



SUOMI—FINLAND
(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

[B] (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLÄGGNINGSSKRIFT 65379

C (45) Patentti myönnetty 10.05.1984
Patent meddelat

(51) Kv.kl./Int.Cl.³ B 01 F 17/42, C 10 L 1/18

(21) Patentihakemus — Patentansöknings	802071
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	27.06.80
(23) Alkuperäisyys — Giltighetsdag	27.06.80
(41) Tulit julkiseksi — Blivit offentlig	30.12.80
(44) Nähtävöksiäminen ja kuul.julkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utskriften publicerad	31.01.84
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet	29.06.79

Ruotsi-Sverige(SE) 7905716-2
Toteennäytetty-Styrkt

- (71) Berol Kemi AB, Box 851, S-444 01 Stenungsund, Ruotsi-Sverige(SE)
(72) Karl Martin Edvin Hellsten, Ödsmål, Inger Gunilla Johansson,
Svanesund, Birgit Tora Gunvor Karlsson, Stenungsund, Ruotsi-Sverige(SE)
(74) Berggren Oy Ab
(54) Veden emulsio mineraaliöljypolttoaineessa - Emulsion av vatten i ett
mineraloljebränsle

Tämä keksintö kohdistuu veden emulsioon mineraaliöljypoltto-
aineessa.

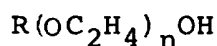
Jo kauan on työskennelty pienehköjen vesimäärien sekoittami-
seksi mineraaliöljypolttoaineeseen, joka on tarkoitettu sekä
kiinteille tulipesille että polttomootoreille, erityisesti
dieselmootoreille. Vettä mukaan sekoittamalla saavutetaan
polttolämpötilan aleneminen, joka puolestaan aiheuttaa vähäi-
sempiä nokikerrostumia ja pienemmän vaaran, että tuhkatuottei-
ta sulaa kiinni tulipinnoille. Dieselmootoreilla saavutetaan
olennainen typpidioksidien pitoisuuden pieneminen pakokaasuis-
sa, mikä merkitsee vähäisempiä ilman epäpuhtauksia, mikä on
erityisen tärkeää kaivostyössä ja tiheässä kaupunkiliiken-
teessä.

Aikaisemmat tutkimukset tällä alalla ovat tähänneet mm. veden
öljyssä olevien mikroemulsioiden, ts. termodynaamisesti sta-
biilien systeemien valmistukseen. Ne ovat kuitenkin edellyttä-

neet pinta-aktiivisten aineiden lisääystä, joka on samaa suuruusluokkaa kuin haluttu veden lisäys ja tämä ratkaisu ei tämän vuoksi ole taloudelliselta kannalta sopiva.

Tämän keksinnön mukaisesti on nyt osoittautunut mahdolliseksi lisätä mineraaliöljypolttoaineeseen, etupäässä mineraaliöljyihin, jotka ovat dieselöljyn ja polttoöljyn tyyppisiä, vesimäärä, joka on jopa 50 kertaa emulgaattorin paino, ja saada veden emulsio mineraaliöljyssä, joka on stabiili vähintään 20 minuutin ajan. Mineraaliöljyemulsion valmistukseen, joka sisältää 1-10 paino-% vettä, käytettiin erikoista emulgaattoria, jonka määrä on sovitettu vesimäärän mukaan. Tavallisesti on emulgaattoria 0,5-5 g/l:n väkevyytenä emulsiossa. Keksinnön mukainen emulgaattori sisältää seoksen, jossa on

a) ionitonta pinta-aktiivista etyleenioksidiadduktia, jolla on yleinen kaava



jossa R merkitsee 12-30 hiiliatomia sisältävää alkyyli-fenyyli-ryhmää ja n on luku, joka on niin valittu, että polyetyleeniglykoliketju muodostaa 50-60 paino-% etyleenioksidiadduktista;

b) dodekyylibentseenisulfonihapon kalsiumsuolaa siten, että ionittoman pinta-aktiivisen etyleenioksidiadduktin ja dodekyylibentseenisulfonihapon kalsiumsuolan välinen painosuhde on 80:20 - 40:60. Erityisen hyviä ominaisuuksia osoittavat emulgaattorit, joissa n ionittomassa pinta-aktiivisessä etyleenioksidiadduktissa on siten valittu, että polyetyleeniglykoliketju muodostaa 52-58 paino-% etyleenioksidiadduktista sekä jossa painosuhde ionittoman pinta-aktiivisen etyleenioksidiadduktin ja dodekyylibentseenisulfonihapon kalsiumsuolan välillä on 40:60 - 65:45.

Dodekyylibentseenisulfonaattiyhdisteen käsittelyn ja sekoittamisen helpottamiseksi se voidaan sopivasti liuottaa polaariinseen orgaaniseen liuottimeen, esimerkiksi butanoliin.

Mineraaliöljyt muodostuvat etupäässä öljyistä, jotka ovat sitä tyyppiä, jota nimitetään dieselöljyksi tai polttoöljyksi ja jotka on määritelty normeilla ASTM D 975 ja ASTM D 396 tässä järjestyksessä. Erityisen sopivia öljyjä ovat helposti juok-

sevat diesel- ja polttoöljyt laatua n:o 1-D ja n:o 1 tässä järjestyksessä, mutta myös laadut n:o 2-D ja n:o 2 ovat sopivia.

Ioniton pinta-aktiivinen etyleenioksidiaddukti voidaan valmistaa kerrostamalla totuttuun tapaan alkalisessa ympäristössä etyleenioksidia määrättyt määrät alkyylifenolien päälle. Nämä alkyylifenolit voivat olla mono-, di- tai trialkyyli-substituoituja ja sisältää 12-30 hiiliatomia. Esimerkkejä sopivista alkyylifenoleista ovat dibutyylifenoli, tributyyylifenoli, oktyylifenoli, dioktyylifenoli, nonyyylifenoli, dinonyylifenoli ja dodekyylifenoli. Erityisen hyviä ominaisuuksia osoittaa dinonyylifenoli, johon on lisätty 9 moolia etyleenioksidia moolia kohti dinonyylifenolia.

Keksintöä havainnollistetaan edelleen seuraavilla toteutusesimerkeillä.

Esimerkit 1-4

78 g:an ruotsalaisen standardin mukaista polttoöljyä n:o 1 (95 ml) liuotettiin ionitonta pinta-aktiivista etyleenioksidiadduktia, joka oli saatu kerrostamalla 1 moolille dinonyylifenolia alkalisessa ympäristössä 9 moolia etyleenioksidia ja kalsiumdodekyylibentseenisulfonaatin 62-prosenttista liuosta n-butanolissa määrät, jotka ilmenevät alla olevasta taulukosta. Liuokseen lisättiin sitten 5 ml vettä, jonka kovuus oli 1,2⁰dh ja seosta homogenisoitiin 15 sekuntia mekaanisella sekoituksella. Muodostuneen emulsion laatu arvosteltiin asteikolla 1-5, jossa 1 merkitsee hyvin karkeaa emulsiota ja 5 hyvin hienoa. Emulsiota tarkasteltiin sitten 1/2 tunnin ajan ja merkittiin muistiin se aika, jolloin joko voitiin havaita kirkas öljyfaasi tai kirkas vesifaasi. Tämä aika merkittiin stabiilisuusajaksi. Alla oleva taulukko esittää tuloksia sarjasta kokeita, joissa oli eri sekoitussuhteet ionittoman, pinta-aktiivisen etyleenioksidiadduktin ja kalsiumdodekyylibentseenisulfonaatin välillä.

Vertailun vuoksi tutkittiin myös keksinnön piirin ulkopuolella olevia etyleenioksidiaddukteja, jotka oli saatu kerrostamalla 6 moolia etyleenioksidia 1 moolille dinonyylifenolia (A) ja 14 moolia etyleenioksidia 1 moolille dinonyylifenolia (B).

Taulukko

Esi- merkki	Painosuhde ety- leenioksidiadduk- ti/kalsiumdodekyy- libentseenisul- fonaatti	Lisätty emulgaat- torimäärä g	Emulsion	
			ulko- näkö	stabiili- suus min.
1	41/59	0,1	4	20
2	52/48	0,1	4	20
3	57/43	0,1	5	30
4	62/38	0,1	5	25
A	62/38	0,1	4	5
B	62/38	0,1	2	2

Tuloksista ilmenee, että keksinnön mukaisella emulgaattoriko-
koonpanolla on erittäin hyvä emulgoiva vaikutus ja se on parem-
pi kuin emulgaattorit vertailutesteissä.

Esimerkit 5 - 8

Samalla tavoin kuin esimerkeissä 1-4 tutkittiin sellaisen emul-
gaattorin emulgointikykyä, jossa ionittoman, pinta-aktiivisen
etyleenioksidiadduktin muodosti reaktiotuote 1 moolin nonyyli-
fenolia ja 6 moolin etyleenioksidia välillä. Vertailun vuoksi
tutkittiin myös reaktiotuotteita 1 moolin nonyylifenolia ja 4
moolin etyleenioksidia välillä (C) sekä 1 moolin nonyylifeno-
lia ja 7 moolin etyleenioksidia välillä (D).

Taulukko

Esi- merkki	Painosuhde ety- leenioksidiadduk- ti/kalsiumdodekyy- libentseenisulfo- naatti	Lisätty emulgaat- torimäärä g	Emulsion	
			ulko- näkö	stabiili- suus min.
5	41/59	0,5	4	20
6	52/48	0,5	5	30
7	62/38	0,5	5	25
8	52/48	0,2	5	30
C	52/48	0,2	4	4
D	52/48	0,2	3	3

Tuloksista ilmenee, että keksinnön mukaiset emulgaattorit
ovat selvästi parempia kuin lähisukulaisemulgaattorit C ja D
testeissä.

Esimerkit 9 - 11

Samalla tavoin kuin aikaisemmissa esimerkeissä testattiin alla
olevien etyleenioksidiadduktien emulgointikyky.

Esimerkki 9 Reaktiotuote 1 mooli tributyyylifenolia ja
8 moolin etyleenioksidia välillä.

Esimerkki 10 Reaktiotuote 1 moolin dinonyylifenolia ja
8 moolin etyleenioksidia välillä.

Esimerkki 11 Reaktiotuote 1 moolin dinonyylifenolia ja
10 moolin etyleenioksidia välillä.

Esimerkki 12 Reaktiotuote 1 moolin dinonyylifenolia ja
11 moolin etyleenioksidia välillä.

Saatiin seuraavat tulokset.

Taulukko

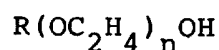
Esi- merkki	Painosuhde ety- leenioksidiadduk- ti/kalsiumdodeky- libentseenisul- fonaatti	Lisätty emulgaat- torimäärä g	Emulsion	
			ulko- näkö	stabiili- suus min.
9	52/48	0,1	5	20
10	79/21	0,1	5	17
11	52/48	0,1	5	25
12	52/48	0,1	5	18

Kaikilla emulgaattoreilla on hämmästyttävän hyvä emulgointi-
kyky verrattuna vertailukokeiden emulgaattoreihin A ja B.

Patenttivaatimukset

1. Veden emulsio mineraaliöljypolttoaineessa, t u n n e t t u siitä, että veden määrä on 1-10 painoprosenttia ja että se emulgaattorina sisältää

a) ionitonta pinta-aktiivista etyleenioksidiadduktia, jolla on yleinen kaava



jossa R tarkoittaa 12-30 hiiliatomia sisältävää alkyyllifenyyliryhmää ja n on valittu siten, että polyetyleeniglykoliketju muodostaa 50-60 painoprosenttia etyleenioksidiadduktista, ja

b) dodekyylibentseenisulfonihapon kalsiumsuolaa, jolloin painosuhde ionittoman pinta-aktiivisen etyleenioksidiadduktin ja dodekyylibentseenisulfonihapon kalsiumsuolan välillä on 80:20 - 40:60.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen emulsio, t u n n e t t u siitä, että n on valittu siten, että polyetyleeniglykoliketju muodostaa 52-58 painoprosenttia etyleenioksidiadduktista.

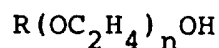
3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen emulsio, t u n n e t t u siitä, että alkyyllifenyyliryhmä on dinonyylifenyyliryhmä.

4. Jonkin patenttivaatimuksen 1-3 mukainen emulsio, t u n n e t t u siitä, että mineraaliöljy on dieselöljy tai polttoöljy, edullisesti helposti juokseva öljy.

5. Jonkin patenttivaatimuksen 1-4 mukainen emulsio, t u n n e t t u siitä, että ionittoman pinta-aktiivisen etyleenioksidiadduktin ja dodekyylibentseenisulfonihapon kalsiumsuolan kokonaismäärä on 0,5-5 g litraa emulsiota kohti.

6. Aine veden emulgoimiseksi mineraaliöljyyn, kuten dieselöljyyn tai polttoöljyyn, t u n n e t t u siitä, että se sisältää dodekyylibentseenisulfonihapon kalsiumsuolan ja pinta-aktiivisen

polyglykolieetterin seosta, ja pinta-aktiivinen polyglykolieetteri on etyleenioksidiaddukti, jolla on yleinen kaava

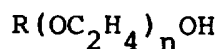


jossa R tarkoittaa 12-30 hiiliatomia sisältävää alkyylifenyyli-ryhmää ja n on valittu siten, että polyetyleeniglykoliketju muodostaa 50-60 painoprosenttia etyleenioksidiadduktista, ja että painosuhde ionittoman pinta-aktiivisen etyleenioksidiadduktin ja dodekyylibentseenisulfonihapon kalsiumsuolan välillä on 80:20 - 40:60.

7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen aine, tunnetaan siitä, että n on valittu siten, että polyetyleeniglykoliketju muodostaa 52-58 painoprosenttia etyleenioksidiadduktista.
8. Patenttivaatimuksen 6 tai 7 mukainen aine, tunnetaan siitä, että alkyylifenyyli-ryhmä on dinonyylifenyyli-ryhmä.

Patentkrav

1. Emulsion av vatten i mineraloljebränsle, kändes tekniskt därav, att mängden vatten är 1-10 viktprocent och att den som emulgator innehåller
 - a) en nonjonisk yttaktiv etylenoxidaddukt med den allmänna formeln



där R betecknar en alkylfenylgrupp med 12-30 kolatomer och n har valts så, att polyetyleniglykolkedjan utgör 50-60 viktprocent av etylenoxidaddukten, och

- b) dodecylbensensulfonsyrans kalciumsalt, varvid viktförhållandet mellan den nonjoniska ytaktiva etylenoxidaddukten och dodecylbensensulfonsyrans kalciumsalt är från 80:20 till 40:60.

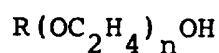
2. Emulsion enligt patentkravet 1, kändes tekniskt därav, att n har valts så, att polyetyleniglykolkedjan utgör 52-58 viktprocent av etylenoxidaddukten.

3. Emulsion enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n n e t e c k -
n a d därav, att alkylfenylgruppen är en dinonylfenylgrupp.

4. Emulsion enligt något av patentkraven 1-3, k ä n n e -
t e c k n a d därav, att mineraloljan är en dieselolja eller
eldningsolja, företrädesvis en lättflyktig sådan.

5. Emulsion enligt något av patentkraven 1-4, k ä n n e -
t e c k n a d därav, att den totala mängden av den nonjoniska
ytaktiva etylenoxidaddukten och dodecylbensensulfonsyrans
kalciumsalt är 0,5-5 g per liter emulsion.

6. Medel för emulgering av vatten i mineralolja, såsom
dieselolja eller eldningsolja innehållande en blandning av
dodecylbensensulfonsyrans kalciumsalt och en ytaktiv poly-
glykoleter, k ä n n e t e c k n a t därav, att den ytaktiva
polyglykoletern utgöres av en etylenoxidaddukt med den all-
männa formeln



i vilken R betecknar en alkylfenylgrupp med 12-30 kolatomer
och n har valts så, att polyetylenglykolkedjan utgör 50-60
viktpcent av etylenoxidaddukten, och att viktförhållandet
mellan den nonjoniska ytaktiva etylenoxidaddukten och dodecyl-
bensensulfonsyrans kalciumsalt är från 80:20 till 40:60.

7. Medel enligt patentkravet 6, k ä n n e t e c k n a t
därav, att n har valts så, att polyetylenglykolkedjan utgör
52-58 viktpcent av etylenoxidaddukten.

8. Medel enligt patentkravet 6 eller 7, k ä n n e t e c k -
n a t därav, att alkylfenylgruppen är en dinonylfenylgrupp.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: USA(US) 3 272 754, 3 222 286 (252-161),
3 490 237 (C 06 d 5/00), 4 158 551 (C 10 L 1/32), 2 920 948 (44-51).