



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115838608 A

(43) 申请公布日 2023.03.24

(21) 申请号 202211481235.8

(22) 申请日 2016.05.19

(30) 优先权数据

15178879.1 2015.07.29 EP

62/165,234 2015.05.22 US

(62) 分案原申请数据

201680028533.8 2016.05.19

(71) 申请人 国际壳牌研究有限公司

地址 荷兰海牙

(72) 发明人 M·L·布鲁尔 J·S·托梅德斯

J·M·莫拉莱斯 Q·何

P·N·思雷尔福尔-霍姆斯

D·C·瓦迪略 N·J·朗特韦特

M·T·菲尔宾 R·F·克拉克内尔

A·许策

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所
有限公司 11038

专利代理师 王长青

(51) Int.Cl.

C10L 1/196 (2006.01)

C10L 1/192 (2006.01)

C10L 1/08 (2006.01)

C10L 1/10 (2006.01)

C10L 1/16 (2006.01)

C10L 10/00 (2006.01)

权利要求书2页 说明书23页

(54) 发明名称

燃料组合物

(57) 摘要

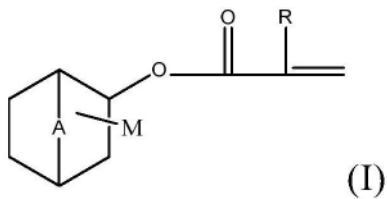
一种用于为燃烧发动机提供动力的燃料组合物,所述组合物包含:液体基础燃料;和可通过至少以下单体(共)聚合获得的(共)聚合物:•至少一种双环(甲基)丙烯酸酯•任选地至少一种(甲基)丙烯酸低级烷基酯,•任选地至少一种芳族乙烯基单体,和•任选地其它烯系不饱和单体。

1. 一种用于为燃烧发动机提供动力的燃料组合物,所述组合物包含:
液体基础燃料;和
可通过至少以下单体(共)聚合获得的(共)聚合物:
至少一种双环(甲基)丙烯酸酯,
任选地至少一种(甲基)丙烯酸低级烷基酯,
任选地至少一种芳族乙烯基单体,和
任选地其它烯系不饱和单体。

2. 权利要求1所述的燃料组合物,其中以所有单体的重量计,所述双环(甲基)丙烯酸酯的存在量大于20重量%。

3. 权利要求1或2所述的燃料组合物,其中所述(甲基)丙烯酸低级烷基酯为(甲基)丙烯酸 C_1-C_7 烷基酯。

4. 权利要求1-3任一项所述的燃料组合物,其中所述双环(甲基)丙烯酸酯具有通式(I)



其中

R为H或 $-CH_3$,

A为 $-CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)-$ 或 $-C(CH_3)_2-$,并且

M共价键结到六元环的碳原子上和选自氢和甲基或它们多个的组合。

5. 权利要求1-4任一项所述的燃料组合物,其中所述共聚物包含:

22-95wt%的所述双环(甲基)丙烯酸酯;

5-78wt%的所述(甲基)丙烯酸低级烷基酯;

0-45wt%的所述芳族乙烯基单体;

0-50wt%的其它烯系不饱和单体,

总计达到100wt%,其中所述单体的重量百分比以全部所述单体的总重量计。

6. 前述权利要求任一项所述的燃料组合物,其中所述共聚物包含:

40-90wt%的所述双环(甲基)丙烯酸酯;

5-60wt%的所述(甲基)丙烯酸低级烷基酯;

5-40wt%的所述芳族乙烯基单体;

0-40wt%的其它烯系不饱和单体,

总计达到100wt%,其中所述单体的所述重量百分比以全部所述单体的总重量计。

7. 前述权利要求任一项所述的燃料组合物,其中所述共聚物包含最多20wt%的其它烯系不饱和单体。

8. 前述权利要求任一项所述的燃料组合物,其中双环(甲基)丙烯酸酯的重量百分比比所述芳族乙烯基单体的重量百分比高至少15%。

9. 前述权利要求任一项所述的燃料组合物,其中所述至少一种双环(甲基)丙烯酸酯包含或为甲基丙烯酸异冰片酯。

10. 前述权利要求任一项所述的燃料组合物,其中所述至少一种甲基丙烯酸低级烷基酯包含或为(甲基)丙烯酸异丁酯。

11. 前述权利要求任一项所述的燃料组合物,其中所述至少一种芳族乙烯基单体包含或为苯乙烯。

12. 前述权利要求任一项所述的燃料组合物,其中所述(共)聚合物具有至少100,000D的重均分子量。

13. 权利要求1-3任一项所述的燃料组合物,其中所述共聚物如作为THF中的溶液在40℃下使用GPC-MALS技术所测定,具有100,000-10,000,000D的重均分子量,其中仅(甲基)丙烯酸异冰片酯和(甲基)丙烯酸C₁-C₄烷基酯的共聚物具有大于400kD的数均分子量。

14. 前述权利要求任一项所述的燃料组合物,其中所述(共)聚合物具有50-205℃范围内的玻璃化转变温度。

15. 前述权利要求任一项所述的燃料组合物,其中所述基础燃料为柴油基础燃料,并且所述燃料组合物为柴油燃料组合物。

16. 前述权利要求任一项所述的燃料组合物,其中按所述燃料组合物的重量计,存在于所述燃料组合物中的(共)聚合物的量在10-300ppm,优选10-100ppm,更优选25-80ppm的范围内。

17. 将前述权利要求任一项所述的燃料组合物共混的方法,所述方法包括将所述(共)聚合物,或含有所述(共)聚合物的添加剂包与所述基础燃料共混。

18. 如权利要求1-14任一项中所定义的(共)聚合物或含有所述(共)聚合物的添加剂包在燃料组合物、优选柴油燃料组合物中的用途,用于以下中的一个或多个目的:

- (i) 辅助所述燃料组合物的雾化;
- (ii) 缩短所述组合物的点火延迟;和
- (iii) 改进用所述组合物运行的燃烧点火发动机的动力输出。

19. 权利要求1-16任一项所述的燃料组合物的用途,用于以下中的一个或多个目的:

- (i) 辅助燃料雾化;
- (ii) 缩短点火延迟;和
- (iii) 改进用所述组合物运行的燃烧点火发动机的动力输出。

燃料组合物

[0001] 本申请为分案申请,其母案申请的申请日为2016年5月19日,申请号为201680028533.8,和发明名称为“燃料组合物”。

技术领域

[0002] 本发明涉及含有某一(共)聚合物的燃料组合物。本发明的方面此外涉及在燃料组合物中(共)聚合物的用途,并且涉及含有(共)聚合物的燃料组合物的用途。

背景技术

[0003] 聚合物先前已用于改性含有聚合物的流体的流变学。需要可用于调节液体燃料,如汽油和柴油燃料的流动和喷雾特性的聚合物。

[0004] 液体燃料必须气化且与空气或氧气混合用于有效燃烧。因为中间馏出物或较重级分具有低蒸气压,所以高效雾化为这类燃料的喷雾燃烧的尤其关键方面。

[0005] 雾化产生细液体燃料粒子,其大表面积导致快速汽化并且因此快速和高效燃烧。即使在高效雾化的情况下,不可实现化学计量燃烧。在这方面通过达到完全混合的条件的不可能性赋予燃烧过程和设备的时间和大小规模的限制。为了得到彻底的燃烧,因此,有必要将过量空气供应到系统。

[0006] 到提供彻底的燃烧的程度的过量空气用以升高燃烧效率。然而,太多空气可导致热回收降低。全部不参与燃烧过程的氧气以及在空气中全部的氮气被加热并且因此将热量带出排气管。另外,过量空气越多通过系统的质量流量越多并且用于热传递的时标越短。因此,实现高效燃烧和热回收需要雾化和过量空气与优化燃烧室和热回收系统设计一起的微妙的平衡。

[0007] GB 1 569 344涉及聚合物,尤其聚异丁烯改性试图改进燃烧效率的燃料特性的用途。聚异丁烯的问题为发现聚异丁烯非常难以处置,这通过其-75°C的玻璃化转变温度(Tg)例示。其它已知聚合物如聚甲基丙烯酸十二酯此外受这类低Tg困扰。

[0008] 发现具有较高Tg的其它聚合物受聚合物在燃料中的不足溶解度困扰,如以肉眼或经由浊点的测定判定,使其不适合改变燃料流变学。

[0009] 需要具有改性石油类燃料的流变学的能力的替代的聚合物,其可容易地处置并且在燃料中具有足够溶解度,并且可实现改进的燃烧效率。

发明内容

[0010] 因此本发明的一个目的为提供包含具有以可积极地影响在使用燃料的内燃发动机运行中的燃烧效率的方式改性组合物的基础燃料的流变学的能力的聚合物的燃料组合物组分。

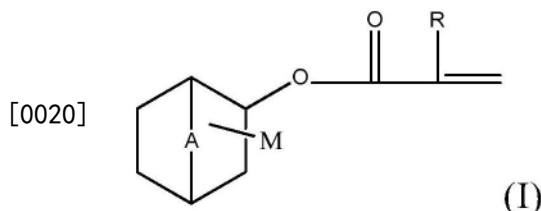
[0011] 本发明人已发现此目的可通过现在将更详细描述的组合至少部分满足。

[0012] 根据本发明的第一方面提供用于为燃烧发动机提供动力的燃料组合物,所述组合物包含:液体基础燃料;和通过(共)聚合至少以下单体可获得的(共)聚合物:

- [0013] • 一种或多种双环(甲基)丙烯酸酯(a)；
- [0014] • 任选地,并且优选地,一种或多种(甲基)丙烯酸低级烷基酯(b)；
- [0015] • 任选地,并且优选地,一种或多种芳族乙烯基单体(c)；
- [0016] • 任选地另外的烯系不饱和单体。
- [0017] 优选地,共聚物的重均分子量为100,000到10,000,000道尔顿。
- [0018] 在本发明的背景下术语‘(甲基)丙烯酸酯’表示丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯,并且‘(共)聚合物’表示聚合物或共聚物。术语‘聚合物’和术语‘共聚物’此外在本文中可互换使用。

具体实施方式

[0019] 双环(甲基)丙烯酸酯含有键合到双环,优选地六元碳原子桥接环的任何碳原子的(甲基)丙烯酰基自由基;所述酯包括如(甲基)丙烯酸十氢化萘酯和(甲基)丙烯酸金刚烷酯的产物。优选的为根据通式(I)的产物



[0021] 其中

[0022] R为H或-CH₃,

[0023] A为-CH₂-、-CH(CH₃)-或-C(CH₃)₂-,并且

[0024] 一个或多个M共价键结到双环的任何碳上,优选地六元环的碳原子上,和每个M独立地选自以下组成的组:氢、卤素、甲基和甲氨基或它们多个的组合。

[0025] 双环(甲基)丙烯酸酯的非限制性实例包括(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸冰片酯、(甲基)丙烯酸葑酯、(甲基)丙烯酸异葑酯、甲基丙烯酸降冰片烷基酯、顺式,(内)3-甲氨基-2-冰片基(甲基)丙烯酸酯、1,4,5,6,7,7-六氯双环[2.2.1]-庚-5-烯-2-醇甲基丙烯酸酯(HCBOMA)和1,4,5,6,7,7-六氯双环[2.2.1]-庚-5-烯-2-醇甲基丙烯酸酯(HCBMA),和这类双环甲基丙烯酸酯的混合物。氯化化合物为次优选的,因为所述氯化化合物当燃烧时可释放腐蚀性HCl。优选地,双环甲基丙烯酸酯为甲基丙烯酸异冰片酯。双环(甲基)丙烯酸酯本身已知并且可以已知方式制备或可从商业来源获得。

[0026] 双环(甲基)丙烯酸酯优选地选自当聚合时形成可溶于液体燃料中,更优选地,可溶于柴油燃料中的均聚物的单体。

[0027] (甲基)丙烯酸低级烷基酯含有键合到低级烷基的(甲基)丙烯酰基,所述低级烷基在本文中定义为C₁-C₇烷基,优选地C₁-C₄烷基,其可为直链或支链、经取代或未经取代、饱和或不饱和的。(甲基)丙烯酸烷基酯的实例包括甲基丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸戊酯和(甲基)丙烯酸己酯。当前优选的(甲基)丙烯酸烷基酯为甲基丙烯酸异丁酯。

[0028] (甲基)丙烯酸低级烷基酯优选地选自当聚合时形成不可溶于液体燃料中,更优选地,不可溶于柴油燃料中的均聚物的单体。

[0029] 芳族乙烯基单体含有键合到芳族基团的乙烯基。实例包括苯乙烯、经取代的苯乙烯、乙烯基萘、二乙烯基苯和其混合物。优选的经取代的苯乙烯包括邻-、间-和/或对-烷基、烷氧基或卤素取代的苯乙烯,如甲基苯乙烯、叔丁氧基苯乙烯、2-氯苯乙烯和4-氯苯乙烯。优选地,芳族乙烯基单体为苯乙烯。

[0030] 芳族乙烯基单体优选地选自当聚合时形成不可溶于液体燃料中,更优选地,不可溶于柴油燃料中的均聚物的单体。

[0031] 另外,可参与共聚过程的单体为不同于上文所定义的单体(a)、(b)和(c)的烯系不饱和单体。这类其它单体的实例包括4-叔丁基苯乙烯、所属领域的技术人员已知的阳离子、非离子和阴离子烯系不饱和单体,并且包括(但不限于)烯系不饱和酸,如(甲基)丙烯酸、马来酸、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸、二甲氨基乙基甲基丙烯酸酯、二甲氨基乙基丙烯酸酯、N-[3-(二甲氨基)丙基]甲基丙烯酰胺、N-[3-(二甲氨基)丙基]丙烯酰胺、(3-丙烯酰胺基丙基)-三甲基-氯化铵、甲基丙烯酰胺基丙基三甲基氯化铵、甲基丙烯酰胺、N-烷基(甲基)丙烯酰胺、N-乙烯基吡咯啉酮、N-乙烯基己内酰胺、乙烯基甲酰胺、乙烯基乙酰胺、(甲基)丙烯酸高级-烷基酯,其中高级-烷基在本文中被定义为含有8或更多个,如8-24个碳原子的直链或支链、饱和或不饱和、经取代或未经取代的烃基链。

[0032] (共)聚合物可通过用于所属领域的技术人员已知的乙烯基加成聚合的常规方法合成,如(但不限于)溶液聚合、沉淀聚合和分散聚合,包括悬浮聚合和乳液聚合。

[0033] 在一个实施例中,聚合物通过悬浮聚合形成,其中不可溶于水或难溶于水的单体在水中悬浮为液滴。单体液滴悬浮液通过机械搅拌和添加稳定剂维持。含有聚合物和胶态(水不可溶的)无机粉末,如磷酸三钙、羟基磷灰石、硫酸钡、高岭土,和硅酸镁的表面活性聚合物,如纤维素醚、聚(乙烯醇-共-醋酸乙烯酯)、聚(乙烯基吡咯啉酮)和(甲基)丙烯酸的碱金属盐可用作稳定剂。此外,少量的表面活性剂,如十二烷基苯磺酸钠可与(一种或多种)稳定剂一起使用。聚合使用油溶性引发剂引发。适合的引发剂包括过氧化物,如过氧化苯甲酰、过氧酯,如叔丁基过氧基-2-乙基己酸酯,和偶氮化合物,如2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈)。在完成聚合时,固体聚合物产物可通过过滤与反应介质分离,并且用水、酸、碱,或溶剂洗涤以去除未反应的单体或游离稳定剂。

[0034] 在另一个实施例中,聚合物通过乳液聚合形成,一种或多种单体分散于水相中并且聚合使用水溶性引发剂引发。单体通常为水不可溶的或非常难溶于水,并且表面活性剂或肥皂用于使在水相中的单体液滴稳定。聚合在溶胀的胶束和胶乳粒子中出现。可存在于乳液聚合中的其它成分包括控制分子量的链转移剂,如硫醇(例如十二烷基硫醇)和控制pH的电解质。适合的引发剂包括碱金属或过硫酸盐的铵盐,如过硫酸铵、水溶性偶氮化合物,如2,2'-偶氮双(2-氨基丙烷)二氯化氢,和氧化还原体系,如Fe(II)和氢过氧化枯烯,和叔丁基过氧化氢-Fe(II)-抗坏血酸钠。适合的表面活性剂包括阴离子表面活性剂,如脂肪酸肥皂(例如硬脂酸钠或钾)、硫酸盐和磺酸盐(例如十二烷基苯磺酸钠)、磺基丁二酸盐(例如磺基丁二酸酯二辛钠);非离子表面活性剂如辛基苯酚乙氧基化物以及直链和支链醇乙氧基化物;阳离子表面活性剂,如十六基三甲基氯化铵;和两性表面活性剂。最常使用阴离子表面活性剂以及阴离子表面活性剂和非离子表面活性剂的组合。聚合稳定剂如聚(乙烯醇-共-醋酸乙烯酯)还可用作表面活性剂。不含水性介质的固体聚合物产物可通过包括最终乳液的不稳定/胶凝随后过滤、聚合物从胶乳的溶剂沉淀,或胶乳的喷雾干燥的多种工艺获

得。

[0035] 所属领域的技术人员将识别某些表面活性剂和引发剂体系可在将为在燃料中不期望的聚合物中留下残渣。这些残渣可包括含有硫物质、单和多价金属离子和卤离子。人们可选择将不留下这类残渣的替代的表面活性剂和引发剂或选择将去除或最小化任何不需要的残渣的分离/纯化工艺。

[0036] 对于本发明的共聚物,用于单体组合物的双环(甲基)丙烯酸酯(a)的量以全部单体的重量计优选地为20wt%或更多,适合地21wt%、23wt%、25wt%或30wt%或更多,因为发现这类共聚物在燃料中具有期望的溶解度(如通过浊点确定)。

[0037] 优选地,共聚物由以下聚合:

[0038] 22-100wt%,适合地95wt%的双环(甲基)丙烯酸酯(a);

[0039] 0wt%,适合地5-78wt%的(甲基)丙烯酸低级烷基酯(b);

[0040] 0-45wt%的芳族乙烯基单体(c);和

[0041] 高达50wt%的不为单体(a)、(b)或(c)的另外的烯系不饱和单体(d)。

[0042] 在整个文档中,构成(共)聚合物的单体的重量百分比以使用的单体的总重量计,由此单体的总重量合计高达100wt%。

[0043] 更优选地,用于本发明的共聚物由以下聚合:40-90wt%的双环(甲基)丙烯酸酯(a);

[0044] 5wt%,适合地10-60wt%的(甲基)丙烯酸低级烷基酯(b);

[0045] 5-40wt%的芳族乙烯基单体(c);和

[0046] 高达40wt%的不为单体(a)、(b)或(c)的另外的烯系不饱和单体(d)。

[0047] 在另一个实施例中,本发明的共聚物由以下聚合:50-80wt%的双环(甲基)丙烯酸酯(a);

[0048] 15-45wt%的(甲基)丙烯酸低级烷基酯(b);

[0049] 10-30wt%的芳族乙烯基单体(c);和

[0050] 高达30wt%的不为单体(a)、(b)或(c)的另外的烯系不饱和单体(d)。

[0051] 在用于本发明和最适合地用于利用单体(a)和(c)的实施例中的每个的共聚物中,优选的是单体(a)的量大于单体(c)的量15wt%,优选地大于20wt%,因为发现这积极地影响共聚物的溶解度。

[0052] 优选地,在用于本发明并且最适合用于实施例中的每个的共聚物中,其它烯系不饱和单体(d)的量不超过20wt%、15wt%、9wt%,或5wt%,并且在某些实施例中,单体a)、b)和c)一起构成100wt%的用于形成聚合物的单体。

[0053] 在一个实施例中,用于本发明的聚合物为甲基丙烯酸异冰片酯的均聚物。

[0054] 限制条件是,共聚物可不由至少一种双环(甲基)丙烯酸酯、至少一种(甲基)丙烯酸脂肪-烷基酯和至少一种(甲基)丙烯酸低级烷基酯构成。此外,共聚物可不为至少一种双环(甲基)丙烯酸酯、至少一种(甲基)丙烯酸脂肪-烷基酯、至少一种(甲基)丙烯酸低级烷基酯,和至少一种芳族乙烯基单体的共聚物。另一个限制条件是它们不为其中(甲基)丙烯酸脂肪-烷基酯的重量百分比为5-80重量%,或5-40重量%的聚合的单体的共聚物。另一个限制条件是,共聚物不为其中双环(甲基)丙烯酸酯和(甲基)丙烯酸脂肪-烷基酯的总和大于或等于35wt%,更优选地,大于或等于50wt%;和最优选地,大于或等于55wt%的聚合的总

单体组合物的共聚物。

[0055] 另一个限制条件是,本发明的共聚物可不为甲基丙烯酸十二酯、甲基丙烯酸异冰片酯、丙烯酸2-苯氧基乙酯、丙烯酸2-乙基己酯,和甲基丙烯酸异癸酯的共聚物,尤其不为其中单体以相同摩尔量聚合的共聚物,更具体地说不为使用每216.4份的单体1份的Vazo®67作为引发剂在100°C下通过溶液聚合获得的这类共聚物,因为发现这类聚合物不具有期望特性。

[0056] 应注意,虽然苯乙烯和甲基丙烯酸异丁酯的均聚物不可溶于B7柴油燃料中,但是出人意料地大量的这些单体可与甲基丙烯酸异冰片酯共聚以得到高度可溶的共聚物。举例来说,基于在实例中的每种共聚单体的重量分数并且使用线性混合模型,将期望浊点比实际发现和在本文中报告的浊点显著更高。在优选的实施例中,共聚物具有低于使用线性混合模型计算的至少5°C,更优选地,至少10°C的浊点。

[0057] 如果需要,尤其控制聚合物的分子量和分子量分布和/或控制聚合物的溶液的流变行为,那么少量的二乙烯基苯可用于单体的混合物。通常二乙烯基苯含量低于5wt%,优选地低于2wt%,更优选地,低于1wt%。

[0058] 在用于本发明的共聚物中,单体可以任何方式,如嵌段或无规布置。优选地,共聚物为无规布置的共聚物。

[0059] 当根据实验章节的GPC-MALS方法d)测量时,用于本发明的(共)聚合物的重均分子量(Mw)优选地至少为100,000道尔顿(D),适合地至少200,000、300,000、400,000、500,000、600,000、700,000、800,000、900,000,和/或至少1,000,000D。在另一个实施例中,本发明的分子量(Mw)为至少1,500,000,适合地2,000,000或更多。分子量通过在在其中希望使用的流体中的溶解度测定。适合的Mw为10,000,000或更少,适合地小于9,000,000、8,000,000、7,000,000、6,000,000,和/或5,000,000D。发现具有用于本发明中所定义的组成和1,000,000到5,000,000,适合地2,000,000到5,000,000D的重均分子量的聚合物在低浓度下有用,这使其尤其适合于在燃料中应用,尤其适合于在用于燃料的添加剂包中使用。具有400kD或更多的Mw的聚合物示出当溶解于流体中时流变学的期望有效控制。尤其对于仅(甲基)丙烯酸异冰片酯和(甲基)丙烯酸C₁-C₄烷基酯的共聚物,数均分子量适合地选择大于400kD,因为只有这样为获得的期望特性,用于控制其中溶解共聚物的流体的流变学。发现用于本发明的共聚物的多分散指数(PDI),即Mw/Mn,不是至关重要的,并且适合地在1,或2,或3,高达10,或8,或6的范围内。在一个实施例中,PDI为1-5或1.5-4。

[0060] 用于本发明的(共)聚合物的玻璃化转变温度优选地在50-205°C,更优选地,50-190°C,甚至更优选地65-150°C,并且尤其优选地95-140°C的范围内,如通过差示扫描量热法(DSC)测定。在本文中玻璃化转变温度(Tg)使用具有以下编程的DSC Q200(特拉华州纽卡斯尔的TA仪器(TA Instruments, New Castle, Delaware)测量:

- [0061] 1) 在20°C下以15min的等温启动DSC运行;
- [0062] 2) 以10°C/min将温度升高到大约高于材料的Tg 20°C;
- [0063] 3) 在所述温度下运行等温5min;
- [0064] 4) 以20°C/min将温度从高于Tg 20°C下降到20°C;
- [0065] 5) 在20°C下运行等温5min;
- [0066] 6) 在+/-1.280°C的工艺条件下每60秒启动调节模式;

[0067] 7)以2°C/min将温度升高到180°C。

[0068] 聚合物的组成可根据进料到聚合的单体的相对量可靠地估计。替代地,(共)聚合物的组成适合地使用Varian MR-400MHz和/或Agilent DD2 MR 500MHz NMR波谱仪根据碳-13NMR波谱测定。

[0069] 本发明的聚合物有利地添加到适合于运行燃烧发动机的石油类燃料,如通常被称为汽油和柴油燃料的燃料。聚合物优选地以可有效获得燃烧效率改进效应的量添加到燃料。通常,用于本发明的聚合物添加到燃料以实现低于1wt%,5000ppm(按重量计百万分之一)的浓度,如从5、从10、从50、从100或从500ppm,优选地高达3000或1000ppm。术语“ppm”等于一mg/kg。

[0070] 用于本发明的(共)聚合物具有以下优点,(1)(共)聚合物比常规聚合物更好地适合于调节石油类燃料的流动和喷雾特性;(2)共聚物的Tg足够高以允许处置作为固体的聚合物;和(3)(共)聚合物可用于在燃料中使用的添加剂包中。

[0071] 应注意,本文所使用的共聚物还可添加到燃料组合物以改性所述燃料的流变学。适合地,燃料组合物的粘度通过溶解增加了以总燃料组合物的重量计小于1%w/w,优选地小于0.5%w/w的共聚物。

[0072] 在本文中,当在25°C下(若需要在加热之后)可使至少2.0wt%溶液的聚合物在柴油燃料或柴油基础燃料中时聚合物被视为可溶。优选地,在8°C下可制得聚合物在柴油或柴油基础燃料中的2.0wt%溶液。优选地,当如下在实验章节中所述分析时,在本文中任何实施例的(共)聚合物示出了低于25°C的浊点,更优选地,低于15°C的浊点,并且甚至更优选地低于5°C的浊点。

[0073] 在一个实施例中,本发明的燃料组合物包含:由通过共聚合至少以下单体可获得的一种或多种共聚物组成,或包含所述一种或多种共聚物的共聚物组分:

[0074] •至少一种双环(甲基)丙烯酸酯

[0075] •任选地至少一种(甲基)丙烯酸低级烷基酯,

[0076] •任选地至少一种芳族乙烯基单体,和

[0077] •任选地其它烯系不饱和单体

[0078] 在一个实施例中,以燃料组合物的总重量计,共聚物优选地以在10-300ppm的范围内,更优选地,在10-100ppm,例如25-80ppm的范围内的量存在于燃料组合物中。

[0079] 优选地,所述共聚物组分由如上定义的一种或多种(共)聚合物组成。

[0080] 在本文中任何地方使用的术语“组成”此外涵盖“基本上组成”,但是可任选地限于其“全部组成”的严格的意义。

[0081] 共聚物组分在本文中理解为添加到基础燃料的组分。优选地,共聚物组分可为,或被采用为在组合物中由其组成的(一种或多种)共聚物的唯一来源,但是这不是必需的。

[0082] 在本发明的一些实施例中,共聚物组分可包含少量杂质,例如对共聚物组分的整体特性无实质性影响的聚合物合成的副产物。这类杂质可例如以最多约3wt%的量存在于共聚物组分中。在本发明的实施例中,这类杂质高达3wt%可视为共聚物组分的一部分,在此情况下组分基本上由共聚物化合物组成。

[0083] 基础燃料可为任何合适类型的液体基础燃料。

[0084] 基础燃料可至少部分化石燃料衍生,如衍生自石油、煤焦油或天然气。

[0085] 基础燃料可至少部分生物衍生。生物衍生的组分包含至少约0.1dpm/gC的碳-14。所属领域中已知碳-14(其半衰期为约5700年)在生物衍生的材料中发现但未在化石燃料中发现。碳-14含量可通过经液体闪烁计数测量其衰变过程(每分钟衰变数每克碳或dpm/gC)测定。

[0086] 基础燃料可至少部分合成:例如通过费舍尔-托普希(Fischer-Tropsch)合成衍生。

[0087] 方便地,基础燃料可以任何已知方式衍生,例如来自直馏产品、以合成方式生成的芳族烃混合物、热或催化裂解烃、加氢裂化石油级分、催化重组烃或这些的混合物。

[0088] 在一个实施例中,基础燃料为馏出物。

[0089] 通常,基础燃料可为烃基础燃料,即包含烃或由其组成。然而,基础燃料还可包含含氧化合物或由其组成,所述含氧化合物例如如所属领域中已知的醇或酯。

[0090] 基础燃料自身可包含两种或更多种不同组分的混合物和/或加添加剂,例如如下所述。

[0091] 在燃料中的共聚物在中间馏出物或较重基础燃料的情形下提供具体优点。在一个实施例中,基础燃料包含中间馏出物,例如柴油和/或煤油基础燃料。

[0092] 优选地,基础燃料可为柴油基础燃料。柴油基础燃料可为任何燃料组分,或其混合物,其合适和/或适用于在柴油燃料组合物中使用,并且因此用于在压缩点火(柴油)发动机内燃烧。通常将为中间馏出物基础燃料。

[0093] 柴油基础燃料将通常根据等级和用途在150°C或180°C到370°C或410°C(ASTM D86或EN ISO 3405)的范围内沸腾。

[0094] 柴油基础燃料可以任何合适方式衍生。其可至少部分石油衍生。其可至少部分通过从原油蒸馏所希望的范围的级分获得。其可至少部分合成:例如其可至少部分为费舍尔-托普希缩合的产物。其可至少部分衍生自生物来源。

[0095] 石油衍生的柴油基础燃料将通常包括通过分裂重烃获得的一种或多种裂解产物。石油衍生的气油可例如通过精炼和任选地(氢化)处理粗石油来源获得。柴油基础燃料可包含从这类精炼厂处理获得的单个气油流或经由不同处理路线在精炼厂处理中获得的若干气油级分的共混物。这类气油级分的实例为如在热裂解处理中获得的直馏气油、真空气油、气油,如在流体催化裂解单元中获得的轻和重循环油和如从氢化裂解器单元获得的气油。任选地,石油衍生的气油可包含一些石油衍生的煤油级分。

[0096] 优选地这类级分含有具有在5-40,更优选地,5-31,又更优选地,6-25,最优选地,9-25的范围内的碳数目的组分,并且这类级分优选地具有在15°C下650-1000kg/m³的密度,在20°C下1-80mm²/s的动态粘度,和150-410°C的沸点范围。

[0097] 这类气油可在氢化脱硫(HDS)单元中处理以便将其硫含量降低到适合于包括在柴油燃料组合物中的水平。

[0098] 柴油基础燃料可包含费舍尔-托普希衍生的柴油燃料组分,通常费舍尔-托普希衍生的气油,或由其组成。

[0099] 在本发明的上下文中,术语“费舍尔-托普希衍生的”意指材料为费舍尔-托普希缩合工艺的合成产物,或由其衍生。可因此解释术语“非费舍尔-托普希衍生的”。费舍尔-托普希衍生的燃料或燃料组分将因此为其中除加成的氢以外的相当大部分直接或间接衍生自

费舍尔-托普希缩合工艺的烃流。

[0100] 费舍尔-托普希燃料可例如衍生自天然气、天然气液、石油或页岩油、石油或页岩油处理残渣、煤或生物质。

[0101] 费舍尔托普希反应将一氧化碳和氢气转化成长链,通常链烷烃、烃:

[0102] $n(\text{CO}+2\text{H}_2) = (-\text{CH}_2-)_n + n\text{H}_2\text{O} + \text{热量}$,

[0103] 在存在适当催化剂的情况下并且通常在高温(例如125-300°C,优选地175-250°C)和/或压力(例如0.5-10MPa,优选地1.2-5MPa)下。如果需要,那么可采用除2:1之外的氢气:一氧化碳比率。

[0104] 一氧化碳和氢气可自身衍生自有机、无机、天然或合成来源,通常衍生自天然气或衍生自有机衍生的甲烷。

[0105] 用于本发明中的费舍尔-托普希衍生的柴油基础燃料可直接从精炼或费舍尔-托普希反应,或间接(例如通过精炼或合成产物的分馏或加氢处理以得到分馏或加氢处理的产物)获得。加氢处理可涉及加氢裂解以调节沸腾范围(参见例如GB B2077289和EP-A-0147873),和/或通过提高支链链烷烃的比例可改进低温流动特性的加氢异构化。

[0106] 用于链烷烃的费舍尔-托普希合成的典型的催化剂包含作为催化活性组分的来自元素周期表的VIII族的金属,具体地说钨、铁、钴或镍。合适的这类催化剂例如在EP-A-0583836中描述。

[0107] 费舍尔-托普希类工艺的实例为Shell™“气体到液体”或“GtL”技术(以前被称为壳牌中间馏出物合成(Shell Middle Distillate Synthesis)(SMDS))并且在van der Burgt等人在1985年11月华盛顿哥伦比亚特区第5届合成燃料全球研讨会(the 5th Synfuels Worldwide Symposium, Washington DC)发表的论文“壳牌中间馏出物合成工艺(The Shell Middle Distillate Synthesis Process)”,和在1989年11月来自英国伦敦的壳牌国际石油有限公司(Shell International Petroleum Company Ltd, London, UK)的相同标题的公布中描述。此工艺产生通过天然气转化成可随后加氢转化和分馏的重长链烃(链烷烃)蜡的中间馏出物范围产物。

[0108] 为了用于本发明,费舍尔-托普希衍生的燃料组分优选地为衍生自气体到液体合成的任何合适的组分(在下文中GtL组分),或衍生自类似费舍尔-托普希合成,例如将气体、生物质或煤转化成液体的组分(在下文中XtL组分)。费舍尔-托普希衍生的组分优选地为GtL组分。其可为BtL(生物质到液体)组分。一般来说,合适的XtL组分可为中间馏出物燃料组分,例如选自如所属领域中已知的煤油、柴油和气油级分;这类组分可一般被分类为合成工艺燃料或合成工艺油。优选地,适用作柴油燃料组分的XtL组分为气油。

[0109] 柴油基础燃料可包含生物衍生的燃料组分(生物燃料组分)或由其组成。这类燃料组分可具有在正常柴油沸点范围内的沸点,并且将已经(无论直接或间接)衍生自生物来源。

[0110] 已知在柴油燃料组合物中包括脂肪酸烷基酯(FAAE),具体地说脂肪酸甲酯(FAME)。包括在柴油燃料中的FAAE的实例为菜籽油甲酯(RME)。FAAE通常可衍生自生物来源并且可出于多种原因添加,包括降低燃料生产和消耗过程的环境冲击或以改进润滑性。FAAE将通常方便地在组合物引入到内燃发动机或将用组合物运行的其它系统中之前添加到燃料组合物作为共混物(即物理混合物)。其它燃料组分和/或燃料添加剂还可在添加

FAAE之前或在其之后任一者和在组合物在燃烧系统中使用之前或在其使用期间任一者并入到组合物中。添加的FAAE的量将取决于所讨论的任何其它基础燃料和FAAE的性质并且取决于目标浊点。

[0111] FAAE(其中在本上下文中最常使用的为甲酯)已经被称为可再生柴油燃料(所谓的“生物柴油”燃料)。它们含有长链羧酸分子(通常10个到22个碳原子长),每个具有附接到一端的醇分子。有机衍生的油如蔬菜油(包括回收的蔬菜油)和动物脂肪(包括鱼油)可用醇(通常C_i到C₅醇)经历酯基转移过程以形成相对应的脂肪酯,通常单烷基化。此过程(其适当地为酸催化或碱催化任一者,如借助碱KOH)通过将油的脂肪酸组分与其丙三醇主链分离将包含在油中的甘油三酯转化成脂肪酸酯和游离丙三醇。FAAE还可由使用的食用油制备,并且可通过由脂肪酸的标准酯化制备。

[0112] 在本发明中,FAAE可为任何烷基化脂肪酸或脂肪酸的混合物。其(一种或多种)脂肪酸组分优选地衍生自生物来源,更优选地,蔬菜来源。其可为饱和或不饱和的;如果后者,那么其可具有一个或多个优选地高达6个双键。其可为直链或支链、环状或多环。适合地其将具有6-30,优选地10-30,更适合地10-22或12-24或16-18个包括(一个或多个)酸基团-CO₂H的碳原子。

[0113] FAAE将通常根据其来源包含不同链长度的不同脂肪酸酯的混合物。

[0114] FAAE优选地衍生自天然脂肪油,例如松油。FAAE优选地为C₁-C₅烷基酯,更优选地甲酯、乙酯、丙酯(适合地异丙酯)或丁酯,又更优选地甲酯或乙酯并且具体地说甲酯。其可适合地为松油的甲酯。一般来说,它可为天然或合成的、精炼或未精炼(“粗产物”)任一者。

[0115] FAAE可含有作为制造工艺结果的杂质或副产物。

[0116] FAAE适合地遵守施加于燃料组合物的其余部分,和/或施加于添加到它的另一种基础燃料的规范,记住组合物将放置的既定用途(例如其中地理区域和在一年中的什么时间)。具体来说,FAAE优选地闪点(IP 34)大于101°C;在40°C下的动态粘度(IP 71)为1.9-6.0mm²/s,优选地3.5-5.0mm²/s;密度在15°C下(IP 365,EN ISO 12185或EN ISO 3675)为845-910kg/m³,优选地860-900kg/m³;含水量(IP 386)小于500ppm;T₉₅(95%的燃料已汽化的温度,根据IP 123测量)小于360°C;酸值(IP 139)小于0.8mg KOH/g,优选地小于0.5mg KOH/g;并且碘值(IP 84)每100g的燃料小于125,优选地小于120或小于115克的碘(I₂)。此外优选地含有(例如通过气相色谱法(GC))小于0.2%w/w的游离甲醇,小于0.02%w/w的游离丙三醇和大于96.5%w/w酯。一般来说,对于FAAE可优选符合用于适用作柴油燃料的脂肪酸甲酯的欧洲规范EN 14214。

[0117] 两种或更多种FAAE可存在于本发明的基础燃料中。

[0118] 优选地,在基础燃料或总燃料组合物中的脂肪酸烷基酯浓度符合以下参数中的一个或多个:(i)至少1%v;(ii)至少2%v;(iii)至少3%v;(iv)至少4%v;(v)至少5%v;(vi)高达6%v;(vii)高达8%v;(viii)高达10%v,(xi)高达12%v,(x)高达35%v,其中具有特征(i)和(x)、(ii)和(ix)、(iii)和(viii)、(iv)和(vii),和(v)和(vi)的范围分别逐渐地为更优选的。具有特征(v)和(viii)的范围此外为优选的。

[0119] 柴油基础燃料可适合地符合可适用的(一个或多个)当前标准柴油燃料规范,如下文对于柴油燃料组合物陈述。

[0120] 本发明的燃料组合物具体地说可为柴油燃料组合物。其可用于和/或可合适和/或

适于和/或旨在用于在任何类型的压缩点火(柴油)发动机中使用。其具体地说可为汽车燃料组合物。

[0121] 柴油燃料组合物可包含标准柴油燃料组分。其可包括主要比例的例如上述类型的柴油基础燃料。“主要比例”意指以整体组合物计通常85%w/w或更多,更适合地90或95%w/w或更多,最优选地98或99或99.5%w/w或更多。

[0122] 在根据本发明的柴油燃料组合物中,基础燃料可自身包含两种或更多种上文所述类型的柴油燃料组分的混合物。

[0123] 燃料组合物可适合地符合(一个或多个)可适用的当前标准柴油燃料规范,例如EN 590(用于欧洲)或ASTM D975(用于美国)。借助于实例,整体组合物的密度可为在15°C下820-845kg/m³(ASTM D4052或EN ISO 3675);T95沸点(ASTM D86或EN ISO 3405)可为360°C或更低;测量的十六烷值(ASTM D613)为40或更多,理想地51或更多;在40°C下的动态粘度(VK40)(ASTM D445或EN ISO 3104)为2-4.5厘沱(mm²/s);闪点(ASTM D93或EN ISO 2719)为55°C或更高;硫含量(ASTM D2622或EN ISO 20846)为50mg/kg或更少;浊点(ASTM D2500/IP 219/ISO 3015)小于-10°C;和/或多环芳烃(PAH)含量(EN 12916)小于11%w/w。其可具有润滑性,使用高频率往复式设备测量,例如根据ISO 12156,并且表示为460μm或更少的“HFRR磨痕”。

[0124] 然而相关规范可国家与国家并且年年不同,并且可取决于组合物的既定用途。此外,组合物可含有具有在这些范围外的特性的个别燃料组分,因为整体共混物的特性可与其个别组分的那些通常显著不同。

[0125] 根据本发明制备的柴油燃料组合物适合地不含大于5000ppm(按重量计百万分之一)的硫,通常2000-5000ppm,或1000-2000ppm,或替代地高达1000ppm。组合物可例如为低或超低硫燃料,或无硫燃料,例如含有最多500ppm,优选不大于350ppm,最优选地不大于100或50或甚至10ppm的硫。

[0126] 根据本发明的燃料组合物,或用于这类组合物的基础燃料可加添加剂(含添加剂)或不加添加剂(无添加剂)。如果加添加剂,例如在精炼厂,那么其将含有轻微量的一种或多种添加剂,例如选自十六烷增强添加剂、抗静电剂、管道减阻剂、流动改进剂(例如乙烯/醋酸乙烯酯共聚物或丙烯酸酯/马来酸酐共聚物)、润滑性添加剂、抗氧化剂和蜡抗沉降剂。因此,除了共聚物之外,组合物可含有轻微比例(优选地1%w/w或更少,更优选地,0.5%w/w(5000ppm)或更少,并且最优选0.2%w/w(2000ppm)或更少)的一种或多种燃料添加剂。

[0127] 组合物可例如含有清洁剂。含清洁剂的柴油燃料添加剂为已知并且可商购的。这类添加剂可以旨在降低、去除或减慢发动机沉积物的积累的含量添加到柴油燃料。对于本发明目的适合用于燃料添加剂的清洁剂的实例包括聚烯烃取代的丁二酰亚胺或多元胺的丁二酰胺,例如聚异丁烯丁二酰亚胺或聚异丁烯胺丁二酰胺、脂族胺、曼尼希碱或胺和聚烯烃(例如聚异丁烯)马来酸酐。丁二酰亚胺分散剂添加剂例如在GB-A-960493、EP-A-0147240、EP-A-0482253、EP-A-0613938、EP-A-0557516和WO-A-98/42808中描述。特别优选的为聚烯烃取代的丁二酰亚胺,如聚异丁烯丁二酰亚胺。

[0128] 在根据本发明制备的燃料组合物中可使用的燃料添加剂混合物可含有除了清洁剂之外的其它组分。实例为润滑性增强剂;去雾剂,例如烷氧基化苯酚甲醛聚合物;抗起泡剂(例如聚醚改性的聚硅氧烷);点火改进剂(十六烷改进剂)(例如2-乙基己基硝酸酯

(EHN)、环己基硝酸酯、二叔丁基过氧化物和在US-A-4208190中在第2列第27行到第3列第21行中公开的那些);防锈剂(例如四丙烯基丁二酸的丙-1,2-二醇半酯,或丁二酸衍生物的多元醇酯,丁二酸衍生物在其 α -碳原子中的至少一个上具有含有20-500个碳原子的未经取代或经取代的脂族烃基团,例如聚异丁烯取代的丁二酸的季戊四醇二酯);腐蚀抑制剂;芳香剂;抗磨损添加剂;抗氧化剂(例如酚类如2,6-二叔丁基苯酚,或苯二胺如N,N'-二仲丁基-对苯二胺);金属去活化剂;燃烧改进剂;防静电添加剂;低温流动改进剂;和蜡抗沉降剂。

[0129] 这类燃料添加剂混合物可含有润滑性增强剂,尤其当燃料组合物具有低(例如500ppm或更少)硫含量时。在加添加剂燃料组合物中,润滑性增强剂方便地以小于1000ppm,优选地在50-1000ppm之间,更优选地,在70-1000ppm之间的浓度存在。合适的可商购的润滑性增强剂包括酯类和酸类添加剂。

[0130] 对于燃料组合物还可优选含有消泡剂,更优选地,与防锈剂和/或腐蚀抑制剂和/或润滑性增强添加剂组合。

[0131] 除非另行说明,否则在加添加剂燃料组合物中的每种这类添加剂组分(活性物质)的浓度优选地高达10000ppm,更优选地,在0.1-1000ppm的范围内,有利地0.1-300ppm,如0.1-150ppm。

[0132] 在燃料组合物中任何去雾剂的(活性物质)浓度将优选地在0.1-20ppm,更优选地,1-15ppm,再更优选地1-10ppm,有利地1-5ppm的范围内。存在的任何点火改进剂的(活性物质)浓度将优选地为2600ppm或更少,更优选地,2000ppm或更少,方便地300-1500ppm。在燃料组合物中任何清洁剂的(活性物质)浓度将优选地在5-1500ppm,更优选地,10-750ppm,最优选地20-500ppm的范围内。

[0133] 如果需要,一种或多种添加剂组分,如上文所列的那些可在添加剂浓缩液中共混合(优选地与(一种或多种)合适的稀释剂一起),并且添加剂浓缩液可随后分散到基础燃料或燃料组合物中。根据本发明,共聚物可并入到此类添加剂配制物中。添加剂配制物或添加剂包适合地为溶解在溶剂中的添加剂组分,因为共聚物的受控制的预溶解允许与燃料更容易混合/溶解在燃料中。

[0134] 在柴油燃料组合物中,燃料添加剂混合物将例如含有清洁剂,任选地与如上所述的其它组分一起,和柴油燃料相容的稀释剂,其可为矿物油,溶剂,如通过壳牌公司(Shell companies)以商标“SHELLSOL”出售的那些,极性溶剂,如酯,并且具体来说,醇,例如己醇、2-乙基己醇、癸醇、异十三醇和醇混合物,如通过壳牌公司以商标“LINEVOL”出售的那些,尤其为C7-9主要醇的混合物的LINEVOL 79醇,或可商购的C12-14醇混合物。

[0135] 在燃料组合物中添加剂的总含量可适合地在0-10000ppm之间,并且优选地低于5000ppm。

[0136] 在本说明书中,组分的量(浓度、%v/v、ppm、%w/w)为活性物质,即排除挥发性溶剂/稀释剂材料的量。

[0137] 本发明可用于产生类似于提高燃料组合物的十六烷数量的性能益处。本发明可另外地或可替代地用于调节等效于或与十六烷值相关联的燃料组合物的任何特性,例如以改进组合物的燃烧性能(例如缩短点火延迟,以有助于冷启动和/或减少不完全燃烧和/或用燃料组合物运行的燃料消耗系统的相关联的排放)和/或以改进燃烧噪声和/或以改进功率。

[0138] 原则上,基础燃料还可包含除柴油基础燃料之外的一种类型的液体基础燃料或由其组成。

[0139] 适合地,基础燃料可包含重馏出物燃料油或由其组成。在一个实施例中,基础燃料包含工业气油或民用取暖油。

[0140] 适合地,基础燃料可包含煤油基础燃料、汽油基础燃料或其混合物或由其组成。

[0141] 煤油基础燃料根据等级和用途将通常具有在130-300℃的普通煤油范围内的沸点。在15℃下(例如ASTM D4502或IP 365),其密度将通常为775-840kg/m³,优选地780-830kg/m³。其初始沸点将通常在130-160℃的范围内,并且最终沸点在220-300℃的范围内。在-20℃下(ASTM D445)其动态粘度可适合地为1.2-8.0mm²/s。

[0142] 汽油基础燃料可为任何燃料组分,或其混合物,其合适和/或适用于在汽油燃料组合物中使用并且因此用于在火花点火(石油)发动机内燃烧。

[0143] 通常,汽油基础燃料为液体烃馏出物燃料组分,或这类组分的混合物,含有沸点在0-250℃(ASTM D86或EN ISO 3405)或20℃或25-200℃或230℃范围内的烃。对于这类基础燃料的理想沸点范围和蒸馏曲线将通常根据其既定用途的条件,例如气候、季节和任何可适用的本地法规标准或消费者偏好而变化。

[0144] 汽油基础燃料可衍生自例如石油、煤焦油、天然气或木材,具体地说石油。其可为合成的:例如其可为费舍尔-托普希合成的产物。

[0145] 汽油基础燃料的研究法辛烷值(RON)(ASTM D2699或EN 25164)将通常为80或更多,或85或90或93或94或95或98或更多,例如80-110或85-115或90-105或93-102或94-100。其马达法辛烷值(MON)(ASTM D2700或EN 25163)将通常为70或更多,或75或80或84或85或更多,例如70-110或75-105或84-95。

[0146] 汽油基础燃料适合地具有低或超低硫含量,例如最多1000ppm(按重量计百万分之一)的硫,或不大于500ppm,或不大于100ppm,或不大于50或甚至10ppm。其此外适合地具有低总铅含量,如最多0.005g/l;在一个实施例中,其没有铅(“无铅”),即在其中不具有铅化合物。

[0147] 汽油基础燃料在15℃下(ASTM D4052或EN ISO 3675)的密度可通常为0.720-0.775kg/m³。用于夏季级汽油燃料,基础燃料在37.8℃下的蒸汽压(DVPE)可通常为45-70kPa或45-60kPa(EN 13016-1或ASTM D4953-06)。用于冬季级燃料,其DVPE可通常为50-100kPa,例如50-80kPa或60-90kPa或65-95kPa或70-100kPa。

[0148] 汽油基础燃料可包含衍生自生物来源的一种或多种生物燃料组分或由其组成。举例来说,其可包含一种或多种含氧化合物,如附加燃料组分,具体地说沸点低于210℃的醇或醚。合适的醇的实例包括C₁-C₄或C₁-C₃脂族醇,具体地说乙醇。合适的醚包括C₅或C₅₊醚。基础燃料可包括在所属领域中是众所周知的类型的一种或多种汽油燃料添加剂。其可为重新配制的汽油基础燃料,例如已重新配制的一种以便适应添加含氧化合物,如乙醇。

[0149] 在一个实施例中,本发明的燃料组合物为汽油燃料组合物。

[0150] 汽油燃料组合物可合适和/或适用于在火花点火(石油)内燃发动机中使用。其具体地说可为汽车燃料组合物。

[0151] 其例如可包括主要比例的如上述的汽油基础燃料。在此上下文中“主要比例”意指以整体燃料组合物计通常85%w/w或更多,更适合地90或95%w/w或更多,最优选地98或99

或99.5%w/w或更多。

[0152] 汽油燃料组合物可适合地符合(一个或多个)可适用的当前标准汽油燃料规范,例如在欧盟中的EN 228。借助于实例,整体配制物的密度在15℃下(ASTM D4052或EN ISO 3675)可为0.720-0.775kg/m³;最终沸点(ASTM D86或EN ISO 3405)为210℃或更低;RON(ASTM D2699)为95.0或更多;MON(ASTM D2700)为85.0或更多;烯烃含量为0-20%v/v(ASTM D1319);和/或氧含量为0-5%w/w(EN 1601)。

[0153] 然而相关规范可国家与国家并且年年不同,并且可取决于组合物的既定用途。此外,组合物可含有具有在这些范围外的特性的个别燃料组分,因为整体共混物的特性可与其个别组分的那些通常显著不同。

[0154] 燃料组合物可通过其组分以任何合适的顺序简单共混制备。根据第二方面,本发明提供共混燃料组合物的方法,所述方法包括将共聚物与基础燃料共混。方法可包含搅拌组合物以将共聚物分散或溶解在基础油中。

[0155] 在实施例中,本发明可用于生成至少1,000升的含(共)聚合物的燃料组合物,或至少5,000或10,000或20,000或50,000升。

[0156] 根据本发明的第三方面,出于以下中的一个或多个的目的提供(共)聚合物在燃料组合物中的用途:

[0157] (i) 辅助燃料组合物的雾化;

[0158] (ii) 降低组合物的点火延迟;和

[0159] (iii) 改进用组合物运行的燃烧点火发动机的动力输出。

[0160] 在本发明的上下文中,在燃料组合物中的(共)聚合物的“用途”意指将(共)聚合物并入组合物中,通常作为与一种或多种其它燃料组分的共混物(即物理混合物),例如基础燃料和任选地一种或多种燃料添加剂,优选地柴油基础燃料和任选地一种或多种柴油燃料添加剂。(共)聚合物将方便地在组合物引入到用组合物运行的发动机或其它系统中之前并入。相反或此外,(共)聚合物的用途可涉及用含有(共)聚合物的燃料组合物运行燃料消耗系统,通常内燃发动机,通常通过将组合物引入到发动机的燃烧室中。其可涉及用含有(共)聚合物的燃料组合物运行通过燃料消耗系统驱动的工具。在此类情况下,燃料组合物适合地为柴油燃料组合物,并且发动机适合地为压缩点火(柴油)发动机。以上文所述的方式的(共)聚合物的“用途”还可包括将(共)聚合物与用于其在燃料组合物,具体地说柴油燃料组合物中的用途的指令一起供应。(共)聚合物可自身作为适合于和/或旨在用于作为燃料添加剂的用途的组合物的一部分供应。

[0161] 本发明的第四方面出于以下中的一个或多个的目的提供根据本发明的第一方面的燃料组合物的用途:

[0162] (i) 辅助燃料雾化;

[0163] (ii) 降低点火延迟;和

[0164] (iii) 改进用组合物运行的燃烧点火发动机的动力输出。

[0165] 燃烧发动机优选地为内燃发动机,并且更优选地燃料组合物为柴油燃料组合物并且燃烧发动机为压缩点火(柴油)发动机。

[0166] 辅助、降低和改进的目的可具体地说关于基本上脱离所述(共)聚合物的燃料组合物实现。

[0167] 根据本发明制备或使用的燃料组合物可以受益于改进,例如降低点火延迟和/或改进功率的指示出售。这类组合物的出售可包含选自以下的活动:(a) 提供在包含相关指示的容器中的组合物;(b) 供应具有包含所述指示的产物文献的组合物;(c) 提供在公开或指示牌(例如在销售点)中描述组合物的指示;和(d) 提供在例如经无线电、电视或因特网发布的商品中的指示。在此类指示中,可任选地至少部分带来改进,以存在(共)聚合物。组合物的用途可涉及在其制备期间或在其制备之后评定衍生自组合物的相关特性(例如点火延迟和/或动力输出)。其可涉及在并入(共)聚合物之前和之后评定相关特性,例如以便确认(共)聚合物有助于组合物的相关改进。

[0168] 在本说明书的整个描述和权利要求中,单词“包含(comprise)”和“含有(contain)”及所述单词的变型,例如“包含(comprising和comprises)”意指“包括(但不限于)”,并且不排除其它部分、添加剂、组分、整数或步骤。另外,除非上下文以其他方式规定,否则单数涵盖复数个:具体来说,除非上下文另有规定,否则在使用不定冠词的情况下,本说明书应被理解为预期多数以及单数。

[0169] 本发明的每个方面的优选的特征可如结合另一方面中的任一个所描述的。从以下实例中本发明的其它特征将变得显而易见。一般来说,本发明延伸到公开于本说明书(包括任何所附权利要求书以及附图)中的任何一个新颖特征或特征的任何新颖组合。因此,结合本发明的具体方面、实施例或实例一起描述的特征、完整的事物、特性、化合物、化学部分或基团应被理解为可适用于本文所述的任何其它方面、实施例或实例,除非与其不相容。举例来说,为了避免怀疑,燃料组合物、基础燃料或(共)聚合物的任选的和优选的特征应用于其中提到燃料组合物、基础燃料或(共)聚合物的本发明的所有方面。

[0170] 此外除非另外说明,否则本文公开的任何特征可被达到相同或类似目的的替代的特征代替。

[0171] 其中对于特性,例如对于燃料组分的浓度引用上限和下限,随后还可暗示由上限的任一个与下限的任一个的组合定义的范围值。

[0172] 在本说明书中,提及燃料和燃料组分特性(除非另外说明)为在环境条件下,即在大气压下和在16°C到22°C或25°C,或18°C到22°C或25°C,例如约20°C的温度下测量的特性。

[0173] 现将参考以下非限制性实例进一步描述本发明。

[0174] 实例

[0175] 一系列例示性本发明(共)聚合物和比较聚合物使用甲基丙烯酸异冰片酯、苯乙烯和甲基丙烯酸异丁酯的不同组合制得。甲基丙烯酸异冰片酯从西格玛-奥德里奇公司(Sigma-Aldrich)或赢创(Evonik) (VISIOMER®terra IBOMA)获得。苯乙烯和甲基丙烯酸异丁酯从西格玛-奥德里奇公司获得。

[0176] 分子量:

[0177] 四种不同的方法用于测定聚合物分子量。

[0178] 方法A:

[0179] 分子量通过使用窄范围聚苯乙烯校准标准物的凝胶渗透色谱法(GPC)测定。样品和窄范围聚苯乙烯校准标准物通过在5mL的四氢呋喃(流动相)中溶解14-17mg制备。

[0180] 柱:(300mm×7.5mm ID),聚合物实验室(Polymer Labs)PL凝胶混合C;

[0181] 流动相(Mp);四氢呋喃;

- [0182] 流速:0.8mL/min;
- [0183] 注射:50 μ L;
- [0184] RI检测器和柱温度:40 $^{\circ}$ C。
- [0185] 方法B:
- [0186] 分子量通过使用窄范围聚苯乙烯校准标准物的凝胶渗透色谱法(GPC)测定。样品和窄范围聚苯乙烯校准标准物通过在10mL的四氢呋喃(流动相)中溶解12-15mg制备。
- [0187] 柱:(300mm \times 7.5mm ID),Phenomenex Phenogel,5 μ m线性(2)混合;
- [0188] 流动相(Mp):四氢呋喃;
- [0189] 流速:0.6mL/min;
- [0190] 注射:50 μ L;
- [0191] RI检测器和柱温度:40 $^{\circ}$ C。
- [0192] 方法C:
- [0193] 分子量通过GPC-MALS,40 $^{\circ}$ C测定。定量为通过仅使用保护柱分析的半分批模式。样品通过在10mL的四氢呋喃(流动相)中溶解约10mg制备。样品根据需要另外用四氢呋喃稀释。
- [0194] 柱:Phenogel Guard 10⁶A(50mm \times 7.8mm);
- [0195] 流动速率:0.5ml/min THF;
- [0196] 注射:50 μ l;
- [0197] 检测:Wyatt[®]Dawn Heleos 18角度MALS 633nm和Wyatt Optilab T-REX折射率检测器(Refractive Index Detector)定量Zimm或Debye 2阶的1阶,具有5-18个角度。
- [0198] 方法D:
- [0199] 分子量通过GPC-MALS测定。样品通过在8mL的四氢呋喃(流动相)中溶解约8mg制备。
- [0200] 柱:30cm \times 4mm 5 μ m Phenogel线性2-标称10M排阻;
- [0201] 柱烘箱:40 $^{\circ}$ C;
- [0202] 溶剂:在0.30ml/min下稳定的THF;
- [0203] 注射:50 μ l;
- [0204] 检测:Wyatt Dawn Heleos 18角度MALS 633nm;和Wyatt Optilab T-REX折射率检测器
- [0205] 合成实例S1.通过乳液聚合工艺制备共聚物
- [0206] 材料:

	羟基磷灰石(HAP)	1.2060 g
	十二烷基苯磺酸钠[于去离子水中 1%溶液；通过将 WITCONATE 90-Flake(来自阿克苏诺贝尔(AkzoNobel)溶解在去离子水中制得]	0.4883 g
[0207]	水	165.06 g
	甲基丙烯酸异冰片酯(IBOMA)	33.0210 g
	甲基丙烯酸异丁酯(IBMA)	6.0023 g
	苯乙烯	21.0154 g
	Vazo® 67[2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈)；来自 DuPont™]	0.2738 g

[0208] 聚合程序

[0209] 4-颈500mL圆底烧瓶配备有机械搅拌浆；配备有N₂-入口顶部回流冷凝器和温度计的Y管；和两个制动器。向烧瓶装入HAP。向165.06g去离子水装入0.4883g 1%十二烷基苯磺酸钠。将所得溶液装入到反应器，并且在氮气的正压下使用节温器控制的加热套将所得悬浮液加热到80℃。在125mL爱伦美氏烧瓶中，制备于甲基丙烯酸异冰片酯、苯乙烯和甲基丙烯酸异丁酯中的 Vazo® 67的溶液。将溶液一次性添加到反应器，并且将搅拌速率设定成690rpm维持3分钟并且随后降低到375rpm。聚合保持在80℃下维持总共6小时。在聚合过程期间，注意在烧瓶壁或温度计上积累非常少量的固体。在80℃下6h之后，在搅拌下反应在冰水浴中冷却并且随后使其静置过夜。看到大量聚合物珠从悬浮液落下，并且上清液基本上透明。

[0210] 测量聚合物悬浮液的pH并且发现在~21℃下为6.91。通过在剧烈搅拌下添加稀释硝酸pH降低到1.51并且保持在此pH下维持1小时。在保持结束时，pH已向下飘移到1.48。将反应混合物转移到其中均匀化约60s的共混器。通过真空过滤(过滤纸)隔离固体。产物在过滤器上用多次200mL部分的自来水洗涤直到滤液的pH为6.5到7。产物随后用200mL去离子水；200mL 1:1 (v:v) 甲醇/水；200mL甲醇；和2×200mL去离子水洗涤。固体产物在真空烘箱(~40℃)中干燥到恒重。固体产物的产量为58.14g。产物的非挥发性含量为98.6。

[0211] 通过GPC方法A测量Mw；结果：

[0212] Mn:94,677；Mw:351,230；PDI:3.71。

[0213] 碳-13NMR在CDCl₃中测量。通过NMR，共聚物由55.6wt%甲基丙烯酸异冰片酯、34.1wt%苯乙烯和10.3wt%甲基丙烯酸异丁酯构成。这与按重量计的单体进料几乎相同，所述单体进料为55%甲基丙烯酸异冰片酯、35%苯乙烯和10%甲基丙烯酸异丁酯。

[0214] 合成实例S2.通过乳液聚合工艺制备共聚物

[0215] 材料：

[0216]	初始装填:	
	去离子水	632.6 g
	Aerosol®OT-75 PG(磺基丁二酸二辛酸钠, 在丙二醇和水中 75%; 可购自氰特(Cytec))	10.91 g
	1% NaOH	根据需要
	共溶剂:	
	丙酮	139.6 g
	单体混合物:	
	甲基丙烯酸异冰片酯	165 g
	苯乙烯	105.2 g
甲基丙烯酸异丁酯	30.7 g	
[0217]	氧化剂溶液:	
	叔丁基过氧化氢, 70%	0.0395 g
	去离子水	3.7565 g
	还原剂溶液:	
	去离子水	7.5 g
	抗坏血酸钠	0.0730 g
硫酸铁(II)七水合物, 于去离子水中 0.25%	0.60 g	

[0218] 聚合程序

[0219] 2L, 4-颈圆底烧瓶配备有顶部机械搅拌棒、配备有冷凝器和氮气吹扫管线的Y管、温度计和制动器。向烧瓶装入去离子水和表面活性剂。检查pH并且发现pH在4到5的希望的范围内,因此没有进行pH调节。亚表面氮气吹扫随后通过制动器引发。

[0220] 在分开的容器中,合并甲基丙烯酸异冰片酯、苯乙烯和甲基丙烯酸异丁酯。

[0221] 氧化剂溶液随后通过将0.0395g叔丁基过氧化氢(70%)溶解在3.7565g去离子水中制备。

[0222] 在维持氮气吹扫时,单体混合物和丙酮共溶剂缓慢添加到反应器。在添加期间,搅拌速率逐渐提高到350rpm。

[0223] 在完成单体混合物和丙酮共溶剂添加之后若干分钟,搅拌速率减缓到225rpm。使用用恒温器控制的水浴,反应温度升到约38℃。

[0224] 当反应温度为约38℃时,将氧化剂溶液在单次中添加到反应混合物。在分开的容器中,还原剂溶液通过将0.0730g抗坏血酸钠和0.60g的0.25wt%的硫酸铁(II)七水合物的溶液溶解在7.5g去离子水中制备。

[0225] 在氧化剂溶液添加到反应混合物之后约5分钟,深蓝色还原剂溶液经由针筒在一次中添加到反应器同时维持氮气吹扫。

[0226] 在添加还原剂之后约5分钟,注意开始放热。在反应进行时,注意乳液的浅蓝色色调,并且它越来越变得更加半透明,并且注意粘度的略微提高。根据需要,通过添加冰或冷水将浴温维持在约40℃下。在约2小时之后放热开始消退之前反应温度达到约41℃的最大值。其后使用水浴将反应温度维持在38℃下。在总共6小时反应时间之后,冷却反应并且通过粗棉布倾倒在容器中。注意凝结物(在粗棉布上捕获)并且测量粗粒。

[0227] 产生的聚合物胶乳为945g。固体(重量分析测量):29.1%。通过GPC(方法A)的分子

量: $M_n=1,278,000$; $M_w=2,568,000$; $PDI=2.01$ 。

[0228] 固体聚合物通过将未经稀释乳液聚合物添加到大量过量的甲醇隔离。所得沉淀物通过真空过滤收集并且用甲醇充分洗涤。

[0229] 合成实例S3到S18

[0230] 附加共聚物按照用于制备合成实例S1的基本程序制备。这些聚合物的组成和特性和合成实例S1和S2的组成和特性在下表1中汇总。

[0231] 表1

实例	P#	IBXMA	苯乙烯	IBMA	Tg(°C)	Mw(kDa)	PDI
		(Wt%)					
S1		55.6	34.1	10.3		351 ^a	3.71
S2		55	35	10	124.7	2,568 ^a	2.01
S3		25.0	0.0	75.0	92.4	4,200	1.31
S4		50.0	0.0	50.0	117.8	4,950 ^c	n.d.
S5		55.0	0.0	45.0	123.4	2,900 ^c	n.d.
S6	P42	80.0	0.0	20.0	162.6	2,801 ^b	2.12
S7		45.0	15.0	40.0	112.8	4,300 ^d	1.34
S8		45.0	25.0	30.0	113.4	3,600 ^d	1.29
[0232] S9	P64	50.0	25.0	25.0	110.0	2,964 ^b	2.35
S10	P44	51.5	31.5	17.0	122.5	3,053 ^b	2.14
S11	P62	55.0	35.0	10.0	128.3	3,217 ^b 5,683 ^d	2.15 ^a 1.28 ^c
S12	P65	55.0	35.0	10.0	120.6	3,220 ^b	2.49
S13		58.8	33.1	8.1	131.3	n.d.	
S14	P39	63.0	23.0	14.0	133.8	2,731 ^b	2.05
S15		67.5	24.4	8.1	142.9	3,800 ^d	1.31
S16		69.0	15.5	15.5	138.0	2,919 ^b	2.17
S17	P63	76.25	8.13	15.60	123.7	2,554 ^b	2.37
S18	P40	81.5	11.5	7.0	159.7	2,511 ^b	2.22

[0233] IBXMA=甲基丙烯酸异冰片酯; IBMA=甲基丙烯酸异丁酯。

[0234] a. 通过方法A测量。b. 方法B测量。c. 通过方法C测量。d. 通过方法D测量。

[0235] n.d.=未测定

[0236] 溶解度比较实例CE1.

[0237] 具有280,000的报告的Mw的聚苯乙烯从西格玛-奥德里奇公司获得。

[0238] 溶解度比较实例CE2.

[0239] 具有300kD的Mw和0.60的固有粘度的聚(甲基丙烯酸异丁酯)从波利塞斯公司(Polysciences)获得。

[0240] 溶解度实例E3到E8.

[0241] 这些聚合物按照合成实例S2的程序制备。这些聚合物的组成和特性和溶解度比较实例1和2的组成和特性在下表2中汇总。

[0242] 表2

实例	IBXMA	苯乙烯	IBMA	Tg(°C)	Mw(kDa)	PDI
	(Wt%)					
CE1	0.000	100.0	0.000	100*	280	n.d.
CE2	0.000	0.000	100.0	53*	n.d.	
[0243] E3	100.0	0.000	0.000	02.0	2,196 ^b	2.24
E4	40.0	40.0	20.0	111.4	2,891 ^b	2.30
E5	45.0	37.0	18.0	114.8	2,738 ^b	2.22
E6	33.0	22.0	45.0	101.8	n.d.	
E7	25.0	10.0	65.0	n.d.	n.d.	
E8	15.0	0.0	85.0	n.d.	n.d.	

[0244] IBXMA=甲基丙烯酸异冰片酯; IBMA=甲基丙烯酸异丁酯。

[0245] b. 通过方法B测量。

[0246] 在柴油燃料中聚合物溶解度的评估。

[0247] 溶解度指数方法:

[0248] 在具有盖的20mL小瓶中,将0.2g的聚合物添加到9.8g柴油燃料。所得混合物松盖,在环境室温(约25°C)下剧烈搅拌1h。随后在搅拌维持1h下将混合物加热到约90°C。允许所得混合物或溶液冷却到环境室温并且静置24h。聚合物溶解度随后通过视觉检查测定;示出任何雾度、浑浊度或其它相分离的标志的聚合物判定为不可溶。混合物/溶液随后放置于设定在8°C下的冰箱中维持24h。聚合物溶解度随后通过视觉检查测定;示出任何雾度、浑浊度或其它相分离的标志的聚合物判定为不可溶。

[0249] 浊点测定方法:

[0250] 向配备有顶部机械搅拌棒、温度计、冷凝器和隔膜/制动器的4-颈250mL圆底烧瓶装入5.0g的聚合物到50.0g的B7柴油燃料。在搅拌下将所得混合物加热到70-80°C直到获得均质的溶液。在比较实例CE1(聚苯乙烯)的情况下,聚合物即使在140°C下搅拌3小时之后不溶解在B7柴油燃料中。在升温时将所得溶液的一部分转移到40mL小瓶。对于浊点高于约25°C的聚合物,允许溶液冷却到约25°C同时用温度计手动地搅拌。报告的浊点为在溶液明显地变得浑浊或混浊时的温度。对于浊点低于约25°C的聚合物,使用冰/水浴或干冰/丙酮浴将溶液冷却到低于溶液变得明显浑浊或混浊的点的温度。允许所得浑浊/混浊混合物逐渐升温到25°C,同时用温度计手动地搅拌。报告的浊点为在溶液变得透明时的温度。在检查时,一旦测定聚合物的浊点,透明溶液逐渐冷却(使用冷却浴,若需要)同时用温度计搅拌并且确认浊点。

[0251] 使用的B7柴油基础燃料为具有在下表3中给定的特性的B7 EN590规范柴油基础燃料。全部实例的溶解度评估的结果在下表4中汇总。

[0252] 表3

[0253]

参数	方法	单位	
十六烷值	DIN 51773	-	53.5
在15°C下的密度	DIN EN ISO 12185	kg m ⁻³	836.9
蒸馏	DIN EN ISO 3405		
IBP		°C	179.2
5%v/v		°C	203.2

10%v/v		°C	214.4
20%v/v		°C	232.0
30%v/v		°C	247.1
40%v/v		°C	261.9
50%v/v		°C	276.2
60%v/v		°C	290.3
70%v/v		°C	305.0
80%v/v		°C	319.7
90%v/v		°C	335.9
95%v/v		°C	349.1
FBP		°C	358.2
残渣和损失		%vol	1.9
闪点	DIN EN ISO 2719	°C	69.0
在40°C下的粘度	DIN EN ISO 3104	mm ² s ⁻¹	2.8687
硫-	DIN EN ISO 20884	mg/kg	<10
CFPP	DIN EN 116	°C	-29
浊点	DIN EN 23015	°C	-8
脂肪酸甲酯	DIN EN 14078	%vol	6.4

[0254] 表4. 聚合物溶解度评估结果.

实例	IBXMA	苯乙烯	IBMA	Tg(°C)	在 9.1%下在 B7 中的浊点(°C)
	(Wt %)				
CE1	0.000	100.0	0.000	100*	不可溶
CE2	0.000	0.000	100.0	53*	45
E3	100.0	0.000	0.000	202.0	-2
E4	40.0	40.0	20.0	111.4	37
E5	45.0	37.0	18.0	114.8	32
E6	33.0	22.0	45.0	101.8	32
E7	25.0	10.0	65.0		33
E8	15.0	0.0	85.0		34
S1	55.6	34.1	10.3		<25
S2	55	35	10	124.7	18
S3	25.0	0.0	75.0		23
S4	50.0	0.0	50.0	117.8	6
S5	55.0	0.0	45.0	123.4	-2
S6	80.0	0.0	20.0	162.6	-1
S7	45.0	15.0	40.0	112.8	16
S8	45.0	25.0	30.0	113.4	22
S9	50.0	25.0	25.0	110.0	22
S10	51.5	31.5	17.0	122.5	<25
S11	55.0	35.0	10.0	128.3	<25
S12	55.0	35.0	10.0	120.6	<25
S13	58.8	33.1	8.1	n.d.	17
S14	63.0	23.0	14.0	133.8	<25
S15	67.5	24.4	8.1	n.d.	3
S16	69.0	15.5	15.5	138.0	0
S17	76.25	8.13	15.60	123.7	<25
S18	81.5	11.5	7.0	159.7	0

[0255] 苯乙烯和甲基丙烯酸异丁酯的均聚物(分别CE1和CE2)不可溶于B7柴油燃料中,但是出人意料地大量的这些单体可与甲基丙烯酸异冰片酯共聚以得到高度可溶的共聚物。举例来说,基于在S16中每种共聚单体的重量分数,将期望使用线性混合模型在9.1wt%的此共聚物下的浊点为约27°C。相反,其为0°C,显著和有效不同于预测值。类似地,S2(含有超过40wt%的不可溶的共聚单体苯乙烯和甲基丙烯酸异丁酯)的预测浊点为约52°C,其高于足够的溶解度的范围,同时实际浊点为18°C,其在足够的溶解度的范围内。

[0257] 聚合物E3具有高Tg和-2°C的低浊点,但是为昂贵产物。出于成本原因,实例S6的产物此外为次优选的。实例E4到E8的产物全部为次优选的,因为不期望的浊点高于25°C。

[0258] 比较实例3到6。

[0259] 重做先前技术的实例。在CE3中,评估在WO 2015/091513中的实例1步骤1的聚合物。在CE4中,分析EP-A-0626442的实例12。所得聚合物分别具有79和95kD的Mw(使用方法D)。分子量太低而不能高效影响其中溶解所得聚合物的流体的流变学。

[0260] 在CE5中,重做EP1260278的实例7。然而,导致无聚合物。

[0261] 在CE7中,重做CN103992428的实例11。然而,所得聚合物在85°C下不可溶解于B7燃料中,表明聚合物具有>85°C的不期望的浊点。

[0262] 柴油燃料测试

[0263] 制备以下燃料共混物用于测试。首先,浓缩液在柴油基础燃料中制得,所述浓缩液含有至少2.5wt%的共聚物,其随后用另外的柴油基础燃料稀释以产生具有期望mg/kg浓度的燃料组合物。存在的共聚物的量以燃料组合物的总重量计以ppm表示。使用的基础燃料具有上表3中给定的规范。

燃料/燃料共混物#	燃料共混物组合物	
	共聚物#	共聚物的量(ppm)
B7	无	0
P39	S14	50
P40	S18	100
P42	S6	50
P44	S10	50
P62	S11	25
P63	S17	80
P64	S9	50
P65	S12	50

[0264] 待测试的燃料共混物在从Fueltech Solutions公司/挪威(Norway)获得的燃烧研究单元(CRU)中经历点火测试。CRU可模拟在现代的柴油发动机中的燃烧条件。其在《燃烧学会会议录(Proceedings of the Combustion Institute)》35(2015)2967-2974中描述。基于行业标准高压共轨喷射器,CRU以喷射系统为特征。燃料如在下表中陈述喷射到预调节的恒定体积燃烧室中。

条件	温度(°C)	腔室压力(巴)	燃料压力(巴)	主要喷射时间段(μ s)	喷射次数
1	590	30	900	900	5

[0265] CRU递送点火过程的压力-温度图表,根据其可测定点火延迟(ID)、燃烧时间段(BP)和最大压力提高(MPI)。点火延迟被定义为对于在燃烧室中的压力上升到高于其初始值0.2巴($ID^{0.2}$)花费的时间。燃烧时间段被定义为其中腔室压力等于其初始值加10%的MPI的时刻到当腔室等于其初始值加90%的MPI的时刻的时间。

[0266] 获得的结果在下表中陈述。对于测试的每种样品,数据还在用于放热的最大比率(最大ROHR)和放热的最大比率花费的时间(最大ROHR的T)的表中提供。最大ROHR为燃烧如何剧烈的测量。较高数目表示一旦燃料已点火,火焰移动通过燃料的速度更快。

燃料/ 燃料共 混物	ID ^{0.2} (毫秒)	从基础的 ID 改变%	BP (毫秒)	从基础的 BP 改变%	最大 ROHR (巴/毫秒)	最大 ROHR 的 T(毫秒)	从基础的 最大 ROHR 的 T 改变%
B7	1.690	0	0.655	0	15.344	2.236	0
P39	1.654	-2.17	0.689	5.20	15.024	2.197	-1.75
P40	1.660	-1.81	0.673	2.71	15.222	2.203	-1.47
P44	1.654	-2.14	0.689	5.12	15.035	2.199	-1.65
P62	1.654	-2.13	0.688	4.96	15.031	2.199	-1.65
B7	1.685	0	0.661	0	15.305	2.236	0
P63	1.652	-1.95	0.700	5.84	15.025	2.195	-1.82
P64	1.653	-1.95	0.705	6.68	15.129	2.202	-1.50
P65	1.674	-0.66	0.657	-0.70	15.145	2.221	-0.67
B7	1.677	0	0.678	0	15.209	2.222	0
P42	1.647	-1.76	0.736	8.60	15.088	2.191	-1.38

[0269] 这些数据示出,当用于柴油燃料时,共聚物提供性能益处。相比于基础燃料的百分比改变主要引用到99%或95%置信水平。

[0271] 这些数据示出并入共聚物的燃料组合物具有改进燃烧特性。

[0272] 本发明的燃料组合物显示比没有共聚物的基础燃料较早点火(较短点火延迟)。较短点火延迟为所属领域中已知的以改进冷启动能力和降低燃烧噪声。通过降低点火延迟,改进发动机冲程的热效率,提供更好的燃烧。较短点火延迟的这些益处为与从柴油燃料提高的十六烷值获得的相同类型的益处。

[0273] 较早点火此外提供更大功率,并且因此较短点火延迟为改进发动机的功率输出的附加益处的指示器。

[0274] 尽管点火延迟数据示出以毫秒级分数为单位的改变,但数据在95%置信水平下显著。在柴油发动机中,曲轴转动通过完整360度。在以2,000rpm下操作的交通工具处,将存在12,000度的曲柄旋转每秒(360×2000/60)。这对应于12度的曲柄旋转每毫秒。点火延迟缩短一毫秒(a fraction of a millisecond)可意指在发动机中燃烧阶段的大差异。

[0275] 此外已知高ROHR与高燃烧噪声相关,并且因此减少最大ROHR,和实现其的时间,还示出降低的燃烧噪声。

[0276] 尽管不希望受此理论束缚,但据信改进的性能益处是因为由于在燃料中使用聚合物造成改性的流变学导致燃料的改进的雾化和更彻底的燃烧。