregoing formula, R is an organic group having a valency of m, R is joined to the OH groups through carbon-to-oxygen bonds, and m is an integer from 2 to about 10, and

in one embodiment 2 to about 6. The polyol may be a glycol. The alkylene glycols are useful. Examples of the polyols that may be used include ethylene glycol, diethylene glycol, triethylene glycol, tetraethylene glycol, propylene glycol, dipropylene glycol, tripropylene glycol, dibutylene glycol, tributylene glycol, 1,2-butanediol, 2,3-dimethyl-2,3-butanediol, 5 2,3-hexanediol, 1,2-cyclohexanediol, pentaerythritol, dipentaerythritol, 1,7-heptanediol, 2,4-heptanediol, 1,2,3-hexanetriol, 1,2,4-hexanetriol, 1,2,5-hexanetriol, 2,3,4-hexanetriol, 1,2,3-butanetriol, 1,2,4-butanetriol, 2,2,6,6-tetrakis-(hydroxymethyl) cyclohexanol, 1,10-decanediol, digitalose, 2-hydroxymethyl-2-methyl-1,3- propanediol (trimethylolethane), or 2-hydroxymethyl-2-ethyl-1,3-propanediol (trimethylpropane), and the like. Mixtures of two or more of the foregoing can be used. 10

The ratio of reactants utilized in the preparation of these linked products may be varied over a wide range. Generally, for each equivalent of each of the first and second acylating agents, at least about one equivalent of the linking compound is used. The upper limit of linking compound is about two equivalents of linking compound for each equivalent 15 of the first and second acylating agents. Generally the ratio of equivalents of the first acylating agent to the second acylating agent is about 4:1 to about 1:4, and in one embodiment about 1.5:1.

The number of equivalents for the first and second acylating agents is dependent on the total number of carboxylic functions present in each. In determining the number of 20 equivalents for each of the acylating agents, those carboxyl functions that are not capable of reacting as a carboxylic acid acylating agent are excluded. In general, however, there is one equivalent of each acylating agent for each carboxy group in the acylating agents. For example, there would be two equivalents in an anhydride derived from the reaction of one mole of olefin polymer and one mole of maleic anhydride.

The weight of an equivalent of a polyamine is the molecular weight of the polyamine divided by the total number of nitrogens present in the molecule. When the polyamine is to be used as linking compound, tertiary amino groups are not counted. The weight of an equivalent of a commercially available mixture of polyamines can be determined by dividing the atomic weight of nitrogen (14) by the % N contained in the polyamine; thus, a polyamine 25 mixture having a % N of 34 would have an equivalent weight of 41.2. The weight of an equivalent of ammonia or a monoamine is equal to its molecular weight. 30

The weight of an equivalent of a polyol is its molecular weight divided by the total number of hydroxyl groups present in the molecule. Thus, the weight of an equivalent of ethylene glycol is one-half its molecular weight.

5 The weight of an equivalent of a hydroxyamine that is to be used as a linking compound is equal to its molecular weight divided by the total number of  $\text{---OH}$ ,  $\text{>NH}$  and  $\text{---NH}_2$  groups present in the molecule.

10 The first and second acylating agents may be reacted with the linking compound according to conventional ester and/or amide-forming techniques. This normally involves heating acylating agents with the linking compound, optionally in the presence of a normally liquid, substantially inert, organic liquid solvent/diluent. Temperatures of at least about 30°C up to the decomposition temperature of the reaction component and/or product having the lowest such temperature can be used. This temperature may be in the range of about 50°C to about 130°C, and in one embodiment about 80°C to about 100°C when the acylating agents are anhydrides. On the other hand, when the acylating agents are acids, this temperature may be in the range of about 100°C to about 300°C with temperatures in the range of about 125°C to about 250°C often being employed.

15 The linked product made by this reaction may be in the form of statistical mixture that is dependent on the charge of each of the acylating agents, and on the number of reactive sites on the linking compound. For example, if an equal molar ratio of the first and second acylating agents is reacted with ethylene glycol, the product would be comprised of a mixture of (1) about 50% of compounds wherein one molecule the first acylating agent is linked to one molecule of the second acylating agent through the ethylene glycol; (2) about 25% of compounds wherein two molecules of the first acylating agent are linked together through the ethylene glycol; and (3) about 25% of compounds wherein two molecules of the second acylating agent are linked together through the ethylene glycol.

20 The reaction between the linked acylating agents and the ammonia or amine may be carried out under salt, ester/salt, amide or imide forming conditions using conventional techniques. Typically, these components are mixed together and heated to a temperature in the range of about 20°C up to the decomposition temperature of the reaction component and/or product having the lowest such temperature, and in one embodiment about 50°C to about 130°C, and in one embodiment about 80°C to about 110°C; optionally, in the presence

of a normally liquid, substantially inert organic liquid solvent/diluent, until the desired salt product has formed.

The following examples are provided to illustrate the preparation of the fuel-soluble products (i) discussed above.

5 **The Ionic or Nonionic Compound (ii)**

The ionic or nonionic compound (ii) has a hydrophilic-lipophilic balance (HLB, which refers to the size and strength of the polar (hydrophilic) and non-polar (lipophilic) groups on the surfactant molecule) in the range of about 1 to about 40, and in one embodiment about 4 to about 15. Examples of these compounds are disclosed in  
10 McCutcheon's Emulsifiers and Detergents, 1998, North American & International Edition. Pages 1-235 of the North American Edition and pages 1-199 of the International Edition are incorporated herein by reference for their disclosure of such ionic and nonionic compounds having an HLB in the range of about 1 to about 40, in one embodiment about 1 to about 30, in one embodiment about 1 to 20, and in another embodiment about 1 to about 10. Useful  
15 compounds include alkanolamides, alkylarylsulfonates, amine oxides, poly(oxyalkylene) compounds, including block copolymers comprising alkylene oxide repeat units, carboxylated alcohol ethoxylates, ethoxylated alcohols, ethoxylated alkyl phenols, ethoxylated amines and amides, ethoxylated fatty acids, ethoxylated fatty esters and oils, fatty esters, fatty acid amides, glycerol esters, glycol esters, sorbitan esters, imidazoline  
20 derivatives, lecithin and derivatives, lignin and derivatives, monoglycerides and derivatives, olefin sulfonates, phosphate esters and derivatives, propoxylated and ethoxylated fatty acids or alcohols or alkyl phenols, sorbitan derivatives, sucrose esters and derivatives, sulfates or alcohols or ethoxylated alcohols or fatty esters, sulfonates of dodecyl and tridecyl benzenes or condensed naphthalenes or petroleum, sulfosuccinates and derivatives, and tridecyl  
25 dodecyl benzene sulfonic acids.

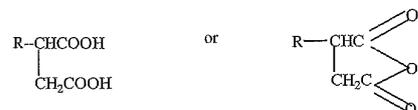
In one embodiment, the ionic or nonionic compound (ii) is a fuel-soluble product made by reacting an acylating agent having about 12 to about 30 carbon atoms with ammonia or an amine. The acylating agent may contain about 12 to about 24 carbon atoms, and in one embodiment about 12 to about 18 carbon atoms. The acylating agent may be a carboxylic  
30 acid or a reactive equivalent thereof. The reactive equivalents include acid halides, anhydrides, esters, and the like. These acylating agents may be monobasic acids or polybasic acids. The polybasic acids are preferably dicarboxylic, although tri- and tetra-carboxylic

WO 02/46336

25

PCT/US01/46487

acids may be used. These acylating agents may be fatty acids. Examples include myristic acid, palmitic acid, stearic acid, oleic acid, linoleic acid, linolenic acid, and the like. These acylating agents may be succinic acids or anhydrides represented, respectively, by the formulae



5 wherein each of the foregoing formulae R is a hydrocarbyl group of about 10 to about 28 carbon atoms, and in one embodiment about 12 to about 20 carbon atoms. Examples include tetrapropylene-substituted succinic acid or anhydride, hexadecyl succinic acid or anhydride, and the like. The amine may be any of the amines described above as being useful in making  
 10 the fuel-soluble product (i). The product of the reaction between the acylating agent and the ammonia or amine may be a salt, an ester, an amide, an imide, or a combination thereof. The salt may be an internal salt involving residues of a molecule of the acylating agent and the ammonia or amine wherein one of the carboxyl groups becomes ionically bound to a nitrogen atom within the same group; or it may be an external salt wherein the ionic salt group is  
 15 formed with a nitrogen atom that is not part of the same molecule. The reaction between the acylating agent and the ammonia or amine is carried out under conditions that provide for the formation of the desired product. Typically, the acylating agent and the ammonia or amine are mixed together and heated to a temperature in the range of from about 50°C to about 250°C, and in one embodiment from about 80°C to about 200°C; optionally in the presence of  
 20 a normally liquid, substantially inert organic liquid solvent/diluent, until the desired product has formed. In one embodiment, the acylating agent and the ammonia or amine are reacted in amounts sufficient to provide from about 0.3 to about 3 equivalents of acylating agent per equivalent of ammonia or amine. In one embodiment, this ratio is from about 0.5:1 to about 2:1, and in one embodiment about 1:1.

25 In one embodiment, the ionic or nonionic compound (ii) is an ester/salt made by reacting hexadecyl succinic anhydride with dimethylethanol amine in an equivalent ratio (i.e., carbonyl to amine ratio) of about 1:1 to about 1:1.5, and in one embodiment about 1:1.35.

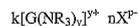
The ionic or nonionic compound (ii) may be present in the water fuel emulsion at a concentration of up to about 15% by weight, and in one embodiment about 0.01 to about 15%

by weight, and in one embodiment about 0.01 to about 10% by weight, and one embodiment about 0.01 to about 5% by weight, and in one embodiment about 0.01 to about 3% by weight, and in one embodiment about 0.1 to about 1% by weight.

**The Water-Soluble Compound**

5 The water-soluble compound may be an amine salt, ammonium salt, azide compound, nitro compound, alkali metal salt, alkaline earth metal salt, or mixtures of two or more thereof. These compounds are distinct from the fuel-soluble product (i) and the ionic or nonionic compound (ii) discussed above. These water-soluble compounds include organic amine nitrates, nitrate esters, azides, nitramines and nitro compounds. Also included are 10 alkali and alkaline earth metal carbonates, sulfates, sulfides, sulfonates, and the like.

Particularly useful are the amine or ammonium salts represented by the formula



wherein G is hydrogen or an organic group of 1 to about 8 carbon atoms, and in one embodiment 1 to about 2 carbon atoms, having a valence of y; each R independently is 15 hydrogen or a hydrocarbyl group of 1 to about 10 carbon atoms, and in one embodiment 1 to about 5 carbon atoms, and in one embodiment 1 to about 2 carbon atoms; X<sup>p-</sup> is an anion having a valence of p; and k, y, n and p are independently integers of at least 1. When G is H, y is 1. The sum of the positive charge ky<sup>+</sup> is equal to the sum of the negative charge nX<sup>p-</sup>. In one embodiment, X is a nitrate ion; and in one embodiment it is an acetate ion. Examples 20 include ammonium nitrate, ammonium acetate, methylammonium nitrate, methylammonium acetate, ethylene diamine diacetate, urea nitrate, urea and guanidinium nitrate. Ammonium nitrate is particularly useful.

In one embodiment, the water-soluble compound functions as an emulsion stabilizer, i.e., it acts to stabilize the water-fuel emulsion. Thus, in one embodiment, the water-soluble 25 compound is present in the water fuel emulsion in an emulsion stabilizing amount.

In one embodiment, the water-soluble compound functions as a combustion improver. A combustion improver is characterized by its ability to increase the mass burning rate of the fuel composition. The presence of such a combustion improver has the effect of improving the power output of an engine. Thus, in one embodiment, the water-soluble compound is 30 present in the water-fuel emulsion in a combustion-improving amount.

The water-soluble compound may be present in the water-fuel emulsion at a concentration of about 0.001 to about 1% by weight, and in one embodiment from about 0.01 to about 1% by weight.

#### Cetane Improver

5 In one embodiment, the water-fuel emulsion contains a cetane improver. The cetane improvers that are useful include but are not limited to peroxides, nitrates, nitrites, nitrocarbamates, and the like. Useful cetane improvers include but are not limited to nitropropane, dinitropropane, tetranitromethane, 2-nitro-2-methyl-1-butanol, 2-methyl-2-nitro-1-propanol, and the like. Also included are nitrate esters of substituted or unsubstituted  
10 aliphatic or cycloaliphatic alcohols which may be monohydric or polyhydric. These include substituted and unsubstituted alkyl or cycloalkyl nitrates having up to about 10 carbon atoms, and in one embodiment about 2 to about 10 carbon atoms. The alkyl group may be either linear or branched, or a mixture of linear or branched alkyl groups. Examples include methyl nitrate, ethyl nitrate, n-propyl nitrate, isopropyl nitrate, allyl nitrate, n-butyl nitrate, isobutyl  
15 nitrate, sec-butyl nitrate, tert-butyl nitrate, n-amyl nitrate, isoamyl nitrate, 2-amyl nitrate, 3-amyl nitrate, tert-amyl nitrate, n-hexyl nitrate, n-heptyl nitrate, n-octyl nitrate, 2-ethylhexyl nitrate, sec-octyl nitrate, n-nonyl nitrate, n-decyl nitrate, cyclopentyl nitrate, cyclohexyl nitrate, methylcyclohexyl nitrate, and isopropylcyclohexyl nitrate. Also useful are the nitrate esters of alkoxy-substituted aliphatic alcohols such as 2-ethoxyethyl nitrate, 2-(2-ethoxy-  
20 ethoxy) ethyl nitrate, 1-methoxypropyl-2-nitrate, 4-ethoxybutyl nitrate, etc., as well as diol nitrates such as 1,6-hexamethylene dinitrate. A useful cetane improver is 2-ethylhexyl nitrate.

The concentration of the cetane improver in the water-fuel emulsion may be at any concentration sufficient to provide the emulsion with the desired cetane number. In one  
25 embodiment, the concentration of the cetane improver is at a level of up to about 10% by weight, and in one embodiment about 0.05 to about 10% by weight, and in one embodiment about 0.05 to about 5% by weight, and in one embodiment about 0.05 to about 1% by weight.

#### Additional Additives

In addition to the foregoing materials, other fuel additives that are well known to  
30 those of skill in the art may be used in the water-fuel emulsions of the invention. These include but are not limited to dyes, rust inhibitors such as alkylated succinic acids and anhydrides, bacteriostatic agents, gum inhibitors, metal deactivators, upper cylinder

lubricants, and the like. These additional additives may be used at concentrations of up to about 1% by weight based on the total weight of the water-fuel emulsions, and in one embodiment about 0.01 to about 1% by weight.

5 The total concentration of chemical additives, including the foregoing emulsifiers, in the water-fuel emulsions of the invention may range from about 0.05 to about 30% by weight, and in one embodiment about 0.1 to about 20% by weight, and in one embodiment about 0.1 to about 15% by weight, and in one embodiment about 0.1 to about 10% by weight, and in one embodiment about 0.1 to about 5% by weight.

#### **Organic Solvent**

10 The additives, including the foregoing emulsifiers, may be diluted with a substantially inert, normally liquid organic solvent such as naphtha, benzene, toluene, xylene or diesel fuel to form an additive concentrate which is then mixed with the fuel and water to form the water-fuel emulsion. These concentrates generally contain from about 10% to about 90% by weight of the foregoing solvent.

15 The water-fuel emulsions may contain up to about 60% by weight organic solvent, and in one embodiment about 0.01 to about 50% by weight, and in one embodiment about 0.01 to about 20% by weight, and in one embodiment about 0.1 to about 5% by weight, and in one embodiment about 0.1 to about 3% by weight.

#### **Antifreeze Agent**

20 In one embodiment, the water-fuel emulsions of the invention contain an antifreeze agent. The antifreeze agent is typically an alcohol. Examples include but are not limited to ethylene glycol, propylene glycol, methanol, ethanol, glycerol and mixtures of two or more thereof. The antifreeze agent is typically used at a concentration sufficient to prevent freezing of the water used in the water-fuel emulsions. The concentration is therefore dependent upon the temperature at which the fuel is stored or used. In one embodiment, the concentration is at a level of up to about 20% by weight based on the weight of the water-fuel emulsion, and in one embodiment about 0.1 to about 20% by weight, and in one embodiment about 1 to about 10% by weight.

25

## Foreign filing claims:

1. A concentrated aqueous hydrocarbon emulsion comprising:
  - (1) a portion of a total amount of a hydrocarbon fuel contained in a fully formulated aqueous hydrocarbon fuel emulsion,
  - 5 (2) substantially all of an emulsifier contained in the fully formulated aqueous hydrocarbon fuel emulsion wherein the emulsifier is selected from the group consisting of (i) at least one fuel-soluble product made by reacting at least one hydrocarbyl-substituted carboxylic acid acylating agent with ammonia or an amine, the hydrocarbyl-substituted acylating agent having about 50 to about 500 carbon
  - 10 atoms; (ii) at least one of an ionic or non-ionic compound having a hydrophilic-lipophilic balance of about 1 to about 40; (iii) a mixture of (i) and (ii); or (iv) a water-soluble compound selected from the group consisting of amine salts, ammonium, azide compounds, nitro compounds, nitrate esters, nitramine, alkali metal salts, alkaline earth metal salts and mixtures thereof in combinations with (i), (ii) or (iii);
  - 15 and
  - (3) substantially all of a water contained in the fully formulated aqueous hydrocarbon fuel emulsion wherein the water is selected from the group consisting of water, water antifreeze, water ammonium nitrate, or combinations thereof,
  - resulting in a stable concentrated aqueous hydrocarbon emulsion having a mean particle
  - 20 droplet size of less than or equal to 1 micron used to make the fully formulated aqueous hydrocarbon fuel emulsion.
2. The concentrate of claim 1 wherein the total amount of emulsifier and the total amount of water is contained in the concentrate.
- 25 3. The concentrate of claim 1 wherein the portion of the hydrocarbon fuel is in the range of about 0.5% to about 70% by weight of the fully formulated aqueous hydrocarbon fuel; wherein the total amount of emulsifier is in the range of about 0.05% to about 20% by weight of the fully formulated aqueous hydrocarbon fuel emulsion; and wherein the total
- 30 amount of water is in the range of about 5% to about 50% by weight of the fully formulated aqueous hydrocarbon fuel emulsion.

4. The concentrate of claim 1 wherein the portion of the hydrocarbon fuel is in the range of about 1% to about 40% by weight of the fully formulated aqueous hydrocarbon fuel; wherein the total amount of emulsifier is in the range of about 0.1% to about 10% by weight of the fully formulated aqueous hydrocarbon fuel emulsion; and wherein the total amount of water is in the range of about 15% to about 50% by weight of the fully formulated aqueous hydrocarbon fuel emulsion.

5. The concentrate of claim 1 wherein the concentrated aqueous hydrocarbon emulsion has a mean particle droplet size in the range of about 0.1 micron to about 1 micron.

6. The concentrate of claim 1 further comprising additives selected from the group consisting of cetane improvers, organic solvents, antifreeze agents, surfactants and other known fuel additives and combinations thereof.

7. A process for the producing of an aqueous hydrocarbon fuel emulsion from a concentrated aqueous hydrocarbon fuel emulsion comprising:

(1) preparing a concentrated aqueous hydrocarbon fuel emulsion comprising emulsifying;

(a) a portion of a hydrocarbon fuel in the range of about 0.5% to about 70% by weight of the fully formulated aqueous hydrocarbon fuel emulsion;

(b) substantially all of an emulsifier in the range of about 0.05% to about 20% by weight of the fully formulated aqueous hydrocarbon fuel emulsion wherein the emulsifier is selected from the group consisting of (i) at least one fuel-soluble product made by reacting at least one hydrocarbyl-substituted carboxylic acid acylating agent with ammonia or an amine, the hydrocarbyl-substituted acylating agent having about 50 to about 500 carbon atoms; (ii) at least one of an ionic or non-ionic compound having a hydrophilic-lipophilic balance of about 1 to about 40; (iii) a mixture of (i) and (ii); or (iv) a water-soluble compound selected from the group consisting of amine salts, ammonium salts, azide compounds, nitro compounds, nitrate esters, nitramine, alkali metal salts, alkaline earth metal salts and mixtures thereof in combination with (i), (ii) or (iii); and

(c) substantially all of a water in the range of about 5% to about 50% by weight of the fully formulated aqueous hydrocarbon fuel emulsion wherein the water is selected from the group consisting of water, antifreeze, ammonium nitrate, and combinations therein,

5 to form a concentrated aqueous hydrocarbon fuel emulsion with a water particle size having a mean diameter of less than 1 micron;

(2) diluting the concentrated aqueous hydrocarbon fuel emulsion with the remaining portion of hydrocarbon fuel in the range of about 95% to about 50% by weight of the total amount of hydrocarbon fuel in the fully formulated aqueous hydrocarbon fuel emulsion,

10 resulting in a stable fully formulated aqueous hydrocarbon fuel emulsion having a mean particle droplet size less than or equal to 1 micron and wherein the fully formulated aqueous hydrocarbon fuel emulsion comprises about 50% to about 99% by weight liquid hydrocarbon fuel and about 1% to about 50% by weight water.

15

8. The process of claim 7 wherein the final portion of emulsifier and the final portion of water is added to the fully formulated aqueous hydrocarbon fuel emulsion, the hydrocarbon fuel and combination thereof.

20

9. The process of claim 7 wherein the total quantity of emulsifier is used to make the concentrated aqueous hydrocarbon emulsion in the range of about 0.1% to about 20% by weight of the fully formulated aqueous hydrocarbon fuel product; wherein the water is added in the range of about 5% to about 50% by weight of the fully formulated aqueous hydrocarbon fuel; and wherein additives are added to the concentrated aqueous hydrocarbon emulsion in the range of about 0.0001% to about 10% by weight of the fully formulated aqueous hydrocarbon fuel emulsion and wherein the additives are selected from the group consisting of cetane improvers, organic solvents, antifreeze agents, surfactants, other known fuel additives and combinations thereof.

25

10. The process of claim 7 further comprising the step of diluting the concentrated aqueous hydrocarbon emulsion with the balance of hydrocarbon fuel portion in the range of about 95% to about 40% by weight of the fully formulated aqueous hydrocarbon emulsion.

30

11. The process of claim 7 wherein the diluting step occurs by a method selected from the group consisting of mixing, blending, agitation, stirring, emulsification, and combinations thereof.

5

12. The process of claim 7 the process is selected from a group consisting of a batch process, a continuous process, or combinations thereof.

## 【国際公開パンフレット(コレクション)】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization  
International Bureau(43) International Publication Date  
13 June 2002 (13.06.2002)

PCT

(10) International Publication Number  
WO 02/046336 A3

- (51) International Patent Classification: C10L 1/32 (74) Agents: GILBERT, Teresa, W. et al.; The Lubrizol Corporation, 29400 Lakeland Boulevard, Wickliffe, OH 44092 (US).
- (21) International Application Number: PCT/US01/46487
- (22) International Filing Date: 5 November 2001 (05.11.2001) (81) Designated States (national): A1, AG, AI, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GI, GM, GR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, NZ, NI, NL, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SH, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (25) Filing Language: English (84) Designated States (regional): European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data: 09/731,309 6 December 2000 (06.12.2000) US
- (71) Applicant: THE LUBRIZOL CORPORATION [US/US]; Patent Dept. - 022B, 29400 Lakeland Boulevard, Wickliffe, OH 44092 (US). Published: with international search report before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of receipt of amendments
- (72) Inventors: LANGER, Deborah, A.; 12404 Rock Haven Road, Chesterland, OH 44026 (US); MULLAY, John, J.; 9251 Lori Jean Drive, Mentor, OH 44060 (US); FAKLT, Jennifer, N.; 2260 Par Lane No 809, Willoughby Hills, OH 44094 (US); DAVES, Harshida, C.; 495 Longspur Road, Highland Heights, OH 44143 (US); SKOCH, William, E.; 11011 Sunshine Drive, Chardon, OH 44024 (US); WEST-FALL, David, L.; 2217 Morrison Avenue, Lakewood, OH 44107 (US). (88) Date of publication of the international search report: 21 November 2002
- For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.



WO 02/046336 A3

(54) Title: A CONCENTRATED EMULSION FOR MAKING AN AQUEOUS HYDROCARBON FUEL

(57) Abstract: A process to make water-blended fuel by emulsifying the emulsifier in a portion of the fuel, then adding the water under high shear mixing to give a concentrated water fuel emulsion. The concentrated emulsion is then diluted with final fuel using mixing or blending conditions resulting in an emulsified water blend fuel.

## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Int national Application No PCT/US 01/46487
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C10L1/32		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C10L		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 693 106 A (PETER-HOBLYN JEREMY D ET AL) 2 December 1997 (1997-12-02) column 5, line 40 - line 52; claims 1, 11, 18 column 7, line 3 - line 10 column 7, line 37 - line 53 column 4, line 48 - line 58 column 6, line 14 - line 19 ---	1, 3-7, 9-11
X	US 4 447 348 A (FORSBERG JOHN W) 8 May 1984 (1984-05-08) column 3, line 5 - line 15; example 7 column 5, line 8 - line 36 ---	1, 3-7, 9-11
	-/-	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or history underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *Z* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 17 September 2002		Date of mailing of the international search report 25/09/2002
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P. B. 5818 Patankastel 2 NL - 2200 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer Gilliquet, J-N

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		In PCT/US 01/46487
C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 00 15740 A (LUBRIZOL CORP) 23 March 2000 (2000-03-23) page 8, paragraph 2 - paragraph 3; claims 1-48 page 19, paragraph 1 page 37, last paragraph page 44, paragraph 1 -----	1,3-7, 9-11
P,L, X	WO 01 04239 A (LUBRIZOL CORP) 18 January 2001 (2001-01-18) page 5, line 2 - line 3; claims 1-6,12-15; example 4 -----	1,3-7, 9-12
P,L, X	US 2001/005955 A1 (FAKULT JENNIFER N ET AL) 5 July 2001 (2001-07-05) claims 1-25 -----	1-12
L	US 6 383 237 B1 (ABRAHAM WILLIAM D ET AL) 7 May 2002 (2002-05-07) -----	
L	US 6 368 366 B1 (DALY DANIEL T ET AL) 9 April 2002 (2002-04-09) -----	
L	US 6 368 367 B1 (ABRAHAM WILLIAM D ET AL) 9 April 2002 (2002-04-09) -----	

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT				International Application No.	
Information on patent family members				PCT/US 01/46487	
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date		
US 5693106	A	02-12-1997	US	5584894 A	17-12-1996
			BR	9606909 A	21-10-1997
			CA	2210256 A1	18-07-1996
			EP	0802960 A1	29-10-1997
			TW	390905 B	21-05-2000
			WO	9621708 A1	18-07-1996
			US	5501714 A	26-03-1996
			ZA	9600268 A	14-07-1997
			AU	2656495 A	21-12-1995
			CA	2191755 A1	07-12-1995
			EP	0763080 A1	19-03-1997
			WO	9533023 A1	07-12-1995
			US	5743922 A	28-04-1998
US 4447348	A	08-05-1984	US	4368133 A	11-01-1983
			US	4448703 A	15-05-1984
WO 0015740	A	23-03-2000	AU	5812499 A	03-04-2000
			EP	1123365 A1	16-08-2001
			JP	2002525385 T	13-08-2002
			US	2002088167 A1	11-07-2002
			WO	0015740 A1	23-03-2000
			US	6280485 B1	28-08-2001
WO 0104239	A	18-01-2001	US	6368366 B1	09-04-2002
			US	6368367 B1	09-04-2002
			US	6383237 B1	07-05-2002
			AU	5896100 A	30-01-2001
			BR	0012359 A	11-06-2002
			EP	1224248 A1	24-07-2002
			WO	0104239 A1	18-01-2001
			US	2002088167 A1	11-07-2002
			US	2002014033 A1	07-02-2002
			US	2001020344 A1	13-09-2001
			US	2001022046 A1	20-09-2001
			US	2002020106 A1	21-02-2002
			US	2002116868 A1	29-08-2002
			US	2001005955 A1	05-07-2001
			US 2001005955	A1	05-07-2001
AU	3060302 A	18-06-2002			
WO	0246336 A2	13-06-2002			
AU	5896100 A	30-01-2001			
BR	0012359 A	11-06-2002			
EP	1224248 A1	24-07-2002			
WO	0104239 A1	18-01-2001			
US	2002088167 A1	11-07-2002			
US	2002014033 A1	07-02-2002			
US	2001020344 A1	13-09-2001			
US	2001022046 A1	20-09-2001			
US	2002020106 A1	21-02-2002			
US	2002116868 A1	29-08-2002			
US 6383237	B1	07-05-2002	US	6368367 B1	09-04-2002
			US	6368366 B1	09-04-2002
			AU	5896100 A	30-01-2001
			BR	0012359 A	11-06-2002
			EP	1224248 A1	24-07-2002

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
 on patent family members

Int. Application No.  
 PCT/US 01/46487

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6383237	B1	WO 0104239 A1	18-01-2001
		US 2002088167 A1	11-07-2002
		US 2002014033 A1	07-02-2002
		US 2001005955 A1	05-07-2001
		US 2001020344 A1	13-09-2001
		US 2001022046 A1	20-09-2001
		US 2002020106 A1	21-02-2002
		US 2002116868 A1	29-08-2002
		US 6368366	B1 09-04-2002
BR 0012359 A	11-06-2002		
EP 1224248 A1	24-07-2002		
WO 0104239 A1	18-01-2001		
US 2002088167 A1	11-07-2002		
US 6368367 B1	09-04-2002		
US 6383237 B1	07-05-2002		
US 2002014033 A1	07-02-2002		
US 2001020344 A1	13-09-2001		
US 2001022046 A1	20-09-2001		
US 2002020106 A1	21-02-2002		
US 2002116868 A1	29-08-2002		
US 6368367	B1 09-04-2002		
		AU 5896100 A	30-01-2001
		BR 0012359 A	11-06-2002
		EP 1224248 A1	24-07-2002
		WO 0104239 A1	18-01-2001
		US 2002088167 A1	11-07-2002
		US 6383237 B1	07-05-2002
		US 2002014033 A1	07-02-2002
		US 2001020344 A1	13-09-2001
		US 2001022046 A1	20-09-2001
		US 2002020106 A1	21-02-2002
		US 2002116868 A1	29-08-2002

## フロントページの続き

(74)代理人 100113413

弁理士 森下 夏樹

(72)発明者 ランガー, デボラ エイ.

アメリカ合衆国 オハイオ 44026, チェスターランド, ロック ハイヴン ロード 1  
2404

(72)発明者 ムレイ, ジョン ジェイ.

アメリカ合衆国 オハイオ 44060, メンター, ロリ ジーン ドライブ 9251

(72)発明者 ファクルト, ジェニファー エヌ.

アメリカ合衆国 オハイオ 44094, ウィローバイ ヒルズ, パー レイン 2260  
ナンバー 809

(72)発明者 デイブ, ハーシダ シ.

アメリカ合衆国 オハイオ 44143, ハイランド ハイツ, ロングスパー ロード 49  
5

(72)発明者 スコック, ウィリアム イー.

アメリカ合衆国 オハイオ 44024, チャルドン, サンシャイン ドライブ 11011

(72)発明者 ウエストフォール, デイビッド エル.

アメリカ合衆国 オハイオ 44107, レイクウッド, モリソン アベニュー 2217

Fターム(参考) 4H013 DC02 DC03 DC04 DC06