[19]中华人民共和国专利局

[11] 授权公告号 CN 1024562C

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 89101066.1

[51]Int.Cl[5]
C10L 1/22

[45]授权公告日 1994 年 5 月 18 日

[24]颁证日 94.2.20
[21]申请号 89101066.1
[22]申请日 89.1.25
[30]优先权
[32]88.1.26 [33]JP[31]14948/88

[73]专利权人 日本油脂株式会社
地址 日本东京都
[72]发明人 石崎孝治 五十岚泰藏 浦野泰雄
小野寺由美子
[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 齐曾度

说明书页数: 附图页数:

[54]发明名称 改进烃类燃料油冷流的方法

[57]摘要

本发明公开了一种使用交联酯化合物改进燃料油低温冷流的方法，该交联酯化合物基本上由含有羟基的含氮化合物，直链脂肪酸和交联剂组成。

权　　利　　要　　求　　书

1．一种改进燃料油低温冷流的方法，该方法包括向该燃料油中加入1-5000ppm(重量)的一种交联的酯化合物，所述交联的酯化合物基本上由带有至少一个羟基的含氮化合物，一种选自 C_{1-30} 脂肪酸的直链饱和脂肪酸和一种交联剂反应而成。

2．一种改进燃料油低温冷流的方法，该方法包括向该燃料油中加入1-5000ppm(重量)的一种冷流动改进剂，所述冷流动改进剂实质上由以下各部分组成:(A)一种交联的酯化合物及(B)一种聚合物，

其中所述交联的酯化合物实质上由以下物质反应而得:

一种具有至少一个羟基的含氮化合物，

一种选自 C_{1-30} 脂肪酸的饱和脂肪酸，以及

一种交联剂，并且

所述聚合物实质上由至少一种选自以下的单体聚合而得:

一种烯烃，其为选自 C_{2-30} 烯烃，

一种烯类不饱和羧酸的一种烷基酯，所述的酯是选自一种具烯类双键的单羧酸与一种 C_{10-30} 饱和醇的酯，以及

一种饱和脂肪酸的乙烯基酯，该酯是选自一种 C_{10-30} 饱和脂肪酸与乙烯醇的酯，并且在该等化合物的总量中，交联的酯化合物(A)和聚合物(B)的含量都不小于1%(重量)。

3．一种改进燃料油低温冷流的方法，该方法包括向该燃料油中加入1-5000ppm(重量)的一种冷流动改进剂，所述冷流动改进剂实质上由以下各部分组成:

(A)一种交联的酯化合物，

(B)一种聚合物，以及

(C) 一种油溶性表面活性剂,

其中所述交联的酯化合物实质上由以下物质反应而得:

一种具有至少一个羟基的含氮化合物,

一种选自 C_{1-30} 脂肪酸的饱和脂肪酸, 以及

一种交联剂 ,并且

所述聚合物实质上由至少一种选自以下的单体聚合而得:

一种烯烃, 其为选自 C_{2-30} 烯烃,

一种烯类不饱和羧酸的一种烷基酯, 所述的酯是选自一种具烯类双键的单羧酸与一种 C_{10-30} 饱和醇的酯, 以及

一种饱和脂肪酸的乙烯基酯, 该酯是选自一种 C_{10-30} 饱和脂肪酸与乙烯醇的酯, 并且在该等化合物的总量中, 交联的酯化合物(A) 和聚合物(B) 的含量都不小于1 %(重量)。

4. 根据权利要求1, 2 或3 的方法, 其中所述带有羟基的含氮化合物主要选自烷醇胺, 环氧化物与烷醇胺的加成产物, 环氧化物与烷基胺的加成产物, 环氧化物与多胺的加成产物, 脂肪酸的烷醇酰胺, 环氧化物与脂肪酸的烷醇酰胺的加成产物。

5. 根据权利要求1, 2 或3 的方法, 其中所述交联剂选自含有二个或更多个可与羟基结合的反应基团的化合物, 至少有一个反应基团能与两个羟基结合的化合物以及将它们组合使用。

6. 根据权利要求1, 2 或3 的方法, 其中所述交联剂选自含有至少二个环氧基、异氰酸酯基、羟基、酰基卤和/ 或低级醇酯的化合物, 聚羧酸酐, 磷酸化剂以及将它们组合使用。

说　明　书

改进烃类燃料油冷流的方法

本发明涉及改进烃类燃料油冷流的方法。由于受到原油的冲击，油价猛涨，大大地影响了所有工业领域。由于这种原因，许多工业如火力发电工业，钢铁工业和水泥工业已试图减少或摆脱对石油的依赖，因此，主要消耗重油的这些工业对它的需要也大大地减少。另一方面，由于柴油或轻质燃料油主要消耗在人类生活和运输领域中，相反增加了对石油需求的倾向。

为了适应石油供求情况的这种变化，已经考虑了一些对策，并且实际上在实现这些对策。作为这些对策之一，试图把部分重馏份作为中质燃料油使用，特别是有使中间馏份燃料油，例如狄塞尔粗柴油和燃料粗柴油重质化的强烈倾向。

与普通燃料油相比，这种重质中间馏份燃料油含有大量具有较大分子量的石蜡烃，因此在低温时很可能沉淀出石蜡烃，并在相当高的温度时就会失去冷流。即使在某一温度范围内能保持冷流特性，但由于形成大晶粒石蜡烃，使柴油机等燃料系统中的过滤器或管线堵塞，中断燃料油的顺利供给。

为了解决上述问题，到目前为止已经公开了各种冷流改进剂，例如氯化石蜡和萘的缩合产物（美国专利１８１５０２２），聚丙烯酸酯（美国专利２６０４４５３），聚乙烯（美国专利３４７４１５７），乙烯和丙烯的共聚物（法国专利１４３８６５６）以及乙烯和乙酸乙烯酯的共聚物（美国专利２０４８４７９）。

在倾点试验中（ＪＩＳＫ２２６９），这些冷流改进剂呈现相当优良的倾点降低作用。然而，为了鉴别低温时燃料油过滤器的堵塞，

在冷滤器堵塞点试验中，许多改性剂几乎没有影响，特别是冷流改进剂对含有高分子量石蜡烃燃料油有效的为数很少。

由于在比倾点高得多的温度时出现石蜡烃的晶粒，使用倾点试验方法也难以预测燃料油过滤器的堵塞，由于这个原因，已发明了一种冷滤器堵塞点（下文缩写成ＣＦＰＰ）试验作为传统倾点试验的改进方法，实际情况是ＣＦＰＰ试验已广泛用作实际评价燃料油低温冷流的一种简单的试验方法。

本发明人进行反复研究解决了与上述燃料油低温冷流有关的问题。因此，发明人发现借助于酯化合物能非常有效地降低ＣＦＰＰ，该酯化合物中氨基氮原子位于中心，直链饱和烃基通过酯键键合到相当靠近氨基氮原子的位置，这就导致了美国专利４５０９９５４，欧洲专利１１７１０８、加拿大专利１２１８２３３等中所公开的发明。

虽然这些发明提出了优良的冷流改性剂，添加很少量就能有效地降低上述燃料油的ＣＦＰＰ，但是通过这种类型的酯化物向各种燃料提供最优良效果受到限制，并且根据燃料油的种类，需要选择最适宜的酯化合物，例如已经发现对ＪＩＳＫ２２０４规定的3号粗柴油（保证温度为－２０℃）呈现最优良效果的一种酯化物不可能说成对ＪＩＳＫ２２０４规定的1号粗柴油（保证温度为－５℃）是最优选的，而另一种酯化物对1号粗柴油是最优选的。

本发明的目的是要解决如上所述的各种适宜燃料油受限制的问题，同时提供一种通过使用上述酯化合物与交链剂交链来改进大范围内的燃料油冷流的方法。

在本发明中所用冷流改进剂是燃料油冷流改进剂，它含有（Ａ）一种交联的酯，每种交联酯是由带有羟基的含氮化合物，直链饱和酯

肪酸和交联剂组成，在采用通常的冷流改进剂不能降低燃料油的CFPP时，使用本发明的冷流改进剂就能降低。

预期的冷流改进效果包括不仅使ＣＦＰＰ降低，而且也使ＰＰ降得足够低，在本发明中使用的冷流改进剂是燃料油冷流改进剂，每一种改进剂都含有（ Ａ ） 交链的酯，和（ Ｂ ）一种或多种单体的聚合物，这些单体选自烯烃，乙烯基不饱和羧酸烷基酯和饱和脂肪酸的乙烯酯。

当（ Ａ ）交链酯和（ Ｂ ）聚合物结合起来使用能获得最大效果时，本发明所用燃料油冷流改进剂是燃料油冷流改进剂，每种改进剂都含有（ Ａ ）交链酯，（ Ｂ ）聚合物和（ Ｃ ）油溶性表面活性剂。

通过阅读本发明的说明书将会正确评价本发明上述目的和其它目的，特征和优点；应当理解本技术领域中熟练技术人员可能做出的相同的一些改进和变更属于本发明而没有脱离本发明的精神或附加权利要求的范围。

本发明将在下面更详细地进行说明，

构成本发明交链酯的带有羟基的含氮化合物，最好是含有不少于2个羟基的含氮化合物。例如，提及的含氮化合物由烷醇胺、环氧化物与烷醇胺的加成产物，环氧化物与烷基胺的加成产物，环氧化物与多胺的加成产物，脂肪酸的烷醇酰胺和环氧化物与脂肪酸烷醇酰胺的加成产物组成。

上述提到的烷醇胺由二乙醇胺、三乙醇胺，二异丙醇胺，三异丙醇胺，二羟丙胺，双（ 二羟丙基 ）胺和三（ 二羟丙基 ）胺组成。

上面提到的环氧化物与烷醇胺的加成产物由环氧化物，如烯化氧，氧化苯乙烯和缩水甘油与上述烷醇胺，乙醇胺和异丙醇胺的加成产物

组成。文中提及的所用烯化氧由环氧乙烷，环氧丙烷及环氧丁烷组成。

上面提及的环氧化物与烷基胺的加成产物由上述提到的环氧化物与烷基胺，例如甲胺，乙胺，丁胺，辛胺，月桂胺，硬脂酰胺,二十二烷胺，二甲胺，二乙胺，二丁胺，二辛胺，二月桂胺，二硬脂酰胺，二(二十二)烷胺，月桂基甲基胺，硬脂酰基乙基胺和二十二烷基辛基胺的加成产物组成。

上面提及的环氧化物与多胺的加成产物由上述环氧化物与多胺，例如乙二胺，丙邻二胺，1，6—己二胺，亚二甲苯基二胺，二亚乙基三胺，三亚乙基四胺，四亚乙基五胺，五亚乙基六胺，多氮丙啶的加成产物，氮丙啶与各种化合物和上述的烷基胺，酚酸，硫化氢，硫醇和能进行开环加成反应的苯硫酚的加成产物组成；上面提及的环氧化物与多胺的加成产物也可由上述环氧化物与能部分转变成 C_{1-30} 的脂肪酸酰胺的多胺的加成产物组成，这些脂肪酸是乙酸，丙酸，丁酸，已酸，辛酸，壬酸，癸酸，月桂酸，十四烷酸，十六烷酸，硬脂酸，花生酸，二十二烷酸，二十四烷酸，二十六烷酸，二十九烷酸和三十烷酸。

如上提及的脂肪酸的烷醇酰胺可由二乙醇酰胺，二异丙醇酰胺，二羟基丙基酰胺和双(二羟基丙基)酰胺组成，它们可以以 C_{1-30} 脂肪酸的酰胺形式获得，这些脂肪酸是乙酸，丙酸，丁酸，己酸，辛酸，癸酸，壬酸，月桂酸，十四烷酸，十六烷酸，硬脂酸，花生酸，二十二烷酸，二十四烷酸，二十六烷酸，二十九烷酸和三十烷酸。

环氧化物与脂肪酸的烷醇酰胺的加成产物是上述的环氧化物加到上述脂肪酸的烷醇酰胺上的加成产物。

环氧化物的加成是这样进行的，即通过添加一种环氧化物，混合

和无序添加两种或多种环氧化物，或单独地和一个一个地连续使它们反应。

环氧化物加成的摩尔数小于５０摩尔，最好小于２０摩尔，此值相对于对环氧化物具有反应性的含氮化合物的１摩尔活性氢。如果环氧化物添加量大于５０摩尔，ＣＦＰＰ降低程度不切实际地变得很低。

前面提及的构成本发明交联酯的直链饱和脂肪酸由C_{10-30}脂肪酸组成，如癸酸，月桂酸，十四烷酸，十六烷酸，硬脂酸，花生酸，二十二烷酸，二十四烷酸，二十六烷酸，二十九烷酸和三十烷酸。此外也可使用含有上述直链饱和脂肪酸的加氢牛油脂肪酸，加氢棕榈油脂肪酸，加氢菜子油脂肪酸，椰子油脂肪酸和加氢鱼油脂肪酸；由蒸馏或分馏得到的脂肪酸，以及由α—烯烃衍生的合成脂肪酸。

构成本发明交联酯的交联剂可使用含有两个或多个与羟基反应的反应基团的化合物，含有一个或多个与二个或多个羟基结合的反应基团的化合物，以及这些化合物可结合使用。例如提及的化合物可是含有二个或多个环氧基，异氰酸酯基、羧基、卤化酰基和／或较低级醇酯基的化合物，多羧酸酐，磷的酯化剂以及它们的结合。

上面提及的含有二个或多个与羟基结合的反应基团的化合物有多异氰酸酯，如甲苯二异氰酸酯，二甲苯二异氰酸酯，1，6—己二异氰酸酯，联甲苯胺二异氰酸酯，萘二异氰酸酯，二苯基甲烷二异氰酸酯，二环己基甲烷二异氰酸酯，异佛尔酮二异氰酸酯和三苯基甲烷三异氰酸酯；多环氧化物，如乙二醇二环氧甘油醚，丙二醇二环氧甘油醚，新戊二醇二环氧甘油醚，双酚Ａ二环氧甘油醚，聚乙二醇二环氧甘油醚，聚丙二醇二 环氧甘油醚，甘油聚环氧甘油醚，三羟甲基丙烷聚环氧甘油醚和山梨醇聚环氧甘油醚；多羧酸，如丁二酸，己二酸，癸二酸，油酸二聚体，马来酸，苯二甲酸，

对苯二酸，偏苯三酸，1，2，4，5－苯四酸，丙烯酸和甲基丙烯酸的聚合物或共聚物；这些多羧酸的酰基卤；低级醇酯，如这些多羧酸的甲酯；和在同一分子中含有二个或多个不同反应基团的化合物，如苯二甲酸单甲酯。

上面提及的含有与二个或多个羟基结合的反应基团的化合物有多羧酸酐，例如邻苯二酸酐，马来酐和马来酐的聚合物或共聚物；磷酯化剂，例如磷酰氯，五氧化二磷；在同一分子中含有二个或多个不同反应基团的化合物，如马来酐的聚合物或共聚物和水之间的部分开环反应产物。

用于本发明的每种交联酯这样制备，即将上述带有羟基的含氮化合物与上述直链饱和脂肪酸按通常方法进行酯化，然后将上述反应产物通过没有进行上述反应的剩余羟基与上述交联酯进行交联而制得。此外，交联酯还可通过含有羟基的含氮化合物与交联剂进行预交联，然后没有进行反应的剩余羟基与直链饱和脂肪酸按一般方法进行酯化而制得。或者，对于某些种类的交联酯，可将带有羟基的含氮化合物，直链饱和脂肪酸和交联剂一起加入反应器中，同时进行酯化反应和交联反应，制得交联酯。

用于合成本发明交联酯的含有羟基的含氮化合物，直链饱和脂肪酸和交联剂之间的最有效的比随着它们的种类和合成方法的不同而变化，没有确切的规定。相对于1摩尔含有羟基的含氮化合物而言，直链饱和脂肪酸不少于0．5摩尔，最好不少于1摩尔，交联剂不少于0．2摩尔，最好不少于0．5摩尔。

当多异氰酸酯化合物或多环氧化物用作交联剂时，交联反应在有或没有惰性溶剂存在下，温度为40到150℃，最好为50到120

℃范围内，搅拌加热进行反应。如果需要的话，可使用在一般交联反应中常用的酸或碱催化剂。

当多羧酸，多羧酸低级醇酯或多羧酸酐用作交联剂时，在有或没有惰性溶剂存在下，温度60到250℃，最好在100到200℃范围内，搅拌加热进行反应（如果需要的话可在减压下进行），脱水或除去低级醇，很容易地按所需要求进行交联反应。在这种情况下，为了使反应平稳进行，可使用常规的酯化反应催化剂或酯交换反应催化剂。

当多羧酸的卤化酰用作交联剂时，在有或没有惰性溶剂存在下，温度为－10到150℃，最好在0到120℃范围内，使惰性气体通过反应体系，有利于除去卤化氢，或使用已知化学药品捕获所产生的卤化氢，通过缩合反应按所需要求很容易地进行交联反应。

当磷酯化剂如磷酰氯或五氧化二磷用作交联剂时，在有或没有惰性溶剂存在下，温度－10到100℃，最好在0到60℃范围内，使惰性气体通过反应体系，就能很容易地按所需要求进行交联反应。在磷酰氯的情况下，反应最好在稍微减压下进行或使惰性气体以足够流速通过，以除去缩合反应产生的氯化氢气体。

构成本发明聚合物的烯烃是C_{2-30}烯烃。特别优选的是α—烯烃。例如乙烯，丙烯，丁烯－1，异丁烯，戊烯－1，己烯－1，庚烯–1，辛烯－1，二异丁烯，十二碳烯－1，十八碳烯－1，二十碳烯－1，二十四碳烯－1和三十碳烯－1。

构成聚合物的烯属不饱和羧酸烷基酯是具有烯属双键的单羧酸或二羧酸的酯，例如，丙烯酸，甲基丙烯酸，衣康酸，巴豆酸，马来酸，富马酸和C_{1-30}饱和醇的酯。

构成聚合物的饱和脂肪酸的乙烯酯是C_{1-30}饱和脂肪酸和乙烯醇的酯，提及的有甲酸乙烯酯，乙酸乙烯酯，丙酸乙烯酯，丁酸乙烯酯，己酸乙烯酯，辛酸乙烯酯，癸酸乙烯酯，月桂酸乙烯酯，十四烷酸乙烯酯，十六烷酸乙烯酯，硬脂酸乙烯酯，花生酸乙烯酯，二十二烷酸乙烯酯，二十四烷酸乙烯酯和三十烷酸乙烯酯。

本发明中使用的聚合物可用下述方法制备，即可用常规方法聚合一种上述单体，或共聚合二种或多种单体的混合物，在聚合或共聚合后，与其它单体进行接枝聚合，在使用酯单体的情况下，聚合或共聚合后，部分或全部的酯基进行酯交换反应，在聚合或共聚合后，烯属不饱和羧酸或酸酐与醇进行酯化反应，或在聚合或共聚合后，用物理或化学方法改性聚合物。上述有些聚合物作为燃料油添加剂可在市场上买到。这些聚合物的数均分子量最好在５００～５００，０００范围内。

本发明中使用的油溶性表面活性剂，溶解在燃料油中并能在燃料油处于低温时呈现界面活性（燃料油在此低温需要改进冷流）的各种油溶性表面活性剂可在阴离子，阳离子，两性和非离子表面活性剂之中选用。加到燃料油中的表面活性剂最好是不含有在实际应用中引起麻烦的任何成分的表面活性剂。表面活性剂最好由碳，氢，氧，氮，硫等组成，这些元素在燃料油中本来就大量存在。

优选的表面活性剂最好是在每个分子中包含酸，胺，酸胺盐，酸铵盐，羟基和醚基中的至少一种成分。

上面提及的酸最好是羧酸，磺酸，硫酸酯和酚酸。这些酸的每一个都含有6或更多碳原子的烃基。具体地说，这些酸是已酸，月桂酸，油酸，异硬脂酸，萘酸，苯甲酸，烷基或链烯基丁二酸，石油磺酸，

烯烃磺酸，聚烯烃磺酸，烷基苯磺酸，烷基萘磺酸，烷基硫酸酯和烷基酚。

优选的胺是至少含有一个碳原子总数为6或6以上的烃基的伯胺、仲胺和叔胺，提及的胺有辛胺，二己胺，十四烷基丁基胺，癸基二甲基胺，二（2—乙基己基）胺，十二烷基异丁基胺，牛油烷基胺，二椰子油烷基胺，牛油烷基二甲胺和油酰苄基胺。

优选的酸和胺或铵的盐是（1）有机酸如含有8个或更多个碳原子的烃基的羧酸，磺酸，硫酸酯和酚酸与胺或铵的盐，和（2）胺如含有8个或8个以上碳原子的一个或多个烃基的伯胺，仲胺和叔胺与羧酸，磺酸，酚酸或硫酸的盐。提及的盐有十四烷酸的十二烷胺盐，萘酸的十二烷胺盐，苯甲酸的二（十八烷）胺盐，十二烷基苯磺酸的牛油烷基胺盐，2—乙基己基萘磺酸的铵盐，聚丁烯磺酸的乙二胺盐，石油磺酸的二丁胺盐，1，2—双（十二烷氧基羰基）—1—乙烷磺酸的铵盐，油酰硫酸酯的三丁胺盐，2—乙基己基酚的二椰子油烷基胺盐，链烯基（C_{15-21}）丁二酸的二牛油烷基酰胺的二牛油烷基胺的盐，马来酸单月桂酯的十二烷胺的盐，丙酸的二（十八烷）胺盐，苯酚的二十二烷胺盐，己酸的二椰子油烷基胺盐，油酸的牛油烷基氨基异丙基胺盐，乙酸的十八烷基咪唑啉盐，硫酸的二菜子油烷基胺盐，乙酸的二牛油烷基胺盐，月桂酸羟乙基牛油烷基胺盐。

优选的带有羟基或醚基的化合物是含有6或6个以上碳原子的烃基的醇；含有2个或2个以上羟基的醇与含有8或8个以上碳原子的烃基的羧酸，磺酸，硫酸酯或酚酸间的部分酯化的化合物；环氧乙烷，环氧丙烷，环氧丁烷，氧化苯乙烯或缩水甘油与含有8或8个以上碳原子的烃基的胺，酰胺，醇，酸或酯的加成产物；烷醇胺与含有8或

8个以上碳原子的烃基的羧酸，磺酸，硫酸酯或酚酸的缩合产物，选自环氧化物如环氧乙烷，环氧丙烷，环氧丁烷，氧化苯乙烯或缩水甘油的一些化合物的聚合物或共聚物。例如，提及的醇有油醇，羟基硬脂酸的二辛胺盐，脱水山梨醇三油酸酯，椰子油脂肪酸的甘油二酯，聚氧化乙烯（4摩尔）二牛油烷基胺，二十二烷基氨基异丙基二羟丙基胺，聚氧化丙烯（4摩尔）月桂基二乙醇酰胺，牛油脂肪酸的聚乙二醇（MWn＝150）单酯，油酸的聚氧化乙烯（2摩尔）脱水山梨醇二酯，牛油脂肪酸二乙醇酰胺，环氧乙烷（10摩尔）和环氧丙烷（30摩尔）的共聚物。

如上所述，本发明的目的在于提供一种含有（A）交联酯的燃料油冷流改进剂，每一种交联酯基本上由带有羟基的含氮化合物，直链饱和脂肪酸和交联剂组成。根据预期的冷流改进效果，本发明的目的在于提供一种基本上由（A）交联酯和（B）一种或多种单体的聚合物组成的燃料油冷流改进剂，这些单体选自烯烃，烯属不饱和羧酸烷基酯和饱和脂肪酸的乙烯酯。另外，本发明的目的在于提供一种基本上由（A）交联酯，（B）聚合物和（C）油溶性表面活性剂组成的燃料油冷流改进剂。

为了最有效地达到本发明的目的，需要选择上述各组分和最佳混合比例。为了达到本发明的目的，在（A）交联酯和（B）聚合物相结合的情况下，或（A）交联酯，（B）聚合物和（C）油溶性表面活性剂相结合的情况下，如果每种结合的组分不少于1%（重量），这种结合不可能获得足够的效果，优选的是每一组分不少于10%（重量）。

本发明旨意的燃料油是烃类燃料油，在常温下是液体，或稍微加热

就能转变成液体的燃料油。此外，本发明的燃料油可包括在常压或减压下从原油中蒸出的馏出燃料油，经过各种分解方法如流化床催化裂化得到的燃料油，经过各种加氢方法如加氢裂解得到的燃料油，或它们的结合。更优选的是中馏份燃料油。

如果燃料油冷流改进剂的添加量小于１ｐｐｍ（重量）（相对于燃料油而言），不可能获得任何效果。添加量最好在１０～５０００ｐｐｍ 范围内。

根据本发明的冷流改进剂，加到原来油料中的抗氧剂，腐蚀抑制剂，燃烧改进剂，淤渣抑制剂,其它冷流改进剂等可结合起来使用。

当本发明的冷流改进剂加到燃料油中时，燃料油的低温冷流大大改善，而且燃料油的其它特性没有受到有害的影响，所以在燃料油生产中具有极大的优越性。特别是解决了在储存或运输含有相当高分子量石蜡烃的重质燃料油时可能出现的与低温冷流有关的各种问题，甚至当燃料油变成高分子量燃料油时，仍能保证优异的质量，所以本发明能大大增加中馏份燃料油的产量。此外，由于本发明的冷流改进剂适用于范围非常宽的燃料油，所以必须根据燃料油的种类选用冷流改进剂，这一点实际上是很不方便的，但会大大减少麻烦事。

本发明将参考下列实施例进行更详细的说明。

下列表１分别列出了实施例和比较例中所用原料的名称与混合比，及其有关交联酯和非交联酯的合成方法。在化合物的名称中出现的ＥＯ和ＰＯ分别代表环氧乙烷和环氧丙烷。

表２中列出了实施例和比较例中所用的聚合物。

表３中列出了实施例和比较例中所用的油溶性表面活性剂。

交联酯，非交联酯，聚合物和表面活性剂按下列方法来制备。

酯1

用表1中酯1列出的原料制备酯1。首先将三乙醇胺和二十二烷酸在氮气氛中于185℃搅拌加热，酯化10小时，同时除去蒸馏出的水。在所有的酯化产物溶介在1000克二甲苯中后，在氮气氛中于100℃搅拌下加热该溶液，将1，6一己二异氰酸酯在两个小时内逐渐加入上述溶液中进行交联。此后将反应混合物在氮气氛中搅拌加热，通过除去馏出的二甲苯而制得酯1。

酯2

用表1中酯2列出的原料按酯1中相同方法制得酯2。

酯3

用表1中酯3列出的原料制备酯3。首先将硬酯酰基双(二羟丙基)胺溶介在1000克二甲苯中，并在氮气氛中于120℃搅拌加热，同时在5小时内逐渐加入乙二醇二环氧甘油醚进行交联，然后将交联产物和加氢菜子油脂肪酸于185℃搅拌加热10小时，同时除去馏出的水和二甲苯，制得酯3。

酯4

用表1中酯4列出的原料，除交联在120℃进行5小时外，都按酯1中相同方法制备酯4。

酯5

用表1中酯5列出的原料，除没有使用二甲苯及在185℃交联5小时外，都按酯3中相同方法制得酯5。

酯6

用表1中酯6列出的原料，除交联在80℃进行2小时，在酯化后充分除去盐酸外，按酯3中相同方法制得酯6。在除去盐酸的过程

中，把反应产物溶介在１０００克二甲苯中，用１０００毫升的10％NaOH水溶液于５０℃洗涤，再用大量的水于５０℃充分洗涤，在搅拌下于１８５℃加热除去馏出的二甲苯和水。

酯7

用表1中酯7列出的原料制备酯7，首先将硬脂酰基二乙醇酰胺、加氢菜子油脂肪酸和马来酐在氮气氛中于１８５℃搅拌加热，酯化和交联进行１０小时，同时除去馏出的水，从而制得酯7。

酯8

用表1中酯8列出的原料，除了除去馏出的水外还要除去甲醇，其它按酯7中相同方法制备酯8。

酯9

用表1中酯9列出的原料，除交联在８０℃进行1小时外，都按酯1中相同方法制备酯9。

酯１０—１８

用表1中酯１０到１８列出的相应原料，在氮气氛中于１８５℃搅拌加热酯化１０小时，同时除去馏出的水，从而制得酯１０到１８的每种酯。

聚合物1

将Amoco —５４７D（由美国Amoco化学有限公司制造的低温冷流改进剂）溶解在过量的丙酮中，按原样让上述溶液在１０℃保留２４小时，除去沉淀后，在减压下（１４０℃，5 mmHg，５小时）干燥剩余物，从而获得聚合物1。

聚合物2

将４７克ＡＣＰ—５１２D（由美国Allied化学有限公司生产）

作为乙烯与丙烯酸的共聚物，１２克由椰子油脂肪酸衍生的脂肪醇（羟基值为２８０），１２克由加氢沙丁油脂肪酸衍生的脂肪醇（羟基值为１９０），０．２克对甲苯磺酸和２０克二甲苯在氮气氛中搅拌加热，回流二甲苯，酯化进行２０小时，同时除去馏出水，酯化后，将馏出的二甲苯除去，制得聚合物２。

聚合物3

ACRYLOID １５２（由Rohm和Hass有限公司制造），本身为聚甲基丙烯酸烷基酯被用作聚合物３。

聚合物4

将2升／小时己烷，１升／小时三氯化钒的己烷溶液（４毫摩尔／升）和１升／小时倍半乙基铝倍半氯化物的己烷溶液（３２毫摩尔／升），在4升高压釜反应器上部连续装入釜中，反应液体不断地从反应器的底部连续排出，结果使反应器内部的反应液体总是2升，并且把乙烯、丙烯和氢（乙烯：丙烯：氢＝１３０升／小时：５０升／小时：１２０升／小时）的混合气体通过上部进入反应器。反应在35℃连续进行，在抽出的反应液体中，加入少量甲醇终止反应，再用水洗涤三次，然后蒸出己烷制得聚合物４。

聚合物5

ACP —１７０２本身为支化聚乙烯（由美国Allied化学有限公司制造，平均分子量为１１００，软化点为８５℃）被用作聚合物５。

聚合物6

将２１０克（１摩尔）α—烯烃（碳原子数为１０—２０），98克（１摩尔）马来酐和５００克二甲苯的混合物在氮气氛中加热，当

二甲苯回流时，把4克二叔丁基过氧化物溶介在50克二甲苯中的溶液逐渐加入其中，在这种情况下，聚合反应连续进行10小时后，加入421克（2。1摩尔）椰子油脂肪酸衍生的脂肪醇（羟基值280）和2克对甲苯磺酸，然后在回流二甲苯的情况下，酯化反应持续进行10小时，蒸出二甲苯制得聚合物6。

表面活性剂1

将5000克碳原子数为10～24（平均碳原子数为17）的混合α—烯烃和98克马来酐装入高压釜中，用氮气置换后，将混合物于200～220℃搅拌下加热10到12小时，因而获得链烯基丁二酸酐。在搅拌下于100℃向制得的反应产物加入1000克10%（重量）NaOH水溶液以打开酐环，然后在室温下连续加入36%（重量）HCl水溶液直到pH值达到小于1为止。然后反应混合物按原样放着，并除去水层。把水加到剩余物中，再用水洗涤并让它保持不动，随后再除去水溶液，这种洗涤步骤再重复进行两次，此后在10 mmHg的减压下于200℃加热剩余物，以除去过量的烯烃和水。从而获得表面活性剂1。

表面活性剂2

把262克牛油烷基胺（Amine ABT2）（由Nippon 油脂有限公司制造）和3克镍催化剂装入高压釜中，用氮气置换后，在搅拌下于180～220℃加热混合物，当吹入氢气时，同时抽空气相，使高压釜内压力维持在10公斤／厘米^2，让反应连续进行15小时，使仲胺进行转变，制得表面活性剂2。

表面活性剂3

把500克芳烃石油（平均分子量约为300，芳烃含量约为

40%（重量），它是在溶剂中精制石油润滑油的过程中得到的芳烃含量较大的副产物）在搅拌下于80℃加热，同时把含有7 vol % SO_3 的稀释氮气逐渐吹入进行磺化，吹入SO_3的总量为每小时100克。然后从磺化产物中除去不溶的沉淀，并向其中加入二丁胺中和，使1%水溶液的pH值接近于7，此中和产物是表面活性剂3。

表面活性剂4

用十二烷胺中和萘酸（酸值为160）（从Katayama Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha 购得）制得表面活性剂4。

表面活性剂5

把360克低分子量的丁烯聚合物在搅拌下于50℃加热，同时将含有7 vol% SO_3 的稀释氮气逐渐吹入，吹入SO_3的总量为每小时80克，进行磺化反应，再用三乙胺中和磺化产品制得表面活性剂5。

表面活性剂6

表面活性剂6通过将牛油烷基胺（Amine ABTZ）与环氧乙烷的加成产物与椰子脂肪酸（NAA—415）（两者都由Nippon油脂有限公司制造）以等摩尔比混合而获得。

表面活性剂7

把油酸（NAA—38）（由Nippon油脂有限公司制造）和乙二胺以等摩尔比混合，在搅拌下把温度逐渐升到240℃，同时除去馏出的水，然后再在240℃连续加热4小时，制得油酰咪唑啉。将油酸以等摩尔比混入该反应产物中获得表面活性剂7。

表面活性剂8

表面活性剂8是由Nippon 油脂有限公司制造的脱水山梨醇tolyolate（Nonion op—85R）。

表面活性剂9

表面活性剂9是环氧乙烷（10摩尔）与聚丙二醇（平均分子量为2000，Uniol D—2000，由Nippon 油脂有限公司制造）的加成产物。

表5列出了将每个交联酯和非交联酯加到燃料油1—7号的每一个中测量的CFPP值。可以看出当使用交联剂进行交联时，从重质燃料油（当不加入酯时，具有高的CFPP）到轻质燃料油（当不加入酯时，具有低的CFPP），整个范围内都能得到优异的降低CFPP效果。

表6表明上述每一个酯与相应的聚合物结合使用情况。在这些情况中，看出由于加入交联酯呈现优异效果（降低CFPP效果和降低倾点效果）。

表7表明酯类与聚合物和油溶性表面活性剂结合使用的情况，可看出与酯和聚合物结合使用的情况下相比，由于加入油溶性表面活性剂能获得更优异的效果。

表1(a)　　酯　类

	酯原料				反应过程
		带有羟基的含氮化合物	直链饱和脂肪酸	交联剂	
交联酯	酯1	1摩尔三乙醇胺	1.2摩尔二十二烷酸	0.9摩尔1,6己二异氰酸酯	1
	酯2	1摩尔PO(6摩尔)和EO(6摩尔)与异丙醇胺的嵌段加成产物	1.2摩尔花生酸	0.9摩尔萘二异氰酸酯	1
	酯3	1摩尔缩水甘油(2摩尔)与硬酯酰胺的加成产物	1.5摩尔二十二烷酸	0.8摩尔乙二醇二环氧甘油醚	2
	酯4	1摩尔EO(8摩尔)与乙二胺的加成产物	2摩尔加氢沙丁油脂肪酸	0.9摩尔新戊二醇二环氧甘油醚	1
	酯5	1摩尔PO(50摩尔)与聚氮丙啶(分子量300)的加成产物	3摩尔加氢沙丁油脂肪酸	1摩尔油酸的二聚体	2
	酯6	1摩尔EO(10摩尔)与二亚乙基三胺和二十二烷酸的单酰胺的加成产物	1摩尔直链合成脂肪酸(C_{16-30})	1摩尔己二酸的二氯化物	2
	酯7	1摩尔硬酯酸的二乙醇酰胺	1摩尔加氢菜子油脂肪酸	0.5摩尔马来酐	3
	酯8	1摩尔PO(10摩尔)与二十二烷酸的二异丙醇酰胺的加成产物	1摩尔加氢沙丁油脂肪酸	0.5摩尔对苯二甲酸二甲酯	3
	酯9	1摩尔EO(3摩尔)与三乙醇胺的加成产物	0.5摩尔二十二烷酸 0.5摩尔花生酸	1摩尔五氧化二磷	1

表 1 （b） 酯类

	酯 原 料				反应过程
		带有羟基的含氮化合物	直链饱和脂肪酸	交联剂	
未交联的酯	酯10	1摩尔三乙醇胺	1.2摩尔二十二烷酸		4
	酯11	1摩尔PO（6摩尔）和EO（6摩尔）与异丙醇胺的嵌段加成产物	1.2摩尔花生酸		4
	酯12	1摩尔缩水甘油（2摩尔)与硬脂酰胺的加成产物	1.5摩尔二十二烷酸		4
	酯13	1摩尔EO（8摩尔）与乙二胺的加成产物	2摩尔加氢菜子油脂肪酸		4
	酯14	1摩尔PO（50摩尔）与聚氮丙啶（分子量300）的加成产物	3摩尔加氢沙丁油脂肪酸		4
	酯15	1摩尔EO（10摩尔）与二亚乙基三胺和二十二烷酸的单酰胺的加成产物	1摩尔直链合成脂肪酸（C_{16-30}）		4
	酯16	1摩尔硬脂酸的二乙醇酰胺	1摩尔加氢菜子油脂肪酸		4
	酯17	1摩尔PO（10摩尔）与二十二烷酸的二异丙醇酰胺的加成产物	1摩尔加氢沙丁油脂肪酸		4
	酯18	1摩尔EO（3摩尔）与三乙醇胺的加成产物	0.5摩尔的二十二烷酸,0.5摩尔的花生酸		4

反应过程 1：（ 本发明 ）

含有二个或多个羟基的含氮化合物与直链饱和脂肪酸反应后，该反应产物再与交联剂进行交联。

反应过程 2：（ 本发明 ）

含有二个或多个羟基的含氮化合物与交联剂进行交联后，反应产物再用直链饱和脂肪酸进行酯化。

反应过程 3：（ 本发明 ）

含有二个或多个羟基的含氮化合物，直链饱和脂肪酸与交联剂同时装入反应器中，并进行反应。

反应过程 4：（ 对比 ）

含有二个或多个羟基的含氮化合物用直链饱和脂肪酸进行酯化。

表 2　　聚 合 物

聚合物 1	乙烯与乙酸乙烯酯的共聚物（数均分子量为５０００，乙烯含量为７４摩尔%）
聚合物 2	乙烯与丙烯酸的共聚物（数均分子量为３５００，酸值为１２０）与混合直链醇（６０摩尔%的椰子油烷基醇：４０摩尔%的加氢沙丁油烷基醇）的酯
聚合物 3	聚甲基丙烯酸烷基酯（数均分子量为１７０００，烷基的碳原子数为１２—２０）
聚合物 4	乙烯与丙烯的共聚物（数均分子量为５０００，乙烯含量为７３摩尔%）
聚合物 5	支化聚乙烯（数均分子量为１１００，软化点为８５℃）
聚合物 6	α烯烃（C_{10-20}）和马来酐的共聚物（数均分子量为１００００）和椰子油烷基醇的酯

表 3　　油溶性表面活性剂

表面活性剂 1	链烯基（ C_{10-24} ）丁二酸
表面活性剂 2	二牛油烷基胺
表面活性剂 3	石油磺酸的二丁胺盐（数均分子量为４００）
表面活性剂 4	萘酸的十二烷胺盐
表面活性剂 5	聚丁烯（数均分子量为 360 ）磺酸的三乙胺盐
表面活性剂 6	椰子油脂肪酸的羟乙基牛油烷基胺盐
表面活性剂 7	油酸的油酰咪唑啉盐
表面活性剂 8	脱水山梨醇三油酸酯
表面活性剂 9	环氧乙烷（１０摩尔）与聚丙二醇（数均分子量为２０００）的加成产物

表 4　　试验燃料油的性质

	燃料油 1	燃料油 2	燃料油 3	燃料油 4	燃料油 5	燃料油 6	燃料油 7
CFPP （℃）	+5	+2	-1	-4	-7	-11	-17
倾 点 （℃）	+2.5	0	-2.5	-5	-10	-12.5	-20
沸点范围（℃）							
初沸点	275	257	238	228	210	188	166
10%馏出点	288.5	281.5	273	261.5	247.5	239.5	190.5
50%馏出点	320	316	311	298	291.5	285	261
90%馏出点	355	351.5	343	340	329	320	303
终沸点	370	368	365	362	346.5	334.5	331

表 5　　单独使用酯时所得结果

添加的酯	加入量（ppm）	CFPP（℃）						
		燃料油 1	燃料油 2	燃料油 3	燃料油 4	燃料油 5	燃料油 6	燃料油 7
未添加	-	+5	+2	-1	-4	-7	-11	-17
酯 1	100	-5	-8	-9	-11	-15	-21	-29
酯 2	100	-5	-7	-9	-11	-15	-20	-27
酯 3	100	-4	-7	-8	-11	-14	-19	-26
酯 4	100	-5	-8	-9	-11	-15	-21	-28
酯 5	100	-5	-8	-9	-11	-15	-20	-27
酯 6	100	-3	-6	-7	-10	-12	-16	-22
酯 7	100	-2	-5	-7	-11	-13	-17	-23
酯 8	100	-2	-4	-7	-10	-13	-17	-24
酯 9	100	-5	-8	-9	-11	-15	-21	-29
酯 10	100	-3	-6	-7	-7	-9	-11	-18
酯 11	100	+4	0	-2	-7	-12	-17	-23
酯 12	100	+4	-1	-7	-11	-11	-13	-18
酯 13	100	-1	-4	-8	-8	-9	-12	-18
酯 14	100	+3	-1	-7	-10	-11	-12	-17
酯 15	100	-1	-4	-5	-6	-8	-11	-17
酯 16	100	0	-4	-7	-7	-8	-12	-17
酯 17	100	+4	+1	-5	-6	-12	-13	-18
酯 18	100	+2	-4	-7	-11	-10	-12	-18

表 6　　酯和聚合物结合使用时所得结果

物质				添加后所得结果　　(CFPP: ℃　　倾点: ℃)							
酯		聚合物		燃料油 1		燃料油 3		燃料油 5		燃料油 7	
种类	加入量 (PPm)	种类	加入量 (PPm)	CFPP	倾点	CFPP	倾点	CFPP	倾点	CFPP	倾点
未添加	—	未添加	-	+5	+2.5	-1	-2.5	-7	-10.0	-17	-20.0
酯 1	100	1	100	-4	-10.0	-9	-12.5	-15	-20.0	-27	-32.5
酯 2	100	2	100	-4	-7.5	-8	-10.0	-14	-17.5	-25	-27.5
酯 3	100	6	100	-3	-7.5	-7	-10.0	-12	-17.5	-24	-30.0
酯 4	100	4	100	-5	-10.0	-9	-12.5	-14	-20.0	-26	-32.5
酯 5	100	1	100	-4	-10.0	-8	-12.5	-14	-22.5	-25	-32.5
酯 6	100	3	100	-2	-7.5	-6	-10.0	-11	-17.5	-22	-27.5
酯 7	100	5	100	-2	-5.0	-6	-7.5	-11	-15.0	-21	-25.0
酯 8	100	6	100	-1	-7.5	-6	-10.0	-12	-17.5	-21	-27.5
酯 9	100	4	100	-5	-10.0	-9	-12.5	-14	-20.0	-26	-32.5
酯 10	100	1	100	-3	-10.0	-7	-12.5	-8	-22.5	-17	-32.5
酯 11	100	2	100	+5	-10.0	-1	-12.5	-12	-17.5	-22	-27.5
酯 12	100	6	100	+5	-10.0	-7	-12.5	-10	-17.5	-17	-27.5
酯 13	100	4	100	0	-10.0	-8	-12.5	-9	-22.5	-18	-32.5
酯 14	100	1	100	+4	-10.0	-7	-12.5	-11	-22.5	-17	-32.5
酯 15	100	3	100	0	-7.5	-4	-10.0	-8	-20.0	-17	-30.0
酯 16	100	5	100	+1	-5.0	-6	-7.5	-8	-17.5	-17	-27.5
酯 17	100	6	100	+5	-10.0	-5	-10.0	-12	-17.5	-17	-27.5
酯 18	100	4	100	+3	-10.0	-7	-12.5	-10	-20.0	-18	-30.0

表7　酯，聚合物和油溶性表面活性剂结合使用时所得结果

物质						添加后所得结果（CFPP：℃，倾点：℃）							
酯		聚合物		油溶性表面活性剂		燃料油 1		燃料油 3		燃料油 5		燃料油 7	
种类	加入量(PPm)	种类	加入量(PPm)	种类	加入量(PPm)	CFPP	倾点	CFPP	倾点	CFPP	倾点	CFPP	倾点
未添加	—	未添加	—	未添加	-	+5	+2.5	-1	-2.5	-7	-10.0	-17	-20.0
1	100	1	100	1	100	-6	-12.5	-11	-17.5	-16	-22.5	-29	-35.0
2	100	2	100	2	100	-6	-12.5	-11	-15.0	-16	-22.5	-27	-32.5
3	100	6	100	3	100	-5	-12.5	-10	-17.5	-15	-22.5	-26	-35.0
4	100	4	100	4	100	-6	-15.0	-11	-17.5	-16	-25.0	-28	-35.0
5	100	1	100	5	100	-6	-15.0	-11	-17.5	-16	-27.5	-28	-35.0
6	100	3	100	6	100	-4	-10.0	-8	-12.5	-13	-20.0	-23	-30.0
7	100	5	100	7	100	-4	-7.5	-8	-10.0	-14	-17.5	-23	-27.5
8	100	6	100	8	100	-4	-10.0	-8	-12.5	-14	-20.0	-22	-30.0
9	100	4	100	9	100	-6	-12.5	-11	-15.0	-16	-25.0	-29	-35.0
10	100	1	100	1	100	-4	-12.5	-8	-15.0	-8	-27.5	-17	-35.0
11	100	2	100	2	100	+5	-15.0	-1	-17.5	-14	-22.5	-24	-32.5
12	100	6	100	3	100	+5	-15.0	-8	-17.5	-12	-22.5	-17	-32.5
13	100	4	100	4	100	-2	-15.0	-9	-20.0	-9	-27.5	-18	-35.0
14	100	1	100	5	100	+4	-15.0	-8	-20.0	-13	-27.5	-17	-35.0
15	100	3	100	6	100	-2	-10.0	-5	-12.5	-8	-22.5	-17	-32.5
16	100	5	100	7	100	-1	-7.5	-6	-10.0	-8	-20.0	-17	-30.0
17	100	6	100	8	100	+5	-12.5	-6	-12.5	-13	-20.0	-17	-30.0
18	100	4	100	9	100	+2	-12.5	-9	-15.0	-11	-25.0	-19	-35.0