



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101473018 B

(45) 授权公告日 2013. 06. 12

(21) 申请号 200780023172. 9

(22) 申请日 2007. 06. 12

(30) 优先权数据

06115866. 3 2006. 06. 22 EP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008. 12. 22

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2007/055760 2007. 06. 12

(87) PCT申请的公布数据

W02007/147753 DE 2007. 12. 27

(73) 专利权人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

(72) 发明人 A · 艾森贝斯 I · 特罗特斯 - 沙勒

U · 安嫩

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 刘金辉 林柏楠

(51) Int. Cl.

C10L 1/222 (2006. 01)

C10L 10/14 (2006. 01)

C10L 10/16 (2006. 01)

C10L 1/224 (2006. 01)

C10L 1/2383 (2006. 01)

(56) 对比文件

GB 1410788 A, 1975. 10. 22,

审查员 张建国

权利要求书2页 说明书14页

(54) 发明名称

作为燃料的石蜡分散剂的极性油溶性氮化合物与酰胺的混合物

(57) 摘要

本发明涉及一种包含如下组分的混合物 :a) 能够充分分散低温条件下在燃料中沉淀出的石蜡晶体的极性油溶性氮化合物, b) 由具有 2-1000 个氮原子的多胺与 C₈-C₃₀ 脂肪酸或含有游离羧基的类脂肪酸化合物形成的油溶性酰胺, 以及 c) 由具有 4-300 个碳原子的 α, β - 二羧酸或其衍生物与伯烷基胺形成的油溶性反应产物。本发明混合物适于作为燃料, 尤其是含有生物柴油的燃料中的石蜡分散剂。

1. 一种包含以下组分的混合物：

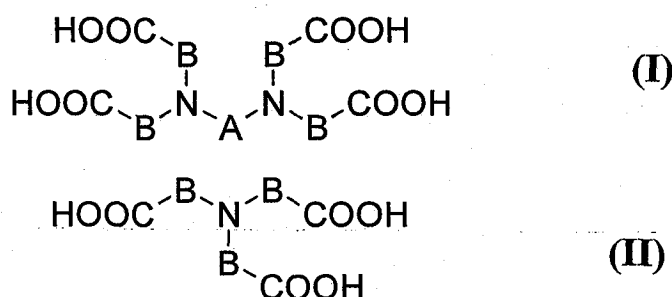
a) 5-95 重量%的至少一种除了组分 (b) 和 (c) 以外的极性油溶性氮化合物，其能够充分分散低温条件下在燃料中沉淀出的石蜡晶体，并选自由具有至少一个叔氨基的多 (C_2 - C_{20} 羧酸) 与伯或仲胺形成的反应产物，

b) 1-50 重量%的至少一种由具有 2-1000 个氮原子的多胺和 C_8 - C_{30} 脂肪酸或含有游离羧基的类脂肪酸化合物形成的油溶性酰胺，以及

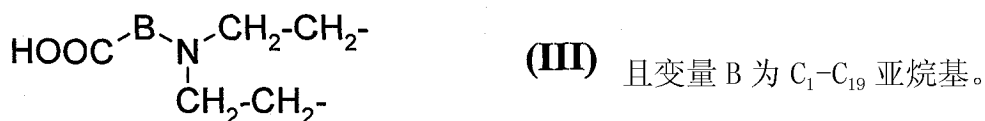
c) 0-50 重量%的至少一种由具有 4-300 个碳原子的 α , β -二羧酸或其衍生物与伯烷基胺形成的油溶性反应产物，

所述混合物的所有组分 (a)-(c) 之和为 100 重量%。

2. 如权利要求 1 所述的混合物，其包含至少一种基于具有至少一个叔氨基且具有通式 I 或 II 的多 (C_2 - C_{20} 羧酸) 的油溶性反应产物作为组分 (a)：



其中变量 A 为直链或支化 C_2 - C_6 亚烷基或者为式 III 的结构部分：



3. 如权利要求 1 所述的混合物，其中所述组分 (a) 的油溶性反应产物为酰胺、酰胺铵盐或铵盐，其中没有、一个或多个羧基转化为酰胺基团。

4. 如权利要求 2 所述的混合物，其中所述组分 (a) 的油溶性反应产物为酰胺、酰胺铵盐或铵盐，其中没有、一个或多个羧基转化为酰胺基团。

5. 如权利要求 1-4 中任一项所述的混合物，其中所述组分 (a) 的油溶性反应产物的母体胺为仲胺且具有通式 HNR_2 ，其中两个变量 R 各自独立地为直链或支化 C_{10} - C_{30} 烷基。

6. 如权利要求 1-4 中任一项所述的混合物，其包含至少一种由具有 2-6 个氮原子的脂族多胺与 C_{16} - C_{20} 脂肪酸形成的油溶性酰胺作为组分 (b)，所述多胺的所有伯和仲氨基官能团均转化为酰胺官能团。

7. 如权利要求 5 所述的混合物，其包含至少一种由具有 2-6 个氮原子的脂族多胺与 C_{16} - C_{20} 脂肪酸形成的油溶性酰胺作为组分 (b)，所述多胺的所有伯和仲氨基官能团均转化为酰胺官能团。

8. 如权利要求 1-4 中任一项所述的混合物，其包含至少一种由马来酸酐与伯烷基胺形成的油溶性反应产物作为组分 (c)。

9. 如权利要求 5 所述的混合物，其包含至少一种由马来酸酐与伯烷基胺形成的油溶性反应产物作为组分 (c)。

10. 如权利要求 6 所述的混合物,其包含至少一种由马来酸酐与伯烷基胺形成的油溶性反应产物作为组分 (c)。

11. 如权利要求 1-10 中任一项所述的混合物作为燃料添加剂的应用。

12. 如权利要求 11 所述的混合物作为燃料添加剂的应用,所述燃料包含

(A) 0.1-75 重量%的至少一种基于脂肪酸酯的生物燃料油,以及

(B) 25-99.9 重量%的化石源和 / 或植物和 / 或动物源的中间馏分,其基本上为烃混合物且不含脂肪酸酯。

13. 如权利要求 12 所述的应用,其中所述燃料组分 (A) 主要包含衍生自植物和 / 或动物油和 / 或脂肪的脂肪酸的烷基酯。

14. 如权利要求 11、12 或 13 所述的应用,作为石蜡分散剂。

15. 如权利要求 11-13 中任一项所述的燃料,其包含权利要求 1-10 中任一项所述的混合物。

16. 如权利要求 15 所述的燃料,其包含常规用量的流动性改进剂、其它石蜡分散剂、导电增进剂、防腐蚀添加剂、润滑性添加剂、抗氧化剂、金属减活剂、防沫剂、破乳剂、洗涤剂、十六烷值增进剂、溶剂或稀释剂、染料或香料或其混合物作为其它添加剂。

17. 一种燃料添加剂浓缩液,其包含基于所述浓缩液总量为 10-70 重量%的溶解于烃溶剂中的如权利要求 1-10 中任一项所述的混合物。

18. 如权利要求 17 所述的燃料添加剂浓缩液,其包含常规用量的流动性改进剂、其它石蜡分散剂、导电增进剂、防腐蚀添加剂、润滑性添加剂、抗氧化剂、金属减活剂、防沫剂、破乳剂、洗涤剂、十六烷值增进剂、溶剂或稀释剂、染料或香料或其混合物作为其它添加剂。

作为燃料的石蜡分散剂的极性油溶性氮化合物与酰胺的混合物

[0001] 本发明涉及一种包含如下组分的混合物：

[0002] (a) 5-95 重量%的至少一种除了组分 (b) 和 (c) 之外的极性油溶性氮化合物，其能够充分分散低温条件下在燃料中沉淀出的石蜡晶体，

[0003] (b) 1-50 重量%的至少一种由具有 2-1000 个氮原子的多胺与 C_8-C_{30} 脂肪酸或含有游离羧基的类脂肪酸化合物形成的油溶性酰胺以及

[0004] (c) 0-50 重量%的至少一种由具有 4-300 个碳原子的 α ， β -二羧酸或其衍生物与伯烷基胺形成的油溶性反应产物，

[0005] 该混合物的所有组分 (a)-(c) 之和为 100 重量%。

[0006] 本发明还涉及该混合物作为燃料添加剂的应用，尤其是作为石蜡分散剂，涉及这些燃料本身以及包含溶解于烃溶剂中的该混合物的燃料添加剂浓缩液。所述燃料尤其含有生物柴油。

[0007] 化石源的中间馏分燃料，尤其是由矿物油获得的瓦斯油、柴油或轻质燃料油，具有不同的内容物（取决于原油源）。在低温下，在浊点（"CP"）时有固体石蜡沉积物。在进一步冷却期间，片晶形正构烷烃晶体形成一种“纸牌屋结构（house of cards structure）”，该中间馏分燃料停止流动，即使其主要部分仍是液体。在浊点和倾点之间的温度范围内沉淀的正构烷烃大大削弱了中间馏分燃料的流动性；石蜡堵塞过滤器并引起向燃烧装置的燃料供应无规律地或完全地中断。在轻质燃料油的情况下也发生类似的中断。

[0008] 长期以来已知合适的添加剂可以改良中间馏分燃料中正构烷烃的晶体成长。非常有效的添加剂防止中间馏分燃料即使在低于最初结晶出石蜡晶体的温度几摄氏度的温度下变成固体。取而代之，形成精细的、易结晶的、分开的石蜡晶体，其透过机动车辆和加热系统的过滤器，或至少形成可以渗透该中间馏分液体部分的滤饼，从而确保无中断的操作。根据欧洲标准 EN 116，通过测量冷滤点（"CFPP"）间接表示流动性改进剂的有效性。

[0009] 有时将乙烯-羧酸乙烯酯用作低温流动性改进剂或中间馏分流动性改进剂（"MDFI"）。这些添加剂的一个缺点是在储存期间沉淀的石蜡晶体由于其密度比液体部分高而倾向于越来越多地在容器底部沉出。结果，在容器的上部形成低石蜡的均相，而在底部形成富含石蜡的双相层。由于燃料通常只从矿物油经销商的油箱和储罐或供料罐中的容器底部上方抽出，所以存在高浓度的固体石蜡导致过滤器和计量设备堵塞的风险。因为石蜡沉淀的量随温度降低而增加，所以储存温度低于石蜡的沉淀温度越多，该风险越大。特别是，部分生物柴油也会增加不理想的中间馏分燃料沉降出石蜡的倾向。

[0010] 通过额外使用石蜡分散剂或防蜡沉降添加剂（"WASA"），这些问题可以减少。

[0011] 由于世界矿物油储量降低，以及关于由化石和矿物燃料消耗导致的环境破坏的讨论，所以对于基于可再生原料的替代能源的兴趣增加了。这些特别包括植物或动物源天然油脂。这些特别是具有 10-24 个碳原子的脂肪酸的甘油三酯，其转化成低级烷基酯如甲基酯。这些酯通常也称为“FAME”（脂肪酸甲基酯）。

[0012] 这些 FAME 与中间馏分的混合物具有比单独的中间馏分更差的低温性能。特别是，

FAME 的添加增加了形成石蜡沉积物的趋势。

[0013] WO 00/23541 (1) 描述了使用 5-95 重量%的至少一种具有至少一个叔氨基的多(C_2 - C_{20} 羧酸)与仲胺的反应产物和 5-95 重量%的至少一种由马来酸酐与伯烷基胺形成的反应产物的混合物作为矿物油中间馏分的添加剂,尤其是作为石蜡分散剂和润滑性添加剂。

[0014] EP-A 055 355 (2) 描述了多胺与具有至少 8 个碳原子的脂肪酸或含有游离羧基的类脂肪酸化合物的油溶性酰胺也会给矿物油馏分带来改进的低温性能。(2) 中没有描述这种酰胺与改进矿物油馏分的低温性能的其它添加剂的组合。

[0015] WO 94/10267 (3) 描述了用于植物源的燃料油与基于矿物油的燃料油的混合物的流动性改进剂和石蜡分散剂,例如梳形聚合物。

[0016] 本发明的目的是提供确保改进低温下燃料(尤其是那些含有基于脂肪酸酯的生物燃料油(生物柴油)的燃料)的流动性能的产品,利用它们的分散作用阻止或防止石蜡沉淀的沉出。

[0017] 根据本发明,该目的通过在化石源的常规中间馏分与基于脂肪酸酯的生物燃料油的混合物中加入开始提到的组分(a)-(c)的混合物实现,因为单独使用组分(a)和(b)仅具有轻微、不充分的流动改进效果,若有的话,所以该混合物的效果更加惊人。要获得所需的流动性改进,组分(c)并不是绝对必需的,但是通常会显著提高该作用。

[0018] 组分(a)的极性油溶性氮化合物(其能够充分分散低温条件下在燃料中沉淀出的石蜡晶体)可以是离子性质的或非离子性质的,并且优选具有至少一个,特别是至少两个通式 $>NR^{22}$ 的取代基,其中 R^{22} 为 C_8 - C_{40} 烷基。氮取代基也可以是季铵化的,即以阳离子形式存在。这种氮化合物的实例为可由至少一种被至少一个烷基取代的胺与具有 1-4 个羧基的羧酸或与其合适的衍生物反应获得的铵盐和/或酰胺。胺优选包含至少一个线性 C_8 - C_{40} 烷基。合适的伯胺例如为辛胺、壬胺、癸胺、十一烷基胺、十二烷基胺、十四烷基胺以及更高级的线性同系物。合适的仲胺例如为双(十八烷基)胺和甲基山萘胺。胺混合物也合适,尤其是可工业规模获得的胺混合物,比如在例如 Ullmann 工业化学百科全书,第 6 版,“脂族胺”一章中描述的脂肪胺或氢化妥尔胺(tallamine)。适于该反应的酸例如为被长链烷基取代的环己烷-1,2-二甲酸、环己烯-1,2-二甲酸、环戊烷-1,2-二甲酸、萘二甲酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸和琥珀酸。

[0019] 合适的极性油溶性氮化合物的其它实例为带有至少两个式 $-A'-NR^{23}R^{24}$ 的取代基的环体系,其中 A' 为任选被一个或多个选自 O、S、 NR^{35} 和 CO 的结构部分中断的线性或支化脂族烷基,并且 R^{23} 和 R^{24} 各自为任选被一个或多个选自 O、S、 NR^{35} 和 CO 的结构部分中断的和/或被一个或多个选自 OH、SH 和 $NR^{35}R^{36}$ 的取代基取代的 C_9 - C_{40} 烷基,其中 R^{35} 为任选被一个或多个选自 CO、 NR^{35} 、O 和 S 的结构部分中断的和/或被一个或多个选自 $NR^{37}R^{38}$ 、 OR^{37} 、 SR^{37} 、 COR^{37} 、 $COOR^{37}$ 、 $CONR^{37}R^{38}$ 、芳基或杂环基的基团取代的 C_1 - C_{40} 烷基,其中 R^{37} 和 R^{38} 各自独立地选自 H 和 C_1 - C_4 烷基,且 R^{36} 为 H 或 R^{35} 。

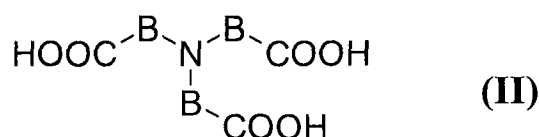
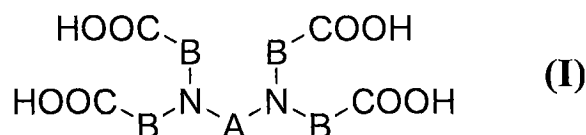
[0020] 在优选实施方案中,本发明混合物包含至少一种由具有至少一个叔氨基的多(C_2 - C_{20} 羧酸)与伯或仲胺形成的油溶性反应产物作为组分(a)。

[0021] 具有至少一个叔氨基且作为优选的组分(a)的基础的多(C_2 - C_{20} 羧酸)优选包含至少 3 个羧基,尤其是 3-12 个羧基,特别是 3-5 个羧基。该多羧酸中的羧酸单元优选具有

2-10 个碳原子；它们尤其是乙酸单元。这些羧酸单元以合适的方式与该多羧酸连接，例如通过一个或多个碳原子和 / 或氮原子。它们优选与叔氮原子（在多个氮原子的情况下，其通过碳链键合）相连。

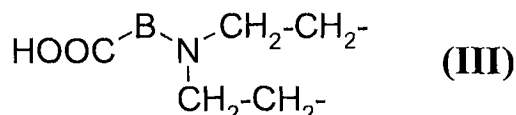
[0022] 在甚至更优选的实施方案中，本发明混合物包含至少一种基于具有至少一个叔氨基且具有通式 I 或 II 的多（C₂-C₂₀ 羧酸）的油溶性反应产物作为组分（a）：

[0023]



[0024] 其中变量 A 为直链或支化 C₂-C₆ 亚烷基或者为通式 III 的结构部分：

[0025]



[0026] 且变量 B 为 C₁-C₁₉ 亚烷基。

[0027] 此外，优选组分（a）的油溶性反应产物（尤其是具有通式 I 或 II 的那些）为酰胺、酰胺铵盐或铵盐，其中没有、一个或多个羧基转化为酰胺基。

[0028] 变量 A 的直链或支化 C₂-C₆ 亚烷基例如为 1,1-亚乙基、1,2-亚丙基、1,3-亚丙基、1,2-亚丁基、1,3-亚丁基、1,4-亚丁基、2-甲基-1,3-亚丙基、1,5-亚戊基、2-甲基-1,4-亚丁基、2,2-二甲基-1,3-亚丙基、1,6-亚己基（六亚甲基）且特别是 1,2-亚乙基。变量 A 优选包含 2-4 个，特别是 2 或 3 个碳原子。

[0029] 变量 B 的 C₁-C₁₉ 亚烷基例如为 1,2-亚乙基、1,3-亚丙基、1,4-亚丁基、六亚甲基、八亚甲基、十亚甲基、十二亚甲基、十四亚甲基、十六亚甲基、十八亚甲基、十九亚甲基且尤其是亚甲基。变量 B 优选包含 1-10 个，特别是 1-4 个碳原子。

[0030] 作为多羧酸形成组分（a）的反应物的伯和仲胺通常为单胺，尤其是脂族单胺。这些伯和仲胺可以选自众多带有任选彼此连接的烃基的胺。

[0031] 在优选实施方案中，这些作为组分（a）的油溶性反应产物的基础的胺为仲胺且具有通式 HNR₂，其中两个变量 R 各自独立地为直链或支化 C₁₀-C₃₀ 烷基，特别是 C₁₄-C₂₄ 烷基。这些相对长链的烷基优选为直链或只有轻微支化度。通常，所提及的仲胺，关于它们的相对长链的烷基，衍生自天然脂肪酸或其衍生物。优选两个 R 基相同。

[0032] 所提及的仲胺可以通过酰胺结构或以铵盐形式与多羧酸键合；还可以只有一部分以酰胺结构形式存在而另一部分以铵盐形式存在。优选只存在少量（若有的话）酸基。在优选实施方案中，组分（a）的油溶性反应产物完全以酰胺结构形式存在。

[0033] 组分（a）的典型实例为次氨基三乙酸、乙二胺四乙酸或亚丙基-1,2-二胺四乙酸与每种情况下每个羧基 0.5-1.5mol，特别是每个羧基 0.8-1.2mol 的二油基胺、二棕榈胺、

二椰子油脂肪胺、二硬脂胺、二山萘胺或特别是二牛油脂肪胺的反应产物。特别优选的组分(a)为由 1mol 乙二胺四乙酸与 4mol 氢化二牛油脂肪胺形成的反应产物。

[0034] 组分(a)的其它典型实例包括 2-N', N' - 二烷基酰胺基苯甲酸的 N, N- 二烷基铵盐,例如由 1mol 邻苯二甲酸酐与 2mol 二牛油脂肪胺形成的反应产物,后者为氢化或未氢化的,以及由 1mol 烯基 - 螺 - 二内酯与 2mol 二烷基胺如二牛油脂肪胺和 / 或牛油脂肪胺形成的反应产物,后面的两种化合物为氢化或未氢化的。

[0035] 作为组分(b)的油溶性酰胺的基础的多胺可以是结构上清楚定义的低分子量“低聚”胺或者在其大分子中具有最多达 1000 个,尤其是最多达 500 个,特别是最多达 100 个氮原子的聚合物。此时后者典型的是聚亚烷基胺,例如聚乙烯亚胺或聚乙烷基胺。

[0036] 所述多胺与 C_8 - C_{30} 脂肪酸,尤其是 C_{16} - C_{20} 脂肪酸或含有游离羧基的类脂肪酸化合物反应产生油溶性酰胺。对于该反应,代替游离脂肪酸,原则上还可以使用反应性脂肪酸衍生物如相应的酯、卤化物或酸酐。

[0037] 多胺与脂肪酸反应完全地或部分地生成组分(b)的油溶性酰胺。对于后一情况,通常小部分产物典型地以相应的铵盐形式存在。但是通常可以通过控制反应参数实现向酰胺的完全转化。文献(2)中描述了组分(b)的酰胺的制备。

[0038] 对于生成组分(b)的酰胺的反应,合适多胺的实例包括:乙二胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、四亚乙基五胺、五亚乙基六胺、二亚丙基三胺、三亚丙基四胺、四亚丙基五胺、五亚丙基六胺、平均聚合度(与氮原子数量对应)例如为 10、35、50 或 100 的聚乙烯亚胺,以及通过低聚胺(链延长)与丙烯腈反应并随后氢化获得的多胺,例如 N,N'-二(3-氨基丙基)乙二胺。

[0039] 对于生成组分(b)的酰胺的反应,合适的脂肪酸包括纯脂肪酸以及常规工业用脂肪酸混合物,其包括例如硬脂酸、棕榈酸、月桂酸、油酸、亚油酸和 / 或亚麻酸。此时特别感兴趣的是天然脂肪酸混合物,例如牛油脂肪酸、椰子油脂肪酸、鱼油脂肪酸、椰子棕榈仁油脂肪酸、大豆油脂肪酸、菜籽油脂肪酸、花生油脂肪酸或棕榈油脂肪酸,其包含油酸和棕榈酸作为主要成分。

[0040] 含有游离羧基且同样适于与所述多胺反应生成组分(b)的酰胺的类脂肪酸化合物的实例为二羧酸与长链醇的单酯,比如牛油脂肪醇马来酸单酯或牛油脂肪醇琥珀酸单酯,或相应的戊二酸单酯或己二酸单酯。

[0041] 在优选实施方案中,本发明混合物包含至少一种由具有 2-6 个氮原子的脂族多胺与 C_{16} - C_{20} 脂肪酸形成的油溶性酰胺作为组分(b),该多胺的所有伯和仲氨基官能团均转化为酰胺官能团。

[0042] 组分(b)的油溶性酰胺的典型实例为 3mol 油酸与 1mol 二亚乙基三胺的反应产物。

[0043] 作为组分(c)的油溶性反应产物的基础且具有 4-300 个,尤其是 4-75 个,特别是 4-12 个碳原子的 α , β - 二羧酸通常为琥珀酸、马来酸、富马酸或其衍生物,其在桥连亚乙基或亚乙烯基上可具有可以包含或带有杂原子和 / 或官能团的相对短链或长链烃基取代基。对于与伯烷基胺的反应,这些通常以游离二羧酸或其反应性衍生物的形式使用。此时所用反应性衍生物可以是碳酰卤、羧酸酯或特别是羧酸酐。

[0044] 在优选实施方案中,本发明混合物包含至少一种由马来酸酐与伯烷基胺形成的油

溶性反应产物作为组分 (c)。

[0045] 作为组分 (c) 的油溶性反应产物的基础的伯烷基胺通常为具有优选 8-30 个, 特别是 12-20 个碳原子, 并且具有线性或支化的, 饱和或不饱和的烷基链的中链或长链烷基单胺, 例如辛基、壬基、异壬基、癸基、十一烷基、十三烷基、异十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基胺, 以及这些胺的混合物。当使用天然脂肪胺作为该伯烷基胺时, 合适的烷基胺特别为椰子油胺、牛油脂肪胺、油胺、花生胺或山萮胺, 以及其混合物。组分 (c) 的反应产物通常以马来酸的单酰胺或双酰胺形式存在 (取决于化学计量和反应); 它们还可以包含少量相应的铵盐。文献 (1) 中描述了由马来酸酐和伯烷基胺制备组分 (c) 的油溶性反应产物。

[0046] 组分 (c) 的油溶性反应产物的典型实例为 1mol 马来酸酐与 1mol 异十三烷基胺的反应产物, 其主要以马来酸的单酰胺形式存在。

[0047] 本发明混合物可以通过如果合适在合适的溶剂中, 简单地混合组分 (a) 和 (b) 或组分 (a)-(c) 而不供热来制备。

[0048] 当不使用组分 (c) 时, 本发明混合物优选以如下比包含组分 (a) 和 (b), 每种情况下这两种组分之和为 100 重量%:

[0049] (a) 50-95 重量%, 尤其是 55-85 重量%, 特别是 60-70 重量%;

[0050] (b) 5-50 重量%, 尤其是 15-45 重量%, 特别是 30-40 重量%。

[0051] 当使用组分 (c) 时, 本发明混合物优选以如下比包含组分 (a)-(c), 每种情况下这三种组分之和为 100 重量%:

[0052] (a) 50-85 重量%, 尤其是 55-75 重量%, 特别是 60-70 重量%;

[0053] (b) 10-40 重量%, 尤其是 15-35 重量%, 特别是 20-30 重量%;

[0054] (c) 1-25 重量%, 尤其是 5-20 重量%, 特别是 10-20 重量%。

[0055] 本发明混合物适于作为燃料的添加剂, 尤其是中间馏分燃料的添加剂。特别是用作瓦斯油、石油、柴油 (生物柴油) 或轻质燃料油的中间馏分燃料也经常称为燃料油。通常该中间馏分燃料的沸点为 150-400°C。

[0056] 可以将本发明混合物直接加入燃料中, 即不稀释, 但是优选以在合适溶剂 (通常为烃溶剂) 中的 10-70 重量%, 尤其是 30-65 重量%, 特别是 45-60 重量% 的溶液 (浓缩液) 形式。使基于该浓缩液总量包含 10-70 重量%, 尤其是 30-65 重量%, 特别是 45-60 重量% 本发明混合物的浓缩液溶解于烃溶剂中, 从而也形成本发明的部分主题。这里普通溶剂为脂族或芳族烃, 例如二甲苯或高沸点芳族化合物的混合物如石脑油。中间馏分燃料本身也可用作该浓缩液的溶剂。

[0057] 该混合物在该燃料中的用量通常为 10-10000 重量 ppm, 尤其是 50-5000 重量 ppm, 特别是 50-1000 重量 ppm, 例如 150-400 重量 ppm, 每种情况下均基于中间馏分燃料总量。

[0058] 在一个优选的实施方案中, 将本发明混合物用作由以下组分组成的燃料的添加剂:

[0059] (A) 0.1-75 重量%, 优选 0.5-50 重量%, 尤其是 1-25 重量%, 特别是 3-12 重量% 的至少一种基于脂肪酸酯的生物燃料油, 和

[0060] (B) 25-99.9 重量%, 优选 50-99.5 重量%, 尤其是 75-99 重量%, 特别是 88-97 重量% 的化石源和 / 或植物和 / 或动物源的中间馏分, 其主要是烃混合物并且不含脂肪酸酯。

[0061] 燃料组分 (A) 通常也称为“生物柴油”。燃料组分 (A) 的中间馏分主要优选为衍生自植物和 / 或动物油和 / 或脂肪的脂肪酸的烷基酯。烷基酯通常理解是指低级烷基酯, 尤其是 C_1 - C_4 烷基酯, 其可通过存在于植物和 / 或动物油和 / 或脂肪中的甘油酯, 尤其是甘油三酯, 利用低级醇如乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、仲丁醇、叔丁醇或特别是甲醇进行酯交换而获得 (“FAME”)。

[0062] 可以转化成相应的烷基酯并从而可以用作生物柴油的基础的植物油的实例为蓖麻油、橄榄油、花生油、棕榈仁油、椰子油、芥末油、棉籽油且尤其是向日葵油、棕榈油、大豆油和油菜籽油。其它实例包括可以由小麦、黄麻、芝麻和牛油树果获得的油; 还可以使用花生油、麻风树油和亚麻籽油。现有技术已知或可由现有技术推导出这些油的提取以及它们向烷基酯的转化。

[0063] 还可以将已经用过的植物油如用过的深度煎炸油如果合适在适当清洗之后转化成烷基酯, 从而将它们用作生物柴油的基础。

[0064] 原则上植物脂肪同样可以用作生物柴油源, 但是只占小部分。

[0065] 可以转化成相应的烷基酯从而可以用作生物柴油的基础的动物油脂的实例为鱼油、牛油、猪油和可作为屠宰垃圾或利用农畜或野生动物获得的类似油脂。

[0066] 作为所述植物和 / 或动物油和 / 或脂肪的基础的饱和或不饱和脂肪酸 (通常具有 12-22 个碳原子并可以额外带有官能团如羟基, 并以烷基酯存在) 特别是月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸、油酸、亚油酸、亚麻酸、反油酸、芥酸和蓖麻油酸, 尤其是这些脂肪酸的混合物形式。

[0067] 用作生物柴油或生物柴油组分的基于植物和 / 或动物油和 / 或脂肪的典型的高级烷基酯例如为向日葵油甲基酯、棕榈油甲基酯 (“PME”)、大豆油甲基酯 (“SME”), 特别是油菜籽油甲基酯 (“RME”)。

[0068] 然而, 还可以使用单酸甘油酯、甘油二酯且尤其是甘油三酯本身, 例如蓖麻油或这种甘油酯的混合物, 作为生物柴油或生物柴油组分。

[0069] 在本发明上下文中, 燃料组分 (B) 应理解为指的是沸点为 120-450°C 的中间馏分燃料。这种中间馏分燃料特别是用作柴油燃料、燃料油或煤油, 特别优选柴油燃料和燃料油。

[0070] 中间馏分燃料涉及由蒸馏原油获得且沸点为 120-450°C 的燃料。优选使用低硫中间馏分, 即包含小于 350ppm 硫, 尤其是小于 200ppm 硫, 特别是小于 50ppm 硫的那些。在特殊情况下, 它们包含小于 10ppm 的硫; 这些中间馏分还称为“无硫”。它们通常是已在氢化条件下精炼过的原油馏分, 因此仅包含小比例的聚芳族化合物和极性化合物。它们优选为在低于 370°C, 特别是低于 350°C, 且在特殊情况下低于 330°C 时具有 95% 蒸馏点的中间馏分。

[0071] 可以从在大气压下不能馏出的较重的原油馏分得到低硫或无硫中间馏分。由重原油馏分制备中间馏分的典型转化方法包括: 氢化裂解、热裂解、催化裂解、焦化、加工和 / 或减粘裂化。取决于所用方法, 这些中间馏分以低硫或无硫形式获得, 或在氢化条件下精炼。

[0072] 中间馏分优选含有低于 28 重量%, 尤其是低于 20 重量% 的芳族化合物。正构烷烃的含量为 5-50 重量%, 优选为 10-35 重量%。

[0073] 这里称为燃料组分 (B) 的中间馏分也应理解为既可以间接衍生自化石源如矿物油或天然气也可以通过生物质经由气化和随后的氢化而制备的中间馏分。间接衍生自化石

源的中间馏分燃料的典型实例为利用费-托合成法得到的 GTL(“气变液”)柴油燃料。由生物质例如通过 BTL(“生物质变液”)方法制备的中间馏分,既可以单独用作燃料组分(B),也可以与其它中间馏分混合用作燃料组分(B)。该中间馏分还包含由脂肪和脂肪油的氢化得到的烃。它们主要包含正构烷烃。所述中间馏分燃料通常基本上为烃混合物并且不含脂肪酸酯。

[0074] 例如在 DIN 51603 和 EN 590(还参见 Ullmann 工业化学百科全书,第 5 版,A12 卷,第 617 页及随后页,其在此以引用方式明确地并入本发明)中更详细描述了燃料油和柴油燃料的性质。

[0075] 优选将在所述燃料中使用的本发明混合物用作石蜡分散剂(“WASA”)。通常本发明混合物仅当与常规流动性改进剂一起使用时才特别有效地发挥其石蜡分散剂的作用。

[0076] 在本发明上下文中,流动性改进剂应理解为指的是改进中间馏分燃料的低温性能的所有添加剂。除了实际的低温流动性改进剂(“MDFI”),这些还是成核剂(还参见 Ullmann 工业化学百科全书,第 5 版,A16 卷,第 719 页及随后页)。

[0077] 除了本发明混合物,本发明中间馏分燃料还包含低温流动性改进剂,低温流动性改进剂的量通常为 1-2000 重量 ppm,优选为 5-1000 重量 ppm,尤其是 10-750 重量 ppm,特别是 50-500 重量 ppm,例如为 150-400 重量 ppm。

[0078] 有用的该低温流动性改进剂包括一种或多种以下提到的那些(尤其是与本发明混合物组合),其是常在中间馏分燃料中使用的代表:

[0079] (d) 乙烯与至少一种其它烯键式不饱和单体的共聚物;

[0080] (e) 梳形聚合物;

[0081] (f) 聚氧化烯;

[0082] (g) 磺基羧酸或磺酸或其衍生物;

[0083] (h) 聚(甲基)丙烯酸酯。

[0084] 在组(d)的乙烯与至少一种其它烯键式不饱和单体的共聚物中,单体优选选自烯基羧酸酯、(甲基)丙烯酸酯和烯烃。

[0085] 合适的烯烃例如为具有 3-10 个碳原子且具有 1-3 个,优选具有 1 或 2 个,尤其是具有 1 个碳-碳双键的那些。在后一情况下,碳-碳双键既可以位于末端(α -烯烃)也可以位于内部。但是,优选 α -烯烃,特别优选具有 3-6 个碳原子的 α -烯烃,例如丙烯、1-丁烯、1-戊烯和 1-己烯。

[0086] 合适的(甲基)丙烯酸酯例如为(甲基)丙烯酸与 C_1 - C_{10} 链烷醇,尤其是与甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、正丁醇、仲丁醇、异丁醇、叔丁醇、戊醇、己醇、庚醇、辛醇、2-乙基己醇、壬醇和癸醇的酯。

[0087] 合适的烯基羧酸酯例如为具有 2-20 个碳原子的羧酸(其烃基可以是线性的或支化的)的乙烯基和丙烯基酯。其中优选乙烯基酯。在具有支化烃基的羧酸中,优选其支链在羧基 α -位的那些,该 α -碳原子更优选为叔碳,即该羧酸为所谓的新羧酸。但是,该羧酸的烃基优选为线性的。

[0088] 合适的烯基羧酸酯的实例为乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、2-乙基己酸乙烯酯、新戊酸乙烯酯、己酸乙烯酯、新壬酸乙烯酯、新癸酸乙烯酯及相应的丙烯基酯,优选乙烯基酯。特别优选的烯基羧酸酯为乙酸乙烯酯;所得组(d)的共聚物通常为乙烯-乙酸乙

烯酯共聚物 (“EVA”), 其大部分在柴油燃料中使用。

[0089] 烯键式不饱和单体更优选选自烯基羧酸酯。

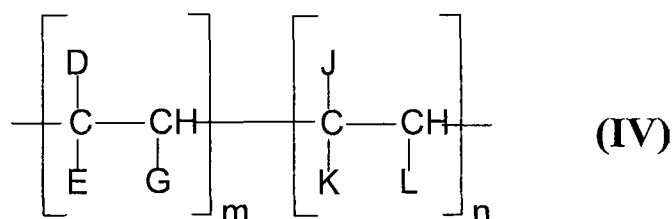
[0090] 还合适的共聚物包括共聚形式的两种或更多种不同的烯基羧酸酯, 其优选烯基官能团不同和 / 或羧酸基团不同。除了烯基羧酸酯, 同样合适的共聚物还包括共聚形式的至少一种烯烃和 / 或至少一种 (甲基) 丙烯酸酯。

[0091] 在组 (d) 的共聚物中, 烯键式不饱和单体优选以基于整个共聚物为 1-50mol%, 尤其是 10-50mol%, 特别是 5-20mol% 的量共聚。

[0092] 优选组 (d) 的共聚物的数均分子量 M_n 为 1000-20000, 更优选为 1000-10000, 尤其优选为 1000-6000。

[0093] 组 (e) 的梳形聚合物例如为在“类梳形聚合物, 结构和性能”, N. A. Platé 和 V. P. Shibaev, J. Poly. Sci. Macromolecular Revs. 8, 第 117-253 页 (1974) 中描述的那些。其中合适的梳形聚合物例如为式 IV 的那些:

[0094]



[0095] 其中

[0096] D 为 R^{17} 、 COOR^{17} 、 OCOR^{17} 、 R^{18} 、 OCOR^{17} 或 OR^{17} ,

[0097] E 为 H、 CH_3 、D 或 R^{18} ,

[0098] G 为 H 或 D,

[0099] J 为 H、 R^{18} 、 $R^{18}\text{COOR}^{17}$ 、芳基或杂环基,

[0100] K 为 H、 COOR^{18} 、 OCOR^{18} 、 OR^{18} 或 COOH ,

[0101] L 为 H、 R^{18} 、 COOR^{18} 、 OCOR^{18} 、 COOH 或芳基,

[0102] 其中

[0103] R^{17} 为具有至少 10 个碳原子, 优选具有 10-30 个碳原子的烃基,

[0104] R^{18} 为具有至少一个碳原子, 优选具有 1-30 个碳原子的烃基,

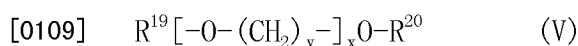
[0105] m 为 1.0-0.4 范围内的摩尔分数, 以及

[0106] n 为 0-0.6 范围内的摩尔分数。

[0107] 优选的梳形聚合物可以例如通过马来酸酐或富马酸与其它烯键式不饱和单体如 α -烯烃或不饱和酯如乙酸乙烯酯共聚, 并随后使该酸酐或酸官能团与具有至少 10 个碳原子的醇酯化而获得。其它优选的梳形聚合物为 α -烯烃与酯化共聚单体的共聚物, 例如苯乙烯与马来酸酐的酯化共聚物或苯乙烯与富马酸的酯化共聚物。梳形聚合物混合物也合适。梳形聚合物还可以是聚富马酸酯或聚马来酸酯。乙烯基醚的均聚物和共聚物也是合适的梳形聚合物。

[0108] 组 (f) 的合适聚氧化烯例如为聚氧化烯酯、醚、酯 / 醚及其混合物。聚氧化烯化合物优选包含至少一个, 更优选至少两个具有 10-30 个碳原子的线性烷基, 且聚氧化烯基的分子量最高达 5000。聚氧化烯基的烷基优选包含 1-4 个碳原子。这种聚氧化烯化合物例如

在 EP-A-061 895 和 US4, 491, 455 中所述, 其在此以引用方式完全并入本发明。优选的聚氧化烯酯、醚和酯 / 醚具有通式 V :



[0110] 其中

[0111] R^{19} 和 R^{20} 各自独立地为 R^{21} 、 $R^{21}-CO-$ 、 $R^{21}-O-CO(CH_2)_z-$ 或 $R^{21}-O-CO(CH_2)_z-CO-$, 其中 R^{21} 为线性 C_1-C_{30} 烷基,

[0112] y 为 1-4,

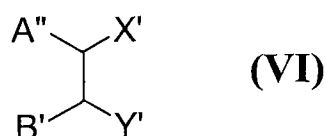
[0113] x 为 2-200, 以及

[0114] z 为 1-4。

[0115] 优选的其中 R^{19} 和 R^{20} 均为 R^{21} 的式 V 的聚氧化烯化合物为数均分子量为 100-5000 的聚乙二醇和聚丙二醇。优选的式 V 的其中基团 R^{19} 之一为 R^{21} 而另一个为 $R^{21}-CO-$ 的聚氧化烯为具有 10-30 个碳原子的脂肪酸如硬脂酸和山萘酸的聚氧化烯酯。优选的其中 R^{19} 和 R^{20} 均为基团 $R^{21}-CO-$ 的聚氧化烯化合物为具有 10-30 个碳原子的脂肪酸 (优选硬脂酸和山萘酸) 的二酯。

[0116] 组 (g) 的合适磺基羧酸 / 磺酸或其衍生物例如为通式 VI 的那些 :

[0117]



[0118] 其中

[0119] Y' 为 $SO_3^-(NR^{25}_3R^{26})^+$ 、 $SO_3^-(NHR^{25}_2R^{26})^+$ 、 $SO_3^-(NH_2R^{25}R^{26})$ 、 $SO_3^-(NH_3R^{26})$ 或 $SO_2NR^{25}R^{26}$,

[0120] X' 为 Y' 、 $CONR^{25}R^{27}$ 、 $CO_2^-(NR^{25}_3R^{27})^+$ 、 $CO_2^-(NHR^{25}_2R^{27})^+$ 、 $R^{28}-COOR^{27}$ 、 $NR^{25}COR^{27}$ 、 $R^{28}OR^{27}$ 、 $R^{28}OCOR^{27}$ 、 $R^{28}R^{27}$ 、 $N(COR^{25})R^{27}$ 或 $Z^-(NR^{25}_3R^{27})^+$,

[0121] 其中

[0122] R^{25} 为烃基,

[0123] R^{26} 和 R^{27} 各自为主链中至少有 10 个碳原子的烷基、烷氧基烷基或聚烷氧基烷基,

[0124] R^{28} 为 C_2-C_5 亚烷基,

[0125] Z^- 为一个阴离子等价物, 和

[0126] A'' 和 B' 各自为烷基、烯基或两个取代烃基或与它们键合的碳原子一起形成芳族或脂环族环体系。

[0127] 这种磺基羧酸和磺酸及其衍生物在 EP-A-0 261 957 中有所描述, 其在此以引用方式完全并入本发明。

[0128] 组 (h) 的合适聚 (甲基) 丙烯酸酯为丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯的均聚物或共聚物。优选至少两种不同的 (甲基) 丙烯酸酯 (其酯化醇不同) 的共聚物。如果合适, 该共聚物包含其它不同的共聚的烯属不饱和单体。该聚合物的重均分子量优选为 50000-500000。特别优选的聚合物为甲基丙烯酸与饱和 $C_{14}-C_{15}$ 醇的甲基丙烯酸酯的共聚物, 其中酸基已被氢化妥尔胺中和。合适的聚 (甲基) 丙烯酸酯例如在 WO 00/44857 中有所描述, 其在此以引用方式完全并入本发明。

[0129] 本发明混合物, 作为石蜡分散剂, 与常规流动性改进剂, 例如如在 WO 99/29748(4)

中所述的组 (d) 的乙烯 - 乙酸乙烯酯共聚物, 或如在 W02004/035715 (5) 中所述的组 (e) 的梳形聚合物, 形成用于中间馏分燃料, 尤其是含有生物柴油的那些中间馏分燃料的有效且万能的低温稳定体系。

[0130] 这等于可以通过使用本发明混合物改进一系列其它的燃料性能。这里仅作为实例提及的应作为防腐剂或改进氧化稳定性的额外作用。

[0131] 在用于主要包含或仅包含组分 (B) 的低硫燃料的情况下, 使用本发明混合物, 尤其是与流动性改进剂组合使用, 可以改进润滑性。例如根据 ISO12156 在所谓的 HFRR 测试中测定润滑性。

[0132] 本发明混合物既可以加入全部为化石源即由原油获得的中间馏分燃料中, 也可以加入除了基于原油的部分外还包含生物柴油部分的燃料中, 以改进它们的性能。在两种情况下, 不管燃料的来源或组成, 均观察到该中间馏分燃料的低温流动性能的显著改进, 即降低了 CP 值和 / 或 CFPP 值。沉淀的石蜡晶体有效地保持悬浮, 因此不存在石蜡沉积物对过滤器和管线的堵塞。本发明混合物具有良好的活性谱, 因此在各种各样的不同中间馏分燃料中均能非常有效地分散沉淀的石蜡晶体。

[0133] 本发明还提供含有本发明混合物的燃料, 尤其是含有生物柴油的那些。

[0134] 通常, 所述燃料和所述燃料添加剂浓缩液还包含常规用量的流动性改进剂 (如上所述)、其它石蜡分散剂、导电增进剂、防腐蚀添加剂、润滑性添加剂、抗氧化剂、金属减活剂、防沫剂、破乳剂、洗涤剂、十六烷值增进剂、溶剂或稀释剂、染料或香料或其混合物作为其它添加剂。没有写在上面的上述其它添加剂是本领域熟练技术人员熟悉的, 因此不需要在这里再阐述。

[0135] 试图用以下实施例解释本发明而不限本发明。

[0136] 实施例

[0137] 所用添加剂组分 :

[0138] 组分 (a) : 使乙二胺四乙酸与 4mol 氢化二牛油脂肪胺反应, 如文献 (1) 的实施例 1 所述在石脑油溶剂中制备 ;

[0139] 组分 (b) : 使二亚乙基三胺与 3mol 油酸反应, 如文献 (2) 表 1 的实施例 A 69 所述制备 ;

[0140] 组分 (c) : 使马来酸酐与 1mol 十三烷基胺反应, 如文献 (1) 的实施例 2 所述在石脑油溶剂中制备。

[0141] 由上述组分 (a)-(c) 制备以下浓缩液 C1 (本发明)、C2 (对比) 和 C3 (对比) :

[0142] 表 1

[0143]

	C1	C2 (对比)	C3 (对比)
组分 (a)	63	83	---
组分 (b)	22	---	100
组分 (c)	15	17	---

[0144] 表 1 中所记录的混合比为重量百分比 ; 这些混合物的溶剂含量为 40 重量 % ; 另外, 这些混合物还包含 5 % 的常规添加剂, 其不影响低温流动性改进作用。

[0145] 所述德国冬季柴油燃料 (DF1-DF7) 由以下参数表征 :

[0146] DF1 : CP (ISO 3015) : -5.9 °C, CFPP (EN 116) : -9 °C ;

- [0147] 密度 d_{15} (DIN 51577) :837.5kg/m³ ;
- [0148] 初始沸点 (DIN 51751) :178℃,最终沸点 :364℃ ;
- [0149] 石蜡含量 (GC) :16.6 重量%
- [0150] DF2 :CP (ISO 3015) :−5.9℃, CFPP (EN 116) :−7℃ ;
- [0151] 初始沸点 (DIN 51751) :180℃,最终沸点 :362℃ ;
- [0152] 石蜡含量 (GC) :16.6 重量%
- [0153] DF3 :CP (ISO 3015) :−7.0℃, CFPP (EN 116) :−8℃ ;
- [0154] 密度 d_{15} (DIN 51577) :831.6kg/m³ ;
- [0155] 初始沸点 (DIN 51751) :170℃,最终沸点 :357℃ ;
- [0156] 石蜡含量 (GC) :22.1 重量%
- [0157] DF4 :CP (ISO 3015) :−7.0℃, CFPP (EN 116) :−9℃ ;
- [0158] 初始沸点 (DIN 51751) :172℃,最终沸点 :355℃ ;
- [0159] 石蜡含量 (GC) :22.2 重量%
- [0160] DF5 :CP (ISO 3015) :−7.0℃, CFPP (EN 116) :−9℃ ;
- [0161] 密度 d_{15} (DIN 51577) :828.9kg/m³ ;
- [0162] 初始沸点 (DIN 51751) :176℃,最终沸点 :356℃ ;
- [0163] 石蜡含量 (GC) :22.1 重量%
- [0164] DF6 :CP (ISO 3015) :−7.4℃, CFPP (EN 116) :−7℃ ;
- [0165] 密度 d_{15} (DIN 51577) :827.8kg/m³ ;
- [0166] 初始沸点 (DIN 51751) :169℃,最终沸点 :349℃ ;
- [0167] 石蜡含量 (GC) :21.8 重量%
- [0168] DF7 :CP (ISO 3015) :−6.5℃, CFPP (EN 116) :−8℃ ;
- [0169] 密度 d_{15} (DIN 51577) :824.1kg/m³ ;
- [0170] 初始沸点 (DIN 51751) :182℃,最终沸点 :350℃ ;
- [0171] 石蜡含量 (GC) :23.3 重量%
- [0172] 所用生物柴油添加剂为 :油菜籽油甲基酯 (“RME”)、大豆油甲基酯 (“SME”) 或棕榈油甲基酯 (“PME”)。
- [0173] 所用低温流动性改进剂 (“MDFI”) 为 :
- [0174] FB1 :根据文献 (4) 的乙酸乙烯酯含量为 30 重量%的市售乙烯 - 乙酸乙烯酯共聚物 ;
- [0175] FB2 :根据文献 (5) 的市售乙烯 - 乙酸乙烯酯共聚物与具有梳形结构的烷基乙烯基醚均聚物的混合物。
- [0176] 基于其在所用柴油燃料中的 CFPP 性能而选择 FB1 和 FB2。很可能其它柴油燃料要求其它 MDFI。在这方面,本发明混合物不局限于与 FB1 和 FB2 一起使用。在下文描述的实验程序中,将添加剂 C1-C3 和 FB1 或 FB2 分开加入柴油燃料中。还可以首先将浓缩液 C1、C2 和 C3 与 MDFI FB1 或 FB2 混合,然后将它们一起混入柴油燃料 DF1-DF7 中。
- [0177] 测试方法描述 :
- [0178] 将燃料 DF1-DF7 与下表指定量的生物柴油添加剂、浓缩液 C1、C2 或 C3 和流动性改进剂 FB1 或 FB2 混合,在 40℃ 下搅拌混合,然后冷却至室温。测定这些含添加剂的燃料

样品的 CP (根据 ISO 3015) 和 CFPP (根据 EN 116)。此后,将含添加剂的燃料样品在置于冷却浴中的 500ml 玻璃圆筒中以每小时约 14℃的冷却速率从室温冷却至 -13℃,并在该温度下保存 16 小时。再次测定在 -13℃下从每个样品中取出的 20 体积%的底相的 CP (根据 ISO 3015) 和 CFPP (根据 EN 116)。该 20 体积%底相的 CP 与特定燃料样品原始 CP 偏离得越小,石蜡分散得越好。

[0179] 以下表 2 中列出了所得结果:

[0180]

表 2

列1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
实验号	DF	生物柴油	MDFI	ppm	WASA	ppm	CP*	CP#	ACP	CFPP*	CFPP#	%沉积物
1-1	DF6	5%RME	FB2	150	C2	150	-7.4	+1.4	8.8	-19	-9	66
1-2					C1	150	-7.4	-4.4	3.0	-19	-18	99
2-1	DF4	5%RME	FB2	150	C2	150	-7.0	+1.7	8.7	-23	-10	24
2-2					C1	150	-7.0	-4.8	2.2	-28	-26	2
3-1	DF7	5%RME	FP2	300	C2	250	-6.5	-0.6	5.9	-26	-14	74
3-2					C1	250	-6.5	-5.4	1.1	-29	-28	96
4-1	DF5	5%RME	FB2	300	C2	250	-6.7	-1.0	5.7	-23	-15	32
4-2					C1	250	-6.7	-5.9	0.8	-28	-28	0
5-1	DF3	10%RME	FB2	150	C2	150	-7.0	-4.1	2.9	-30	-20	2
5-2					C1	150	-7.0	-4.6	2.4	-29	-26	2
6-1	DF3	5%SME	FB2	150	C2	150	-7.0	-4.4	2.6	-21	-20	4
6-2					C1	150	-7.0	-5.1	1.9	-22	-21	2
7-1	DF3	5%PME	FB2	400	C2	400	-6.1	-2.9	3.2	-20	-19	26
7-2					C1	400	-6.1	-5.0	1.1	-26	-20	8
8-1	DF1	无	FB1	200	C2	150	-5.9	-4.8	1.1	-28	-28	6
8-2					C1	150	-5.9	-4.9	1.0	-29	-29	6
8-3	DF2	5%RME	FB1	200	C2	150	-6.1	+0.3	6.4	-30	-16	26
8-4					C1	150	-6.1	-3.4	2.7	-29	-27	2
9-1	DF3	无	FB2	150	C2	150	-7.0	-5.9	1.1	-28	-27	4
9-2					C3	150	-7.0	3.5	10.5	-17	-6	24
9-3					C1	150	-7.0	-5.6	1.4	-28	-20	2
9-4					C2	150	-7.0	+1.7	8.7	-23	-10	24
9-5	DF3	5%RME	FB2	150	C3	150	-7.0	+1.4	8.4	-16	-9	36
9-6					C1	150	-7.0	-4.8	2.2	-28	-26	2

[0181] 表 2 的说明：

[0182] 第 3 列记录了所用生物柴油添加剂的量（重量%）和类型。

[0183] 第 5 列记录了第 4 列指定的流动性改进剂 FB1 或 FB2（“MDFI”）的用量，以重量 ppm 计。

[0184] 第 7 列记录了第 6 列指定的石蜡分散剂 (“WASA”)C1(本发明) 或 C2(对比) 或 C3(对比) 的用量,以重量 ppm 计。

[0185] CP*(第 8 列) 和 CFPP*(第 11 列) 记录了含添加剂的燃料样品冷却前的值。CP#(第 9 列) 和 CFPP#(第 12 列) 记录了每种情况下冷却后取出的 20 体积%底相的相应值。第 10 列为 CP# 与 CP*之差的绝对值。

[0186] 第 13 列记录了在 -13℃ 的冷却浴中存储后石蜡沉积物的体积%。当记录的值在较低范围内时(所举出的实例低于 40 体积%的情况): 这里给定的值越高,石蜡分散性能越好。但是第 13 列中非常高的值(所举出的实例高于 60 体积%的情况) 同样是良好石蜡分散性能的指示。关键是石蜡沉积物通常约为 10-30 体积%,因为此时大部分沉淀的石蜡晶体存在于 20 体积%的底相中,这用来表征所述添加剂的有效性。

[0187] 根据表 2 的 Δ CP 值(第 10 列),显然对于含有生物柴油的燃料样品,C1 在所用情况下与 C2 或 C3 相比均明显改进了分散性能。表 2 中系列 8 和 9 的实验显示了本发明混合物对柴油燃料-生物柴油混合物的石蜡沉积物的惊人效果。对于纯柴油燃料(纯燃料 DF3), C1 和 C2 取得了大约同样良好的效果,而 C3 对于更新的低硫柴油燃料则不再具有足够的性能(实验 9-2)。加入 5 重量% RME(例如在实验 8-3/4 和 9-4/6 中) 的结果是,当使用对比例 C2 时效果大大恶化了,而当使用本发明混合物时,低温性能实际上保持不变。

[0188] 但是,对于样品 9-1 至 9-3 的不添加生物燃料的中间馏分燃料(即基于原油的纯燃料样品),也观察到 C1 与 C2 和 C3 相比,分散性能有轻微改进,这可以通过低沉积物值与大约相等的 CP 和 CFPP 值判断出来。