



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101809127 B

(45) 授权公告日 2013. 10. 30

(21) 申请号 200880109077. 5

C10L 10/18(2006. 01)

(22) 申请日 2008. 07. 25

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

US 5049293 , 1991. 09. 17, 实施例 1-3.

0714725. 9 2007. 07. 28 GB

US 2005/0223627 A1, 2005. 10. 13, 说明书摘要、说明书第 7, 8, 24, 40, 52, 98-121 段 .

(85) PCT 申请进入国家阶段日

2010. 03. 26

审查员 贾钧琳

(86) PCT 申请的申请数据

PCT/GB2008/050626 2008. 07. 25

(87) PCT 申请的公布数据

W02009/016400 EN 2009. 02. 05

(73) 专利权人 因诺斯佩克有限公司

地址 英国柴郡

(72) 发明人 J·里德

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

司 72001

代理人 刘锴 林毅斌

(51) Int. Cl.

C10L 1/14(2006. 01)

C10L 1/224(2006. 01)

C10L 1/22(2006. 01)

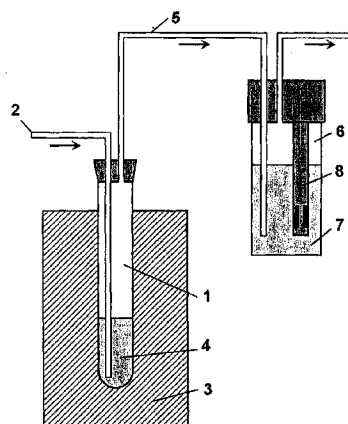
权利要求书1页 说明书17页 附图1页

(54) 发明名称

燃料油组合物及其添加剂

(57) 摘要

本发明涉及含氮分散剂作为包含生物燃料的燃料组合物中的抗氧化添加剂的用途。该含氮分散剂优选是选自:(i) 烃基取代的羧酸或者其衍生物与胺的反应产物,该产物包括具有至少 8 个碳原子的烃基取代基;(ii) 包含具有至少 8 个碳原子的烃基基团的长链脂肪族胺;和(iii) 酚、胺和醛的曼尼希反应产物。



1. 一种含氮分散剂的用途,其作为抗氧化添加剂用于包含生物柴油的柴油机燃料组合

物中,

其中该含氮分散剂选自下面的至少一种:

- 酚、胺和醛的曼尼希反应产物;

- 通过将聚(异丁烯)取代的琥珀酸衍生的酰化剂与亚乙基多胺的混合物进行反应制成的酰化的含氮化合物,其中该聚(异丁烯)取代基具有大约 12- 大约 200 个碳原子,该亚乙基多胺具有 3- 大约 9 氨基氮原子 / 亚乙基多胺和大约 1- 大约 8 亚乙基基团;这些酰化的氮化合物是通过酰化剂:氨基化合物的摩尔比为 2 : 1-1 : 2 的反应形成的;并且该聚异丁烯取代的琥珀酸衍生的酰化剂具有 500-2800 的 PIB 分子量。

2. 根据权利要求 1 的用途,其中含氮分散剂是酰化的含氮化合物。

3. 根据权利要求 2 的用途,其中聚异丁烯取代的琥珀酸衍生的酰化剂具有 500-1500 的 PIB 分子量。

4. 根据前述任一项权利要求的用途,其中该多胺选自乙二胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、四亚乙基五胺、五亚乙基六胺、六亚乙基七胺、二甲基氨基丙胺、氨基乙基乙醇胺及其混合物。

5. 根据前述任一项权利要求的含氮分散剂添加剂的用途,其用于提高含有生物柴油和抗氧化添加剂的柴油机燃料组合物的氧化稳定性。

6. 根据权利要求 5 的用途,其中该抗氧化添加剂是选自下面的酚类抗氧化剂:叔丁基对苯二酚、连苯三酚、五倍子酸丙酯、BHT、焦儿茶酚和叔丁基儿茶酚。

7. 根据权利要求 5 或者权利要求 6 的用途,其中该含氮分散剂与抗氧化剂的比例是 3 : 1-1 : 3。

8. 根据前述任一项权利要求的含氮分散剂的用途,其用于提高含有生物柴油和至少 15% 的抗氧化添加剂的燃料组合物的氧化稳定性,该稳定性是通过 Rancimat 测试来测量的。

9. 根据前述任一项权利要求的含氮分散剂的用途,其用于提高含有生物柴油的柴油机燃料组合物在高速直喷发动机中的氧化稳定性。

燃料油组合物及其添加剂

[0001] 本发明涉及燃料添加剂。具体的,本发明涉及添加剂,其用于生物燃料或者含有生物燃料的燃料,特别是生物柴油或者含有生物柴油的燃料;以及适用于燃料油组合物,例如加热用油 (heating oil) 或者重质燃料油中的生物燃料。

[0002] 本发明的生物燃料组合物适用于柴油发动机中,用于汽车或者非汽车用途,或者作为燃料油例如加热用油或者重质燃料油。通常具有相同组成的中间馏分燃料油可以用于柴油发动机中或者作为加热用油,并因此此处所述的作为生物燃料或者生物柴油组合物的燃料组合物还可以适用于作为燃料油,例如加热用油或者重质燃料油。

[0003] 生物柴油是矿物柴油机燃料 (或者石油柴油) 的一种替代选择,并且包含了例如植物油、动物脂肪和用过的烹饪脂肪的酯类。生物柴油是通过在催化剂存在下,将油与醇 (通常是一元醇) 进行酯交换反应而获得的,所述的油是例如菜籽油,大豆油,红花油,棕榈油,玉米油,花生油,棉籽油,牛脂,椰子油,麻风树油 (麻风树属),葵花籽油,用过的烹饪油或者其任意的混合物。因为环境原因,作为柴油机燃料替代选择品的生物柴油的重要性逐年增加。本发明涉及基本上由生物柴油组成的燃料,并且还涉及混合的燃料组合物,其包含例如来自原油的矿物柴油机燃料和生物柴油。

[0004] 本发明还涉及燃料组合物,其包含生物柴油和选自下面的燃料:重质燃料油,汽油,航空燃料,航海燃料,锅炉燃料和加热用油;中间馏分油和重质燃料油;和 GTL (天然气合成油), CTL (煤合成油), BTL (生物合成油) 和 OTL (油砂合成油)。

[0005] 中间馏分燃料稳定性和不稳定性化学是复杂的。环烷酸,含有硫和氮的杂环化合物和萘芳族化合物可以在馏分燃料组分中找到。通过缩合类型反应导致的降解是司空见惯的。中间馏分燃料还可以包含烯烃物质,其能够与大气中的氧气反应来产生氢过氧化物。这些物质可以进一步反应,并且参与缩合反应来产生高分子量沉积物形成化合物。同时,有效的防止燃料的自由基氧化降解的抗氧化剂化合物例如传统的受阻酚和亚苯基二胺抗氧化剂是公知的,这些添加剂通常不足以为中间馏分燃料提供所期望的稳定性能。

[0006] 中间馏分燃料稳定剂通常是具有不同功能的不同添加剂的混合物。这些稳定剂可以或者可以不包含抗氧化剂,并且可以经常包括分散剂。分散剂的目的是防止形成不溶性胶质和沉淀物,防止它们沉积到金属表面上,和在某些情况中用来增溶或者分散任何已经存在的沉积物。

[0007] 术语分散剂和清洁剂有时用来表示添加剂的不同特性或者化学性,但是在本申请文件中,该术语是可交替使用的。

[0008] 柴油机燃料的稳定性典型的是通过观察胶质形成倾向,沉淀物形成倾向和燃料的颜色来测量的。加入分散剂降低了胶质和沉淀物形成倾向。用于矿物柴油机燃料的典型的添加剂包描述在 GB2156848 中。

[0009] 这里存在着许多可利用的用于评估柴油机燃料稳定性的标准测试,包括下面的 ASTM 方法。

[0010] 在 ASTM D4625 方法中,将 4 个 100ml 的过滤燃料样品在 43°C 老化 0, 4, 8, 12, 18 和 24 周。在老化所选择的时间之后,将该样品冷却到室温,然后分析可滤过的材料和粘着的

溶性材料。

[0011] 在 ASTM D6488 方法中,将 2 个 50ml 的过滤燃料样品在曝露于空气的开口管中,在 150℃ 老化 90 或者 180min。在老化和冷却后,过滤样品,并且沉淀物的评估是通过测量滤板的放射系数来进行的。

[0012] 在 ASTM D2274 方法中,将 350ml 的过滤燃料样品在 95℃ 老化 16h,同时将氧气以 3L/h 的速率鼓泡通过该样品。在老化后,将该样品冷却到室温,并过滤来得到可滤过的不溶物。通过用溶剂冲洗玻璃器皿来除去粘着的不溶物,蒸发该溶剂和称重残留物。可滤过的和粘着的不溶物之和是总的不溶物,用 mg/100ml 来表示。

[0013] 在这三种 ASTM 测试的每一种中,加入分散剂会具有积极的效果,这归因于它能够防止形成不溶性胶质和沉淀物。

[0014] 氧化稳定性可以通过许多不同的方法来测量。对于生物燃料来说,经常使用的方法是 Rancimat 测试。Rancimat 测试是一种加速的氧化测试,在其中将样品加热,并且用空气鼓泡穿过。将挥发性分解产物通入去离子水中,并且测量该水的电导率。燃料分解所花费的时间是通过记录观察到电导率升高的时间来测量的。因为 Rancimat 测量了分解过程中产生的酸的电导率,因此典型的分散剂将被认为不会在 Rancimat 测试中产生积极的结果。

[0015] 在近几年中,已经将柴油机燃料加氢处理来除去硫化物。这导致了柴油机燃料润滑性的降低,因此目前加入润滑添加剂。还认为通过加氢处理而除去的含硫化合物和/或其他材料会具有抗氧化剂性能。在加氢处理燃料中有时观察到过氧化物的形成。如果必需,则可以加入抗氧化剂化合物。这些化合物典型的是受阻酚化合物或者亚苯基二胺化合物,如 Kim B Peyton 的“Ondeo/Nalco Fuel Field Manual”,McGraw-HillPublishing Co.,第 2 修订版(2001 年 12 月 1 日)中所述。

[0016] 更最近的,因为环境原因,包含生物柴油的燃料已经获得了越来越多的应用。

[0017] 生物柴油具有高含量的不饱和脂肪酸酯,其能够容易的被大气中的氧气所氧化。氧化产物会导致喷射泵和/或燃料管线中的腐蚀和堵塞。结果,将抗氧化剂化合物加入到生物柴油和含有生物柴油的燃料中。这些化合物典型的是亚苯基二胺,或者特别是受阻酚化合物,如 US2006/0218855 中所述。

[0018] 加入燃料添加剂增加了燃料的成本,并且在竞争性市场上,令人期望的是使得添加剂的浓度最小,并且限制加入到燃料中的添加剂的数目和类型。

[0019] 本发明的一个目标提供添加的包含生物柴油的燃料组合物,其具有改进性能。

[0020] 根据本发明的第一方面,这里提供了含氮分散剂的用途,其作为抗氧化添加剂用于包含生物燃料的燃料组合物中。

[0021] 优选该生物燃料是生物柴油。

[0022] 该燃料组合物可以基于重质燃料油,柴油,汽油,航空燃料,生物燃料,航海燃料,锅炉燃料和加热用油;中间馏分油和重质燃料油;和 GTL(天然气合成油),CTL(煤合成油),BTL(生物合成油),OTL(油砂合成油)或者其任意的混合物。优选它是柴油机燃料组合物。

[0023] 可以使用本领域已知的任何合适的用于润滑剂或者燃料油的含氮无灰清洁剂或者分散剂。

[0024] 优选该分散剂选自:

[0025] (i) 羧酸衍生的酰化剂与氨基化合物的产物,该酰化剂通过酰亚胺,酰胺,脘,或者酰氧基铵连接来连接到所述的氨基化合物上,并且该产物含有具有至少 8 个脂肪族碳原子的取代基;

[0026] (ii) 烃基取代的胺,其中该烃基取代基基本上是脂肪族的,并且包含至少 8 个碳原子;

[0027] (iii) 酚,醛和伯或者仲胺的含氮缩合物;

[0028] (iv) 取代羧酸的酯类;

[0029] (v) 聚合物分散剂;

[0030] (vi) 烃取代的酚类分散剂;和

[0031] (vii) 醇,酚或者胺的燃料的可溶性烷氧化衍生物。

[0032] 优选该分散剂选自 (i), (ii), (iii) 或者其混合物。最优选该分散剂选自 (i), (iii) 或者其混合物。

[0033] (i) 羧酸衍生的酰化剂与胺的产物

[0034] 本领域技术人员已知许多的酰化的含氮化合物,其具有至少 8 个碳原子的烃基取代基,并且是通过将羧酸酰化剂与氨基化合物反应来制备的。在这样的组合物中,酰化剂是通过酰亚胺,酰胺,脘或者酰氧基铵连接来连接到氨基化合物上的。至少 8 个碳原子的烃基取代基可以处于羧酸酰化剂衍生部分的分子中或者处于氨基化合物衍生部分的分子中,或者二者中。但是,优选它处于酰化剂部分中。该酰化剂可以从甲酸及它的酰化衍生物变到具有高到 5000, 10000 或者 20000 个碳原子的高分子量脂肪族取代基的酰化剂。氨基化合物可以从氮本身变到具有高到大约 30 个碳原子的脂肪族取代基的胺。

[0035] 适用于本发明的一种典型种类的酰化氨基化合物是通过下面的二者反应而形成的这些:具有至少 8 个碳原子的烃基取代基的酰化剂与包含至少一个伯或者仲胺基团的化合物。该酰化剂可以是单-或者多羧酸(或者其反应性等价物)例如取代的琥珀酸,邻苯二甲酸或者丙酸,氨基化合物可以是多胺或者多胺的混合物,例如亚乙基多胺的混合物。可选择的,该胺可以是羟烷基取代的多胺。在这样的酰化剂中的烃基取代基优选包含至少 10 个,更优选至少 12 个,例如 30 或者 50 个碳原子。它可以包含高到大约 200 个碳原子。优选该酰化剂的烃基取代基的数均分子量(Mn)是 170-2800,例如 250-1500,优选 500-1500 和更优选 500-1100。特别优选的 Mn 是 700-1300。

[0036] 基于含有至少 8 个碳原子的基团的示例性的烃基取代基是正辛基,正癸基,正十二烷基,四丙烯基,正十八烷基,油基,氯代十八烷基,三十烷基等等。该烃基取代基可以由具有 2-10 个碳原子的单-和二-烯烃的均-或者互聚物(例如共聚物,三元聚合物)制成,所述的烯烃例如是乙烯,丙烯,丁烷-1,异丁烯,丁二烯,异戊二烯,1-己烯,1-辛烯等等。优选这些烯烃是 1-单烯烃。该烃基取代基也可以衍生自这样的均-或者互聚物的卤代(例如氯代或者溴代)类似物。可选择的,该取代基可以由其他来源制成,例如单体高分子量链烯烃(例如 1-四十烯)及其氯代类似物和氢氯代类似物,脂肪族石油馏分,例如固体石蜡及其裂解的和氯代的类似物和氢氯代的类似物,白油,合成链烯烃例如通过齐格勒-纳塔方法所生产的烯烃(例如聚(乙烯)油脂)和本领域技术人员已知的其他来源。如果期望,在取代基中任何的不饱和度可以通过本领域已知的前体的氢化来降低或者消除。

[0037] 作为此处使用的,术语“烃基”表示这样的基团,其具有直接连接到分子的其他部

分上的碳原子,并且主要具有脂肪族烃的特性。合适的烃基基团可以包含非烃部分。例如它们可以包含对于每 10 个碳原子来说高到 1 个的非烃基基团,前提是这个非烃基基团不会明显的改变该烃基的烃特性。本领域技术人员将知道这样的基团,其包括例如羟基,卤素(特别氯和氟),烷氧基,烷基巯基,烷基次硫基(sulfoxy)等等。优选的烃基基取代基是纯的脂肪族烃特性,并且不包含这样的基团。

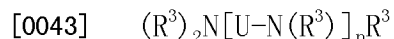
[0038] 该烃基-基取代基优选主要是饱和的,即,对于所存在的每 10 个碳碳单键来说,它们包含不大于 1 个的碳碳不饱和键。最优选对于所存在的每 50 个碳碳键来说,它们包含不大于 1 个的碳碳非芳族不饱和键。

[0039] 优选的烃基-基取代基是本领域已知的聚-(异丁烯)。

[0040] 特别优选的烃基取代的琥珀酸衍生物包括聚异丁烯琥珀酸衍生物,其具有下面的 PIB 分子量:500-1500,优选 500-1100 或者 700-1300,最优选 700-1100。

[0041] 用于与这些酰化剂反应的氨基化合物包括下面的:

[0042] (1) 下面通式的聚亚烷基多胺:



[0044] 其中每个 R^3 独立的选自氢原子,烃基基团或者羟基取代的烃基基团,其含有至多大约 30 个碳原子,并且前提是至少一个 R^3 是氢原子, n 是 1-10 的整数, U 是 C1-18 亚烷基基团。优选每个 R^3 独立的选自氢,甲基,乙基,丙基,异丙基,丁基及其异构体。最优选每个 R^3 是乙基或者氢。 U 优选是 C1-4 亚烷基基团,最优选亚乙基。

[0045] (2) 杂环取代的多胺包括羟烷基取代的多胺,其中该多胺如上所述,该杂环取代基选自含氮脂肪族和芳香族杂环,例如哌嗪,咪唑啉,嘧啶,吗啉等等。

[0046] (3) 下面通式的芳香族多胺:



[0048] 其中 Ar 是 6-20 个碳原子的芳香族核,每个 R^3 定义如上, y 是 2-8。

[0049] 聚亚烷基多胺 (1) 的具体例子包括亚乙基二胺,四(亚乙基)五胺,三-(三亚甲基)四胺,五亚乙基六胺,六亚乙基七胺,1,2-亚丙基二胺,和其他市售材料,其包含多胺复杂的混合物。例如,高级亚乙基多胺任选的含有全部或者某些上面的除了含有 8 或者更多个氮原子的高沸点馏分之外的部分等。羟烷基取代的多胺的具体例子包括 N -(2-羟基乙基)亚乙基二胺, N,N' -双(2-羟基乙基)亚乙基二胺, N -(3-羟基丁基)四亚甲基二胺,等等。杂环取代的多胺 (2) 的具体例子是 N -2-氨基乙基哌嗪, N -2 和 N -3 氨基丙基吗啉, N -3(二甲基氨基)丙基哌嗪,2-庚基-3-(2-氨基丙基)咪唑啉,1,4-双(2-氨基乙基)哌嗪,1-(2-羟基乙基)哌嗪,和 2-十七烷基-1-(2-羟基乙基)-咪唑啉,等等。芳香族多胺 (3) 具体例子是不同的异构化亚苯基二胺,不同的异构化萘二胺,等等。

[0050] 优选该多胺选自乙二胺,二亚乙基三胺,三亚乙基四胺,四亚乙基五胺,五亚乙基六胺,六亚乙基七胺,二甲基氨基丙基胺,氨基乙基乙醇胺,及其混合物。

[0051] 许多专利已经描述了有用的酰化的氮化合物,包括 US 专利 No. 3172892 ;3219666 ;3272746 ;3310492 ;3341542 ;3444170 ;3455831 ;3455832 ;3576743 ;3630904 ;3632511 ;3804763,4234435 和 US6821307。

[0052] 这个种类的典型的酰化的含氮化合物是通过将聚(异丁烯)取代的琥珀酸衍生的酰化剂(例如,酸酐,酸,酯等等)(其中该聚(异丁烯)取代基具有大约 12- 大约 200 个碳

原子)与亚乙基多胺的混合物进行反应来制成的,该亚乙基多胺具有 3- 大约 9 氨基氮原子 / 亚乙基多胺和大约 1- 大约 8 亚乙基基团。这些酰化的氮化合物是下面的摩尔比的酰化剂:氨基化合物反应来形成的:10 : 1-1 : 10, 优选 5 : 1-1 : 5, 更优选 2 : 1-1 : 2 和最优选 2 : 1-1 : 1。这种类型的酰化的氨基化合物及其制备是本领域技术人员公知的,并且描述在上述的参考 US 专利中。

[0053] 属于这个种类的另一类型的酰化的氮化合物是通过将上述的亚烷基胺与上述的取代的琥珀酸或者酸酐和具有 2- 大约 22 个碳原子的脂肪族单羧酸进行反应来制成的。在这些类型的酰化的氮化合物中,琥珀酸与单羧酸的摩尔比范围是大约 1 : 0.1- 大约 1 : 1。典型的单羧酸是甲酸,乙酸,十二烷酸,丁酸,油酸,硬脂酸,硬脂酸异构体如已知为异硬脂酸的市售混合物,甲苯酸,等等。这样的材料更充分的描述在 US 专利 No. 3216936 和 3250715 中。

[0054] 适用于本发明的另一类型的酰化的氮化合物是下面二者的反应产物:具有大约 12-30 个碳原子的脂肪单羧酸与上述亚烷基胺,典型的是含有 2-8 个氨基基团的亚乙基,亚丙基或者三亚甲基多胺及其混合物。该脂肪单羧酸通常是含有 12-30 个碳原子的直链和支链脂肪酸的混合物。脂肪二羧酸也可以使用。广泛使用类型的酰化的氮化合物是通过将上述亚烷基多胺与脂肪酸的混合物反应来制成的,该脂肪酸具有 5- 大约 30mol% 的直链酸和大约 70- 大约 95mol% 的支链脂肪酸。市售的混合物是作为异硬脂酸交易的这些广泛已知的混合物。这些混合物是作为不饱和脂肪酸二聚合的副产物来生产的,如 US 专利 No. 2812342 和 3260671 所述。

[0055] 支链脂肪酸也可以包括其中支链可以不是烷基性质的这些,例如苯基和环己基硬脂酸和氯代硬脂酸。支链脂肪酸 / 亚烷基多胺产物已经深入的在本领域进行了描述。参见例如 US 专利 No. 3110673 ;3251853 ;3326801 ;3337459 ;3405064 ;3429674 ;3468639 ;3857791。这些专利可以参考它们公开的脂肪酸 / 多胺缩合物它们在润滑油配方中的用途。

[0056] (ii) 烃基取代的胺

[0057] 适用于本发明的燃料组合物的烃基取代的胺是本领域技术人员公知的,并且描述在许多专利中。在这些专利中是 US 专利 No. 3275554 ;3438757 ;3454555 ;3565804 ;3755433 和 3822209。这些专利描述了用于本发明的合适的烃基胺,包括它们的制备方法。

[0058] (iii) 酚,醛和氨基化合物的含氮缩合物,

[0059] 在本发明燃料组合物中作为分散剂的酚 / 醛 / 胺缩合物包括通常称作曼尼希缩合物的这些。这样的化合物可以通过下面的三种物质的同时或者依次反应来制成的:至少一种活性氢化合物例如烃取代的酚(例如,烷基酚,其中该烷基基团具有至少平均为大约 8-200 个;优选至少 12 至多大约 200 个碳原子),具有键合到芳香族碳上的至少一个氢原子,与至少一种醛或者产生醛的材料(典型的是形成醛或者其前体)和至少一种氨基或者具有至少一个 NH 基团的多氨基化合物进行反应。该氨基化合物包括伯或者仲单胺,其具有 1-30 个碳原子的烃取代基或者 1- 大约 30 个碳原子的烃基取代的烃取代基。另一类型的典型的氨基化合物是上述与酰化的含氮化合物相关描述的多胺。

[0060] 用于本发明中的一个优选种类的含氮分散剂是由下面的组分通过曼尼希反应所形成的这些:

[0061] (a) 醛;

[0062] (b) 多胺 ;和

[0063] (c) 任选的取代的酚。

[0064] 任何醛都能够用作醛组分 (a), 但优选的是脂肪族醛。优选该醛具有 1-10 个碳原子, 优选 1-6 个碳原子, 更优选 1-3 个碳原子。最优选该醛是甲醛。

[0065] 多胺组分 (b) 可以选自包括两个或者多个胺基团的任何化合物。优选该多胺是聚亚烷基多胺。合适的聚亚烷基多胺如上所述。

[0066] 优选该多胺具有 1-15 个氮原子, 优选 1-10 个氮原子, 更优选 3-8 个氮原子。

[0067] 优选该多胺选自乙二胺, 二亚乙基三胺, 三亚乙基四胺, 四亚乙基五胺, 五亚乙基六胺, 六亚乙基七胺和七亚乙基八胺。最优选它是四亚乙基五胺或者亚乙基二胺。

[0068] 市售来源的多胺典型的包含异构体和 / 或低聚物的混合物, 并且由这些市售混合物所制成的产物也落入本发明的范围内。

[0069] 任选的取代的酚组分 (c) 可以用 0-4 个基团在芳环上取代的 (除了酚 OH 之外)。例如它可以是三 - 或者二取代的酚。最优选组分 (c) 是单取代的酚。取代可以在邻位和 / 或间位和 / 或对位进行。

[0070] 优选该酚组分 (c) 带有一种或多种任选的取代的烷基取代基。优选该组分 (c) 是单烷基酚, 特别是对位取代的单烷基酚。

[0071] 在一些优选的实施方案中, 组分 (c) 包含烷基取代的酚, 在其中该酚带有具有下面的碳原子数的一种或多种烷基链 : 总共小于 28 个碳原子, 优选小于 24 个碳原子, 优选小于 20 个碳原子, 更优选小于 18 个碳原子, 优选小于 16 个碳原子和最优选小于 14 个碳原子。

[0072] 例如组分 (c) 可以具有 4-20 个碳原子, 优选 6-18 个, 更优选 8-16 个, 特别 10-14 个碳原子。在一些特别优选的实施方案中, 组分 (c) 是具有 C12 烷基取代基的酚。

[0073] 在其他优选的实施方案中, 组分 (c) 是用更大的烷基链, 例如具有超过 20 个碳原子的这些烷基链取代的。特别优选的化合物是在其中酚是用烃残基取代的这些化合物, 该烃残基是由具有 2-10 个碳原子的单 - 和二 - 烯烃 (例如乙烯, 丙烯, 丁烷 -1, 异丁烯, 丁二烯, 异戊二烯, 1-己烯, 1-辛烯等) 的均或者互聚物 (例如共聚物, 三元聚合物) 制成的。优选这些烯烃是 1- 单烯烃。该烃基取代基也可以衍生自这样的均 - 或者互聚物的卤代 (例如氯代或者溴代) 类似物。可选择的, 该取代基可以由本领域技术人员公知的其他来源制成。

[0074] 特别优选的是用聚异丁烯残基取代的酚, 该聚异丁烯残基的分子量是 250-5000, 例如 500-1500, 优选 650-1200, 最优选 700-1000。

[0075] 合适的分散剂包括通过组分 (a), (b) 和 (c) 以下面的比例反应而获得的反应产物 : 5 : 1 : 5-0.1 : 1 : 0.1, 更优选 3 : 1 : 3-0.5 : 1 : 0.5。

[0076] 组分 (a) 和 (b) 优选是以 4 : 1-1 : 1 (醛 : 多胺), 优选 2 : 1-1 : 1 的比例来反应的。组分 (a) 和 (c) 优选是以 4 : 1-1 : 1 (醛 : 酚), 更优选 2 : 1-1 : 1 的比例反应的。

[0077] 特别优选的分散剂是通过将组分 (a), (b) 和 (c) 以 1 : 1 : 1 或者 2 : 1 : 2 的比例反应来形成的这些。还可以使用这些化合物的混合物。典型的组分 (b) 包含异构体和 / 或低聚物的混合物。组分 (c) 也可以包含异构体和 / 或同族体的混合物。

[0078] 本发明包括含氮分散剂的用途, 其作为抗氧化添加剂用于任何的含有生物柴油的

燃料中。这种燃料可以是基本上由生物柴油组成的燃料。可选择的,它可以是包含混合有一定量的生物柴油的矿物柴油机燃料(萃取自原油)这样的燃料。例如本发明的燃料组合物可以包含至多 1wt% 的生物柴油,例如至多 2wt%,至多 3wt%,至多 4wt%,至多 5wt%,至多 10wt%,至多 15wt%,至多 20wt%。该燃料组合物可以包含至多 25wt%,至多 30wt%,至多 40wt%,至多 50wt%,至多 60wt%,至多 70wt%,至多 75wt%,至多 80wt%,至多 85wt%,至多 90wt%,至多 95wt%,或者至多 99wt% 的生物柴油。

[0079] 在一种优选的实施方案中,该燃料组合物包含 1-30wt% 的生物柴油。

[0080] 包含 100% 生物柴油的燃料被称为 B100,包含 90% 矿物柴油和 10% 生物柴油的燃料被称为 B10;包含 50% 矿物柴油和 50% 生物柴油的燃料被称为 B50;依此类推。

[0081] 在一些实施方案中,本发明的燃料组合物是如下来制备的:将含氮分散剂加入到纯的 B100 生物柴油中,然后将该混合物用矿物柴油以适当的比例混合。

[0082] 合适的,该含氮分散剂添加剂在燃料中的加入量至少是 5ppm,优选至少 10ppm,更优选至少 15ppm 和最优选至少 20ppm。合适的,该含氮分散剂/抗氧化添加剂在燃料组合物中的加入量是至多 20000ppm,优选至多 10000ppm,更优选至多 5000ppm,优选至多 1000ppm 和最优选至多 500ppm。

[0083] 优选该含氮分散剂在燃料组合物中的存在量是组合物中存在的生物柴油量的 10ppm-5000ppm(重量),优选是 50ppm-3000ppm,更优选 100ppm-2000ppm 和最优选 200ppm-1000ppm。

[0084] 生物燃料的氧化稳定性可以通过 Rancimat 方法来测定。Rancimat 测试是一种在高温进行的加速氧化测试,在其中将燃料样品暴露于空气。

[0085] 图 1 表示了用于典型的 Rancimat 测试方法中示意性的测量配置。在该 Rancimat 方法中,将生物燃料 4 的样品保持在通过加热块 3 控制的恒定温度的密封反应管 1 中,该恒定温度选自 50-220°C 的范围,同时将连续的空气流经由入口管 2 通过该样品。样品中的脂肪酸甲酯被氧化成为过氧化物如伯氧化产物。在一段时间之后,脂肪酸完全分解成仲氧化产物。除了挥发性有机化合物之外,这些包括低分子量有机酸,主要是甲酸和乙酸。空气流将它们经由出口管 5 传输到测量容器 6 中,该容器含有蒸馏水作为吸收溶液 7。使用电导率测量室 8 连续的记录这种水的电导率。一旦样品中形成了挥发性羧酸,则观察到在测量容器中电导率的升高。检测到仲氧化产物所消耗的时间称作诱导时间,观察到达到预定的电导率升高所消耗的时间称作稳定时间。这些测量提供了用于氧化稳定性的良好的特性值。

[0086] 在 Rancimat 测试的欧洲标准测试方法 EN14112 中,测试样品是脂肪酸甲酯,测试温度是 110°C,氧化稳定性的度量是诱导时间。

[0087] 在欧洲标准的用于生物柴油质量的 EN14214 中,所指定的最小诱导时间是 6 小时。

[0088] 在本发明人所进行的测试中,测量了稳定时间。在这种情况下,记录了达到电导率升高 200 μ S/cm 所消耗的时间。

[0089] 优选使用含氮分散剂来提高燃料组合物通过 Rancimat 测试所测量的氧化稳定性,该组合物含有至少 5%,优选至少 10%,更优选至少 15% 的生物柴油。

[0090] 令人惊讶的,已经发现当含氮分散剂与已知的抗氧化添加剂一起用于含有生物柴油的燃料组合物中时,观察到该燃料的氧化稳定性获得了很大的提高。已经发现这两种添

加剂的作用显示出出乎意料的提高,其可能是协同增效的。燃料的氧化稳定性可以例如通过 Rancimat 测试程序来测量。

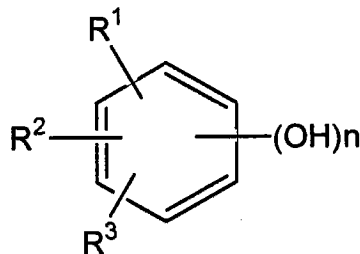
[0091] 根据本发明第二方面,这里提供了含氮分散剂添加剂的用途,其用于提高含有生物柴油和抗氧化添加剂的燃料组合物的氧化稳定性。

[0092] 可以使用任何已知的抗氧化添加剂。优选的抗氧化剂是酚类抗氧化剂和亚苯基二胺抗氧化剂。同样有用的是天然存在的抗氧化剂例如生育酚(维生素 E 及其衍生物);和硝基氧化合物,例如 2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧(TEMPO),4-羟基-TEMPO,4-氧-TEMPO 等等。

[0093] 用酚类抗氧化添加剂表示包括任何这样的化合物,其包含酚部分,即,用羟基基团取代的苯环。这可以是简单的化合物,例如苯二酚,烷基取代的酚或者苯三酚。可选择的,该酚类抗氧化剂可以是更复杂的分子的一部分。它可以包括两个酚部分,例如参见在 US2006/0219979 中公开的化合物。

[0094] 用于本发明的合适的酚类抗氧化剂化合物包括式 II 的这些:

[0095]



II

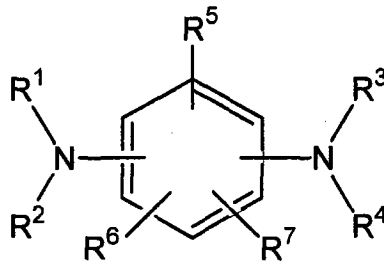
[0096] 其中 R¹ 选自任选的取代的烷基或者链烯基基团,芳基基团,酯,羧酸,醛,酮,醚,醇,胺或者酰胺;R² 和 R³ 独立的选自氢,任选的取代的烷基或者链烯基基团,芳基基团,酯基团,酮,醛,羧酸,醚,醇,胺或者酰胺;n 是 1-5 的整数。

[0097] 优选 R¹ 是烷基基团,优选具有 1-9 个碳原子,并且可以是直链的或者支链的。优选 R¹ 选自甲基,乙基,异丙基和叔丁基。R¹ 和 R² 可以一起形成环状取代基,是烷基或者芳基。R² 和 R³ 优选是氢或者具有 1-9 个碳原子的烷基基团。优选 R² 和 R³ 独立的选自氢,甲基,乙基,叔丁基和异丙基。优选 n 是 1,2 或者 3。

[0098] 优选用于本发明中的酚类抗氧化剂化合物是取代的苯化合物,其具有 1 或者多个羟基取代基。例子包括叔丁基对苯二酚(TBHQ 或者 MTBHQ),2,5-二-叔丁基对苯二酚(DTBHQ),连苯三酚,焦儿茶酚 2,6-二-叔丁基-4-甲基酚(BHT),五倍子酸丙酯和叔丁基儿茶酚。

[0099] 适用于本发明的优选的亚苯基二胺抗氧化剂包括式 III 的这些:

[0100]



III

[0101] 其中 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 和 R^7 独立的选自任选的取代的烷基或者链烯基基团, 芳基基团, 酯, 羧酸, 醛, 酮, 醚, 醇, 胺或者酰胺。优选 R^1 是氢。优选 R^3 是氢。优选 R^2 是烷基基团, 优选具有 1-10 个碳原子。更优选 R^2 是具有 1-5 个碳原子的烷基基团。优选 R^2 选自甲基, 乙基, 丙基, 异丙基, 丁基, 异丁基, 仲丁基和叔丁基。最优选 R^2 是异丙基或者仲丁基。优选 R^4 是烷基基团, 优选具有 1-10 个碳原子。更优选 R^4 是具有 1-5 个碳原子的烷基基团。 R^4 优选选自甲基, 乙基, 丙基, 异丙基, 仲丁基, 丁基, 叔丁基和异丁基。最优选 R^4 是异丙基或者仲丁基。

[0102] R^5 , R^6 和 R^7 优选选自氢或者烷基基团, 更优选氢和具有 1-10 个碳原子的烷基基团, 更优选氢和具有 1-5 个碳原子的烷基基团。优选 R^5 , R^6 和 R^7 独立的选自氢, 甲基, 乙基, 丙基, 异丙基, 丁基, 叔丁基和异丁基。最优选 R^5 是氢。最优选 R^6 是氢。最优选 R^7 是氢。

[0103] 但是, 在一种优选的实施方式中, 本发明的抗氧化剂组分是酚类抗氧化剂化合物, 特别是受阻酚类抗氧化剂化合物。用受阻酚类抗氧化剂表示这样的酚化合物, 其优选是邻位取代的。它还可以是对位取代的。

[0104] 在一些实施方式中 (其中含氮分散剂是羧酸衍生的酰化剂和氨基化合物的反应产物), 抗氧化添加剂不包含 2,4-二-叔丁基羟基甲苯或者 2,5-二-叔丁基对苯二酚。

[0105] 合适的, 该抗氧化添加剂的存在量是至少 1ppm, 更优选至少 5ppm, 优选至少 10ppm, 更优选至少 15ppm 和最优选至少 20ppm (重量)。该酚类抗氧化剂在组合物中的存在量可以至多 20000ppm, 优选至多 10000ppm, 更优选至多 5000ppm, 优选至多 1000ppm 和最优选至多 500ppm。

[0106] 优选该抗氧化添加剂在燃料组合物中的存在量是该组合物中存在的生物柴油量的 10ppm-5000ppm (重量), 优选是 50ppm-1000ppm, 更优选 100ppm-500ppm 和最优选 150ppm-300ppm。

[0107] 合适的, 含氮分散剂与酚类抗氧化剂的重量比是 20 : 1-1 : 20, 合适的是 10 : 1-1 : 10, 优选 5 : 1-1 : 5, 更优选 3 : 1-1 : 3, 例如 2 : 1-1 : 2。

[0108] 优选使用含氮分散剂来提高燃料组合物通过 Rancimat 测试所测量的氧化稳定性, 该燃料组合物含有生物柴油和下面量的抗氧化添加剂: 至少 5%, 优选至少 10%, 更优选至少 15%。

[0109] 本发明提供了一种燃料组合物, 其包含生物柴油, 任选的抗氧化添加剂和一定量的含氮分散剂, 该含氮分散剂的量足以相比于不包含所述的含氮分散剂的组合物而言将该包含所述含氮分散剂的组合物的氧化稳定性提高。合适的, 该氧化稳定性被提高了至少 10%, 优选至少 20%, 更优选至少 30%, 最优选至少 40%。

[0110] 氧化稳定性可以合适的通过记录 Rancimat 测试中所测量的稳定时间或者诱导时

间来测量。

[0111] 优选的,该组合物的特征如上所述。

[0112] 在提高含有生物柴油和任选的酚类抗氧化剂的燃料的氧化稳定性的同时,本申请人还发现含氮分散剂单独表现出在高温时优异的抗氧化剂性能,例如,典型的在现代柴油发动机中所遇到的温度。

[0113] 现代柴油发动机包括HSDI(高速直喷)发动机,其提供了改进的性能,并且是更加环境友好的。

[0114] 在这些发动机中的燃料可以是再循环的,并且因此可以达到非常高的温度例如150°C或者更高的温度。

[0115] 生物柴油燃料具有比矿物柴油更差的氧化稳定性,并且这种效应在高温时特别明显。

[0116] 根据本发明第三方面,这里提供了含氮分散剂的用途,其用于提高含有生物柴油的燃料组合物在高于110°C温度时的氧化稳定性。

[0117] 在适当之处,该含氮分散剂和燃料优选的定义同第一和/或第二方面。

[0118] 合适的,该含氮分散剂提高了燃料组合物在下面温度时的氧化稳定性:高于120°C,优选高于130°C,更优选高于140°C,例如150°C。

[0119] 因此,含氮分散剂可以用来提高HSDI发动机中所用的含有生物柴油的燃料组合物的氧化稳定性。

[0120] 因为该含氮分散剂在高温具有优异的抗氧化剂性能,因此可以不一定必需包括传统抗氧化添加剂。因此本发明进一步提供来一种含有生物柴油和含氮分散剂的燃料组合物,其基本上没有传统的抗氧化添加剂。

[0121] 用“基本上没有”表示没有加入受阻酚类或者亚苯基二胺类型的抗氧化剂,但是痕量可以自然的存在于燃料中。这样的燃料组合物是高度有利的,因为使用了单个添加剂来提供分散性和氧化稳定性,因此是成本有效的。

[0122] 本发明因此可以提供一种燃料组合物,其含有生物柴油和1-10000ppm,例如1-1000ppm的含氮分散剂,该组合物基本上没有传统抗氧化添加剂。用“传统抗氧化添加剂”表示受阻酚抗氧化剂化合物和亚苯基二胺抗氧化剂。

[0123] 可选择的,本发明可以提供一种燃料组合物,其包含着含氮分散剂和传统的抗氧化剂,其中传统抗氧化剂的处理率小于在不包含该含氮分散剂的组合物中需达到等价氧化稳定性所需要的处理率。本发明因此可以提供一种组合物,其包含生物柴油,1-10000ppm例如1-1000ppm的含氮分散剂和小于100ppm的传统抗氧化剂,优选小于50ppm,例如小于30ppm,优选小于20ppm,更优选小于10ppm,最优选小于5ppm,例如小于1ppm的传统抗氧化剂;基于生物柴油的重量。

[0124] 合适的所述的组合物包含生物柴油重量的至少5ppm,优选至少10ppm,更优选至少15ppm和最优选至少20ppm的含氮分散剂。

[0125] 合适的所述的组合物包含生物柴油重量的至多500ppm,优选至多400ppm,优选至多300ppm的含氮分散剂。

[0126] 高温氧化稳定性可以合适的通过使用在150°C进行的Rancimat测试来测量。

[0127] 合适的,本发明提供了含氮分散剂的用途,其用于将含有生物柴油的燃料组合物

的氧化稳定性提高了至少 5%，优选至少 10%，更优选至少 15% 和最优选至少 20%，该氧化稳定性是通过 Rancimat 测试在 150°C 测量的。这种提高应当是相对于没有加入添加剂的燃料来测量的。

[0128] 本发明进一步提供了上述组合物的用途，其用作加热用油或者重质燃料油。

[0129] 本发明任何方面的任何特征可以与任何其他方面适当的结合。

[0130] 本发明现在将用下面的非限定性的实施例来进一步描述。

[0131] 实施例 1

[0132] 对包含来自西班牙的油菜籽甲酯基燃料的生物柴油样品进行 Rancimat 测试方法。将该样品加热到 110°C，同时用空气鼓泡通过。将挥发性分解产物通入去离子水中，并且测量电导率。燃料到分解所消耗的稳定时间是通过记录稳定时间（电导率增加 200 μ S/cm 所消耗的时间）来测量的。然后将不同的添加剂加入到该基础生物柴油燃料中，并且重复进行 Rancimat 测试。结果在表 1 中给出。

[0133] 表 1

[0134]

燃料	添加剂	处理率, ppm 活性	温度°C	稳定时间 (h)	%提高
B100	-	-	110	5.96	-
B100	添加剂 A	250	110	6.73	13
B100	TBHQ	250	110	8.13	36
B100	连苯三酚	250	110	10.09	69
B100	焦儿茶酚	250	110	6.02	1
B100	叔丁基儿茶酚	250	110	5.18	-13

[0135] 添加剂 A 是聚异丁烯基琥珀酰亚胺的 60% 的活性成分溶液（在芳香族溶剂中），该聚异丁烯基琥珀酰亚胺获自下面二者的缩合反应：衍生自 Mn 大约 750 的聚异丁烯的聚异丁烯基琥珀酸酐与平均组成接近于四亚乙基五胺的聚亚乙基多胺混合物。添加剂 A1 是聚异丁烯基琥珀酰亚胺的 60% 的活性成分溶液（在芳香族溶剂中），该聚异丁烯基琥珀酰亚胺获自下面二者的缩合反应：衍生自 Mn 大约 750 的聚异丁烯的聚异丁烯基琥珀酸酐与平均组成接近于四亚乙基五胺的聚亚乙基多胺混合物。聚异丁烯基琥珀酸酐：聚亚乙基多胺的摩尔比是大约 1 : 1。

[0136] B100 指的是其完全由生物柴油基燃料组成的燃料组合物。

[0137] 实施例 2

[0138] 将实施例 1 的 Rancimat 测试然后在生物柴油 B100 样品上在 110°C 进行，在这种场合使用仅仅单个的添加剂，和添加剂组合。添加剂 A 定义同实施例 1。结果在表 2 中给出。

[0139] 表 2

[0140]

燃料	添加剂	处理率, ppm 活性	温度 °C	稳定时间 (h)	%提高
B100	-	-	110	5.96	-
B100	添加剂 A	190	110	6.83	15
B100	TBHQ	250	110	8.13	36
B100	TBHQ+ 添加剂 A	250+190	110	11.23	88
B100	连苯三酚	250	110	10.09	69
B100	连苯三酚 + 添加剂 A	250+190	110	16.83	182
B100	焦儿茶酚	250	110	6.02	1
B100	焦儿茶酚 + 添加剂 A	250+190	110	10.66	79
B100	叔丁基儿茶酚	250	110	5.18	-13
B100	叔丁基儿茶酚 + 添加剂 A	250+190	110	10.31	73

[0141] 上面的结果清楚的表明对于每个含有酚类抗氧化添加剂的生物柴油燃料来说,通过共同加入含氮分散剂添加剂 A 能够获得稳定性的协同提高。

[0142] 实施例 3

[0143] 接着重复实施例 1 的测试,除了 Rancimat 测试是在 150°C 进行之外,并且全部的其他变量保持不变。结果在表 3 中示出。

[0144] 表 3

[0145]

燃料	添加剂	处理率, ppm 活性	温度 °C	稳定时间	%提高
B100	-	-	150	0.68	-
B100	添加剂 A	250	150	1.84	171
B100	TBHQ	250	150	1.77	160
B100	连苯三酚	250	150	1.24	82
B100	焦儿茶酚	250	150	1.17	72
B100	叔-丁基儿茶酚	250	150	1.08	59

[0146]

[0147] 这些结果清楚的表明通常在现代 HSDI 柴油发动机中遇到的温度 150℃ 的高温时，添加剂 A（一种含氮分散剂）的表现优于常规的酚类抗氧化添加剂。

[0148] 实施例 4

[0149] 然后在 150℃，在样品 B10 上进行 Rancimat 测试，该样品 B10 包含来自西班牙的 10 重量%基础 RME 生物柴油和来自 Haltermans 的 90%常规矿物柴油机油（已知为 RF-06）。

[0150] 结果表示在表 4 中。燃料 RF-06 的规格表示在表 5 中。

[0151] 表 4

[0152]

燃料	添加剂	处理率， ppm 活性	温度℃	稳定时间	%提高
B10	-	-	150	2.05	-
B10	添加剂 A	25	150	2.76	35
B10	添加剂 A	96	150	3.48	70
B10	TBHQ	25	150	3.39	65
B10	连苯三酚	25	150	3.45	68
B10	焦儿茶酚	25	150	2.3	12
B10	叔-丁基儿茶酚	25	150	2.66	30

[0153] 表 5

[0154]

性能	单位	界限		方法
		最小	最大	
十六烷值		52	54	EN ISO5165
15℃时的密度	kg/m ³	833	837	EN ISO3675
蒸馏				EN ISO3405
50%v/v 点	℃	245	-	

[0155]

95%v/v 点	°C	345	350	
FBP	°C	-	370	
闪点	°C	55	-	EN22719
常温滤器堵塞点	°C	-	-5	EN116
40°C 粘度	mm ² /s	2.3	3.3	EN ISO3104
多环芳烃	%m/m	3.0	6.0	IP391
硫含量	mg/kg	-	10	ASTM D5453
铜腐蚀		-	1	EN ISO2160
在 10%蒸馏残留物 上的 Conradson 残碳	%m/m	-	0.2	EN ISO10370
灰分	%m/m	-	0.01	EN ISO6245
水分	%m/m	-	0.02	EN ISO12937
中和(强酸)数	mg KOH/g	-	0.02	ASTM D974
氧化稳定性	mg/mL	-	0.025	EN ISO12205
HFRR(WSD1, 4)	µm	-	400	CEC F-06-A-96
脂肪酸甲酯		禁止		

[0156] 含氮分散剂典型的以大约 100ppm 的处理率加入到 B10 燃料中（来实现分散性 / 去垢性）。表 4 所示的结果表明这个单独组分将 150°C 时的氧化稳定性提高的量大于加入常规的酚类抗氧化添加剂所获得的量。

[0157] 实施例 6

[0158] 将实施例 1 的 Rancimat 测试接着在生物柴油 B100 样品（衍生自芥花籽的 RME 生物柴油，来自 USA）上在 110°C 进行，该样品包括表 6 中所列出的本发明的氮分散剂添加剂。

[0159] 表 6

[0160]

燃料	添加剂	处理率 (ppm 活性)	温度 °C	诱导时间 h	%提高
B100	-	-	110	4.58	-
B100	A1	250	110	5.47	19%
B100	A1	500	110	6.23	36%
B100	A2	250	110	4.41	-4%

B100	A2	500	110	4.17	-9%
B100	B1	250	110	6.03	32%
B100	B2	250	110	5.04	10%
B100	B2	500	110	5.86	28%
B100	B3	250	110	5.17	13%
B100	B3	500	110	5.34	17%
B100	B4	250	110	4.52	-1%
B100	B4	500	110	4.62	1%
B100	C1	250	110	6.17	35%
B100	C2	250	110	5.3	16%
B100	C2	500	110	6.08	33%
B100	C3	250	110	5.4	18%

[0161]

[0162] 添加剂 A1 是聚异丁烯基琥珀酰亚胺的 60% 的活性成分溶液（在芳香族溶剂中），该聚异丁烯基琥珀酰亚胺获自下面二者的缩合反应：衍生自 Mn 大约 750 的聚异丁烯的聚异丁烯基琥珀酸酐与平均组成接近于四亚乙基五胺的聚亚乙基多胺混合物。聚异丁烯基琥珀酸酐：聚亚乙基多胺的摩尔比是 1 : 1。

[0163] 添加剂 A2 是聚异丁烯基琥珀酰亚胺的 60% 的活性成分溶液（在芳香族溶剂中），该聚异丁烯基琥珀酰亚胺获自下面二者的缩合反应：衍生自 Mn 大约 750 的聚异丁烯的聚异丁烯基琥珀酸酐与平均组成接近于四亚乙基五胺的聚亚乙基多胺混合物。聚异丁烯基琥珀酸酐：聚亚乙基多胺的摩尔比是 4 : 1。

[0164] 添加剂 B1 是聚异丁烯基琥珀酰亚胺的 60% 的活性成分溶液（在芳香族溶剂中），该聚异丁烯基琥珀酰亚胺获自下面二者的缩合反应：衍生自 Mn 大约 750 的聚异丁烯的聚异丁烯基琥珀酸酐与平均组成接近于六亚乙基七胺的聚亚乙基多胺混合物。聚异丁烯基琥珀酸酐：聚亚乙基多胺的摩尔比是 1 : 1。

[0165] 添加剂 B2 是聚异丁烯基琥珀酰亚胺的 60% 的活性成分溶液（在芳香族溶剂中），该聚异丁烯基琥珀酰亚胺获自下面二者的缩合反应：衍生自 Mn 大约 750 的聚异丁烯的聚异丁烯基琥珀酸酐与平均组成接近于六亚乙基七胺的聚亚乙基多胺混合物。聚异丁烯基琥珀酸酐：聚亚乙基多胺的摩尔比是 1.4 : 1。

[0166] 添加剂 B3 是聚异丁烯基琥珀酰亚胺的 60% 的活性成分溶液（在芳香族溶剂中），

该聚异丁烯基琥珀酰亚胺获自下面二者的缩合反应：衍生自 Mn 大约 750 的聚异丁烯的聚异丁烯基琥珀酸酐与平均组成接近于六亚乙基七胺的聚亚乙基多胺混合物。聚异丁烯基琥珀酸酐：聚亚乙基多胺的摩尔比是 2 : 1。

[0167] 添加剂 B4 是聚异丁烯基琥珀酰亚胺的 60% 的活性成分溶液（在芳香族溶剂中），该聚异丁烯基琥珀酰亚胺获自下面二者的缩合反应：衍生自 Mn 大约 750 的聚异丁烯的聚异丁烯基琥珀酸酐与平均组成接近于六亚乙基七胺的聚亚乙基多胺混合物。聚异丁烯基琥珀酸酐：聚亚乙基多胺的摩尔比是 4 : 1。

[0168] 添加剂 C1 是曼尼希反应产物的 75% 活性成分溶液（在芳香族溶剂中），该曼尼希反应产物是通过将 4- 十二烷基酚，多聚甲醛，四亚乙基五胺和甲苯混合来制备的。将该混合物加热到 110°C，并回流 6 小时。然后真空下除去反应的溶剂和水。醛：多胺：酚的摩尔比是 2 : 1 : 2。

[0169] 添加剂 C2 是 83% 活性成分曼尼希反应产物，该产物是通过在甲苯中将聚异丁烯基取代的酚（其中聚异丁烯分子量是大约 780），多聚甲醛和四亚乙基五胺反应来制备的。将该混合物加热到 110°C，并回流 6 小时。然后真空下除去反应的溶剂和水。醛：多胺：酚的摩尔比是 1 : 1 : 1。

[0170] 添加剂 C3 是 100% 活性成分曼尼希反应产物，该产物是通过在甲苯中将聚异丁烯基取代的酚（其中聚异丁烯分子量是大约 750），多聚甲醛和四亚乙基五胺反应来制备的。将该混合物加热到 110°C，并回流 6 小时。然后真空下除去反应的溶剂和水。醛：多胺：酚的摩尔比是 2 : 1 : 2。

[0171] 实施例 7

[0172] 将实施例 1 的 Rancimat 测试接着在生物柴油 B100 样品（衍生自芥花籽的 RME 生物柴油，来自 USA）上在 110°C 进行，该样品包括本发明的氮分散剂添加剂与表 7 中详细给出的酚类抗氧化剂的组合。

[0173] 表 7

[0174]

燃料	添加剂	处理率， ppm 活性	温度 °C	诱导时 间 h	% 提高	A0 单独 的 % 提高
B100	-	-	110	4.58		
B100	TBHQ	125	110	7.99	74%	
B100	TBHQ+B1	125+125	110	9.78	114%	22%
B100	TBHQ+C1	125+125	110	10.06	120%	26%
B100	TBHQ+C3	125+125	110	9.51	108%	19%
B100	连苯三酚	125	110	13.45	194%	

B100	连苯三酚 +B1	125+125	110	14.92	226%	11%
B100	连苯三酚 +C1	125+125	110	15.98	249%	19%
B100	连苯三酚 +C3	125+125	110	15.03	228%	12%
B100	焦儿茶酚	125	110	6.49	42%	
B100	焦儿茶酚 +B1	125+125	110	7.68	68%	18%
B100	焦儿茶酚 +C1	125+125	110	7.88	72%	21%
B100	焦儿茶酚 +C3	125+125	110	7.47	63%	15%
B100	叔丁基儿茶酚	125	110	7.17	57%	
B100	叔丁基儿茶酚 +B1	125+125	110	9.1	99%	27%
B100	叔丁基儿茶酚 +C1	125+125	110	9.21	101%	28%
B100	叔丁基儿茶酚 +C3	125+125	110	7.61	66%	6%
B100	BHT	125	110	5.23	14%	
B100	BHT+B1	125+125	110	6.3	38%	20%
B100	BHT+C1	125+125	110	6.65	45%	27%
B100	BHT+C3	125+125	110	6.19	35%	18%

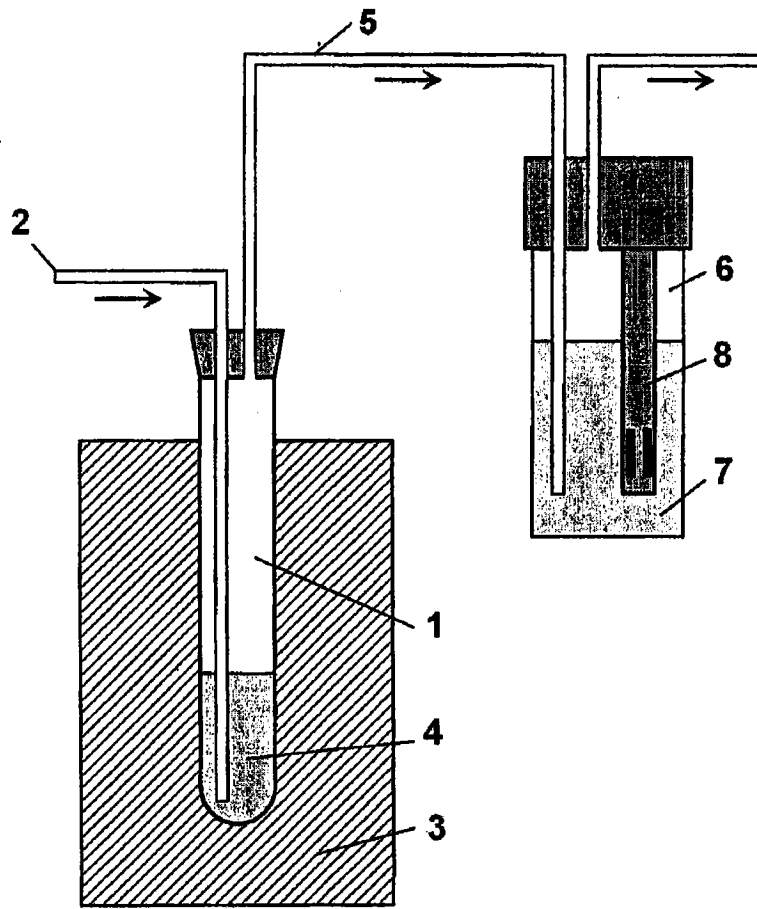


图 1