



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104185674 A

(43) 申请公布日 2014. 12. 03

(21) 申请号 201380014485. 3

(22) 申请日 2013. 03. 07

(30) 优先权数据

61/611, 864 2012. 03. 16 US

13/786, 674 2013. 03. 06 US

(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 柳冀

(51) Int. Cl.

C10L 1/195(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 09. 16

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2013/029586 2013. 03. 07

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/138154 EN 2013. 09. 19

(71) 申请人 贝克休斯公司

地址 美国得克萨斯

(72) 发明人 B·摩根 J·A·谢尔德

P·J·彼格斯塔夫 K·T·凡

J·B·沃德

权利要求书2页 说明书6页

(54) 发明名称

使用 α -烯烃组合物对馏分燃料的冷流改进

(57) 摘要

中间馏分燃料的冷流可以通过添加有效改进量的一种或多种 α -烯烃组合物来改进。该组合物包括但不限于 α -烯烃聚合物本身, 与马来酸酐、丙烯酸、乙酸乙烯酯、丙烯酸烷基酯、甲基丙烯酸和 / 或甲基丙烯酸烷基酯共聚或接枝的 α -烯烃。这些得到的共聚物或接枝聚合物可以与烷基酚醛树脂共混, 其再与乙烯-乙酸乙烯酯 (EVA) 共聚物共混。在一个非限定的实施例中, 与分别使用这些组分的预期添加剂效果相比, 冷过滤器堵塞点 (CFPP) 可以得到协同改进。

1. 改进馏分燃料的冷流的方法,其包括向该馏分燃料添加有效量的添加剂以改进冷流性质,其中该添加剂选自由以下组成的组:

聚合的 α -烯烃;

与第二组分共聚或反应以提供反应产物的 α -烯烃,该第二组分选自马来酸酐、丙烯酸、乙酸乙烯酯、丙烯酸烷基酯、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸烷基酯及其组合;

与第二组分共聚或反应以提供反应产物的 α -烯烃,该第二组分选自马来酸酐、丙烯酸、乙酸乙烯酯、丙烯酸烷基酯、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸烷基酯及其组合,其中该反应产物再与烷基酚醛树脂共混;和

与第二组分共聚或反应以提供反应产物的 α -烯烃,该第二组分选自马来酸酐、丙烯酸、乙酸乙烯酯、丙烯酸烷基酯、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸烷基酯及其组合,其中该反应产物再与烷基酚醛树脂共混,该组合物进一步与乙烯-乙酸乙烯酯(EVA)共聚物共混。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中该 α -烯烃具有 6-30 个碳原子。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中:

当该 α -烯烃与马来酸酐共聚或反应时,马来酸酐与 α -烯烃的摩尔比为 0.03/1 至 3/1;

当该 α -烯烃与丙烯酸共聚或反应时,丙烯酸与 α -烯烃的摩尔比为 0.04/1 至 0.9/1;和

当该 α -烯烃与乙酸乙烯酯共聚或反应时,乙酸乙烯酯与 α -烯烃的摩尔比为 0.04/1 至 2/1。

4. 根据权利要求1所述的方法,其中:

该反应产物的重均分子量为 1000-20,000;

该烷基酚醛树脂的重均分子量为 2000-20,000;和

该 EVA 共聚物的重均分子量为 1000-10,000。

5. 根据权利要求1、2、3或4中任一项所述的方法,其中该添加剂的有效量为 10ppmv 至 10,000ppmv。

6. 根据权利要求1、2、3或4中任一项所述的方法,其中改进的冷流性质为改进的冷过滤器堵塞点(CFPP),和其中 CFPP 与不含 α -烯烃组分而其他方面相同的馏分燃料相比得到改进。

7. 根据权利要求1、2、3或4中任一项所述的方法,其中该添加剂是未酯化的。

8. 具有改进的冷流的馏分燃料组合物,其包含:

馏分燃料;和

用来改进该馏分燃料的冷流性质的有效量的添加剂,其中该添加剂选自由以下组成的组:

聚合的 α -烯烃;

与第二组分共聚或反应以提供反应产物的 α -烯烃,该第二组分选自马来酸酐、丙烯酸、乙酸乙烯酯、丙烯酸烷基酯、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸烷基酯及其组合;

与第二组分共聚或反应以提供反应产物的 α -烯烃,该第二组分选自马来酸酐、丙烯酸、乙酸乙烯酯、丙烯酸烷基酯、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸烷基酯及其组合,其中该反应产物再与烷基酚醛树脂共混;和

与第二组分共聚或反应以提供反应产物的 α -烯烃,该第二组分选自马来酸酐、丙烯酸、乙酸乙烯酯、丙烯酸烷基酯、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸烷基酯及其组合,其中该反应产物再与烷基酚醛树脂共混,该组合物与乙烯-乙酸乙烯酯(EVA)共聚物共混。

9. 根据权利要求8所述的馏分燃料,其中该 α -烯烃具有6-30个碳原子。

10. 根据权利要求8所述的馏分燃料,其中:

当该 α -烯烃与马来酸酐共聚或反应时,马来酸酐与 α -烯烃的摩尔比为0.03/1至3/1;

当该 α -烯烃与丙烯酸共聚或反应时,丙烯酸与 α -烯烃的摩尔比为0.04/1至0.9/1;
和

当该 α -烯烃与乙酸乙烯酯共聚或反应时,乙酸乙烯酯与 α -烯烃的摩尔比为0.04/1至2/1。

11. 根据权利要求8所述的馏分燃料,其中:

该反应产物的重均分子量为1000-20,000;

该烷基酚醛树脂的重均分子量为2000-20,000;和

该EVA共聚物的重均分子量为1000-10,000。

12. 根据权利要求8、9、10或11中任一项所述的馏分燃料,其中该添加剂的有效量为10ppmv至10,000ppmv。

13. 根据权利要求8、9、10或11中任一项所述的馏分燃料,其中改进的冷流性质为改进的冷过滤器堵塞点(CFPP),和其中CFPP与不含 α -烯烃组分而其他方面相同的馏分燃料相比得到改进。

14. 根据权利要求8、9、10或11中任一项所述的馏分燃料,其中该添加剂是未酯化的。

使用 α -烯烃组合物对馏分燃料的冷流改进

技术领域

[0001] 本发明涉及改进馏分燃料的冷流,更具体地,在非限制性实施方案中涉及通过化学处理改进中间馏分燃料的冷过滤堵塞点。

背景技术

[0002] 一旦遇到低温,馏分燃料、特别是中间馏分燃料倾向于出现流动性问题。在非限制性定义中,中间馏分燃料包括喷气燃料、煤油、加热用油和柴油燃料。更具体地,流动性问题涉及低温下燃料凝聚物中的链烷烃,形成堵塞管道和过滤器的蜡状半固体或凝胶样物质,阻止将燃料输送到例如发动机。

[0003] 常规上,这个问题通过向燃料添加被称为低温流动性改性剂的化学组合物来处理。低温流动性改性剂能够与燃料油中的链烷烃共结晶或者将其吸附,以在凝聚发生前使链烷烃沉淀,或者改性链烷烃晶体生长,从而所得到的晶体的尺寸和形状上的不规则性阻止凝聚或晶体的有效汇集,由此减少形成堵塞的倾向。相比之下,倾点下降剂直接引起低温下流体的粘度降低。倾点降低仍然涉及一些晶体改性,但不需要同样有效,或者使晶体保持同样小。因此,尽管研究显示了燃料的低温流动性与燃料的倾点或浊点之间的关系,但是低温流动性改性剂作用机理和低温流动性改性剂引起的问题与倾点下降剂显著不同。因此,尽管低温流动性和倾点之间有明显的关系,但是它们通常需要不同的处理。并且,无法正确地假定低温流动性改性剂将使倾点降低,或者倾点下降剂将改进低温流动性。

[0004] 因为低温改性剂通过影响被处理燃料中链烷烃的晶体生长来起作用,所以对于具体燃料而言,低温流动性改性剂的选择和组成基于该燃料中链烷烃的性质。例如,低温改性剂通常与燃料中的链烷烃协同作用,以使添加到燃料中的改性剂的溶解度特性与燃料中链烷烃的溶解度特性相匹配。因此,如果燃料含有在 $10^{\circ}\text{F}(-12^{\circ}\text{C})$ 结晶的 C_{20-24} 链烷烃,则改性剂通常经设计为也在约 $10^{\circ}\text{F}(-12^{\circ}\text{C})$ 结晶,由此干扰链烷烃的结晶。因此,低温流动性改进领域的技术人员公知选择和调节脂族链长的序列,以基于燃料的链烷烃含量来平衡整体溶解度,从而使添加剂在所需温度从燃料中沉淀出来。事实上,通常通过用链长范围为约 4 至约 40 个碳原子的脂族醇序列可酯化某些烯烃/马来酸酐共聚物,以生成酯化的烯烃/马来酸酐共聚物,用于低温流动性改性剂组合物,并且与上述燃料中的链烷烃相配合,在该范围内选择脂族链长的分布。

[0005] 美国专利 5,857,287 公开了向燃料油添加约 1 至约 40 重量份乙烯/乙酸乙烯酯共聚物和 1 重量份酯化共聚物的组合物,该乙烯/乙酸乙烯酯共聚物具有约 10 重量%至约 50 重量%的乙酸乙烯酯含量,和约 2,000 至约 10,000 的重均分子量,该酯化共聚物为至少一种大体上线性的约 18 至约 50 个碳原子的 α -烯烃与马来酸酐以约 4:1 至约 1:2 的 α -烯烃与马来酸酐摩尔比的酯化共聚物,其具有约 2,000 至约 20,000 的重均分子量。该酯化共聚物由多种具有约 4 至约 40 个碳原子的脂族醇酯化,由此向燃料油赋予令人惊讶的改进低温流动性,条件是包含 8 个碳的醇构成所述醇的约 50 至约 85 摩尔%。

[0006] 尽管存在多种低温流动性改性剂,但均未提供在所有燃料中完全令人满意的性

能。事实上,由于燃料油特性的差异,特定的低温流动性改性剂对于不同的燃料效果各异。因此,需要不断寻找更为有效的低温流动性改性剂,特别是用于多种燃料的。

[0007] 发明概述

[0008] 以非限制性形式,提供了一种用于改进馏分燃料的冷流的方法,其包括向该馏分燃料添加有效量的添加剂以改进冷流性质。该添加剂可以包括但不必限于 (a) 聚合的 α -烯烃本身, (b) 与第二组分共聚或反应以提供反应产物的 α -烯烃,该第二组分选自马来酸酐、丙烯酸、乙酸乙烯酯、丙烯酸烷基酯、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸烷基酯及其组合, (c) 与第二组分共聚或反应以提供反应产物的 α -烯烃,该第二组分选自马来酸酐、丙烯酸、乙酸乙烯酯、丙烯酸烷基酯、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸烷基酯及其组合,其中该反应产物再与烷基酚醛树脂共混,和 / 或 (d) 与第二组分共聚或反应以提供反应产物的 α -烯烃,该第二组分选自马来酸酐、丙烯酸、乙酸乙烯酯、丙烯酸烷基酯、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸烷基酯及其组合,其中该反应产物再与烷基酚醛树脂共混,该组合物进一步与乙烯-乙酸乙烯酯共聚物 (EVA) 共混。该 α -烯烃被理解为第一组分。

[0009] 还提供了—个替代的非限制性实施方案,包含馏分燃料和添加剂的馏分燃料组合物,其中该添加剂可以选自上述 (a)、(b)、(c) 和 / 或 (d),其量有效地改进该馏分燃料的冷流,特别是中间馏分燃料冷过滤器堵塞点 (CFPP)。

[0010] 在一个非限定的实施方案中,组分 (a)、(b)、(c) 和 / 或 (d) 是未酯化的。在另一非限定的实施方案中,组分 (a)、(b)、(c) 和 / 或 (d) 不包括 α -烯烃和马来酸酐的酯化共聚物。

[0011] 发明详述

[0012] 已经发现,包含单独使用的聚合的 α -烯烃或者与另外的组分共聚、接枝、以其他方式反应或甚至仅共混的 α -烯烃的组合物,与分别使用时这些组分的添加剂效果的预期总和相比,将对馏分燃料的冷流性能提供协同改进。特别地,当改进的冷流性能与不含 α -烯烃组分而其他方面相同的馏分燃料相比时,发现了预料不到的改进。

[0013] 一种可以被本文所述的添加剂和方法改进的冷流性能是冷过滤器堵塞点 (CFPP),其可以定义为当在某些条件下冷却时,给定体积的柴油型燃料仍能在规定时间内通过标准化过滤装置的最低温度,以 $^{\circ}\text{C}$ 或 $^{\circ}\text{F}$ 表示。该测试对燃料将在某些燃料系统中自由流动产生问题的最低温度进行了估计。这是重要的,因为在低温国家和环境中,高 CFPP 燃料会更易于堵塞车辆发动机中的燃料过滤器和 / 或燃料管线。

[0014] 在非限定的实施方案中,适用于本文中各种组合物的 α -烯烃包括碳数为 6 独立地至 30 和甚至更高的那些。在替代的非限制性实施方案中, α -烯烃可以具有为 10 独立地至 28;替代地为 12 独立地至 16 的碳数。本文中当将“独立地”与范围结合使用时,任何下限可以与任何上限组合以提供适当的替代范围。

[0015] 至于 α -烯烃的均聚物,它们的重均分子量可以为约 1000 独立地至约 20,000;替代地约 2000 独立地至 10,000。

[0016] 本文中另一适合的组合物包含与第二组分共聚或以其他方式反应 (例如接枝) 的官能化的 α -烯烃 (第一组分),该第二组分包括但不必限于马来酸酐、丙烯酸、乙酸乙烯酯、丙烯酸烷基酯、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸烷基酯及其组合。如在本文中使用的,丙烯酸烷基酯和甲基丙烯酸烷基酯中的“烷基”定义为具有 1-8、替代地 1-4 的碳数的直链或支链的

烷基。

[0017] 将会理解,当 α -烯烃与第二组分反应时,不总是可能了解该反应是共聚、接枝反应或其他类型的反应,因此该相互作用在本文中描述为“共聚或反应”以按照定义覆盖所有可能性。结果称为反应产物。不过,该反应是可再现的,对于各种聚合物、共聚物和其他反应产物的冷流性能改进是可再现的。

[0018] 与马来酸酐共聚/接枝的 α -烯烃可以具有相对于 α -烯烃 1%马来酸酐至 50%马来酸酐,替代地相对于 α -烯烃 5 重量%至 25 重量%的重量比。用摩尔比表示,马来酸酐与 α -烯烃的摩尔比可以为 0.03/1 独立地至 3/1;替代地 0.15/1 独立地至 2/1。

[0019] 与丙烯酸共聚/接枝的 α -烯烃可以具有相对于 α -烯烃 1%丙烯酸至 20%丙烯酸,替代地相对于 α -烯烃 3 重量%至 10 重量%的重量比。用摩尔比表示,丙烯酸与 α -烯烃的摩尔比可以为 0.04/1 独立地至 0.9/1;替代地 0.1/1 独立地至 0.4/1。

[0020] 与乙酸乙烯酯共聚/接枝的 α -烯烃可以具有相对于 α -烯烃 1%乙酸乙烯酯至 40%乙酸乙烯酯,替代地相对于 α -烯烃 10 重量%至 25 重量%的重量比。用摩尔比表示,乙酸乙烯酯与 α -烯烃的摩尔比可以为 0.04/1 独立地至 2/1;替代地 0.4/1 独立地至 1/1。

[0021] 至于与 α -烯烃的共聚物、接枝共聚物或其他反应产物,这些反应产物的重均分子量可以为约 1000 独立地至约 20,000;替代地约 2000 独立地至约 10,000。对于烷基酚醛树脂组分,它们的重均分子量可以为约 2000 独立地至约 20,000;替代地约 5000 独立地为约 12,000。对于 EVA 共聚物组分,它们的重均分子量可以为约 1000 独立地至约 10,000;替代地约 2000 独立地至 4000。

[0022] α -烯烃可以使用本领域公知的方法进行均聚,此外, α -烯烃可以使用本领域公知的方法与第二组分反应。这些共聚和其他反应可以在约 60 至约 180°C 的温度,和约 0 至约 200psig 的压力进行。反应可以在存在或不存在催化剂的条件下进行。如果使用催化剂,适合的催化剂包括但不限于过氧化物催化剂,例如二叔丁基过氧化物、苯甲酰过氧化物、月桂酰过氧化物和叔丁基氢过氧化物等。

[0023] 如前所述,官能化的 α -烯烃(即与选自马来酸酐、丙烯酸、乙酸乙烯酯、丙烯酸烷基酯、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸烷基酯及其组合的第二组分反应的那些)可以与烷基酚醛树脂共混。在一个非限定的实施方案中,官能化的 α -烯烃与烷基酚醛树脂的重量比为约 5/1 独立地至约 100/1;替代地约 1/1 独立地至约 20/1。

[0024] 此外,上述官能化的 α -烯烃可以与烷基酚醛树脂共混,再与乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(EVA)共混。在这些共混物或进一步的反应中,EVA 的量可以为约 99%独立地至约 1 重量%;替代地约 98%独立地至约 2 重量%,基于官能化的 α -烯烃和烷基酚醛树脂的计量。

[0025] 至于确定用于在馏分燃料例如中间馏分燃料中获得最佳结果的有效量,一个好的适合的步骤是简单的经验测试,因为如上所述,冷流改进剂可能需要与燃料中的链烷烃相匹配。不过,为向这些冷流改进剂提供适合的剂量范围的一些想法,如果与第二组分或 EVA 共混或反应的 α -烯烃部分为约 1 独立地至约 50 体积%,替代地约 5 独立地至约 20 体积%,则最终产品共混物或反应产物的中间馏分燃料中的剂量范围将为约 10ppmv 独立地至约 10,000ppmv;替代地约 50ppmv 独立地至约 500ppmv。换言之, α -烯烃部分的剂量将为约 1ppmv 独立地至约 5,000ppmv;替代地约 2.5ppmv 独立地至约 100ppmv。

[0026] 本文中所述的方法和组合物预期在其中有效的中间馏分燃料包括但不限于喷气燃料、煤油、加热用油和柴油燃料,无论它们是否包含脂肪酸甲基酯(FAME)。现在将FAME引入中间馏分燃料的通常实践会导致从饱和的FAME形成另外的蜡晶体。另外,一些燃料公司在考虑添加氢化植物油作为生物燃料组分,这会向中间馏分燃料引入更多的石蜡。但是,本文中所述的添加剂和方法预期在这些燃料中也有效。本文中所述的馏分燃料不包括聚合的 α -烯烃(PAO)作为其主要组分,即PAO为其主要(多于50体积%)组分的合成燃料。换言之,PAO不是本文中燃料的合成基础油料。

[0027] 预期本文中所述的添加剂将与其他常规燃料添加剂相容。

[0028] 现在将参考具体的实施例来描述本发明,该实施例不用来限制本发明,仅进行进一步阐释。

[0029] 实施例 1-9

[0030] 对四种不同的中间馏分燃料:Kern、Coffeyville、Cenex#3 和 Hovensa,进行三次CFPP测试。组分如表 I 中所限定。

[0031] 表 I

[0032] 冷流改进剂添加剂

[0033]

DF5063	EVA 聚合物, 50%活性*
T3005	EVA 聚合物, 50%活性
C1608	C30+ α-烯烃-马来酸酐聚合物, 25%活性
1787-123	C20-24 α-烯烃-丙烯酸聚合物, 50%活性
1787-125	C20-24 α-烯烃-丙烯酸聚合物, 80%活性
1787-189	C20-24/C24-28 α-烯烃聚合物, 25%活性
1789-001	C20-24 α-烯烃-乙酸乙烯酯, (聚合物) 25%活性
1789-097	C20-24+C24-28 α-烯烃-乙酸乙烯酯(19%), (聚合物) 25%活性

[0034]

1789-155	C20-24+C24-28 α-烯烃-乙酸乙烯酯(9.5%), (聚合物) 25%活性
-----------------	--

[0035] * 活性是指实际的聚合物;余量为芳族溶剂。

[0036] 表 II 代表了使用总计 200ppm(包括溶剂)剂量,针对各实施例而除了空白例的四种不同燃料的CFPP测试结果。对比例是 2 和 4,其中不存在 α -烯烃组分。可以看到,具有 α -烯烃组分的其他实施例与实施例 2 和 4 相比,得到了显著的和预料不到的改进。更具体地,将实施例 3 和 6-9 与实施例 2 比较,将实施例 5 与实施例 4 比较。

[0037] 表 II

[0038] CFPP 测试结果

[0039]

实施例	添加剂	ppm 剂量	Kern	Coffeyville	Cenex #3	Hovenssa
1	空白	0	-4F (-20C)	9F (-13C)	9F (-13C)	18F (-8C)
2	DF5063	200	0F (-18C)	-15F (-26C)	5F (-15C)	16F (-9C)
3	DF5063/ C1608	180/20	-26F (-32C)	-17F (-27C)	-	-
4	T3005	200	-8F (-22C)	-18F (-28C)	-	-
5	T3005/ C1608	180/20	-29F (-34C)	-18F (-28C)	-	-
6	DF5063/ 1787-123	200/20	-	-	-8F (-22C)	-
7	DF5063/ 1787-125	200/20	-	-	-11F (-24C)	-
8	DF5063/ 1787-189	180/20	-26F (-32C)	-16F (-27C)	-17F (-27C)	-
9	DF5063/ 1789-001	180/20	-22F (-30C)	-16F (-27C)	-16F (-27C)	-
10	DF5063/ 1787-189	180/40	-29F (-34C)	-	-15F (-26C)	-6F (-21C)
11	DF5063/ 1789-097	180/20	-31F (-35C)	-	-15F (-26C)	-2F (-19C)
12	DF5063/ 1789-155	180/20	-26F (-32C)	-	-9F (-23C)	-4F (-20C)

[0040] 可以理解的是,本发明不限于所提及和描述的反应物、比例和剂量的精确细节,因为其变型和等价物对本领域技术人员将是清楚的。因此,本发明仅由所附权利要求书的范围限定。此外,说明书被认为是阐释性的,而非限制性的。例如,落入本文中所述的参数、但没有在具体组合物、方法或装置中具体标识或尝试的 α -烯烃组分和第二组分的具体组合、 α -烯烃-马来酸酐共聚物的全酯、 α -烯烃-马来酸酐共聚物的半酯、不同的烷基酚醛树脂、不同比例的各种反应物等,预期处于本发明的范围内。

[0041] 本文权利要求书中所用的术语“包括”和“包含”应当理解为包括但不限于所限定的元素。

[0042] 本发明也可以适当地包括所公开的元素,尤其组成或者基本由其组成,并且可以在不存在未公开元素的情况下实施。例如,改进馏分燃料的冷流的方法可以由向该馏分燃料添加有效量的添加剂以改进冷流性能组成,或基本由其组成,其中该添加剂为 (a) 聚合的 α -烯烃, (b) 与第二组分共聚或反应以提供反应产物的 α -烯烃,该第二组分选自马来酸酐、丙烯酸、乙酸乙烯酯、丙烯酸烷基酯、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸烷基酯及其组合, (c) 与第二组分共聚或反应以提供反应产物的 α -烯烃,该第二组分选自马来酸酐、丙烯酸、乙酸乙烯酯、丙烯酸烷基酯及其组合,其中该反应产物再与烷基酚醛树脂共混,和 / 或 (d) 与第二组分共聚或反应以提供反应产物的 α -烯烃,该第二组分选自马来酸酐、丙烯酸、乙酸乙烯酯、丙烯酸烷基酯及其组合,其中该反应产物再与烷基酚醛树脂共混,该组合物进一步与

EVA 共聚物共混。

[0043] 替代地,可以提供具有改进冷流的馏分燃料组合物,其由馏分燃料和有效量的用于改进该馏分燃料的冷流性能的添加剂的组成,或基本由其组成,其中该添加剂为上述(a)、(b)、(c)和/或(d)。