



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1869169 B

(45) 授权公告日 2011.06.15

(21) 申请号 200610084432.0

US 4941968 A, 1990.07.17, 说明书第 3 栏  
20-35 行;第 4 栏第 18-65 行;权利要求 1-3.

(22) 申请日 2003.06.10

审查员 杨颖

(30) 优先权数据

60/388,385 2002.06.11 US

60/409,115 2002.09.05 US

(62) 分案原申请数据

03818605.5 2003.06.10

(73) 专利权人 ORYXE 能源国际公司

地址 美国加利福尼亚

(72) 发明人 F·L·乔丹 R·J·劳伯

(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 11038

代理人 孙爱

(51) Int. Cl.

C10L 1/18(2006.01)

C10L 1/24(2006.01)

(56) 对比文件

US 5826369 A, 1998.10.27, 第 2 栏 60-65 行,  
第 3 栏 14-26 行,第 5 栏 25-36 行.

权利要求书 1 页 说明书 32 页

(54) 发明名称

含有添加剂的柴油燃料的生产方法

(57) 摘要

本发明提供一种含有添加剂的柴油燃料的生产方法,该方法包括以下步骤:使  $\beta$ -胡萝卜素、乙氧基喹、霍霍巴油和稀释剂组合制备第一种添加剂;使大麦的油提取物、霍霍巴油和稀释剂组合制备第二种添加剂;和将第一种添加剂和第二种添加剂加入基础柴油燃料中产生含有添加剂的柴油燃料。

1. 一种含有添加剂的柴油燃料的生产方法,该方法包括以下步骤:

使  $\beta$ -胡萝卜素、乙氧基喹、霍霍巴油和稀释剂组合制备第一种添加剂,所述第一种添加剂包括 4 毫升霍霍巴油、4 克  $\beta$ -胡萝卜素和 0.4 克乙氧基喹 /3785 毫升第一种添加剂;

使大麦的油提取物、霍霍巴油和稀释剂组合制备第二种添加剂,所述第二种添加剂包括 4 毫升霍霍巴油和 19.36 克大麦的油提取物 /3785 毫升第二种添加剂;和

将第一种添加剂和第二种添加剂加入基础柴油燃料中产生含有添加剂的柴油燃料,使所述含有添加剂的柴油燃料包括 0.15 至 20 毫升第一种添加剂 /3785 毫升含有添加剂的柴油燃料和 0.3 至 3.6 毫升第二种添加剂 /3785 毫升含有添加剂的柴油燃料。

2. 一种含有添加剂的柴油燃料的生产方法,该方法包括以下步骤:

使  $\beta$ -胡萝卜素、乙氧基喹、霍霍巴油、和稀释剂组合制备第一种添加剂,所述第一种添加剂包括 32 毫升霍霍巴油、3.2 克乙氧基喹、32 克  $\beta$ -胡萝卜素 /3785 毫升第一种添加剂;

使大麦的油提取物、霍霍巴油和稀释剂组合制备第二种添加剂,所述第二种添加剂包括 32 毫升霍霍巴油和 155 克大麦的油提取物 /3785 毫升第二种添加剂;和

将第一种添加剂和第二种添加剂加入基础柴油燃料中产生含有添加剂的柴油燃料,使所述含有添加剂的柴油燃料包括 0.0625 至 0.625 毫升第一种添加剂 /3785 毫升含有添加剂的柴油燃料和 0.3 至 0.45 毫升第二种添加剂 /3785 毫升含有添加剂的柴油燃料。

## 含有添加剂的柴油燃料的生产方法

### 技术领域

[0001] 本发明提供一种柴油燃料添加剂,包括用 2,2,4-三甲基-6-乙氧基-1,2-二氢喹啉稳定的  $\beta$ -胡萝卜素。该添加剂可加入任何液体烃燃料、固体烃燃料、或者其它易燃烃类燃料中,以降低燃料燃烧时不受欢迎组分的排放,提供改进的燃料经济性、发动机清洁度和/或性能。本发明还提供该添加剂的制备方法。

### 背景技术

[0002] 烃类燃料通常含有烃(即含有各种氢和碳原子排列的分子)的复杂混合物。可能还含有各种添加剂,包括清洁剂、抗氧化剂、防冻剂、乳化剂、缓蚀剂、染料、沉积物改性剂、和非烃类如含氧化合物。

[0003] 此烃类燃料燃烧时会产生各种各样的污染物。这些燃烧产物包括臭氧、颗粒、一氧化碳、二氧化氮、二氧化硫和铅。美国环境保护局(EPA)和加利福尼亚空气资源委员会(CARB)已通过了针对这些污染物的环境空气质量标准。两机构也已经通过了低排放汽油的规范。

[0004] 第 II 阶段加州新配方汽油(CaRFG2)管理条例于 1996 年 3 月 1 日生效。州长 Davis 于 1999 年 3 月 25 日签署了行政命令 D-5-99,要求到 2002 年 12 月 31 日之前加州汽油中逐渐停止使用甲基叔丁基醚(MTBE)。第 III 阶段加州新配方汽油(CaRFG3)管理条例于 2000 年 8 月 3 日获得批准,并于 2000 年 9 月 2 日生效。表 A 中列出 CaRFG2 和 CaRFG3 标准。

[0005] 表 A

[0006] 第 II 和 III 阶段加州新配方汽油规范

[0007]

性质	低限			均限			高限		
	CaRFG I	CaRFG II	CaRFG II	CaRFG I	CaRFG II	CaRFG III	CaRFG I	CaRFG II	CaRFG III
雷德蒸汽压 (psi)	n/a	7.0	7.0 或 6.9	7.8	n/a	n/a	n/a	7.0	6.4-7.2
硫量 (wt. ppm)	n/a	40	20	151	30	15	n/a	80	60 30
苯含量 (vol. %)	n/a	1.0	0.8	1.7	0.8	0.7	n/a	1.2	1.1
芳烃含量 (vol. %)	n/a	25	25	32	22	22	n/a	30	35
烯烃含量 (vol. %)	n/a	6.0	6.0	9.6	4.0	4.0	n/a	10.0	10.0
T50 (°F)	n/a	210	213	212	200	203	n/a	220	220
T90 (°F)	n/a	300	305	329	290	295	n/a	330	330
氧含量 (wt. %)	n/a	1.8-2.2	1.8-2.2	n/a	n/a	n/a	n/a	1.8-3.5 0-3.5	1.8-3.5 0-3.5
MTBE 和其它含氧 化合物含量 (乙醇 除外)	n/a	n/a	禁用	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	禁用

[0008] n/a = 不适用的

[0009] 为配制符合 EPA 和 CARB 标准的汽油, 主要的石油公司已付出相当大的努力。配制应允汽油的最常用方法涉及调整炼厂工艺以生产满足上述规范的汽油基础燃料。这种方法有许多缺点, 包括改造炼厂工艺所涉及的高成本、可能对其它炼制产品的质量或数量造成的负面影响、以及与必须生产应允基础汽油相伴的不灵活性。

[0010] 和汽油一样, 柴油燃料可能也须服从规定。劣质柴油可能不适合使用直至且除非使之达到规范。这通常也在炼厂的基本工艺中实现, 也存在与前面针对改良汽油基础燃料的炼厂工艺所描述的相同缺点。

## 发明内容

[0011] 基于传统炼厂的用于生产可接受十六烷值的优质柴油燃料的工艺有许多缺点。因此期望获得没有这些缺点的优质柴油燃料生产方法。还期望获得含有  $\beta$ -胡萝卜素的柴油燃料添加剂和柴油燃料的制备方法, 其中所述方法可在环境条件下进行而非如现有技术方法中在惰性气氛下进行。

[0012] 本发明提供一种柴油燃料添加剂, 可与常规柴油燃料组合产生十六烷值改良的柴油燃料。因为使用添加剂生产改进的柴油燃料, 所以避免了与炼厂解决方案相伴的设备和产品成本。所述添加剂还可与其它烃类燃料如汽油燃料、喷气发动机用燃料、两冲程发动机用燃料、煤和其它烃类燃料组合以降低燃料燃烧过程中污染物的排放、改进燃烧经济性、和/或提供其它益处。

[0013] 第一实施方案中,提供一种柴油燃料十六烷值改进剂,所述十六烷值改进剂包括  $\beta$ -胡萝卜素;和 2,2,4-三甲基-6-乙氧基-1,2-二氢喹啉。

[0014] 第二实施方案中,提供一种柴油燃料十六烷值改进剂,所述十六烷值改进剂包括选自胡萝卜素、类胡萝卜素、胡萝卜素衍生物、胡萝卜素前体、类胡萝卜素衍生物、类胡萝卜素前体、长链烯属化合物及其混合物的十六烷值改进添加剂;和抑制所述十六烷值改进添加剂氧化的稳定化合物。

[0015] 第二实施方案的一方面,所述稳定化合物包括 2,2,4-三甲基-6-乙氧基-1,2-二氢喹啉。

[0016] 第二实施方案的一方面,所述十六烷值改进剂还包括植物油提取物和热稳定剂。

[0017] 第二实施方案的一方面,所述植物油提取物包括豆科植物的油提取物。

[0018] 第二实施方案的一方面,所述植物油提取物包括大麦的油提取物。

[0019] 第二实施方案的一方面,所述植物油提取物包括叶绿素。

[0020] 第二实施方案的一方面,所述热稳定剂包括霍霍巴油(jojoba oil)。

[0021] 第二实施方案的一方面,所述热稳定剂包括 C<sub>20</sub>-C<sub>22</sub> 直链单不饱和羧酸酯。

[0022] 第二实施方案的一方面,所述植物油提取物包括大麦的油提取物,所述热稳定剂包括霍霍巴油。

[0023] 第二实施方案的一方面,所述十六烷值改进剂还包括稀释剂。

[0024] 第二实施方案的一方面,所述稀释剂选自甲苯、汽油、柴油燃料、喷气发动机用燃料及其混合物。

[0025] 第二实施方案的一方面,所述十六烷值改进剂还包括含氧化合物。

[0026] 第二实施方案的一方面,所述含氧化合物选自甲醇、乙醇、甲基叔丁基醚、乙基叔丁基醚、和叔戊基甲基醚、及其混合物。

[0027] 第二实施方案的一方面,所述十六烷值改进剂还包括至少一种选自辛烷值改进剂、十六烷值改进剂、清洁剂、破乳剂、缓蚀剂、金属钝化剂、点火加速剂、分散剂、抗爆添加剂、抗继续运转添加剂、抗早燃添加剂、抗缺火添加剂、抗磨添加剂、抗氧化剂、热稳定剂、植物油提取物、破乳剂、载液、溶剂、燃料经济性添加剂、降低排放添加剂、润滑性能改进剂、及其混合物的附加添加剂。

[0028] 第一实施方案的一方面,所述添加剂中  $\beta$ -胡萝卜素与 2,2,4-三甲基-6-乙氧基-1,2-二氢喹啉的克数比为约 20 : 1 至约 1 : 1。

[0029] 第一实施方案的一方面,所述添加剂中  $\beta$ -胡萝卜素与 2,2,4-三甲基-6-乙氧基-1,2-二氢喹啉的克数比为约 15 : 1 至约 5 : 1。

[0030] 第一实施方案的一方面,所述添加剂中  $\beta$ -胡萝卜素与 2,2,4-三甲基-6-乙氧基-1,2-二氢喹啉的克数比为约 10 : 1。

[0031] 第二实施方案的一方面,所述柴油燃料十六烷值改进剂还包括硝酸 2-乙基己酯。

[0032] 第三实施方案中,提供一种含有添加剂的柴油燃料,所述柴油燃料包括基础燃料和用于改进十六烷值的燃料添加剂,所述燃料添加剂包括  $\beta$ -胡萝卜素;和 2,2,4-三甲基-6-乙氧基-1,2-二氢喹啉。

[0033] 第四实施方案中,提供一种含有添加剂的柴油燃料,所述柴油燃料包括基础燃料和用于改进十六烷值的燃料添加剂,所述燃料添加剂包括选自胡萝卜素、类胡萝卜素、胡萝

卜素衍生物、胡萝卜素前体、类胡萝卜素衍生物、类胡萝卜素前体、长链烯属化合物及其混合物的十六烷值改进添加剂；和抑制所述十六烷值改进添加剂氧化的稳定化合物。

[0034] 第四实施方案的一方面，所述燃料包括约 0.00025 克至约 0.05 克  $\beta$ -胡萝卜素/3785 毫升含有添加剂的柴油燃料和约 0.000025 克至约 0.005 克乙氧基喹/3785 毫升含有添加剂的柴油燃料。

[0035] 第四实施方案的一方面，所述燃料包括约 0.00053 克至约 0.021 克  $\beta$ -胡萝卜素/3785 毫升含有添加剂的柴油燃料和约 0.000053 克至约 0.0021 克乙氧基喹/3785 毫升含有添加剂的柴油燃料。

[0036] 第五实施方案中，提供一种含有添加剂的柴油燃料的生产方法，该方法包括以下步骤：使  $\beta$ -胡萝卜素、乙氧基喹、霍霍巴油和稀释剂组合制备第一种添加剂，所述第一种添加剂包括约 4 毫升霍霍巴油、约 4 克  $\beta$ -胡萝卜素和约 0.4 克乙氧基喹/3785 毫升第一种添加剂；使大麦的油提取物、霍霍巴油和稀释剂组合制备第二种添加剂，所述第二种添加剂包括约 4 毫升霍霍巴油和约 19.36 克大麦的油提取物/3785 毫升第二种添加剂；并将第一种添加剂和第二种添加剂加入基础柴油燃料中产生含有添加剂的柴油燃料，使所述含有添加剂的柴油燃料包括约 0.15 至约 20 毫升第一种添加剂/3785 毫升含有添加剂的柴油燃料和约 0.3 至约 3.6 毫升第二种添加剂/3785 毫升含有添加剂的柴油燃料。

[0037] 第五实施方案中，提供一种含有添加剂的柴油燃料的生产方法，该方法包括以下步骤：使  $\beta$ -胡萝卜素、乙氧基喹、霍霍巴油、和稀释剂组合制备第一种添加剂，所述第一种添加剂包括约 32 毫升霍霍巴油、约 3.2 克乙氧基喹、约 32 克  $\beta$ -胡萝卜素/3785 毫升第一种添加剂；使大麦的油提取物、霍霍巴油和稀释剂组合制备第二种添加剂，所述第二种添加剂包括约 32 毫升霍霍巴油和约 155 克大麦的油提取物/3785 毫升第二种添加剂；并将第一种添加剂和第二种添加剂加入基础柴油燃料中产生含有添加剂的柴油燃料，使所述含有添加剂的柴油燃料包括约 0.0625 至约 0.625 毫升第一种添加剂/3785 毫升含有添加剂的柴油燃料和约 0.3 至约 0.45 毫升第二种添加剂/3785 毫升含有添加剂的柴油燃料。

[0038] 第六实施方案中，提供一种用于汽油的阻胶剂，所述阻胶剂包括 2,2,4-三甲基-6-乙氧基-1,2-二氢喹啉。

[0039] 第七实施方案中，提供一种包括 2,2,4-三甲基-6-乙氧基-1,2-二氢喹啉的汽油组合物。

[0040] 第七实施方案的一方面，所述汽油组合物中 2,2,4-三甲基-6-乙氧基-1,2-二氢喹啉的浓度为约 50-1000ppm。

[0041] 第七实施方案的一方面，所述汽油组合物中 2,2,4-三甲基-6-乙氧基-1,2-二氢喹啉的浓度为约 100-500ppm。

[0042] 第七实施方案的一方面，所述汽油组合物中 2,2,4-三甲基-6-乙氧基-1,2-二氢喹啉的浓度为约 200-400ppm。

[0043] 优选实施方案详述

[0044] 前言

[0045] 以下描述和实施例详细说明本发明的优选实施方案。本领域技术人员将认识到在其范围内本发明有许多变化和修改。因此，不能认为这些优选实施方案的描述限制本发明的范围。

**[0046] 十六烷值改进添加剂配方**

[0047] 降低排放的添加剂配方含有两种组分： $\beta$ -胡萝卜素或适合的替代物（如下面所述）和 2,2,4-三甲基-6-乙氧基-1,2-二氢喹啉或适合的替代物（如下面所述）。优选实施方案中，所述添加剂配方还含有常规的改进十六烷值添加剂作为可选添加剂，例如硝酸 2-乙基己酯。

[0048] 实际上，矿物能源的所有实际应用都涉及燃烧过程，从而使燃料与来自空气的氧化合以释放氧化反应中的热量。加热到足够高的温度可克服一定的阈能级时，所述燃料将与氧气反应。称为“阿仑尼乌斯活化能”的此阈级与温度的相关性很强，温度越高导致所需能级越低。其它因素如存在催化剂也可降低活化能。

[0049] 优选实施方案的添加剂与催化剂的区别可能在于据信其降低活化能并在燃烧过程中消耗。相反，催化剂促进反应并降低活化能但不在燃烧过程中消耗。虽然不希望受任何特定理论限制，但相信优选实施方案配方中的通常源于植物和其它可再生资源生物降解材料的活性物质在预燃温度下削弱较长烃链的键。所述添加剂还束缚燃料-空气混合物中的氧，从而促进氧与烃在亚分子水平接近。混合改进且活化能降低可导致燃烧过程更完全，不想要的副产品如一氧化碳和烃类排放物减少，同时燃烧的总效率改善。横跨更平的火焰前缘的燃烧温度较低通常也导致  $\text{NO}_x$  排放较少。自从 1920 Charles F. Kettering 等对四乙基铅和其它抗爆剂的早期研究以后，人们已经认识到少量的添加剂可能对内燃机缸内火焰前缘传播（或燃烧）路线有很大的影响。

[0050] 虽然相信优选实施方案配方中存在的某些组分可束缚氧以在燃烧反应过程中释放，但按照烃基燃料配方领域常用术语，它们一般不视为“含氧化合物”。含氧化合物例如甲基叔丁基醚 (MTBE) 和乙醇是分子链中含有氧的化合物。燃料和空气在含氧化合物如 MTBE 存在下加热时，所述含氧化合物在开始着火时分解，释放自由基。自由基促使烃链断裂，促进燃烧。由于含氧化合物仅在达到着火温度时释放其自由基而且抑制火焰前缘前面的反应，所以它们通常还作为辛烷值增强剂。在优选实施方案的配方存在下加热燃料和空气时，配方组分有助于削弱烃结构和捕获氧。燃烧试剂的接近效应降低了活化能，促进燃烧。优选实施方案的配方可使火焰前缘变平，提供更均匀的热分布，更好的化学计量（空气与燃料比）燃烧，并产生去垢作用有助于防止碳沉积物聚集。含氧化合物的作用可比喻为通过从其内在分子结构中释放氧而将氧“推”入燃烧反应，而优选实施方案的配方可视为将氧从燃料-空气混合物中“拉”入燃烧过程。

[0051] 虽然不希望受任何特定理论限制，但相信有 1、2、3 或更多烯键的长链烃（即含有约 5、6 或 7 个碳原子，优选约 8 或 9 个碳原子，更优选约 10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20 或更多碳原子）化合物在燃烧条件下具有显著的活性。因此，长链烯属（不饱和）化合物如  $\beta$ -胡萝卜素可提供增强的十六烷值改进作用，尤其是与传统的改进十六烷值添加剂如硝酸 2-乙基己酯 (2EHN) 相比。

[0052] 已知在惰性气氛下制备并在惰性气氛下加入柴油燃料中的含  $\beta$ -胡萝卜素添加剂是用于柴油燃料的有效的改进十六烷值添加剂。参见共同待审的 2001 年 4 月 12 日申请的 PCT 申请 W001/79398；2002 年 2 月 26 日申请的美国申请 No. 10/084, 838；2002 年 2 月 26 日申请的美国申请 No. 10/084, 602；2002 年 2 月 26 日申请的美国申请 No. 10/084, 603；2002 年 2 月 26 日申请的美国申请 No. 10/084, 237；2002 年 2 月 26 日申请的美国申请

No. 10/084, 835 ;2002 年 2 月 26 日申请的美国申请 No. 10/084, 601 ;2002 年 2 月 26 日申请的美国申请 No. 10/084, 836 ;2002 年 2 月 26 日申请的美国申请 No. 10/084, 579 ;2002 年 2 月 26 日申请的美国申请 No. 10/084, 243 ;2002 年 2 月 26 日申请的美国申请 No. 10/084, 833 ;2002 年 2 月 26 日申请的美国申请 No. 10/084, 236 ;2002 年 2 月 26 日申请的美国申请 No. 10/084, 831 ;2002 年 2 月 26 日申请的 PCT 申请 US02/06137 ;和 2002 年 2 月 26 日申请的加拿大申请 No. 2, 373, 327。

[0053] 相反,当按传统方法(例如在环境气氛下)将  $\beta$ -胡萝卜素加入柴油燃料时, $\beta$ -胡萝卜素作为十六烷值改进剂的效力迅速损失。 $\beta$ -胡萝卜素和其它胡萝卜素以及类胡萝卜素的稳定性,特别是关于此类化合物在食物和食品中的稳定性已经成为广为研究的课题。参见例如“ $\beta$ -胡萝卜素在隔离系统中的稳定性”,*J. Food Technol.*, (1979), 14(6), 571-8;“ $\beta$ -胡萝卜素在挤压烹饪中的应用”,*Ind. Aliment. Agric.*, (1986), 103(6), 527-32;“ $\beta$ -胡萝卜素的热解- $\beta$ -胡萝卜素热解生成非挥发性化合物:通过抗氧化剂保护”,*Methods in Enzymology*, Vol. 213, (1992), Acad. Press, Inc., 129-142;US4, 504, 499, 题为“热稳定的、类胡萝卜素着色的食用油”;“ $\beta$ -乳球蛋白防止与  $\beta$ -紫罗酮相关的化合物通过加热、氧化和辐照降解”,*Biosci. Biotech. Biochem.*, (1995), 59(12), 2295-2297, “一些抗氧化剂对含 *Flos arnicae* 和 *Herba calendulae* 提取物的软膏中  $\beta$ -胡萝卜素稳定性的影响的研究”,*Herba Pol.*, (1981), 27(1), 39-43;“全反式- $\beta$ -胡萝卜素在苯基丙氨酸存在下的热降解”,*J. Sci. Food Agric.*, (1994), 65(4), 373-9;“有和没有苯基丙氨酸的情况下加热时全反式- $\beta$ -胡萝卜素降解的动力学”,*J. Am. Oil Chem. Soc.*, (1994), 71(8), 893-6;“N-(2-苯乙基)-3,4-二苯基吡咯抑制全反式- $\beta$ -胡萝卜素在升温下自氧化的机理的建议”,*Food Chem.*, (1995), 54(3), 251-3;“ $\beta$ -胡萝卜素在不同实验室条件下的稳定性”,*J. Nutr. Biochem.*, (1992), 3(3), 124-8;“芳烃溶剂中  $\beta$ -胡萝卜素氧化的抑制”,*Izv. Akad. Nauk SSR, Ser. Khim.*, (1972), (2), 312-16;“ $\beta$ -胡萝卜素的氧化和稳定的动力学和机理”,*Vitam. Vitam. Prep.*, (1973), 232-40;“新型抗氧化剂作为脱水原料中胡萝卜素稳定剂的有效探索”,*Fiziol. -Biokhim. Osn. Povysh. Prod. Sel' skokhoz. Zhivotn.*, (1971), 232-41;和“作为原料抗氧化剂的四氢化醌衍生物”,*Sin. Issled. Eff. Khim. Polim. Mater.*, (1970), (4), 283-8。

[0054] 还研究了  $\beta$ -胡萝卜素和其它类胡萝卜素的封装及其它保存和保护方法用于改善稳定性的应用。参见例如“喷雾干燥、转鼓式干燥和冷冻干燥用于  $\beta$ -胡萝卜素封装和保存的比较”,*J. Food Sci.*, (1997), 62(6), 1158-1162;“胡萝卜中  $\beta$ -胡萝卜素的保存”,*Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, (1998), 38(5), 381-396;“麦芽糖糊精体系在当量 25DE 下对封装  $\beta$ -胡萝卜素的影响”,*J. Food Process. Preserv.* (1999), 23(1), 39-55, “包封在非晶态聚合物基体中的藏红花 (*Saffron*) 类胡萝卜素的降解的动力学研究”,*Food Chemistry*, (2000), 71(2), 199-206;“喷雾干燥的封装胡萝卜中胡萝卜素的稳定性”,*J. Food Sci.*, (1995), 60(5), 1048-53。

[0055] 但这些参考文献均未论述作为十六烷值改进剂时用于  $\beta$ -胡萝卜素或其它胡萝卜素的稳定剂或保存方法,更没有涉及这些方法能使含有  $\beta$ -胡萝卜素的十六烷值改进剂在环境条件下制备或加入燃料中时或在环境条件下储存的燃料中保持其十六烷值改进性能的功效。意外地,已发现与某些稳定组分组合或经过某些保存技术时,



$\beta$ -胡萝卜素或其它胡萝卜素以及类胡萝卜素在环境条件下配制成添加剂包或存在于环境条件下储存的含添加剂的燃料中时保持作为改进十六烷值添加剂的有效性。

#### [0056] $\beta$ -胡萝卜素

[0057] 优选实施方案配方中的一种组分是  $\beta$ -胡萝卜素。 $\beta$ -胡萝卜素可以作为单独的组分以纯态加入基础配方中,或者可存在或自然存在于另一种组分例如后面所述植物油提取物中。 $\beta$ -胡萝卜素是高分子量抗氧化剂。在植物中,作为氧基清除剂而保护叶绿素免于氧化。

[0058]  $\beta$ -胡萝卜素可以是天然的或合成的。一种优选形式中, $\beta$ -胡萝卜素是天然的并含有自然存在的异构体混合物,即顺式和反式异构体的混合物。另一种优选形式中, $\beta$ -胡萝卜素是合成的,但是含有类似于天然  $\beta$ -胡萝卜素中所观察到的异构体混合物。其它实施方案中,可能优选  $\beta$ -胡萝卜素仅含有反式- $\beta$ -胡萝卜素、顺式- $\beta$ -胡萝卜素、或不同比例的顺式和反式异构体的混合物。 $\beta$ -胡萝卜素的其它异构体、对映异构体、立体异构体或取代形式可能也适用。

[0059] 一优选实施方案中,以相当于纯度为 160 万维他命 A 活性单位的维他命 A 的形式提供  $\beta$ -胡萝卜素。更低或更高纯度的维他命 A 也可以适用。根据活性调节  $\beta$ -胡萝卜素的用量可能是理想的。特别优选调节用量以产生相当于 160 万维他命 A 活性单位的活性。例如,如果纯度是 800000 维他命 A 活性单位,则使用量加倍以产生所要活性。

[0060]  $\beta$ -胡萝卜素或其它胡萝卜素或类胡萝卜素的前体、衍生物或取代形式例如维他命 A 可适用于优选实施方案。烷氧化化衍生物包括胡萝卜素和类胡萝卜素的甲氧化化和乙氧化化衍生物、以及胡萝卜素和类胡萝卜素的酯也可适用。适合的取代形式可包括烃基取代形式,包括直链和支链烷基、烷基、链烯基、芳基、烷芳基、芳烷基、环烷基、炔基、及其任何组合。杂原子取代形式或有其它取代基的形式也可适用。所有异构形式包括立体异构体、几何异构体、光学异构体和对映异构体等也适用。

[0061] 虽然许多实施方案中优选  $\beta$ -胡萝卜素,但其它实施方案中可能希望用其它胡萝卜素或类胡萝卜素例如后面所述  $\alpha$ -胡萝卜素或类胡萝卜素代替  $\beta$ -胡萝卜素。或者,其它组分可补充  $\beta$ -胡萝卜素,包括但不限于  $\alpha$ -胡萝卜素或来自藻类 xeaxabthin、cryptoxanthin、番茄红素、叶黄素、椰菜浓缩物、菠菜浓缩物、番茄浓缩物、羽衣甘蓝浓缩物、卷心菜浓缩物、芽甘蓝浓缩物和磷脂、绿茶提取物、水飞雉 (milkthistle) 提取物、姜黄色素提取物、栎精、菠萝蛋白酶、酸果蔓和酸果蔓粉提取物、菠萝提取物、菠萝叶提取物、迷迭香提取物、葡萄籽提取物、白果提取物、多酚、类黄酮、姜根提取物、山楂浆果提取物、越桔提取物、丁化羟基甲苯 (BHT)、万寿菊油提取物、胡萝卜、水果、蔬菜、花、草、天然谷物、树叶、树篱叶、干草、任何活的植物或树之任一和所有油提取物、及其组合或混合物的其它类胡萝卜素。

[0062] 有保证的植物类胡萝卜素是特别优选的,包括含有番茄红素、叶黄素、 $\alpha$ -胡萝卜素、来自胡萝卜或海藻、betatene、和天然胡萝卜提取物的其它类胡萝卜素的那些。植物类胡萝卜素特别优选作为  $\beta$ -胡萝卜素的替代物或与  $\beta$ -胡萝卜素组合。

[0063] 优选实施方案中可使用胡萝卜素或类胡萝卜素的任何适当的异构形式或异构形式的混合物。纯的胡萝卜素或类胡萝卜素、或者两或多种胡萝卜素和 / 或类胡萝卜素的混合物也可适用于某些实施方案。上述胡萝卜素和类胡萝卜素的适合替代物包括含有 1、2、3

或更多烯键的长烃链（即含有约 5、6 或 7 个碳原子，优选约 8 或 9 个碳原子，更优选约 10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20 或更多碳原子的烃链）的化合物。这种化合物也可与胡萝卜素和 / 或类胡萝卜素组合使用。

[0064] 胡萝卜素、类胡萝卜素、或其前体、衍生物或取代形式可以是天然的（例如植物衍生的）或合成的。也可通过遗传工程、改变或修饰的有机体如海藻、细菌或植物生产。可能特别优选使用从植物中获得的胡萝卜素或类胡萝卜素或相关化合物，该植物已通过遗传工程使所述化合物的含量相对较高、优选异构形式的含量相对较高、或胡萝卜素或类胡萝卜素或其它组分的比例或组合特别优选。

[0065] 虽然不希望受任何特定机理限制，但相信优选实施方案配方中的  $\beta$ -胡萝卜素可在燃烧过程中清除氧基或者可作为用于燃烧的空气 / 燃料流中存在的可用氧的氧气增溶剂或吸气剂。

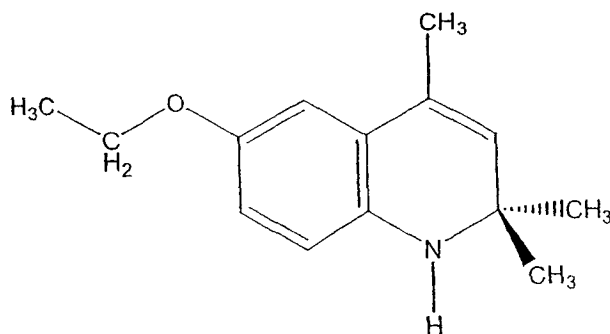
[0066]  $\beta$ -胡萝卜素通常以液体形式加入柴油燃料配方中。除将  $\beta$ -胡萝卜素以液体形式加入燃料制剂之外， $\beta$ -胡萝卜素也可以固体形式加入，例如以脱水形式或包封的液体或固体形式，如后面详述的。 $\beta$ -胡萝卜素或其它植物基材料的溶液或悬浮液的保存和贮存可以带来好处，例如重量和贮存空间减少、而且稳定性和耐氧化性提高。脱水形式的  $\beta$ -胡萝卜素可通过冷冻干燥、真空干燥或风干、冻干、喷雾干燥、流化床干燥、和本领域已知的其它保存和脱水方法制备。脱水形式的  $\beta$ -胡萝卜素可以脱水形式加入燃料中，或者可以适合溶剂中的再生液体形式加入。一优选实施方案中，将含有  $\beta$ -胡萝卜素的固体加入要加添加剂的燃料中。适合的固体形式包括但不限于片、颗粒、粉末、包封固体和 / 或包封液体等。所述固体形式中还可存在附加组分。可使用任何适合的包封材料，优选可溶于要加添加剂的燃料的聚合或其它材料。包封材料在燃料中溶解，释放出被包封材料。片剂优选在可接受的时间内溶于燃料。片剂中可包含助溶剂，例如，活性成分的小颗粒或微粒可存在于在燃料中溶解度很高的基质中。可组合使用固体和液体配料方法，固体可在任何优选时间加入燃料中，如消费者直接将其加入车辆燃料箱中、加入炼厂的散装燃料中等。某些实施方案中，可能优选使用添加剂形式例如液体和固体的组合，对于本领域技术人员来说是显而易见的。

[0067] 2,2,4-三甲基-6-乙氧基-1,2-二氢喹啉

[0068] 优选实施方案配方中的  $\beta$ -胡萝卜素或其它长链烯属化合物与稳定化合物一起存在。所述稳定化合物能使  $\beta$ -胡萝卜素在制备添加剂包、向柴油燃料中加添加剂、或贮存柴油燃料期间存在环境气氛的情况下仍保持其十六烷值改进性能。

[0069] 一特别优选的实施方案中，所述稳定化合物含有喹啉部分，优选 2,2,4-三甲基-6-乙氧基-1,2-二氢喹啉，通常称为乙氧基喹。该化合物由 Solutia Inc. of St. Louis, Missouri 以商标 **SANTOQUIN**<sup>®</sup> 出售，广泛用作动物饲料和草料的抗氧化剂。

[0070]



[0071] 其它适用于  $\beta$ -胡萝卜素（或适合的替代物例如胡萝卜素、类胡萝卜素、其衍生物和前体、和长链不饱和化合物）的稳定化合物包括丁基化羟基苯甲醚；丁基化羟基甲苯；没食子酸酯如没食子酸辛酯、没食子酸十二烷基酯和没食子酸丙酯；脂肪酸酯包括但不限于甲酯如亚油酸甲酯、油酸甲酯、硬脂酸甲酯、和其它酯例如棕榈酸抗坏血酸酯；二硫化四乙基秋兰姆；生育酚例如  $\gamma$ -生育酚、 $\delta$ -生育酚和  $\alpha$ -生育酚，以及生育酚衍生物和前体；脱臭的迷迭香提取物；丙酸酯和硫代丙酸酯例如硫代二丙酸月桂酯或硫代二丙酸二月桂基酯； $\beta$ -乳球蛋白；抗坏血酸；氨基酸例如苯基丙氨酸、半胱氨酸、色氨酸、蛋氨酸、谷氨酸、谷氨酰胺、精氨酸、亮氨酸、酪氨酸、赖氨酸、丝氨酸、组氨酸、苏氨酸、天门冬素、甘氨酸、天冬氨酸、异亮氨酸、缬氨酸、和丙氨酸；2,2,6,6-四甲基哌啶子基氧基，也称为 tanan；2,2,6,6-四甲基-4-羟基哌啶-1-氧基，也称为 tanol；二甲基-对-苯基氨基苯氧基硅烷；二-对-茴香基偶氮氧化物；2,2,4-三甲基-6-乙氧基-1,2,3,4-四氢喹啉；二氢山道喹；山道喹；对-羟基二苯胺、及其碳酸酯、邻苯二甲酸酯和己二酸酯；和 diludin, 1,4-二氢吡啶衍生物。

[0072] 特别优选用于  $\beta$ -胡萝卜素的稳定化合物包括油溶性抗氧化剂，包括但不限于棕榈酸抗坏血酸酯、丁基化羟基苯甲醚、丁基化羟基甲苯、蛋黄素、没食子酸丙酯、 $\alpha$ -生育酚、苯基- $\alpha$ -萘胺、氢醌、愈创木酸、迷迭香提取物、及其混合物等。

[0073] 某些实施方案中也优选用作  $\beta$ -胡萝卜素的稳定化合物的是常规的合成和天然抗氧化剂。合成和天然的抗氧化剂包括但不限于维生素 C 和衍生物（抗坏血酸）；维生素 E 和衍生物（生育酚 & 生育三烯酚）；类黄酮和衍生物（包括儿茶酚）；酚酸和衍生物；叔丁基氢醌 (TBHQ)；咪唑烷基脲、季铵、二偶氮烷基脲；异抗坏血酸；异抗坏血酸钠，乳酸，抗坏血酸钙，抗坏血酸钠，抗坏血酸钾，硬脂酸抗坏血酸酯，异抗坏血酸；异抗坏血酸钠；butylhydroxionon；乳酸钠或钾或钙或镁；柠檬酸；柠檬酸钠，柠檬酸单钠，柠檬酸二钠或柠檬酸三钠；柠檬酸钾，柠檬酸单钾，柠檬酸二钾或柠檬酸三钾；酒石酸；酒石酸钠，酒石酸单钠或酒石酸二钠；酒石酸钾，酒石酸单钾或酒石酸二钾；酒石酸钠钾；磷酸；磷酸钠，磷酸单钠，磷酸二钠或磷酸三钠；磷酸钾，磷酸单钾，磷酸二钾和磷酸三钾；氯化亚锡；卵磷脂；去甲二氢愈创木酸 (NDGA)；没食子酸的醇酯；硬脂酸抗坏血酸酯；2-叔丁基-4-羟基苯甲醚；3-叔丁基-4-羟基苯甲醚；1-半胱氨酸盐酸化物；愈创木胶；卵磷脂柠檬酸酯；柠檬酸单甘油酯；柠檬酸单异丙盐；乙二胺四乙酸；2,6-二-叔丁基-4-羟基甲基酚；多磷酸盐；三羟基丁酰苯和阿诺克索默 (anoxomer)。

[0074] 水溶性抗氧化剂例如抗坏血酸、焦亚硫酸钠、亚硫酸氢钠、硫代亚硫酸钠、甲醛合次硫酸氢钠、异抗坏血酸、硫甘油、硫代山梨糖醇、硫脲、巯基乙酸、半胱氨酸盐酸化物、1,4-二氮杂双环-(2,2,2)-辛烷、苹果酸、富马酸、茄玉红及其混合物也适合在优选实施方案

中用作  $\beta$ -胡萝卜素的稳定化合物。此水溶性组分优选配制成与柴油燃料相容的乳液、或在加入柴油燃料中之前包封在非极性或非亲油物质中。

[0075] 可能适合作为稳定剂的其它化合物包括烷基酚,例如单丁基酚、四丁基酚、三丁基酚、2-叔丁基酚、2,6-二-叔丁基酚、乙基酚、2-叔丁基-4-正丁基酚、2,4,6-三-叔丁基酚和2,6-二-叔丁基-4-丁基酚;2,6-二-叔丁基酚;2,2'-亚甲基-双(6-叔丁基-4-甲基苯酚);3-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙酸正十八烷基酯;1,1,3-三(3-叔丁基-6-甲基-4-羟基苯基)丁烷;季戊四醇四[3-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯];(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)膦酸二-正十八烷基酯;2,4,6-三(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)均三甲苯;三(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)异氰尿酸酯;由季戊四醇、(3-烷基-4-羟基苯基)-链烷酸和烷基硫代链烷酸或这种酸的低级烷基酯衍生的季戊四醇共酯(它们适合作为通常易于氧化和/或热变质的有机物的稳定剂);丙二酸、十二醛和牛油脂肪胺的反应产物;受阻的亚磷酸苯酯;受阻哌啶羧酸及其金属盐;2,6-二羟基-9-杂氮双环[3.3.1]壬烷的酰化衍生物;双环受阻胺;二烷基-4-羟基苯基三嗪的含硫衍生物;双环受阻氨基酸和其金属盐;三烷基取代的羟苄基丙二酸酯;受阻哌啶羧酸及其金属盐;吡咯烷二羧酸和酯;N,N-二代取的 $\beta$ -丙氨酸的金属盐;硫代亚烷基亚磷酸烷基酯;硫代亚烷基亚磷酸羟苄基酯;二苯胺,二萘胺和苯萘胺,取代或未被取代的,例如,N,N'-二苯基苯二胺、对-辛基二苯胺、p,p-二辛基二苯胺、N-苯基-1-萘胺、N-苯基-2-萘胺、N-(对-十二烷基)苯基-2-萘胺、二-1-萘胺、和二-2-萘胺;吩噻嗪例如N-烷基吩噻嗪;亚氨基(双苄基);鸕鹚油;和 $\alpha$ -硫辛酸等;及其混合物。

[0076] 虽然不希望受任何特定机理或理论限制,但相信所述稳定化合物通过抑制胡萝卜素或其它长链烯属化合物因生成自由基而氧化起防腐剂或稳定剂的作用。所述稳定化合物与 $\beta$ -胡萝卜素一起存在时,不必在惰性气氛下制备或贮存所述燃料添加剂或含有添加剂的燃料。这与通常必须在惰性气氛下制备和贮存以在含有添加剂的燃料燃烧之前保持 $\beta$ -胡萝卜素活性的现有技术相反。稳定化合物如乙氧基喹与改进十六烷值的化合物如 $\beta$ -胡萝卜素或长链烯属化合物组合可导致十六烷值协同提高,如后面实施例所示。

#### [0077] 十六烷值改进剂

[0078] 某些实施方案中,所述添加剂或柴油燃料可含有一或多种常规的十六烷值改进剂和/或点火加速剂。优选的有机硝酸酯是取代或未取代的有高达约10个碳原子、优选2-10个碳原子的烷基或环烷基硝酸酯。烷基可以是直链或支链的。适用于优选实施方案的硝酸酯化合物的具体例子包括但不限于以下化合物:硝酸甲酯,硝酸乙酯,硝酸正丙酯,硝酸异丙酯,硝酸烯丙酯,硝酸正丁酯,硝酸异丁酯,硝酸仲丁酯,硝酸叔丁酯,硝酸正戊酯,硝酸异戊酯,硝酸2-戊酯,硝酸3-戊酯,硝酸叔戊酯,硝酸正己酯,硝酸2-乙基己酯,硝酸正庚酯,硝酸仲庚酯,硝酸正辛酯,硝酸仲辛酯,硝酸正壬酯,硝酸正癸酯,硝酸正十二烷基酯,硝酸环戊酯,硝酸环己酯,硝酸甲基环己酯,硝酸异丙基环己酯,和烷氧基取代的脂肪醇酯,例如硝酸1-甲氧基-2-丙酯、硝酸1-乙氧基-2-丙酯、硝酸1-异丙基-丁酯和硝酸1-乙氧基丁酯等。优选的硝酸烷基酯是硝酸乙酯、硝酸丙酯、硝酸戊酯和硝酸己酯。其它优选的硝酸烷基酯是硝酸伯戊酯或硝酸伯己酯的混合物。伯的含义是硝酸酯的官能团与连有两个氢原子的碳原子相连。硝酸伯己酯的例子包括硝酸正己酯、硝酸2-乙基己酯、和硝酸4-甲基-正戊酯等。硝酸酯的制备可通过任何常用方法完成:例如,适合醇的酯化,或适合的烷

基卤化物与硝酸银反应。适用于改进十六烷值和 / 或减少颗粒排放的另一种添加剂是过氧化二叔丁基。

[0079] 也可使用常规的点火加速剂,例如过氧化氢、过氧化苯甲酰、和过氧化二叔丁基等。此外,某些无机和有机的氯化物和溴化物例如氯化铝、氯乙烷或溴乙烷与其它点火加速剂组合使用时可在优选实施方案中用作引物。

#### [0080] β-胡萝卜素与稳定化合物之比

[0081] 优选实施方案中,基础添加剂配方的组分以规定的比例和特定的配比 (treat rate) 存在于含有添加剂的燃料中。确定组分的比例和配比所需考虑的因素可包括海拔高度、基础燃料纯度、燃料类型 (例如汽油、柴油、渣油燃料、和两冲程发动机用燃料等)、硫含量、硫醇含量、烯烃含量、芳烃含量和使用燃料的发动机或设备 (例如汽油发动机、柴油发动机、两冲程发动机、固定式锅炉)。例如,如果柴油燃料是较低等级的例如有高硫含量 (1wt% 或更高)、高烯烃含量 (12ppm 或更多)、或高芳烃含量 (35wt% 或更高) 的燃料,则可通过补充 β-胡萝卜素进行调节以补偿所述比率。

[0082] 优选实施方案的添加剂配方和含有添加剂的燃料中,添加剂中 β-胡萝卜素与乙氧基喹的克数比通常为约 20 : 1 或更高至约 1 : 20 或更低;一般从约 19 : 1、18 : 1、17 : 1、16 : 1 或 15 : 1 至约 1 : 15、1 : 16、1 : 17、1 : 18 或 1 : 19;优选从约 14 : 1、13 : 1、12 : 1 或 11 : 1 至约 1 : 11、1 : 12、1 : 13 或 1 : 14;更优选从约 10 : 1、9 : 1、8 : 1、7 : 1、6 : 1 或 5 : 1 至约 1 : 5、1 : 6、1 : 7、1 : 8、1 : 9 或 1 : 10;最优选从约 4 : 1、3 : 1、2 : 1 或 1 : 1 至约 1 : 2、1 : 3 或 1 : 4。这些比例对于 β-胡萝卜素的适合替代物和乙氧基喹的适合替代物而言一般也是优选的。但是,如果稳定剂不如乙氧基喹有效,则所述添加剂组合中可能优选使用更高比例的稳定剂。同样,如果稳定剂比乙氧基喹更有效,则所述添加剂组合中可能优选使用更低比例的稳定剂。

[0083] 优选 β-胡萝卜素和 / 或替代物与乙氧基喹和 / 或替代物之比接近上述比例。某些实施方案中,可能优选调高或调低乙氧基喹的配比,取决于燃料的氧化程度和要赋予 β-胡萝卜素的稳定程度。可根据如上所述各因素调高或调低含有添加剂的燃料中各组分的总配比。

#### [0084] 其它添加剂

[0085] 优选实施方案的添加剂包和配制的燃料组合物可含有上述添加剂以外的添加剂。这些添加剂可包括但不限于一或多种辛烷值改进剂、清洁剂、抗氧化剂、破乳剂、缓蚀剂和 / 或金属钝化剂、稀释剂、冷塑加工改进剂和热稳定剂等。

#### [0086] 植物油提取物

[0087] 一优选实施方案中,所述配方可包括从例如野豌豆、蛇麻草、大麦或紫花苜蓿中提取的植物油作为附加组分。本文所用术语“植物油提取物”是广义的术语,以其通常含义使用,包括但不限于植物原料中存在的可溶于正己烷的组分。叶绿素可作为全部或部分油提取物的替代物,或额外添加。疏水性油提取物含有叶绿素。叶绿素是植物中实现光合作用的绿色素,光合作用是二氧化碳和水化合形成葡萄糖和氧的过程。疏水性油提取物通常还含有许多其它化合物,包括但不限于有机金属化合物、抗氧化剂、油类、脂类热稳定剂或这些类型产品的起始原料,和约 300 种主要由低至高分子量抗氧化剂组成的其它化合物。

[0088] 虽然许多实施方案中优选大麦的油提取物,但其它实施方案中可能希望用其它的

植物油提取物全部或部分地替代它,其它的植物油提取物包括但不限于紫花苜蓿、蛇麻草油提取物、牛毛草油提取物、野豌豆油提取物、绿苜蓿油提取物、小麦油提取物、谷物绿色部分的提取物、绿色食物原料油提取物、绿篱或绿叶或绿草油提取物、任何含有绿色部分的花、任意豆类植物的叶或绿色部分、叶绿素或含有叶绿素的提取物、或其组合或混合物。适合的豆类包括选自利马豆、四季豆、杂色豆、红豆、黄豆、北方大豆、小扁豆、菜豆、黑海龟豆、豌豆、鹰嘴豆和黑豆的豆类。适合的谷物包括牛毛草、苜蓿、小麦、燕麦、大麦、裸麦、高粱、亚麻、小黑麦、大米、玉米、斯佩耳特小麦、小米、苋属植物、荞麦、奎奴亚藜、埃及小麦草和埃塞俄比亚画眉草。

[0089] 特别优选的植物油提取物是源于豆科植物(豆科)的,通常称为豆科,也称为豌豆或豆科。豆科包括超过700多属和17000多种,包括灌木、乔木和草本植物。科分成三个亚科:金合欢亚科,主要是热带乔木和灌木;云实亚科,包括热带和亚热带灌木;和Papilionioideae,包括豌豆和豆。大多数豆科植物的共同特征是存在含有固氮根瘤菌的根瘤。许多豆科类植物还在其种子中积聚了大量植物油。豆科包括灰毛紫穗槐、苞状两型豆、野生豆、加拿大黄芪、木蓝、大豆、淡色山豆、沼泽山豆、纹理豆、圆头灌木胡枝子、四季羽扇豆、黄花苜蓿、紫花苜蓿、白草木樨、黄草木樨、白草原-三叶草、紫草原-三叶草、普通洋槐、小野豆、红三叶草、白三叶草、窄叶野豌豆、毛苕子、青豆、鹰嘴豆、绿豆均三甲苯壳须、四季豆、绿豆、利马豆、蚕豆、小扁豆、花生或落花生、和豇豆等。

[0090] 油提取物的最优选形式由提取后稠度类似糊或泥浆的物质组成,即提取后为固体或半固体,而非液体。此糊通常含有提取物中较高浓度的叶绿素A至叶绿素B。该物质的颜色通常是深黑-绿色,整个物质中有一定程度的荧光。这种物质可以从所列举的许多或全部豆科植物源中获得。虽然大多数实施方案优选此形式,但某些其它实施方案中可能优选液体或其它形式。

[0091] 油提取物可用本领域技术人员公知的提取方法获得。溶剂萃取法一般是优选的。可使用能从植物原料中分离油和油溶性馏分的任何适合的萃取溶剂。通常优选使用非极性萃取溶剂。所述溶剂可包括单一溶剂、或两或多种溶剂的混合物。适合的溶剂包括但不限于含有约5个或更少至12个或更多碳原子的环状、直链、和支链烷烃。无环链烷烃萃取剂的具体例子包括戊烷、己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、混合的己烷、混合的庚烷、混合的辛烷、和异辛烷等。环烷烃萃取剂的例子包括环戊烷、环己烷、环庚烷、环辛烷、和甲基环己烷等。烯烃例如己烯、庚烯、辛烯、壬烯、和癸烯也是适用的,同样可使用芳烃例如苯、甲苯、和二甲苯。卤代烃如氯苯、二氯苯、三氯苯、二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、全氯乙烯、三氯乙烯、三氯乙烷和三氯三氟乙烷也可使用。通常优选的溶剂是 $C_6-C_{12}$ 链烷烃,特别是正己烷。

[0092] 己烷提取法是从种子中提取油的最常用方法。它是提取植物中几乎所有油溶性馏分的高效提取方法。典型的己烷提取中,将植物原料粉碎。草和叶状植物可切成小块。种子通常是磨碎或切成薄片。通常使植物原料在升温下暴露于己烷中。己烷是溶出油的易燃、无色、挥发性溶剂,通常只有很少重量百分率的油留在剩余的植物原料中。可将所述油/溶剂混合物加热至 $212^{\circ}F$ (使己烷闪蒸出的温度),然后蒸馏除去所有痕量的己烷。或者,可通过减压蒸发除去己烷。所得油提取物适用于优选实施方案配方。

[0093] 用于食品或化妆品的植物油提取剂通常要经过附加的工艺步骤以除去可能影响外观、保存期限和味觉等的杂质产生精制油。这些杂质可包括磷脂、粘树胶、游离脂肪酸、色

素和植物细粒。用不同方法除去这些副产品,包括水沉淀或用有机酸水溶液沉淀。通常通过漂白除去有色化合物,一般使油通过吸附剂如硅藻土漂白。还可进行除臭,通常涉及利用蒸汽蒸馏。这些附加的工艺步骤通常不是必要的。但是,经过此处理的油可适用于优选实施方案配方。

[0094] 其它优选的提取方法包括但不限于超临界流体萃取法,通常用二氧化碳。其它气体例如氨、氩、氙和氮气也可适合在超临界流体萃取法中用作溶剂。

[0095] 可用任何其它适合方法获得所要油提取物馏分,包括但不限于机械压榨。机械压榨也称为螺旋压榨机压榨,用连续从动的螺杆将种子或其它含油物质压成浆,从浆中榨出油。挤压过程中产生的摩擦可产生在约 50°C 和 90°C 之间的温度,或者可施加外热。冷榨一般是指在 40°C 或更低的温度下进行的机械压榨而不施加外热。

[0096] 可从植物原料中获得油提取物的产率可能取决于许多因素,但主要取决于植物原料的油含量。例如,野豌豆的典型油含量(己烷提取法,干基)为约 4wt% -5wt%,而大麦的油含量为约 6wt% -7.5wt%,和紫花苜蓿的油含量为约 2wt% -4.2wt%。

#### [0097] 热稳定剂

[0098] 一优选实施方案中,所述配方可还含有霍霍巴油作为附加组分。它是具有抗氧化特性并能经受住非常高的温度而不损失其抗氧化能力的液体。霍霍巴油是从来自亚利桑那州、加利福尼亚和北墨西哥生长的灌木的碎种子中提取的液体蜡酯混合物。霍霍巴油的来源是 *Simmondsiachinensis* 灌木,通常称为霍霍巴植物。它是有厚而且坚韧的蓝绿色叶子和深棕色坚果状果实的木本常青灌木。可通过常规的压榨或溶剂萃取法从果实中提取霍霍巴油。该油是金色透明的。霍霍巴油几乎全部由单不饱和直链酸和高分子量 ( $C_{16}$ - $C_{26}$ ) 醇的蜡酯组成。霍霍巴油通常定义为通式  $RCOOR''$  的液体蜡酯,其中  $RCO$  代表油酸 ( $C_{18}$ )、二十烷酸 ( $C_{20}$ ) 和 / 或芥子酸 ( $C_{22}$ ),其中  $-OR''$  代表二十烯醇 ( $C_{20}$ )、二十二烯醇 ( $C_{22}$ ) 和 / 或二十四烯醇 ( $C_{24}$ ) 部分。可用式  $RCOOR''$  的纯酯或混合酯部分或完全代替霍霍巴油,其中  $R$  为  $C_{20}$ - $C_{22}$  烷(烯)基, $R''$  为  $C_{20}$ - $C_{22}$  烷(烯)基。包括单不饱和直链链烯基的酸和醇是最优选的。

[0099] 虽然许多实施方案中优选霍霍巴油,但其它实施方案中可能希望用其它组分部分或完全替代,包括但不限于热稳定性已知的油,例如花生油、棉籽油、菜籽油、澳大利亚坚果油、鳄梨油、棕榈油、棕榈仁油、蓖麻油、所有其它的植物和坚果油,包括哺乳动物油(例如鲸油)和鱼油的所有动物油,及其组合和混合物。优选实施方案中,可使所述油烷氧化,例如甲氧化或乙氧化。优选对中链油例如蓖麻油、澳大利亚坚果油、和棉籽油等进行烷氧化。烷氧化的益处在于可使燃料中的油 / 水混合物偶合,导致燃料燃烧时氮氧化物和 / 或颗粒物质的排放可能减少。

[0100] 优选实施方案中,用这些其它的油以 1 : 1 的体积比替代霍霍巴油,部分或全部替代。其它实施方案中,可能优选用所述其它的油以大于或小于 1 : 1 的体积比替代霍霍巴油。一优选实施方案中,用棉籽油(从棉籽中提纯的或仅仅提取或压碎的)、角鲨烯或角鲨烷以 1 : 1 的体积比代替部分或全部霍霍巴油。

[0101] 尽管许多优选技术方案配方中优选使用霍霍巴油,但某些配方中可能优选用一或多种不同的热稳定剂代替霍霍巴油(部分或全部)。本领域已知的适合热稳定剂包括烷基酚的液体混合物,包括 2-叔丁基酚、2,6-二-叔丁基酚、2-叔丁基-4-正丁基酚、2,4,

6-三-叔丁基酚、和 2,6-二-叔丁基-4-正丁基酚,它们适合作为中间馏分燃料的稳定剂 (Hanlon 等的 US5,076,814 和 US5,024,775)。也显示出热稳定作用的其它商购受阻酚类抗氧化剂包括 2,6-二-叔丁基-4-甲基酚;2,6-二-叔丁基酚;2,2'-亚甲基-双(6-叔丁基-4-甲基酚);3-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙酸正十八烷酯;1,1,3-三(3-叔丁基-6-甲基-4-羟基苯基)丁烷;季戊四醇四[3-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯];(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)膦酸二-正十八烷酯;2,4,6-三(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)均三甲苯;和三(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)异氰尿酸酯 (US4,007,157, US3,920,661)。

[0102] 其它热稳定剂包括:由季戊四醇、(3-烷基-4-羟基苯基)-链烷酸和烷基硫代链烷酸或此类酸的低级烷基酯衍生的季戊四醇共酯,它们适合作为通常易于氧化和/或热变质的有机物的稳定剂 (Dunski 等的 US4,806,675 和 US4,734,519);丙二酸、十二醛和牛油脂肪胺的反应产物 (Nelson 等的 US4,670,021);受阻的亚磷酸苯酯 (Spivack 的 US4,207,229);受阻的哌啶羧酸和其金属盐 (Ramey 等的 US4,191,829 和 US4,191,682);2,6-二羟基-9-氮杂双环[3.3.1]壬烷的酰化衍生物 (Stephen 的 US4,000,113);双环受阻胺 (Ramey 的 US3,991,012);二烷基-4-羟基苯基三嗪的含硫衍生物 (Dexter 等的 US3,941,745);双环受阻氨基酸和其金属盐 (Ramey 等的 US4,051,102);三烷基取代的丙二酸羟苄酯 (Spivack 的 US4,081,475);受阻哌啶羧酸和其金属盐 (Ramey 等的 US4,089,842);吡咯烷二羧酸和酯 (Stephen 的 US4,093,586);N,N-双取代的 $\beta$ -丙胺酸的金属盐 (Stephen 等的 US4,077,941);硫代亚烷基亚磷酸烷基酯 (US3,524,909);和硫代亚烷基亚磷酸羟苄酯 (US3,655,833) 等。

[0103] 某些化合物能既用作抗氧化剂又用作热稳定剂。因此,某些实施方案中可能优选制备包含与同时提供热稳定性和抗氧化作用的单一化合物而非一种提供热稳定性而另一种提供抗氧化活性的两种不同化合物组合的疏水性植物油提取物作为附加组分的配方。同时提供一定程度的抗氧化性和热稳定性的本领域已知化合物的例子包括二苯胺、二萘胺和苯基萘胺,取代或未取代的,例如 N,N'-二苯基苯二胺、对辛基二苯胺、p,p'-二辛基二苯胺、N-苯基-1-萘胺、N-苯基-2-萘胺、N-(对十二烷基)苯基-2-萘胺、二-1-萘胺、和二-2-萘胺;吩噻嗪如 N-烷基吩噻嗪;亚氨基(双苄基);和受阻酚如 6-(叔丁基)酚、2,6-二-(叔丁基)酚、4-甲基-2,6-二-(叔丁基)酚、4,4'-亚甲基双(-2,6-二-(叔丁基)酚)等。

[0104] 现有技术中已知一些润滑流体基础原料显示出很高的热稳定性。这种基础原料能给优选实施方案的配方赋予热稳定性,同样可用来代替霍霍巴油(部分或全部)。适当的基础原料包括聚 $\alpha$ -烯烃、二元酸酯、多元醇酯、烷基化芳烃、聚烷撑二醇、和磷酸酯。

[0105] 聚 $\alpha$ -烯烃是不含硫、磷或金属的烃类聚合物。聚 $\alpha$ -烯烃具有良好的热稳定性,但是通常与适当的抗氧化剂一起使用。二元酸酯也具有良好的热稳定性,但是通常也与抗水解和氧化的添加剂组合使用。

[0106] 多元醇酯包括含有两或多个醇部分的分子,如三羟甲基丙烷、辛戊醇和季戊四醇酯。合成的多元醇酯是由动物或植物源衍生的脂肪酸和合成多元醇的反应产物。多元醇酯具有极好的热稳定性,并且可比其它基础原料更好地抗水解和氧化。天然存在的甘油三酯或植物油与多元醇酯属于相同的化学族。但多元醇酯趋于比此类油更抗氧化。通常与植物



油相伴的氧化不稳定性一般是因亚油和亚麻脂肪酸含量高所致。此外,植物油脂肪酸中的不饱和(或双键)度也与氧化敏感性有关,双键数量越大导致物质越易于和倾向于迅速氧化。

[0107] 三羟甲基丙烷酯可包括单、二和三酯。新戊二醇酯可包括单、二和三酯。季戊四醇酯可包括单、二、三和四酯。二季戊四醇酯可包括高达六个酯部分。优选的酯通常是长链一元脂肪酸的酯。C20 或更高级酸的酯是优选的,例如巨头鲸鱼酸、二十碳二烯酸、二十碳三烯酸、二十碳四烯酸、二十碳五烯酸、花生酸、花生四烯酸、山嵛酸、芥子酸、二十二碳五烯酸、二十二碳六烯酸或木质酸。但某些实施方案中,可能优选 C18 或更低级酸的酯,例如丁酸、己酸、辛酸、癸酸、月桂酸、肉豆蔻脑酸、肉豆蔻酸、十五烷酸、棕榈酸、棕榈油酸、十六碳二烯酸、十六碳三烯酸、十六碳四烯酸、十七烷酸、margroleic acid、硬脂酸、亚油酸、十八碳四烯酸、十八碳烯酸、或亚麻酸。某些实施方案中,可能优选不同酸的混合物使季戊四醇酯化。

[0108] 烷基化芳烃是通过烯烃或烷基卤与芳烃化合物如苯反应生成的。热稳定性与聚 $\alpha$ -烯烃相近,该添加剂通常用于提供氧化稳定性。聚烷撑二醇是具有良好热稳定性的烯化氧聚合物,但通常与提供抗氧化性的添加剂组合使用。磷酸酯由磷酰氯和醇或酚合成,也表现出良好的热稳定性。

[0109] 某些技术方案中,可能优选制备含有与其它植物油组合的霍霍巴油的配方。例如,已经报道天然合叶子油(meadowfoam oil)的抗氧化时间比最普通植物油即大豆油长几乎 18 倍。可将少量的合叶子油添加到其它油如三油精油、霍霍巴油和蓖麻油中以改善其氧化稳定性。天然合叶子油的稳定性不能归因于普通抗氧化剂。合叶子油的氧化稳定性的一种可能解释可能在于其不寻常的脂肪酸组成。合叶子油中的主要脂肪酸是 5-二十碳烯酸,已发现其氧化稳定性比最普通脂肪酸(油酸)高几乎 5 倍,比其它单不饱和脂肪酸高 16 倍。参见“含有合叶子油的二元混合物中植物油的氧化稳定指数”,Terry, et al., United States Department of Agriculture, Agricultural Research Service, 1997。

[0110] 清浄添加剂-节气门段和阀片、空载空气环路以及计量孔和喷嘴中可形成化油器沉积物。这些沉积物是灰尘和发动机排气的污染物组合,通过燃料中不饱和烃形成的胶结合在一起。它们可改变空气/燃料比,导致不稳定的怠速运转,增加燃料消耗量,并增加废气污染。化油器清洁剂可防止形成沉积物并除去已经形成的沉积物。适用于此的清洁剂是剂量在 20-60ppm 范围内的胺。

[0111] 燃油喷嘴对沉积物非常敏感,它们可降低燃油流量并改变喷射器的喷雾形状。这些沉积物能使车辆难以起动,导致严重的驾驶性能问题,并增加燃油消耗量和废气污染。燃油喷嘴沉积物在比化油器沉积物更高的温度下形成,因此更难对付。用于化油器沉积物的胺有点效果,但通常以约 100ppm 的剂量使用。在此剂量下,所述胺清洁剂事实上可导致形成进气歧管和阀门沉积物。已用热稳定性比胺类清洁剂高的聚合物分散剂克服此问题。它们的使用剂量在 20-600ppm 的范围内。这些添加剂对进气歧管和阀门沉积物的控制也是有效的。进气歧管和阀门沉积物对驾驶性能、燃油消耗量和废气污染的影响与化油器和发动机沉积物相同。清浄添加剂和分散添加剂对已有沉积物的发动机产生作用可能需要几箱汽油,尤其是添加剂以低剂量比使用时。

[0112] 燃烧室沉积物可导致车辆随着其里程的累计对辛烷值的要求提高。这些沉积物积

聚在尾气区域和喷口区域。它们是热绝缘体,因而在发动机运转过程中可能变得很热。金属表面传导热量并保持相对冷却。热沉积物可导致早燃和缺火,导致需要较高辛烷值的燃料。已知聚醚胺和其它专有添加剂使燃烧室沉积物的量减少。已表明燃烧室沉淀物数量减少使  $\text{No}_x$  排放物减少。

[0113] 各种实施方案的柴油燃料组合物中可包含许多不同类型的适合清净添加剂之任意。这些清洁剂包括琥珀酰亚胺清洁剂 / 分散剂,长链脂族多胺,长链曼尼希碱,和氨基甲酸酯清洁剂。用于汽油的理想的琥珀酰亚胺清洁剂 / 分散剂通过包括使乙烯多胺例如二亚乙基三胺或三亚乙基四胺与至少一种无环烷基取代的琥珀酰化剂反应的方法制备。这种酰化剂的取代基特征在于包含平均约 50 至约 100 (优选约 50 至约 90、更优选约 64 至约 80) 个碳原子。另外,该酰化剂的酸值在约 0.7 至约 1.3 (例如,0.9-1.3 或 0.7-1.1) 的范围内,更优选在 0.8-1.0 或 1.0-1.2 的范围内,最优选约 0.9。所述清洁剂 / 分散剂在其化学结合形式的分子结构中含有平均约 1.5 至约 2.2 (优选 1.7-1.9 或 1.9-2.1,更优选 1.8-2.0,和最优选约 1.8) 摩尔酰化剂 / 摩尔多胺。所述多胺可以是纯的化合物或通常由直链、支链和环状物组成的某一技术等级的乙烯多胺。

[0114] 所述清洁剂 / 分散剂的无环烷基取代基优选为有如上规定的必需碳原子数的烷基或链烯基。由适当的分子量的聚烯烃均聚物或共聚物 (例如丙烯均聚物、丁烯均聚物、 $\text{C}_3$  和  $\text{C}_4$  烯烃共聚物等) 衍生的链烯基取代基是适合的。最优选地,所述取代基是由数均分子量 (通过凝胶渗透色谱法测定) 在 700-1200、优选 900-1100、最优选 940-1000 范围内的聚异丁烯形成的聚异丁烯基。这些聚合物原料的固定厂商能确定它们自己生产的聚合物原料的数均分子量。因而,通常情况下可相信原料厂家所给出的标称数均分子量。

[0115] 无环烷基取代的琥珀酸酰化剂及其制备方法和在形成琥珀酰亚胺中的应用是本领域技术人员公知的,并在文献中广泛报道。参见例如 US3,018,247。

[0116] 可溶于燃料的长链脂族多胺作为馏分燃料的清洁添加剂的应用描述在例如 US3,438,757 中。

[0117] 由长链烷基酚、甲醛 (或甲醛前体) 和聚胺形成的可溶于燃料的曼尼希碱添加剂在控制内燃机吸气系统沉积物形成中的应用描述在例如 US4,231,759 中。

[0118] 氨基甲酸酯燃料清洁剂是含有通过氨基甲酸酯键连接的聚醚和胺基的组合物。US4,270,930 中描述了典型的此类化合物。优选的此类原料可以 OGA-480™ 添加剂购自 Chevron Oronite Company LLC of Houston, TX。

[0119] 驾驶性能添加剂 - 对于汽油发动机而言,包括直接影响燃烧过程的抗爆、抗继续运转、抗早燃、和抗缺火添加剂。抗爆添加剂包括在美国已不再使用的烷基铅。这些和其它金属抗爆添加剂的使用剂量通常为约 0.2 克金属 / 公升燃料 (或约 0.1wt% 或 1000ppm)。在此剂量下通常可以使研究法辛烷值 (RON) 和马达法辛烷值 (MON) 提高 3 单位。还已知许多有机化合物具有抗爆活性。这些有机化合物包括芳族胺、醇和醚,可以 1000ppm 范围内的剂量使用。这些添加剂通过转移氢熄灭反应性自由基。含氧化合物例如甲醇和 MTBE 也提高辛烷值,但以如此高的剂量使用以致它们不是真正的添加剂而是掺混组分。早燃通常是因为存在燃烧室沉积物造成的,利用燃烧室清洁剂和提高辛烷值进行处理。驾驶性能添加剂也可用于柴油发动机。

[0120] 抗磨剂 - 各实施方案的柴油机燃料组合物利于含有一或多种抗磨剂。优选的抗

磨剂包括含有 8-50 个碳原子的烷基或链烯基的长链伯胺。所用胺可以是单一种胺或者可由此类胺的混合物组成。可用于优选实施方案的长链伯胺的例子是 2-乙基己胺、正辛胺、正癸胺、十二烷胺、油胺、亚油胺、硬脂胺、二十烷基胺、三十烷基胺、和五十烷基胺等。特别有效的胺是从 Akzo Nobel Surface Chemistry LLC of Chicago, IL 获得的油胺,商品名为 **ARMEEN<sup>®</sup> O** 或 **ARMEEN<sup>®</sup> OD**。其它适合的胺通常为脂族胺的混合物,包括 **ARMEEN<sup>®</sup> T** 和 **ARMEEN<sup>®</sup> TD**,蒸馏形式的 **ARMEEN<sup>®</sup> T** 含有 0-2% 的十四烷胺、24% -30% 的十六烷胺、25% -28% 的十八烷胺和 45% -46% 的十八烯胺的混合物。**ARMEEN<sup>®</sup> T** 和 **ARMEEN<sup>®</sup> TD** 是牛油脂肪酸衍生的。月桂胺也适合的,如从上述供应商购买的 **ARMEEN<sup>®</sup> 12D**。该产品为约 0-2% 的癸胺、90% -95% 的十二烷胺、0-3% 的十四烷胺和 0-1% 的十八烯胺。所述适用类型的胺是本领域公知的,可通过以下方法由脂肪酸制备:使所述酸或酸混合物转化成其铵皂,通过加热使所述皂转化成相应的酰胺,再使所述酰胺转化成相应的腈,和使腈氢化产生胺。除所述各种胺之外,大豆脂肪酸衍生的胺混合物也在上述胺类之内,并且适用于本发明。注意上述适用的胺都是直链的脂族伯胺。每分子有 16-18 个碳原子的饱和或不饱和的胺是特别优选的。

[0121] 其它优选的抗磨剂包括二聚的不饱和脂肪酸,优选较长链脂肪酸(例如含有 8-30 个碳原子)的二聚体,可以是纯的或基本上纯的二聚体。或者而且优选使用商业销售的称为“二聚酸”的原料。后一原料通过不饱和脂肪酸二聚制备,由所述酸的单体、二聚体和三聚物的混合物组成。特别优选的二聚酸是亚油酸的二聚体。

[0122] 抗氧化剂 - 已知用作氧化抑制剂的各种化合物可用于各实施方案的燃料配方。这些抗氧化剂包括酚类抗氧化剂、胺类抗氧化剂、硫化的酚类化合物和有机亚磷酸酯等。效果最好的抗氧化剂包括(主要或者全部为)(1)受阻酚抗氧化剂例如 2,6-二-叔丁基酚、4-甲基-2,6-二-叔丁基酚、2,4-二甲基-6-叔丁基酚、4,4'-亚甲基双(2,6-二叔丁基酚)和混合的亚甲基桥连的多烷基酚,或者(2)芳族胺抗氧化剂例如环烷基-二-低级烷基胺、和苯二胺,或者一或多种此酚类抗氧化剂与一或多种此胺类抗氧化剂的组合。特别优选的是叔丁基酚的组合,例如 2,6-二-叔丁基酚、2,4,6-三-叔丁基酚和邻-叔丁基酚。N,N'-二-低级烷基苯二胺例如 N,N'-二仲丁基-对苯二胺及其类似物,以及这种苯二胺与这种叔丁基酚的组合也适用。

[0123] 破乳剂 - 破乳剂是通常在极低浓度下有助于油水分离的分子。它们阻止形成水油混合物。许多种破乳剂可用于各实施方案的燃料配方,包括例如有机磺酸酯、聚亚氧烷基二醇、烷氧基化酚醛树脂和类似的原料。特别优选的是烷基芳基磺酸酯、聚亚氧烷基二醇和烷氧基化烷基酚树脂的混合物,例如以商标 **TOLAD<sup>®</sup>** 购自 Baker Petrolite Corporation of Sugar Land, TX。其它已知破乳剂也可使用。

[0124] 缓蚀剂 - 多种缓蚀剂可用于各实施方案的燃料配方。可使用二聚和三聚酸,例如由妥尔油脂肪酸、油酸、或亚油酸等生产。此类产品可由许多商业资源获得,例如 Cognis Corporation of Cincinnati, OH 以商标 **EMPOL<sup>®</sup>** 出售的二聚和三聚酸。其它适用类型的缓蚀剂是链烯基琥珀酸和链烯基琥珀酸酐缓蚀剂,例如四丙烯基琥珀酸、四丙烯基琥珀酸酐、十四碳烯基琥珀酸、十四碳烯基琥珀酸酐、十六碳烯基琥珀酸、和十六碳烯基琥珀酸酐等。链烯基内有 8 至 24 个碳原子的链烯基琥珀酸与醇如聚乙二醇的半酯也适用。

[0125] 氨基琥珀酸或衍生物也是适用的。优选使用含有 15-20 个碳原子的烷基或由含 2-10 个碳原子的饱和或不饱和羧酸衍生的酰基的氨基琥珀酸的二烷基酯。最优选的是氨基琥珀酸的二烷基酯。

[0126] 金属钝化剂 - 需要时,所述燃料组合物可含有能与重金属如铜等形成配合物的常规类型的金属钝化剂。所用金属钝化剂通常是可溶于汽油的 N, N' - 二亚水杨基 -1,2- 烷基二胺或 N, N' - 二亚水杨基 -1,2- 环烷基二胺或其混合物。例子包括 N, N' - 二亚水杨基 -1,2- 乙二胺、N, N' - 二亚水杨基 -1,2- 丙二胺、N, N' - 二亚水杨基 -1,2- 环己二胺、和 N, N'' - 二亚水杨基 -N' - 甲基 - 二亚丙基 - 三胺。

[0127] 本发明柴油组合物中可包含的各种添加剂以常规量使用。任何特定情况下该用量都足以给燃料组合物提供要求的功能性,该用量是本领域技术人员公知的。

[0128] 热稳定剂 - 热稳定剂如 Octel Starreon 高温燃油稳定剂 FOA-81™ 或者其它的此类添加剂也可加入燃料配方中。

[0129] 载液 - 适合用作载液的物质包括但不限于矿物油、植物油、动物油、和合成油。组合物中适合的矿物油可以主要是链烷烃、环烷烃、或芳烃。动物油包括牛油和猪油。植物油可包括但不限于菜籽油、豆油、花生油、玉米油、葵花油、棉籽油、椰子油、橄榄油、小麦胚芽油、亚麻籽油、杏仁油、红花油、和蓖麻油等。合成油可包括但不限于烷基苯、聚丁烯、聚异丁烯、聚  $\alpha$  - 烯烃、多元醇酯、单酯、二酯 (己二酸酯、癸二酸酯、十二烷二酸酯、邻苯二甲酸酯、二聚酸酯)、和三酯。

[0130] 溶剂 - 适合与优选实施方案配方一起使用的溶剂是能与配方中的一或多种组分混溶且相容的。优选的溶剂包括芳族溶剂如苯、甲苯、邻二甲苯、间二甲苯、和对二甲苯等,以及非极性溶剂如环己烷、己烷、庚烷、辛烷、和壬烷等。适合的溶剂还可包括要加添加剂的燃料例如汽油、柴油 1 和柴油 2 等。取决于要被溶剂化的原料,其它液体可能也适合用作溶剂,如含氧化合物、载液、甚至本文所列举的添加剂。

[0131] 含氧化合物 - 汽油中加入含氧化合物以改善辛烷值并减少 CO 的排放。这些含氧化合物包括通常与汽油混合以使氧含量通常高达约 2wt% (但某些实施方案中可能要求更高的浓度) 的各种醇和醚。减少 CO 排放的益处似乎是燃料含氧量的作用,而非含氧化合物的化学结构。因为含氧化合物有比汽油更低的热值,所以含有这些组分的燃料的单位体积燃料经济性 (英里 / 加仑) 较低。但在典型的掺含量下,此作用很小以致于只有很精确的测量才可检测到。含氧化合物对 NO<sub>x</sub> 或烃排放的影响尚不知道。

[0132] 某些实施方案中,可能优选向所述燃料中加入一或多种含氧化合物。含氧化合物是含有一或多个氧原子的烃。主要的含氧化合物是醇和醚,包括:甲醇、燃料乙醇、甲基叔丁基醚 (MTBE)、乙基叔丁基醚 (ETBE)、二异丙醚 (DIPE)、和叔戊基甲醚 (TAME)。

[0133] 微胶囊化  $\beta$  - 胡萝卜素

[0134] 某些优选实施方案中,可能期望在加入燃料添加剂、柴油燃料配方或其它燃料配方之前将  $\beta$  - 胡萝卜素或其它类胡萝卜素和 / 或胡萝卜素包封。微胶囊包封法是避免添加剂与环境氧和其它物质之间发生不期望的化学作用的有效技术。包封或以其它方式保存的  $\beta$  - 胡萝卜素可抵抗氧化和可能抑制其作为十六烷值改进剂或其它类型的燃料添加剂 (例如降低排放添加剂、和燃料经济性添加剂等) 的有效性的其它降解作用。因此,可能不必用抗氧化剂或其它添加剂如乙氧基喹使  $\beta$  - 胡萝卜素保持稳定,以使之在环境条件下仍能作

为十六烷值改进剂。

[0135] 一优选实施方案中,将  $\beta$ -胡萝卜素和任选的其它添加剂组分封入卵磷脂微胶囊或纳米粒子中。其它优选的壳材料包括可溶于燃料的聚合物或可与燃料混溶的聚合物。这种微胶囊的壳通过基本上防止内部所含添加剂与燃料或大气直接接触阻止不期望的反应。微胶囊化添加剂还可使添加剂长期以预定浓度受控制地释放至燃料中。

[0136] 微胶囊包封技术通常涉及小固体粒子的涂层、液滴、或有材料薄膜的气泡,所述材料为微胶囊内容物提供保护壳。适用于优选实施方案的微胶囊可以是任何适当尺寸的,通常从约  $1\ \mu\text{m}$  或更小到约  $1000\ \mu\text{m}$  或更大,优选地从约  $2\ \mu\text{m}$  到约 50、60、70、80、90、100、200、300、400、500、600、700、800 或  $900\ \mu\text{m}$ ,更优选从约 3、4、5、6、7、8 或  $9\ \mu\text{m}$  到约 10、15、20、25、30、35、40 或  $45\ \mu\text{m}$ 。某些实施方案中,可能优选使用纳米级微胶囊。这种微胶囊可在约 10nm 或更小直到小于约 1000nm ( $1\ \mu\text{m}$ ) 的范围内,优选从约 10、15、20、25、30、35、40、45、50、60、70、80 或 90nm 直到约 100、200、300、400、500、600、700、800 或 900nm。

[0137] 虽然多数实施方案中使液态  $\beta$ -胡萝卜素或其它液体添加剂物质包封,但某些实施方案中可能优选掺入固体物质。可用微胶囊形成领域公知的常规方法制备含有固体的微胶囊,这种微胶囊可掺入优选实施方案的添加剂包和燃料中。

#### [0138] 微胶囊组分

[0139] 优选实施方案的微胶囊含有填充物。填充物通常是一或多种胡萝卜素、类胡萝卜素、它们的衍生物和前体、或长链不饱和化合物,任选地与其它物质如  $\beta$ -胡萝卜素稳定剂例如乙氧基喹组合。填充物被壳材料包装在微胶囊内。

[0140] 典型的壳材料可包括但不限于阿拉伯树胶、明胶、乙基纤维素、聚脲、聚酰胺、氨基塑料、麦芽糖糊精和氢化植物油。尽管优选实施方案中可使用任何适合的壳材料,但通常优选使用已批准用于食物或制药领域的壳材料。明胶因其低成本、生物适应性、和容易制备明胶壳微胶囊而成为特别优选的壳材料。但某些实施方案中,可能优选使用其它壳材料。最优壳材料可能取决于例如填充物的粒度或液滴大小及粒度分布、填充物粒子的形状、与填充物的相容性、填充物的稳定性、和填充物从微胶囊中释放的速率。如果用亲水性物质作壳材料,可能期望用分散剂或乳化剂确保微胶囊在燃料添加剂包或含添加剂燃料中均匀分布。

#### [0141] 微胶囊包封方法

[0142] 可用各种包封方法制备优选实施方案的微胶囊。这些方法包括将涂料喷雾或以其它方式沉积于填充材料粒子之上形成壳的气相和真空法,或将液体喷入气相然后固化生成微胶囊的方法。适合的方法还包括乳化和分散法,其中在反应器的液相中形成微胶囊。

#### [0143] 喷雾干燥

[0144] 通过喷雾干燥包封涉及将含有填充材料粒子或不溶混液体填充材料分散体的壳材料的浓缩溶液喷入加热室中,发生快速去溶剂化。可使用任何适合的溶剂体系。通常用喷雾干燥制备包括壳材料例如明胶、水解明胶、阿拉伯树胶、改性淀粉、麦芽糖糊精、蔗糖或山梨糖醇的微胶囊。使用壳材料的水溶液时,填充材料通常包括憎水性液体或水不溶混的油。所述壳材料的浓缩溶液中可加入分散剂和 / 或乳化剂。通过喷雾干燥法可制备较小的微胶囊,例如从小于约  $1\ \mu\text{m}$  到大于约  $50\ \mu\text{m}$ 。所得粒子可包括单个粒子以及单个颗粒的聚集体。可用喷雾干燥技术包封的填充材料量通常从小于微胶囊的约 20wt% 到超过微胶囊的 60wt%。这种方法是优选的,因为它的成本比其它方法低,在制备微胶囊中广泛应用。该方

法可能不优选用于制备热敏材料。

[0145] 另一种喷雾干燥中,用冷空气而非去溶剂化使包含粒子或不溶混液体形式填充材料的壳材料的熔融混合物固化。此包封方法中通常用各种脂肪、蜡、脂肪醇和脂肪酸作壳材料。该方法通常优选用于制备有水不溶性壳的微胶囊。

#### [0146] 流化床微胶囊包封法

[0147] 采用流化床技术包封涉及将液体壳材料(通常为溶液或熔融形式)喷至悬浮于气流(通常为热空气)中的固体粒子之上,随后使如此包封的粒子冷却。常用壳材料包括但不限于胶体、溶剂可溶性聚合物、和糖。壳材料可从反应器顶部施加到粒子之上,或者从反应器底部以喷雾形式施加,例如 Wurster 法中。所述粒子保留在反应器内直至达到所要求的壳厚度。流化床微胶囊包封法常用于制备包封的水溶性成分。该方法特别适用于涂敷不规则形状的粒子。流化床包封法通常用于制备大于约 100  $\mu\text{m}$  的微胶囊,但也可制备较小的微胶囊。

#### [0148] 复合凝聚

[0149] 能形成液体复合凝聚层(即通过静电引力结合在一起大量的胶粒)的一对有相反电荷的聚合电解质可用于通过复合凝聚形成微胶囊。优选的聚阴离子是明胶,它能与许多聚阴离子形成复合体。典型的聚阴离子包括阿拉伯树胶、多磷酸盐、聚丙烯酸和藻朊酸盐。复合凝聚主要是用于包封水不溶混性液体或水不溶性固体。该方法不适用于水溶性物质或对酸性条件敏感的物质。

[0150] 明胶与阿拉伯树胶的复合凝聚中,使水不溶性填充材料分散在温的明胶水乳液中,然后将阿拉伯树胶和水加入此乳液中。将水相的 pH 调至微酸性,从而形成吸附于填充材料表面的复合凝聚层。使该体系冷却,并交联剂加入例如戊二醛。可任选地用尿素和甲醛在低 pH 下处理所述微胶囊以降低壳的亲水性,从而便于干燥而不形成过多的聚集体。然后可使所得微胶囊干燥形成粉末。

#### [0151] 聚合物 - 聚合物之间的不相容性

[0152] 可用含有两种不相容但可溶于同一溶剂的液体聚合物的溶液制备微胶囊。填充材料优先吸收所述聚合物之一。所述填充材料分散在所述溶液中时,自然被优先吸收的聚合物薄膜包敷。通过使吸收的聚合物交联或向溶液中加入所述聚合物的非溶剂获得微胶囊。然后除去液体得到干粉形式的微胶囊。

[0153] 利用聚合物 - 聚合物之间不相容性的包封方法可在含水或非水介质中进行。这种方法通常用于制备包含水溶性有限的极性固体的微胶囊。适合的壳材料包括乙基纤维素、聚交酯、和丙交酯 - 乙交酯共聚物。通过聚合物 - 聚合物之间不相容性包封方法制备的微胶囊趋于比通过其它方法制备的微胶囊更小,通常有 100  $\mu\text{m}$  或更小的直径。

#### [0154] 界面聚合

[0155] 可通过在液体界面进行聚合反应制备微胶囊。这种微胶囊化方法之一中,制备两种不混溶液体的分散体。分散相形成填充材料。每相含有单独的反应物,这些反应物能发生聚合反应形成壳。分散相内的反应物和连续相内的反应物在分散相和连续相之间的界面处反应形成壳。连续相内的反应物通过扩散过程到达界面。一旦反应开始,则所述壳最后变成扩散障碍从而限制界面聚合反应的速率。这可影响壳的形态和厚度的均匀性。可在连续相中加入分散剂。分散相可包括含水或非水溶剂。选择与分散相不混溶的连续相。

[0156] 典型的聚合反应物可包括酰基氯或异氰酸酯,它们能与胺或醇发生聚合反应。使胺或醇溶于能溶解所述胺或醇的非水相中的水相。然后使酰基氯或异氰酸酯溶于水(或非水的溶剂)不混溶相。类似地,可使含有反应物或表面涂有反应物的固体粒子分散在所述固体粒子基本上不溶于其中的液体中。固体粒子之内或之上的反应物则与连续相中的反应物反应形成壳。

[0157] 另一类通过界面聚合微胶囊化的方法(通常指现场包封)中,使基本不溶性粒子形式或水不混溶液体形式的填充材料分散在水相中。该水相含有尿素、蜜胺、水溶性脲-醛缩合物、或水溶性的脲-蜜胺缩合物。为形成包封填充材料的壳,向所述水相中加入甲醛,加热并酸化。随着所述聚合反应的进行缩合产物则沉积于分散芯材的表面上。与上述界面聚合反应不同,该方法可适用于敏感的填充材料,因为不必使反应试剂溶于填充材料。相关的现场聚合方法中,使包含水不混溶性乙烯基单体和乙烯基单体引发剂的水不混溶性液体或固体分散在水相中。通过加热引发聚合而在与水相的界面处产生乙烯基壳。

#### [0158] 气相聚合

[0159] 可通过使填充材料粒子暴露于能在粒子表面进行聚合的气体中制备微胶囊。一种此方法中,所述气体包括对二甲苯二聚体,其在粒子表面聚合形成聚(对二甲苯)壳。进行此涂敷方法可能需要专门的涂敷设备,使该方法比某些液相包封法花费更多。而且,要包封的填充材料优选对所述反应物和反应条件不敏感。

#### [0160] 溶剂蒸发

[0161] 可通过从两种不混溶液体的乳液例如水包油、油包油或水包油包水乳液中除去挥发性溶剂制备微胶囊。使形成壳的材料溶于挥发性溶剂。使填充材料在所述溶液中溶解、分散或乳化。适合的溶剂包括二氯甲烷和乙酸乙酯。溶剂蒸发法用于包封水溶性填充材料如多肽的优选方法。要包封此水溶性组分时,通常在水相中加入增稠剂,然后使溶液冷却以在除去溶剂之前使水相胶凝。除去溶剂之前还可向乳液中加入分散剂。一般通过常压或减压蒸发除去溶剂。用溶剂蒸发法可制备直径小于  $1\ \mu\text{m}$  或超过  $1000\ \mu\text{m}$  的微胶囊。

#### [0162] 离心力包封

[0163] 借助离心力微胶囊化方法通常利用装有壳和填充材料乳液的带孔杯子。使杯子浸没在油浴中并以固定速度旋转,从而在旋转杯外面的油中形成包含壳和填充材料的液滴。冷却使液滴胶凝得到负载有油的粒子,随后可使之干燥。如此生产的微胶囊一般较大。称为旋转悬浮分离的离心包封法的另一变型中,将填充材料粒子和熔融壳或壳材料溶液的混合物装到转盘上。涂敷颗粒从圆盘的边缘甩出,使之胶凝或去溶剂化,然后收集。

#### [0164] 浸入式喷嘴包封

[0165] 通过浸入式喷嘴微胶囊化通常涉及将壳和填充材料的液体混合物通过喷嘴喷入载液流中。使所得液滴胶凝并冷却。由此生产的微胶囊通常较大。

#### [0166] 去溶剂化

[0167] 去溶剂化或萃取干燥中,使填充材料在壳材料的浓溶液或分散体中的分散体在去溶剂化溶剂中雾化,使用水分散体时去溶剂化溶剂通常为水混溶性醇。通常使用水溶性壳材料,包括麦芽糖糊精、糖和树胶。优选的去溶剂化溶剂包括水混溶性醇,例如 2-丙醇或聚乙二醇。所得微胶囊没有明晰的填充材料相。如此生产的微胶囊通常含有少于约 15wt% 填充原料,但某些实施方案中可能含有更多的填充材料。

### [0168] 脂质体

[0169] 脂质体是粒度通常在小于约 30nm 到大于 1mm 范围内的微粒。它们由包封含水空间的双层磷脂组成。脂质分子通过使其极性头基暴露于水相进行排列,憎水性烃基在所述双层中附着在一起形成封闭的同心脂质叶片分隔含水区域。药剂可包封在含水空间内或截留在脂质双层之间。包封药剂的位置取决于其理化特性和脂质的组成。脂质体可通过脂质的酶促水解缓慢地释放任何包含的药剂。卵磷脂基双层脂质体是特别理想的包封剂,部分原因在于卵磷脂的抗氧化剂性。

### [0170] 纳米颗粒

[0171] 纳米颗粒是纳米范围内的小脂质囊,通常由卵磷脂制备。脂质体和纳米颗粒大小相当。两者的直径都在 20-1000nm 范围内。脂质体由一或多种双层膜组成,而纳米颗粒由单层壳形成。脂质体通常充满水溶性或亲水性组分,因此通常为亲水性物质的载体。相反,纳米颗粒充满亲油性或疏水性物质,使之成为亲油性试剂的理想载体。

[0172] 用微流化装置高压均化是制备脂质囊例如脂质体和纳米颗粒的成熟技术。该方法容易放大并获得可再现的结果。均化器有专门设计的互作用室。该室内,先使预混组分的物流分裂,然后以特定角度再组合。此时,高剪切和气蚀力在高达 1200 巴的压力下形成脂质囊。高压均化技术使分散油 100%包封在囊中。

[0173] 为获得均质产品通常必需多次循环通过互作用室。平均液滴大小和粒度分布是表征纳米颗粒制剂的主要参数。可通过光子相关光谱或利用通过冻裂法制得样品的电子显微镜法测定。

[0174] 颗粒芯可包含各种各样的亲油性试剂例如胡萝卜素和类胡萝卜素,以及疏水性抗氧化剂。通过包封在纳米颗粒中可提高这些成分的化学稳定性(抗氧化)。纳米颗粒制剂可含有高达 40%的油溶性组分。囊的大小受许多参数影响。最重要的是均化压力、卵磷脂的浓度和类型、油的浓度和类型以及溶剂的浓度。只有在磷脂与油之比高的条件下才能获得很细的颗粒。

### [0175] 其它微胶囊包封方法

[0176] 尽管制备优选实施方案的微胶囊一般优选上述微胶囊包封方法,但如本领域技术人员已知,也可使用其它适合的微胶囊包封方法。此外,某些实施方案中,可能希望将未包封的胡萝卜素、或类胡萝卜素等或其它物质直接加入燃料添加剂或含有添加剂的燃料配方中。或者,可将添加剂或其它物质加入载体物质的固体基质中。加入燃料添加剂或含有添加剂的燃料配方中的微胶囊可以是相同类型的并含有相同的添加剂或其它物质,或者可包括多种类型的微胶囊和/或包封添加剂或其它物质。

### [0177] 喷雾干燥和冷冻干燥

[0178] 喷雾干燥作为由溶液、乳液和可泵送悬浮液形式的液体原料生产粉末、颗粒或块状干固体的在工业中广泛应用。喷雾干燥法可适用于制备含有胡萝卜素和类胡萝卜素等的固体颗粒。喷雾干燥所用设备通常包括进料泵、旋转或嘴喷雾化器、空气加热器、空气扩散器、干燥室、及废气净化和粉末回收系统。在喷雾干燥中,使液体原料雾化成液滴喷雾,并使液滴与干燥室内的热空气接触。液滴中水分的蒸发和干燥颗粒的形成在控制的温度和气流条件下进行。然后从干燥室中排出生成的粉末、颗粒或块状料。某些情况下,在喷雾干燥过程中可能必须继续搅拌或搅动溶液,以致喷雾工序结束时制得的组合物仍是充分混合的。



通过调节操作条件和干燥器设计,可确定喷雾干燥产品的特性。

[0179] 用于除去溶剂的另一优选方法是冷冻干燥。冷冻干燥包括三个阶段:预冷冻,一次干燥,和二次干燥。在冷冻干燥可以开始之前,必须使待冷冻干燥的混合物充分地预冷冻,即使原料完全冻结以致没有未冻结的浓溶质囊。在比周围水更低温度下冷冻的溶质的含水混合物的情况下,必须使混合物冷冻至共晶温度。一旦混合物已充分预冷冻,就在一次干燥步骤中通过升华作用从冷冻混合物中除去溶剂。一次干燥步骤完成后,溶剂可能以结合形式仍存在于混合物中。为除去此结合溶剂,必须继续干燥以使溶剂从产品中解吸。

#### [0180] 包封或保存 $\beta$ -胡萝卜素的优选方法

[0181] 优选实施方案中,可按上述方法包封或保存  $\beta$ -胡萝卜素。可通过将  $\beta$ -胡萝卜素在麦芽糖糊精中的混合物喷雾干燥、转鼓式干燥、或冷冻干燥包封  $\beta$ -胡萝卜素。一般优选使用 0.5 克  $\beta$ -胡萝卜素 /1000 克 40% 麦芽糖糊精 25DE 的水溶液,干燥之前使混合物均化。J. Food Sci. (1997), 62(6), 1158-1162 ; Crit. Rev. Food Sci. Nutr. (1998), 38(5), 381-396 ; 和 J. Food Process. Preserv. (1999), 23(1), 39-55 中描述了通过冷冻干燥、喷雾烘干和 / 或转鼓式干燥使  $\beta$ -胡萝卜素包封在麦芽糖糊精中的适合方法。

[0182] 也可使用除麦芽糖糊精以外的  $\beta$ -胡萝卜素包封剂。这种包封剂包括支链淀粉(由葡萄糖单元组成的水溶性多糖,这些葡萄糖单元以这样的方式聚合使其粘稠而且不透氧)和如 Food Chemistry (2000), 71(2), 199-206 中描述的各种分子量的聚乙烯基吡咯烷酮(例如 PVP40 和 PVP360)。水解淀粉也可用作包封剂,如 J. Food Sci. (1995), 60(5), 1048-53 中所述。

#### [0183] 添加剂浓缩物

[0184] 所述十六烷值改进包可直接加入基础燃料中。或者,所述添加剂配方可以添加剂包的形式提供,该添加剂包可用于制备含有添加剂的燃料。任选地,上述各种添加剂也可存在于浓缩物中。

#### [0185] 基础柴油燃料

[0186] 优选实施方案中所用柴油燃料包括在约 150°C -370°C (698° F) 温度范围内馏出的原油部分,该温度范围比汽油的沸程高。柴油燃料在内燃机气缸内由高压压缩下空气的热量点燃,而车用汽油是用电火花点火。由于点火方式不同,优质柴油燃料要求有较高的十六烷值。柴油燃料的沸程和组成与较轻的加热用燃料油相近。由 ASTM 确定有两级柴油燃料:柴油 1 和柴油 2。柴油 1 是煤油型燃料,比柴油 2 更轻、更易挥发、燃烧更清洁,在速度和负载频繁变化的发动机领域使用。柴油 2 用于工业设施,轻的和重的 4 号、5 号、以及 6 号燃料油用于重型移动设备。

[0187] 适合的柴油燃料可以包括高硫燃料和低硫燃料。低硫燃料一般包括含有 500ppm(基于重量)或更少硫的燃料,可含有少至 100、95、90、85、80、75、70、65、60、55、50、45、40、35、30、25、20、15、20 或 5ppm 或更少的硫,甚至 0ppm 的硫,例如在合成柴油燃料的情况下。高硫柴油燃料通常包括含有超过 500ppm 硫的柴油燃料,例如多达 1、2、3、4 或 5wt% 或更多硫。

[0188] 沸程在 150-330°C 范围内的燃料在柴油发动机中效果最佳,因为它们在燃烧过程中完全消耗而没有燃料浪费或过多的排放物。提供最佳十六烷值的链烷烃优选用于与柴油配混。燃料中链烷烃含量越高,则越容易燃烧,升温更快而且完全燃烧。沸程较高的较重原

油组分,尽管不理想的,但也可以使用。环烷烃是柴油中第二轻的组分,芳烃是柴油中最重的馏分。使用这些较重组分有助于减小柴油燃料的蜡质。在低温下,链烷烃易于固化,从而堵塞燃料过滤器。

[0189] 除柴油 1 和柴油 2 燃料之外,其它能在柴油发动机中燃烧的燃料也可在各实施方案中用作基础燃料。这种燃料可包括但不限于基于煤粉乳液和植物油的燃料。植物油基柴油燃料可商购,市场上以“生物柴油”为名进行销售。它们通常含有植物源脂肪酸甲酯的混合物,经常用作常规柴油燃料的添加剂。

#### [0190] 十六烷值改进剂

[0191] 提供用于提高燃料中十六烷含量的组合物和方法。某些优选实施方案中,所述十六烷值改进剂包括与一或多种稳定化合物组合的  $\beta$ -胡萝卜素或其它胡萝卜素、类胡萝卜素、或其衍生物或前体。其它优选实施方案中,所述十六烷值改进剂包括包封或以其它方式保存或保护的  $\beta$ -胡萝卜素或其它胡萝卜素、类胡萝卜素、或其衍生物或前体,任选地与一或多种稳定化合物组合。

[0192] 被包封或存在稳定化合物时, $\beta$ -胡萝卜素比通过常规方法制备的  $\beta$ -胡萝卜素更有效地提高 2 号柴油燃料的十六烷值,并使提高的十六烷值保持更长久。优选实施方案中,通过  $\beta$ -胡萝卜素与稳定剂例如乙氧基喹混合并添加硝酸烷基酯如硝酸 2-乙基己酯制备十六烷值改进剂。通过本文所述方法制备的优选十六烷值改进剂以协同方式提高 2 号柴油燃料的十六烷值。

[0193] 一优选实施方案中,可通过以下方法配制十六烷值改进剂配方。使 3 克  $\beta$ -胡萝卜素(160 万国际单位维他命 A 活性/克)和 3 克乙氧基喹溶于 200 毫升包括甲苯的液态烃载体。优选在加热和搅拌条件下溶解  $\beta$ -胡萝卜素和乙氧基喹。然后,将大约 946 毫升硝酸 2-乙基己酯的 100% 溶液加入混合物中,并添加甲苯以达到 3.785 升的总体积。不必在惰性气氛下制备十六烷值改进剂配方,但这样做也可接受。需要时也可在所述十六烷值改进剂配方中加入一或多种上述燃料添加剂。

[0194] 应理解纯的硝酸 2-乙基己酯作为可选添加剂是特别优选的,但其它硝酸烷基酯或其它等级的硝酸 2-乙基己酯也是适用的。此外,本领域技术人员能够认识到其它硝酸烷基酯或传统的十六烷值改进剂或点火加速剂(如上所述)与硝酸 2-乙基己酯性能类似,因此可取代之。理想地,可制备许多不同的十六烷值改进剂配方,每种配方有不同的硝酸烷基酯或多于一种硝酸烷基酯和/或其相对于  $\beta$ -胡萝卜素的比例。根据下述方法评价某些此类配方在 2 号柴油燃料中提高十六烷值的能力。

[0195] 如上所述制备的十六烷值改进剂是“浓缩十六烷值改进剂”的一种实施方案。为改进 2 号柴油燃料的十六烷值,优选添加从约 0.1 毫升或更少到约 70 毫升或更多上述十六烷值改进剂/1 加仑 2 号柴油燃料。优选加入 1 加仑 2 号柴油燃料中的十六烷值改进剂量在约 0.3 毫升到约 30 毫升或 35 毫升,更优选约 0.5 至约 25 毫升,还更优选约 0.75 至约 20 毫升,甚至更优选约 1 至约 15 毫升,最优选约 2、3、4 或 5 毫升至约 6、7、8、9、10、11、12、13 或 14 毫升的范围内。类似的配比可用于其它柴油燃料,包括高硫柴油燃料、低硫柴油燃料、劣质柴油燃料、优质柴油燃料、和生物柴油燃料等。

[0196] 虽然上述添加剂用量对于某些实施方案而言可能是优选的,但其它实施方案中可能优选使用其它添加剂量。例如,包含 125 毫升硝酸 2-乙基己酯与 0.49 克  $\beta$ -胡萝卜素

和使添加剂总量达到 500 毫升的适量甲苯的添加剂 (“OR-CT”) 可以约 0.05 毫升 / 加仑含有添加剂的燃料或更少至约 100 毫升 / 加仑含有添加剂的燃料或更多的剂量存在, 优选约 0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8 或 0.9 毫升至约 10、15、20、30、40 或 50 毫升, 最优选约 1、1.5、2、2.5、3、3.5 或 4 毫升至约 4.5、5、6、7、8、9 或 10 毫升。这种含有 OR-CT 添加剂的添加燃料中可加入约 0.05 毫升 / 加仑含有添加剂的燃料或更少至约 100 毫升 / 加仑含有添加剂的燃料或更多的乙氧基喹, 优选约 0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8 或 0.9 毫升至约 10、15、20、30、40 或 50 毫升, 最优选约 1、1.5、2、2.5、3、3.5 或 4 毫升至约 4.5、5、6、7、8、9 或 10 毫升。

[0197] 其它实施方案中, 优选的燃料含有  $\beta$ -胡萝卜素而不加任何硝酸 2-乙基己酯。这些实施方案中, 可加入包含 0.49 克  $\beta$ -胡萝卜素和使添加剂总量达到 500 毫升的适量甲苯的添加剂达到约 0.05 毫升 / 加仑含有添加剂的燃料或更少至约 100 毫升 (或克) / 加仑含有添加剂的燃料或更多的配比, 优选约 0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8 或 0.9 毫升 (或克) 至约 10、15、20、30、40 或 50 毫升 (或克), 最优选约 1、1.5、2、2.5、3、3.5 或 4 毫升 (或克) 至约 4.5、5、6、7、8、9 或 10 毫升 (或克)。乙氧基喹或其它稳定剂的加入量可在约 0.05 毫升 / 加仑含有添加剂的燃料或更少至约 100 毫升 / 加仑含有添加剂的燃料或更多的范围内, 优选约 0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8 或 0.9 毫升 (或克) 至约 10、15、20、30、40 或 50 毫升 (或克), 最优选约 1、1.5、2、2.5、3、3.5 或 4 毫升 (或克) 至约 4.5、5、6、7、8、9 或 10 毫升 (或克)。无论所述  $\beta$ -胡萝卜素是纯态的还是被包封或以其它方式保存或保护的, 这些配比都是优选的。

[0198] 可适当地替代  $\beta$ -胡萝卜素和 / 或乙氧基喹, 需要时适当地调节添加剂含量。但上述添加剂含量一般也优选用于替代。某些实施方案中, 可能优选更高或更低的配比。

#### [0199] 实施例

[0200] 某些优选实施方案的燃料添加剂可按下述方法制备。其它实施方案中, 可能优选用其它方法制备所述添加剂。对这些方法的修改包括成分的添加顺序、如上所述成分的替代、各种稀释剂的使用、所用设备、混合条件、和所述方法的其它方面都是显而易见的。

[0201] 在基础柴油燃料中试验各种十六烷值改进添加剂配方。由独立的石油实验室进行十六烷值测试, 这些实验室都是 CARB、EPA 和 ASTM 认可的。十六烷值测试方法是 ASTM D-613, 是已公布的测量 2 号柴油燃料着火点的方法。表 1 和 2 中的试验数据证明本文所述十六烷值改进剂协同地改进 2 号柴油燃料的十六烷值。

[0202] 制备包含 395.8 重量份甲苯、660.6 重量份硝酸 2-乙基己酯和 0.53 重量份  $\beta$ -胡萝卜素的添加剂 OR-CT。处理各种 2 号柴油燃料试样使之包含 1057ppm 添加剂 OR-CT (称为 “2+2” 燃料)。下表中称为 “1+0.5” 的含添加剂的燃料对应于用 264ppm OR-CT 和 132ppm 硝酸 2-乙基己酯处理的燃料。称为 “4+4” 的含添加剂的燃料包含 1057ppm OR-CT 和 1057ppm 硝酸 2-乙基己酯, 称为 “8+8” 的含添加剂的燃料包含 2114ppm OR-CT 和 2114ppm 硝酸 2-乙基己酯。

[0203] 表 1 提供基线十六烷值数据。数据包括基础燃料 (包括各种 2 号柴油燃料)、加有常规十六烷值改进剂硝酸 2-乙基己酯的基础燃料、和加入在惰性气氛下制备的 OR-CT 的基础燃料的十六烷值。

#### [0204] 表 1

[0205]

配方	十六烷值	相对于基线的变化
基线燃料-2号柴油	44.8	---
加有 8ml 100%硝酸 2-乙基己酯的 2号柴油	51.8	+7
2号柴油“8+8”	54.4	+9.6
基线燃料-2号柴油+硝酸 2-乙基己酯预处理	42.5	---
2号柴油+硝酸 2-乙基己酯预处理“4+4”	44.6	+2.1
基线燃料-2号柴油	37.0	---
加有 8ml 100%硝酸 2-乙基己酯的 2号柴油	41.8	+4.8
2号柴油“4+4”	41.9	+4.9
2号柴油“8+8”	43.3	+6.3
基线燃料-2号柴油	32.7	---
加有 8ml 100%硝酸 2-乙基己酯的 2号柴油	39.4	+6.7
2号柴油“4+4”	37.3	+4.6
2号柴油“8+8”	41.4	+8.7
基线燃料-2号柴油	40.6	---
加有 8ml 100%硝酸 2-乙基己酯的 2号柴油	46.0	+5.4
2号柴油“2+2”	42.6	+2.0
2号柴油“4+4”	45.6	+5.0
基线燃料-2号柴油	34.9	---
加有 1.5ml 100%硝酸 2-乙基己酯的 2号柴油	39.9	+5.0
2号柴油“1+0.5”	38.8	+3.9
基线燃料-2号柴油	36.4	---
加有 4ml 100%硝酸 2-乙基己酯的 2号柴油	40.3	+3.9

2 号柴油“2+2”	40.7	+4.3
基线燃料-2 号柴油	42.2	---
2 号柴油“4+4”	50.7	+8.5
2 号柴油“8+8”	60.0	+17.3
基线燃料-2 号柴油	47.8	---
2 号柴油“4+4”	57.4	+9.6
2 号柴油“8+8”	62.5	+14.7
基线燃料-2 号柴油	51.3	---
2 号柴油“4+4”	61.0	+9.7
2 号柴油“8+8”	70.5	+19.2
基线燃料-2 号柴油	22.9	---
2 号柴油“4+4”	31.6	+8.7
2 号柴油“8+8”	36.6	+13.7
基线燃料-2 号柴油	31.8	---
2 号柴油“4+4”	39.1	+7.3
2 号柴油“8+8”	42.1	+10.3
基线燃料-2 号柴油	38.0	---
2 号柴油“4+4”	48.5	+10.5
2 号柴油“8+8”	51.1	+13.1
基线燃料-2 号柴油	49.2	---
2 号柴油“4+4”	54.6	+5.4
2 号柴油“8+8”	62.5	+13.3

[0206] 制备包含优选实施方案的十六烷值改进配方的柴油燃料配方,与对照柴油燃料对比十六烷值。使空气鼓泡通过表示为“W/0 氮”的试样。表示为“W/ 氮”的试样是在惰性气氛下制备的。表示为“4+0”的任何处理试样中未单独加入 2-EHN。表示为“+ 乙氧基喹”的

配方中加入乙氧基喹。表 2 和 3 中报告的实验所用基础燃料是 Imperial Oil “净”柴油燃料原料。表 4 中报告的实验所用基础燃料是 Petro-Canada “净”柴油燃料原料。

[0207] 表 2

[0208]

试样号	十六烷值	变化	配比
1	37.8	--	基础燃料
2	40.9	+3.1	2+2(w/氮)
3	42.5	+4.7	4+4(w/氮)
4	40.5	+2.7	2+2(w/o氮)(+乙氧喹)
5	42.3	+4.5	4+4(w/o氮)(+乙氧喹)

[0209] 表 3

[0210]

试样号	十六烷值	变化	配比
6	36.8	--	基础燃料
7	42.2	+5.4	4+4(w/o氮)
8	43.6	+6.8	8+8(w/o氮)
9	41.4	+4.6	4+4(w/o氮)(+乙氧喹)
10	44.9	+8.1	8+8(w/o氮)(+乙氧喹)

[0211] 表 4

[0212]

试样号	十六烷值	变化	配比
11	51.8(净)	--	基础燃料
12	49.2	-2.6	4+0(w/o氮)
13	50.1	-1.7	4+0(w/o氮)
14	54.9	+3.1	4+0(w/o氮)(+乙氧喹)
15	55.5	+3.7	4+0(w/o氮)(+乙氧喹)

[0213] 表 2-4 中的对比数据清楚地证明乙氧基喹对  $\beta$ -胡萝卜素的十六烷值改进性能的保护作用,甚至在苛刻的氧化条件下(即使空气鼓泡通过试样几分钟)。

[0214] 表 5 示出为进一步量化用常规添加剂和优选实施方案的添加剂处理的燃料暴露于空气的影响而试验的五种柴油燃料试样。下述添加剂 OR-CT-A 包含 125 毫升硝酸 2-乙基己酯、0.49 克  $\beta$ -胡萝卜素和获得 500 毫升添加剂的适量甲苯（在惰性气氛下制备）。将所述 OR-CT-A 添加剂加入所选试样中达到表中所示有效配比。向所选试样中加入补充的 2EHN。每种试样的总试样量为 950 毫升。试样 4a-5a 经过曝气步骤（在环境条件下摇动）。试样 3a-5a 贮存在空气顶部空间下。试样 1a-2a 在惰性气氛下制备并贮存在惰性顶部空间下。制备燃料试样（包括曝气，如果进行的话）和测试辛烷值之间的时间对于每种试样都超过 3 天。

[0215] 表 5

[0216]

试样	试样中所加乙氧基喹 (ml)	添加剂 OR-CT (有效配比, ml/gal)	补充的 2EHN (配比, ml/gal)	当量 OR-CT-A (配比, ppm)	当量补充 2EHN (配比, ppm)	空气	惰性气氛	十六烷值
1a	0	2	2	528.5	528.5	否	是	40.9
2a	0	4	4	1057	1057	否	是	42.5
3a	0	0	0	0	0	否	否	37.8
4a	1	2	2	528.5	528.5	是	否	40.5
5a	1	4	4	1057	1057	是	否	42.3

[0217] 数据证明在惰性气氛下制备的包含  $\beta$ -胡萝卜素而未加乙氧基喹的配方与在环境条件下制备的包含  $\beta$ -胡萝卜素和乙氧基喹的配方观测到相似的辛烷值改进性能。

[0218] 测定乙氧基喹在包含  $\beta$ -胡萝卜素作为十六烷值改进添加剂的曝气柴油燃料中的保护作用。表 6 示出测试的五种柴油燃料试样。添加剂 OR-CT-B 包含 250 毫升硝酸 2-乙基己酯、1 克  $\beta$ -胡萝卜素、0.25 克乙氧基喹和获得 1000 毫升添加剂的适量甲苯。将所述 OR-CT-B 添加剂加入所选试样中达到表中所示有效配比。每种试样的总试样量为 950 毫升。每种试样都经过曝气步骤，其中使空气在 20psi 下通过含添加剂的试样鼓泡 20 分钟。此曝气条件明显比燃料在场地可能接触的任何环境气氛条件更苛刻。十六烷试验结果如下。

[0219] 表 6

[0220]

试样	试样中所加乙氧基喹 (ml)	添加剂 OR-CT-B (有效配比, ml/gal)	补充的 2EHN (配比, ml/gal)	十六烷值
1d	0	4	4	42.2
2b	0	8	8	43.6

3b	1	4	4	41.4
4b	1	8	8	44.9
5b	0	0	0	36.8

[0221] 测试包含乙氧基喹和  $\beta$ -胡萝卜素作为唯一添加剂的柴油燃料的十六烷值改进性能。表 7 示出测试的五种柴油燃料试样。试样 3c 和 5c 在环境条件下制备。试样 2c 和 4c 在惰性气氛下制备, 但将贮存容器的盖脱去 15 分钟使试样在此时段内暴露于环境条件。十六烷试验结果如下。

[0222] 表 7

[0223]

试样	乙氧基喹 (ml/gal)	$\beta$ -胡萝卜素 (ml/gal)	惰性气氛	十六烷值
0c	0	0	否	51.8
1c	0	4	是	49.2
2c	0	4	否	50.1
3c	1	4	是	54.9
4c	1	4	否	55.5

[0224] 数据证明添加乙氧基喹可导致十六烷值改进效果比单独  $\beta$ -胡萝卜素的改进效果加倍。以典型配比添加常规十六烷值改进添加剂一般产生约 2-3 十六烷值的改进。有补充 2EHN 的上述 OR-CT 添加剂可产生约 5 或更高十六烷值的改进。已加有乙氧基喹的含  $\beta$ -胡萝卜素配方可产生约 8 或更高十六烷值的改进。

[0225] 用于汽油燃料、喷气发动机用燃料和其它燃料的阻胶剂

[0226] 随着汽油在空气存在下老化, 因某些燃料组分缓慢氧化, 可能发生化学变化。这些化学变化影响现存的胶质和潜在的胶质 (如后面所述)。在燃料中加入抑制剂可减缓此氧化过程。氧化稳定性试验预测燃料贮存时抵抗胶质形成的能力, 但因不能完全消除胶质的形成, 所以汽油有限的贮存期限。

[0227] 常规以及新配方和含氧汽油的贮存期限一般为约 6 个月, 但在苛刻的贮存条件下, 贮存期限可能明显缩短。通过裂化过程生产的汽油包含不饱和组分, 它们在贮存过程中可能氧化而生成不受欢迎的氧化产物。任何不稳定汽油在有利的环境条件下都经历氧化和聚合而生成胶质 (一般树脂材料)。这些早期的胶质可能保持溶解, 因进一步发生化学变化, 可能沉淀。一般相信胶质的形成是由自由基如过氧化物引发而且因存在精炼和装卸操作中污染燃料的金属特别是铜而被催化的不饱和链烷烃连锁反应的结果。

[0228] 由于汽油一般在汽车加燃料后很快消耗, 所以贮存期限对于大多数用户是不重量的。但汽油批发商、卖方、或甚至用户可能希望在延长的时间周期 (例如多于 6 个月) 或在



非最佳贮存条件下贮存汽油。因此,提供优异的抗胶质形成性使贮存的汽油在使用时性能令人满意的添加剂是理想的。

[0229] 燃料系统中令人讨厌的现存胶质是粘稠的漆状物质。胶质存在量过多时,将堵塞燃料管、过滤器和泵滤网、和化油器喷嘴;产生歧管沉积物并粘住进气阀;而且降低汽油的抗爆值。现存胶质是汽油或喷气发动机用燃料中存在的非挥发性残余。现存胶质试验的结果表示如果产品立即使用可能出现胶质沉积的量,而非产品贮存时可能形成的胶质量。关于喷气蒸发燃料中现存胶质的 ASTM test D381 用于测量试验前后形成的胶质(氧化产物)。多数情况下,可假定所述低胶质形成将确保不存在进气系统困难。另一方面,航空涡轮燃料中的大量胶质表示燃料被高沸点油或特殊物质污染,一般反映出炼厂下游分销中的不良操作。胶质含量高可导致汽车发动机内形成沉积物而且粘住进气阀。

[0230] 潜在胶质(氧化稳定性的指征)通过试验测定,指示胶质形成物质的存在及汽油和喷气发动机用燃料在规定的加速老化周期后形成胶质的相对趋势。该值作为燃料在延期贮存过程中形成胶质倾向的指标。阻胶剂加入燃料时阻止胶质的生成但不减少已经形成的胶质。潜在胶质的影响与针对现存胶质所描述的相似。对于汽车汽油而言,潜在胶质可表示为“诱导期”(有时称为击穿时间)。它是快速试验过程中在燃料迅速吸氧以前所用时间(以分钟计)的度量。对于航空汽油和喷气发动机用燃料而言,潜在胶质可表示为“潜在或加速胶质”。它是在规定的加速老化(氧化)周期结束时测量的胶质加铅沉积物(来自加铅燃料)。关于汽油氧化稳定性的 ASTM test D525(诱导期法)采用加速氧化条件测定成品汽油的稳定性。所述诱导期可作为发动机用汽油在贮存中形成胶质倾向的指标,即潜在胶质。

[0231] 喹啉包括二氢喹啉如乙氧基喹特别优选用于燃料中抑制胶质的形成,尤其是通过潜在或加速胶质试验测量的胶质。根据燃料的严重程度,可加入少于 1ppm 或 2、3、4、5、6、7、8、9 或 10ppm 或更多量的喹啉,优选 10、15、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80、85、90、95 或 100ppm 或更多,更优选约 100、150、200、250、300、350、400、450 或 500ppm 或更多。如果燃料特别严重即基础燃料的潜在胶质高,则可能希望加入 600、650、700、750、800、850、900、950、1000、2000、3000 或 4000ppm 或更多喹啉。一特别优选的实施方案中,在汽油中加入 50 至 750ppm、优选 100 至 500ppm、更优选 200 或 400ppm 的乙氧基喹。

[0232] 实施各种方案中所用汽油可以是传统的汽油沸程内的烃类掺合物或混合物,或者可含有含氧的掺合组分如沸点合适且燃料溶解度适当的醇和/或醚例如甲醇、乙醇、甲基叔丁基醚(MTBE)、乙基叔丁基醚(ETBE)、叔戊基甲基醚(TAME)、和使汽油和/或落入汽油沸程内的烯属烃“氧化”生成的混合含氧产品。此类实施方案涉及汽油的应用,包括为满足关于基础燃料本身的组成、燃料中所用组分、性能标准、毒性考虑和/或环境考虑的各种政府条例而设计的所谓新配方汽油。因此可改变燃料中所用含氧组分、清洁剂、抗氧化剂、和破乳剂等用量以满足任何适用的政府条例。

[0233] 航空汽油尤其用于航空用活塞式发动机,有适合该发动机的辛烷值,冰点为  $-60^{\circ}\text{C}$ ,馏程通常在  $30$  和  $180^{\circ}\text{C}$  的界限内。

[0234] 适用于优选实施方案的汽油还包括用于两冲程(2T)发动机的燃料。两冲程发动机中,润滑油加入燃烧室内,与汽油混合。燃烧导致尚未燃烧的燃料和黑烟的排放。某些两冲程发动机可能如此低效以致该发动机轻负载运转 2 小时可产生与配有典型控制排放系

统的汽油发动机汽车行驶 130000 英里相同的污染量。典型的两冲程发动机车辆中,25 至 30%的燃料离开尾管时尚未燃烧。仅在加州就有约 500000 个两冲程发动机,产生相当于 4000000 百万辆汽油发动机汽车的排放量。在马来西亚和整个亚洲、中国和印度,此问题非常严重。马来西亚有 4000000 个两冲程发动机,产生相当于 32000000 辆汽车的污染。

[0235] 噻啉如乙氧基噻可加入任何容易形成胶质的液态烃类燃料包括柴油燃料、喷气发动机用燃料、和残油燃料中。配比可与汽油相似,但可能优选根据燃料的严重程度及其易形成胶质性调高或高低配比。

[0236] 以上描述公开了本发明的几种方法和原料。本发明方法和原料易于修改,如基础燃料的选择、基础配方所选组分、以及改变燃料和添加剂混合物的配方。从本文所公开发明的揭示或实践考虑,此类修改对本领域技术人员来说是显而易见的。因此,不打算将本发明限于本文所公开的具体实施方案,而是涵盖在所附权利要求书中体现的本发明真正范围和精神内的所有修改和替换。