



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103998582 B

(45) 授权公告日 2016. 05. 18

(21) 申请号 201280056319. 5

C10L 1/14(2006. 01)

(22) 申请日 2012. 11. 16

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

11189416. 8 2011. 11. 16 EP

WO 9921942 A, 1999. 05. 06,

CN 1900240 A, 2007. 01. 24,

CN 101319147 A, 2008. 12. 10,

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 05. 16

审查员 张建国

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2012/072877 2012. 11. 16

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/072478 DE 2013. 05. 23

(73) 专利权人 联合引发剂有限责任两合公司

地址 德国普拉赫

(72) 发明人 S · 古特沃特

(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 1/18(2006. 01)

C10L 10/02(2006. 01)

C10L 10/12(2006. 01)

权利要求书1页 说明书8页

(54) 发明名称

作为柴油添加剂的 TBHP

(57) 摘要

本发明涉及 TBHP 作为发动机燃料添加剂并且特别是作为用于柴油发动机燃料的添加剂的用途。

1. 一种发动机燃料,其包括作为添加剂的无水叔丁基过氧化物(TBHP),其特征在于该添加剂包含叔丁醇中的TBHP,其特征在于基于发动机燃料的总重量,TBHP以0.01wt.%到10wt.%的量存在。

2. 根据前述权利要求任一项的发动机燃料,其包括作为添加剂的无水TBHP,其特征在于该添加剂由70到30wt.%的有机溶剂中的30到70wt.%的TBHP组成。

3. 根据权利要求1的发动机燃料,其包括作为添加剂的无水TBHP,其特征在于基础发动机燃料选自柴油发动机燃料、汽油、菜籽油甲酯、煤油和火箭推进剂。

4. 根据权利要求1的发动机燃料,其包括作为添加剂的无水TBHP,其特征在于发动机燃料选自柴油发动机燃料。

5. 根据权利要求1的发动机燃料,其包括作为添加剂的无水TBHP,其特征在于发动机燃料包括作为其他添加剂的二叔丁基过氧化物。

6. 发动机燃料添加剂,其包括叔丁醇中的无水TBHP,其特征在于所述添加剂包含10-90wt%的无水TBPH和90-10wt%的叔丁醇。

7. 根据权利要求6的发动机燃料添加剂,其包括无水TBHP、DTBP和TBA。

8. 根据权利要求6的发动机燃料添加剂,其包括无水TBHP、TBA和2-EHN。

9. 叔丁醇中的无水TBHP用于提高十六烷值的用途。

10. 叔丁醇中的无水TBHP用于减少一氧化碳和/或烃排放的用途。

11. 根据权利要求9的用途,无水TBHP和DTBP的混合物用于提高十六烷值。

12. 根据权利要求10的用途,无水TBHP和DTBP的混合物用于减少一氧化碳和烃排放。

作为柴油添加剂的TBHP

[0001] 本发明涉及叔丁基氢过氧化物(TBHP)和其混合物作为发动机燃料添加剂和特别是作为用于柴油发动机燃料添加剂的应用。

[0002] 十六烷值是柴油发动机燃料的燃烧质量的特征参数。十六烷值是对点火能力和点火延迟的量度,即在发动机燃料喷入开始和燃烧开始之间的时间。在此,有利的是,快速点火,接着进行均匀并尽可能完全燃烧。十六烷值越高,点火延迟越短并且燃烧质量越好。

[0003] 为了提高十六烷值,使用多种添加物。在商业范围,目前几乎仅使用2-EHN(2-乙基己基硝酸酯)。对于该添加物的问题是,其高毒性,差储存稳定性,严格的安全性以及显著的额外费用。特别是由于其易爆炸性,因此使用2-EHN是有问题的。此外,氮含量可导致不希望的NO_x排放的提高。

[0004] 提高十六烷值的添加物例如也描述在US2,763,537中,属于此的是烷基硝酸酯、亚硝酸酯(盐)、亚硝基化合物、重氮化合物和有机过氧化物。目前,除了少量DTBP(二叔丁基过氧化物)以外,商业上不使用有机过氧化物作为柴油添加剂。这出于成本、安全性和相容性原因。

[0005] 例如商业上可利用的过氧化物配制剂通常包含显著量的水作为钝化剂,是热或化学不稳定的,由于所使用的原料或生产方法商业上不可用作动力燃料添加剂,或包含芳族残基,其不利地影响有害物质排放。但是用水钝化的过氧化物也不适合用作推进剂添加物,因为水不与推进剂混合,而是形成两相体系。

[0006] 有机过氧化物是热不稳定的化合物,其在过氧化的氧氧键裂解的情况下放热分解。为此,通常必须出于安全性考虑,为了可靠的操作或为了可靠的运输,通常对有机过氧化物进行钝化或已经以稀释的方式进行工业制备。

[0007] 就此而言,有些无水的过氧化物不能获得或仅以高工业耗费地获得。

[0008] 本发明的目的是提供改善的发动机燃料添加剂,特别是关于有害物质排放、有效性、可操作性和成本。

[0009] 本发明因此涉及发动机燃料,其包括叔丁基氢过氧化物(TBHP)作为添加剂。在优选的实施方案中,本发明涉及发动机燃料,其以TBHP与其他有机过氧化物(特别是其他有机无水的过氧化物如二叔丁基过氧化物(DTBP))的混合物的形式包括叔丁基氢过氧化物(TBHP)作为添加剂。

[0010] 令人惊讶地发现,叔丁基氢过氧化物,特别是以无水的形式,适合作为发动机燃料,通过使用TBHP作为添加剂特别是提高发动机燃料的十六烷值,并优选相对于基础发动机燃料提高至少2的值,更优选至少3的值,还更优选至少4的值,并且最优选至少5的值。十六烷值可以例如根据ASTM0613来确定。十六烷值的提高是发动机燃料的点火能力的改善的量度。

[0011] 此外发现,在相同消耗的情况下,有害物质的排放,特别是烃排放和/或一氧化碳的排放显著降低,其中同时NO_x排放不显著增加。

[0012] 该优点在无催化器的交通工具,令人惊讶地还在具有催化器的交通工具的情况下获得。

[0013] 令人惊讶地可以确定,在串联的废气催化器之前以及在串联的废气催化器之后有害物质排放都降低。在催化器之后有害物质排放的减少特别是在NEFZ-行驶循环的相1(循环1至4)中发现,其中以最高50km/h的低速行驶,并且催化器仍未达到完全的运行温度。就此而言,TBHP,特别是无水TBHP,及其混合物在如下范围也是非常令人感兴趣的,其中,催化剂密度在现有的车辆中已经非常高,例如欧洲,因为很多驾驶员驾驶的交通工具中催化器未达到完全的运行温度。TBHP,特别是无水TBHP及其混合物作为发动机燃料添加剂,因此还与废气催化器的运行无关地减少了有害物质的排放,特别是烃和一氧化碳的排放。

[0014] 在无催化器运行的交通工具中,NEFZ行驶循环的第1阶段(循环1至4)中有害物质的排放也高于第2阶段(循环5)。在第1阶段中,用包含作为添加剂的TBHP、特别是无水TBHP的推进剂,烃和一氧化碳排放的降低是特别高的。这是期望的效果,特别是对于短途来说。原则上,例如烃和一氧化碳的有害物质排放在低值推进剂品级的燃烧情况中高于在高值推进剂品级的情况。

[0015] 现在,令人惊奇地发现,相对于使用低值柴油品级,例如商购的US柴油时,当使用高值柴油品级时,例如商购Euro4柴油,TBHP作为添加剂显著减有害物质,例如烃和一氧化碳的排放。在这方面,TBHP例如还特别适合用作推进剂添加剂,用于其中典型的使用高值推进剂品级的领域中。

[0016] 根据本发明优选使用无水TBHP作为发动机燃料添加剂。在此,无水意味着TBHP的组成中水的含量<5wt.%,特别是<1wt.%,还更优选<0.3wt.%。

[0017] 通过使用可与发动机燃料且特别是与柴油推进剂混合的无水TBHP,避免了形成不期望的第二水相。优选在无水有机溶剂中使用TBHP作为添加剂。可以使用极性和非极性溶剂。合适的非极性溶剂的实例是烷基烃且特别是脂肪族烃,特别是异十二烷、异辛烷、癸烷、壬烷或/和正辛烷或不同的脂肪族化合物的混合物。极性溶剂的实例特别是含氧溶剂,例如醇或/和醚。优选将烷基醇用作溶剂,特别是C1-C8-烷基醇,更优选C2-C6-烷基醇,还更优选丁醇且最优选叔丁醇。通过使用醇并且特别是使用叔丁醇,发动机燃料添加剂中的氧含量进一步增加,这是期望的并且有助于由于富含氧而改善燃烧并因此降低有害物质的排放。

[0018] 特别是当使用包括叔丁醇(TBA)中的TBHP的发动机燃料添加剂时,才会观察到烟灰和有害物质排放的显著降低。

[0019] 添加剂中TBHP的量优选为至少10wt.%,更优选为至少30wt.%,还更优选为至少40wt.%,且最优选为至少50wt.%.出于安全考虑,纯的TBHP并不是优选的。因此添加剂中TBHP的量优选最高为90wt.%,更优选最高为75wt.%且最优选最高为60wt.%.无水有机溶剂的量,特别是醇且优选叔丁醇的量相应地为至少10wt.%,更优选为至少25wt.%且最优选为至少40wt.%,并且最高为90wt.%,更优选最高为70wt.%且最优选最高为50wt.%。

[0020] 显示特别合适并且因此最优选的是,在70到30wt.%的叔丁醇中包含30到70wt.%的TBHP的添加剂。还更优选的是在50到40wt.%的叔丁醇中包含50到60wt.%的TBHP的添加剂。最优选的是包含55wt.%的TBHP和45wt.%的TBA的添加剂。通过在含氧溶剂中,优选在醇中且特别是在叔丁醇中钝化TBHP,提高在TBHP的工业制备、运输和其他操作期间的安全性。

[0021] 进一步特别优选的溶剂是醚和聚醚,特别优选脂肪族或环状醚和/或聚醚。

[0022] 根据用含氧溶剂,优选用醇且特别是用叔丁醇钝化,为了减少废气中的有害物质,

还增加添加剂的氧含量。例如,在55wt. %的TBHP和45wt. %的TBA的混合物中氧含量为大约29.3wt. %的氧,其中包含大约9.8wt. %的活性氧。

[0023] 根据本发明的发动机燃料可以包含已知为基础发动机燃料的发动机燃料或推进剂,例如,汽油、特别是普通汽油,特级汽油,柴油发动机燃料,例如柴油、生物柴油或类似物,但也可以是非常低的柴油品级,例如不同的船用柴油品级,菜籽油甲酯,氧化亚甲基醚,煤油或火箭推进剂。发动机燃料,特别是柴油发动机燃料或煤油可以设计用于例如为在例如动力机车、船或为静止的柴油发动机中的柴油发电系统发电或者还可以用于飞机或火箭发动机。

[0024] 通过根据本发明的添加剂,特别是提高了发动机燃料的点火能力。此外,燃烧发动机中的烟灰和烃以及一氧化碳的排放显著降低,特别是在不变的或几乎不变的NO_x排放的情况下。特别优选的,根据本发明的发动机燃料作为基础发动机燃料包括满足Euro4柴油要求的高值柴油。

[0025] 与常规使用的添加剂例如2-EHN相比,根据本发明用作添加剂的TBHP还在安全性方面可操作性显著更好。通过使用无水形式的TBHP,特别是在无水有机溶剂中的形式,可以避免形成两个分离的相并且因此还首次使得TBHP作为发动机燃料添加剂使用成为可能。

[0026] 与常规使用的2-EHN相比,通过根据本发明将TBHP用作添加剂改进了燃烧(特别是降低了烃、一氧化碳和烟灰的排放)。此外,TBHP不含氮,使得因此根据本发明减少了与其相关的问题以及特别是形成氮氧化物的问题。此外,在安全性方面TBHP相比2-EHN明显更安全,特别是在分解方面。

[0027] 对产品分解期间的分解速率和建立压力的量度是Koenen测试。Koenen值越高,分解就越剧烈。

[0028] 因此,对于2-EHN,Koenen=1.0,而对于用TBA钝化的TBHP来说Koenen<1。

[0029] 2-EHN的分解中释放的能量 $\Delta H=2210\text{J/g}$ 也显著高于TBHP-TBA混合物释放的能量 $\Delta H=729\text{J/g}$ 。

[0030] 与已经用作发动机燃料添加剂的二叔丁基过氧化物(DTBP)相比,TBHP有利地具有21°C的更高的闪点。DTBP的闪点例如明显低于TBHP的闪点并且低于室温,<0°C。此外,DTBP的导电性极低,<3pS/m,使得由于可能的电荷分离使得虹吸DTBP过程在安全性方面非常苛刻,因为这种电荷分离会产生足够的点火能量而点燃DTBP,其原因在于DTBP仅需要<0.1mJ的非常少的点火能量。在DTBP分解时释放的能量 $\Delta H=1370\text{J/g}$ 同样也明显高于用TBA钝化的TBHP分解释放的能量 $\Delta H=729\text{J/g}$ 。

[0031] 与非极性DTBP相比,极性的TBHP是导电性的(>1000pS/m)并且因此不发生这种电荷分离,使得TBHP可以比DTBP明显更安全地进行操作。

[0032] 根据本发明,发动机燃料优选具有0.001wt. %到10wt. %,更优选0.005wt. %到5wt. %且最优选0.01wt. %到2wt. %的TBHP。

[0033] 根据本发明发现,仅用少量添加剂就可以获得有害物质排放的降低。因此,特别优选,根据本发明的发动机燃料最多具有0.5wt. %的TBHP,还更优选最多0.25wt. %的TBHP且最优选最多0.15wt. %的TBHP。

[0034] 根据本发明还可能的是,根据本发明包含TBHP的添加剂与其他添加剂组合使用。优选例如,与其他过氧化物组合,特别是与其他有机过氧化物组合并且优选与其他无水有

机过氧化物、特别是与二叔丁基过氧化物(DTBP)组合。特别优选的是包括TBHP和DTBP的添加剂。最优选的是包括TBHP、DTBP和TBA的添加剂。

[0035] 对于无水TBHP和DTBP的组合作为添加剂,令人惊奇地发现其具有协同效应,使得与通过可对比量的TBHP或DTBP单独可达到的有害物质减少相比,根据本发明的无水TBHP与DTBP的组合导致有害物质减少得更多。

[0036] 在此,TBHP与DTPB的重量比优选为10:90到90:10,特别是20:80到80:20,还更优选30:70到70:30。

[0037] 添加剂中TBHP和DTPB的量优选为至少10wt.%,更优选为至少30wt.%,还更优选为至少40wt.%,且最优选为至少50wt.%。此外,添加剂中TBHP和DTPB的量优选最多90wt.%,更优选最多75wt.%,且最优选最多60wt.%。无水有机溶剂的量,特别是醇且优选叔丁醇的量相应地为至少10wt.%,更优选至少25wt.%,且最优选至少40wt.%,并且最多为90wt.%,更优选最多70wt.%且最优选最多50wt.%。

[0038] TBHP的制备可以根据已知的制备方法进行。

[0039] 根据本发明的发动机燃料添加剂特别是包含无水TBHP且优选在有机溶剂中的TBHP。该有机溶剂优选是醇,特别是叔丁醇。特别优选的是在70到30wt.%的有机溶剂、特别是TBA中包括30到70wt.%的TBHP的添加剂,更优选为在50到40wt.%的有机溶剂、特别是TBA中包括50到60wt.%的TBHP的添加剂。

[0040] 此外特别优选的是,除了包括TBHP以外还包括其他有机过氧化物,特别是其他无水有机过氧化物的添加剂。包括TBHP和DTBP的添加剂是最优选的。在特别优选的实施方案中,在添加剂中,过氧化物存在于醇中,特别是存在于TBA中。

[0041] 此外还优选的是,除了包含TBHP以外,还包含其他已知的发动机燃料添加剂,例如2-EHN的发动机燃料添加剂。在特别优选的实施方案中,TBHP存在于醇中,特别是存在于TBA中。

[0042] TBHP,任选地其他有机过氧化物例如DTBP以及有机溶剂(特别是TBA)的优选的量比例是如上文所述。

[0043] 此外,根据本发明发现,在使用根据本发明的发动机燃料添加剂或包括根据本发明的发动机燃料添加剂的发动机燃料的情况下可以减少有害物质的排放。因此本发明还涉及TBHP用于减少有害物质,特别是用于减少烃排放和/或一氧化碳排放的用途。本发明特别优选涉及TBHP用于减少具有催化器的交通工具中的有害物质排放的用途。最优选的是,包括TBHP、DTBP和TBA的添加剂用于减少有害物质的用途。

[0044] 此外,本发明涉及包括TBHP,特别如上文所述的发动机燃料添加剂,并且涉及TBHP或本文所述的发动机燃料添加剂用于提高十六烷值的用途。

[0045] 此外,本发明涉及包括TBHP,特别如上文所述的发动机燃料添加剂,并且涉及TBHP或本文所述的发动机燃料添加剂用于减少有害物质的用途,特别是用于减少烃或/和一氧化碳的排放的用途。

[0046] 通过以下实施例进一步阐明本发明。

[0047] 实施例1

[0048] 发动机燃料,其包括作为添加剂的TBHP

[0049] 常规US基础柴油发动机燃料具有45.2的十六烷值。基于TBHP,以0.026wt.%添加

量的浓度和0.11wt.%的浓度将由55wt.%的TBHP和45wt.%的叔丁醇组成的添加剂添加到这种发动机燃料中。

[0050] 通过添加0.026wt.%的TBHP,十六烷值由45.2提高到47.4。进一步添加总计0.11wt.%的TBHP,十六烷值提高到50.0。

[0051] 在转鼓试验台上根据标准NEFZ行驶循环使用具有或不具有TBHP添加物的常规US基础柴油推进剂(十六烷值为45.2)和常规EU4基础柴油推进剂(十六烷值为54.6)进行对比排放测量和消耗测量。

[0052] 使用的测试交通工具是Mercedes C220CDI,4个汽缸、110KW功率,制造年份为2005年,其具有5-档自动驾驶并且行驶公里数为大约140000km。该交通工具装备有颗粒过滤器和催化器。在多重测量中测定在催化器之前和之后的排放。

[0053] 通过向具有54.6的十六烷值的常规EU基础柴油推进剂中添加0.11wt.%的TBHP,可以在平均消耗保持不变的情况下,如下所示降低在催化器之前的未处理的排放。

[0054] EU4基础柴油

催化器前的测量值	0.11 wt.% TBHP	
	第 1 阶段 (循环 1 - 4 NEFZ)	第 2 阶段 (循环 5NEFZ)
[0055] 烃 (HC)	-10.0%	-7.0%
一氧化碳 (CO)	-9.7%	-5.2%
二氧化碳 (CO ₂)	0.0%	0.0%

[0056] NO_x的排放仅非常微不足道地增加,在第1阶段增加6.1%并且在第2阶段增加2.9%。

[0057] NEFZ循环1到4中的冷启动阶段,第1阶段中排放减少的积极影响是特别重要和显著的。

[0058] EU4基础柴油

催化器后的测量值	0.11 wt.%的 TBHP
	第 1 阶段(循环 1 - 4 NEFZ)
[0059] 烃 (HC)	-43.7%
一氧化碳 (CO)	-30.2%
二氧化碳 (CO ₂)	0.0%

[0060] 通过向具有45.2的十六烷值的常规US基础柴油推进剂中添加0.11wt.%的TBHP,可以在平均消耗保持不变的情况下,观察到如下所示在催化器之前的未处理的排放。

[0061] US基础柴油

[0062]

催化器前的测量值	0.11 wt.% TBHP	
	第 1 阶段 (循环 1 - 4 NEFZ)	第 2 阶段 (循环 5NEFZ)
烃 (HC)	-8.4%	0.5%
一氧化碳 (CO)	-8.0%	4.2%
二氧化碳 (CO ₂)	0.0%	0.0%

[0063] NO_x排放的增加低于测量公差。

[0064] 特别是在第1阶段(循环1-4NEFZ),测量到在催化器之后的排放非常显著地减少,因为其还不具有要求的运行温度。

[0065] US基础柴油

[0066]

催化器后的测量值	0.11 wt.% TBHP	
	第 1 阶段(循环 1 - 4 NEFZ)	
烃 (HC)	-17.5%	
一氧化碳 (CO)	-16.9%	
二氧化碳 (CO ₂)	0.0%	

[0067] 基于烃和一氧化碳的有害物质的排放绝对值,在每种情况下,商购的EU4柴油品级的情况都低于商购的US基础柴油品级的情况。然而,用0.11%的TBHP作为添加剂,高值商购EU4柴油推进剂品级获得了比US基础柴油品级更显著的有害物质排放降低的百分数。

[0068]

有害物质	推进剂	每种情况中以 mg/kg 计的分析值			
		催化器之前		催化器之后	
		第 1 阶段	第 2 阶段	第 1 阶段	第 2 阶段
烃	Euro4 柴油	431.8	334.9	77.4	10.9
	Euro4 柴油+ 0.11 wt. %的 TBHP	388.7	311.4	43.6	9.2
	减少	10.0%	7.0%	43.7%	15.9%
一氧化碳	Euro4 柴油	799.7	461.1	199.9	5.1
	Euro4 柴油+ 0.11 wt. %的 TBHP	722.2	436.9	139.5	5.3
	减少	9.7%	5.2%	30.2%	-2.8%
NO _x	Euro4 柴油	80.8	117.4		
	Euro4 柴油+ 0.11 wt. %的 TBHP	85.7	120.8		
	减少	-6.1%	-2.9%		

有害物质	推进剂	每种情况中以 mg/kg 计的分析值			
		催化器之前		催化器之后	
		第 1 阶段	第 2 阶段	第 1 阶段	第 2 阶段
烃	US 基础柴油	587.4	393.8	101.6	
	US 基础柴油+ 0.11 wt. %的 TBHP	538.2	395.7	83.8	
	减少	8.4%	-0.5%	17.5%	
一氧化碳	US 基础柴油	1025.9	533.8	315.2	5.7
	US 基础柴油+ 0.11 wt. %的 TBHP	944.2	511.4	261.9	5.7
	减少	8.0%	4.2%	16.9%	0.0%
NO _x	US 基础柴油			79.4	118.5
	US 基础柴油+ 0.11 wt. %的 TBHP	85.4	122.0	80.6	121.3
	减少			0.0	0.0

- [0069] 实施例2
- [0070] 发动机燃料,其包括作为添加剂的TBHP和DTBP
- [0071] 向常规US基础柴油发动机燃料中混以由27.5wt. %的TBHP、22.5wt. %的TBA和50wt. %的DTBP组成的添加剂。

[0072] 混合物1包含0.013wt. %的TBHP和0.024wt. %的DTBP。

[0073] 混合物2包含0.052wt. %的TBHP和0.094wt. %的DTBP。

[0074] 常规基础柴油推进剂的十六烷值是45.2,混合物1的十六烷值是47.9且混合物2的十六烷值是56.7。

[0075] 对比基础发动机燃料,通过添加添加剂显著提高十六烷值,并且根据以下表格,在消耗保持不变的情况下,有害物质的排放显著降低且特别是在第1阶段甚至更显著。

[0076] US基础柴油

[0077]

催化器前的测量值	0.052 wt. %的 TBHP 和 0.094 wt. %的 DTBP	
	第 1 阶段 (循环 1 - 4 NEFZ)	第 2 阶段 (循环 5 NEFZ)
烃 (HC)	-22.6%	-4.2%
一氧化碳 (CO)	-22.0%	-11.9%
二氧化碳 (CO ₂)	0.0%	0.0%

[0078] 特别是在第1阶段(循环1-4NEFZ),同样测量到在催化器之后排放非常显著地减少,因为其还不具有要求的运行温度。

[0079] US基础柴油

催化器后的测量值	0.052 wt. %的 TBHP 和 0.094 wt. %的 DTBP	
	第 1 阶段(循环 1 - 4 NEFZ)	
[0080] 烃 (HC)	-43.0%	
一氧化碳 (CO)	-39.5%	
二氧化碳 (CO ₂)	0.0%	

[0081] NO_x排放的增加低于测量公差。