



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03137921.4

[43] 公开日 2004 年 12 月 8 日

[11] 公开号 CN 1552829A

[22] 申请日 2003.5.30 [21] 申请号 03137921.4
[71] 申请人 中国石油化工股份有限公司
地址 100029 北京市朝阳区惠新东街甲 6 号
共同申请人 中国石油化工股份有限公司石油化
工科学研究院
[72] 发明人 蔺建民 朱同荣 黄燕民

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 徐 舒 庞立志

权利要求书 2 页 说明书 11 页

[54] 发明名称 柴油多效添加剂组合物

[57] 摘要

一种柴油多效添加剂组合物, 包括以下组分:
a) 羟基芳酸与烯基丁二酰亚胺按照 0.5 ~ 5 : 1 的摩尔比在有机溶剂的存在下于 60 ~ 200℃ 反应 0.5 ~ 20 小时的反应产物或产物混合物; b) C₆ ~ C₄₀ 有机酸与醇、胺、醇胺或环氧化物中的一种或多种的反应产物或产物混合物; 其中组分 a 与组分 b 的重量比为 1 : 0.1 ~ 10。 本发明提供的多效添加剂在柴油中的添加量一般是 50 ~ 2000ppm。 该添加剂组合物不仅能改善低硫柴油的润滑性, 同时还具有较好的抗氧化能力和清净分散性能, 既可作为柴油抗磨剂, 也可作为柴油稳定剂和分散剂。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种柴油多效添加剂组合物, 包括以下组分:

a) 羟基芳酸与烯基丁二酰亚胺的反应产物;

b) $C_6 \sim C_{40}$ 有机酸与醇、胺、醇胺或环氧化物中的一种或多种的反应产物或产物混合物;

其中组分 a 与组分 b 的重量比为 1:0.1~10。

2. 按照权利要求 1 所述的组合物, 其特征在于, 其中组分 a 与组分 b 的重量比为 1:0.2~6。

3. 按照权利要求 2 所述的组合物, 其特征在于, 其中组分 a 与组分 b 的重量比为 1:0.3~3。

4. 按照权利要求 1 所述的组合物, 其特征在于, 组分 a 是通过下述方法制备的: 将羟基芳酸与烯基丁二酰亚胺按照 0.5~5:1 的摩尔比在有机溶剂的存在下于 $60 \sim 200^\circ\text{C}$ 下反应 0.5~20 小时。

5. 按照权利要求 4 所述的组合物, 其特征在于, 组分 a 是通过下述方法制备的: 将羟基芳酸与烯基丁二酰亚胺按照 1~4:1 的摩尔比在有机溶剂的存在下于 $80 \sim 160^\circ\text{C}$ 下反应 1~10 小时。

6. 按照权利要求 1 所述的组合物, 其特征在于, 所说的羟基芳酸的结构为: $\text{HOOC}-[\text{Ar}]_a-(\text{OH})_b$, 式中, $[\text{Ar}]$ 表示芳环, 包括苯环和萘环, a 为 1 或 2, b 为 1~4 的整数。

7. 按照权利要求 6 所述的组合物, 其特征在于, 所说羟基芳酸选自水杨酸、间羟基苯甲酸、对羟基苯甲酸、3-羟基 2-萘甲酸、3, 4, 5-三羟基苯甲酸。

8. 按照权利要求 1 所述的组合物, 其特征在于, 所说的烯基丁二酰亚胺是由烯基丁二酸酐与多烯多胺在 $100 \sim 200^\circ\text{C}$ 反应制得, 其中的烯基是数均分子量为 300~5000 的 $C_3 \sim C_4$ 单烯烃的共聚物或均聚物, 多烯多胺选自二乙烯三胺、三乙烯四胺、四乙烯五胺、五乙烯六胺、二丙烯三胺、三丙烯四胺、四丙烯五胺、五丙烯六胺。

9. 按照权利要求 8 所述的组合物, 其特征在于, 所说的烯基丁二酰亚胺是由烯基丁二酸酐与多烯多胺在 $110 \sim 160^{\circ}\text{C}$ 反应制得, 其中的烯基数均分子量为 $800 \sim 2500$, 多烯多胺选自三乙烯四胺、四乙烯五胺和五乙烯六胺。

10. 按照权利要求 1 所述的组合物, 其特征在于, 所说组分 b 是 $\text{C}_8 \sim \text{C}_{36}$ 有机酸与 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$ 脂肪醇、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$ 脂肪胺、环烷基胺、杂环胺、醇胺或 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{18}$ 环氧化物中的一种或多种的反应产物或产物混合物。

11. 按照权利要求 10 所述的组合物, 其特征在于, 所说有机酸选自环烷酸、油酸、亚油酸、二聚酸、蓖麻油酸。

12. 按照权利要求 10 所述的组合物, 其特征在于, 所说的脂肪醇选自乙二醇、聚乙二醇, 1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、丙三醇、丁二醇、戊二醇、己二醇、庚二醇、辛二醇。

13. 按照权利要求 10 所述的组合物, 其特征在于, 所说的脂肪胺选自乙胺、丙胺、丁胺、戊胺、己胺、乙二胺、丙二胺、二乙烯三胺、三乙烯四胺、四乙烯五胺、五乙烯六胺, 所说的环烷基胺是环戊胺、环己胺, 所说的杂环胺是吗啉、哌嗪。

14. 按照权利要求 10 所述的组合物, 其特征在于, 所说的环氧化物是环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷。

15. 按照权利要求 10 所述的组合物, 其特征在于, 所说的醇胺是乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺或甲基二乙醇胺。

柴油多效添加剂组合物

技术领域

本发明属于柴油多效添加剂，确切的说是既可作为柴油抗磨剂，也可作为柴油稳定剂、柴油无灰分散剂的多效添加剂。

技术背景

随着世界各国对环保问题的日益重视，为了减少柴油排气污染，生产高质量的清洁柴油，已成为现代炼油工业的发展方向。这种柴油一般具有含硫量低，含芳烃低，十六烷值高，馏分轻等特点。研究表明，硫是增加柴油发动机排放物中 CH、CO，特别是可吸入颗粒物（PM）的最有害元素，所以降低柴油中硫含量对改善大气污染尤为重要。现在美国、加拿大、西欧各国的柴油规格，都规定柴油 S 含量小于 0.05%，其中有些国家要求 S 含量小于 0.0015%，芳烃含量也较低。由于它们普遍采用了较苛刻的加氢工艺，柴油中的极性含氧、含氮化合物的含量都很低，多环、双环芳烃的含量也较少，因而降低了柴油的自然润滑性能，引起了一些依靠柴油本身来进行润滑的喷油泵，如旋转泵(rotary pumps)、分配泵(distributor pumps)出现了磨损，降低了它们的使用寿命。

众所周知，柴油中的烯烃、双烯烃以及硫化物、氮化物等非烃化合物在氧的作用下，生成一系列的氧化中间产物，并经缩合作用产生不溶性的沉淀。这些在柴油储存过程中生成的不溶颗粒会影响到燃料的使用性能，造成过滤系统堵塞，引起燃油系统部件故障，影响喷油雾化，导致不完全燃烧，甚至在发动机中形成过多积炭，使喷嘴堵塞。

上述问题可通过向柴油中加入添加剂来缓解。一般认为，柴油抗磨剂可弥补因柴油经加氢处理而造成油中起润滑成分的流失，改善柴油润滑性；柴油稳定剂可终止、减弱、或干扰上述各种反应，以抑制柴油变质，改善其安定性；柴油清净分散剂可把喷嘴上已形成的积炭清洗下来，并在喷嘴表面形成保护膜，防止新的积炭产生，同时还可分散柴油中已形成的沉渣，改善滤清器和喷嘴堵塞，并改善尾气排放。

柴油抗磨剂多为脂肪酸酯、酰胺或盐的衍生物。EP773279 公开了用二聚酸与醇胺反应制备的羧酸酯作为柴油抗磨剂。EP798364 公开了用脂肪酸与脂肪胺反应制备的盐或酰胺作为柴油抗磨剂。EP1209217 公开了 $C_6 \sim C_{50}$ 饱和脂肪酸和二羧酸与短链油溶性伯、仲、叔胺的反应产物作为柴油抗磨剂。WO9915607 公开了二聚脂肪酸与环氧化物的反应产物作为柴油抗磨剂。但这些添加剂对柴油的稳定性和清净分散性无效果，而且在许多情况下可能还会使柴油的氧化安定性变差。

GB 2,245,588 报道以伯胺、仲胺与甲醛反应生成的取代三嗪、取代甲烷类化合物作为柴油稳定剂。这类添加剂对颜色有一定的稳定作用，但在催速氧化条件(SH/ T0175-94, 95℃, 通氧气 16 小时)下，对柴油氧化沉渣抑制能力不强，同时其油溶性也不太好。而且，上述柴油稳定剂无抗磨和清净分散作用。

US 3,024,237、3,172,892、3,202,678、3,257,554 等公开的烯基丁二酰亚胺是目前应用最为广泛的润滑油和燃料用无灰分散剂。其典型的结构是由聚异丁烯丁二酸酐与四乙烯五胺以不同比例反应得到的单丁二酰亚胺、双丁二酰亚胺和多丁二酰亚胺（俗称单挂、双挂、多挂）等。但该类添加剂抗氧化作用较弱，一般都要与抗氧剂或稳定剂复合使用，这不但增加了添加剂的用量，还会引起添加剂间的配伍性问题。

对丁二酰亚胺进行化学改性可使其分散性增强，或使其具有分散、抗氧等多重功效。如 US 4,780,111 公开了烯基丁二酰亚胺与苯二酸(酐)的反应产物来减少燃料油沉渣量，改善喷嘴沉积。US 5,435,812 公开了单、双丁二酰亚胺与芳香三酸二聚醚酯反应产物作为燃料或润滑油的抗氧、清净分散剂；中国专利申请号 00124808.1 公开烯基丁二酰亚胺和羟基芳酸的反应产物作柴油稳定和分散剂。但以上产品对改善柴油润滑性效果不太理想。

发明内容

本发明的目的是提供一种具有抗磨、稳定、分散等功能的多效添加剂，它不仅能改善低硫柴油的润滑性、而且还能阻止柴油中的烯烃、

双烯烃氧化以及非烃化合物之间的缩合,防止已产生的微小氧化产物之间的聚集,使之均匀分散于柴油之中,从而改善柴油的安定性,延缓发动机滤清器和喷嘴堵塞。

本发明提供的低硫柴油多效添加剂组合物包括以下组分:

- a) 羟基芳酸与烯基丁二酰亚胺的反应产物或产物混合物;
- b) $C_6 \sim C_{40}$ 脂肪酸与醇、胺、醇胺或环氧化物中的一种或多种的反应产物或产物混合物;

其中组分 a 与组分 b 的重量比为 1:0.1~10, 优选 1:0.2~6, 更优选 1:0.3~3。

关于组分 a

所说组分 a 是通过下述方法制备的:

将羟基芳酸与烯基丁二酰亚胺按照 0.5~5:1, 优选 1~4:1 的摩尔比在有机溶剂的存在下于 60~200℃, 优选 80~160℃ 下反应 0.5~20 小时, 优选 1~10 小时。

其中有机溶剂可以是苯、甲苯、二甲苯、 C_9 重芳烃 (馏程为 159~185℃)、溶剂汽油或矿物油 (沸点在 120℃ 以上), 或者是它们的混合物。溶剂用量一般是单体物料总重的 30~150%。反应体系内可用氮气保护, 或者让体系在溶剂回流的条件下进行。该反应可以不加催化剂, 也可以添加少量 (0.01~1%) 酸性化合物如硫酸、对甲苯磺酸或酸性白土作为催化剂, 以便加快反应速度。为了便于后序操作和储存, 最后的产物可用 C_9 重芳烃配成约 50% 的稀释液。

所说的羟基芳酸具有式 (I) 所示的结构:



式中, [Ar] 表示芳环, 包括苯环和萘环, a 为 1 或 2, b 为 1~4 的整数。所说羟基芳酸优选水杨酸 (邻羟基苯甲酸)、间羟基苯甲酸、对羟基苯甲酸、3-羟基 2-萘甲酸、3, 4, 5-三羟基苯甲酸 (没食子酸) 等等。

所说的烯基丁二酰亚胺是由烯基丁二酸酐与多烯多胺反应制得。其中的烯基来自于 $C_3 \sim C_4$ 单烯烃的共聚物或均聚物, 可以是聚异丁烯、

无规聚丙烯或乙丙共聚物。其数均分子量为 300~5000, 优选 800~2500, 更优选 500~2000。烯基丁二酸酐的取代度一般为 0.5~1.0。多烯多胺的结构式为 $\text{H}_2\text{N}[(\text{CH}_2)_n\text{NH}]_m\text{H}$, n 为 2~4, 优选 2~3 的整数, m 为 1~5, 优选 3~4 的整数。如乙二胺、二乙烯三胺、三乙烯四胺、四乙烯五胺、五乙烯六胺、丙二胺、二丙烯三胺、三丙烯四胺、四丙烯五胺、五丙烯六胺等。优选三乙烯四胺、四乙烯五胺和五乙烯六胺。

多烯多胺与烯基丁二酸酐反应时的摩尔比可以是 1: 1~2, 反应温度在 100~200°C 之间, 最好在 110~160°C 范围之内。反应介质可以是有机溶剂如苯、甲苯、二甲苯、 C_9 重芳烃(馏程为 159~185°C)、溶剂汽油或矿物油(沸点在 120°C 以上), 或者是它们的混合物。溶剂用量一般是单体物料总重的 30~150%。

关于组分 b

所说组分 b 是 $\text{C}_6\sim\text{C}_{40}$ 有机酸与醇、胺、醇胺或环氧化物中的一种或多种的反应产物或产物混合物。

所述的 $\text{C}_6\sim\text{C}_{40}$ 有机酸, 优选 $\text{C}_8\sim\text{C}_{36}$ 有机酸, 可以是脂肪酸, 也可以是环烷酸; 可以是一元羧酸或多元羧酸; 可以是饱和酸或不饱和酸。例如己酸、己二酸、辛酸、异辛酸(2-乙基己酸)、癸酸、十二酸、十四酸、十六酸、十八酸、油酸、亚油酸、硬脂酸、软脂酸、蓖麻油酸、二十酸、二聚酸等中的一种和多种; 还可以是混合酸, 如各种规格中环烷酸, 植物油脂肪酸如棕榈酸等, 最好是常温下为液态的酸如环烷酸、油酸、亚油酸、二聚酸、蓖麻油酸等。

所述的醇指 $\text{C}_1\sim\text{C}_{18}$ 脂肪醇, 可以是一元醇, 也可以是多元醇。一元醇可以是乙醇、丙醇、丁醇、戊醇、己醇、辛醇等, 正构和异构的皆可。多元醇可以是乙二醇、聚乙二醇, 1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、丙三醇, 各种结构的丁二醇, 戊二醇, 己二醇, 庚二醇, 辛二醇, 壬二醇, 癸二醇, 季戊四醇, 山梨醇, 失水山梨醇等。优选 $\text{C}_2\sim\text{C}_8$ 脂肪醇, 更优选多元醇。

所述的胺是碳数为 $\text{C}_1\sim\text{C}_{18}$, 优选 $\text{C}_2\sim\text{C}_{10}$ 的脂肪胺、环烷基胺或

杂环胺。其中脂肪胺可以是伯胺或仲胺，可以是一元胺，也可以是多元胺。一元胺如乙胺、丙胺、丁胺、戊胺、己胺等，正构和异构的皆可。多元胺可以是乙二胺、丙二胺、二乙烯三胺、三乙烯四胺、四乙烯五胺、五乙烯六胺等。环烷基胺可以是环戊胺、环己胺等；杂环胺可以是吗啉、哌嗪等。

环氧化物可以是 $C_2 \sim C_{18}$ 环氧化物，如环氧乙烷、1,2-环氧丙烷、1,2-环氧丁烷、1,2-环氧十八烷等或者它们的混合物，优选 $C_2 \sim C_8$ 环氧化物。

醇胺可以是乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、甲基二乙醇胺等。

上述醇、胺、醇胺或环氧化物在本发明中统称为“可酰化物”，所说组分 b 可以是有机酸与可酰化物中的一种或一种以上按任意比例投料的反应产物，也可以是上述反应产物的任意比例的混合物。有机酸与可酰化物按化学计量反应，即有机酸的摩尔数与可酰化物的总摩尔数基本相同，但是当可酰化物中含有多元醇、多元胺或醇胺时，由于活泼基团的数量多于可酰化物的摩尔数，应适当增加有机酸的比例；当可酰化物中含有环氧化物时，考虑到环氧化物的自聚特性，应适当减少有机酸的比例。

有机酸与上述各种可酰化物的反应可按以下方法进行：

有机酸与醇进行酯化反应时，可在常压容器中加入反应物 1% 左右的酸性催化剂如硫酸、对甲苯磺酸等以加快反应速度，并在 $80 \sim 160^\circ\text{C}$ 下溶剂回流分水或氮气吹扫除水 2~10 小时，然后加入适量的碱中和酸性催化剂。

有机酸与醇胺进行酯化反应时，可在常压容器中加入反应物 1% 左右的碱性催化剂如氢氧化钠、氢氧化钾、甲醇钠/甲醇、有机碱如二甲基环己胺等以加快反应速度，并在 $80 \sim 160^\circ\text{C}$ 下溶剂回流分水或氮气吹扫除水 2~10 小时，然后加入适量的酸性物质中和碱性催化剂。

有机酸与环氧化物进行反应时，可在常压容器中加入反应物 1% 左右的碱性催化剂如氢氧化钠、氢氧化钾、甲醇钠/甲醇、有机碱如二甲基环己胺等以加快反应速度，也可在高压反应器中不加催化剂在

一定压力和 80~160℃ 下进行。

有机酸与胺进行胺化反应时，可在常压容器中不加催化剂或加入反应物 1%左右的酸性催化剂如硫酸、对甲苯磺酸等以加快反应速度，并在 80~160℃ 下溶剂回流分水或氮气吹扫除水 2~10 小时，如加有催化剂则需加入适量的碱中和酸性催化剂。

本发明提供的多效添加剂在柴油中的添加量一般是 50 ~ 2000ppm，优选 100 ~ 1000ppm。

根据使用需要，本发明提供的添加剂还可以与其它添加剂，如流动改进剂、十六烷值改进剂、金属减活剂、防腐剂等同时使用。

本发明提供的柴油多效添加剂不仅具有较好的抗磨性、还具有抗氧化能力和清净分散性能，对胶质等极性化合物和细小微粒具有很强的吸附和捕捉能力，可阻止其进一步氧化、聚集，从而减少柴油中氧化沉渣的产生。

此外，本发明的添加剂还具有其它功能，如改善柴油的铜片腐蚀性，减少柴油发动机尾气的排放。

具体实施方式

实例 1

本实例是烯基丁二酰亚胺的制备。

在三颈瓶中，加入 200 克 (0.14mol) 聚异丁烯丁二酸酐 (聚异丁烯数均相对分子质量 $M_n = 1200$ ，皂化值 80 毫克 KOH/克，取代度为 1.0) 和 200 克馏程为 159~185℃ 的 C_9 重芳烃 (铂重整釜底料)，加热至 80℃ 搅拌均匀，缓慢加入 20.2 克 (0.138mol) 三乙烯四胺，在氮气保护下升温至 150℃ 脱水反应 6 小时，制得中间产品 1，其氮含量为 1.9 重%。再补加 25 克 C_9 重芳烃配成约 50% 的稀释液。

实例 2

本实例是烯基丁二酰亚胺的制备。

在三颈瓶中，加入 18.2 克 (0.096mol) 四乙烯五胺、20 克甲苯和 200 克馏程为 159~185℃ 的 C_9 重芳烃 (铂重整釜底料)，加热搅拌

至 50℃，在氮气存在下，缓慢加入 200 克 (0.107mol) 聚异丁烯丁二酸酐 (聚异丁烯数均相对分子质量 $M_n = 900$ ，皂化值 60 毫克 KOH/克，取代度为 0.65)，升温至 110℃反应 3 小时，加热蒸出甲苯，在 145℃再反应 2 小时，制得中间产品 2，其氮含量为 2.0 重%。然后补加 20 克 C_9 重芳烃配成约 50% 的稀释液。

实例 3~6 是组分 a 的制备。

实例 3

在三颈瓶中，加入 50 克由实例 1 制备的中间产品和 3.9 克对羟基苯甲酸 (对羟基苯甲酸与三乙烯四胺摩尔比约为 1.8:1)，以及 4 克 C_9 重芳烃，通氮气，在 100℃下反应 5 小时，然后冷却至室温。

实例 4

在三颈瓶中，加入 50 克由实例 2 制备的中间产品和 3.0 克邻羟基苯甲酸 (水杨酸) 以及 3 克 C_9 重芳烃 (邻羟基苯甲酸与四乙烯五胺摩尔比约为 2.0:1)，在氮气存在下于 150℃反应 2 小时，然后冷却至室温。

实例 5

在三颈瓶中，加入 50 克由实例 2 制备的中间产品和 2.4 克对羟基苯甲酸以及 3 克 C_9 重芳烃 (对羟基苯甲酸与四乙烯五胺摩尔比约为 1.6:1)，在氮气存在下于 90℃反应 6 小时，然后冷却至室温。

实例 6

以 3.0 克 3,4,5-三羟基苯甲酸 (没食子酸) 取代在实例 5 中 2.4 克对羟基苯甲酸，在 120℃下反应 1 小时，然后冷却至室温。

实例 7~11 是组分 b 的制备。

实例 7

将 100g 蓖麻油酸和 25.5g 1,2-丙二醇 (蓖麻油酸与 1,2-丙二醇的摩尔比约为 1:1) 以及 1.3g 对甲苯磺酸催化剂置于一装有电动搅拌器、温度计、分水器、回流冷凝管及氮气导入管的反应器中，通入氮气 5~10 分钟，并在反应过程中保持氮气流，加热搅拌升温至 140

℃，分水反应 5 小时，然后冷却至 80℃，加入 0.6gCa(OH)₂，中和半小时后过滤，滤液即为产品，其酸值为 3.8mgKOH/g。

实例 8

将 100g 二聚酸、12.9g 正丁胺（二聚酸与正丁胺的摩尔比约为 1:1）置于一装有电动搅拌器、温度计、回流冷凝管及氮气导入管的反应器中，通入氮气 5~10 分钟，并在反应过程中保持微弱的氮气流，先在 60℃反应半小时，然后升温至 130℃分水反应 5 小时，冷却即得产品。

实例 9

将 100g 油酸、52.8g 三乙醇胺（油酸与三乙醇胺的摩尔比约为 1:1）和 2.8g 甲醇钠/甲醇催化剂置于一装有电动搅拌器、温度计、回流冷凝管及氮气导入管的反应器中，通入氮气 5~10 分钟，并在反应过程中保持微弱的氮气流，加热搅拌升温至 160℃，反应 5 小时，然后冷却到 90℃，加入 3.2g 酸性白土中和并过滤，收集滤液，测得其酸值为 8.3mgKOH/g。

实例 10

将 100g 亚油酸、15.5g 吗啉和 26.1g 三乙烯四胺（亚油酸、吗啉、三乙烯四胺的摩尔比约为 1: 0.5: 0.5）置于一装有电动搅拌器、温度计、回流冷凝管及氮气导入管的反应器中，通入氮气 5~10 分钟，并在反应过程中保持微弱的氮气流，加热搅拌升温至 140℃，分水反应 8 小时，冷却即为产品。

实例 11

将 100g 环烷酸（酸值 216 mgKOH/g）和 44.8g 1,2-环氧丙烷（环烷酸与 1,2-环氧丙烷的摩尔比约为 1: 2）以及 1.0g 二甲基环己烷催化剂置于一装有电动搅拌器、温度计、回流冷凝管及氮气导入管的反应器中，通入氮气 5~10 分钟，保持氮气气氛。加热搅拌回流反应，当温度升到 140℃，停止反应，冷却即得产品，测得其酸值为 28.9mgKOH/g。

实例 12~16 为本发明的柴油多效添加剂组合物的制备。

将选自实例 3~6 的组分 a、实例 7~11 的组分 b，按照表 1 所示的重量比混合，得到不同的组合物。

表 1 多效添加剂组合物的制备

实例	组分 a	组分 b	a、b 重量比
实例 12	实例 3	实例 7	1:0.8
实例 13	实例 3	实例 8	1:0.4
实例 14	实例 4	实例 9	1:2
实例 15	实例 5	实例 10	1.5:1
实例 16	实例 6	实例 11	1:1

表 2 柴油的理化性能

	柴 油	
	(A)	(B)
密度(20℃)/g·cm ⁻³	0.8576	0.8360
粘度(40℃)/mm ² ·s ⁻¹	2.548	2.510
S 含量/ppm	238	197
N 含量/ppm	120	163
碱性氮/ppm	10	36
链烷烃/m%	38.5	47.2
总环烷烃/m%	18.4	22.3
总单环芳烃/m%	29.6	21.6
总双环芳烃/m%	11.9	7.9
三环芳烃/m%	1.6	1.0
CFPP/℃	4	-3
SP/℃	1	-8
初馏点/℃	188	190
20%馏点/℃	230	214
50%馏点/℃	252	260
90%馏点/℃	343	324
干点/℃	353	350
正构烃含量/%	21.71	29.20
正构烃碳数	C ₈ -C ₂₈	C ₈ -C ₂₈
C _{≥17} 正构烃含量/%	8.96	10.92

实例 17

本实例为实例 12~16 制得的多效添加剂组合物在柴油中的使用效果。选用大港 0[#]调和油(A)和燕山 0[#]成品油(B)。其理化性能见表 2，加剂前后柴油的 HFRR 法(ISO12156-1)磨痕直径 WSD_{1.4}、催速氧化法(SH/T0175-94)评定油品的氧化安定性总不溶物见表 3，当磨痕直径小于 460 μ m 时(60℃)，则柴油的润滑性合格；总不溶物小于或等于 2.5mg/100ml，则柴油的氧化安定性合格。

表 3 多效添加剂组合物对柴油润滑性和氧化安定性的改善效果

柴油	添加剂	添加量 / mg · kg ⁻¹	润滑性	氧化安定性
			WSD _{1.4} / μ m	总不溶物 /mg · 100ml ⁻¹
A	/	/	535	2.3
	实例 5	300	480	1.5
	实例 10	200	298	2.7
	实例 12	500	236	1.0
	实例 13	500	287	1.1
	实例 14	600	218	1.5
	实例 15	500	223	1.2
	实例 16	600	227	1.6
B	/	/	462	3.5
	实例 3	300	390	1.9
	实例 7	300	255	4.4
	实例 12	500	197	1.6
	实例 13	600	205	1.5
	实例 14	500	243	1.8
	实例 15	600	219	2.0
	实例 16	400	231	2.3

通过表 3 可以看出，单独使用的组分 a 虽然对柴油的氧化安定性有一定改善，但抗磨性较差（实例 3、5）；单独使用的组分 b 具有一定的抗磨性，但反而使柴油的氧化安定性变差（实例 7、10），本发明提供的柴油多效添加剂组合物既能改善低硫柴油能润滑性，又能改

善柴油的安定性。

实例 18

本实例采用金属片沉积法对添加剂的分散性能进行模拟评定。

本方法针对柴油的性质，对用于测定润滑油氧化安定性的旋转氧弹法和 SAE 872112（汽车工程师协会报告）中用于评定汽油清净分散性的金属片沉积法进行了综合改进，实验设备和试验方法参见中国专利 CN1382777。试验结果见表 4，其中沉积改善率=（空白值—实验值）/空白值×100%。

表 4 金属片沉积法评定柴油在金属片上沉积情况

样 品	加 剂 量 /mg.kg ⁻¹	沉积量 /mg	沉积改善率 /%
空白柴油 B	0	22.4	0
B+实例 12 产品	300	13.3	40.6
B+实例 13 产品	300	14.1	37.1
B+实例 14 产品	300	15.2	32.1
B+实例 15 产品	300	13.5	39.7
B+实例 16 产品	300	12.8	42.9

实例 19

本实例用斑点试验法评价多效添加剂组合物的分散性。

斑点法是将炭黑油膏（或发动机油泥）与分散剂混合后，经高速搅拌和超声振荡分散，然后在 50℃烘箱中静置 18 小时，取出后滴在滤纸上，油滴量控制在 0.02~0.025g，再将后者放在 50℃烘箱中静置 2 小时，然后取出测量扩散圈直径(d)与油泥圈直径(D)，其比值 $r=d/D \times 100$ 作为衡量分散能力的指标，r 值越大，分散性越好。结果见表 5。

表 5 斑点法评价多效添加剂的分散性

样品	r	样品	r
空白样	24.3	实例 14	62.3
实例 12	65.8	实例 15	65.1
实例 13	64.9	实例 16	63.8

从表 4 和表 5 可以看出，本发明制备的柴油多效添加剂组合物具有较好的清净分散性能。