
Octrooiraad



10 A Terinzagelegging 11 8201948

Nederland

19 NL

- 54 **Verbeterde brandstof op grondslag van koolwaterstoffen die alcohol bevat.**
- 51 Int.Cl.: C10L 1/32.
- 71 Aanvrager: Société Nationale Elf Aquitaine te Courbevoie, Frankrijk.
- 74 Gem.: Drs. J.H. Mommaerts
Octrooibureau Lux
Nassau Odijkstraat 38
2596 AJ 's-Gravenhage.

-
- 21 Aanvraag Nr. 8201948.
- 22 Ingediend 12 mei 1982.
- 32 Voorrang vanaf 15 mei 1981.
- 33 Land van voorrang: Frankrijk (FR).
- 31 Nummer van de voorrangsaanvraag: 8109738 .
- 62 --

-
- 43 Ter inzage gelegd 1 december 1982.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Verbeterde brandstof op grondslag van koolwaterstoffen, die
alkohol bevat, - - - - -

De uitvinding heeft betrekking op verbeterde brandstoffen, en in het bijzonder op brandstoffen, waarvan de hoedanigheden zijn verbeterd door toevoeging van water en zonodig van een andere brandbare hulpstof.

5 Gelet op het belang, dat brandstoffen, en in het bijzonder vloeibare brandstoffen, thans hebben, is reeds veel onderzoek verricht met het oog op een verbetering van de algemeen gebruikte koolwaterstofmengsels, t.w. benzine, gasolie en stookolie, in het bijzonder zulke brandstoffen, die door distillatie van
 10 aardolie zijn verkregen. De taak van de onderzoekers is tweevoudig; het gaat namelijk om het verbeteren van de verbranding, en in het bijzonder het vergroten van het nuttig effect van motoren, die de gegeven brandstof gebruiken, en anderzijds om het verminderen van de verontreiniging, die door de bij het gebruik van deze brandstof-
 15 fen ontstaande verbrandingsgassen veroorzaken.

Voorts wordt gezocht naar een tenminste gedeeltelijke vervanging door andere brandbare vloeistoffen, zoals alcoholen, van de koolwaterstoffen, waarvan de prijs voortdurend stijgt.

De oudste onderzoekingen op dit gebied, die ongeveer
 20 vijftig jaar geleden plaatsvonden, waren gericht op het toevoegen van alcohol, en voornamelijk methanol, aan autobenzine; deze oplossing leidde niet alleen tot storingen in de werking van de verbrandingsmotoren, doch leidde bovendien tot onstabiele mengsels, waarvan de samenstelling op de duur veranderde, daar de stabili-
 25 teit bij veranderingen van de temperatuur veel te wensen overliet, en in het bijzonder wanneer deze mengsels water bevatten, terwijl zeer geringe hoeveelheden water in koolwaterstoffen juist zeer gunstig zijn voor het gedrag bij verbranding van de brandstof. Er is dus gezocht naar het emulgeren van water en andere hulpstof-
 30 fen, doch de gangbare emulsies zijn evenmin voldoende stabiel. Een grote vooruitgang op dit gebied werd verkregen door het vormen mikro-emulsies, die door bepaalde oppervlaksactieve middelen mogelijk werden gemaakt. Gedurende de laatste tien jaar zijn verschillende onderzoekingen uitgevoerd om mikro-emulsies van vloeibare kool-
 35 waterstofbrandstoffen te verkrijgen, die water en andere toevoegsels, en in het bijzonder alcoholen, bevatten. Op deze wijze kan

de verbrandingsgraad worden vergroot, en kan de verontreiniging worden verminderd; wanneer alcoholen, die zelfs brandbaar zijn, worden opgenomen, wordt een overeenkomstige hoeveelheid koolwaterstof uitgespaard. Voorbeelden van dergelijke emulsies zijn beschreven in verschillende octrooischriften, waaronder US 3 876 391, waarin het gebruik van oppervlaksactieve middelen wordt beschreven, die worden gevormd door een alifatisch ester van diethyleenglycol, alifatische polyoxyalkylesters, of van polyalkanolaminen afgeleide esters. US 4 002 435 beschrijft het gebruik van gepolyoxyethyleerd alkylfenol, terwijl US 4 046 519 een mengsel van oliezuur mono- en diglyceriden met bis-(hydroxy-2-ethyl)stearylamineoxyde beschrijft, waarbij de mengverhoudingen zodanig moeten zijn, dat het hydrofiel-lipofiel-evenwicht 3..4,5 bedraagt. Ondanks de vooruitgang door het gebruik van mikro-emulsies, vertonen de brandstoffen, waaraan water, alcohol of andere toevoegsels zijn toegevoegd, nog niet alle vereiste eigenschappen, in het bijzonder wat betreft de thermodynamische en scheikundige stabiliteit ervan; afscheidingen bij opslag, in het bijzonder bij lage temperatuur, moeten nog steeds worden gevreesd, terwijl in bepaalde gevallen de toevoegsels een aantastende werking op de motoren of branders vertonen, waarin de koolwaterstof wordt gebruikt.

Volgens de gangbare mening in deze techniek moet het voor het vormen van de mikro-emulsie gebruikte oppervlaksactieve middel niet ionisch zijn, welke voorwaarde in het bijzonder van belang is voor het vermijden van aantasting in motoren; dit is in het bijzonder tot uitdrukking gebracht in EP-B 12 345, onderaan blz. 6, en is voorts aangenomen in DE-A 2 633 462, waarin niet-ionische emulsies worden gebruikt, en wel geëthoxyleerde vetten, voor het bereiden van stabiele stelsels van vloeibare koolwaterstoffen met water en lagere alcoholen. De voorbeelden van mikro-emulsies voor brandstoffen, die in de literatuur zijn beschreven, tonen aan, dat de vereiste hoeveelheid oppervlaksactief middel groot is ten opzichte van de hoeveelheid in het stelsel opgenomen water.

In tegenstelling tot deze uit de bekende techniek voortvloeiende opvattingen berust de uitvinding op een onverwachte vaststelling, dat bepaalde bijzondere anionische oppervlaksactieve stoffen betere uitkomsten verschaffen, en tot zeer stabiele, niet-verontreinigende en niet-aantastende gemikro-emulgeerde brandstof-

fen leiden.

De nieuwe brandstof volgens de uitvinding, die wordt gevormd door een mikro-emulsie van water en een ander toevoegsel, en die een oppervlaksactief middel bevat, heeft als kenmerk, dat de
5 anionische oppervlaksactieve stof een zout met een mineraal of organisch kation van een N-acyl- α -aminozuur is.

De oppervlaksactieve stoffen, die voor het uitvoeren van de uitvinding geschikt zijn, kunnen worden voorgesteld door de formule:



waarin R en R' alifatische koolwaterstofradicalen zijn, terwijl M een metaalkation, bij voorkeur een alkalimetaal, of een ammonium- of aminokation voorstelt.

Bij voorkeur is R een rechte of vertakte alkyl- of alkenylgroep, die 2..28 C-atomen bevat, terwijl R' eveneens een rechte
15 of vertakte alkyl- of alkenylgroep met 1..20 C-atomen is. Elk van de radicalen R en R' kan een of meer aromatische kernen bevatten.

Zowel wat het gemak van bereiding als de doeltreffendheid betreft verdienen voor het verwezenlijken van de uitvinding
20 die oppervlaksactieve middelen in het bijzonder de voorkeur, waarin de groep R een alkyl of alkenyl met 8..24 C-atomen, en R' een alkyl of alkenyl met 1..6 C-atomen is. Om dezelfde reden is het nuttig natriumzouten te gebruiken.

De volgens de uitvinding gebruikte oppervlaksactieve
25 stoffen kunnen zijn afgeleid van aminozuren en overeenkomstige acylen, of van de aminogroep gevormde zuren en amiden. Dit zijn zouten van N-acyl- α -aminozuren, d.w.z. van alkyl-1-alkanamido-1-azijnzuur.

Als niet beperkend voorbeeld worden enige zouten opge-
30 somd, die voor het bereiden van de verbeterde brandstof volgens de uitvinding geschikt zijn, en wel in de vorm van een heldere isotrope, newtonse en zeer stabiele mikro-emulsie:

- kalium-N-acetyl- α -aminocaprylaat
- natrium-N-butyryl- α -aminodecanaat
- 35 diethylamine-N-propionyl- α -aminododecanaat
- natrium-N-acetyl- α -aminododecanaat
- ammonium-N-octanoyl- α -aminododecanaat

8201948

kalium-N-acetyl- α -aminotetradecanaat
 pyridine-N-caproyl- α -aminotetradecanaat
 ethyleendiamine-di-(N-propionyl- α -aminohexadecanaat)
 natrium-N-acetyl- α -amino-oleaat
 5 natrium-N-acetyl- α -amino-octadecanaat
 isobutylamine-N-acetyl- α -linolaat
 natrium-N-acetyl- α -aminotetradecanaat
 natrium-N-oleyl- α -amino-octadecanaat
 kalium-N-linoleyl- α -aminohexanaat enz.

10 Het gebruik van dergelijke oppervlaksactieve middelen, die in de FR-octrooiaanvraag 78 32 005 zijn beschreven, heeft verder het voordeel, dat deze geschikt zijn binnen een breed gebied van hydrofiel-lipofiel-evenwichten, in het bijzonder van 3..15, dit in tegenstelling tot de meeste tot nu toe gebruikte oppervlaks-
 15 actieve stoffen, die slechts binnen nauwe grenzen daarvan stabiele mikro-emulsies kunnen verschaffen.

Zoals de meeste bekende brandstoffen met mikro-emulsies bevat de brandstof volgens de uitvinding water in een hoeveelheid van 0,1..25 % van het totaal, en meestal 1..10 %.

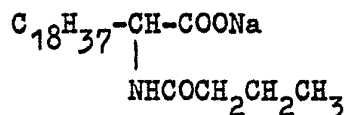
20 Een voor het vormen van een mikro-emulsie noodzakelijk bestanddeel, dat gewoonlijk oppervlakscoactief middel wordt genoemd, kan uit talrijke in deze techniek bekende stoffen worden gekozen. Alkoholen met 1..8 C-atomen zijn bijzonder belangrijk, evenals bepaalde vloeibare aminen. De meest voorkomende vormen van
 25 de nieuwe brandstof bevatten methanol, ethanol, propanol en/of octanol e.d. in een hoeveelheid van 0,1..40 gew.% van het totaal, en meestal 2..10 %. Hetzelfde geldt voor de aminen, die alkoholen kunnen vervangen of samen daarmee kunnen worden gebruikt.

De vereiste hoeveelheid oppervlaksactief middel is in
 30 het algemeen tamelijk gering, en bedraagt ongeveer 0,1..10 %, en meestal 1,5..3,5 % van het totale gewicht van de mikro-emulsie.

De uitvinding zal aan de hand van enige niet-beperkende voorbeelden worden toegelicht.

Voorbeeld 1:

35 Het gebruikte oppervlaksactieve middel natrium-N-butyryl- α -aminostearaat:



dat ook natrium-stearyl-1-butyramide-1-acetaat kan worden genoemd.

1,7 gew.-delen van deze verbinding werden met 8,8 delen absolute ethanol en 1 deel water gemengd. Het mengsel werd toegevoegd aan 88,5 delen gewone autobenzine (aardoliefractie met een kooktemperatuur van 20..200 °C); het geheel werd gedurende 3 min geroerd. Men kon dan de vorming van een homogene, heldere, isotrope vloeistof vaststellen. De aldus verkregen brandstof bleef gedurende maanden stabiel, zowel bij 0 °C als bij 40 °C.

Voorbeelden 2..7:

- 10 Een mengsel van twee zouten van N-acyl- α -aminozuur werd gebruikt als oppervlaksactief middel. De eerste daarvan was het natrium-N-butyryl- α -aminostearaat (in het onderstaande met C₁₈ aangeduid) van voorbeeld 1. Het tweede was natrium-docosyl-1-butyramide-1-acetaat:



ofwel natrium-N-butyryl- α -amino-docosanaat; deze stof zal in het onderstaande met C₂₂ worden aangeduid.

Op de wijze van voorbeeld 1 werd een reeks gemikro-emulgeerde brandstoffen bereid, waarbij de verhoudingen tussen de beide oppervlaksactieve stoffen C₁₈ en C₂₂ werden veranderd, evenals de aard en de hoeveelheden van de alcohol.

In de onderstaande tabel zijn de hoeveelheden van de bestanddelen in gew.-% van de verkregen stabiele mikro-emulsie vermeld.

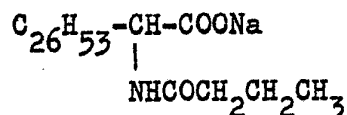
25 Voorb.	Verhouding C ₁₈ -C ₂₂	Oppræct. middel(%)	Alkohol	%	Water	Benzine
2	10/90	2,7	ethyl-2-hexanol + methanol	1,8 5,0	9	81,5
3	20/80	2,25	ethyl-2-hexanol + methanol	2,25 5,0	9	81,5
4	20/80	2,74	ethyl-2-hexanol + methanol	1,82 3	9,24	83,2
5	20/80	2,74	ethyl-2-hexanol + ethanol	1,82 3	9,24	83,2
30 6	20/80	3,20	isobutanol	4,6	9,2	83
7	20/80	3,20	isobutanol + ethanol	4,1 0,5	9,2	83

De verkregen brandstoffen, die alle ongeveer 9 % water be-

vatten, hadden in een gebied van 10..40 °C een uitstekende stabiliteit.

Voorbeeld 8:

Er werd een mengsel gebruikt van natrium-N-butyryl- α -5 aminodocosanaat en natrium-N-butyryl- α -aminohexacosanaat



dat in het onderstaande met C₂₆ zal worden aangeduid.

Op de wijze van de voorafgaande voorbeelden werd een emulsie bereid, die bestond uit:

10	C ₂₂	1,6 gew.%
	C ₂₆	1,6 gew.%
	benzylamine	4,6 gew.%
	water	9,2 gew.%
	benzine	83,0 gew.%

15 De aldus verkregen brandstof, die benzylamine in plaats van alcohol bevatte, bevatte meer dan 9 % water; deze emulsie was stabiel, en gaf goede uitkomsten in de motoren.

Voorbeeld 9:

Emulsies, die gelijk waren aan die van voorbeeld 8, werden 20 den verkregen met een verhouding C₂₂/C₂₆ = 30/70.

Voorbeeld 10:

De water en alcoholen bevattende brandstof volgens voorbeeld 3 werd gebruikt in een motor met een slaginhoud van 1200 ml, die met een gemiddelde snelheid van 3500 omw/min werkte. Vergelijkende 25 kende proeven werden gedaan met alleen benzine zonder water of alcohol.

De brandstof van voorbeeld 3 gaf aanleiding tot een verbruik van 8 l op 100 km tegen 9,3 l voor alleen benzine.

Het CO-gehalte van de uitlaatgassen bedroeg 0,3 % tegen 30 1,2 % bij gebruik van uitsluitend benzine.

Conclusies

1. Verbeterde brandstof, gevormd door een mikro-emulsie van water en een alkohol of een amine in een brandbare koolwaterstof bevattende vloeistof, waarvan het gehalte 80..90 gew.% van de mikro-emulsie is, welke emulsie als oppervlaksactief middel een zout van 5 een N-acyl- α -aminozuur bevat, met het kenmerk, dat de concentratie van dit middel niet groter is dan 3,5 gew.%, betrokken op het geheel.

2. Brandstof volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het oppervlaksactieve middel is:



waarin R en R' rechte of vertakte alkylen of alkenylen zijn, waarbij R 2..28, en R' 1..20 C-atomen bevat, terwijl M een alkali-metaal-, ammonium- of amine-ion is.

3. Brandstof volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat 15 een van de of beide radicalen R en R' een of meer aromatische kernen bevatten.

4. Brandstof volgens conclusie 2 of 3, met het kenmerk, dat R een alkyl of een alkenyl met 8..24, en R' een alkyl met 1..6 C-atomen is.

20 5. Brandstof volgens een van de conclusies 1..4, met het kenmerk, dat deze twee mono-alkoholen bevat, waarvan de ene 1 of 2, en de andere 4..8 C-atomen bevat.

6. Brandstof volgens een van de conclusies 1..4, met het kenmerk, dat het daarin aanwezige amine benzylamine is.

25 7. Brandstof volgens een van de conclusies 1..6, bevattende 1..10 % water en 2..10 % alkohol of amine, met het kenmerk, dat het gehalte aan oppervlaksactief middel 1,5..3,5 gew.% is.

8. Brandstof volgens een van de conclusies 1..7, bevattende ongeveer 9 gew.% water, met het kenmerk, dat het gehalte aan 30 oppervlaksactief middel 1,5..3,5 % is.