

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C11B 5/00 (2006.01)
C10L 1/2383 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710104433.1

[43] 公开日 2007 年 10 月 24 日

[11] 公开号 CN 101058774A

[22] 申请日 2007. 4. 20

[21] 申请号 200710104433.1

[30] 优先权

[32] 2006. 4. 21 [33] EP [31] 06112882.3

[71] 申请人 英菲诺姆国际有限公司

地址 英国牛津郡

[72] 发明人 A·C·苏特科斯奇

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 林柏楠 张耀宏

权利要求书 1 页 说明书 9 页

[54] 发明名称

生物燃料的改进

[57] 摘要

本发明涉及一种烃基取代的琥珀酸酰化剂与聚亚烷基胺的反应产物在防止或延迟液体组合物氧化中的用途，其中该液体组合物包含至少 2 重量%的源自植物或动物的油。任选地，该反应产物与 BHQ 组合使用。

1. 一种烃基取代的琥珀酸酐化剂与聚亚烷基胺的反应产物，非必要地与2,5-二叔丁基氢醌的组合在防止或延迟液体组合物氧化中的用途，其中所述液体组合物包含至少2重量%的源自植物或动物的油。
2. 如权利要求1所述的用途，其中所述液体组合物包含至少5重量%，优选至少25重量%，更优选至少50重量%，例如至少95重量%的源自植物或动物的油。
3. 如权利要求1或2所述的用途，其中所述烃基取代的琥珀酸酐化剂与聚亚烷基胺的反应产物与2,5-二叔丁基氢醌组合使用。
4. 如权利要求1-3中任一项所述的用途，其中所述烃基取代的琥珀酸酐化剂与聚亚烷基胺的反应产物包括PIBSA-PAM或PIBSA-HPAM物质。
5. 如权利要求1-4中任一项所述的用途，其中所述液体组合物氧化的防止或延迟按利用Rancimat Test (ISO 6886) 所测定的。

生物燃料的改进

本发明涉及防止或延迟源自植物或动物的油的氧化。

源自植物或动物的油和脂肪越来越多地用作燃料，特别是用作石油衍生中间馏分燃料（例如柴油）的部分或完全替代品。通常，这种燃料称为“生物燃料”或“生物柴油”。生物燃料可以由许多来源衍生得到。其中最普遍的是从例如油菜籽、葵花籽等植物中提取的脂肪酸的烷基酯，往往是甲酯。这些类型的燃料往往称为FAME（脂肪酸甲酯）。

对环境的重视促进了这种燃料的使用，因为它们由可再生来源得到。还有一点是生物燃料燃烧所产生的污染比等同的石油衍生燃料要小。

但是，由于这种燃料由天然来源衍生得到，因此它们储存时往往会因氧化而恶化。

氧化问题对于石油衍生燃料虽不明显，但仍重要，并且公知在石油衍生油中使用抗氧化添加剂。所用的最普遍一类是芳基-胺类和酚类抗氧化剂，例如二苯胺、二烷基苯胺、BHT、BHQ、Irganox L118和Irganox L57。也使用酮类、磷基和糖酯抗氧化剂，例如2,4-壬二酮、二月桂基亚磷酸酯、三甲苯基磷酸酯和抗坏血酸棕榈酸酯。US2004/0139649 A1描述了BHT（2,4-二叔丁基羟基甲苯）用于提高生物柴油储存稳定性的用途。

本发明基于发现了某些迄今并不知它们具有任何抗氧化性的物质可有效地防止或延迟含源自天然材料的油的组合物氧化。

本发明的另一有利方面是发现了迄今并不知它们具有任何抗氧化性的物质与某些已知抗氧化物质的组合协同地提高了源自植物或动物的油的氧化稳定性。这一方面是令人惊讶的，因为并没有看到它们与其它已知抗氧化物质的组合表现出相似效果。

因而，根据本发明提供了烷基取代的琥珀酸酐化剂与聚亚烷基胺的反应产物，任选地与2,5-二叔丁基氢醌（BHQ）的组合在防止或延迟液体组

合物氧化中的用途，其中该液体组合物包含至少 2 重量%的源自植物或动物的油。

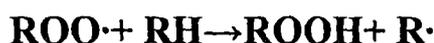
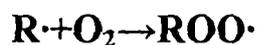
在优选的实施方案中，烃基取代的琥珀酸酐化剂与聚亚烷基胺的反应产物与 BHQ 组合使用。

如上讨论的，芳胺类物质，特别是二芳胺类物质是已知的石油衍生油的抗氧化剂。据广泛认为，烃燃料的氧化按自由基机理进行：

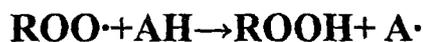
(i) 反应开始于自由基生成：



(ii) 烃自由基 ($R\cdot$) 接着可以与氧反应，生成过氧基，而过氧基接着能够与其它烃以永动方式反应：



(iii) 抗氧化剂 (AH) 能够为过氧基提供氢原子，该反应比过氧基与其它烃的反应更有利：



抗氧化剂中芳基的存在使得所生成的抗氧化基 ($A\cdot$) 由于共振而充分稳定，以致传播停止。该机理也解释了酚类抗氧化剂的有效性，因为它们也可以通过共振生成稳定基团。

该机理也被广泛认为是由天然来源衍生的油氧化的过程。这种油的组分结构的特征在于存在或多或少的烯烃类不饱和键。与烯烃类不饱和键相邻的氢原子更容易移出，由此以上步骤 (i) 中的 $R\cdot$ 生成更容易。因此含有更高比例的烯键式不饱和物质和/或带多个烯烃类不饱和键的物质的油更容易氧化。例如，已有报道 C_{18} 甲酯氧化的相对速率按递增顺序为：油酸 ($C_{18:1}$)、亚油酸 ($C_{18:2}$)、亚麻酸 ($C_{18:3}$)。

考虑以上概括的可接受的抗氧化机理，因而发现本发明中所用的反应产物是含由天然来源衍生得到的油的组合物用的有效抗氧化剂令人意外。这是因为该反应产物的结构不像芳胺类(和酚类)，它们不会通过共振使得自由基稳定。令人还更惊讶的是观察到该反应产物作为含由天然来源衍生

得到的油的组合物的抗氧化剂实际比芳胺更有效。

现在将更详细地描述适合本发明所有方面的各种特征。

烃基取代的琥珀酸酐化剂与聚亚烷基胺的反应产物

这些物质在本领域中公知作为燃料油组合物中的有效无灰分散剂。

(i) 烃基取代的琥珀酸酐化剂

如本说明书中所用的，术语“烃基”指具有直接连接到分子其余部分上的碳原子并且具有烃或主要具有烃特征的基团。它们可以是饱和或不饱和的，直链或带支链的。优选地，该烃基是烃基团。这些基团可以包含非烃取代基，条件是它们的存在不会改变该基团的主要烃特征。示例包括酮基、卤原子、硝基、氰基、烷氧基和酰基。这些基团也可以或可替换地在由碳原子构成的链中包含非碳的原子。合适的杂原子例如包括氮、硫和氧。有利地，该烃基是烷基。

该烃基取代基优选平均具有至少 30 - 50 和至多约 200 个碳原子，相应的 M_n 约为 400 - 2500，例如 550 - 1500，优选 700 - 1500。优选 700 - 1300 的 M_n 。

具有平均多于 30 个碳原子的主要饱和的烃基取代基的具体例子如下：具有约 35 - 约 70 个碳原子的聚(乙烯/丙烯)或聚(乙烯/丁烯)基的混合；具有约 80 - 约 100 个碳原子的聚(丙烯/1-己烯)基的混合；具有平均 50 - 75 个碳原子的聚(异丁烯)基的混合；具有平均 50 - 75 个碳原子的聚(1-丁烯)基的混合。

该取代基的优选来源是聚(异丁烯)，例如通过在路易斯酸催化剂，例如三氯化铝或三氟化硼的存在下，将丁烯含量为 35 - 75 wt% 和异丁烯含量为 30 - 60 wt% 的 C_4 精制料流聚合得到的那些。这些聚丁烯主要包含下列结构的异丁烯单体重复单元：



该烃基取代基经本领域技术人员已知的常规方式连接到琥珀酸部分或其衍生物上。

(ii) 聚亚烷基多胺

合适的多胺是含有通过亚烷基桥连的氨基氮的那些，其中氨基氮可以是伯、仲和/叔氮。该多胺可以是直链，其中所有氨基是伯基或仲基，或可以包含环状或带支链部分、或包含环状和支链部分，这种情况下叔氨基也可以存在。该亚烷基优选是亚乙基或亚丙基，其中优选亚乙基。该物质可以由低级亚烷基二胺，例如乙二胺聚合，得到多胺混合物，或经二氯乙烷和氨反应制得。

该多胺通常作为每个分子中氮原子数不同的不同多胺的混合物提供。合适的混合物主要是分子中包含4、5和6个氮原子的那些(PAM)。还合适的是通常称为HPAM(重PAM)的混合物，其主要是分子中包含7、8和9个氮原子的那些。也可以使用单种多胺，例如TETA、TEPA。

优选通过烷基取代的琥珀酸酐或酸(PIBSA)与聚亚烷基多胺之间的反应形成的物质。这些物质根据所用多胺的性质通称为PIBSA-PAM或PIBSA-HPAM。

源自植物或动物的油

源自动物或植物的油和脂肪的例子是油菜籽油、芜荑油、大豆油、棉籽油、葵花籽油、蓖麻油、橄榄油、花生油、玉米油、杏仁油、棕榈籽油、椰子油、芥子油、麻风果油(jatropha oil)、牛脂和鱼油。其它例子包括源自玉米、黄麻、芝麻、牛油树、花生蛋白的油和亚麻籽油，并且可以通过本领域已知方法衍生得到。油菜籽油是其中脂肪酸部分被甘油酯化的混合物，它可以大量获取，并且可以通过压榨油菜籽的简单方式得到。循环油，例如用过的厨房用油也适用。

作为脂肪酸的烷基酯，可以考虑下面的例如商用混合物：碘值为50-150，特别为90-125，具有12-22个碳原子的脂肪酸，例如月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、棕榈油酸、硬脂酸、油酸、反油酸、岩芹酸、蓖麻油酸、桐酸、亚油酸、亚麻酸、花生酸、鲟油酸、山嵛酸或芥子酸的乙酯、丙酯、丁酯和特别是甲酯。具有特别有利性质的混合物是主要包含，即包含至少50 wt%具有16-22个碳原子和1、2或3个双键的脂肪酸甲酯的那些。优选的脂肪酸低级烷基酯是油酸、亚油酸、亚麻酸和芥子酸的甲酯。

所述类的商用混合物例如通过与低级脂族醇的酯交换而将动物和植物脂肪和油断裂和酯化而得到。对于制备脂肪酸的烷基酯，有利的是开始于含有少量（低于20%）饱和酸且碘值小于130的脂肪和油。下面酯或油的混合物合适，例如油菜籽、葵花籽、芜荑、蓖麻、大豆、花生、棉籽、牛脂等。优选基于新一类油菜籽油的脂肪酸烷基酯，其中脂肪酸组分的大于80 wt%由具有18个碳原子的不饱和脂肪酸衍生得到。

特别优选能够用作生物燃料的油。据认为生物燃料，即源自动物或植物的燃料燃烧时对环境的破坏小，并且由可再生来源得到。已有报道，燃烧时所形成的二氧化碳比等量石油馏分燃料，例如柴油燃料形成的要少，所形成的二氧化硫非常少。植物油的某些衍生物，例如通过用一元烷基醇皂化和再酯化得到的那些可以用作柴油燃料的替代品。

因此，生物燃料是能够用作燃料的、由植物或动物，或它们二者得到的油或其衍生物。

虽然许多上述油可以用作生物燃料，但优选植物油衍生物，其中特别优选的生物燃料是油菜籽油、棉籽油、大豆油、葵花籽油、橄榄油或棕榈油的烷基酯衍生物，特别优选油菜籽油甲酯，无论单独的油菜籽油甲酯或是它与其它植物油衍生物的混合物，例如油菜籽油甲酯与棕榈油甲酯的任意比例的混合物。

当前，最普遍的是生物燃料与石油衍生油组合使用。本发明适用于生物燃料和石油衍生燃料的任意比的混合物。例如，至少5重量%，优选至少25重量%，更优选至少50重量%，例如至少95重量%的油可以衍生自植物或动物来源。

为避免疑问，本发明也适用于纯生物燃料。在其一种实施方案中，液体组合物包含几乎100重量%的源自植物或动物的油。

本发明的实际结果是可以处理特别容易因氧化而恶化的纯生物燃料和生物燃料含量高的燃料，以改善其保存时间。这都可能重要，无论生物燃料要以基本纯的形式使用，或在延长保存后要与石油衍生油混合。

处理速率

烃基取代的琥珀酸酐化剂与聚亚烷基胺的反应产物和 BHQ (如果存在)各自以基于液体重量 10 - 10000 ppm 的量添加到液体组合物中。优选地,以基于液体重量 10 - 2000 ppm, 例如 10 - 1000 ppm 的量添加。

氧化的防止或延迟

可以利用 Rancimat Test (ISO 6886, pr EN 14112) 测定包含源自植物或动物的油的液体组合物的氧化稳定性。该方法来源于食品工业[例如参见 H. Prankl, "Oxidation Stability of fatty acid methyl esters", 第 10 届关于能源和工业用生物质的欧洲会议 (10th European Conference on Biomass for Energy and Industry), 1998 年 6 月 8-11 日, Wurzburg]。在该测试中,在恒定温度 (110℃) 下老化液体样品,同时空气以 10 l/hr 的速率通过该液体。用过的空气流通过充满蒸馏水的测量室。连续测定该测量室的导电率,并自动记录。随着液体氧化,挥发性有机酸生成,并被蒸馏水吸取。这增加了水的导电率。该氧化过程如此使得所测量的导电率逐渐升高后,再快速升高。快速升高之前的时间段称为“诱导段”,作为被测液体氧化稳定性的量度。有效抗氧化剂的存在会延长该诱导段。该 Rancimat Test 已采纳为鉴定生物柴油燃料的规范测试。

液体组合物氧化的防止或延迟优选按利用 Rancimat Test (ISO 6886) 所测定的。也就是说, Rancimat Test 测得诱导段比未经处理的液体组合物的诱导段有增加,这表明液体组合物的氧化得到防止或延迟。

现在仅通过实施例来描述本发明。

下表 2 示出了由 Rancimat 测试得到的结果。接受测试的是具有下表 1 所示规格且为比较而包含各种常用类型的抗氧化剂,和根据本发明包含 PIBSA-HPAM 物质的生物燃料。表 2 给出了所用物质的细节和处理速率。

表 1

碘值	g I ₂ /g 生物燃料	66
C16:0	质量%	4.59
C16:1	质量%	0.21
C18:0	质量%	1.58

C18:1	质量%	56.04
C18:2	质量%	19.88
C18:3	质量%	10.39
C20:0	质量%	-
总饱和物	质量%	6.17

表 2

编号	添加剂	类型	处理速率/ppm	Rancimat 诱导时间/小时
1	无	基础燃料	-	5.93
2	DPA	二苯胺	200	5.36
3	Naugalube 438L	二烷基苯胺	200	5.81
4	BHT	二烷基酚	200	7.54
5	BHT	二烷基酚	200	8.31
6	BHQ	叔丁基氢醌	200	10.11
7	Irganox L118	烷基酚	200	7.92
8	Irganox L57	烷基酚	200	5.36
9	2,4-壬二酮	二烷基酮	200	6.79
10	二月桂基亚磷酸酯	磷基	200	6.49
11	三甲苯基磷酸酯	磷基	200	6.50
12	抗坏血酸棕榈酸酯	糖酯	200	8.74
13	抗坏血酸棕榈酸酯	糖酯	200	8.54
14	PIBSA-HPAM	烷基多胺	200	9.00

(BHT-2,4-二叔丁基羟基甲苯; BHQ-2,5-二叔丁基氢醌; PIBSA-PAM-PIB₉₅₀琥珀酸酐与主要是含7-9个氮原子的分子的聚亚烷基多胺的反应产物)

从所得结果可以看到,根据本发明的实施例(编号14)有效地延迟了

生物燃料的氧化。还表明了根据本发明的实施例在生物燃料中比各种常用抗氧化剂更有效。

下表 3 示出了第二系列 Rancimat 测试的结果。在该系列的测试中，测试表 2 实施例 14 中单独的 PIBSA-HPAM，它与 BHQ 的组合，它与 US2004/0139649A1 中所用的相同已知抗氧化剂 BHT(2,4-二叔丁基羟基甲苯)的组合。为全面起见，给出了单独使用 BHT 和 BHQ 的数据。所提供的数据是相比较基础燃料测得的 Rancimat 诱导时间的增加值。基础燃料的诱导时间是 4.95 hr。“添加剂”栏中括号中的数值指各组分按重量 ppm 计的处理速率。

表 3

编号	添加剂	相比较基础燃料 Rancimat 诱导时间的增加值/hr
15	PIBSA-HPAM(250)	3.16
16	PIBSA-HPAM(500)	5.26
17	PIBSA-HPAM(1000)	10.62
18	BHT(250)	2.22
19	BHT(500)	4.65
20	BHT(1000)	6.34
21	PIBSA-HPAM(125)+ BHT(125)	2.21
22	PIBSA-HPAM(250) + BHT(250)	5.57
23	PIBSA-HPAM(500) + BHT(500)	7.92
24	PIBSA-HPAM(125)+ BHQ(125)	13.95
25	PIBSA-HPAM(250) + BHQ(250)	19.28
26	PIBSA-HPAM(500) + BHQ(500)	30+
27	BHQ(200)	10.11

(BHT-2,4-二叔丁基羟基甲苯； BHQ-2,5-二叔丁基氢醌； PIBSA-PAM-PIB₉₅₀琥珀酸酐与主要是含 7-9 个氮原子的分子的聚亚烷基多胺的反应产物)

该结果表明 PIBSA-HPAM 当单独使用时是生物燃料的有效抗氧化剂 (表 2 所示证实了这一结果)。BHT 和 BHQ 也如期望的有效。但是, PIBSA-HPAM 与 BHQ 的组合特别有效 (实施例 24-26)。从各组分贡献值的简单加和,可以预测到 250 ppm 的 PIBSA-HPAM(3.16 hr)与 200 ppm 的 BHQ (10.11 hr) 的组合得到的诱导时间为 13.27 hr。但是, 实施例 25 表明了这两组分之间存在协同作用, 两组分均为 250 ppm 的组合得到的诱导时间为 19.28 hr。当将 BHQ 替换为 BHT 时, 没有看到这种协同作用。例如, 比较实施例 15、18 和实施例 22, 仅表明它们至多存在中性作用。