

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97194553.5

[45] 授权公告日 2002 年 5 月 1 日

[11] 授权公告号 CN 1083880C

[22] 申请日 1997.5.1 [24] 颁证日 2002.5.1

[21] 申请号 97194553.5

[30] 优先权

[32] 1996.5.10 [33] US [31] 08/644,907

[86] 国际申请 PCT/US97/07347 1997.5.1

[87] 国际公布 WO97/43356 英 1997.11.20

[85] 进入国家阶段日期 1998.11.10

[73] 专利权人 普林斯顿大学托管会

地址 美国新泽西州

[72] 发明人 S·F·保罗

[56] 参考文献

DE3016481A 1981.11.5 C10L1/18

US4806129 1989.2.21 C10L1/02

审查员 黄志洪

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 白益华

权利要求书 2 页 说明书 16 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 代用燃料

[57] 摘要

一种火花点火的汽车燃料组合物,它主要包含:主要由一种或多种烃组成的 烃组分,所述烃选自 5-8 个碳原子直链或支链烷烃并基本不含烯烃、芳香烃和硫,其根据 ASTM D-2699 和 D-2700 测得的最小防爆指数为 65,根据 ASTM D-5191 测得的最大 DVPE 为 15psi;燃料级醇;所述烃组分和燃料级醇的共溶剂;其特征在于所述烃组分、燃料级醇和共溶剂所选择的含量足以提供一种汽车燃料,其根据 ASTM D-2699 和 D-2700 测得的最小防爆指数为 87,根据 ASTM D-5191 测得的最大 DVPE 为 15psi。还公开了向烃-醇掺混物中加入所述烃和醇的共溶剂来降低掺混物蒸气压的方法。

ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种火花点火的发动机燃料组合物，它包括：

10-50 体积%选自天然汽油和戊烷以上的烃的烃组分，所述烃根据美国测试
5 和材料协会 D-2699 和 D-2700 测得的最小抗爆指数为 65，根据 ASTM D-5191 测得
的最大干蒸气压当量为 15psi；

25-55 体积%选自甲醇和乙醇的燃料级醇；

15-55 体积%选自 2-甲基四氢呋喃和 2-乙基四氢呋喃的助溶剂；和

0-15 体积%正丁烷；

10 所述烃组分、所述燃料级醇和所述助溶剂的含量足以使得发动机燃料根据
ASTM D-2699 和 D-2700 测得的最小抗爆指数为 87，并且所述燃料组合物基本不
含烯烃、芳香烃和硫中的至少一种。

2. 如权利要求 1 所述的燃料组合物，其特征在于其干蒸气压当量为 12-
15psi。

15 3. 如权利要求 1 或 2 所述的燃料组合物，其特征在于所述燃料级醇是乙醇；
所述助溶剂是 2-甲基四氢呋喃。

4. 如权利要求 1 或 2 所述的燃料组合物，它包括 25-40 体积%戊烷以上的
烃， 25-40 体积%乙醇， 20-35 体积%MTHF 和 0-10 体积%正丁烷。

5. 如权利要求 4 所述的燃料组合物，它包括 32.5 体积%戊烷以上的烃， 35
20 体积%乙醇， 32.5 体积%2-甲基四氢呋喃，它的干蒸气压当量为 8.3psi，抗爆
指数为 89.7。

6. 如权利要求 4 所述的燃料组合物，它包括 40 体积%戊烷以上的烃， 25
体积%乙醇， 25 体积%2-甲基四氢呋喃和 10 体积%正丁烷，它的干蒸气压当量
为 14.7psi，抗爆指数为 89.0。

25 7. 如权利要求 4 所述的燃料组合物，它包括 27.5 体积%戊烷以上的烃， 55
体积%乙醇， 17.5 体积%2-甲基四氢呋喃，它的干蒸气压当量为 8.0psi，抗爆
指数为 93.0。

8. 如权利要求 4 所述的燃料组合物，它包括 16 体积%戊烷以上的烃， 47
体积%乙醇， 26 体积%2-甲基四氢呋喃和 11 体积%正丁烷，它的干蒸气压当量
30 为 14.6psi，抗爆指数为 93.3。

9. 如权利要求 4 所述的燃料组合物，它包括 40 体积%戊烷以上的烃， 40
体积%乙醇和 20 体积%2-甲基四氢呋喃。

10. 如权利要求 1 所述的燃料组合物，它的最小抗爆指数为 89.0。
11. 如权利要求 10 所述的燃料组合物，它的最小抗爆指数为 92.5。
12. 如权利要求 1 所述的燃料组合物，它的最大干蒸气压当量为 8.3psi。
13. 如权利要求 1 所述的燃料组合物，它的干蒸气压当量为 12-15psi。
- 5 14. 一种降低烃-醇掺混料蒸气压的方法，包括将 25-55 体积%选自甲醇和乙醇的所述醇和 10-50 体积%选自天然汽油和戊烷以上的烃的烃组分与 15-55 体积%选自 2-甲基四氢呋喃和 2-乙基四氢呋喃的所述醇和烃组分的助溶剂掺混，使形成的发动机燃料组合物根据美国材料和试验协会 D-5191 测得的干蒸气压当量低于所述醇和烃的二元掺混料的干蒸气压当量，其中所述烃组分基本不含烯
- 10 15. 如权利要求 14 所述的方法，其特征在于根据 ASTM D-2699 和 D-2700 测得的最小抗爆指数为 65，根据 ASTM D-5191 测得的最大干蒸气压当量为 15psi。
- 15 16. 如权利要求 14 所述的方法，其特征在于在与所述醇掺混前预先将所述烃和所述助溶剂掺混在一起。

说明书

代用燃料

5 背景技术

本发明涉及基于液态烃的火花点火汽车用燃料组合物，所述液态烃是由生物起源的气体制得，并掺混有燃料级醇和该液态烃及醇的助溶剂，所述组合物的抗爆指数、热焓和干蒸气压当量(Dry Vapor Pressure Equivalent(DVPE))使其足以成为火花点火内燃机的燃料，只要该内燃机稍加改进。更具体地说，本发明涉及10 及煤气液(CGL)或天然气液(NGLs)-乙醇掺混料，其中的助溶剂是由生物体物质制得的 2-甲基四氢呋喃(MTHF)。

需要寻找一种代用汽油用于火花点火内燃机。汽油是从油田原油提取的。原油是烃的混合物，它在地下油田中以液态存在并在大气压下保持液体状态。提炼原油制造常规汽油的步骤包括蒸馏和原油组分的分离，汽油是轻的石脑油组分。

15 仅世界原油总储量的 10%是在美国，占压倒优势的其余 90%储量不仅位于美国边界以外，而且也不是处于北美自由贸易区内。超过 50%的常规汽油是进口的，进入下个世纪这个数字还会持续增长。

常规的汽油是 300 多种化学物质的复杂复合物，它包括石脑油、烯烃、烷烃、芳族化合物和其它较易挥发的烃，其中加入或不加入少量用于火花点火发动机的20 添加剂。在常规汽油中含苯量可高达 3-5%，含硫量可高达 500ppm。再配制的汽油(reformulated gasoline, RFG)将含硫量限在 330ppm，将含苯量限于 1%，同时也限制了其它有毒化学物质的含量。

替代原油制得的燃料的常规代用品(如压缩天然气、丙烷和电)需要在汽车发动机改进和燃料传送基础设施上进行大量投资，更何况对技术开发还要进行大量25 投资。需要开发一种代用燃料，它能提供汽车汽油的燃烧性能而无需对发动机作大的改进，并能如汽车汽油那样储存和传送。要使液体代用燃料有利地替代气态代用燃料(如甲烷和丙烷)，它应满足环境保护署(EPA)关于“洁净燃料”的所有规定。

30 CGL 和 NGLs 抗爆指数太低，很不合适，因此不能作为烃源材料用来替代原油用作火花点火发动机的燃料。虽为克服这种缺陷进行了改进，但这些烃流物质仍不适合于作为代用燃料。

由于在采煤过程中会发生爆炸，煤气在很久以前已为人所知。煤气被认为有

害于操作，并已进行排气以确保安全操作。但是，这种排放会增加大气中的甲烷含量，而甲烷是强烈的温室气体(参见 C.M. Boyer 等 U.S. EPA, Air and Radiation(ANR-445) EPA/400/9-90/008)。煤气可含有大量的重烃，其 C₂组分可高达 70%(参见 Rice, Hydrocarbons from Coal, American Association of petroleum Geologists, Studies in Geology #38, 1993, p.159)。

与常规的汽油来源相反，世界 NGLs 的总储量中超过 70% 的储量在北美。输入美国的 NGLs 的量小于其国内产量的 10%。NGLs 从天然气加工厂和在某些情况下从天然气田中回收。由分馏塔提取的 NGLs 也包括在 NGLs 的定义中。NGLs 是根据气体加工者联合会(Gas Processors Association)和美国试验和材料协会 (ASTM) 出版的说明进行定义的。根据碳链的长度，NGLs 的组分有如下分类：乙烷、丙烷、正丁烷、异丁烷和“戊烷以上的烃(pentanes plus)”。

“戊烷以上的烃”由气体加工者联合会和 ASTM 定义为包括烃(通常是戊烷和更重的烃)的混合物(从天然气中提取获得)，并包括异戊烷、天然汽油和工厂的冷凝液。戊烷以上的烃属于最低价值的 NGLs。丙烷和丁烷是售给化工厂的，但是戊烷以上的烃通常输入到低附加值(low-added-value)炼油流中供制造汽油之用。戊烷以上的烃一般不用作汽油，其部分原因是由于其抗爆指数低，有损于其用作火花点火发动机燃料的性能，并且其 DVPE 较高，在热天将产生发动机蒸气气塞的现象。相对于其它 NGLs，戊烷以上的烃的一个优点是它在室温是液态的。因此，它是能以所需的量用作火花点火发动机的燃料，无需对发动机或燃料箱作大改动的唯一一种组分。

美国专利 5,004,850 公开了一种用于火花点火发动机的 NGLs 基发动机燃料，它将天然汽油与甲苯掺混，提供一种具有令人满意抗爆指数和蒸气压的发动机燃料。但是，甲苯是一种昂贵的由原油制得的芳香烃。在 1990 洁净空气条例修正案关于再配制燃料的规定中，它的使用受到严格的限制。

美国专利 4,806,129 公开了一种无铅汽油的补充剂(extender)，该补充剂主要由作为碱性原油炼制过程的副产品获得的残余萘、无水乙醇、稳定量的防水剂(如乙酸乙酯和甲基异丁基酮)、芳香烃(如苯、甲苯和二甲苯)组成。但是，如上所述，某些芳香烃是不合需求的，它们的使用由于对环境的破坏作用而受到法律的严格限制。

德国 DE-OS 30 16 481 公开了一种燃料添加剂，用于增溶烃和醇(如汽油和甲醇)的含水混合物。所公开的添加剂包括四氢呋喃，据称它可使汽油、甲醇和水的混合物稳定而清澈。

美国是世界上最大的燃料醇生产国，乙醇的进口量小于 10%。乙醇是一种由生物体物质制得的增加辛烷值的发动机燃料添加剂。尽管乙醇本身具有低的蒸气压，但是当它与烃单独掺混时，形成混合物的蒸发速率太高，不能用于 EPA 指定为臭氧不可达到的区域，这种区域包括美国许多大都市区域。在与戊烷以上的烃的掺混料中，乙醇的低蒸气压性能不起主要作用，除非乙醇的量超过 60% 体积。但是，具有如此高乙醇含量的掺混料的成本高，并且由于乙醇很高的蒸发热而在冬天难以起动。另外，乙醇的热焓低，与汽油相比它的燃料经济性较差。

低成本地生产 MTHF 和生产由生物体制得的物质(如乙醇或 MTHF)并以高达约 10% 体积的用量用作汽油补充剂，已发表在 Wallington 等, Environ. Sci. Technol. 24, 1596-99(1990); Rudolph 等, Biomass, 16 33-49(1988); 和 Lucas 等, SAE Technical Paper Series, No. 932675(1993) 中。低成本地生产 MTHF 及其作为低辛烷值供氧剂(low-octane oxygenate)加入到含或不含乙醇的汽油中制造供氧的发动机燃料的合适性，已发表在 Governors' Ethanol Coalition by Stephen W. Fitzpatrick, Ph.D., of Biofine, Inc. on Feb., 16 1995 尚未出版的文章中。关于含有 MTHF 的掺混物的 DVPE 和辛烷值，未列出准确的技术数据。需要从非原油资源开发一种发动机燃料，它的 DVPE 和抗爆指数能适用于火花点火的内燃机中，而无需对内燃机作大的改进。

发明的概述

本发明满足了上述需求。已发现了用于 CGL 和 NGLs 烃(如天然汽油或戊烷以上的烃)的助溶剂以及发动机燃料醇(如乙醇)，它们有助于形成一种掺混燃料，它具有所需的 DVPE 和抗爆指数，能用于稍经改进的常规火花点火发动机。

因此，本发明提供一种火花点火的发动机燃料组合物，它主要包括：

主要由一种或多种烃构成的烃组分，所述烃选自 4-8 个碳原子直链或支链烷烃，此烃组分根据 ASTM D-2699 和 D-2700 测得的最小抗爆指数为 65，根据 ASTM D-5191 测得的最大 DVPE 为 15psi(一个大气压)；

燃料级醇；

用于烃组分和燃料级醇的助溶剂；

烃组分、燃料级醇和助溶剂的含量，应选择使得所得发动机燃料根据 ASTM D-2699 和 D-2700 测得的最小抗爆指数为 87，并且所述燃料组合物基本不含烯烃、芳香烃和硫。

本发明发动机燃料中还可含有正丁烷，其含量足以使掺混料根据 ASTM D-

5191 测得的 DVPE 约为 12-15psi (0.8-1 大气压)。所述正丁烷较好由 NGLs 和 CGL 获得。

5 本发明另一个实例提供一种降低烃醇掺混料蒸气压的方法。本发明这一实例的方法将发动机燃料级醇和烃组分与一定量的该醇和烃组分的助溶剂掺混，使形成的三元掺混料根据 ASTM D-5191 测得的 DVPE 低于该醇和烃二元掺混料的 DVPE。所述烃组分主要由一种或多种选自 4-8 个碳原子的支链或直链的烷烃所组成。所述三元掺混料基本不含烯烃、芳香烃和硫。

10 在本发明方法中和本发明燃料组合物中，用于烃组分和燃料级醇的助溶剂最好由纤维素生物体材料(如玉米皮、玉米棒、稻草、燕麦/稻的壳、甘蔗根茎、低级废纸、造纸厂废渣、木材废料等)制得。能由废纤维素材料制得的助溶剂包括 MTHF 和其它杂环醚，如吡喃和 oxepans。MTHF 是较好的，因为它的产率高而且能大量取得，成本低，并具有所需的与烃和醇的混溶性、沸点、闪点和密度。

15 因此，本发明燃料组合物可以主要由可回收的、国产的低成本废生物体材料(如醇和 MTHF)与烃冷凝液(否则就是本国天然气生产的废料，如戊烷以上的烃)制得，并基本不含原油衍生物。所述组合物是洁净的代用燃料，不含烯烃、芳香烃、重烃、苯、硫和来自原油的任何产物。所述组合物比汽油释放出更少的烃类，有助于美国减少臭氧并达到联邦环境空气质量标准。制得的组合物能满足 EPA 关于“洁净燃料”的所有要求，同时能用于目前的汽车而仅需对其发动机作很小的改动。所述组合物所需的加油设施与现用的设施几乎相同，该组合物的组分形成的掺混物的价格和汽油具有竞争力。本发明的其它特征将在下面公开本发明原理及目前认为的最佳实施方案的叙述和权利要求书中进行表述。

20

下面参照附图对较好实例进行描述，将使本发明的上述和其它优点变得更清楚。

25 较好实例的详细描述

本发明组合物事实上不含不合需求的烯烃、芳香烃、重烃、苯和硫，使得所述燃料组合物能洁净地进行燃烧。可采用本发明燃料组合物作为稍作改进的常规火花点火内燃机的燃料。主要的要求是将空气/燃料比降至约 12-13，通常与燃烧汽油的内燃机的通常值 14.6 不同。这种调节是必需的，因为在所述燃料中已经

30 含有大量的氧。

在 1996 年以及以后生产的汽车中，可通过改进汽车发动机计算机的软件来实施这种调节。对于老式汽车，则需要更换汽车发动机计算机的芯片，或者在某

些情况下整个地更换汽车发动机计算机。另一方面，用汽化器的汽车能容易地调节至适当的空气/燃料比，最多只需要简单地更换喷嘴。使用本发明组合物作为燃料的汽车最好安装与甲醇和乙醇相容的燃料系统部件，从而适合于使用乙醇或甲醇，而其与燃料接触的部件不应采用对乙醇和甲醇敏感的材料(如腈橡胶等)制成。

1990 洁净空气条例修正案对汽车用燃料中烯烃和芳香烃都规定了最高值，因为它们会释放出未燃烧的烃。在冬季芳香烃最多可存在 24.6% 体积，在夏季最多为 32.0% 体积。在冬季烯烃最多为 11.9% 体积，在夏季最多为 9.2% 体积。苯的含量必须小于或等于 1.0% 体积，硫的含量最大为 338ppm。本发明燃料组合物基本不含这些物质。

本发明发动机燃料组合物是将一种或多种烃与燃料级醇及所述一种或多种烃和燃料级醇的助溶剂混在一起制得的，所述醇选自甲醇、乙醇及其混合物。加入燃料级醇是为了增加烃组分的抗爆指数。助溶剂是使得有可能向发动机燃料组合物中加入较大量醇以便有效地形成可接受的抗爆指数和 DVPE。本领域的普通技术人员可容易地确定并获得用于本发明的合适燃料级醇。

还可使用其它能提高抗爆指数的由原油制得的添加剂，如甲苯。但是，较好的本发明组合物基本不含原油衍生物，包括用于能提高抗爆指数的由原油制得的添加剂。

从本质上来说，含有一种或多种 5-8 个碳原子的直链或支链烷烃的任何烃源物质均适用于本发明，如果所述烃源物质作为整体其根据 ASTM D-2699 和 D-2700 测得的最小抗爆指数为 65，根据 ASTM D-5191 测得的最大 DVPE 为 15psi (一个大气压)。本领域的普通技术人员应理解术语“抗爆指数”是指根据 ASTM D-2699 测得的研究法辛烷值 (Research Octane Number, “RON” 简称 “R”) 和根据 ASTM D-2700 测得的马达法辛烷值 (Motor Octane Number, “MON” 简称 “M”) 的平均值，通常表示为 $(R+M)/2$ 。

所述烃组分较好由 CGL 或 NGLs 制得，最好是气体加工者联合会和 ASTM 定义的 NGLs 馏分中的戊烷以上的烃，它可市场上购得。但是，也可使用具有相等能量、含氧量和燃烧性能的任何其它烃掺混料。例如，可将气体加工者联合会和 ASTM 定义为“天然汽油”的 NGLs 馏分与异戊烷掺混在一起替代戊烷以上的烃。

天然汽油也可单独使用。在许多情况下，制备掺混料代替仅仅使用戊烷以上的烃或天然汽油，成本会更高。尽管可使用任何其它相当的掺混料，但是具有同样的成本问题。

将烃组分与燃料级醇用一种经挑选的助溶剂掺混在一起，使掺混料的 DVPE 低于 15psi (一个大气压)，而不牺牲最终掺混料的抗爆指数和闪点，使获得的发动机燃料组合物适用于稍作改进的火花点火发动机中。适用于本发明的助溶剂能与所述烃和燃料级醇混溶，其沸点应高得足以使最终掺混料的 DVPE 小于 15psi (一个大气压)，所述沸点最好大于 75℃。所述助溶剂的闪点应较低，足以冷启动最终掺混料，较好低于 -10℃。助溶剂的沸点和闪点之差应相差 85℃，比重大于 0.78。

最好使用 5-7 个碳原子的杂环化合物作为助溶剂。该杂芳环的极性环结构与燃料级醇相容，但仍具有非极性区与烃相容。杂芳环结构还起到降低助溶剂蒸气压，从而降低掺混料蒸气压的作用。相同的有利性能也可从短链醚获得，但是，较好是环化合物。

较好的是在环上具有一个氧原子的饱和烷基分支的杂环化合物，因为烷基分支可进一步降低助溶剂的蒸气压。环化合物可含有多个烷基分支，但是单个分支是较好的。MTHF 是 5 元杂环的一个例子，它在环中氧原子附近有一个甲基分支。

尽管含氮的环化合物包括在本发明助溶剂中，但是它们不是最好的，因为氮这种杂原子会形成氮的氧化物作为燃烧产物，这是一种污染物。因此，含氧杂环化合物比含氮杂原子的化合物要好，最好是烷基化的环化合物。另外，环氧原子还作为供氧剂促进本发明发动机燃料组合物更洁净地燃烧。因此，含氧杂环化合物是本发明发动机燃料组合物中优选的助溶剂，因为它们除了作为烃和燃料级醇的低蒸气压助溶剂以外，还能作为供氧剂形成更洁净燃烧的燃料组合物。

因此，含氧的 5-7 元饱和杂环是最好的，MTHF 尤其好。尽管对于汽油 MTHF 被认为对辛烷值有减小作用，但是它能改善 NGLs 的辛烷标称值。MTHF 不仅与烃和醇具有优良的混溶性以及所需的沸点、闪点和密度，而且 MTHF 容易获得，价廉、是能大量供应的商品。MTHF 的热焓高于燃料级醇，并且不会象醇那样吸收水分，因此在输油管中是可替代的 (fungible)。从而可使用大量燃料级醇来提高发动机燃料组合物的抗爆指数。

另外，工业上 MTHF 是从废纤维素生物体材料 (如玉米皮、玉米棒、稻草、燕麦/稻的壳、甘蔗根茎、低级废纸、造纸厂废渣、木材废料等) 生产 levulenic 酸时制得的。由这种纤维素废品制造 MTHF 可参见美国专利 4,897,497。由废纤维素生物体材料制得的 MTHF 特别适合于作为本发明发动机燃料组合物的助溶剂。根据沸点、闪点、密度和与燃料级醇和戊烷以上的烃的混溶性所选择的其它合适的助溶剂的例子，有 2-甲基-2-丙醇、3-丁烯-2-酮、四氢吡喃、2-乙基四氢呋喃

(ETHF)、3,4-二氢-2H-吡喃、3,3-二甲基螺[4,4]二氧己烷(oxetane)、2-甲基丁醛、丁基乙基醚、3-甲基四氢吡喃、4-甲基-2-戊酮、二烯丙基醚、烯丙基丙基醚等。由上述可见,对于与烃和燃料级醇的混溶性以及使最终发动机燃料组合物的蒸气压下降而言,短链醚的作用与杂环化合物相同。如含氧杂环化合物那样,

5 短链醚也是理想的蒸气压下降的供氧剂。

本发明发动机燃料组合物还可含有正丁烷,其含量足以使 DVPE 约为 7-15psi(0.5-1 大气压)。但是,可将组合物配制成 DVPE 低至 3.5psi(0.2 大气压)。冬季在美国北部和欧洲需要较高的 DVPE,以便促进冷天气下的起动。较好的是,上述正丁烷由 NGLs 或 CGL 制得。

10 发动机燃料组合物还可含有用于火花点火发动机燃料的常规添加剂。因此,本发明发动机燃料组合物可含有常规量的清洗剂、消泡剂、和防冻剂等。这些添加剂可由原油制得,但是,本发明较好的组合物则基本上不含原油衍生物。

可使用常规的含乙醇发动机燃料用的震动掺混(rack-blending)技术来制造本发明发动机燃料组合物,较好的是,为防止蒸发损耗,先将稠助溶剂组分先通
15 过掺混容器底部的一个入口冷却(小于 70°F(21°C))泵入,随后在不搅拌情况下将烃通过所述容器底部的同一入口泵入,将蒸发损耗减至最小。如果使用正丁烷,则将其通过所述容器底部冷却(低于 40°F(4°C))泵入。该丁烷是通过底部入口泵入的,因此它立即被稀释,结果表面蒸气压减至最小,防止了蒸发损耗。或者,将 MTHF、烃和正丁烷(如果使用的话)中的两种或多种一起泵入底部入口。如果不在分配震动台上掺混,可通过常规的汽油输油管将两种或多种组分混合成掺混
20 物。由于单用乙醇会使烃的蒸气压上升并增加蒸发损耗,因此最好在 MTHF 与正丁烷(如果使用的话)与烃掺混后,最后使用将乙醇加入发动机燃料中的常规喷雾掺混技术掺混乙醇。

因此,对于含正丁烷、乙醇、MTHF 和戊烷以上的烃的掺混料,先将 MTHF 泵
25 入掺混容器中,在不进行搅拌情况下,通过容器底部将戊烷以上的烃泵入 MTHF 中,随后加入正丁烷(如果使用的话)。最后,将乙醇通过底部掺混进去。接着用常规的方法回收并储存之。

选择烃、燃料级醇和助溶剂的加入量,使发动机燃料组合物根据 ASTM D-2699 和 D-2700 测得的最小抗爆指数为 87,根据 ASTM D-5191 测得的最大 DVPE 为
30 15psi(一个大气压)。最小抗爆指数较好为 89.0,最小抗爆指数最好为 92.5。在夏季,最大 DVPE 较好为 8.1psi(0.55 大气压),最好为 7.2psi(0.5 大气压)。在冬季,DVPE 越接近 15psi(一个大气压)越好,较好约为 12-15psi(0.8-1 大气压)。

出于这个原因，可向本发明发动机燃料组合物中加入正丁烷，其加入量足以使 DVPE 处于上述范围内。

在较好的本发明发动机燃料组合物中，烃组分主要由一种或多种由 NGLs 获得的烃组成，并掺混有乙醇、MYHF，有时还掺混有正丁烷。NGLs 烃的含量可以约为 10-50% 体积，乙醇的含量可约为 25-55% 体积，MTHF 的含量可约为 15-55% 体积，正丁烷的含量可为 0-15% 体积。更好的发动机燃料组合物约含有 25-40% 体积戊烷以上的烃，约 25-40% 体积的乙醇，约 20-30% 体积的 MTHF 和约 0-10% 体积的正丁烷。

可将本发明组合物配制成夏季用和冬季用的燃料掺混料，其 T10 和 T90 值（根据 ASTM-D86 测得）在 ASTM 规定的夏季用和冬季用燃料掺混物的范围内。本发明冬季掺混组合物的挥发性明显高于常规汽油的挥发性，这有助于冬天的起动。T90 值表示燃料中“重端”组分的含量，这些物质被认为是发动机冷起动运行过程中不燃烧烃的主要来源。在本发明组合物中“重端”组分值较低还表明其优良的排放性能。其燃烧后固体残余物的量仅为常规汽油的 1/5。

一种很好的夏季燃料掺混物约含有 32.5% 体积戊烷以上的烃，约 35% 体积的乙醇和约 32.5% 体积的 MTHF。该掺混物的特性如下：

20

25

30

试验	方法	结果	条件
API 比重	ASTM D4052	52.1	60°F (15.6°C)
蒸馏	ASTM D86		
初馏点		107.0 °F (41.7°C)	
T10		133.2 °F (56.2°C)	
T50		161.8 °F (72.1°C)	
T90		166.9 °F (74.9°C)	
终馏点		195.5 °F (90.8°C)	
回收率		99.5%重量	
残余物		0.3%重量	
损耗		0.2%重量	
DVPE	ASTM D5191	8.10psi (0.5 大气压)	
含铅量	ASTM D3237	<0.01g/gal ($<2.64 \times 10^{-3}$ g/l)	
研究法辛烷值	ASTM D2699	96.8	
马达法辛烷值	ASTM D2700	82.6	
(R+M)/2 (抗爆指数)	ASTM D4814	89.7	
铜腐蚀	ASTM D130	1A	122 °F (50°C) 3 小时
胶质(洗涤后)	ASTM D381	2.2mg/100ml	
硫	ASTM D2622	3.0ppm	
磷	ASTM D3231	<0.004g/gal ($<1.05 \times 10^{-3}$ g/l)	
氧化稳定性	ASTM D525	165 分钟	
供氧剂	ASTM D4815		
乙醇		34.87%体积	
氧	ASTM D4815	18.92%重量	
苯	ASTM D3606	0.15%体积	
V/L 20	计算	135 °F (52.7°C)	
含硫试验	ASTM D4952	阳性	
芳香烃	ASTM D1319	0.41%体积	
烯烃	ASTM D1319	0.09%体积	
硫醇硫	ASTM D3227	0.0010%重量	
耐水性	ASTM D4814	<-65°C	
热焓	ASTM D3338	18663 BTU/lb (43410kJ/kg)	

一种很好的冬季燃料掺混物约含有 40% 体积戊烷以上的烃，约 25% 体积乙醇，约 25% 体积 MTHF 和约 10% 体积正丁烷。这种掺混物的特性如下：

试验	方法	结果	条件
API 比重	ASTM D4052	59.0	60°F (15.6°C)
蒸馏	ASTM D86		
初馏点		83.7 °F (28.7°C)	
T10		102.7 °F (39.3°C)	
T50		154.1 °F (67.8°C)	
T90		166.5 °F (74.7°C)	
终馏点		235.6 °F (113.1°C)	
回收率		97.1%重量	
残余物		1.2%重量	
损耗		2.9%重量	
DVPE	ASTM D5191	14.69psi (1atm)	
含铅量	ASTM D3237	<0.01g/gal ($<2.64 \times 10^{-3}$ g/l)	
研究法辛烷值	ASTM D2699	93.5	
马达法辛烷值	ASTM D2700	84.4	
(R+M)/2 (抗爆指数)	ASTM D4814	89.0	
铜腐蚀	ASTM D130	1A	122 °F (50°C) 3 小时
胶质(洗涤后)	ASTM D381	<1mg/100ml	
硫	ASTM D2622	123ppm	
磷	ASTM D3231	<0.004g/gal ($<1.05 \times 10^{-3}$ g/l)	
氧化稳定性	ASTM D525	105 分钟	
供氧剂	ASTM D4815		
乙醇		25.0%体积	
氧	ASTM D4815	9.28%重量	
苯	ASTM D3606	0.18%体积	
V/L 20	计算	101 °F	
含硫试验	ASTM D4952	阳性	
芳香烃	ASTM D1319	0.51%体积	
烯烃	ASTM D1319	2.6%体积	
硫醇硫	ASTM D3227		
耐水性	ASTM D4814	<-65°C	
热焓	ASTM D3338	18776 BTU/lb (43673kJ/kg)	

一种较好的夏季优质掺混物约含有 27.5%体积戊烷以上的烃，约 55%体积乙醇和约 17.5%体积 MTHF。该掺混物的特性如下：

试验	方法	结果	条件
API 比重	ASTM D4052	58.9	60°F(15.6℃)
蒸馏	ASTM D86		
初馏点		103.5 °F(39.7℃)	
T10		128.2 °F(54.4℃)	
T50		163.7 °F(73.2℃)	
T90		169.8 °F(76.6℃)	
终馏点		175.0 °F(79.4℃)	
回收率		99.0%重量	
残余物		0.6%重量	
损耗		0.4%重量	
DVPE	ASTM D5191	8.05psi (0.5atm)	
含铅量	ASTM D3237	<0.01g/gal ($<2.64 \times 10^{-3} \text{g/l}$)	
研究法辛烷值	ASTM D2699	100.5	
马达法辛烷值	ASTM D2700	85.4	
(R+M)/2(抗爆指数)	ASTM D4814	93.0	
铜腐蚀	ASTM D130	1A	122 °F(50℃) 3 小时
胶质(洗涤后)	ASTM D381	1.6mg/100ml	
硫	ASTM D2622	24ppm	
磷	ASTM D3231	<0.004g/gal ($<1.05 \times 10^{-3} \text{g/l}$)	
氧化稳定性	ASTM D525	150 分钟	
供氧剂	ASTM D4815		
乙醇		44.96%体积	
氧	ASTM D4815	19.98%重量	
苯	ASTM D3606	0.22%体积	
V/L 20	计算	126 °F(52.2℃)	
含硫试验	ASTM D4952	阳性	
芳香烃	ASTM D1319	0.20%体积	
烯烃	ASTM D1319	0.15%体积	
硫醇硫	ASTM D3227	0.0008%重量	
耐水性	ASTM D4814	<-65℃	
热焓	ASTM D3338	18793 BTU/1b (43713kJ/kg)	

一种较好的优质冬季掺混物约含有 16% 体积戊烷以上的烃，约 47% 体积乙醇，约 26% 体积 MTHF 和约 11% 体积正丁烷。该掺混物的特性如下：

试验	方法	结果	条件
API 比重	ASTM D4052	51.6	60°F (15.6°C)
蒸馏	ASTM D86		
初馏点		83.7 °F (28.7°C)	
T10		109.7 °F (43.2°C)	
T50		165.2 °F (74.0°C)	
T90		168.7 °F (75.9°C)	
终馏点		173.4 °F (78.5°C)	
回收率		97.9%重量	
残余物			
损耗		2.1%重量	
DVPE	ASTM D5191	14.61psi (1atm)	
含铅量	ASTM D3237	<0.01g/gal ($<2.64 \times 10^{-3}$ g/l)	
研究法辛烷值	ASTM D2699	101.2	
马达法辛烷值	ASTM D2700	85.4	
(R+M)/2 (抗爆指数)	ASTM D4814	93.3	
铜腐蚀	ASTM D130	1A	122 °F (50°C) 3 小时
胶质 (洗涤后)	ASTM D381	1mg/100ml	
硫	ASTM D2622	111ppm	
磷	ASTM D3231	<0.004g/gal ($<1.05 \times 10^{-3}$ g/l)	
氧化稳定性	ASTM D525	210 分钟	
供氧剂	ASTM D4815		
乙醇		47.0%体积	
氧	ASTM D4815	16.77%重量	
苯	ASTM D3606	0.04%体积	
V/L 20	计算		
含硫试验 (doctor test)	ASTM D4952	阳性	
芳香烃	GC-MSD	0.17%体积	
烯烃	ASTM D1319	0.85%体积	
硫醇硫	ASTM D3227		
耐水性	ASTM D4814	<-65°C	
热焓	ASTM D3338	18673 BTU/lb (43433kJ/kg)	

因此, 本发明提供一种汽车汽油代用品, 它基本不含原油产物, 能作为稍作改进的火花点火内燃机的燃料, 还能掺混时限制挥发导致的蒸发损耗。本发明提

供的燃料组合物,其含苯量小于 0.1%,芳香烃含量小于 0.5%,烯烃含量小于 0.1%,含硫量小于 10ppm。下列一些实施例将进一步说明本发明,不应解释为对本发明的限制。除非另有说明,所有份和百分数均是以体积计的,所有温度均是华氏温度。

5

实施例 1

将 40%体积由 Daylight Engineering, Elberfield, IN 获得的天然汽油, 40%体积由 Pharmco Products, Inc., Brookfield, CT 获得的 200 度乙醇和 20 %体积由 Quaker Oats Chemical Company, West Lafayette, IN 获得的 MTHF 加以掺混,制得本发明的一种燃料组合物。将 2 升乙醇预先与 1 升 MTHF 掺混,以防乙醇与天然汽油接触时形成蒸发损耗。掺混前将乙醇和 MTHF 分别冷却至 40°F,为的是进一步降低蒸发损耗。

另将 2 升天然汽油加入一混合容器中。也将其冷却至 40°F(44°C)以将蒸发损耗减至最少。随后边搅拌边将乙醇和 MTHF 的掺混物加入天然汽油中。再轻轻地将混合物搅拌 5 秒钟直至获得均匀的掺混物。

Inchcape Testing Services (Caleb-Brett) of Linden, NJ 分析了所用天然汽油的成分,发现它主要由下列组分组成:

丁烷	未发现
异戊烷	33% 体积
正戊烷	21% 体积
异己烷	26% 体积
正己烷	11% 体积
异庚烷	6% 体积
正庚烷	2% 体积
苯	<1% 体积
甲苯	<0.5% 体积

因此,尽管 Daylight Engineering 将该产品称为“天然汽油”,但是该产品符合气体加工者联合会的戊烷以上的烃的定义以及本发明中戊烷以上的烃的定义。

在一个装有一台 350 CID V-8 发动机和四筒身汽化器(VIN IGIAN69H4EX149195)的 1984 Chevrolet Caprice Classic 上进行发动机燃料试验。选择使用汽化器的发动机是为了不用电子调节器就可进行空转时燃料混合物

的供应调节。存在着一定程度的电子燃料控制，因为对废气中的含氧量、总管空气压力、节流位置和冷却剂温度进行了测量。在两个节流位置(快空转(1950rpm)和慢空转(729rpm))进行了污染试验。用一杆式四气体分析仪记录 THC(全部烃)、CO(一氧化碳)、O₂和 CO₂的排放浓度。

5 对发动机进行了检查,并替换了破裂的真空管路。按制造厂家的说明书调节空转速度和火花点火时间的设置。点火的“火花线路”表现平稳,表明火花塞或线路不存在问题。总管真空为 20-21 英寸(51-53cm)并且稳定,表明活塞环和进气阀和排气阀都没有问题。

10 在纽约 Metropolitan 区进行这项试验时,未能从零售商购得常规汽油。因此,未能按洁净空气条例规定进行与“基线汽油(base line gasline)”的比较,但是与经过配制燃烧得更洁净的汽油进行了比较。将上述一些燃料组合物与购自零售服务站的 SUNOCO 87-辛烷再配制汽油进行排放浓度比较试验。在同一发动机上,同一天在一小时内进行了比较试验。试验包括三项:(1)快空转和慢空转时全部烃(THC)和一氧化碳(CO)的排放浓度,(2)快空转时的燃料消耗,

15 (3)2.7mil(4.3km)道路行驶的燃料经济性和行驶性能。排放试验结果见下表:

时刻	空转速度(rpm)	燃料	THC(ppm)	CO(%)
09:46	720	Sunoco-87	132	0.38
09:54	720	Sunoco-87	101	0.27
09:55	1950	Sunoco-87	132	0.61
10:42	700	NGLs/乙醇	76	0.03
10:44	720	NGKs/乙醇	65	0.02
10:48	1900	NGLs/乙醇	98	0.01

应注意 New Jersey 州对 1981 年至今型号车辆的排放浓度要求为 THC<220ppm, CO<1.2%。

令发动机快速(1970rpm)空转大约 7 分钟。本发明燃料组合物在 6 分 30 秒内消耗 650ml(100ml/分钟)。在 7 分钟内再配制汽油的消耗量为 600ml(86ml/分钟)。2.7mil(4.3km)道路试验中两种燃料消耗量上无明显差异(本发明燃料组合物为 900ml,再配制汽油为 870ml)。

20

与再配制汽油相比,上述燃料组合物的 CO 排放浓度仅为其十分之一, THC 排放浓度降低 43%。在快空转试验中,上述燃料组合物的消耗量比再配制汽油多 14%。在道路试验中未观察到行驶性能有明显的差异。在全节流加速过程中,感

觉到用再配制汽油的发动机有稍微的燃爆。

因此,本发明燃料组合物可用作火花点火内燃机的燃料。CO 和 THC 的排放性能好于再配制的汽油(后者的燃烧排放气体已比基线汽油的还要洁净),燃料的消耗量则无明显差异。

5

实施例 2

如实施例 1 所述制得一种夏季燃料掺混物,它含有 32.5%体积天然汽油 (Daylight Engineering 公司), 35% 体积乙醇和 32.5% 体积 MTHF。如实施例 1 所述制得一种冬季燃料掺混物,它含有 40% 体积戊烷以上的烃, 25% 体积乙醇, 25% 10 体积 MTHF 和 10% 正丁烷。这两种发动机燃料与 E₈₅ (E85) 一起进行试验, E85 是一种现有的代用燃料,它含有 80% 体积 200 度纯乙醇和 20% 体积吲哚烯 (indolene, 它是在 40C.F.R. § 86 中规定的 EPA 检定试验用燃料,从 Sunoco of Marcus Hook, Pennsylvania 获得)。E85 根据实施例 1 所述的方法制得。在装有充分预热发动机的 1996 Ford Taurus GL sedan ethanol Flexible Fuel 15 Vehicle (VIN 1FALT522X5G195580) 上,将吲哚烯作为对照燃料对所述三种燃料进行试验。在 Research Services, Inc. Of Linden, New Jersey 进行排放试验。

将汽车在 Clayton Industries, Inc., ECE-50 型(分瓣辊(split roll))测力计上承受载重。测力计的惯性试验重量设定在 3750 磅(1700kg)。用 Horiba Instruments, Inc. CVS-40 型气体分析仪对尾气取样。用 Horiba FIA-23A 型火焰 20 电离探测器(FID)分析烃(THC)。用 Horiba AIA-23 型非色散红外探测器(NDIR)分析一氧化碳(CO)和二氧化碳(CO₂)。在 Perkin Elmer Inc. 制的带 FID 的气相色谱仪上进行烃的种类分析(speciation), GC 柱是 Supelco 100m×0.25mm×0.50 微米 Petrocol DH。所有的排放试验仪器均是 1984 年制造的。

直接从尾气总管(催化转化器前)取样的排放结果列于下表中,表中数据是各 25 种燃料掺混物相对于吲哚烯的 THC 和 CO 减少百分数。

引擎 速度	MPH (km/hr)	THC (冬季)	CO (冬季)	THC (夏季)	CO (夏季)	TCH (E85)	CO (E85)
1500	30 (48)	-27±23	n. s.	-45±25	n. s.	-42±23	n. s.
2000	41 (66)	-35±23	n. s.	-47±31	n. s.	-45±29	n. s.
2500	51 (82)	-37±10	n. s.	-53±11	n. s.	-43±11	n. s.
3000	61 (98)	-65±18	-71±18	-68±14	-73±13	-50±20	-48±23
3500	67 (107)	-71±21	-71±46	-74±21	-76±47	-54±18	-46±41

n. s. =无明显差异

本发明燃料组合物在发动机转速较低时的燃烧性能与吲哚烯基本相同，但是在转速为 2500rpm 或更高时明显好于吲哚烯。在多数情况下本发明燃料的燃烧与 E85 一样洁净或更洁净。

5 Ford Taurus Flexible Fuel Vehicle 的主要特点是对于所使用的任何燃料混合物，它都能选择合适的空气/燃料比。在试验当中未对汽车作任何外在的修改。电子排放计算机和燃料传感器显示所挑选的空气/燃料比如下：

吲哚烯	14.6
本发明冬季掺混物	12.5
本发明夏季掺混物	11.9
E85	10.4

前面这些实施例和较好实施方案的描述应认为是说明性的，并限定由权利要求书所规定的本发明范围。可以容易地看到，在不偏离本发明权利要求范围的情况下可对上述特征进行各种变化和组合。所有这些改进均包括在所附权利要求书的范围内。

10