

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 7 月 3 日(03.07.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/104262 A1

- (51) 国際特許分類:
C23F 11/12 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/085012
- (22) 国際出願日: 2013 年 12 月 26 日(26.12.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-285358 2012 年 12 月 27 日(27.12.2012) JP
- (71) 出願人: 栗田工業株式会社(KURITA WATER INDUSTRIES LTD.) [JP/JP]; 〒1640001 東京都中野区中野四丁目 1 〇 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 進邦 周子(SHIMPO, Chikako); 〒1640001 東京都中野区中野四丁目 1 〇 番 1 号 栗田工業株式会社内 Tokyo (JP). 志村 幸祐(SHIMURA, Yukimasa); 〒1640001 東京都中野区中野四丁目 1 〇 番 1 号 栗田工業株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 大谷 保, 外(OHTANI, Tamotsu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目 2 5 番 2 号 ブリヂストン虎ノ門ビル 6 階 特許業務法人大谷特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: METHOD FOR PREVENTING CORROSION OF STEAM/CONDENSATE SYSTEM, AND CORROSION INHIBITOR FOR USE IN SAID METHOD

(54) 発明の名称: 蒸気復水系の防食方法、及びその方法に用いる防食剤

(57) Abstract: A method for preventing the corrosion of a steam/condensate system, etc. are provided with which the corrosion of both the steel material and the copper material in the steam/condensate system is highly effectively prevented with a low concentration of a chemical without arousing a clogging trouble in dead-end piping and even when carbon dioxide or oxygen is present in the steam. (1) The method for preventing the corrosion of a steam/condensate system comprises adding an emulsion of one or more vegetable fats or oils to the steam or condensate in a boiler and/or another steam generation plant, the vegetable fats or oils comprising one or more oils selected from safflower oil, olive oil, sunflower oil, rapeseed oil, cottonseed oil, palm oil, palm kernel oil, coconut oil, rice oil, linseed oil, and peanut oil.

(57) 要約: 行き止まり配管の閉塞トラブルが生じることなく、また、蒸気中に二酸化炭素や酸素が存在しても、低濃度の薬剤で蒸気復水系の鋼材及び銅材の両方に対して優れた防食効果を発揮する蒸気復水系の防食方法等を提供する。(1) ボイラ及び／又は他の蒸気発生プラントにおいて、植物系油脂を乳化したエマルジョンを、蒸気若しくは復水に添加する蒸気復水系の防食方法であって、前記植物系油脂が、紅花油、オリーブ油、ひまわり油、菜種油、綿実油、パーム油、パーム核油、やし油、こめ油、アマニ油、及び落花生油から選ばれる 1 種又は 2 種以上を含む蒸気復水系の防食方法等である。



WO 2014/104262 A1

明 細 書

発明の名称：

蒸気復水系の防食方法、及びその方法に用いる防食剤

技術分野

[0001] 本発明は、ボイラ及び／又は他の蒸気発生プラントにおける蒸気復水系の防食方法、及びその方法に用いる防食剤に関する。

背景技術

[0002] 蒸気復水系の防食方法としては、モノエタノールアミン、シクロヘキシルアミン、モルホリン等のいわゆる中和性アミンを蒸気発生プラントの給水や蒸気に添加して、凝縮水のpHを上昇させることにより防食する方法が広く行われてきた。

しかしながら、蒸気発生プラントの補給水として、軟化水を使用する場合は、水中の重炭酸塩や炭酸塩が熱分解することによって発生する二酸化炭素が蒸気とともに蒸気復水系に移行して、生成した凝縮水に溶解して炭酸となりpHを大きく低下させる。このため、前記の中和性アミンを添加して発生する炭酸を中和し、pHを上昇させ腐食を抑制するためには多くの添加量が必要になり、不経済性が問題となる。また、前記の中和性アミンが蒸気や凝縮水に多量に混入すると蒸気使用プロセスや排水への悪影響が問題となる。

[0003] これに対して、少ない添加量で防食する方法として、皮膜性アミンと呼ばれるオクタデシルアミン等の長鎖アルキルアミンを添加して、蒸気復水系配管内の金属表面に撥水性皮膜を形成することで防食する方法が用いられてきた。しかしながら、給水に溶存している酸素が持ち込まれて脱酸素剤等で十分に除去されずに蒸気復水系に該酸素が移行すると、皮膜性アミンだけでは十分な防食効果が得られなくなるという問題点がある。また、皮膜性アミンを添加しすぎて高濃度にすると、スチームトラップやオリフィス等を閉塞させるトラブルが発生するおそれがあるため、該トラブル防止のため、給水ないし蒸気（凝縮水）に対して1mg/L程度までしか添加できないことから

、添加量を上げることで防食効果を高めることができない。

[0004] 一方、特許文献1及び2には、オレイン酸アンモニウム塩やステアリン酸アンモニウム塩等の脂肪酸塩を添加する蒸気ボイラ装置の運転方法が提案されている。

これらの脂肪酸塩は蒸気復水系の鋼材に対してはある程度の防食効果を示すものの、銅材に対してはかえって腐食性が増すという問題点がある。また、これらのアンモニウム塩を添加すると、復水から再び給水に持ち込まれることでアンモニアが蒸気復水系に移行し、これが系内を循環しながら濃縮することで、圧力計や差圧発信機等の行き止まり配管で炭酸アンモニウムとして析出し、閉塞させて機器を誤作動させるというトラブルにいたる懸念がある。さらに、アルカリ金属塩を使用すると、蒸気に添加した場合に、減圧部等でアルカリ金属塩が濃縮・析出してアルカリ腐食を引き起こしたり、水溶液の薬液を調整すると泡立ちが著しくハンドリングが悪い等の問題点がある。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2004-85116号公報

特許文献2：特開2010-159965号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は、このような状況下になされたものであり、行き止まり配管等の閉塞トラブルを生じることなく、また、蒸気中に二酸化炭素や酸素が存在しても、低濃度の薬剤で蒸気復水系の鋼材及び銅材の両方に対して優れた防食効果を発揮する蒸気復水系の防食方法、及び該防食方法に用いる防食剤を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、植物系

油脂を乳化したエマルジョンを蒸気若しくは復水に添加することで蒸気復水系の防食を図ることができることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

すなわち、本発明は、次の〔１〕～〔６〕を提供するものである。

〔１〕 ボイラ及び／又は他の蒸気発生プラントにおいて、植物系油脂を乳化したエマルジョンを、蒸気若しくは復水に添加する蒸気復水系の防食方法であって、前記植物系油脂が、紅花油、オリーブ油、ひまわり油、菜種油、綿実油、パーム油、パーム核油、やし油、こめ油、アマニ油、及び落花生油から選ばれる１種又は２種以上を含むことを特徴とする蒸気復水系の防食方法。

〔２〕 植物系油脂の乳化を、植物由来のエステル系乳化剤を用いて行う、上記〔１〕の蒸気復水系の防食方法。

〔３〕 植物系油脂を乳化してなるエマルジョンを、凝縮水中における植物系油脂類の濃度が０．０５～５０ｍｇ／Ｌの範囲になるように添加する、上記〔１〕又は〔２〕の蒸気復水系の防食方法。

〔４〕 植物系油脂が、（ｉ）紅花油、（ii）オリーブ油、又は（iii）紅花油、オリーブ油、及び菜種油から選ばれる１種と、ひまわり油、綿実油、パーム油、パーム核油、やし油、こめ油、アマニ油、及び落花生油から選ばれる１種以上との組合せを含む混合油である、上記〔１〕～〔３〕のいずれかの蒸気復水系の防食方法。

〔５〕 ボイラ及び／又は他の蒸気発生プラントにおける蒸気復水系の防食剤であって、紅花油、オリーブ油、ひまわり油、菜種油、綿実油、パーム油、パーム核油、やし油、こめ油、アマニ油、及び落花生油から選ばれる１種又は２種以上を含む植物系油脂を乳化してなるエマルジョンであることを特徴とする防食剤。

〔６〕 植物系油脂が、植物由来のエステル系乳化剤で乳化されてなる、上記〔５〕の防食剤。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、（１）ボイラ及び／又は他の蒸気発生プラントにおいて、植物系油脂を乳化したエマルジョンを、蒸気若しくは復水に添加する蒸気復水系の防食方法であって、前記植物系油脂が、紅花油、オリーブ油、ひまわり油、菜種油、綿実油、パーム油、パーム核油、やし油、こめ油、アマニ油、及び落花生油から選ばれる１種又は２種以上を含むことを特徴とする蒸気復水系の防食方法、及び（２）該防食方法に使用される防食剤を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0009] 本発明の蒸気復水系の防食方法（以下、単に「防食方法」ともいう）は、ボイラ及び／又は他の蒸気発生プラント（以下、「ボイラ類」ともいう）において、植物系油脂を乳化したエマルジョンを、蒸気若しくは復水に添加する蒸気復水系の防食方法であって、前記植物系油脂が、紅花油、オリーブ油、ひまわり油、菜種油、綿実油、パーム油、パーム核油、やし油、こめ油、アマニ油、及び落花生油から選ばれる１種又は２種以上であることを特徴とする。

また、本発明の防食剤は、ボイラ及び／又は他の蒸気発生プラントにおける蒸気復水系の防食剤であって、紅花油、オリーブ油、ひまわり油、菜種油、綿実油、パーム油、パーム核油、やし油、こめ油、アマニ油、及び落花生油から選ばれる１種又は２種以上の植物系油脂を乳化してなるエマルジョンであることを特徴とする。

以下、本発明の防食方法、及び防食剤について順次説明する。

[0010] [蒸気復水系の防食方法]

<ボイラ類>

本発明の防食方法においては、ボイラ類として、蒸気ボイラに給水を供給して加熱し、それにより発生する蒸気を負荷装置等において利用すると共に、該蒸気が凝縮して得られる復水を蒸気ボイラに供給する給水に混合して再利用する蒸気ボイラ装置が好適に用いられる。このような蒸気ボイラ装置では、復水を給水の一部として再利用しているため、給水の絶対量を減少させ

ることができ、蒸気ボイラの経済的な運転が可能になる。

[0011] このような蒸気ボイラ類は、発生した蒸気を負荷装置等に供給するための蒸気配管や、復水を回収して給水に混合するための復水配管等に、主として鋼管を使用し熱交換器は銅材も使用しているため、蒸気ボイラ装置の長期運転に伴って、該配管内に腐食が生じる場合がある。このような腐食は、蒸気ボイラ装置の継続的かつ安定な運転を妨げる原因となる。そこで、蒸気ボイラ装置では、腐食を抑制するための薬剤として、中和性アミン、皮膜性アミン、オレイン酸アンモニウム塩やステアリン酸アンモニウム塩等の脂肪酸塩等を添加する方法が知られているが、前記の問題点がある。

これに対し、本発明の防食方法においては、植物系油脂の乳化エマルションを、該ボイラ類における蒸気若しくは復水に添加することにより、該ボイラ類の蒸気系において、極めて効果的に防食することができる。

[0012] <植物系油脂>

本発明の防食方法において用いるエマルションの原料である植物系油脂とは、脂肪酸のトリグリセリド、ジグリセリド、モノグリセリド及びこれらの混合物を意味する。これらの中では、脂肪酸のトリグリセリドを主成分とする油脂が好ましく、ジグリセリド、モノグリセリド及び遊離脂肪酸を含有していてもよい。

[0013] 植物系油脂としては、炭素数8以上の飽和又は不飽和の高級脂肪酸のトリグリセリドを主成分とするものが好ましいことから、紅花油、オリーブ油、ひまわり油、菜種油、綿実油、パーム油、パーム核油、やし油、こめ油、アマニ油、及び落花生油から選ばれる1種又は2種以上が選択される。

これらの中では、(i) 紅花油、(ii) オリーブ油、(iii) 紅花油、オリーブ油、及び菜種油から選ばれる1種と、ひまわり油、綿実油、パーム油、パーム核油、やし油、こめ油、アマニ油、及び落花生油から選ばれる1種以上との組合せを含む混合油、特に、オリーブ油及び菜種油から選ばれる1種と、ひまわり油、パーム油、パーム核油、及びやし油から選ばれる1種以上との組合せを含む混合油が好ましい。

[0014] (iii) 混合油としては、(a) オリーブ油とやし油を含む混合油、(b) 菜種油と、ひまわり油及びやし油を含む混合油、(c) パーム核油と菜種油を含む混合油等が好ましく挙げられる。

(a) オリーブ油とやし油を含む混合油の質量比(オリーブ油/やし油)は、特に限定はないが、好ましくは20/80~95/5、より好ましくは40/60~90/10、更に好ましくは60/40~80/20である。

(b) 菜種油と、ひまわり油及びやし油を含む混合油の質量比〔菜種油/(ひまわり油+やし油)〕は、特に限定はないが、好ましくは20/80~95/5、より好ましくは40/60~90/10、より好ましくは50/50~85/15、更に好ましくは60/40~80/20であり、(ひまわり油/やし油)が、好ましくは30/70~70/30、より好ましくは40/60~60/40である。

(c) パーム核油と菜種油を含む混合油の質量比(パーム核油/菜種油)は、特に限定はないが、好ましくは20/80~95/5、より好ましくは40/60~90/10、より好ましくは50/50~85/15、更に好ましくは60/40~80/20である。

[0015] 上記の植物系油脂の脂肪酸成分は以下の各種の高級脂肪酸(質量%)を含む。なお、以下に示す高級脂肪酸の比率は一般的な植物系油脂の組成に基づいており、品種改良品(ハイオレイックやハイリノール種等)を元にした植物油を使用する場合は、以下の比率の範囲を超えることもあり得るが、それらを使用してもよい。

[0016] ・紅花油の脂肪酸組成：パルミチン酸4~8%、パルミトレイン酸0~1%、ステアリン酸1~4%、オレイン酸8~25%、リノール酸60~80%、リノレン酸0~1%

・オリーブ油〔イタリア産〕の脂肪酸組成：パルミチン酸9.2%、ステアリン酸2.0%、オレイン酸83.1%、リノール酸3.9%

・ひまわり油の脂肪酸組成：〔パルミチン酸、ステアリン酸、アラキン酸〕8.7~14.2%、オレイン酸14.1~43.1%、リノール酸44.

2～75.4%、不ケン化物1.5%以下

・菜種油の脂肪酸成分：パルミチン酸1～3%、ステアリン酸0.2～3%、オレイン酸12～18%、エイコセン酸3～6%、エルカ酸45～55%、リノール酸12～16%、リノレン酸7～9%、不ケン化物0.6～1.2%

・綿実油の脂肪酸組成：ミスチリン酸0～3%、パルミチン酸20～30%、パルミトレイン酸0～2%、ステアリン酸1～5%、オレイン酸15～30%、リノール酸40～52%

[0017] ・パーム油の脂肪酸組成：ミスチリン酸1～3%、パルミチン酸35～48%、ステアリン酸3～7%、オレイン酸37～50%、リノール酸7～11%

・パーム核油の脂肪酸組成：ラウリン酸44～55%、ミスチリン酸10～17%、パルミチン酸6～10%、ステアリン酸1～7%、オレイン酸1～17%、リノール酸0～2%

・やし油の脂肪酸組成：ラウリン酸45～52%、ミスチリン酸15～22%、パルミチン酸4～10%、ステアリン酸1～5%、オレイン酸2～10%、リノール酸1～3%

・こめ油の脂肪酸組成：ミスチリン酸0～1%、パルミチン酸11～21%、パルミトレイン酸0～1%、ステアリン酸1～3%、オレイン酸35～50%、リノール酸25～40%、リノレン酸0～1%

・アマニ油の脂肪酸組成：パルミチン酸4～9%、パルミトレイン酸0～1%、ステアリン酸2～5%、オレイン酸20～35%、リノール酸5～20%、リノレン酸30～58%、アラキジン酸0～1%、エコイセン酸0～1%

・落花生油の脂肪酸組成：ラウリン酸0～2%、パルミチン酸6～13%、ステアリン酸2～7%、オレイン酸35～70%、リノール酸20～40%、リノレン酸0～1%、アラキジン酸1～5%、エコイセン酸0～2%、ベヘン酸1～3%、エルシン酸0～1%、リグノセリン酸1～3%

上記の油脂類は、一種単独で又は二種以上を組み合わせる用いることができる。

[0018] <植物系油脂の乳化エマルション>

植物系油脂を乳化処理してエマルションを調製する方法に特に制限はないが、植物系油脂を乳化できる乳化剤を添加し、水を加えて混練してエマルション化する方法が挙げられる。エマルション中の植物系油脂濃度、乳化剤濃度は特に限定されず、エマルションが安定であればよい。

乳化剤としては、植物由来のエステル系乳化剤、エーテル系乳化剤等が好ましく、植物由来のエステル系乳化剤がより好ましい。この植物由来の乳化剤は、人体に触れた際の安全性の観点からも好ましい。

[0019] (植物由来のエステル系乳化剤)

植物由来のエステル系乳化剤としては、植物系油脂とグリセリンとの加熱反応で得られるグリセリン脂肪酸エステル、ショ糖と脂肪酸メチルエステルをエステル交換反応させて得られるショ糖脂肪酸エステル、各種の脂肪酸とソルビトールを、アルカリを触媒としてエステル化することにより得られるソルビタン脂肪酸エステル、プロピレングリコールと脂肪酸をエステル化させて得られるプロピレングリコール脂肪酸エステル、大豆から得られる大豆リン脂質、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル等が挙げられる。これらの中では、脂肪酸モノグリセライド、脂肪酸ジグリセライドから選ばれる一種又は二種以上のグリセリン脂肪酸エステルがより好ましく、脂肪酸モノグリセライドがより好ましい。また、脂肪酸モノグリセライドのグリセリン単位の平均数は、好ましくは2～14、より好ましくは6～12、更に好ましくは8～12であり、脂肪酸モノグリセライドの脂肪酸の炭素数は、好ましくは2～30であり、モノステアリン酸デカグリセリルが最も好ましい。

これらの植物由来のエステル系乳化剤は、一種単独で又は二種以上を組み合わせる用いることができる。

[0020] (乳化エマルションの調製方法)

植物系油脂を乳化処理してエマルションを調製する方法としては、植物系

油脂を、水性媒体中において、植物由来のエステル系乳化剤の存在下、ホモジナイザーを用いて均質化処理する方法が挙げられる。該ホモジナイザーとしては、例えばコロイドミル、振動攪拌機、二段式高圧ポンプ、ノズルやオリフィスからの高圧噴出、超音波攪拌等が挙げられる。さらに、エマルションにおける油滴の粒径の調節は、均質化処理時の剪断力の制御、乳化剤の量等により影響されるが、これらは簡単な予備実験により、適当な条件を選択することができる。

該油滴径の大きさは、動的光散乱法による測定値で、好ましくは 0.8 nm ～ $50\text{ }\mu\text{ m}$ 程度、より好ましくは 10 nm ～ $10\text{ }\mu\text{ m}$ 、より好ましくは 20 nm ～ $2\text{ }\mu\text{ m}$ 、更に好ましくは 40 nm ～ $1\text{ }\mu\text{ m}$ である。

[0021] (蒸気復水系の防食方法)

本発明の防食方法においては、このようにして得られた植物系油脂の乳化エマルションを、蒸気が凝縮した凝縮水中における植物系油脂の濃度が、好ましくは $0.05\sim 50\text{ mg/L}$ 、より好ましくは $0.1\sim 25\text{ mg/L}$ 、更に好ましくは $0.5\sim 25\text{ mg/L}$ 、より更に好ましくは $1\sim 25\text{ mg/L}$ 、より更に好ましくは $5\sim 25\text{ mg/L}$ 、より更に好ましくは $8\sim 25\text{ mg/L}$ の範囲となるように、ケミカルポンプ等を用いて蒸気中に添加する。添加場所は、蒸気ライン及び復水ラインのいずれでもよいが、蒸気ラインに添加する方が、植物系油脂が蒸気や凝縮水中に均一に分散されるため好ましい。

本発明の防食方法においては、植物系油脂の乳化エマルションをボイラ類の復水ラインや蒸気ラインに添加することにより、該ボイラ類の蒸気系において、圧力計や差圧発信機等の行き止まり配管で閉塞トラブルを生じたり、減圧部でアルカリ腐食を引き起こしたりすることなく、また、蒸気中に二酸化炭素や酸素が存在しても、低濃度の添加で蒸気復水系の配管・熱交換機等の凝縮水が接触する面の腐食を鋼材・銅材ともに良好に防止することができる。

[0022] <任意添加成分>

本発明の防食方法においては、植物系油脂類の乳化エマルジョンを復水ラインや蒸気ラインに添加することにより、本発明の効果を充分に発揮することができるが、本発明の目的が損なわれない範囲で、必要に応じて、各種の添加成分、例えばアルカリ剤、pH調整剤、防食剤、スケール防止剤等を復水やボイラ水に対して有効量添加することができる。

これらの添加成分は一種単独で又は二種以上を組み合わせる用いることができる。

[0023] (アルカリ剤、pH調整剤)

アルカリ剤としては、例えば水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸カリウム及び炭酸ナトリウム等が挙げられる。

pH調整剤としては、リン酸3ナトリウム、リン酸2ナトリウム、リン酸3ナトリウムとリン酸2ナトリウムを所定の比率で混合したもの等が挙げられる。

(脱酸素剤)

脱酸素剤としては、エリソルビン酸(塩)、アスコルビン酸(塩)、亜硫酸(塩)、タンニン、タンニン酸(塩)等が挙げられる。

(防食剤)

防食剤としては、例えば中和性アミン、皮膜性アミン、各種の酸及び／又はその塩、カルボキシル基を有する水溶性ポリマー及び／又はコポリマー、スケール防止剤、スケール除去剤等を用いることができる。

[0024] (i) 中和性アミン

中和性アミンとしては、例えばモノエタノールアミン(MEA)、シクロヘキシルアミン(CHA)、モルホリン(MOR)、ジエチルエタノールアミン(DEEA)、モノイソプロパノールアミン(MIPA)、3-メトキシプロピルアミン(MOPA)、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール(AMP)等が挙げられる。

(ii) 皮膜性アミン

皮膜性アミンとしては、例えばオクタデシルアミン等の長鎖アルキルアミ

ン等が挙げられる。

(iii) 各種の酸及び／又はその塩

各種の酸及び／又はその塩としては、例えばクエン酸及び／又はその塩、コハク酸カリウム塩等が挙げられる。

クエン酸塩は、クエン酸のカルボキシル基の水素原子を、例えば、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属で置換して得られる塩である。クエン酸塩の具体例としては、クエン酸ナトリウム、クエン酸水素ナトリウム、クエン酸カリウム、クエン酸水素カリウム等の塩及びそれらの水和物等が挙げられる。

[0025] (iv) 水溶性ポリマー

水溶性ポリマーとしては、カルボキシル基を有する水溶性ホモポリマー及び／又はコポリマーが用いられる。その具体例としては、アクリル酸、マレイン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、3-アリロキシ-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸及びそれらの塩等から選ばれるモノマーを用いて得られたホモポリマー、コポリマー及びイソブチレンとのコポリマーの中から選ばれるポリマー等が挙げられる。

(v) スケール防止剤、スケール除去剤

スケール防止剤、スケール除去剤の具体例としては、各種リン酸塩や、ポリアクリル酸、ポリマレイン酸、及びそれらのナトリウム塩等の水溶性高分子化合物、ホスホン酸塩、キレート剤等が挙げられる。

[0026] [防食剤]

本発明の防食剤は、ボイラ及び／又は他の蒸発発生プラントにおける蒸気復水系の防食剤であって、紅花油、オリーブ油、ひまわり油、菜種油、綿実油、パーム油、パーム核油、やし油、こめ油、アマニ油、及び落花生油から選ばれる1種又は2種以上を含む植物系油脂を乳化してなるエマルションである。

また、植物由来のエステル系乳化剤を用いて、該植物系油脂を乳化処理し、エマルションを調製することが好ましい。

本発明の防食剤は、前記植物系油脂の乳化エマルションと共に、必要に応じて、前記の各種の任意添加成分を適宜量含有することができる。

実施例

[0027] 次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

[0028] <実験条件>

栃木県下都賀郡野木町水の軟化水を補給水として換算蒸発量 600 L/h の小型貫流ボイラを圧力 0.6 MPa、給水量 440 L/h、ブロー量 40 L/h で運転した。発生した蒸気は鋼材製熱交換器にて冷却し、生成した 70℃ の凝縮水のうちの半分の 200 L/h を復水として給水タンクに回収し、給水として再利用した。

運転中の給水温度は約 45℃、給水中の溶存酸素濃度は約 6.0 mg/L で推移した。また、前記野木町水の酸性炭酸ナトリウムは 52 mg/L であった。給水にはボイラ缶内の処理剤として、コハク酸カリウム塩（防食剤）を 20 mg/L、ポリアクリル酸ナトリウム（スケール防止剤）を 3 mg/L、水酸化カリウム（アルカリ剤）を 5 mg/L 添加した。

[0029] 調製例 1（紅花油乳化エマルションの調製）

水性媒体 100 質量部中において、ポリグリセリン脂肪酸エステル（植物由来のエステル系乳化剤）〔日光ケミカルズ株式会社製、商品名：NIKKOL Decaglyn 1-SV〕5 質量部の存在下、ホモジナイザー〔IKA 社製、機種名：ULTRA-TURRAX T50 basic〕を用いて紅花油 30 質量部を乳化処理することにより、油滴の平均径 100 nm 程度の紅花油乳化エマルションを調製した。

[0030] 調製例 2（オリーブ油乳化エマルションの調製）

調製例 1 において、紅花油の代わりにオリーブ油を用いた以外は、調製例 1 と同様にした、油滴の平均 100 nm 程度のオリーブ油乳化エマルションを調製した。

[0031] 調製例 3（オリーブ油／やし油混合乳化エマルションの調製）

調製例 1 において、紅花油の代わりに、（オリーブ油／やし油）の質量比 70 : 30 の混合油を用いた以外は、調製例 1 と同様にして、油滴の平均径 200 nm 程度のオリーブ油／やし油混合乳化エマルションを調製した。

[0032] 調製例 4（菜種油／ひまわり油／やし油混合乳化エマルションの調製）

調製例 1 において、紅花油の代わりに、（菜種油／ひまわり油／やし油）の質量比 60 : 20 : 20 の混合油を用いた以外は、調製例 1 と同様にして、油滴の平均径 200 nm 程度の菜種油／ひまわり油／やし油混合乳化エマルションを調製した。

[0033] 調製例 5（パーム核油/菜種油混合乳化エマルションの調製）

調製例 1 において、紅花油の代わりに、（パーム核油/菜種油）の質量比 60 : 40 の混合油を用いた以外は、調製例 1 と同様にして、油滴の平均径 200 nm 程度のパーム核油/菜種油混合乳化エマルションを調製した。

[0034] 比較例 1

上記実験条件にてボイラを運転しながら、蒸気凝縮水より 200 mL／分を連続的に採取し、鋼材及び銅材製のテストピース（50×15×1 mm、#400 番研磨処理し、脱脂・秤量したもの）を設置したカラムに通水し、72 時間経過後にテストピースを取り外して、脱錆・秤量し、腐食減量より腐食速度を求めた。結果を第 1 表に示す。

比較例 2

試験期間中、蒸気復水系防食剤として、中和性アミンのモルホリンを、蒸気に対し、凝縮水換算で 50 mg／L 添加した以外は、比較例 1 と同様にして試験を実施し、鋼材及び銅材の腐食速度を求めた。結果を第 1 表に示す。

比較例 3

比較例 2 において、モルホリンを蒸気に対し、凝縮水換算で 25 mg／L 添加した以外は、比較例 2 と同様にして試験を実施し、鋼材及び銅材の腐食速度を求めた。結果を第 1 表に示す。

[0035] 比較例 4

試験期間中、蒸気復水系防食剤として、皮膜性アミンのオクタデシルアミ

ンを、蒸気に対し、凝縮水換算で 1 mg/L 添加した以外は、比較例 1 と同様にして試験を実施し、鋼材及び銅材の腐食速度を求めた。結果を第 1 表に示す。

比較例 5

比較例 4 において、オクタデシルアミンを蒸気に対し、凝縮水換算で 0.5 mg/L 添加した以外は、比較例 4 と同様にして試験を実施し、鋼材及び銅材の腐食速度を求めた。結果を第 1 表に示す。

比較例 6

試験期間中、蒸気復水系防食剤として、脂肪酸塩であるオレイン酸ナトリウムを、蒸気に対し、凝縮水換算で 10 mg/L 添加した以外は、比較例 1 と同様にして試験を実施し、鋼材及び銅材の腐食速度を求めた。結果を第 1 表に示す。

[0036] 実施例 1

試験期間中、調製例 1 で得た紅花油乳化エマルジョンを、蒸気に対し、凝縮水換算で紅花油として 10 mg/L 添加した以外は、比較例 1 と同様にして試験を実施し、鋼材及び銅材の腐食速度を求めた。結果を第 1 表に示す。

実施例 2

実施例 1 において、紅花油乳化エマルジョンを紅花油として 1 mg/L 添加した以外は、実施例 1 と同様にして試験を実施し、鋼材及び銅材の腐食速度を求めた。結果を第 1 表に示す。

[0037] 実施例 3

試験期間中、調製例 2 で得たオリーブ油乳化エマルジョンを、蒸気に対し、凝縮水換算でオリーブ油として 10 mg/L 添加した以外は、比較例 1 と同様にして試験を実施し、鋼材及び銅材の腐食速度を求めた。結果を第 1 表に示す。

実施例 4

実施例 3 において、オリーブ油乳化エマルジョンをオリーブ油として 1 mg/L 添加した以外は、実施例 3 と同様にして試験を実施し、鋼材及び銅材

の腐食速度を求めた。結果を第 1 表に示す。

[0038] 実施例 5

試験期間中、調製例 3 で得たオリーブ油／やし油混合乳化エマルションを、蒸気に対し、凝縮水換算でオリーブ油／やし油混合油として合計 10 mg / L になるように添加した以外は、比較例 1 と同様にして試験を実施し、鋼材及び銅材の腐食速度を求めた。結果を第 1 表に示す。

実施例 6

実施例 5 において、オリーブ油／やし油混合乳化エマルションを、蒸気に対し、凝縮水換算でオリーブ油／やし油混合油として合計 1 mg / L になるように添加した以外は、実施例 5 と同様にして試験を実施し、鋼材及び銅材の腐食速度を求めた。結果を第 1 表に示す。

[0039] 実施例 7

試験期間中、調製例 4 で得た菜種油／ひまわり油／やし油混合乳化エマルションを、蒸気に対し、凝縮水換算で菜種油／ひまわり油／やし油混合油として合計 25 mg / L になるように添加した以外は、比較例 1 と同様にして試験を実施し、鋼材及び銅材の腐食速度を求めた。結果を第 1 表に示す。

実施例 8

実施例 7 において、菜種油／ひまわり油／やし油混合乳化エマルションを、蒸気に対し、凝縮水換算で菜種油／ひまわり油／やし油混合油として合計 10 mg / L になるように添加した以外は、実施例 7 と同様にして試験を実施し、鋼材及び銅材の腐食速度を求めた。結果を第 1 表に示す。

実施例 9

実施例 7 において、菜種油／ひまわり油／やし油混合乳化エマルションを、蒸気に対し、凝縮水換算で菜種油／ひまわり油／やし油混合油として合計 1 mg / L になるように添加した以外は、実施例 7 と同様にして試験を実施し、鋼材及び銅材の腐食速度を求めた。結果を第 1 表に示す。

[0040] 実施例 10

試験期間中、調製例 5 で得たパーム核油／菜種油混合乳化エマルションを

、蒸気に対し、凝縮水換算でパーム核油／菜種油混合油として合計 10 mg／L になるように添加した以外は、比較例 1 と同様にして試験を実施し、鋼材及び銅材の腐食速度を求めた。結果を第 1 表に示す。

実施例 1 1

試験期間中、調製例 5 で得たパーム核油／菜種油混合乳化エマルションを、蒸気に対し、凝縮水換算でパーム核油／菜種油混合油として合計 1 mg／L になるように添加した以外は、比較例 1 と同様にして試験を実施し、鋼材及び銅材の腐食速度を求めた。結果を第 1 表に示す。

[0041] [表1]

第1表

	蒸気復水系防食剤	添加濃度 (mg/L・復水)	鋼材の 腐食速度 (mdd) *1	銅材の 腐食速度 (mdd) *1
比較例1	—	—	142	18
比較例2	モルホリン	50	45	5.2
比較例3	モルホリン	25	73	7.9
比較例4	オクタデシルアミン	1	68	5.1
比較例5	オクタデシルアミン	0.5	87	4.3
比較例6	オレイン酸ナトリウム	10	15	24
実施例1	紅花油	10	8.3	3.1
実施例2	紅花油	1	14	3.8
実施例3	オリーブ油	10	4.9	1
実施例4	オリーブ油	1	11.1	2
実施例5	オリーブ油/やし油混合油	合計 10	13.1	3.5
実施例6	オリーブ油/やし油混合油	合計 1	14	3.8
実施例7	菜種油/ひまわり油/やし油混合油	合計 25	2.1	0.4
実施例8	菜種油/ひまわり油/やし油混合油	合計 10	3.5	0.8
実施例9	菜種油/ひまわり油/やし油混合油	合計 1	9.4	2.6
実施例10	パーム核油/菜種油混合油	合計 10	9.8	3.3
実施例11	パーム核油/菜種油混合油	合計 1	14.3	4.1

*1: 腐食速度の単位mdd: 1日100cm²あたりの腐食量(mg)を示す。

[0042] 第 1 表から明らかなように、防食剤として、紅花油、オリーブ油、ひまわり油、菜種油、綿実油、パーム油、パーム核油、やし油、こめ油、アマニ油、及び落花生油から選ばれる 1 種又は 2 種以上を含む植物系油脂の乳化エマ

ルション、特に (i) 紅花油、(ii) オリーブ油、又は (iii) 紅花油、オリーブ油、及び菜種油から選ばれる 1 種と、ひまわり油、綿実油、パーム油、パーム核油、やし油、こめ油、アマニ油、及び落花生油から選ばれる 1 種以上との組合せを含む混合油、特に、オリーブ油及び菜種油から選ばれる 1 種と、ひまわり油、パーム油、パーム核油、及びやし油から選ばれる 1 種以上との組合せを含む混合油の乳化エマルションを用いると、低濃度で蒸気復水系の鋼材及び銅材の両方に対して優れた防食効果を発揮することができる。

請求の範囲

- [請求項1] ボイラ及び／又は他の蒸気発生プラントにおいて、植物系油脂を乳化したエマルジョンを、蒸気若しくは復水に添加する蒸気復水系の防食方法であって、前記植物系油脂が、紅花油、オリーブ油、ひまわり油、菜種油、綿実油、パーム油、パーム核油、やし油、こめ油、アマニ油、及び落花生油から選ばれる1種又は2種以上を含むことを特徴とする蒸気復水系の防食方法。
- [請求項2] 植物系油脂の乳化を、植物由来のエステル系乳化剤を用いて行う、請求項1に記載の蒸気復水系の防食方法。
- [請求項3] 植物系油脂を乳化したエマルジョンを、凝縮水中における植物系油脂類の濃度が0.05～50mg/Lの範囲になるように添加する、請求項1又は2に記載の蒸気復水系の防食方法。
- [請求項4] 植物系油脂が、(i) 紅花油、(ii) オリーブ油、又は(iii) 紅花油、オリーブ油、及び菜種油から選ばれる1種と、ひまわり油、綿実油、パーム油、パーム核油、やし油、こめ油、アマニ油、及び落花生油から選ばれる1種以上との組合せを含む混合油である、請求項1～3のいずれかに記載の蒸気復水系の防食方法。
- [請求項5] ボイラ及び／又は他の蒸気発生プラントにおける蒸気復水系の防食剤であって、紅花油、オリーブ油、ひまわり油、菜種油、綿実油、パーム油、パーム核油、やし油、こめ油、アマニ油、及び落花生油から選ばれる1種又は2種以上を含む植物系油脂を乳化してなるエマルジョンであることを特徴とする防食剤。
- [請求項6] 植物系油脂が、植物由来のエステル系乳化剤で乳化されてなる、請求項5に記載の防食剤。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/085012

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23F11/12(2006.01) i

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)

C23F11/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
$\frac{X}{Y}$	JP 5-93286 A (Aguas Corp.), 16 April 1993 (16.04.1993), claims 1, 2; paragraphs [0001], [0004] to [0012]; fig. 1 (Family: none)	$\frac{1, 5}{1-6}$
Y	WO 2012/099037 A1 (Tsuno Food Industrial Co., Ltd.), 26 July 2012 (26.07.2012), paragraphs [0002], [0003] (Family: none)	1-6
Y	JP 60-39178 A (Sanshin Chemical Industry Co., Ltd.), 28 February 1985 (28.02.1985), claim 1; column 4, line 6 to column 5, line 8 (Family: none)	1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family 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 application or patent 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 theory 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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
30 January, 2014 (30.01.14)

Date of mailing of the international search report
10 February, 2014 (10.02.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/085012

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2007-500789 A (General Electric Co.), 18 January 2007 (18.01.2007), claim 1; paragraphs [0001], [0015] to [0033] & US 2005/0025661 A1 & EP 1651797 A & WO 2005/017231 A1 & CA 2533346 A & KR 10-2006-0041246 A & CN 1823182 A & BRA PI0412597 & NZ 545439 A & AU 2004265601 A & MX PA06001091 A	2-4, 6
P, X	JP 2013-19042 A (Kurita Water Industries Ltd.), 31 January 2013 (31.01.2013), entire text (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C23F11/12(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C23F11/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
<u>X</u> Y	JP 5-93286 A（アクアス株式会社）1993.04.16, 請求項1, 2, 【0001】, 【0004】 - 【0012】, 図1（ファミリーなし）	<u>1, 5</u> 1 - 6
Y	W0 2012/099037 A1（築野食品工業株式会社）2012.07.26, 【0002】, 【0003】（ファミリーなし）	1 - 6
Y	JP 60-39178 A（三新化学工業株式会社）1985.02.28, 特許請求の範囲1, 第4欄第6行 - 第5欄第8行（ファミリーなし）	1 - 6

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

3 0 . 0 1 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

1 0 . 0 2 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

伊藤 寿美

4 E

4 1 4 3

電話番号 03-3581-1101 内線 3425

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2007-500789 A (ゼネラル・エレクトリック・カンパニイ) 2007.01.18, 請求項1, 【0001】, 【0015】－【0033】 & US 2005/0025661 A1 & EP 1651797 A & WO 2005/017231 A1 & CA 2533346 A & KR 10-2006-0041246 A & CN 1823182 A & BRA PI0412597 & NZ 545439 A & AU 2004265601 A & MX PA06001091 A	2－4, 6
P, X	JP 2013-19042 A (栗田工業株式会社) 2013.01.31, 全文 (ファミリーなし)	1－6