

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl<sup>7</sup>

C10L 1/12

## [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 98106256.3

[45]授权公告日 2001年5月16日

[11]授权公告号 CN 1065905C

[22]申请日 1998.2.7 [24]颁证日 2001.1.13

[21]申请号 98106256.3

[30]优先权

[32]1997.2.7 [33]GB [31]9702480.6

[73]专利权人 英国乙基石油添加剂有限公司

地址 英国英格兰

[72]发明人 G·C·耶夫雷

[56]参考文献

CN1034952A 1989.8.23 C10M141/10

US3849084 1974.11.19 C10L1/26

US4104180 1978.8.1 C10M1/40

US4129508 1978.12.12 C10L1/32

审查员 黄志洪

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 罗才希

权利要求书2页 说明书9页 附图页数0页

[54]发明名称 减少排放物的燃料组合物及其用途

[57]摘要

本发明涉及含有基础燃料和燃料添加剂的燃料组合物,其中燃料添加剂含有钙和碱金属、非钙的碱土金属或其混合物的混合物。本发明还涉及降低燃烧所说的燃料组合物的发动机的排放物的方法。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

## 权利要求书

1. 一种燃料组合物, 其含有(a)选自柴油燃料、低硫柴油燃料、生物柴油燃料和柴油或低硫柴油与生物柴油的混合物的燃料和(b) 其量足以降低由所说的燃料的燃烧所形成的颗粒排放物的燃料添加剂, 其中, 燃料添加剂含有由(i) 磺酸、石炭酸、水杨酸、羧酸或其混合物的钙盐和(ii)至少一种选自碱金属、非钙的碱土金属和其混合物的金属的高碱性磺酸盐、石炭酸盐、水杨酸盐、羧酸盐或其混合物组成的盐的混合物, 以及其中由燃料添加剂提供的总的金属含量为小于 50 ppm, 且其中在添加剂中存在的钙与在添加剂中存在的非钙金属的比例是 100:1-0.1:1。
2. 根据权利要求 1 的燃料组合物, 其中由燃料添加剂提供的总的金属含量为小于 25 ppm。
3. 根据权利要求 1 的燃料组合物, 其中在添加剂中存在的钙与在添加剂中存在的非钙金属的比例是 50:1-0.3:1。
4. 根据权利要求 1 的燃料组合物, 其中在添加剂中存在的钙与在添加剂中存在的非钙金属的比例是 10:1-2:1。
5. 根据权利要求 1 的组合物, 其中燃料是硫含量 0.2 重量%或更少的低硫柴油燃料。
6. 根据权利要求 1 的组合物, 其中燃料是硫含量 0.05 重量%或更少的低硫柴油燃料。
7. 根据权利要求 1 的组合物, 其中燃料添加剂包含钙盐和镁盐的混合物。
8. 根据权利要求 1 的组合物, 其中燃料添加剂包含钙盐和钠盐或钾盐的混合物。
9. 根据权利要求 1 的组合物, 其中燃料添加剂包含钙盐、镁盐和钠盐或钾盐的混合物。
10. 根据权利要求 1 的组合物, 其中添加剂是以溶液、胶态分散体或胶束的形式提供。
11. 一种降低发动机中的废气颗粒物的形成的方法, 其包括在所说的发动机中供给和燃烧权利要求 1 中所定义的组合物。
12. 一种降低发动机中烟雾的形成的方法, 其包括在所说的发动机中供给和

燃烧权利要求 1 中所定义的组合物。

13. 一种燃料添加剂，其含有由(i)磺酸、石炭酸、水杨酸、羧酸或其混合物的钙盐和(ii)至少一种选自碱金属、非钙的碱土金属和其混合物的金属的高碱性磺酸盐、石炭酸盐、水杨酸盐、羧酸盐或其混合物组成的盐的混合物，其中由燃料添加剂提供的总的金属含量为小于 50ppm，且其中在添加剂中存在的钙与在添加剂中存在的非钙金属的比例是 100: 1—0.1: 1。

# 说明书

## 减少排放物的燃料组合物及其用途

5

本发明涉及产生减少排放物的燃料组合物和在燃烧所说的燃料组合物的压缩点火发动机中减少排放物的方法。根据本发明,已经发现,通过向燃料中加入少量的燃料添加剂,在燃料燃烧的过程中可以减少颗粒排放物质,所说的燃料添加剂含有钙盐与非钙盐的碱土金属盐和/或碱金属盐的混合物。

10 在压缩点火发动机中所用的燃料在发动机的废气中排放出是有害污染物的颗粒物质。当发动机超载或者当发动机是旧的或脏的时,这些颗粒物质不仅包括以可见的烟雾或积碳存在的那些物质,而且也包括看不见的和从部分载货的清静发动机中排出的那些物质。这些颗粒物质是从发动机排出的固体物质,其一般的大小小于 100 微米,而大多数是 10 微米或更小。从化学方面看,这些颗粒物质将是由以部分氧化的碳和烃物质的混合物形式的碳、主要以硫酸盐形式的硫和其它非挥发的组分例如发动机磨损的金属、润滑油和部分本身的添加剂组成。

在寻找用于中间馏分燃料油组合物的合适的消烟剂方面已经有很多的尝试。见例如 USP 3,410,670 和 3,413,102。现有的消烟剂包括钡的有机化合物,特别是碳酸钡、高碱性磺酸钡,在主要是减少发动机废气烟雾的量方面它们是有效的。但是,使用钡化合物作为消烟剂有很多严重的问题,因为人们都知道,人类吸入高剂量的钡化合物会中毒。

20 最近,过渡金属化合物,特别是锰和铁,已经被用于在燃料燃烧的过程中减少烟雾和其它颗粒排放物。这些过渡金属化合物可以单独使用或者与碱土金属或碱金属混合使用。

USP 4,207,078 公开了含有三羰基锰化合物和氧化的化合物的柴油燃料组合物。该参考文献在减少排放物方面没有提出使用少量的碱金属和/或碱土金属。

25 EP 0078249 公开了具有促进燃烧和对燃烧燃料具有抑制积碳活性的添加剂。这些添加剂选自过渡金属、碱土金属和其混合物。该参考文献没有提到

本发明的添加剂混合物。

USP 5,011,502 和 5,087,267 公开了由海水得到的燃料添加剂。这些添加剂含有金属盐的混合物。但是,这些组合物含有元素例如硼、硅、铁、铝、铬和钛,其不在要用于本发明的金属的范围内。

5 WO 95/04119, WO96/34074 和 WO 96/34075 公开了含有碱金属、碱土金属或稀土金属配合物的减少颗粒物排放的燃料添加剂。这些文献没有提到含有本发明中所列出的金属的混合物的添加剂。

现在,美国环保局(EPA)正提出一项关于把某些不合乎要求的燃料和燃料添加剂(F/FA s)减少到最少的规定,即要在非典型的元素的最大浓度或排放速度  
10 以下,在此之下,含有这样的元素的 F/FA s 的制造商对其产品可以不满足某些或全部的试验条件(Federal Register, V Vol.61, No.134, Thursday, July 11, 1996, 第 36535-36543 页)。在汽油和柴油燃料类,不合乎要求的 F/FA s 是含有一种或多种不是碳、氢、氧、氮和/或硫元素的产品。

EPA 正提出关于可以最小限度的使用下面的 9 种元素的规定: 铝、硼、  
15 钙、钠、锌、镁、磷、钾和铁。通过评价许多因素而选择了这 9 种元素。首先,任何已知的元素或认为吸入对健康有明显的影响的或是有关颗粒排放物的前体都排除作为最小限定的规定的选择物。例如,在卤素族中的元素被排除,因为产生有毒的化学物质。其它的例子包括汞、锡和铅,它们被排除在考虑的范围之外,因为它们对神经有影响,而钴、铂、硅和铈也排除在外,因为它们的某些化学  
20 形式对呼吸有潜在的影响。锰也被排除在外,因为其对健康的影响仍在研究当中。

对于这 9 种非典型的元素,好象会出现限制的暴露到环境中的浓度至少每立方米空气 0.1 毫克该元素(mg/mm<sup>3</sup>)而没有产生明显的其它情况。EPA 排除了  
25 在基础燃料中非典型的元素的每百万 25 份(ppm)一般的会产生在空气中低于 0.1mg/mm<sup>3</sup> 的浓度的情况。于是,基于在基础燃料中限制 25ppm, EPA 提出了一个最小量的规定,而不管在未加剂的燃料中可能存在的这些微量元素。特别是,如果一种非典型的添加剂不含有不是上述的 9 种元素的非典型的元素,并且如果加入到基础燃料中的这些元素的总量不超过 25ppm(重),当该添加剂以  
30 添加剂制造商推荐的最高处理速度混入到适当的基础燃料中,那么该添加剂(和 F/FA s)混合物就会满足最小量的规定的资格。

本发明的一个目的是提供一种含有燃料添加剂的燃料组合物,该燃料添加剂含有钙盐和非含钙的那些碱土金属盐和/或碱金属盐的混合物。本发明的燃料组合物含有(a)主要量的基础燃料和(b)少量的足以减少由所说的燃料的燃烧产生的颗粒排放物的形成的燃料添加剂,其中,该燃料添加剂含有有机盐和/或无机盐的混合物,该盐主要是由(i)钙盐和(ii)至少一种选自如下金属的盐: 碱金属、非钙的碱土金属和其混合物,优选的是以溶液、胶态分散体或胶束的形式。

本发明的另一个目的是提供燃料组合物,当在压缩点火发动机中使用并燃烧该燃料组合物时,该燃料组合物呈现出明显的减少烟雾和其它颗粒的排放。

本发明还有一个目的是提供一种添加剂浓缩物,该添加剂浓缩物含有溶剂或稀释剂和主要由(i)钙盐和(ii)至少一种选自如下金属的盐组成的有机盐和/或无机盐的混合物: 碱金属、非钙的碱土金属和其混合物。

另外,本发明的一个目的是提供一种添加剂组合物,该添加剂组合物减少在燃烧含有所说的添加剂组合物的燃料的压缩点火发动机所排放的颗粒物质,其中该添加剂仅含有被上述的最小量的规定包括的元素。

燃料燃烧产生烟雾和其它颗粒排放物。本发明的添加剂可以少量加入到燃料中,以生产燃料组合物,该燃料组合物呈现出减少在燃烧所说的燃料的压缩点火发动机中排放的颗粒物质和烟雾。

本发明的燃料添加剂含有钙盐和至少一种选自如下的金属的金属盐的混合物: 碱金属、非钙的碱土金属和其混合物。这些金属以金属盐的形式加入,其中术语盐的意思是包括金属的有机和无机化合物,加入到燃料中的金属是作为高碱性金属清净剂的一部分或多部分,这些金属清净剂可以认为是胶态分散体或胶束的形式而不是简单的盐。优选的金属的结合是钙+非钙的碱土金属;钙+碱金属;和钙+碱金属+非钙的碱土金属。

这些金属添加剂的例子是油溶的碱金属或碱土金属与一种或多种下述的酸性物质(或其混合物)的盐: (1)磺酸,(2)羧酸,(3)烷基酚,(4)硫化烷基酚和(5) 特征在于至少一个直接的碳-磷键的有机磷酸。这样的有机磷酸包括用磷化剂处理烯烃聚合物(例如聚异丁烯)制备的那些,所说的磷化剂例如三氯化磷、七硫化磷、五硫化磷、三氯化磷和硫,白磷和卤化硫或氯化磷硫。最通常用的上述酸的盐是钠、钾、锂、钙、镁、铯和钡的那些盐。

这些金属添加剂优选的是油溶的碱金属或碱土金属的高碱性盐。该高碱性

盐优选的意思是以浓缩的形式加金属,因此费用合理,而这些金属不需要以这种形式加入。所用的术语“高碱性的”是指其中金属是以大于有机酸基的化学计量存在的金属的金属盐。这包括低碱性清净剂(即 TBN 约为 6-40 的那些)以及高碱性(即 TBN 约为 250-500 的那些)物质。制备这些高碱性盐通常所用的方法包括加热矿物油的酸溶液和超过化学计量的金属中和剂例如金属氧化物、金属氢氧化物、金属碳酸盐、金属碳酸氢盐或金属硫化物,在促进剂存在下炭化该混合物,并且过滤产生的物质。可以用做促进剂的化合物的例子包括酚物质例如苯酚、萘酚、烷基酚、硫代酚、硫化烷基酚和甲醛与酚物质的缩合产物;醇例如甲醇、正丙醇、辛醇、2-乙氧基乙醇、卡比醇、乙二醇、硬脂醇和环己醇;胺例如苯胺、亚苯基二胺、噻吩嗪、苯基-β 萘胺和十二烷基胺。制备高碱性盐的特别有效的方法包括把酸与过量的碱性碱土金属中和剂和至少一种合适的促进剂混合,在提高的温度例如 60-200 °C 的温度下炭化该混合物。

高碱性磺酸盐的例子包括高碱性磺酸锂、磺酸钠、磺酸钾、磺酸钙和磺酸镁,其中每个磺酸基部分连接到芳核上,依次,该芳核含有一个或多个脂族取代基来提供烃溶解度。

这些金属羧酸盐可以由任何的有机羧酸衍生。这些金属羧酸盐优选的是单羧酸例如具有约 4-30 个碳原子的羧酸的那些盐。这些酸可以是脂族烃、环脂族烃或芳烃羧酸。单羧酸优选的是那些具有约 4-18 个碳原子的脂族酸,特别是那些具有约 6-18 个碳原子的烷基的酸。环脂族酸一般的含有 4-12 个碳原子。芳族酸一般的可含有一个或二个稠环并且含有 7-14 个碳原子,其中该羧基可以或不可以联到环上。该羧酸可以是具有约 4-18 个碳原子的饱和或不饱和脂肪酸。这样的可以用来制备金属羧酸盐的某些羧酸的例子包括:丁酸、戊酸、己酸、庚酸、环己羧酸、环十二酸、萘酸、苯乙酸、2-甲基己酸、2-乙基己酸、辛二酸、辛酸、壬酸、癸酸、十一烷酸、月桂酸、十三烷酸、肉豆蔻酸、十五烷酸、棕榈酸、亚麻酸、十七烷酸、硬脂酸、油酸、十九烷酸、二十烷酸、二十一烷酸、二十二烷酸和芥酸。

制备本发明的油溶的盐的最优选的羧酸是水杨酸。高碱性水杨酸盐的例子是水杨酸锂、水杨酸钠、水杨酸钾、水杨酸钙和水杨酸镁,其中芳烃部分通常被一个或多个脂族取代基取代,以提供烃溶解性。

合适的含高碱性金属的酚盐清净剂包括下面这样的物质,但不限于此,例如

高碱性苯酚锂、苯酚钠、苯酚钾、苯酚钙、苯酚镁、硫化苯酚锂、硫化苯酚钠、硫化苯酚钾、硫化苯酚钙和硫化苯酚镁, 其中每个芳基有一个或多个脂族基, 以提供烃溶解性。上述的高碱性金属清净剂常常称做“高碱性酚盐”或“高碱性硫化酚盐”。

5 另外合适的, 虽然较少优选, 是(a) 高碱性锂、钠、钾、钙和镁的具有 10-2000 个碳原子的水解的磷-硫化烯烃的盐或者具有 10-2000 个碳原子的水解的磷-硫化醇的盐和/或脂族取代的酚化合物的盐。其它的类似的油溶的有机酸的高碱性碱金属盐和高碱性碱土金属盐是合适的, 例如, 高碱性脂族磺酸盐, 通常称为“石油磺酸盐”。可以使用两种或多种不同的高碱性碱金属盐和/或碱土金属盐的混  
10 合物。同样, 也可以使用两种或多种不同的酸或两种或多种不同类型的酸的混合物的盐(例如一种或多种高碱性苯酚钙与一种或多种磺酸钙)。虽然铷、铯和锶是可行的, 但是它们很贵, 使得大量使用它们是不实际的。同样, 虽然钡盐是有效的, 但是钡作为重金属本身是有毒的, 这就可能使得钡盐目前很少优选使用。

虽然可以使用所要求的金属化合物或分散剂的任何混合物, 但是, 优选的含  
15 金属的清净剂是具有的总碱值(TBN)为每 ASTM D 2896-88 至少 200, 优选 250 以上的钙、钠、钾和镁的磺酸盐、硫化酚盐、羧酸盐和水杨酸盐。

适用于本发明的组合物中的燃料包括中间馏分燃料例如柴油和低硫柴油, 生物柴油或生物柴油和中间馏分燃料的混合物。中间馏分燃料通常的沸点  
20 范围为 100-500 °C, 更一般为 150-400 °C。在本文中, 术语“低硫柴油”意思是硫含量为 0.2%(重)或更低(按燃料的重量计), 优选为 0.05%(重量)或更低的柴油燃料。术语“生物柴油燃料”包括所有的从石油或植物源或其混合物衍生的燃料, 并且一般的含有植物油或它们的衍生物, 例如通过皂化和再酯化或酯基转移生产的酯。一般的用于本发明的生物柴油燃料是菜子甲酯。

含有燃料和本发明的燃料添加剂的燃料组合物明显的减少从燃烧所说的  
25 燃料的压缩点火发动机排放的烟雾和别的颗粒物。按照本发明, 在降低所说的排放物中, 少量的金属是有效的。该金属可以以任何足以降低排放物的量存在。优选的是, 在燃料组合物中的添加剂中的总金属是少于每百万份燃料 50 份(ppm), 最优选少于 25 ppm。这些金属一般的存在量按下面的比例(最多的钙量: 其它, 其中‘其它’指的是在添加剂中的总的非钙金属, 到最少的钙量: 其  
30 它)100:1-0.1:1, 优选 50:1-0.3:1, 最优选 10:1-2:1。这些比例是基于添加剂的金

属含量。

本发明的燃料组合物可以通过简单的按所需的比例混合基础燃料和添加剂来配制。基础燃料可以是上述的中间馏分燃料或生物柴油燃料。为了方便起见,可以用燃料稀释的浓缩物来提供添加剂。这样的浓缩物形成本发明的一部分,其一般的含有 99%-1%(重)的添加剂和 1-99% (重)的用于添加剂的溶剂或稀释剂,其中,溶剂或稀释剂是互溶的和/或能溶解在要用该浓缩物的燃料中。当然,溶剂或稀释剂本身可以是燃料。但是,其它溶剂或稀释剂的例子包括沸程在 130-220 °C 的溶剂油、煤油、醇(例如,2-乙基己醇、异丙醇和异癸醇)、芳族溶剂(例如甲苯和二甲苯)和十六烷值增进剂(例如二乙基硝酸己酯)。它们可以单独使用或混合使用。

本发明的组合物可以进一步含有用于燃料组合物的常规的附加组分,例如燃料稳定剂、清净剂/分散剂、流化剂油、抑泡剂、十六烷值增进剂、防冰剂、燃烧改进剂、冷流动促进剂、防腐剂、破乳剂、抗静电添加剂、抗微生物剂、润滑剂、防蜡沉降剂、抗氧化剂和金属钝化剂。

可以包括在本发明的燃料组合物中的各种组分以常规的量使用。于是,这些任选组分的量对本发明的实践来说不是关键的。在任何特殊的情况下所用的量要足以提供对燃料组合物所需要的功能性能,这些量本领域的技术人员是共知的。

下面的实施例进一步说明本发明。

## 20 实施例

排除表 2 所列出的金属盐,实施例 1 和 2 及比较例 2 和 3 的基本配方列于下面的表 1。其量是基于表 1 所列组分的重量以相对比例的相对量。除了未处理的基础燃料(表 2 中的比较例 1)之外,把试验的燃料进行处理,以便使它们都含有约 330mg /升基本配方的燃料。

25

30

表 1

基本配方	相对质量
溶剂 <sup>1</sup>	243.2
破乳剂 <sup>2</sup>	2.9
防腐剂 <sup>3</sup>	4
分散剂 <sup>4</sup>	68.3
抑泡剂 <sup>5</sup>	13.4
润滑剂 <sup>6</sup>	25

1: 2-乙基己醇。

2: DISSOLVAN<sup>®</sup> 4490-1 破乳剂, 可以从 Hoechst 买到。

3: HiTEC<sup>®</sup> 536 防腐剂, 可以从 Ethyl Corporation 买到。

5 4: 基于 950 数均分子量的聚异丁烯、琥珀酸酐和四亚乙基戊胺的无灰聚异丁烯琥珀酰

亚胺。

5: TEGOPREN<sup>®</sup> 5851 硅氧烷乙二醇抑泡剂, 可以从 Goldschmidt AG 买到。

10 6: HiTEC<sup>®</sup> 2658 润滑剂, 可以从 Ethyl Corporation 买到。

为了评价各种添加剂和它们对燃料组合物的影响, 使用低硫(<0.05%重的硫)燃料, 在柴油汽车的无加速试验中测定烟值。无加速试验是为了测定静态汽车柴油发动机的碳黑排放物。在表 2 中给出了烟雾吸收值(K 值)。较低的数字反映降低的颗粒排放物。

15

20

表 2

	添加剂	燃料的金属含量 ( mg/Kg)	烟雾吸收值 (K 值)
比较例 1	无	0	2.09
比较例 2	Ca <sup>7</sup>	19	2.19
比较例 3	Na <sup>8</sup>	0.4	2.23
	Mg <sup>9</sup>	2.3	
实施例 1	Ca <sup>7</sup>	19	1.66
	Mg <sup>9</sup>	3.4	
实施例 2	Ca <sup>7</sup>	19	1.54
	Mg <sup>9</sup>	2.3	
	Na <sup>8</sup>	0.4	

7: 加的钙作为 HiTEC<sup>®</sup> 611 清净剂的组分部分,一种具有规定的总碱值约 300 的高碱性烷基

苯磺酸钙, 可以从 Ethyl Corporation 买到。

5 8: 加的钠作为 PETRONATE<sup>®</sup> HL 清净剂的组分部分,一种有机磺酸钠,可以从 Witco

Chemical Corporation 买到。

9: 加的镁作为 HiTEC<sup>®</sup> 7637 清净剂的组分部分,一种具有规定的总碱值约 405 的高碱性

10 磺酸镁, 可以从 Ethyl Corporation 买到。

表 2 中的结果表明本发明的燃料添加剂(实施例 1 和 2)与不含金属的基础燃料组合物(比较例 1)和含有本发明的范围之外的添加剂的燃料组合物(比较例 2 和 3)比较,提供了呈现出明显的降低黑烟雾排放物的燃料组合物,通过得到的较低的烟雾吸收值证明这一点。

15 在实践中本发明可以在相当宽的范围内变化。因此,本发明不限于上述实施例的范围。而本发明是在后面所附的权利要求的实质内容和范围内,包括根据法律可以得到的其等同物。

本专利人不想限制到公开的实施方案的范围内和任何公开的变化之内,另外也不可以在字面上落在权利要求的范围内,在等同物的原则下,认为它们是本

发明的部分。