

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(11) 044631

(13) B1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2023.09.18

(21) Номер заявки
202192393

(22) Дата подачи заявки
2020.03.05

(51) Int. Cl. *C10L 1/32* (2006.01)
C10L 10/02 (2006.01)
B01F 17/00 (2006.01)

(54) ЭМУЛЬГАТОР И ЭМУЛЬСИИ

(31) 1903169.9

(32) 2019.03.08

(33) GB

(43) 2021.12.21

(86) PCT/EP2020/055901

(87) WO 2020/182624 2020.09.17

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
САЛНОКС ГРУП ПиЭлСи (GB)

(72) Изобретатель:
Редман Джеймс (GB)

(74) Представитель:
Нилова М.И. (RU)

(56) WO-A1-0162877
WO-A1-02090469
WO-A1-03075954
WO-A1-0110982

(57) Обеспечен эмульгатор, содержащий по меньшей мере один C₈-C₁₈-диэтаноламид жирной кислоты, по меньшей мере одну C₁₂-C₂₄-жирную кислоту, по меньшей мере один C₆-C₁₈-этоксилат спирта и, необязательно, по меньшей мере один сложный эфир сорбитана и/или по меньшей мере один моноалкиловый эфир алкиленгликоля. Дополнительно обеспечены эмульсии, содержащие топливо, воду и эмульгатор, и способы получения эмульсий.

044631
B1

044631
B1

044631
B1

Данное изобретение относится к композициям, подходящим для использования в качестве эмульгаторов или поглотителей, и к дизельным составам или эмульсиям, содержащим указанные композиции.

Дизельные двигатели представляют собой очень эффективные двигатели. Однако использование дизельного топлива сопряжено с рядом трудностей. В частности, дизельные двигатели производят значительное количество регулируемых загрязнителей, включая твердые частицы, NO_x, SO_x и CO.

Известно, что водозэмульгированное дизельное топливо может улучшить физические или химические свойства дизельного топлива и снизить определенные выбросы загрязняющих веществ. В работе Lif и Holmberg "Water-in-diesel emulsions and related systems", *Advances in Colloid and Interface Science*, 123-126 (2006), p. 231-239 предоставлены сведения об использовании водозэмульгированного дизельного топлива и других связанных с ним топлив.

Однако для получения преимуществ от водозэмульгированного дизельного топлива важно, чтобы получаемая эмульсия была устойчивой. Дизельные двигатели используют в самых разных условиях. Следовательно, эмульсия должна быть устойчивой в чрезвычайно широком диапазоне температур (например, от -20 до 70°C). В работе Al-Sabagh et al., "Formation of water-in-diesel oil nano-emulsions using high energy method and studying some of their surface active properties", *Egyptian Journal of Petroleum* (2011), 20, p. 17-23, обсуждается использование ультразвука для получения устойчивых эмульсий с использованием Span 80, Emarol 85 и их смесей в качестве эмульгаторов. В WO 2013/098630 раскрыты эмульсии дизельного топлива и воды и обсуждается важность устойчивости в течение по меньшей мере 3 месяцев в нормальных условиях хранения и при температурах от -20 до 50°C. Тем не менее, нет никаких вещественных доказательств повышения устойчивости. В WO 03/075954 раскрыта эмульгирующая композиция, содержащая этоксилированный алкилфенол, амин жирной кислоты, олеиновую кислоту и нефть.

Обычно в водо-дизельную эмульсию включают эмульгатор. Тем не менее, типичные эмульсии все же не обладают достаточной устойчивостью.

Было бы необходимо ввести композицию, которая могла бы обеспечить устойчивые микро- или наноэмульсии.

Дизельные топлива обычно содержат большое количество серы, что приводит к образованию SO_x. Предпринимаются шаги для уменьшения количества серы, присутствующей в дизельном топливе. Однако уменьшение количества серы также снижает смазывающую способность дизельного топлива, что создает проблемы в двигателе, как описано в Uchoa et al., "Evaluation of Lubricating Properties of Diesel Based Fuels Micro Emulsified With Glycerin", *Materials Research*, 2017, 20(Suppl. 2), p. 701-708. Обычно это решается добавлением биологических ингредиентов в дизельное топливо. Тем не менее, включение этих биологических ингредиентов может вызвать проблемы с образованием устойчивых наноэмульсий.

Следовательно, было бы необходимо обеспечить композицию дизельного топлива, которая обладала бы хорошей смазывающей способностью и в то же время обеспечивала бы устойчивые наноэмульсии.

Композиции, которые способны образовывать устойчивые наноэмульсии в стандартном дизельном топливе, обычно не способны образовывать устойчивые наноэмульсии в дизельном топливе со сверхнизким содержанием серы с биологическими компонентами, и наоборот.

Было бы необходимо обеспечить композицию, которая может быть добавлена к любому типу дизельного топлива или к тяжелому нефтяному топливу и обеспечивает различные преимущества, включая снижение выбросов без необходимости добавления дополнительного количества воды.

Кроме того, преимущество состояло бы в обеспечении композиции, которую можно было бы легко приспособить для получения устойчивых наноэмульсий в дизельном топливе, содержащих разные количества серы и разные количества биологических компонентов.

Преимущество состояло бы в обеспечении композиций, которые можно было бы приспособить для улучшения различных свойств эмульсий, включая смазывающую способность, размер капель, коррозионную стойкость и удельные выбросы газов и твердых частиц.

Дополнительное преимущество состояло бы в обеспечении композиции, которая способна производить устойчивую наноэмульсию при низких уровнях потребляемой мощности и/или очень быстро.

Для целей настоящего изобретения ссылка на дизель или дизельное топливо предназначена для обозначения нефтяного дизельного топлива, дизельного топлива с низким содержанием серы, биодизеля и их комбинаций.

Для целей настоящего изобретения ссылка на нефтяное дизельное топливо относится к дизельному топливу, полученному при перегонке сырой нефти.

Для целей настоящего изобретения ссылка на тяжелое нефтяное топливо относится к нефти, полученной во время перегонки сырой нефти и имеющей плотность более 900 кг/м³ при 15°C.

Для целей настоящего изобретения ссылка на дизельное топливо с низким содержанием серы относится к дизельному топливу, имеющему менее 500 ч./млн, предпочтительно менее 50 ч./млн и наиболее предпочтительно менее 10 ч./млн серы. Дизельное топливо с низким содержанием серы может быть получено путем удаления серы из нефтяного дизельного топлива, путем образования синтетического дизельного топлива или путем образования биодизеля.

Для целей настоящего изобретения ссылка на биодизель относится к сложному метиловому эфиру

жирной кислоты, полученному путем переэтерификации растительных масел или животных жиров спиртом, обычно метанолом или этанолом.

Для целей настоящего изобретения ссылка на биологические компоненты относится к биодизелю и натуральным маслам, таким как пальмовое масло, рапсовое масло и кокосовое масло.

В первом аспекте настоящего изобретения обеспечен эмульгатор, который способен образовывать устойчивую эмульсию с дизельным топливом или тяжелым нефтяным топливом.

Эмульгатор содержит:

- a) по меньшей мере один C_8 - C_{18} -диэтаноламид жирной кислоты;
- b) по меньшей мере одну C_{12} - C_{24} -жирную кислоту;
- c) по меньшей мере один C_6 - C_{18} -этоксилат спирта.

Предпочтительно эмульгатор не содержит или не включает нефть. Предпочтительно эмульгатор состоит по существу из компонентов (a), (b) и (c).

Эмульгатор подходит для использования для образования эмульсии с дизельным топливом, дизельным топливом с низким содержанием серы, биодизелем или тяжелым нефтяным топливом. Эмульсия может содержать до 30 мас.% воды. Эмульсия содержит по меньшей мере 0,5 мас.% эмульгатора. Более высокие уровни эмульгатора, которые можно использовать, составляют до 15 мас.%. Однако увеличение количества эмульгатора увеличивает стоимость без заметного повышения устойчивости. Следовательно, предпочтительный верхний предел количества эмульгатора составляет 3 мас.%. Предпочтительно, чтобы эмульсия содержала только топливо, воду и эмульгатор.

Предпочтительно, чтобы диэтаноламид жирной кислоты образовывался из смеси жирных кислот, содержащих от 8 до 18 атомов углерода. Особенно предпочтительно, чтобы диэтаноламид жирной кислоты происходил из природного источника. Подходящие природные источники включают в себя кокосовое масло и пальмовое масло. Например, кокосовое масло представляет собой смесь кислот, включая каприловую, каприновую, лауриновую, миристиновую, пальмитиновую, стеариновую, олеиновую и линолевую кислоты.

Одним из признаков компонентов, используемых в эмульгаторах, является гидрофильно-липофильный баланс (HLB). Значения HLB можно рассчитать или определить экспериментальным путем. Стандартные способы расчета включают в себя способы Гриффина (Journal of the Society of Cosmetic Chemists 5 (1654):259) или Дэвиса (Gas/Liquid and Liquid/Liquid interface: Proceedings of the International Congress of the Surface Activity (1657)). Однако предпочтительно, чтобы значения HLB были получены экспериментальным путем. Обычно поставщики материалов обеспечивают для своих продуктов значения HLB, полученные экспериментальным путем. Специалисту в данной области техники известны подходящие способы определения значения HLB, такие как использование сопоставительных испытаний путем образования ряда эмульсий с эмульгатором и нефтью с известным значением HLB. В общем, HLB в диапазоне от 3,5 до 6 обычно используют для эмульсий типа вода в нефти. HLB в диапазоне от 8 до 18 используют для эмульсий типа нефть в воде.

Диэтаноламид кокосового масла обычно имеет HLB в диапазоне 13-14. Хотя необязательно, чтобы диэтаноламид имел HLB в приведенном диапазоне, предпочтительно, чтобы диэтаноламид имел HLB в диапазоне 11-16 и предпочтительно 13-14.

Диэтаноламиды жирных кислот на основе жирных кислот с менее чем 8 атомами углерода или более чем 18 атомами углерода могут необязательно присутствовать в смеси, хотя предпочтительно, чтобы они не присутствовали.

Предпочтительно, чтобы диэтаноламид жирной кислоты присутствовал в количестве от 40 до 90 мас.% эмульгатора. Более предпочтительно, чтобы он присутствовал в количестве от 50 до 90 мас.% и более предпочтительно от 60 до 85 мас.%.

По меньшей мере одна C_{12} - C_{24} -жирная кислота предпочтительно является насыщенной или мононенасыщенной, причем еще более предпочтительны мононенасыщенные жирные кислоты. Жирная кислота предпочтительно представляет собой мононенасыщенную C_{14-20} -жирную кислоту. Особенно подходящей жирной кислотой является олеиновая кислота.

HLB олеиновой кислоты составляет приблизительно 1. Низкий HLB означает, что он очень липофильный, и поэтому материал с такой липофильностью обычно не используют в качестве эмульгатора. Предпочтительно, чтобы жирная кислота имела низкий HLB, предпочтительно ниже 3,5 и более предпочтительно ниже 2.

Жирные кислоты предпочтительно присутствуют в количестве от 1 до 15 мас.%, более предпочтительно от 2 до 10 мас.% и наиболее предпочтительно от 4 до 7 мас.% эмульгатора.

C_6 - C_{18} -Этоксилат спирта предпочтительно получают по меньшей мере из одного спирта и более предпочтительно по меньшей мере из одного моноола. Этоксилаты предпочтительно имеют от 2 до 8 этоксильных групп. Предпочтительные этоксилаты включают в себя нонилфенолэтоксилат и C_9 - C_{12} -этоксилаты. Подходящие этоксилаты являются коммерчески доступными. Подходящие этоксилаты включают в себя Berol 260 и Ethylan 1005, которые представляют собой этоксилированные спирты узкого диапазона, коммерчески доступные от AkzoNobel.

Нонилфенолэтоксилаты имеют диапазон значений HLB в зависимости от количества присутствующего

щих этиленоксидных групп. Предпочтительный нонилфенолэтоксилат имеет от 4 до 8 этиленоксидных групп, которые имеют HLB приблизительно от 9 до 12. Особенно предпочтительный нонилфенолэтоксилат имеет 6 этиленоксидных групп и HLB приблизительно 11.

Berol 260 имеет значение HLB 10,5 и представляет собой C₉₋₁₁-спирт узкого диапазона с 4 этиленоксидными группами. Ethylan 1005 имеет значение HLB 11,6 и представляет собой C₁₀-спирт узкого диапазона с 3,5 этиленоксидными группами.

Предпочтительно, чтобы этоксилат спирта имел значение HLB в диапазоне от 9 до 12 и предпочтительно от 10 до 12.

Этоксилат спирта предпочтительно присутствует в количестве от 5 до 30 мас.% эмульгатора. Кроме того, предпочтительно, чтобы этоксилат спирта присутствовал в количестве от 5 до 20 мас.% и более предпочтительно от 8 до 12 мас.%.

Эмульгатор может необязательно содержать сложный эфир сорбитана, как определено ниже. Сложный эфир сорбитана, если он присутствует, используют в количестве от 10 до 40 мас.% эмульгатора, предпочтительно от 20 до 30 мас.%.

Во втором аспекте настоящего изобретения обеспечен эмульгатор, который подходит для образования устойчивой наноэмульсии дизельного топлива и воды, при этом дизельное топливо не содержит каких-либо биологических компонентов.

Эмульгатор содержит:

- a) 60-90 мас.% по меньшей мере одного C₈-C₁₈-диэтаноламида жирной кислоты;
- b) 2-10 мас.% по меньшей мере одной C₁₂-C₂₄-жирной кислоты;
- c) 5-20 мас.% по меньшей мере одного C₆-C₁₈-этоксилата спирта.

Предпочтительными компонентами от a до c являются определенные выше.

Предпочтительно эмульгатор не содержит нефть. Предпочтительно эмульгатор состоит по существу из компонентов (a), (b) и (c).

Наноэмульсия содержит топливо, содержащее по меньшей мере один из следующих видов топлива: нефтяное дизельное топливо, дизельное топливо с низким содержанием серы и тяжелое нефтяное топливо, при этом топливо не содержит каких-либо биологических компонентов, при этом топливо не содержит каких-либо биологических компонентов, до 20 мас.% воды и эмульгатора, при этом объемное соотношение эмульгатор:вода составляет от 1,5:1 до 1:2,9 и предпочтительно от 1,2:1 до 1:2. Предпочтительно, чтобы вода присутствовала в количестве по меньшей мере 0,25 мас.% и более предпочтительно по меньшей мере 0,5 мас.%. Предпочтительно, чтобы наноэмульсия содержала только топливо, воду и эмульгатор. Хотя могут присутствовать и другие компоненты, предпочтительно, чтобы они присутствовали только в следовых количествах менее 0,1 мас.%.

В предпочтительном варианте реализации эмульгатор по второму аспекту содержит 80-90 мас.% компонента (a), 4-8 мас.% компонента (b) и 5-15 мас.% компонента (c).

В третьем аспекте настоящего изобретения обеспечен эмульгатор, который подходит для образования устойчивой наноэмульсии дизельного топлива и воды, при этом дизельное топливо содержит биологические компоненты.

Эмульгатор содержит:

- a) 50-75 мас.% по меньшей мере одного C₈-C₁₈-диэтаноламида жирной кислоты;
- b) 2-10 мас.% по меньшей мере одной C₁₂-C₂₄-жирной кислоты;
- c) 5-20 мас.% по меньшей мере одного C₆-C₁₈ этоксилата спирта;
- d) 10-40 мас.% по меньшей мере одного сложного эфира сорбитана.

Предпочтительно эмульгатор не включает или не содержит нефть. Предпочтительно эмульгатор состоит по существу из компонентов (a), (b), (c) и (d).

Наноэмульсия содержит топливо, содержащее по меньшей мере один из следующих видов топлива: дизельное топливо, дизельное топливо с низким содержанием серы, биодизель и тяжелое нефтяное топливо, при этом топливо содержит биологические компоненты, до 20 мас.% воды и эмульгатор согласно третьему аспекту. Объемное соотношение эмульгатор:вода составляет от 1,5:1 до 1:2,9 и предпочтительно от 1,2:1 до 1:2. Предпочтительно, чтобы наноэмульсия содержала только топливо, воду и эмульгатор. Хотя могут присутствовать и другие компоненты, предпочтительно, чтобы они присутствовали только в следовых количествах менее 0,1 мас.%.

Предпочтительными компонентами от (a) до (c) являются определенные выше.

Сложный эфир сорбитана представляет собой продукт реакции сорбитана и одной или более карбоновых кислот. Предпочтительно карбоновые кислоты имеют от 8 до 22 атомов углерода. Предпочтительно карбоновые кислоты имеют от 8 до 22 атомов углерода, что соответствует длине углеродных цепей, обнаруживаемых в природных жирных кислотах в триглицеридах. Особенно предпочтительны карбоновые кислоты, имеющие от 16 до 22 атомов углерода и даже более предпочтительно имеющие 18 атомов углерода. Жирные кислоты могут быть как линейными, так и разветвленными.

Подходящими являются как насыщенные, так и ненасыщенные жирные кислоты. Тем не менее, предпочтительными являются ненасыщенные жирные кислоты.

Некоторые сложные эфиры сорбитана, подходящие для использования в настоящем изобретении,

включают в себя:

Сложный эфир	HLB
Сорбитантристеарат	2,1
Сорбитанмоноолеат	4,3
Сорбитанизостеарат	4,7
Сорбитантриолеат	1,8
Сорбитансесквиолеат	3,7

Подходящие сложные эфиры сорбитана имеют HLB менее 6,0. Предпочтительными сложными эфирами сорбитана являются сложные эфиры сорбитана с HLB от 3 до 5. Особенно предпочтительным является сорбитанмоноолеат.

В предпочтительном варианте реализации эмульгатор по второму аспекту содержит 55-65 мас.% компонента (а), 4-8 мас.% компонента (b), 5-15 мас.% компонента (с) и 20-30 мас.% компонента (d).

В четвертом аспекте обеспечен раствор поглотителя. Раствор поглотителя можно добавлять в дизельное топливо или тяжелое нефтяное топливо. Раствор поглотителя способен эмульгировать любую остаточную воду в дизельном топливе, а также улучшать смазывающую способность дизельного топлива. Путем удаления остаточной воды поглотитель может обеспечить другие преимущества, в том числе предотвращение структурного недостатка дизельного топлива. В одном варианте реализации раствор поглотителя содержит:

- a) 10-25 мас.% по меньшей мере одного C₈-C₁₈-диэтаноламида жирной кислоты;
- b) 0,2-3 мас.% по меньшей мере одной C₁₂-C₂₄-жирной кислоты;
- c) 1-4 мас.% по меньшей мере одного C₆-C₁₈-этоксилата спирта;
- d) 60-90 мас.% моноалкилового эфира алкиленгликоля.

Раствор поглотителя предпочтительно не содержит или не включает нефть. Раствор поглотителя предпочтительно состоит в основном из компонентов (а), (b), (с) и (d).

Во втором варианте реализации раствор поглотителя содержит от 10 до 40 мас.% эмульгатора по любому из первого - третьего аспектов настоящего изобретения и от 60 до 90 мас.% моноалкилового эфира алкиленгликоля.

Состав топлива образован из топлива, содержащего по меньшей мере один из следующих видов топлива: дизельное топливо, дизельное топливо с низким содержанием серы, биодизель и тяжелое нефтяное топливо, и раствора поглотителя в количестве от 0,03 до 0,2% по объему и предпочтительно от 0,03 до 0,075% по объему. Включение поглотителя в вышеуказанных количествах позволяет очистить топливо до 5 мас.% остаточной воды. Однако предпочтительно, чтобы вода содержала менее 2,5 мас.% и более предпочтительно менее 1 мас.% воды.

Предпочтительно, чтобы топливный состав содержал только топливо, воду и эмульгатор. Хотя могут присутствовать и другие компоненты, предпочтительно, чтобы они присутствовали только в следовых количествах менее 0,1 мас.%.

Предпочтительными компонентами от (а) до (с) являются определенные выше.

Моноалкиловый эфир алкиленгликоля предпочтительно представляет собой моноалкиловый эфир этиленгликоля и более предпочтительно моноалкиловый эфир этиленгликоля, в котором алкильная группа имеет от 1 до 6 атомов углерода. Более предпочтительно эфир предпочтительно представляет собой 2-бутокситанол (бутилокситол).

Моноалкиловый эфир алкиленгликоля предпочтительно используют в количестве от 70 до 90 мас.% и более предпочтительно от 75 до 85 мас.%.

Эмульгаторы по настоящему изобретению преимущественно позволяют легко образовывать эмульсии дизельного топлива и тяжелого нефтяного топлива с низкими уровнями энергии эмульгирования. Полученные эмульсии устойчивы в течение длительных периодов времени. Эмульсии также обеспечивают преимущественные свойства воды в дизельных эмульсиях путем снижения количества выбросов и образуемых твердых частиц. Следовательно, эти эмульгаторы, которые могут быть получены с использованием природных материалов, полезны, поскольку они экологически полезны, так как они обычно не содержат компонентов, которые являются вредными продуктами производства, и в тоже время снижают выбросы в двигателях, в которых их используют.

Эмульсии могут быть получены независимо от порядка добавления. Можно добавить эмульгатор в дизельное топливо или тяжелое нефтяное топливо, а затем добавить воду, добавить эмульгатор в смесь дизельного топлива или тяжелого нефтяного топлива и воды или добавить смесь эмульгатора и воды в дизельное топливо или тяжелое нефтяное топливо.

В дополнительном аспекте настоящего изобретения обеспечена смесь эмульгатора согласно любому из вышеуказанных аспектов настоящего изобретения и воды. Смесь содержит воду и эмульгатор в относительных количествах, описанных выше, в отсутствие дизельного топлива или тяжелого нефтяного топлива.

В пятом аспекте обеспечен способ получения наноэмульсии, включающий в себя эмульгирование смеси топлива, воды и эмульгатора согласно второму, третьему или четвертому вариантам реализации с

использованием ультразвукового эмульгирования.

Использование ультразвукового эмульгирования для получения наноразмерных эмульсий известно специалисту в данной области техники и описано, например, в Hielscher, "Ultrasonic Production of Nano-Size Dispersions and Emulsions, ENS'05, 14-16 December 2005.

Одним из преимуществ образования наноэмульсии с использованием ультразвукового эмульгирования является скорость, с которой эмульсии могут быть получены. Эмульсии могут быть образованы за секунды, а не за минуты.

Кроме того, было показано, что наноэмульсии воды в дизельном топливе эффективны для использования в дизельных двигателях при снижении уровня токсичных выбросов.

Однако улучшенные свойства полезны только в том случае, если полученные наноэмульсии устойчивы в течение длительных периодов времени и при различных температурах. Устойчивость эмульсий важна, когда изменение свойств топлива проблематично, так как это будет иметь большое влияние на уровни производимых выбросов.

Не только эмульсии по настоящему изобретению высокоустойчивы, но и наноэмульсии могут быть получены с использованием неожиданно низких уровней энергии, что является коммерчески и экологически выгодным.

Хотя раствор поглотителя по четвертому аспекту можно использовать для получения наноэмульсий, предпочтительно, чтобы эмульсия была получена путем простого добавления раствора поглотителя в топливо. Эмульсии могут быть образованы путем простого смешивания раствора поглотителя и топлива. В одном предпочтительном варианте реализации эмульсия может быть образована *in situ*, когда топливо проходит через топливный насос.

Композиции эмульгатора или поглотителя по любому из аспектов с первого по четвертый могут не обязательно содержать другие компоненты. Включение компонентов обычно известно специалисту в данной области техники, и их используют в их обычных количествах.

Известно, что оксиды металлов полезны для снижения SOx и NOx. При использовании они обычно присутствуют в композициях в количествах от 5 до 100 ч./млн. Подходящие оксиды металлов включают в себя оксид церия, оксид магния, оксид титана, оксид железа и оксид алюминия. Оксид магния обычно используют в тяжелом нефтяном топливе, а оксид церия обычно используют в дизельном топливе.

Специалисту в данной области техники также известно, что ферроцен полезен для способствования бездымному сжиганию топлив.

Низшие (C₁₋₅) спирты обычно используют для снижения образования сажи, а также для снижения температуры замерзания дизельного топлива или композиции тяжелого нефтяного топлива. Предпочтительные спирты включают в себя метанол, этанол, изопропанол и н-пропанол. Их используют в количестве менее 5 мас.% и более предпочтительно менее 2 мас.%.

Важна устойчивость эмульсий. Простая эмульсия воды и дизельного топлива будет медленно разделяться. Поэтому включение эмульгаторов предназначено для улучшения устойчивости. Одним из показателей устойчивости эмульсии является размер капель. Его можно измерить, посмотрев на мутность, которую можно измерить с помощью турбиметра, такого как турбиметр Van Walt Compact. Следовательно, мутность можно использовать как средство исследования устойчивости эмульсии.

Кроме того, мутность можно использовать для оценки эффективности эмульгатора при образовании эмульсии, т. е. относительной способности некоторого количества эмульгатора образовывать эмульсию. Чем меньше размер частиц для определенного количества эмульгатора, тем эффективнее эмульгатор.

Измерение мутности представляет собой быстрый способ определения эффективности эмульгатора.

Далее настоящее изобретение будет описано со ссылкой на следующие фигуры:

на фиг. 1 показана устойчивость дизельных эмульсий в течение года;

на фиг. 2 показана устойчивость дизельной эмульсии при охлаждении до -20°C;

на фиг. 3 показана устойчивость дизельной эмульсии при нагревании до 70°C;

на фиг. 4 показана устойчивость эмульсии тяжелого нефтяного топлива через 9 месяцев.

Далее настоящее изобретение будет описано со ссылкой на следующие примеры.

Примеры

Пример 1.

Был произведен и испытан ряд композиций для получения эмульсий с различными количествами воды. Каждую композицию получали путем смешивания эмульгатора, перемешивания эмульгатора с дизельным топливом, а затем добавления воды и эмульгирования.

Эмульгаторы были изготовлены с помощью следующих ингредиентов:

Диэтаноламид жирных кислот кокосового масла (CDE) от SABO®.

Олеиновая кислота (OE) от Eastman Chemical Company.

Tergitol® NP-6 (нонилфенолполиэтоксилат) (NP-6D) от Dow Chemical Company.

Нонилфенолполиэтоксилат (NP-6G) от Gamma Chemical.

Сорбитанмоноолеат (SPAN 80) от CRODA®.

Berol 260 (C₉₋₁₁-этоксилат спирта) (B260) от AkzoNobel®.

Ethylan 1005 SA (C₁₀ этоксилат спирта) (E1005) от AkzoNobel®.

В качестве эмульгаторов использовали следующие массовые доли (м.д.).

Таблица 1

Композиция	CDE	OA	NP-6D	NP-6G	SPAN 80
1*	30			20	50
2*	45			27	28
3*	65		10		25
4*	75			12	13
5	65	25	10		
6	80	10	10		
7	85	5	10		
8	62,5	10,5	8		19
9	62	5	10		23
10	65	5	10		20

*Обозначает пример, не входящий в объем формулы изобретения.

3 м.д. эмульгатора были смешаны с 89 м.д. дизельного топлива и воды в количествах, указанных в табл. 2. Эмульсии были образованы с использованием конкретного смесителя, и была измерена мутность.

Таблица 2

Композиция	1*	2*	3*	3*	4*	5	6	7	8	9	10
Дизельное топливо	Локальное	Локальное	Локальное	Shell V-Power	Локальное	Shell V-Power	Shell V-Power	Shell V-Power	Shell 50	Shell 50	Shell 50
Смеситель	SC	SC	SC	U1000	SC	U1000	U1000	U1000	U400	U400	U400
Мутность при 0 долей H ₂ O				0,74				0,01	0,01	0,01	0,01
При 1 доли H ₂ O			0,42	0,82	>1050	4,15	4,54	4,28	0,01	1,82	2,09
При 2 долях H ₂ O		11,1	7,95	4,11		27,50	23,10	30,20	13,6	8,3	35,1
При 3 долях H ₂ O		30,5	28,1	20,6		29,6	50,80	46,60	19,1	17,5	27,9
При 4 долях H ₂ O		50,0	51,2	41		42,8	50,5	50,6	24,7	51,2	43,7
При 5 долях H ₂ O		50,9	51,3	700,0		50,5	50,6	50,7	38,8	855	50,7
При 6 долях H ₂ O		58,5	51,5	0,74		50,6	50,6	45,6	72,4	>1050	405
При 7 долях H ₂ O		90,5	58,6			67	68,4	55,3	412	>1050	429
При 8 долях H ₂ O	>1050	145	100			134	76,8	76,8	351	329	682
При 12 долях H ₂ O			200								
При 15 долях H ₂ O			320								

*Обозначает пример, не входящий в объем формулы изобретения.

SC представляет собой смеситель Heidolph Silent Crusher с регулируемой скоростью и большими сдвиговыми усилиями.

U1000 представляет собой настольный ультразвуковой аппарат Hielscher UIP1000.

U400 представляет собой лабораторный ультразвуковой аппарат Hielscher UP400st.

И "локальное" дизельное топливо, и Shell V-Power являются дизельными топливами, не содержащими биологических компонентов.

Shell 50 представляет собой 50 ч./млн дизельное топливо Shell V Power, которое содержит менее 50 ч./млн серы и биологические компоненты.

Мутность измеряли сразу после образования эмульсии с помощью турбиметра Van Walt Compact.

Результаты демонстрируют, что композиции по настоящему изобретению способны образовывать устойчивые эмульсии с низкой мутностью в широком диапазоне содержания воды с помощью низких уровней композиций. Композиции также способны образовывать устойчивые эмульсии, даже когда топливо представляет собой топливо с низким содержанием серы.

Пример 2.

Композиции были испытаны для измерения устойчивости эмульсий воды и дизельного топлива, содержащих биологические компоненты, при более высоких уровнях воды.

Композицию 10 смешивали с водой в соотношении 33 м.д. композиции к 67 м.д. воды. Затем смесь воды и композиции добавляли в Shell 50 в количествах, указанных в табл. 3. Смешивание выполняли при температуре окружающей среды. Смесь дизельного топлива/воды эмульгировали с использованием ультра-

тразвукового аппарата U400 в течение 1 мин. Затем образцы оставляли готовиться до температуры окружающей среды и переносили в контейнер для длительного хранения. Контейнер хранился при температуре окружающей среды на высоте 550 м. Температура окружающей среды варьировалась от 0 до 37°C.

Мутность измеряли сразу после эмульгирования и еще раз через несколько минут после того, как выделились пузырьки воздуха.

Таблица 3

Shell 50 (м. д.)	Вода/Пример 10 (м. д.)	Мутность через 0 мин.	Мутность через 2 – 5 мин.
90	10	60,5	50,3
85	15	71,3	50,4
80	20	155	50,5

Эмульсии хранили в течение периода, составляющего более чем один год. Следует отметить, что не рекомендуется хранить современные топлива в течение более 6 месяцев. Все три эмульсии были устойчивыми в течение года. Через 15 месяцев эмульсия, содержащая 10 м.д. воды/эмульгатора, немного разделилась. Это был период времени, когда начали проявляться первые признаки разделения. 15 месяцев - это чрезвычайно долгий период устойчивости. Это показано на фиг. 1, на которой а) показаны эмульсии при образовании (содержание воды/эмульгатора слева направо 20, 15, 10), а б) показаны эмульсии через 15 месяцев (в том же порядке), когда эмульсия для 10 м.д. воды является более мутной.

5 м.д. из примера 10 смешивали с 85 м.д. дизельного топлива и 10 мас.д. воды. Смесь дизельного топлива/воды/эмульгатора эмульгировали с использованием ультразвукового аппарата U400 в течение 1 мин. Образцы помещали в нагретую печь при 70°C на 1 ч и приводили их обратно к температуре окружающей среды. Эти же образцы помещали в морозильную камеру при -20°C на 1 ч и приводили их обратно к температуре окружающей среды.

Образцы показаны на фиг. 2 и 3.

Видно, что на фиг. 2а при -20°C эмульсия является мутной. Однако на фиг. 2б эмульсия становится прозрачной после приведения обратно к температуре окружающей среды без какого-либо размешивания.

Аналогично на фиг. 3а при 70°C эмульсия является мутной. Однако на фиг. 3б эмульсия становится прозрачной после приведения обратно к температуре окружающей среды без размешивания.

1 м.д. композиции из примера 7 смешивали с 30 м.д. воды и 69 м.д. тяжелого нефтяного топлива при 70°C и эмульгировали с помощью ультразвукового аппарата U400 в течение 3,5 мин. Затем образцы оставляли охлаждаться до температуры окружающей среды и переносили в контейнер для длительного хранения. Контейнер хранился при температуре окружающей среды на высоте 550 м. Температура окружающей среды варьировалась от 0 до 37°C.

Полученная эмульсия оставалась устойчивой в течение более 9 месяцев. На фиг. 4 показана эмульсия тяжелого нефтяного топлива и воды через 9 месяцев.

Пример 3.

Раствор поглотителя был получен с использованием композиции 7. 1 м.д. данной композиции смешали с 4 м.д. бутилокситола.

Испытания проводили на 500 ч./млн дизельном топливе Shell с серой в дизельном генераторе. Дизельный генератор представлял собой 3-цилиндровый генератор 229-3 от MWM Motores Diesel Ltda.

Выбросы были испытаны для топлива в качестве базового измерения и для топлива, содержащего 500 ч./млн раствора поглотителя.

Раствор поглотителя смешивали с топливом ультразвуковым методом с помощью ультразвукового прибора U400. Генератор работал с постоянной скоростью 1510 об/мин. Во время испытания, которое включало поглотитель, было отмечено повышение температуры блока на 2°C. Сводные данные по выхлопным газам можно увидеть в табл. 4.

Таблица 4

	Темп °C	O ₂ %	CO ч/млн	CO ₂ %	NO ч/млн	NO _x ч/млн	NO ₂ ч/млн	SO ₂ ч/млн	м ³ /с	л/с
Shell 50	112,14	18,46	633,4	1,61	133,6	191,7	55,9	21,7	17,3	7,7
Shell 50 + 500 ч/млн поглотителя	107,50	19,23	445,5	1,11	89	146,8	45,2	17,0	24,4	10,8

Результаты показывают заметное снижение количества CO, NO_x и SO_x при работе с топливом, содержащим поглотитель.

Также было проведено испытание двух вышеуказанных топлив для измерения непрозрачности выхлопных газов. Это измерение связано с количеством твердых частиц в выхлопных газах. Испытание проводили с использованием дымомера для дизельного топлива Texa Diesel Smoke Opacimeter. Дымомер обеспечивает качественную и частично количественную оценку количества твердых частиц в выхлопных газах. Основное испытание дало результат непрозрачности в диапазоне от 1,6 до 2,3%. Испытания с ис-

пользованием топлива, содержащего поглотитель, показали 100% снижение непрозрачности, т.е. показали 0% непрозрачности.

Можно видеть, что добавление поглотителя снижает все выбросы, включая выбросы твердых частиц.

Пример 4.

Раствор поглотителя из примера 3 испытывали в красном дизельном топливе в количестве 500 ч./млн. Было проведено сопоставление с красным дизельным топливом без раствора поглотителя.

Были испытаны выбросы трактора с дизельным двигателем и дизельного генератора, использованного в примере 3.

Результаты представлены в табл. 5 и 6.

Таблица 5

Параметр	Единицы измерения	Дизельное топливо	Дизельное топливо + 500 ч/млн поглотителя
Общее количество твердых частиц	мг/м ³	45,3	41,5
Общая интенсивность выбросов твердых частиц	г/ч	5,3	4,8
PM 10	мг/м ³	12,2	5,7
Интенсивность выбросов PM 10	г/ч	1,0	0,5
PM 2,5	мг/м ³	10,63	4,1
Уровень выбросов PM 2,5	г/ч	0,91	0,4
NO ₂	мг/м ³	655,1	697,1
Интенсивность выбросов NO ₂	г/ч	75,3	80,1
SO ₂	мг/м ³	26,1	26,1
Уровень выбросов SO ₂	г/ч	3,0	3,1
CO	мг/м ³	903,1	763,2
Интенсивность выбросов CO	г/ч	103,8	87,7
CO ₂	% об./об.	2,13	2,10
O ₂	% об./об.	17,95	17,98
Влажность	%	3,8	3,0
Температура дымового газа	°C	113	113
Скорость дымового газа	м/с	19,1	19,1

Таблица 6

Параметр	Единицы измерения	Дизельное топливо	Дизельное топливо + 500 ч/млн поглотителя
Общее количество твердых частиц	мг/м ³	16,9	14,4
Общая интенсивность выбросов твердых частиц	г/ч	4	3,5
PM 10	мг/м ³		
Интенсивность выбросов PM 10	г/ч		
PM 2,5	мг/м ³		
Интенсивность выбросов PM 2,5	г/ч		
NO ₂	мг/м ³	397,8	399,2
Интенсивность выбросов NO ₂	г/ч	100,8	101,2
SO ₂	мг/м ³	19,5	21,6
Интенсивность выбросов SO ₂	г/ч	4,9	5,5
CO	мг/м ³	80,9	86
Интенсивность выбросов CO	г/ч	20,5	21,8
CO ₂	% об./об.	2,37	2,3
O ₂	% об./об.	17,79	17,89
Влажность	%	6,9	3,9
Температура дымового газа	°C	117	117
Скорость дымового газа	м/с	25,6	25,6

Можно видеть, что в обоих случаях наблюдается снижение общего уровня твердых частиц, образующихся при добавлении добавки.

Пример 5.

Композиция 7 была смешана с водой и тяжелого нефтяного топлива в количествах, указанных в табл. 7. Смесь эмульгировали с помощью настольного ультразвукового аппарата UIP1000 от Hielscher.

В табл. 7 указана мощность, необходимая для получения устойчивой эмульсии.

Таблица 7

HFO (г)	Композиция 7 (г)	Вода (г)	Мощность (Вт с/г)
80	1	5	31,4
80	1	9	42,8
80	1	18	61,3
80	2	18	8,0

Из табл. 7 видно, что во всех случаях можно получить устойчивую эмульсию. Однако, когда эмульсию получают с использованием 2% композиции 7 в комбинации с 18% воды, можно получить эмульсию при значительно более низких уровнях мощности. Этот низкий уровень мощности особенно полезен, поскольку затраты на получение эмульсии относительно невысоки. Принимая во внимание указанную выше экономию мощности и сокращение выбросов при использовании эмульсий воды/тяжелого нефтяного топлива, можно видеть, что настоящее изобретение обеспечивает коммерчески выгодный способ и эмульсию.

Ожидается, что этот процесс обеспечит эмульгирование более высоких уровней воды, при этом требуя небольшого количества мощности. Специалист в данной области техники способен очистить определенные количества композиции и воды.

В данном описании, если явно не указано иное, слово "или" используется в смысле оператора, который возвращает истинное значение, когда выполняется одно или оба из указанных условий, в отличие от оператора "исключающее или", который требует, чтобы выполнялось только одно из условий. Слово "содержащий" используется в значении "включающий", а не в значении "состоящий из". Все предшествующие идеи, упомянутые выше, включены в данный документ посредством ссылки. Никакое указание какого-либо ранее опубликованного документа в настоящем документе не следует рассматривать как признание или утверждение, что изложенная в нем идея была общеизвестной в Австралии или где-либо еще на дату публикации настоящего документа.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Топливный эмульгатор, содержащий:
 - a) 60-90 мас.% по меньшей мере одного C₈-C₁₈-диэтанол амида жирной кислоты;
 - b) 2-10 мас.% по меньшей мере одной C₁₂-C₂₄-жирной кислоты;
 - c) 5-20 мас.% по меньшей мере одного C₆-C₁₈-этоксилата спирта.
2. Эмульсия топлива, содержащая:
 - a) топливо, содержащее по меньшей мере один из следующих видов топлива: дизельное топливо, дизельное топливо с низким содержанием серы, биодизель и тяжелое нефтяное топливо;
 - b) менее или ровно 30 мас.% воды;
 - c) от 0,5 до 15 мас.% эмульгатора по п.1.
3. Наноэмульсия топлива, содержащая:
 - a) топливо, содержащее по меньшей мере один из следующих видов топлива: дизельное топливо, дизельное топливо с низким содержанием серы и тяжелое нефтяное топливо, при этом топливо не содержит какие-либо биологические компоненты;
 - b) менее или ровно 20 мас.% воды;
 - c) эмульгатор по п.1, при этом объемное соотношение эмульгатор:вода составляет от 1,5:1 до 1:2,9.
4. Эмульгатор по п.1, дополнительно включающий 10-40 мас.% по меньшей мере одного сложного эфира сорбитана.
5. Эмульгатор по п.4, содержащий:
 - a) 50-75 мас.% по меньшей мере одного C₈-C₁₈-диэтанол амида жирной кислоты;
 - b) 2-10 мас.% по меньшей мере одной C₁₂-C₂₄-жирной кислоты;
 - c) 5-20 мас.% по меньшей мере одного C₆-C₁₈-этоксилата спирта;
 - d) 10-40 мас.% по меньшей мере одного сложного эфира сорбитана.
6. Наноэмульсия топлива, содержащая:
 - a) топливо, содержащее по меньшей мере один из следующих видов топлива: дизельное топливо, дизельное топливо с низким содержанием серы, биодизель и тяжелое нефтяное топливо, при этом топливо содержит биологические компоненты;
 - b) менее или ровно 20 мас.% воды;
 - c) эмульгатор по п.4 или 5.
7. Наноэмульсия по п.6, в которой объемное соотношение эмульгатор:вода составляет от 1,5:1 до 1:2,9.
8. Раствор топливного поглотителя, содержащий:
 - i) 10-40 мас.% эмульгатора по п.1;

ii) 60-90 мас.% моноалкилового эфира алкиленгликоля.

9. Раствор поглотителя по п.8, содержащий:

a) 10-25 мас.% по меньшей мере одного C_8 - C_{18} -диэтаноламида жирной кислоты;

b) 0,2-3 мас.% по меньшей мере одной C_{12} - C_{24} -жирной кислоты;

c) 1-4 мас.% по меньшей мере одного C_6 - C_{18} -этоксилата спирта;

d) 60-85 мас.% моноалкилового эфира алкиленгликоля.

10. Состав топлива, содержащий:

a) топливо, содержащее по меньшей мере один из следующих видов топлива: дизельное топливо, дизельное топливо с низким содержанием серы, биодизель и тяжелое нефтяное топливо;

b) раствор поглотителя по п.8 или 9 в количестве от 0,03 до 0,2% по объему.

11. Эмульгатор по любому из пп.1, 4 или 5, в котором диэтаноламид жирной кислоты получен из природного источника.

12. Эмульгатор по любому из пп.1, 4, 5 или 11, в котором жирная кислота представляет собой мо-ноненасыщенную жирную кислоту, предпочтительно мононенасыщенную C_{14-20} -жирную кислоту.

13. Эмульгатор по любому из пп.1, 4, 5, 11 или 12, в котором этоксилат спирта имеет гидрофильно-липофильный баланс (HLB) в диапазоне от 9 до 12.

14. Раствор поглотителя по п.8 или 9, в котором диэтаноламид жирной кислоты получен из природного источника.

15. Раствор поглотителя по пп.8, 9 или 14, в котором жирная кислота представляет собой мононенасыщенную жирную кислоту и предпочтительно мононенасыщенную C_{14-20} -жирную кислоту.

16. Раствор поглотителя по пп.8, 9, 14 или 15, в котором этоксилат спирта имеет гидрофильно-липофильный баланс в диапазоне от 9 до 12.

17. Способ получения наноземульсии по пп.3, 6 или 7, включающий эмульгирование смеси топлива, воды и эмульгатора с помощью ультразвукового эмульгирования.

18. Способ получения состава по п.10, включающий эмульгирование смеси топлива, воды и раствора поглотителя с помощью ультразвукового эмульгирования.



Фиг. 1a



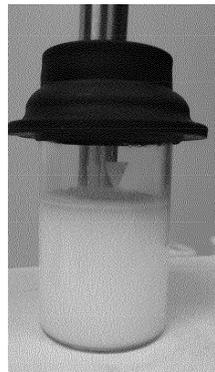
Фиг. 1b



Фиг. 2a



Фиг. 2b



Фиг. 3a



Фиг. 3b

044631



Фиг. 4



Евразийская патентная организация, ЕАПВ
Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2
