



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107109269 A

(43)申请公布日 2017.08.29

(21)申请号 201480084364.0

(51)Int.Cl.

(22)申请日 2014.12.23

C10L 1/32(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2017.06.23

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/CN2014/094595 2014.12.23

(87)PCT国际申请的公布数据
W02016/101120 EN 2016.06.30

(71)申请人 罗地亚经营管理公司
地址 法国巴黎

(72)发明人 B.帕瓦格奥 齐玲 J-C.卡斯坦
R.塔德莫里 H.费伊 R.格雷塞尔

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 林毅斌 周李军

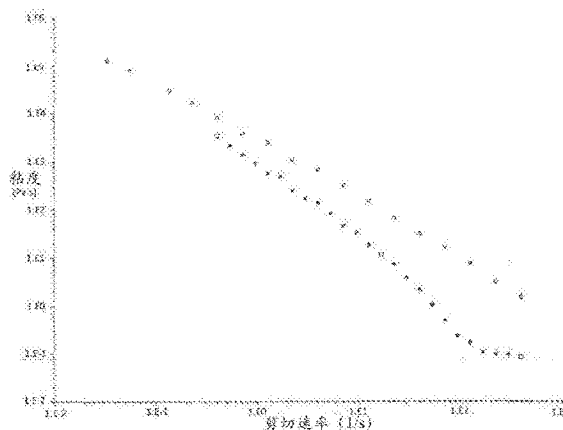
权利要求书2页 说明书11页 附图1页

(54)发明名称

包含经焙烧的木材颗粒的浆料悬浮液

(57)摘要

提供了一种浆料悬浮液,该浆料悬浮液包含(a)具有包括在0.1 μm与200 μm之间的平均直径D₅₀的含碳材料颗粒;(b)包含至少一个氨基的有机化合物;以及(c)有机相。



1. 一种浆料悬浮液,其包含:
 - (a) 具有包括在 $0.1\mu\text{m}$ 与 $200\mu\text{m}$ 之间的平均直径 D_{50} 的含碳材料颗粒;
 - (b) 包含至少一个胺基的有机化合物;以及
 - (c) 有机相。
2. 根据权利要求1所述的悬浮液,其中所述悬浮液进一步包含(d) 粘度控制剂。
3. 根据权利要求1或2所述的悬浮液,其中所述含碳材料颗粒选自下组,该组包含植物生物质、煤、焦炭、石墨、炭、生物煤及其混合物。
4. 根据权利要求1至3中任一项所述的悬浮液,其中该植物生物质是经焙烧的植物生物质、优选地是经焙烧的木材颗粒。
5. 根据权利要求1至4中任一项所述的悬浮液,其中含碳材料颗粒提供如下尺寸分布:
 - D_{10} 包括在1与 $50\mu\text{m}$ 之间,并且
 - D_{90} 包括在50与 $500\mu\text{m}$ 之间。
6. 根据权利要求1至5中任一项所述的悬浮液,其中含碳材料颗粒占该悬浮液的总重量的按重量计在25%至50%之间。
7. 根据权利要求1至6中任一项所述的悬浮液,其中该包含至少一个胺基的有机化合物选自下组,该组包含饱和或不饱和的直链、支链或环状的脂肪族或芳香族烃链取代的单胺,饱和或不饱和的直链、支链或环状的脂肪族或芳香族烃链取代的二胺,饱和或不饱和的直链、支链或环状的脂肪族或芳香族烃链取代的多胺及其混合物。
8. 根据权利要求1至7中任一项所述的悬浮液,其中该包含至少一个胺基的有机化合物选自包含乙二胺、油胺的组。
9. 根据权利要求1至8中任一项所述的悬浮液,其中该包含至少一个胺基的有机化合物占该悬浮液的总重量的按重量计从0.1%至5%。
10. 根据权利要求1至9中任一项所述的悬浮液,其中该有机相选自下组,该组包含化石基液体或其衍生物、生物质基液体或其衍生物、及其混合物。
11. 根据权利要求1至10中任一项所述的悬浮液,其中该化石基液体是石油基液体或其衍生物。
12. 根据权利要求1至11中任一项所述的悬浮液,其中该有机相占该悬浮液的总重量的按重量计在50%与75%之间。
13. 根据权利要求1至12中任一项所述的悬浮液,其中该粘度控制剂选自下组,该组包含粘土粉末或凝胶、氢化蓖麻油、炭黑及其混合物。
14. 用于制备根据权利要求1至13中任一项所述的浆料悬浮液的方法,该方法至少包括混合以下各项:
 - a) 具有包括在 $0.1\mu\text{m}$ 与 $200\mu\text{m}$ 之间的平均直径 D_{50} 的含碳材料颗粒;
 - b) 包含至少一个胺基的有机化合物;以及
 - c) 有机相,以及任选地
 - d) 粘度控制剂。
15. 一种用于发电的方法,该方法包括燃烧根据权利要求1至13中任一项所述的浆料悬浮液。
16. 包含至少一个胺基的有机化合物和任选地粘度控制剂用于提供包含具有包括在

0.1 μm 与200 μm 之间的平均直径 D_{50} 的含碳材料颗粒的稳定且可再分散的浆料悬浮液的用途。

包含经焙烧的木材颗粒的浆料悬浮液

技术领域

[0001] 本发明涉及液体燃料可燃物领域。

[0002] 具体地,本发明涉及一种浆料悬浮液,该浆料悬浮液包含微米级的含碳材料颗粒、化石基或生物质基的有机相、包含至少一种胺基的有机化合物和任选地粘度控制剂。

背景技术

[0003] 为了减少污染环境的来自燃料燃烧的硫的排放并且符合关于燃料消耗的法规,炼油厂提出了可供使用的由柴油燃料的精炼的重质燃料构成的低硫含量燃料。然而,由于昂贵的工艺,这些燃料替代物通常与较少精炼的那些相比更昂贵。

[0004] 另外,由于归因于天然储量的下降的预期的原油短缺,比以往更迫切的是找到一些有效的替代物来减少化石基能源的部分。

[0005] 进一步精炼的燃料的另一种替代方案在于用生物燃料替换化石基可燃物,这种开发通常目的在于设计新的催化过程以将固体生物质转化为液体燃料。再次,这种破坏性方法通常因由1G生物质制造生物燃料(存在与食物的竞争)或制造生物燃料的竞争性价格而受到损害。

[0006] 最近提出了一些其他替代方案来增加可再生燃料部分。例如,白色球粒可以用作具有特定锅炉设计的固体燃料,而其中将煤分散到水中的基于煤/水浆料(CWS)的技术提供了与现有的液体锅炉相容的液体燃料。

[0007] 然而,煤/水浆料的缺点是水对于燃烧是惰性的,并且因此降低了水性煤或生物煤悬浮液的总热值。

[0008] 可以探索的另一种替代方案是使用经焙烧的生物质来用于具有成本竞争性特点地生产可再生能源,并且考虑到与白色未经焙烧的生物质相比为高能量密度材料而主要用于运输。

[0009] 这种“热处理的生物质”提供了令人关注的特性,诸如低硫含量、低氮含量、和优异的燃烧特性。

[0010] 此外,与白色生物质相比,经焙烧的生物质是惰性材料,并且由于在焙烧过程期间氧的损失,该材料获得疏水特性。因此,该材料在一些有机溶剂(燃料)中是自然地可自相容的(self-compatible)。

[0011] 因此,希望提供产生低硫排放的液体可燃配制品,其中化石基能源仅占减少的部分。

[0012] 更特别地,因为含碳材料提供良好的燃烧特性,在本领域中对于提供包含在液体载体中的所述含碳材料的悬浮液仍然存在需要,所述悬浮液均匀且稳定地分散。

[0013] 还希望提供与现有系统(诸如发动机和锅炉)相容的液体可燃配制品。

发明内容

[0014] 本发明的第一方面涉及一种浆料悬浮液,该浆料悬浮液包含:

- [0015] (a) 具有包括在 $0.1\mu\text{m}$ 与 $200\mu\text{m}$ 之间的平均直径 D_{50} 的含碳材料颗粒；
- [0016] (b) 包含至少一个胺基的有机化合物；以及
- [0017] (c) 有机相。
- [0018] 本发明的另一方面涉及一种用于制备根据本发明的浆料悬浮液的方法，该方法至少包括混合以下各项：
- [0019] a) 具有包括在 $0.1\mu\text{m}$ 与 $200\mu\text{m}$ 之间的平均直径 D_{50} 的含碳材料颗粒；
- [0020] b) 包含至少一个胺基的有机化合物；以及
- [0021] c) 有机相，以及任选地
- [0022] d) 粘度控制剂。
- [0023] 本发明的还另一方面涉及一种用于发电的方法，该方法包括燃烧根据本发明的浆料悬浮液。
- [0024] 本发明的另一方面涉及包含至少一个胺基的有机化合物和任选地粘度控制剂用于提供包含具有包括在 $0.1\mu\text{m}$ 与 $200\mu\text{m}$ 之间的平均直径 D_{50} 的含碳材料颗粒的稳定且可再分散的浆料悬浮液的用途。

附图说明

[0025] 图1：在2%乙二胺的存在(空心圆圈)或不存在(封闭圆圈)下，包含30%的经焙烧的木材和棕榈油的浆料的粘度。剪切速率条件从 0.03s^{-1} 至 400s^{-1} 变化。

具体实施方式

[0026] 诸位发明人出人意料地发现，以微米级研磨的含碳材料颗粒(例如经焙烧的木材颗粒)可以借助于包含至少一个胺基的有机化合物有效地分散在有机油相中。该包含至少一个胺基的有机化合物允许通过延迟所述颗粒在有机相中的沉降来使该浆料悬浮液稳定化。此外，粘度控制剂的加入允许获得在静置时具有更高粘度的浆料悬浮液，这进一步有助于减缓沉降过程并且在高剪切条件下具有更低的粘度，这进而允许在温和的搅拌下将这些颗粒快速且有效地分散在有机相中，并且因此使用这种均匀的浆料悬浮液进行燃烧。

[0027] 浆料悬浮液

[0028] 因此，本发明的第一方面涉及一种浆料悬浮液，该浆料悬浮液包含：

[0029] (a) 具有包括在 $0.1\mu\text{m}$ 与 $200\mu\text{m}$ 之间的平均直径 D_{50} 的含碳材料颗粒；

[0030] (b) 包含至少一个胺基的有机化合物；以及

[0031] (c) 有机相。

[0032] 含碳材料颗粒

[0033] 在本发明的范围内，术语“含碳材料”是指含有大量碳的材料。因此，对于本发明有用的含碳材料颗粒的碳含量典型地基于含碳材料颗粒的总重量超过30wt.%；它经常是超过40wt.%。基于含碳材料颗粒的总重量，它优选超过45wt.%、并且更优选超过50wt.%。在另一方面，基于含碳材料颗粒的总重量，它典型地是最多90wt.%、并且经常最多80wt.%。基于含碳材料颗粒的总重量，它可以是最多70wt.%或者甚至最多60wt.%。对于本发明有用的含碳材料颗粒的碳含量的某些有用的范围是基于含碳材料颗粒的总重量从约40wt.%至约80wt.%、或从约45wt.%至约75wt.%。含碳材料颗粒的碳含量可以通过本领域技术人

员已知的任何方法来确定。例如,它可以通过以下方式来确定:在烘箱中在100℃下干燥含碳材料颗粒12h(以去除水和其他挥发物),然后将干燥的颗粒保持在干燥器中(以避免水分吸收),然后在燃烧炉中在能够将含碳材料颗粒的基本上全部(当不是时,全部)碳含量转化为二氧化碳的条件下燃烧含碳材料颗粒,并且通过红外检测(通过经由燃烧形成的CO₂)定量C含量。

[0034] 在一个实施例中,含碳材料颗粒选自下组,该组包含植物生物质、煤、焦炭、石墨、炭、生物煤及其混合物。

[0035] 根据本发明,植物生物质包含木质纤维素纤维,并且可以由易于提供合适的生物质的任何植物、木材和作物提供。

[0036] 植物,诸如芒属、柳枝稷、大麻;木材,诸如杨树、竹子、桉树、油棕榈树、柳树、松树、橡树、树胶、山杨、山毛榉、椰子树和云杉;以及作物,诸如玉米、高粱、甘蔗和甜菜适合于实施本发明。

[0037] 在某些实施例中,植物生物质选自下组,该组包含植物或其一部分(例如叶、茎、根),包括作物或其一部分;木材、木片或木屑;稻草;树皮;草;林业残留物;农业废弃物,诸如玉米棒、玉米秸、玉米秆、麦秸、竹草、藤蔓(vine shoot)、甘蔗渣、高粱渣、杏仁壳、向日葵籽壳及其混合物。

[0038] 在某些实施例中,植物生物质已经经受处理以去除其水含量,这种处理是干热处理、蒸汽喷发、真空蒸发、水热碳化、或从现有技术已知的任何合适的处理。

[0039] 干热处理法可以包括在低于200℃的温度至500℃的最高温度下处理起始生物质持续从几分钟至几小时的时间段。

[0040] 在某些实施例中,干热处理的范围从约280℃至约320℃的温度下进行的持续范围从1min至15min、优选从2min至8min的时间段的焙烧组成。

[0041] 在某些优选的实施例中,植物生物质是经焙烧的植物生物质、优选是经焙烧的木材颗粒。

[0042] 在某些实施例中,含碳材料是煤,诸如无烟煤、半无烟煤、木炭、溶剂精炼煤、中等和高挥发性烟煤、次烟煤和褐煤。

[0043] 在某些实施例中,含碳材料是焦炭,诸如石油焦炭、高温焦炭、铸用焦炭、低温焦炭、中温焦炭、沥青焦炭、或者通过煤、沥青、石油残渣、和某些其他含碳材料的碳化获得的任何产物。

[0044] 在一些实施例中,煤和石油焦炭的混合物可以在本发明中使用。

[0045] 当提及“含碳材料颗粒”时,人们可以理解所述颗粒具有低水含量或是无水的。通过“低水含量”,人们可以理解与起始材料的重量相比在重量上最多20%的水含量。因此,在重量上最多20%的水包括与起始材料的重量相比在重量上0%、1%、2%、3%、4%、5%、6%、7%、8%、9%、10%、11%、12%、13%、14%、15%、16%、17%、18%、19%和20%的水含量。

[0046] 在本发明的范围内,“含碳材料颗粒”是指呈固态的含碳材料的颗粒。

[0047] 本发明所包含的含碳材料颗粒是在使用研磨机对含碳材料进行精细的湿式或干式研磨之后获得的。当进行湿式研磨时,可以将含碳材料颗粒进一步处理以经历旨在将其水含量降低到最大20%的干热处理。相反地,当进行干式研磨时,根据本发明的含碳材料颗

粒具有与起始材料的重量相比在重量上%的水含量。

[0048] 在某些实施例中,这些含碳材料颗粒提供如下尺寸分布:

[0049] -D₁₀包括在1与50 μ m之间,并且

[0050] -D₉₀包括在50与500 μ m之间。

[0051] 在本发明的范围内,颗粒的尺寸可以通过从现有技术中已知的任何手段来测量。

[0052] 在某些实施例中,颗粒的尺寸分布是鉴于在ISO 13320:2009 (E) 中列出的原则和基本规则,借助于通过干法分散的激光衍射测量的。

[0053] 在实践中,使用Helos H1302激光衍射传感器(新帕泰克公司(Sympatec),德国)进行分析。

[0054] 选择检测器焦距,使得其通带覆盖有待分析的含碳材料颗粒的尺寸范围。

[0055] 例如,当分析碾磨的经焙烧的生物质时,R4检测器(0.5 μ m至350 μ m)特别好地适合。

[0056] 使用干燥分散单元(Rodos,新帕泰克公司,德国)将含碳材料颗粒在压力下分散在干燥氮气流中。

[0057] 实验上寻求最佳操作条件以获得良好的颗粒分散体,而不会在喷射器中破碎。在实践中,当分析呈研磨的经焙烧的生物质形式的含碳材料颗粒时,氮气压力是约100kPa(1巴)并且低压(depression)代表约4kPa(40毫巴)。

[0058] 含碳材料颗粒使用振动槽进料。调节进料速率以获得在2%与10%之间的光学浓度。

[0059] 在实践中,含有有待分析的含碳材料颗粒的样品的总质量是在从约1g至约10g的范围,优选约5g。

[0060] 使用Windex 5软件(新帕泰克公司,德国)获取并且分析激光衍射数据。

[0061] 在某些实施例中,含碳材料颗粒占该悬浮液的总重量的按重量计在25%至50%之间。

[0062] 包含至少一个胺基的有机化合物

[0063] 在本发明的范围内,包含至少一个胺基的有机化合物旨在提供在其中含碳材料颗粒均匀分散在有机相中的环境。换言之,根据本发明的包含至少一个胺基的有机化合物通过防止或减缓含碳材料颗粒在有机相中的沉降过程来提升浆料悬浮液的稳定性。在某些实施例中,该包含至少一个胺基的有机化合物选自下组,该组包含饱和或不饱和的直链、支链或环状的脂肪族或芳香族烃链取代的单胺,饱和或不饱和的直链、支链或环状的脂肪族或芳香族烃链取代的二胺,饱和或不饱和的直链、支链或环状的脂肪族或芳香族烃链取代的多胺及其混合物。

[0064] 在本发明的范围内,表述“饱和或不饱和的直链、支链或环状的脂肪族或芳香族烃链”是指可以表示烷基、烯基、炔基、芳基、烷基芳基、芳基烷基、杂环基、和/或烷基杂环基的烃基。

[0065] “烷基”基团包括具有一个或多个碳原子的饱和烃,包括直链烷基,如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基;环状烷基(或“环烷基”或“脂环族的”或“碳环型的”基团),如环丙基、环戊基、环己基、环庚基、以及环辛基;支链烷基,如异丙基、叔丁基、仲丁基、以及异丁基;以及烷基取代的烷基,如烷基取代的环烷基以及环烷基取代的烷基。

[0066] 术语“脂肪族基团”包括其特征是直链或支链的有机部分,典型地具有在1与22之间的碳原子。在复杂结构中,这些链可以是支链的、桥联的、或交联的。脂肪族基团包括烷基、烯基、和炔基。

[0067] “烯基”或“烯基基团”是指脂肪族烃基,该脂肪族烃基可以是直链或支链的并且含有至少一个碳-碳双键。烯基的实例包括,但不限于,乙烯基、丙烯基、正丁烯基、异丁烯基、3-甲基丁-2-烯基、正戊烯基、庚烯基、辛烯基、癸烯基、以及类似物。

[0068] 术语“炔基”是指具有至少一个碳碳三键的直链或支链烃基,如乙炔基。

[0069] 术语“芳基”包括不饱和的并且芳香族的环状烃以及不饱和的并且芳香族的杂环(含有一个或多个环)。芳基还可以与脂环族环或不是芳香族的杂环稠合或桥连以便形成多环,例如四氢化萘。“亚芳基”是芳基的二价类似物。

[0070] 术语“杂环基团”包括类似于碳环型基团的闭合环结构,其中在环中的一个或多个碳原子是除碳之外的元素,例如,氮、硫、或氧。杂环基团可以是饱和的或不饱和的。此外,杂环基团,例如吡咯基、吡啶基、异喹啉基、喹啉基、嘌呤基、和呋喃基,可以具有芳香族特征,在这种情况下,它们可以被称为“杂芳基”或“杂芳香族”基团。

[0071] 芳基和杂环(包括杂芳基)也可以在一个或多个构成原子处被取代。杂芳香族和杂脂环族的基团的实例可以具有1至3个分开的或稠合的环,这些环具有每环3至约8个成员以及一个或多个N、O或S杂原子。总体上,术语“杂原子”包括除碳或氢之外的任何元素的原子,其优选实例包括氮、氧、硫、和磷。杂环基团可以是饱和的或不饱和的或芳香族的。

[0072] 如在此所使用的,术语“芳烷基”或“芳基烷基”是指被一个或多个芳基取代的烷基,例如像苯基甲基、苯基乙基、三苯基甲基。术语“烷基芳基”是指结合到芳基部分上的烷基部分。

[0073] 如在此所使用的,术语“烷氧基化的”是指化合物包括一个或多个烷氧基或,更典型地,聚(亚烷氧基)部分,如例如聚(亚乙基氧基)、聚(亚丙基氧基)、或聚(亚乙基氧基亚丙基氧基)部分,并且术语“乙氧基化的”是指化合物包括至少一个乙氧基或聚(亚乙基氧基)部分。

[0074] 在某些实施例中,该包含至少一个胺基的有机化合物占该悬浮液的总重量的按重量计从0.1%至5%。

[0075] • 单胺

[0076] 在饱和或不饱和的直链、支链或环状的脂肪族或芳香族烃链取代的单胺中,人们可以特别列举烷基、烯基或炔基取代的伯单胺,烷基、烯基或炔基取代的仲单胺,烷基、烯基或炔基取代的叔单胺和烷基、烯基或炔基取代的季单胺盐。

[0077] 适合的饱和或不饱和的直链、支链或环状的脂肪族或芳香族烃链取代的伯单胺可以由具有下式(I)的胺表示:

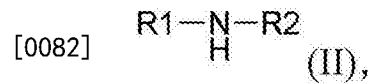
[0078] R_1-NH_2 (I)

[0079] 其中 R_1 表示 C_8-C_{22} 的饱和或不饱和的直链、支链或环状的脂肪族或芳香族烃链。

[0080] 特别地,人们可以列举以名称FENTAMINE A-0(苏威公司(Solvay))可商购的油胺(CAS n°112-90-3);以名称FENTAMINE A-CO(苏威公司)可商购的椰油胺(CAS n°61788-46-3);以名称FENTAMINE A-HT(苏威公司)可商购的氢化牛脂($C_{16}-C_{18}$)胺(CAS n°61788-45-2);以名称FENTAMINE A-12(苏威公司)可商购的月桂胺(CAS n°124-22-1);以名称

FENTAMINE A-T(苏威公司)可商购的牛脂胺(CAS n°61790-33-8)。

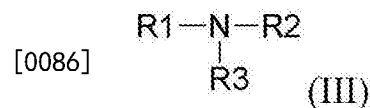
[0081] 适合的饱和或不饱和的直链、支链或环状的脂肪族或芳香族烃链取代的仲单胺可以由具有下式(II)的胺表示:



[0083] 其中R1和R2彼此独立地表示甲基或C₈-C₂₂的饱和或不饱和的直链、支链或环状的脂肪族或芳香族烃链,其前提是至少R1表示C₈-C₂₂的饱和或不饱和的直链、支链或环状的脂肪族或芳香族烃链。

[0084] 特别地,人们可以列举以名称FENTAMINE DA-CO(苏威公司)可商购的N-椰油烷基1,3-丙二胺(CAS n°61791-63-7);以名称FENTAMINE DA-T(苏威公司)可商购的N-牛脂烷基1,3-丙二胺(CAS n°61791-55-7)。

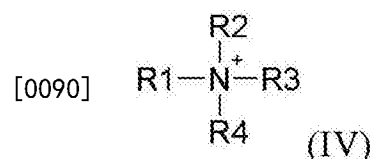
[0085] 适合的饱和或不饱和的直链、支链或环状的脂肪族或芳香族烃链取代的叔单胺可以由具有下式(III)的胺表示:



[0087] 其中R1、R2和R3彼此独立地表示甲基或C₈-C₂₂的饱和或不饱和的直链、支链或环状的脂肪族或芳香族烃链,其前提是至少R1表示C₈-C₂₂的饱和或不饱和的直链、支链或环状的脂肪族或芳香族烃链。

[0088] 特别地,人们可以列举以名称FENTAMINE DMA 1895(苏威公司)可商购的十八烷基,二甲胺(CAS n°124-28-7);以名称FENTAMINE DMA 1695(苏威公司)可商购的十六烷基,二甲胺(CAS n°112-69-6);以名称FENTAMINE DMA 1295(苏威公司)可商购的十二烷基二甲胺(CAS n°112-18-5);以名称FENTAMINE AT 1095(苏威公司)可商购的癸基,二甲胺;以名称FENTAMINE M 1816(苏威公司)可商购的十八烷基,十六烷基,二甲胺;以名称FENTAMINE DMA 0897(苏威公司)可商购的辛基二甲胺(CAS n°7378-99-6)。

[0089] 适合的饱和或不饱和的直链、支链或环状的脂肪族或芳香族烃链取代的季单胺盐可以由具有下式(IV)的铵表示:



[0091] 其中R1、R2、R3和R4彼此独立地表示甲基或C₈-C₂₂的饱和或不饱和的直链、支链或环状的脂肪族或芳香族烃链,其前提是至少R1表示C₈-C₂₂的饱和或不饱和的直链、支链或环状的脂肪族或芳香族烃链,以及硫化物或氯离子。

[0092] 特别地,人们可以列举以名称FENTACARE 1821(苏威公司)可商购的二-十八烷基,二甲基氯化铵;以名称FENTACARE 1831(苏威公司)可商购的十八烷基,三甲基氯化铵以及以名称FENTACARE 1021(苏威公司)可商购的二-癸基,二甲基氯化铵;以名称FENTACARE DHT 2175(苏威公司)可商购的二(氢化牛脂)二甲基氯化铵(CAS n°61789-80-8)。

[0093] 在某些实施例中,该单胺可以是乙氧基化的单胺。在本发明的范围内,乙氧基化的单胺是带有至少一个具有式-(CH₂-CH₂-O)_n-的基团或至少一个具有式-(O-CH₂-CH₂)_n-的基

团的单胺化合物,其中n表示范围从2至50的整数。

[0094] 特别地,人们可以列举以名称FENTACARE T02 (苏威公司)可商购的双(2-羟乙基)牛脂基烷基胺(2EO) (CAS n°61791-44-4);以名称FENTACARE C05 (苏威公司)可商购的椰油胺5EO (CAS n°61791-14-8);以名称FENTACARE C02 (苏威公司)可商购的椰油胺2EO (CAS n°61791-14-8);以名称RHODAMEEN HT-50 (苏威公司)可商购的氢化牛脂胺乙氧基化物 (CAS n°68783-22-2;7732-18-5);以名称RHODAMEEN PN-430 (苏威公司)可商购的乙氧基化的油胺 (CAS n°58253-49-9);以及以名称RHODAMEEN VP532 (苏威公司)可商购的乙氧基化的牛脂胺 (CAS n°61791-26-2)。

[0095] • 二胺

[0096] 适合的饱和或不饱和的直链、支链或环状的脂肪族或芳香族烃链取代的二胺可以由具有下式(V)的胺表示:

[0097] $H_2N-R_1-NH_2$ (V)

[0098] 其中R1表示C₂-C₂₂的饱和或不饱和的直链、支链或环状的脂肪族或芳香族烃链。

[0099] 特别地,人们可以列举从陶氏化学公司(Dow Chemical company)可商购的乙二胺(CAS n°107-15-3);从苏威公司可商购的1,10,癸基二胺(CAS n°646-25-3);以名称FENTAMINE DA HT (苏威公司)可商购的氢化牛脂(C₁₆-C₁₈)二胺。

[0100] • 多胺

[0101] 在适合用作包含至少一个胺基的有机化合物的饱和或不饱和的直链、支链或环状的脂肪族或芳香族烃链取代的多胺中,人们可以列举三胺有机化合物,诸如二亚乙基三胺。

[0102] 在某些实施例中,包含至少一个胺基的有机化合物选自包含乙二胺、油胺的组。不希望受理论的束缚,据信包含至少一个胺的有机化合物表现得像极性化合物,该极性化合物使含碳材料颗粒在有机相内的均匀分散体稳定化。

[0103] 粘度控制剂

[0104] 在某些实施例中,根据本发明的浆料悬浮液还包含(d)粘度控制剂。

[0105] 在某些实施例中,该粘度控制剂选自下组,该组包含粘土粉末或凝胶、氢化蓖麻油、炭黑及其混合物。

[0106] 任选地将该粘度控制剂加入根据本发明的浆料悬浮液中,以获得静置时(例如模拟储存条件)的高粘度以及在高剪切条件(例如模拟发动机的运行)下的低粘度。这导致含碳材料颗粒在静置时减少或延迟的沉降,以及这些颗粒在高剪切条件下的更容易分散。

[0107] 在实践中,从现有技术中已知的任何粘度控制剂可以是合适的。

[0108] 粘土粉末或凝胶可以包含膨润土、蒙脱石、沸石、绿坡缕石及其盐,优选选自包含其铵盐、磷盐、氧镧盐的组。

[0109] 在实践中,适用于实施本发明的粘度控制剂的实例可以是根据例如美国专利n°4,128,436和n°3,977,894。

[0110] 例如,膨润土凝胶或膨润土粉末(海明斯特殊化学品公司(Elementis Specialties))是用作粘度控制剂的合适的化合物。

[0111] 在某些实施例中,该粘度控制剂占该悬浮液的总重量的按重量计从0.01%至5%、优选从0.1%至3%。

[0112] 有机相

[0113] 在某些实施例中,该有机相选自下组,该组包含化石基液体或其衍生物、生物质基液体、合成有机液体或其衍生物、及其混合物。

[0114] 在某些实施例中,该化石基液体是石油基液体或其衍生物。

[0115] 在某些实施例中,根据本发明的化石基液体可以是原油石油和例如通过炼油厂由其过程产生的原油石油衍生物产物。作为来自炼油厂的产物的实例,人们可以列举柴油燃料、燃料油、炉燃料油(FFO)、汽油、重质燃料油(HFO)、中间燃料油(IFO)、喷气燃料、船用柴油(MDO)、船用燃料油(MFO)、船用瓦斯油(MGO)、舰船专用燃料油(NSFO)及其混合物。

[0116] 在某些实施例中,根据本发明的生物质基液体可以是藻类生物燃料、生物乙醇、生物柴油、生物燃料汽油、生物甲醇、椰子油、绿色柴油、棕榈油、植物油及其混合物。

[0117] 在实践中,适用于本发明的液体生物柴油的一个说明性实例可以是包含棕榈油(即Malaysian生物柴油)或LOF生物柴油的组合物,后者已经在此的实例中使用。

[0118] 在某些实施例中,该有机相包含值得注意地由生物质和/或化石试剂获得的合成燃料。

[0119] 在本发明的范围内,该有机相可以包含脂肪烃,例如像己烷、庚烷、辛烷或壬烷;惰性脂环族烃,诸如环己烷、环戊烷或环庚烷;芳香烃,诸如苯、甲苯、乙苯、二甲苯、或液体环烷烃;醇,诸如丁醇、乙醇、甲醇或丙醇;以及其混合物。

[0120] 在某些实施例中,该有机相占该悬浮液的总重量的按重量计在50%与75%之间。

[0121] 添加剂

[0122] 本发明的浆料悬浮液还可以包含在该领域中常用的至少一种添加剂。这种添加剂可以是但不限于保湿剂、腐蚀抑制剂、泡沫抑制剂、润滑剂、稳定剂、杀生物防腐剂及其混合物。

[0123] 在某些实施例中,该一种或多种添加剂占该悬浮液的总重量的按重量计从0.001%至2%、优选从0.1%至1%。

[0124] 浆料悬浮液的粘度

[0125] 悬浮液的流变特性可以通过从现有技术中已知的任何合适的方法、并且优选在受控剪切速率条件下使用流变仪测量。

[0126] 在实践中,在低剪切条件下(即在 0.04s^{-1} 至 1s^{-1} 之间)并且在高剪切条件下(即在 40s^{-1} 与 400s^{-1} 之间),在固定温度下、优选在范围从 20°C 至 80°C 的温度下,取决于有机相的性质测量粘度。

[0127] 在某些实施例中,粘度优选在范围从 20°C 至 40°C 的温度下、优选在环境温度下、值得注意地当有机相包含柴油或生物柴油时测量。

[0128] 在实践中,当在 25°C 的温度下测量时,在低剪切条件下(即在 0.04s^{-1} 至 1s^{-1} 之间),浆料悬浮液的粘度可以包括在从 $0.1\text{Pa}\cdot\text{s}$ 至 $50\text{Pa}\cdot\text{s}$,而在高剪切条件下(即在 40s^{-1} 与 400s^{-1} 之间),浆料悬浮液的粘度可以包括在从 $0.01\text{Pa}\cdot\text{s}$ 至 $5\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。

[0129] 在某些实施例中,粘度优选在范围从 50°C 至 80°C 、优选从 65°C 至 75°C 的温度下、值得注意地当有机相包含Malaysian生物燃料或LOF生物柴油时测量。

[0130] 在实践中,当在 70°C 的温度下测量时,在低剪切条件下(即在 0.04 转/s与 1 转/s之间),浆料悬浮液的粘度可以包括在从 $1\text{kPa}\cdot\text{s}$ 至 $1\text{MPa}\cdot\text{s}$,而在高剪切条件下(即在 40s^{-1} 与 400s^{-1} 之间),浆料悬浮液的粘度可以包括在从 $10\text{mPa}\cdot\text{s}$ 至 $10\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。

[0131] 方法

[0132] 在另一方面,本发明涉及一种用于制备根据本发明的浆料悬浮液的方法,该方法至少包括混合以下各项:

[0133] a) 具有包括在 $0.1\mu\text{m}$ 与 $200\mu\text{m}$ 之间的平均直径 D_{50} 的含碳材料颗粒;

[0134] b) 包含至少一个胺基的有机化合物;以及

[0135] c) 有机相,以及任选地

[0136] d) 粘度控制剂。

[0137] 在实践中,该浆料悬浮液的制备在于在合适的搅拌下将成分混合在一起。

[0138] 在某些实施例中,将有机相、包含至少一个胺基的有机化合物和任选地粘度控制剂在适当的搅拌下混合在一起直至获得均匀的悬浮液/溶液。随后在适当的搅拌下加入含碳材料颗粒,直到获得均匀分散的浆料悬浮液。

[0139] 在另一方面,本发明涉及一种用于发电的方法,该方法包括燃烧根据本发明的浆料悬浮液。

[0140] 因此,根据本发明的浆料悬浮液特别适用于集体加热、发电站、工业加热、船用燃料(热力发动机)。

[0141] 此外,由于颗粒的性质,这些浆料悬浮液可以用于可以使用重质燃料油的任何燃烧技术中。

[0142] 用途

[0143] 在另一方面,本发明还涉及包含至少一个胺基的有机化合物和任选地粘度控制剂用于提供包含具有包括在 $0.1\mu\text{m}$ 与 $200\mu\text{m}$ 之间的平均直径 D_{50} 的含碳材料颗粒的稳定且可再分散的浆料悬浮液的用途。

[0144] 诸位发明人已经观察到,根据本发明的悬浮液在至少2天到至少2周的时间段内是稳定的。

[0145] 然而,在更长的时间段后,可能发生沉降。可以以形成持续至少2周的另一个时间段的稳定悬浮液的方式操作悬浮液。换言之,根据本发明的悬浮液可以容易地再分散。

[0146] 因此,根据本发明的浆料悬浮液提供具有优异的燃烧特性的替代液体燃料配制品,带来低硫排放。此外,这些浆料悬浮液可以作为液体燃料用于现有的锅炉应用中,而不用改变或者稍微改变现有喷嘴和液压设置。

[0147] 实例

[0148] 实例1:经焙烧的木材颗粒的制备

[0149] 经焙烧的木片通过焙烧获得,并且这些片具有厘米大小的平均尺寸。根据干式研磨方案研磨经焙烧的木片,以得到具有 $300\mu\text{m}$ 至 1mm 的平均尺寸的颗粒。呈粉末形式的这些颗粒随后通过使用具有以下特征的Retsch ZM200干碾磨机进行干碾磨:栅格 $120\mu\text{m}$ 、速度 18000rpm 、 25°C 、氮气吹扫、在 10min 内每批 80g 。在碾磨过程结束时,颗粒显示出用新帕泰克激光衍射传感器测量的如下粒径分布: $D_{10}=6\mu\text{m}$; $D_{50}=23\mu\text{m}$; $D_{90}=60\mu\text{m}$ 。

[0150] 实例2:经焙烧的木材颗粒/重质燃料油浆料的制备

[0151] 将根据实例1获得的经焙烧的木材颗粒配制成包含重质燃料油和Fentamine A0(油胺,CAS n°112-90-3)的混合物。

[0152] 在缓慢搅拌(10rpm)或更高速搅拌(100rpm)下测量2种配制品的布氏粘度,并且在

表1中给出。

[0153] 表1

	配方 1 (w%)	配方 2 (w%)
重质燃料油 (HFO)	69.10 w%	74.25 w%
Fentamine AO	0.90 w%	0.75 w%
经烘焙的木材颗粒	30.00 w%	25.00 w%
在 10 rpm 下的布氏粘度	13 Pa.s	5.5 Pa.s
在 100 rpm 下的布氏粘度	8.8 Pa.s	4.5 Pa.s

[0155] Fentamine AO增强了有机相(重质燃料油)中的经焙烧的生物质可润湿性,以便促进粉末的并入以制造浆料。Fentamine AO还帮助避免硬表面沉积而是在温和的搅拌下可再分散的颗粒。

[0156] 实例3:棕榈油/经焙烧的木材颗粒浆料

[0157] 将根据实例1获得的30%的经焙烧的木材颗粒配制成包含68%的棕榈油(LOF型)和2%的包含至少一个胺基的有机化合物的混合物。包括各种包含至少一个胺基的有机化合物的浆料的稳定性是通过在无搅拌的2天的时间段和2周的时间段后的沉降进行评估的,如评价相分离。

[0158] 对于每个配制品给出1至5的得分,1代表没有或具有很少的沉降的非常稳定的组合物并且5代表具有大量沉降的不稳定组合物。

[0159] 表2

[0160]

配制品	表面活性剂的性质	2 天后的稳定性 (得分)	2 周后的稳定性 (得分)
1	无	5	5
2	Fentamine DMA 1697	2	3
3	Fentamine DMA 1895	2	3
4	Fentacare D 1821	1	3
5	Fentamine A-CO	1	2
6	乙二胺	1	1
7	Fentamine DA 102	1	4
8	Fentamine DAI	3	3
9	Fentamine AT	2	2
10	Fentacare 1831	4	5
11	Fentamine A18	1	2
12	Fentamine DMA 1095	4	4
13	Fentamine DMA 1297	4	4
14	Fentamine DMA 1816	4	4
15	Fentacare D 1021	3	2

[0161] 首先,没有包含至少一个胺基的有机化合物的配制品的稳定性是最差的。胺表面活性剂fentamine D 1821、fentamine A-CO、乙二胺、fentamine DA 102、和fentamine A18

在2天后提供非常稳定的浆料。在2周后观察到乙二胺的稳定化的效果,而其他包含至少一个胺基的有机化合物保持可接受的浆料稳定性。

[0162] 实例4:在乙二胺存在下棕榈油/经焙烧的木材颗粒浆料的粘度

[0163] 在作为包含至少一个胺基的有机化合物的2%的乙二胺不存在或存在下将根据实例1获得的30%的经焙烧的木材颗粒配制成包含棕榈油 (LOF型) 的混合物。

[0164] 用流变仪型号普通的AR2000ex (德州仪器公司 (Texas Instrument)) 在70°C的温度下在不同的剪切速率条件下测量粘度。图1显示出,在2%乙二胺存在下 (空心圆圈) 的浆料组合物的平均粘度高于在乙二胺不存在下 (封闭圆圈) 配制的浆料。

[0165] 此外,在2%的乙二胺存在下配制的浆料的粘度在从 $2 \cdot E^{-2} \cdot s^{-1}$ (低剪切条件下变化) 至 $4 \cdot E^2 \cdot s^{-1}$ (高剪切条件) 变化的剪切速率范围内从1Pa.s至 $1 \cdot E^5 Pa.s$ 变化。

[0166] 实例5:柴油/经焙烧的木材颗粒浆料

[0167] 浆料通过将柴油、42%wt的经烘焙的木材 (25 μ m; 由实例1获得的) 和2%wt的Fentamine A0在粘度控制剂存在或不存在下混合来制备。为了使稳定性最大化,有利的是添加低百分比的添加剂 (例如膨润土) 以提供阈值特性 (threshold character) 并且使沉降最小化。结果在下表3中提及:

[0168] 表3

[0169]

	配方 1 (w%)	配方 2 (w%)	配方 3 (w%)	配方 4 (w%)
柴油	58	56	55	54
经烘焙的木材颗粒	42	42	42	42
Fentamine AO	-	2	2	2
膨润土凝胶	-	-	1	-
膨润土粉末	-	-	-	2
稳定性	2天内大量填充的沉积物	2天内沉积物	两周后沉积物	两周后沉积物
沉积物的可分散性	不可分散的	在轻微的搅拌后可分散的	在温和的搅拌后可分散的	在温和的搅拌后可分散的

[0170] 包含至少一个胺基的有机化合物Fentamine A0的存在产生在轻微的搅拌后可分散的浆料。低百分比的膨润土 (凝胶或粉末) 允许减缓沉降,以便在温和的搅拌后提供悬浮液的沉降物的更容易的分散。

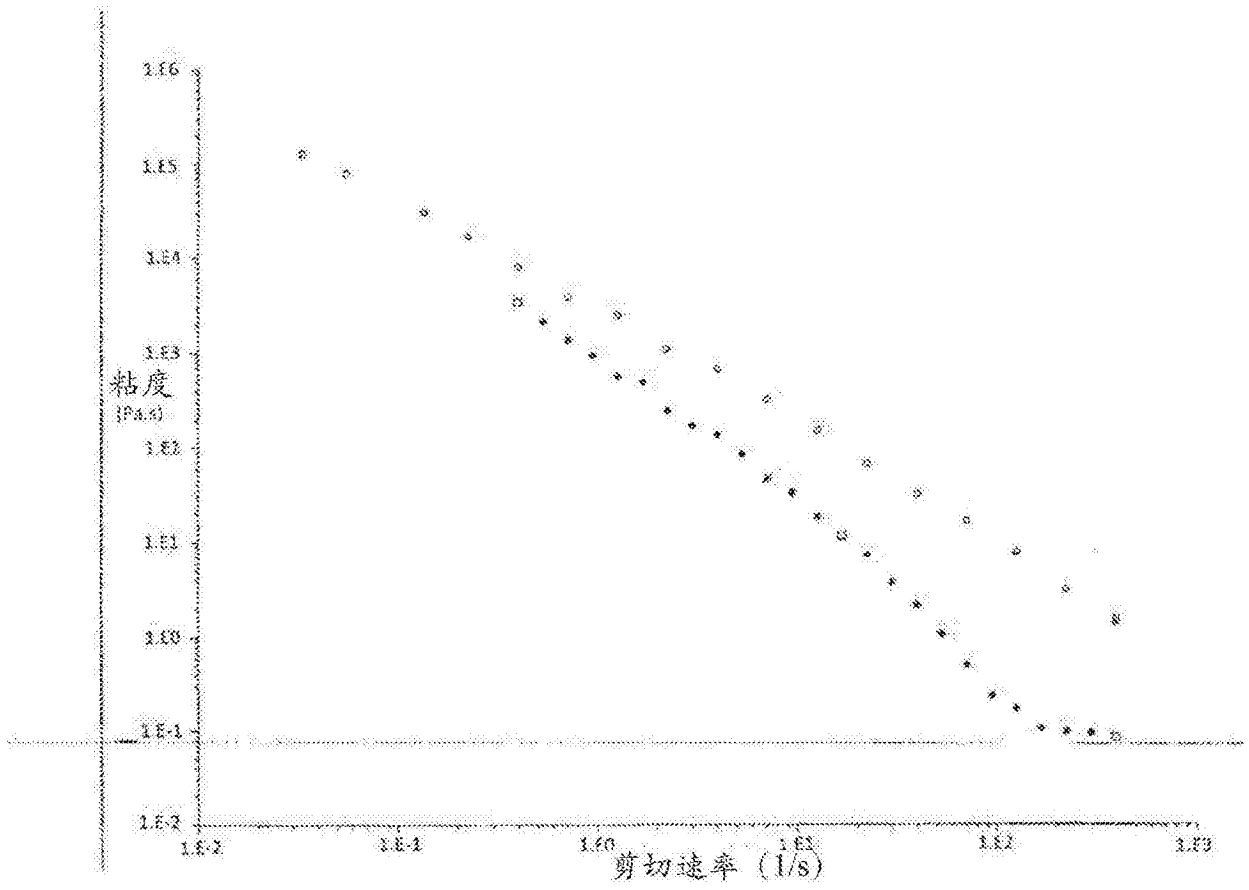


图1