



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 115449410 B

(45) 授权公告日 2024. 08. 16

(21) 申请号 202211199796.9

C07C 249/02 (2006.01)

(22) 申请日 2022.09.29

C07C 251/24 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

C07C 213/02 (2006.01)

申请公布号 CN 115449410 A

C07C 217/58 (2006.01)

(43) 申请公布日 2022.12.09

(56) 对比文件

(73) 专利权人 浙江大学

US 2006189824 A1, 2006.08.24

地址 310058 浙江省杭州市西湖区余杭塘路866号

CN 108069874 A, 2018.05.25

审查员 冯家祥

(72) 发明人 叶翠 蒋朋飞 糜基 姚晨阳

方文军 郭永胜 闫澍

(74) 专利代理机构 杭州天勤知识产权代理有限公司

33224

专利代理师 白静兰

(51) Int. Cl.

C10L 1/223 (2006.01)

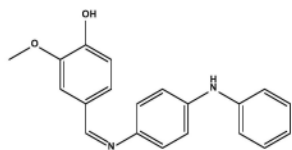
权利要求书1页 说明书6页 附图3页

(54) 发明名称

一种改善燃料氧化性能的抗氧化剂及其应用

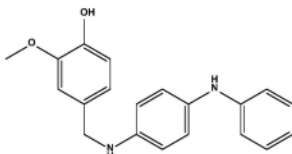
(57) 摘要

本发明公开了一种改善燃料氧化性能的抗氧化剂:所述的抗氧化剂DA和DAH具有受阻酚与受阻胺的双功能结构,结构式分别如式I和式II所示,分子量分别为318.14和320.15;



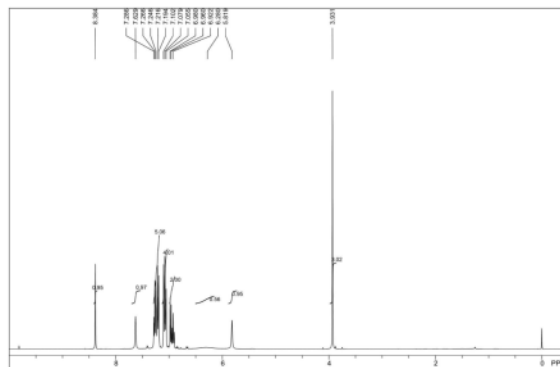
式I

本发明还公开了上述改

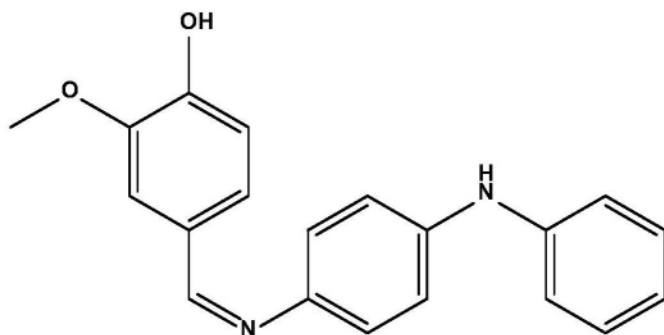


式II

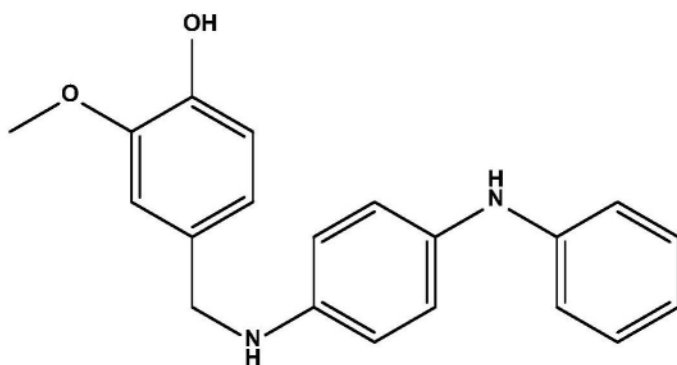
善燃料氧化性能的抗氧化剂在碳氢化合物中的应用。本发明提供的小分子抗氧化剂应用在碳氢化合物中具有优异的抗氧化效果。



1. 一种改善燃料氧化性能的抗氧剂在碳氢化合物中的应用,其特征在于,所述的抗氧剂DA和DAH具有受阻酚与受阻胺的双功能结构,结构式分别如式I和式II所示,分子量分别为318.14和320.15:



式I



式II;

所述的抗氧剂DA在碳氢化合物中的添加量为250 ~ 1000mg/kg;

所述的抗氧剂DAH在碳氢化合物中的添加量为250 ~ 1000mg/kg;

所述的碳氢化合物为模拟油,所述的模拟油为十氢萘或挂式四氢双环戊二烯。

2. 根据权利要求1所述的改善燃料氧化性能的抗氧剂在碳氢化合物中的应用,其特征在于,所述DA通过3-甲氧基-4-羟基苯甲醛与4-氨基二苯胺进行席夫碱缩合反应得到;所述DAH通过3-甲氧基-4-羟基苯甲醛与4-氨基二苯胺,进行席夫碱缩合反应并进一步还原得到。

一种改善燃料氧化性能的抗氧化剂及其应用

技术领域

[0001] 本发明涉及燃油添加剂技术领域,具体涉及一种改善燃料氧化性能的抗氧化剂及其应用。

背景技术

[0002] 3-甲氧基-4-羟基苯甲醛提取自芸香科植物香荚兰豆,被广泛应用于食品、药品、化妆品等领域。羟基邻位的甲氧基对羟基的供氢起促进作用,而结构中的羰基则为结构修饰提供了良好的反应基础。目前已有许多研究对其进行功能化修饰,并在生物医药、石油化工、催化剂等领域取得良好效果。

[0003] 高超声速飞行器在高速飞行时,管道中的燃料受到短期热应力的作用,与溶解氧发生一系列复杂的热氧化反应。而这些氧化反应的产物会在管道壁面作用下进一步反应,生成可溶性大分子或不溶性沉积物。这一系列热化学过程会降低燃料的燃烧效率,并影响管路和发动机的正常工作,造成极大的安全问题。

[0004] 为了抑制发动机燃油输送系统中燃料在短期热应力作用下发生的氧化结焦,维护管路和发动机的正常工作,提高燃料的热氧化安定性势在必行。抗氧化剂因其使用的便利性,被广泛应用于碳氢燃料中。受阻酚类抗氧化剂以及受阻胺类抗氧化剂是典型的自由基捕获型抗氧化剂,具有较好的抗氧化效果。如公开号为CN113292431A的中国专利公开了一种受阻酚抗氧化剂及其制备方法;公开号为CN113292483A的中国专利公开了一种受阻酚抗氧化剂的中间体及其制备方法。

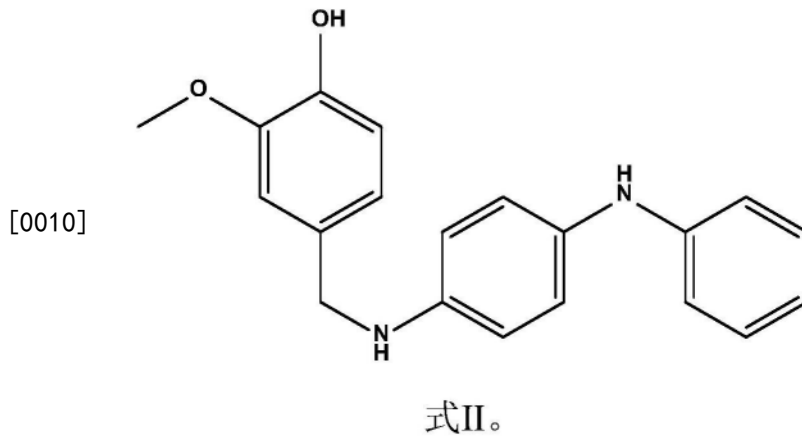
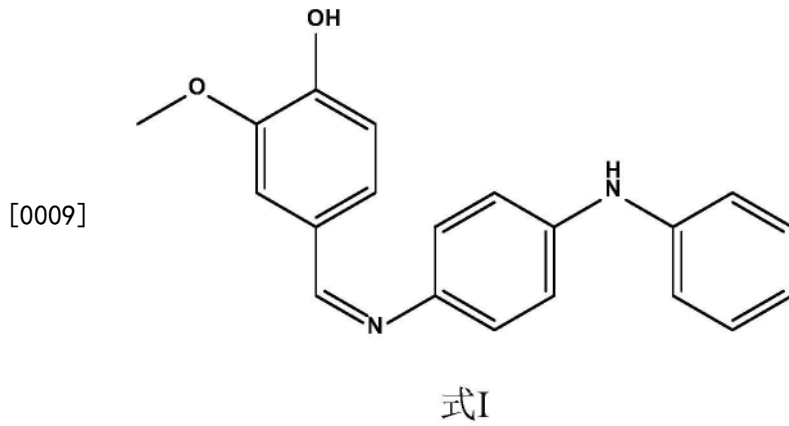
[0005] 但是,两类抗氧化剂存在热稳定性不佳,适用温度范围较窄,有效基团相对含量较少,添加量较大等问题。

发明内容

[0006] 本发明的目的在于提供一种改善燃料氧化性能的抗氧化剂,具有受阻酚与受阻胺的双功能结构,将其应用在碳氢化合物中具有优异的抗氧化效果。

[0007] 本发明通过如下技术方案实现:

[0008] 一种改善燃料氧化性能的抗氧化剂,所述的抗氧化剂DA和DAH具有受阻酚与受阻胺的双功能结构(受阻酚和受阻胺进行化学键连改性后的结构),结构式分别如式I和式II所示,分子量分别为318.14和320.15:



[0011] 所述的小分子抗氧化剂DA通过3-甲氧基-4-羟基苯甲醛与4-氨基二苯胺,进行席夫碱缩合反应得到。所述的小分子抗氧化剂DAH通过3-甲氧基-4-羟基苯甲醛与4-氨基二苯胺,进行席夫碱缩合反应并进一步还原得到。结构式如式I和式II所示如下:

[0012] 本发明还提供了上述改善燃料氧化性能的抗氧化剂在碳氢化合物中的应用。

[0013] 作为优选,所述的小分子抗氧化剂在碳氢化合物中的添加量为125~1000mg/kg。添加量小于125mg/kg,抗氧化效果不佳。添加量大于1000mg/kg,抗氧化效果提升幅度不明显,节省经济成本。

[0014] 作为优选,所述的碳氢化合物为模拟油。

[0015] 作为优选,所述的模拟油为十氢萘和挂式四氢双环戊二烯。

[0016] 作为优选,所述的小分子抗氧化剂分子量为318.14和320.15。上述结构的小分子抗氧化剂应用在碳氢化合物中能有效提升氧化起始温度、氧化诱导时间,抑制燃料发生氧化反应。

[0017] 同现有技术相比,本发明的有益效果体现在:将受阻酚结构与受阻胺结构结合,提高小分子抗氧化剂的热稳定性;通过进一步加氢还原,增加供氢位点;利用其分子内协同作用,在相同添加量下,发挥更好的抗氧化性能。

附图说明

[0018] 图1为实施例1制备的DA的¹H NMR谱图;

[0019] 图2为实施例1中制备的DA的¹³C NMR谱图;

[0020] 图3为实施例2中制备的DAH的¹H NMR谱图;

[0021] 图4为实施例2中制备的DAH的¹³C NMR谱图。

具体实施方式

[0022] 以下实施例和应用例可以使本专业人员更全面理解本发明,但不以任何方式限制本发明。

[0023] 添加剂热稳定性评价使用热重分析仪进行测定。表达为,在50mL/min的氮气吹扫下,10mg样品以10°C/min升温速率下,分解失去总重量5%时对应的温度(T_{5%},起始分解温度)。

[0024] 添加剂在碳氢化合物中的抗氧化性能依照现行国际标准ASTM E2009-08(2014)e1方法B(氧化起始温度)和ASTM E1858-08(2015)e1方法B(氧化诱导期)测定。表达为,在高氧气体压力下,样品以恒定速率升温发生氧化反应时对应的最低温度(氧化起始温度)及样品在恒定温度下发生氧化反应对应的最短时间(氧化诱导期)。抗氧化性能测试的温度为160~175°C,对应氧气压力为1.5~3.5MPa。

[0025] 实施例1抗氧剂(DA)制备

[0026] 取洁净干燥的250ml圆底烧瓶称取等当量的3-甲氧基-4-羟基苯甲醛与4-氨基二苯胺,然后加入乙醇溶解,室温下搅拌6小时后停止反应。除去体系中的溶剂,向反应体系中加入三氯甲烷,并水洗三次,取有机相用无水硫酸镁干燥,过滤后通过旋转蒸发仪除去体系中的三氯甲烷,将产物置于55°C真空烘箱中静置过夜,得到绿色粉末状固体,即DA。DA的¹H NMR谱图如图1所示,特征峰归属于图1中给出;DA的¹³C NMR谱图如图2所示,特征峰归属于图2中给出。

[0027] 实施例2抗氧剂(DAH)制备

[0028] 取洁净干燥的250ml圆底烧瓶称取等当量的3-甲氧基-4-羟基苯甲醛与4-氨基二苯胺,加入乙醇溶解,室温下搅拌6小时后将体系冷却至0°C,分批加入二倍当量的NaBH₄搅拌充分,体系逐步恢复至室温并继续反应12h后停止。加水淬灭体系中残余的NaBH₄,用二氯甲烷将产物萃取至有机相,用无水硫酸镁干燥后,通过旋转蒸发仪除去溶剂,并通过柱色谱纯化,得到橙黄色液体,即DAH。DAH的¹H NMR谱图如图3所示,特征峰归属于图3中给出;DAH的¹³C NMR谱图如图4所示,特征峰归属于图4中给出。

[0029] 应用例1

[0030] 使用热重分析仪对添加剂的起始分解温度进行测定,结果如下:BHT,103.3°C;2-甲氧基-4-甲基苯酚(具有与DA、DAH相同的受阻酚抗氧化活性结构),96.7°C;二苯胺(具有与DA、DAH相同的芳香胺抗氧化活性结构),146.3°C;DA,258.5°C;DAH,231.6°C,表明合成的小分子抗氧剂热稳定性显著优于BHT以及结构中对应的单体。

[0031] 应用例2

[0032] 称取小分子商业化抗氧剂BHT、2-甲氧基-4-甲基苯酚(具有与DA相同的受阻酚抗氧化活性结构)、二苯胺(具有与DA相同的芳香胺抗氧化活性结构),以125mg/kg的浓度搅拌溶解于十氢萘。在3.5MPa氧气压力下,以10°C/min恒定速率升温测定样品的氧化起始温度。结果表明,样品的氧化起始温度由208.9°C提升至212.1°C、215.4°C、216.8°C。

[0033] 作为对比,称取DA,以125mg/kg的浓度搅拌溶解于十氢萘。同样实验条件下测定样品的氧化起始温度。结果表明,样品的氧化起始温度由208.9°C提升至222.2°C。称取DAH,以

125mg/kg的浓度搅拌溶解于十氢萘。同样实验条件下测定样品的氧化起始温度。结果表明,样品的氧化起始温度由208.9°C提升至222.6°C。说明小分子抗氧化剂DA、DAH的抗氧化性能显著优于BHT以及结构中对应的单体。

[0034] 应用例3

[0035] 称取小分子商业化抗氧化剂BHT、2-甲氧基-4-甲基苯酚、二苯胺,以250mg/kg的浓度搅拌溶解于十氢萘。在3.5MPa氧气压力下,以10°C/min恒定速率升温测定样品的氧化起始温度。结果表明,样品的氧化起始温度由208.9°C提升至215.1°C、218.1°C、218.8°C。

[0036] 作为对比,称取DA,以250mg/kg的浓度搅拌溶解于十氢萘。同样实验条件下测定样品的氧化起始温度。结果表明,样品的氧化起始温度由208.9°C提升至224.8°C。称取DAH,以250mg/kg的浓度搅拌溶解于十氢萘。同样实验条件下测定样品的氧化起始温度。结果表明,样品的氧化起始温度由208.9°C提升至227.6°C。说明小分子抗氧化剂DA的抗氧化性能显著优于BHT以及结构中对应的单体。

[0037] 应用例4

[0038] 称取小分子商业化抗氧化剂BHT、2-甲氧基-4-甲基苯酚、二苯胺,以500mg/kg的浓度搅拌溶解于十氢萘。在3.5MPa氧气压力下,以10°C/min恒定速率升温测定样品的氧化起始温度。结果表明,样品的氧化起始温度由208.9°C提升至216.5°C、221.6°C、222.2°C。

[0039] 作为对比,称取DA,以500mg/kg浓度搅拌溶解于十氢萘。同样实验条件下测定样品的氧化起始温度。结果表明,样品的氧化起始温度由208.9°C提升至229.5°C。称取DA,以500mg/kg浓度搅拌溶解于十氢萘。同样实验条件下测定样品的氧化起始温度。结果表明,样品的氧化起始温度由208.9°C提升至230.5°C。

[0040] 应用例5

[0041] 称取小分子商业化抗氧化剂BHT、2-甲氧基-4-甲基苯酚、二苯胺,以1000mg/kg的浓度搅拌溶解于十氢萘。在3.5MPa氧气压力下,以10°C/min恒定速率升温测定样品的氧化起始温度。结果表明,样品的氧化起始温度由208.9°C提升至218.5°C、224.3°C、227.0°C。

[0042] 作为对比,称取DA,以1000mg/kg的浓度搅拌溶解于十氢萘。同样实验条件下测定样品的氧化起始温度。结果表明,样品的氧化起始温度由208.9°C提升至247.3°C。称取DAH,以1000mg/kg的浓度搅拌溶解于十氢萘。同样实验条件下测定样品的氧化起始温度。结果表明,样品的氧化起始温度由208.9°C提升至252.7°C。

[0043] 应用例6

[0044] 称取小分子商业化抗氧化剂BHT、2-甲氧基-4-甲基苯酚、二苯胺,以500mg/kg的浓度搅拌溶解于挂式四氢双环戊二烯。在3.5MPa氧气压力下,以10°C/min恒定速率升温测定样品的氧化起始温度。结果表明,样品的氧化起始温度由203.9°C提升至210.0°C、213.6°C、222.9°C。

[0045] 作为对比,称取DA,以500mg/kg的浓度搅拌溶解于挂式四氢双环戊二烯。同样实验条件下测定样品的氧化起始温度。结果表明,样品的氧化起始温度由203.9°C提升至224.9°C。称取DAH,以500mg/kg的浓度搅拌溶解于挂式四氢双环戊二烯。同样实验条件下测定样品的氧化起始温度。结果表明,样品的氧化起始温度由203.9°C提升至227.3°C,

[0046] 应用例7

[0047] 称取小分子商业化抗氧化剂BHT、2-甲氧基-4-甲基苯酚(具有与DA相同的受阻酚抗

氧化活性结构)、二苯胺(具有与DA相同的芳香胺抗氧化活性结构),以125mg/kg的浓度搅拌溶解于十氢萘。在3.5MPa氧气压力下,在175℃下恒温测定样品的氧化诱导时间。结果表明,样品的氧化诱导时间由18.4min提升至24.3min、28.2min、27.1min。

[0048] 作为对比,称取DA,以125mg/kg的浓度搅拌溶解于十氢萘。在同样条件下测定样品的氧化诱导时间,样品的氧化诱导时间由18.4min提升至38.0min。称取DAH,以125mg/kg的浓度搅拌溶解于十氢萘。在同样条件下测定样品的氧化诱导时间,样品的氧化诱导时间由18.4min提升至42.3min。说明小分子抗氧化剂DA的抗氧化性能显著优于BHT以及结构中对应的单体。

[0049] 应用例8

[0050] 称取小分子商业化抗氧化剂BHT、2-甲氧基-4-甲基苯酚、二苯胺,以250mg/kg的浓度搅拌溶解于十氢萘。在3.5MPa氧气压力下,在175℃下恒温测定样品的氧化诱导时间。结果表明,样品的氧化诱导时间由18.4min提升至26.7min、33.1min、32.3min。

[0051] 作为对比,称取DA,以250mg/kg的浓度搅拌溶解于十氢萘。在同样条件下测定样品的氧化诱导时间。结果表明,样品的氧化诱导时间由18.4min提升至46.3min。称取DAH,以250mg/kg的浓度搅拌溶解于十氢萘。在同样条件下测定样品的氧化诱导时间。结果表明,样品的氧化诱导时间由18.4min提升至51.3min。说明小分子抗氧化剂DA的抗氧化性能显著优于BHT以及结构中对应的单体。

[0052] 应用例9

[0053] 称取小分子商业化抗氧化剂BHT、2-甲氧基-4-甲基苯酚、二苯胺,以500mg/kg的浓度搅拌溶解于十氢萘。在3.5MPa氧气压力下,在175℃下恒温测定样品的氧化诱导时间。结果表明,样品的氧化诱导时间由18.4min提升至28.6min、40.3min、37.6min。

[0054] 作为对比,称取DA,以500mg/kg的浓度搅拌溶解于十氢萘。在同样条件下测定样品的氧化诱导时间。结果表明,样品的氧化诱导时间由18.4min提升至54.7min。称取DAH,以500mg/kg的浓度搅拌溶解于十氢萘。在同样条件下测定样品的氧化诱导时间。结果表明,样品的氧化诱导时间由18.4min提升至63.7min。说明小分子抗氧化剂DA的抗氧化性能显著优于BHT以及结构中对应的单体。

[0055] 应用例10

[0056] 称取小分子商业化抗氧化剂BHT、2-甲氧基-4-甲基苯酚、二苯胺,以1000mg/kg的浓度搅拌溶解于十氢萘。在3.5MPa氧气压力下,在175℃下恒温测定样品的氧化诱导时间。结果表明,样品的氧化诱导时间由18.4min提升至32.8min、47.8min、46.7min。

[0057] 作为对比,称取DA,以1000mg/kg的浓度搅拌溶解于十氢萘。在同样条件下测定样品的氧化诱导时间。结果表明,样品的氧化诱导时间由18.4min提升至68.9min。称取DA,以1000mg/kg的浓度搅拌溶解于十氢萘。在同样条件下测定样品的氧化诱导时间。结果表明,样品的氧化诱导时间由18.4min提升至74.7min。说明小分子抗氧化剂DA的抗氧化性能显著优于BHT以及结构中对应的单体。

[0058] 应用例11

[0059] 称取小分子商业化抗氧化剂BHT、2-甲氧基-4-甲基苯酚(具有与DA相同的受阻酚抗氧化活性结构)、二苯胺(具有与DA相同的芳香胺抗氧化活性结构),以500mg/kg的浓度搅拌溶解于JP-10(挂式四氢双环戊二烯)。在3.5MPa氧气压力下,在175℃下恒温测定样品的氧

化诱导时间。结果表明,样品的氧化诱导时间由9.1min分别提升至15.8min、26.7min、25.8min。

[0060] 作为对比,称取DA,以500mg/kg的浓度搅拌溶解于JP-10(挂式四氢双环戊二烯)。在同样条件下测定样品的氧化诱导时间。结果表明,样品的氧化诱导时间由9.1min提升至41.3min。称取DAH,以500mg/kg的浓度搅拌溶解于JP-10(挂式四氢双环戊二烯)。在同样条件下测定样品的氧化诱导时间。结果表明,样品的氧化诱导时间由9.1min提升至51.24min。说明小分子抗氧化剂DAH的抗氧化性能显著优于BHT以及结构中对应的单体。

[0061] 对比例1

[0062] 称取等摩尔量的2-甲氧基-4-甲基苯酚(具有与DA相同的受阻酚抗氧化活性结构)和二苯胺(具有与DA相同的芳香胺抗氧化活性结构)的混合物,以125mg/kg,250mg/kg,500mg/kg,1000mg/kg的浓度搅拌溶解于十氢萘。在3.5MPa氧气压力下,以10°C/min恒定速率升温测定样品的氧化起始温度。结果表明,样品的氧化起始温度由208.9°C,分别提升至220.2°C,223.3°C,225.3°C,230.8°C。

[0063] 与对比例1相比,应用例2-5中的DA和DAH的抗氧化性能均显著优于物理混合的结果。

[0064] 对比例2

[0065] 称取等摩尔量的2-甲氧基-4-甲基苯酚(具有与DA相同的受阻酚抗氧化活性结构)和二苯胺(具有与DA相同的芳香胺抗氧化活性结构)的混合物,以125mg/kg,250mg/kg,500mg/kg,1000mg/kg的浓度搅拌溶解于十氢萘。在3.5MPa氧气压力下,在175°C下恒温测定样品的氧化诱导时间。结果表明,样品的氧化诱导时间由18.4min提升至30.2min,34.6min,43.2min,52.1min。

[0066] 与对比例1相比,应用例7-10中的DA和DAH的抗氧化性能均显著优于物理混合的结果。

[0067] 以上对本发明做了示例性的描述,值得说明的是,在不脱离本发明核心的情况下,任何简单的变形、修改(包括氧化诱导时间、氧化起始温度、氧气压力与碳氢燃料的种类等)或者其他本领域技术人员能够不花费创造性劳动的等同替换均落入本发明的保护范围。

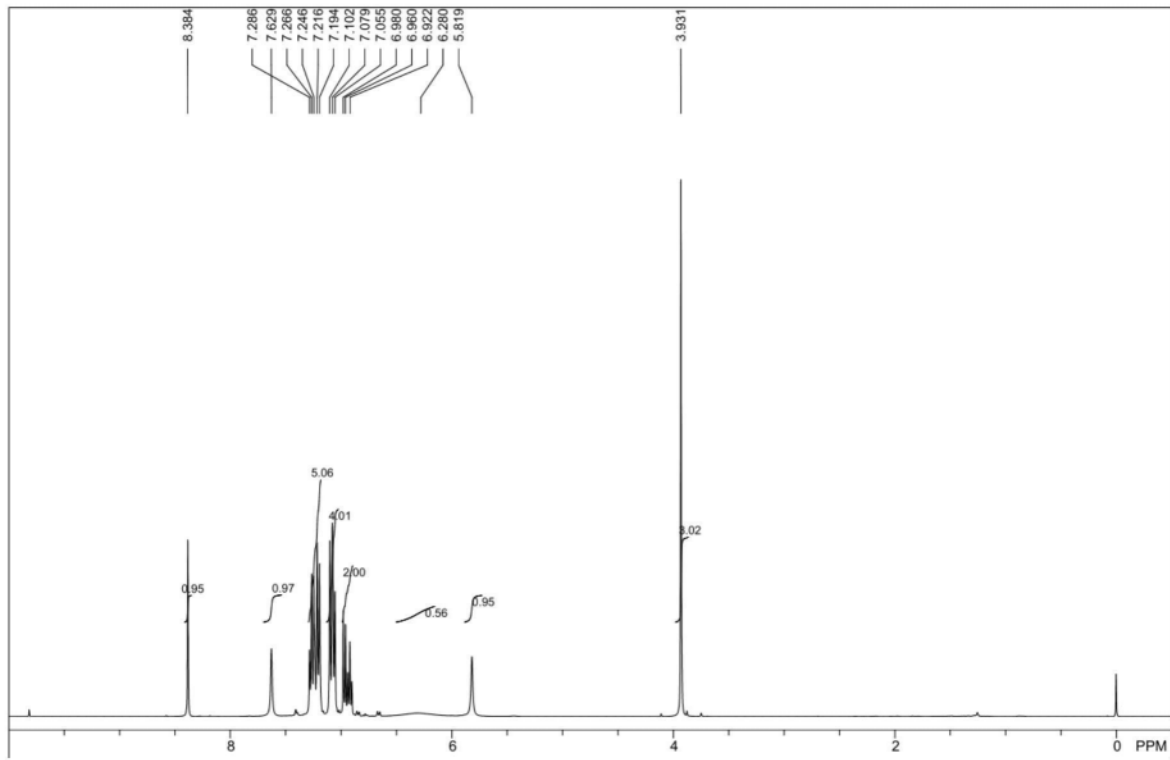


图1

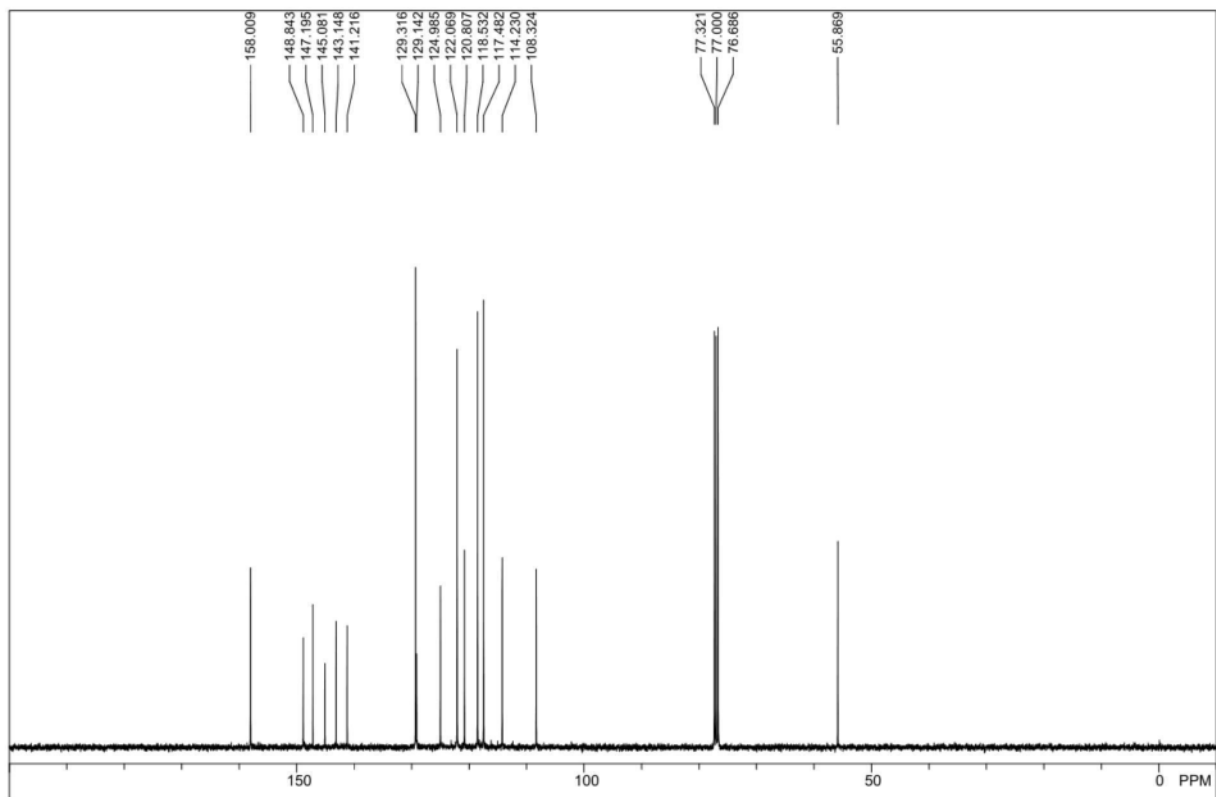


图2

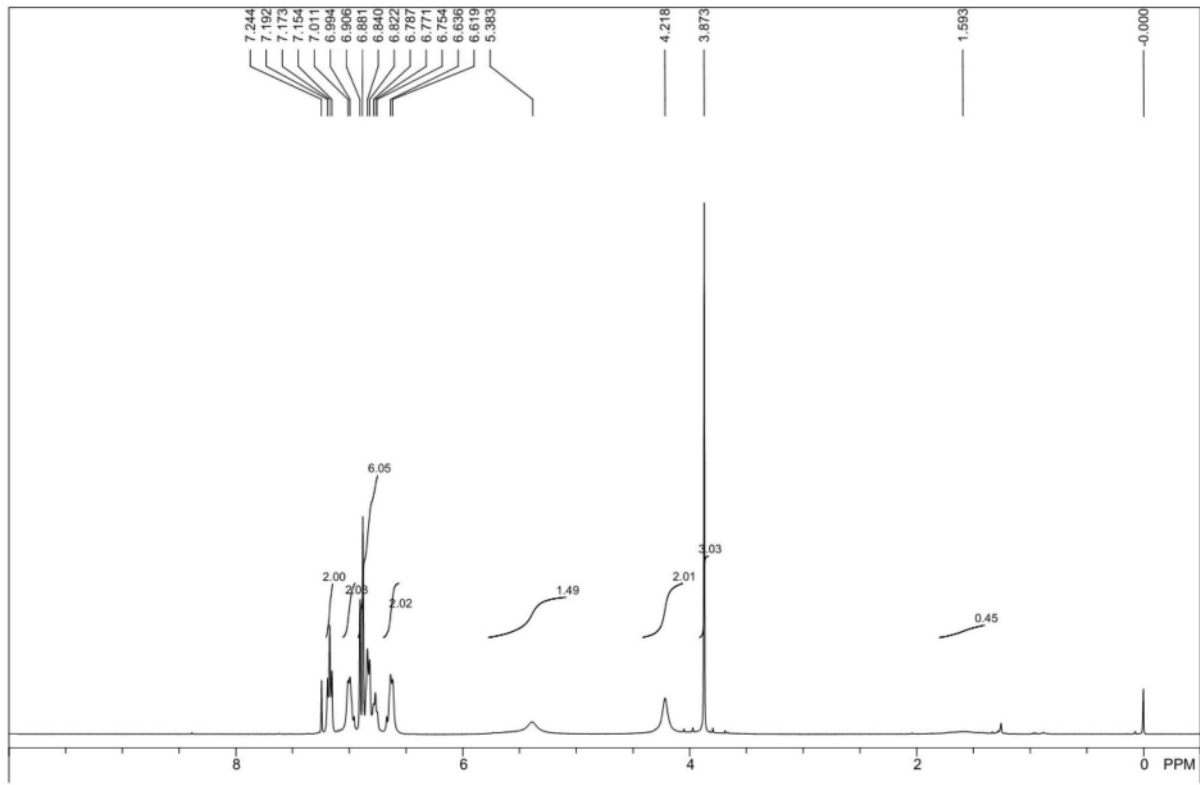


图3

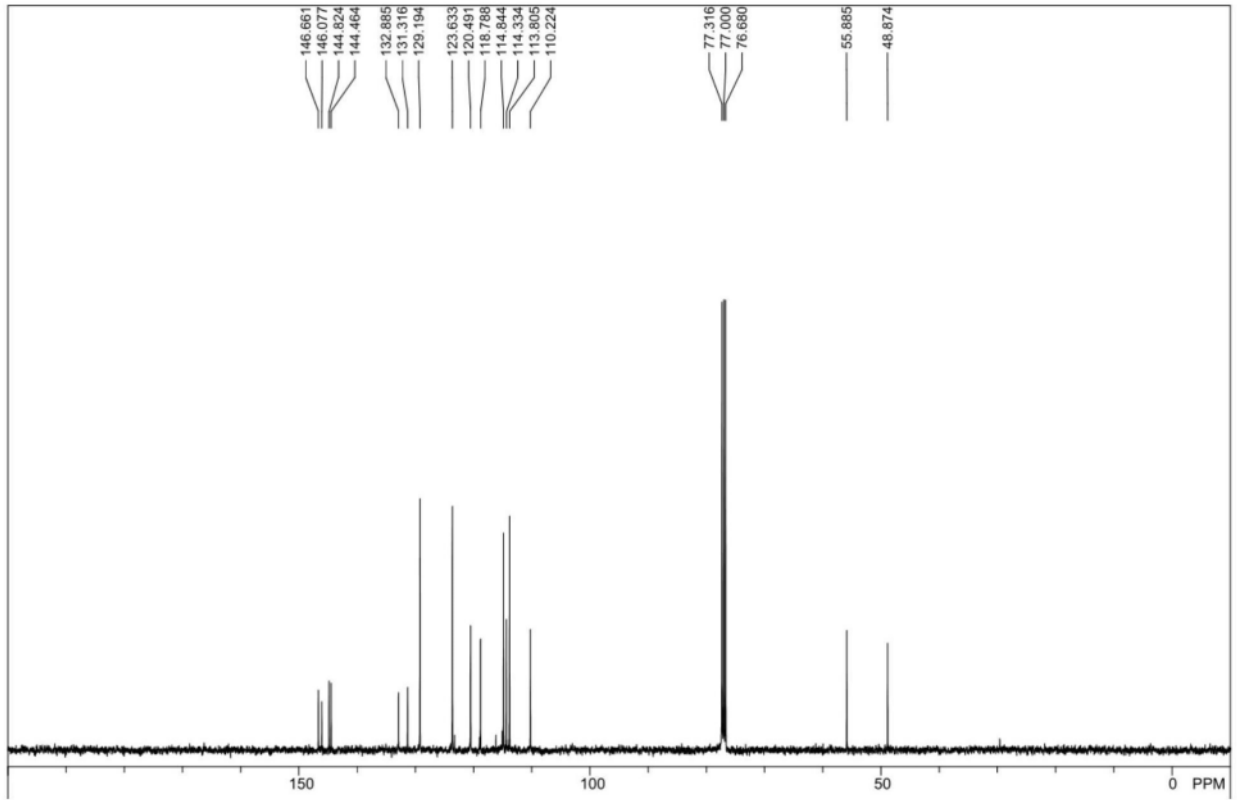


图4