

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C10L 1/22

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 97114660.8

[45] 授权公告日 2001 年 4 月 25 日

[11] 授权公告号 CN 1064992C

[22] 申请日 1997.7.10 [24] 颁证日 2001.1.13
[21] 申请号 97114660.8
[30] 优先权
[32] 1996.7.11 [33] US [31] 678,165
[73] 专利权人 希巴特殊化学控股公司
地址 瑞士巴塞尔
[72] 发明人 M·E·甘德 P·A·奥多里希奥
R·万卡塔德里
G·W·布罗德胡斯特
[56] 参考文献
US4,648,885 1987. 3.10 C10L1/22
US5,169,410 1992.12. 8 C10L1/22
US5,509,944 1996. 4.23 C10L1/24
审查员 黄志洪

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事
务所
代理人 孙 爱

权利要求书 4 页 说明书 12 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 防止汽油中形成胶质的稳定剂

[57] 摘要

本发明提供一种能有效防止汽油,特别是不稳定的裂化和裂解汽油氧化降解和 胶质生成的方法,该方法是单独使用脂族氮氧自由基化合物,或是与芳族胺如 取代苯二胺或酚类抗氧剂并用。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1.一种防止氧化降解和胶质或沉积物生成的方法, 包括:

在易发生氧化或热诱导降解的汽油中加入有效稳定量的脂族氮氧自由基化合物, 其中脂族氮氧自由基化合物的有效稳定量为从 0.05 到 10,000ppm.

2.一种按权利要求 1 的方法, 其中还加入与脂族氮氧自由基化合物组成协同混合物的一种芳族胺或一种酚类抗氧化剂或是芳族胺与酚类抗氧化剂的混合物, 其中协同混合物包括 0.05 到 5000ppm 的脂族氮氧自由基化合物和 0.05 到 5000ppm 的芳族胺、酚类抗氧化剂或芳族胺与酚类抗氧化剂的混合物。

3.一种按权利要求 1 的方法, 其中脂族氮氧自由基化合物是一种受阻胺脂族氮氧自由基化合物。

4.一种按权利要求 1 的方法, 其中脂族氮氧自由基化合物是:
二叔丁基氮氧自由基,

1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶,

1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-醇,

1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-酮,

乙酸 1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-醇酯

2-乙基己酸 1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-醇酯,

硬脂酸 1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-醇酯,

苯甲酸 1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-醇酯,

4-叔丁基苯甲酸 1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-醇酯,

双(1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-醇)丁二酸酯,

双(1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-醇)己二酸酯,

双(1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-醇)癸二酸酯,

双(1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-醇)正丁基丙二酸酯,

双(1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-醇)邻苯二甲酸酯,

双(1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-醇)间苯二甲酸酯,

双(1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-醇)对苯二甲酸酯,
双(1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-醇)六氢对苯二甲酸酯,

N, N'-双(1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)己二酰二胺,

N-(1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)己内酰胺,

N-(1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)十二烷基丁二酰亚胺,

2, 4, 6-三(1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)氰尿酸酯,

2, 4, 6-三(N-丁基-N-(1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)均三嗪,

3, 5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)-4-醇酯, 或者

4, 4'-亚乙基双(1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-3-酮)。

5.一种按权利要求2的方法, 其中芳族胺是一种取代苯二胺。

6.一种按权利要求2的方法, 其中芳族胺是:

N, N'-二异丙基对苯二胺,

N, N'-二仲丁基对苯二胺,

N, N'-二仲丁基邻苯二胺,

N, N'-双(1, 4-二甲基戊基)对苯二胺,

N, N'-双(1-乙基-3-甲基戊基)对苯二胺,

N, N'-双(1-甲基庚基)对苯二胺,

N, N'-二环己基对苯二胺,

N, N'-二苯基对苯二胺,

N, N'-二(2-萘基)对苯二胺,

N-异丙基-N'-苯基对苯二胺,

N-仲丁基-N'-苯基邻苯二胺,

N-(1, 3-二甲基丁基)-N'-苯基对苯二胺,

N- (1- 甲基庚基) - N'- 苯基对苯二胺,
N- 环己基 - N'- 苯基对苯二胺,
N, N'- 二甲基 - N, N'- 二仲丁基对苯二胺,
N, N'- 二 (1, 4- 二甲基苯基) 邻苯二胺,
二苯胺,
N- 烯丙基二苯胺,
二 (4- 异丙氧基苯基) 胺,
N- 苯基 - 1- 萘胺,
N- 苯基 - 2- 萘胺,
辛烷化的二苯胺,
对, 对' - 二叔辛基二苯胺,
二 (4- 甲氧基苯基) 胺,
叔辛烷化的 N- 苯基 - 1- 萘胺,
或是一个单和二烷基化的叔丁基/叔辛基二苯胺混合物。

7.一种按权利要求 6 的方法, 其中芳族胺是 N- 苯基 - 1- 萘胺、N- 苯基 - 2- 萘胺、辛烷化的二苯胺、对, 对' - 二叔辛基二苯胺、单和二烷基化的叔丁基/叔辛基二苯胺的混合物或是 N, N'- 二 (1, 4- 二甲基戊基) 对苯二胺。

8.一种按权利要求 2 的方法, 其中酚类抗氧化剂是新戊四醇四 (3, 5- 二叔丁基 - 4- 羟基氢化肉桂酸酯)、3, 5- 二叔丁基 - 4- 羟基氢化肉桂酸正十八烷醇酯、1, 3, 5- 三甲基 - 2, 4, 6- 三 (3, 5- 二叔丁基 - 4- 羟基苄基) 苯、2, 6- 二叔丁基对甲酚、2, 2'- 亚乙基 - 双 (4, 6- 二叔丁基苯酚)、3, 5- 二叔丁基 - 4- 羟基氢化肉桂酸甲酯、3, 5- 二叔丁基 - 4- 羟基氢化肉桂酸辛酯、2, 6- 二叔丁基苯酚或 3, 6- 二氧杂辛二醇双 (3- 甲基 - 5- 叔丁基 - 4- 羟基氢化肉桂酸酯)。

9.一种按权利要求 8 的方法, 其中酚类抗氧化剂是 3, 5- 二叔丁基 - 4- 羟基氢化肉桂酸甲酯、3, 5- 二叔丁基 - 4- 羟基氢化肉桂酸辛酯或 2, 6- 二叔丁基苯酚。

10.一种按权利要求 2 的方法, 其中协同混合物为从 1 到 95% (重

量)的脂族氮氧自由基化合物和 99 到 5% (重量)的芳族胺、酚类抗氧化剂或芳族胺与酚类抗氧化剂之比为 5: 1 到 1: 5 的混合物。

11.一种按权利要求 2 的方法, 其中脂族氮氧自由基化合物是双(1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-醇)癸二酸酯, 芳族胺是 N, N'-二(1, 4-二甲基戊基)苯二胺, 酚类抗氧化剂是 3, 5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸甲酯。

12.一种抗氧化降解和胶质或不期望沉积物生成的稳定组合物, 它包括:

(a) 易发生氧化降解的汽油, 和

(b) 有效稳定量的脂族氮氧自由基化合物, 附加条件是该脂族氮氧自由基化合物不是二叔丁基氮氧自由基或 1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶, 其中脂族氮氧自由基化合物的有效稳定量以组分(a)为准计为 0.05 到 10,000ppm。

13.一种按权利要求 12 的组合物, 其中的汽油是裂解或裂化汽油。

14.一种按权利要求 12 的组合物, 其中组分(b)还包括与脂族氮氧自由基化合物组成协同混合物的芳族胺或酚类抗氧化剂或是芳族胺与酚类抗氧化剂的混合物, 其中协同混合物包括 0.05 到 5000ppm 的脂族氮氧自由基化合物和 0.05 到 5000ppm 的芳族胺、酚类抗氧化剂或芳族胺与酚类抗氧化剂的混合物。

15.脂族氮氧自由基化合物在稳定汽油以防止氧化降解和胶质或不期望沉积物生成中的用途, 其中脂族氮氧自由基化合物的量为 0.05 到 10,000ppm。

16.一种由脂族氮氧自由基化合物和芳族胺或酚类抗氧化剂或是芳族胺与酚类抗氧化剂的混合组成的协同混合物在稳定汽油以防止氧化降解和胶质或不期望沉积物生成中的用途, 其中协同混合物包括 0.05 到 5000ppm 的脂族氮氧自由基化合物和 0.05 到 5000ppm 的芳族胺、酚类抗氧化剂或芳族胺与酚类抗氧化剂的混合物。

防止汽油中形成胶质的稳定剂

本发明涉及单独使用脂族氮氧自由基化合物或与协同助添加剂一起使用作为防止汽油中生成胶质沉淀的稳定剂。

广泛用作内燃发动机燃料的汽油是一种不同烃的混合物。可通过若干不同方法来制备汽油。汽油的实际组成部分是由配制汽油所用的生产方法而确定的，也可以随所生产燃料的最终用途而改变。其中的生产方法包括：原油分馏制成直馏汽油；高分子量烃热裂化或是在一个 FCC（流化催化裂化器）中催化裂化制成裂化汽油；低分子量丙基和丁基馏分偶合形成二聚汽油；可由低辛烷值的进料经催化重整生产高辛烷值汽油；以及作为低级烯烃（乙烯、丙烯等）生产过程中的副产物形成的裂解汽油。

无论采用何种方法生产汽油，稳定性，特别是防氧化降解稳定性都是一个很重要的问题。已知汽油以及烃类燃料在贮存和实际使用条件下都会生成粘性沉淀物或胶质。这些胶质残质物会引起一些严重问题，例如，这些沉积物可使阀堵塞，而这些沉淀会使过滤器阻塞，这些问题对燃料的输送和燃烧操作都有不利的影响。在不同类型的汽油中，裂解汽油和裂化汽油（在裂化器或 FCC 中生产）最易于发生氧化反应并生成沉积物。

有关汽油稳定方面的研究已经进行了许多年，一类用于此用途的稳定剂是苯二胺（PDA），可单独使用或与其它物质混用。美国专利 No.3,322,520 和 No.3,556,748 指出苯二胺通常用脂族或芳族取代基 N，N' - 二取代苯二胺。美国专利 No.5,509,944 指出 PDA、受阻胺和二甲基亚砷（DMSO）混合物的操作性能要优于单用 PDA。当汽油的酸值较高（ $>0.1\text{mg KOH/g}$ 汽油）时，苯二胺不能很好地起到稳定剂作用。美国专利 No.5,169,410 指出使用一种强碱性有机胺，通过与酸部分择优反应，可增加苯二胺的稳定效果。

美国专利 No.2,305,676 和 No.2,333,294 证明使用 N - 取代对氨基苯酚衍生物和某些多胺能有效稳定各类汽油。美国专利 No.4,648,885 披露多胺和 N, N - 二乙基羟胺是馏出燃料油的有效稳定剂。

GB 1,316,342 推荐使用二芳基氮氧自由基化合物作为防止烃类如汽油、润滑油、矿物油或石蜡发生不期望的氧化反应的重要化合物。

但是, 尽管在防止汽油氧化和汽油使用时会引起阻塞的胶质沉积物方面做了这么多努力, 但还需要更有效地稳定汽油, 对于稳定性较差的裂解和裂化汽油, 由于它们的不饱和度较高且汽油中酸杂质的含量较高, 则需要更有效的稳定剂。

很多年来已知氮氧自由基化合物可用于各种应用, 它们已用作几种乙烯基单体聚合阻聚剂。美国专利 No.5,254,760 指出将稳定的氮氧自由基化合物与芳族硝基化合物联用可抑止苯乙烯和其它乙烯基芳族化合物聚合。美国专利 No.5,322,960 披露氮氧自由基化合物、苯酚和吩噻嗪的混合物可作为丙烯酸酯聚合反应阻聚剂。美国专利 No.4,670,131 指出在提纯过程中使用氮氧自由基化合物能稳定丁二烯和其它代分子量烯烃。在美国专利 No.5,412,047 所述的特定条件下, 稳定的氮氧自由基可起到控制分子量多分散性的作用且产生“活”聚合物。稳定的氮氧自由基化合物也已用作氧化催化剂, 如美国专利 No.5,495,045 和 No.5,136,103 所述。美国专利 No.5,496,875 指出氮氧自由基化合物可用作聚合物光和热稳定剂。

所有先有技术都未指出脂族氮氧自由基化合物能用作汽油稳定剂。如美国专利 5,169,401 所述, 由于脂族氮氧自由基化合物是非碱性的(或中性的), 它们不会与汽油中的任何酸性化合物反应, 这样, 脂族氮氧自由基化合物就不需要象用苯二胺时所做的使用一种助添加剂。

本发明的目的是提供一种可使汽油, 特别是通过裂化反应或作为乙烯合成的副产物(裂解汽油)生产的汽油稳定的抗氧化和沉积物生成的方法。

本发明涉及使用脂族氮氧自由基化合物作为汽油混合物添加剂, 可使汽油在加工和贮存时, 抑制其氧化反应, 防止生成胶质或其它沉积物。汽油混合物可以包含, 但不限于一种或多种前述直馏、裂化、FCC、二

聚、重整或裂解汽油。具体地说，很不稳定的裂解或裂化汽油通过使用该脂族氮氧自由基化合物稳定剂可得到有效稳定。

能防止氧化降解和胶质或沉积物生成的本发明方法包括在易发生氧化或热诱导降解的汽油中加入有效稳定量的一种脂族氮氧自由基化合物。

脂族氮氧自由基化合物的有效稳定量为从 0.05 到 10,000ppm，优选从 0.1 到 100ppm，更优选为从 0.5 到 25ppm。

优选的脂族氮氧自由基化合物为一种受阻胺氮氧自由基化合物。

脂族氮氧自由基化合物可分为几类，在本发明方法中，脂族（通常是受阻胺）脂族氮氧自由基化合物被证明是有效的。特别优选的化合物一般是受阻胺氮氧自由基，即至少有一个 NO* 基团的化合物，此处*星号表示一个未成对电子，且氮原子还另有两个均未连氢原子的碳原子侧基。这些侧基碳原子可进一步通过各种桥连基团连接形成环状结构，例如六元环象哌啶、哌嗪、五元环象吡咯烷等，举例如下，当然并不限于下列化合物：

二叔丁基氮氧自由基，

1 - 氧基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶，

1 - 氧基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶 - 4 - 醇，

1 - 氧基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶 - 4 - 酮，

乙酸 1 - 氧基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶 - 4 - 醇酯

2 - 乙基己酸 1 - 氧基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶 - 4 - 醇酯，

硬脂酸 1 - 氧基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶 - 4 - 醇酯，

苯甲酸 1 - 氧基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶 - 4 - 醇酯，

4 - 叔丁基苯甲酸 1 - 氧基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶 - 4 - 醇酯，

双 (1 - 氧基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶 - 4 - 醇) 丁二酸酯，

双 (1 - 氧基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶 - 4 - 醇) 己二酸酯，

双 (1 - 氧基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶 - 4 - 醇) 癸二酸酯，

双 (1 - 氧基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶 - 4 - 醇) 正丁基丙二酸酯，

双(1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-醇)邻苯二甲酸酯,

双(1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-醇)间苯二甲酸酯,

双(1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-醇)对苯二甲酸酯,

双(1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-醇)六氢对苯二甲酸酯,

N, N'-双(1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)己二酰二胺,

N-(1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)己内酰胺,

N-(1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)十二烷基丁二酰亚胺,

2, 4, 6-三(1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)氰尿酸酯,

2, 4, 6-三(N-丁基-N-(1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)均三嗪,

3, 5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)-4-醇酯, 或者

4, 4'-亚乙基双(1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-3-酮)。

特别优选的化合物是受阻胺氮氧自由基二(1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-醇)癸二酸酯, 其在5ppm浓度时呈现极好的活性, 甚至在1ppm或更低时也呈现一定的活性。

另外的优选化合物是1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-醇。

本发明的另一个实施方案涉及一种方法, 其中有效稳定剂体系包括一个由脂族氮氧自由基化合物和芳族胺, 特别是取代苯二胺, 或酚类抗氧化剂, 或是芳族胺与酚类抗氧化剂的混合物组成的协同混合物。

脂族氮氧自由基化合物的实例和优选例如上所述。

优选的芳族胺是一种取代苯二胺。

特别优选的芳族胺是：

N, N'-二异丙基对苯二胺,

N, N'-二仲丁基对苯二胺,

N, N'-二仲丁基邻苯二胺,

N, N'-双(1, 4-二甲基戊基)对苯二胺,

N, N'-双(1-乙基-3-甲基戊基)对苯二胺,

N, N'-双(1-甲基庚基)对苯二胺,

N, N'-二环己基对苯二胺,

N, N'-二苯基对苯二胺,

N, N'-二(2-萘基)对苯二胺,

N-异丙基-N'-苯基对苯二胺,

N-仲丁基-N'-苯基邻苯二胺,

N-(1, 3-二甲基丁基)-N'-苯基对苯二胺,

N-(1-甲基庚基)-N'-苯基对苯二胺, ,

N-环己基-N'-苯基对苯二胺,

N, N'-二甲基-N, N'-二仲丁基对苯二胺,

N, N'-二(1, 4-二甲基苯基)邻苯二胺,

二苯胺,

N-烯丙基二苯胺,

二(4-异丙氧基苯基)胺,

N-苯基-1-萘胺,

N-苯基-2-萘胺,

辛烷化的二苯胺,

对, 对'-二叔辛基二苯胺,

二(4-甲氧基苯基)胺,

叔辛烷化的N-苯基-1-萘胺,

或是一个单和二烷基化的叔丁基/叔辛基二苯胺混合物。

特别优选的胺是N-苯基-1-萘基胺、N-苯基-2-萘胺、辛

烷化的二苯胺、对，对'-二叔辛基二苯胺、单和二烷基化的叔丁基/叔辛基二苯胺的混合物或是N，N'-二(1，4-二甲基戊基)对苯二胺。

下面列出一些所涉及的重要酚类抗氧化剂：

烷基化单酚类：

2，6-二叔丁基-4-甲基苯酚、2，6-二叔丁基苯酚、2-叔丁基-4，6-二甲基苯酚、2，6-二叔丁基-4-乙基苯酚、2，6-二叔丁基-4-正丁基酚、2，6-二叔丁基-4-异丁基苯酚、2，6-二环戊基-4-甲基苯酚、2-(β -甲基环己基)-4，6-二甲基苯酚、2，6-二-十八烷基-4-甲基苯酚、2，4，6-三环己基苯酚、2，6-二叔丁基-4-甲氧基甲基苯酚、邻叔丁基苯酚；

亚烷基双酚类：

2，2'-亚甲基-双(6-叔丁基-4-甲基苯酚)、2，2'-亚甲基-双(6-叔丁基-4-乙基苯酚)、2，2'-亚甲基-双(4-甲基-6-(α -甲基环己基)-苯酚)、2，2'-亚甲基-双(4-甲基-6-环己基-苯酚)、2，2'-亚甲基-双(6-壬基-4-甲基苯酚)、2，2'-亚甲基-双(4，6-二叔丁基苯酚)、2，2'-亚乙基-双(4，6-二叔丁基苯酚)、2，2'-亚乙基-双(6-叔丁基-4(或5)-异丁基苯酚)、2，2'-亚甲基-双(6-(α -甲基苄基)-4-壬基苯酚)、2，2'-亚甲基-双(6-(α ， α -二甲基苄基)-4-壬基苯酚)、4，4'-亚甲基-双(2，6-二叔丁基苯酚)、4，4'-亚甲基-双(6-叔丁基-2-甲基苯酚)、1，1-双(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯酚)丁烷、2，6-双(3-叔丁基-5-甲基-2-羟基苄基)-4-甲基苯酚、1，1，3-三(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苄基)-3-正十二烷基)巯基丁烷、乙二醇-双[3，3-双(3'-叔丁基-4'-羟基苄基)丁酸酯]、双(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苄基)二环戊二烯、双[2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-甲基苄基)-6-叔丁基-4-甲苄基]对苯二酸酯。

具体所涉及的酚类抗氧化剂选自：3，5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸正十八烷酯、四(3，5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸)

新戊四醇酯、3, 5-二叔丁基-4-羟基苄基膦酸二正十八烷酯、硫代乙二醇双(3, 5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸酯)、1, 3, 5-三甲基-2, 4, 6-三(3, 5-二叔丁基-4-羟基苄基)苯、3, 6-二氧杂辛二醇双(3-甲基-5-叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸酯)、2, 6-二叔丁基对甲酚、2, 2'-亚乙基-双(4, 6-二叔丁基苯酚)、1, 1, 3-三(2-甲基-4-羟基-5叔丁基)丁烷、3, 5-二(3, 5-二叔丁基-4-羟基苄基)苯酚、乙二醇双(3, 5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸酯)、1-(3, 5-二叔丁基-4-羟基苄基)-3, 5-二(辛基硫代)均三嗪、N, N'-六亚甲基-双(3, 5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酰胺)、乙二醇双(3, 3-二(3-叔丁基-4-羟基苄基)丁酸酯)、3, 5-二叔丁基-4-羟基苄基巯基乙酸辛酯、双(3, 5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酰基)酰肼、N, N'-双[2-(3, 5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酰氧基)乙基]草酰胺、2, 6-二叔丁基苯酚、3, 5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸辛酯和3, 5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸甲酯。

优选的酚类抗氧化剂是四(3, 5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸)新戊四醇酯、3, 5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸正十八烷醇酯、1, 3, 5-三甲基-2, 4, 6-三(3, 5-二叔丁基-4-羟基苄基)苯、2, 6-二叔丁基对甲酚、2, 2'-亚乙基-双(4, 6-二叔丁基苯酚)、3, 5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸甲酯、3, 5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸辛酯、2, 6-二叔丁基苯酚或3, 6-二氧杂辛二醇双(3-甲基-5-叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸酯)。

特别优选的酚类抗氧化剂是酚类抗氧化剂是3, 5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸甲酯、3, 5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸辛酯或2, 6-二叔丁基苯酚。

当使用这样一个由脂族氮氧自由基化合物和芳族胺, 特别是一种取代苯二胺, 或是酚类抗氧化剂组成的混合物时, 有效稳定量为从0.05到5000ppm的脂族氮氧自由基化合物和0.05到5000ppm的芳族胺, 特别

是取代苯二胺，或是酚类抗氧化剂，优选为 0.1 到 100ppm 脂族氮氧自由基化合物加上 0.1 到 100ppm 芳族胺，特别是取代苯二胺，或酚类抗氧化剂或是芳族胺与酚类抗氧化剂的混合物。

也可将上述协同混合物所代表的官能团合并在同一分子中，这样的分子如 L.P.Nethsinghe 和 G.Scott 在 Rubber chem.Technology, 57 (5), 918(1984)中所述的化合物 1 - 氧基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶 - 4 - 醇 3, 5 - 二叔丁基 - 4 - 羟基氢化肉桂酸酯

本发明优选的实施方案中，协同混合物为从 1 到 95 % (重量) 的脂族氮氧自由基化合物和 99 到 5 % (重量) 的芳族胺、酚类抗氧化剂或芳族胺与酚类抗氧化剂之比为 5: 1 到 1: 5 的混合物。

一个更优选的实施方案包括由从 5 到 75 % (重量) 脂族氮氧自由基化合物和 95 到 25 % (重量) 芳族胺、酚类抗氧化剂或芳族胺与酚类抗氧化剂为 2: 1 到 1: 2 的混合物。

一个最优选的实施方案包括由从 10 到 50 % (重量) 脂族氮氧自由基化合物和 90 到 50 % (重量) 芳族胺、酚类抗氧化剂或是芳族胺与酚类抗氧化剂的比例为 1: 1 的混合物。

一个优选的实施方案是协同混合物中的脂族氮氧自由基化合物是双 (1 - 氧基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶 - 4 - 醇) 癸二酸酯，芳族胺是 N, N' - 二 (1, 4 - 二甲基苯基) 苯二胺，酚类抗氧化剂是 3, 5 - 二叔丁基 - 4 - 羟基氢化肉桂酸甲酯。

本发明的另一实施方案涉及一种能抗氧化降解和抗胶质或不期望沉积物生成的稳定组合物，它包括：

(a) 汽油，特别是不稳定的汽油如裂解或裂化汽油；和

(b) 有效稳定量的脂族氮氧自由基化合物。

另一实施方案是一种能抗氧化降解和抗胶质或不期望沉积物生成的稳定汽油组合物，包括一个由脂族氮氧自由基化合物和芳族胺，特别是取代苯二胺，或酚类抗氧化剂，或是芳族胺与酚类抗氧化剂混合物组成的有效协同混合物。

实例和优选例，包括各组分优选比例和用量前面已经提及，也可用于该组合物。

优选的汽油为裂解或裂化汽油。

通过将脂族氮氧自由基化合物、芳族胺或酚类抗氧化剂直接溶解在汽油中来生产该组合物，但是也可将这些组分溶解在适当溶剂中，再将预先溶解的组分加入到汽油中。

适用溶剂例如是脂族烃、芳烃如苯、甲苯或二甲苯、酮或醚。

本发明另外一些实施方案涉及使用脂族氮氧自由基化合物稳定汽油来防止氧化降解和胶质或不期望沉积物生成，以及使用一种由脂族氮氧自由基化合物和芳族胺或酚类抗氧化剂或是芳族胺与酚类抗氧化剂的混合组成的协同混合物来稳定汽油，防止氧化降解和胶质或不期望沉积物生成。

下列实施例仅用于说明本发明。

已知一些标准加速试验法可用来评价一般燃料，特别是汽油的稳定性。两种常用的汽油 ASTM 法是（1）汽油氧化稳定性的 D525 试验法（诱导期试验法）；（2）航空燃料氧化稳定性的 D873 标准试验法（潜在残余法）。Scherpfer 和 Stansky 在“汽油稳定性试验和抑制剂应用”（国家燃料和润滑油会议，1981）中曾报道后一种方法对预测稳定和不稳定汽油的长期沉积物生成都更好一些，该方法用来评价本发明脂族氮氧自由基化合物稳定剂。

实施例 1

在实施例中所用的汽油样品从一个烯烃生产单元（裂解气）中收集，是由 1：1 的无抑制剂的 C₅ 和 C₉₊ 料流调合而成，样品收集于冰浴冷却的无氧容器中，并于氮气下贮存于冰箱中。按照 ASTM D873 - 88，将弹内 100ml 裂解汽油样品于氧气下在沸水浴中加热 4 小时。通过在 98ml 裂解汽油中加入 2ml 稳定剂甲苯溶液，使其总体积达 100ml 来制备稳定汽油的样品，加热后，陈化的汽油从弹内移出，测定生成胶总量。

下表 1 包含单独用已知的汽油稳定剂 N，N'-二（1，4-二甲苯基）苯二胺或与受阻酚类共稳定剂并用所得的试验结果，评价这些配方是为了在比较脂族氮氧自由基化合物稳定剂体系的效果时以此为标准。

表 1

在 ASTM D873 潜在胶试验中取代的苯二胺稳定剂体系对裂解汽油胶质生成影响

组分的浓度 (ppm)

A	B	C	溶性胶 mg/100ml
			569
			618
			583
12.5	12.5		2.2
5			400
5			398
10			19
10			21
		5	480
		10	219
25		25	1.1

A 是 N, N' - 二 (1, 4 - 二甲苯基) 苯二胺,

B 是 3, 5 - 二叔丁基 - 4 - 羟基氢化肉桂酸辛酯,

C 是 3, 5 - 二叔丁基 - 4 - 羟基氢化肉桂酸甲酯。

将取代苯二胺 (A) 和酚类抗氧化剂 (B), 按二者浓度均为 12.5ppm 并用, 结果是生成胶量 2.2mg/100ml, 而均按 25ppm 的浓度将化合物 (A) 与酚类抗氧化剂 (C) 并用, 则使生成胶量减小到所期望的低值 (1.1mg/100ml)。

下表 2 示出单独使用脂族氮氧自由基化合物稳定剂的效果, 甚至在 1ppm 的浓度时, 脂族氮氧自由基化合物的效果与 10ppm 取代苯二胺稳定剂的效果近似相等。

表 2

在 ASTM D873 潜在胶试验中脂族氮氧自由基化合物稳定剂体系对裂解汽油胶质生成的影响

组分的浓度 (ppm)

D	G	溶性胶 mg/100ml
1		30
2.5		6.0
4		3.8
5		2.9
10		2.0
10		2.3
10		2.1
20		1.8
50		1.4
	10	2.1

D 是双 (1 - 氧基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶 - 4 - 醇) 癸二酸酯,

G 是 1 - 氧基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶 - 4 - 醇。

脂族氮氧自由基化合物 D 和 G 的浓度 10ppm 时, 其防止胶质生成的效果大约要比 10ppm 的苯二胺 (A) 大 10 倍左右。

尽管脂族氮氧自由基化合物的稳定效果要优于现有技术, 仍可通过使用由该脂族氮氧自由基化合物与各种助稳定剂组成的协同混合物来进一步改进稳定效能, 见表 3。

表 3

在 ASTM D873 潜在胶试验中脂族氮氧自由基化合物稳定剂体系对裂解汽油胶质生成的影响

组分的浓度 (ppm)

A	C	D	F	G	溶性胶 mg/100ml
10					20 (平均)
		10			2.1 (平均)
9.5		0.5			2.5
9		1			2.1

8		2.5			2.0
6		4			1.7
5		5			1.2
10		10			0.6
12		8			0.6
5				5	0.9
	9.5	0.5			4.2
	9	1			1.2
	7.5	2.5			0.9
	6	4			0.7
	5	5			1.6
	5			5	0.8
		5	5		2.5
		10	10		1.3
			5		507
			10		448
3.3	3.3	3.3			1.6

A 是 N，N' - 二（1，4 - 二甲基苯基）苯二胺，

C 是 3，5 - 二叔丁基 - 4 - 羟基氢化肉桂酸甲酯

D 是双（1 - 氧基 - 2，2，6，6 - 四甲基哌啶 - 4 - 醇）癸二酸酯，

F 是二（4 - 叔辛基苯基）胺

G 是 1 - 氧基 - 2，2，6，6 - 四甲基哌啶 - 4 - 醇

从表 3 可以很清楚地看出，受阻胺脂族氮氧自由基化合物 D 或 G 与取代苯二胺 A 或酚类抗氧化剂 C 并用能有协同稳定作用，甚至脂族氮氧自由基化合物 D 与单独使用时本身几乎没有活性的二芳胺 F 的混合物也有有效的稳定作用。