



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102277213 A

(43) 申请公布日 2011.12.14

(21) 申请号 201110157223.5

F02M 25/00(2006.01)

(22) 申请日 2011.06.13

(30) 优先权数据

12/815033 2010.06.14 US

(71) 申请人 雅富顿公司

地址 美国弗吉尼亚州

(72) 发明人 X. 方 J. 加兰特-福克斯

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 李连涛 李连涛

(51) Int. Cl.

C10L 1/236(2006.01)

C10L 1/196(2006.01)

C08F 110/10(2006.01)

C08F 8/46(2006.01)

C08F 8/32(2006.01)

权利要求书 2 页 说明书 10 页 附图 2 页

(54) 发明名称

柴油机燃料添加剂

(57) 摘要

柴油机燃料添加剂组合物,含有燃料添加剂的燃料,通过使用该添加剂改进柴油机性能的方法,以及制造用于具有高压燃料喷射系统的柴油机中的添加剂的方法。燃料添加剂具有约 500 — 约 10,000 的数均分子量 (Mn) 并且选自烷基取代的丁二酸或酸酐或它们的衍生物和烷基取代的曼尼希碱。该添加剂具有的分子量分布使得低于约 25wt% 的添加剂具有以聚苯乙烯校正曲线为基础由凝胶渗透色谱法 (GPC) 测量的 400 或更低的分子量。

1. 柴油机燃料添加剂组合物,该组合物包括:

具有约 500—约 10,000 的数均分子量并选自于烷基取代的酸或酸酐或其衍生物和烷基取代的曼尼希碱的柴油机燃料添加剂,其中该添加剂具有的分子量分布使得低于约 25 wt% 的该添加剂具有 400 或更低的分子量,该分子量由凝胶渗透色谱法 (GPC) 以聚苯乙烯校正曲线为基础测量。

2. 权利要求 1 的柴油机燃料添加剂组合物,其中低于约 10 wt% 的该添加剂具有 400 或更低的由 GPC 测量的分子量。

3. 权利要求 1 的柴油机燃料添加剂组合物,其中低于约 5 wt% 的该添加剂具有 400 或更低的由 GPC 测量的分子量。

4. 权利要求 1 的柴油机燃料添加剂组合物,其中该添加剂具有在约 3:1—约 1:2 范围内的 (A) 聚异丁烯基取代的丁二酸或酸酐结构部分与 (B) 多胺结构部分的摩尔比率,其中该聚异丁烯基取代的丁二酸或酸酐的聚异丁烯基基团具有在约 500 至 850 范围内的数均分子量 (M_n) 和 (B) 该多胺具有通式 $H_2N(CH_2)_m-[NH(CH_2)_m]_n-NH_2$, 其中 m 是在 2—4 范围和 n 是在 1—3 范围。

5. 权利要求 1 的柴油机燃料添加剂组合物,其中该烷基取代的丁二酸或酸酐或它们的衍生物包括聚异丁烯基取代的丁二酸或酸酐与极性化合物之间的反应产物,该极性化合物选自于肼、醇、氨基醇、烷氧基化胺、烷氧基化醇和多元醇。

6. 减少在柴油机中的高压柴油机燃料喷射系统中喷射器粘结物的产生的方法,该柴油机具有喷射器和燃烧含有 15 ppm(重量)或更低硫的柴油机燃料,该方法包括在该发动机中燃烧包含该柴油机燃料和柴油机燃料添加剂的组合物,该柴油机燃料添加剂具有约 500—10,000 的数均分子量 (M_n) 并且选自于烷基取代的丁二酸或酸酐或它们的衍生物和烷基取代的曼尼希碱,其中该添加剂具有的分子量分布使得低于约 25 wt% 的该添加剂具有由凝胶渗透色谱法测量的 400 或更低的分子量,由此,喷射器粘结物的存在已减少,这相对于在燃烧包含燃料添加剂的燃料的可比较发动机中喷射器粘结物的存在而言,该燃料添加剂具有的分子量分布使得超过 25 wt% 的该燃料添加剂具有 400 或更低的分子量,该分子量由凝胶渗透色谱法 (GPC) 以聚苯乙烯校正曲线为基础测量。

7. 权利要求 6 的方法,其中该添加剂包括通过聚异丁烯基取代的丁二酸或酸酐与多胺反应所制备的聚异丁烯基取代的丁二酸或酸酐的衍生物。

8. 改进用于超低硫的柴油机燃料中的燃料添加剂以在柴油机的高压柴油机燃料喷射系统中减少沉积物和喷射器粘结物的方法,该方法包括:

将烃基组分加入到反应容器中,

将该烃基组分在高于约 200°C 的温度下进行真空蒸馏一段时间,该时间足以除去至少一部分的烃基组分,该蒸馏的烃基组分的蒸馏残余物有效地获得具有约 500 到和 10,000 的数均分子量 (M_n) 的柴油机燃料添加剂,其中该柴油机燃料添加剂的分子量分布使得低于约 25 wt% 的该添加剂具有 400 或更低的分子量,该分子量由凝胶渗透色谱法 (GPC) 使用聚苯乙烯校正曲线测量;

让该蒸馏残余物与选自不饱和二羧酸或酸酐和苯酚或取代酚中的组分进行反应,以得到烷基取代的组分;和

让该烷基取代的组分与胺或胺加上醛进行反应,以得到选自具有约 500—约 10,000 的

数均分子量 (Mn) 的烃基取代的丁二酸或酸酐酰亚胺和烃基取代的曼尼希碱中的添加剂, 其中低于 25 wt% 的该添加剂具有由凝胶渗透色谱法 (GPC) 以聚苯乙烯校正曲线为基础测量的 400 或更低的分子量。

9. 改进用于超低硫的柴油机燃料中的燃料添加剂以在柴油机的高压柴油机燃料喷射系统中减少沉积物和喷射器粘结物的方法, 该方法包括:

将烃基组分加入到反应容器中,

让该烃基组分与选自于不饱和二羧酸或酸酐的组分进行反应以获得烃基取代的组分;

将该烃基取代的组分在高于约 200°C 的温度下进行真空蒸馏一段时间, 该时间足以除去至少一部分的烃基取代的组分, 该蒸馏的烃基取代组分的蒸馏残余物有效地获得具有约 500 到和 10,000 的数均分子量 (Mn) 的柴油机燃料添加剂, 其中该柴油机燃料添加剂的分子量分布使得低于约 25 wt% 的添加剂具有 400 或更低的分子量, 该分子量由凝胶渗透色谱法 (GPC) 使用聚苯乙烯校正曲线测量; 和

将蒸馏的烃基取代的组分与极性化合物进行反应以得到具有约 500—约 10,000 的数均分子量 (Mn) 的添加剂, 其中低于 25 wt% 的该添加剂具有 400 或更低的分子量, 该分子量由 GPC 以聚苯乙烯校正曲线为基础测量。

10. 权利要求 9 的方法, 其中该添加剂包括通过将聚异丁烯基取代的丁二酸酐与多胺反应所制备的聚异丁烯基取代的丁二酸酐酰亚胺。

柴油机燃料添加剂

技术领域

[0001] 本公开物涉及燃料的添加剂和尤其涉及提供改进的喷射器性能的柴油机燃料添加剂。

[0002] 背景和概述

由于燃料经济性、特性和低排放的原因,现在间接喷射式柴油发动机(indirect injection diesel engine)在市场上几乎完全地让位于更现代的直接喷射轻负荷柴油发动机(direct injection light duty diesel engines)。然而,直接射油式柴油机比早期的间接喷射式发动机更加复杂并且需要维持更精确的校正以维持它们的设计性能。发动机的燃料输送系统的喷射器,泵,过滤器和其它组件容易受到由燃料燃烧产生的沉积物形成结垢而导致干扰它们的运转。

[0003] 直接喷射式发动机也可采用高压共轨共轨燃料系统(high pressure common rail fuel system)。当用于该高压共轨共轨燃料系统中时,因为超低硫的柴油机燃料的使用而出现新近的问题。在这里的“高压”是指等于或大于 15,000 psi (大于或等于 1000 巴) 的在柴油机燃料系统中的那些压力。此类问题是通过在燃料添加剂包装配料(package)中沉降物的存在、内部喷射器沉积物和喷射器粘着物(injector sticking)来体现。因此,当采用超低硫燃料即含有约 15 ppm(重量)硫或更低硫的燃料时,需要发现沉积物和喷射器问题的原因。

[0004] 考虑到上述和其它需要,本公开物的实施方案提供具有约 500 到约 10,000 的数均分子量(Mn)的柴油机燃料添加剂组合物。该添加剂选自于烷基取代的丁二酸或酸酐或它们的衍生物,和烷基取代的曼尼希碱,其中该添加剂所具有的分子量分布使得低于约 25 wt%的添加剂具有 400 或更低的分子量,该分子量由凝胶渗透色谱法(GPC)以聚苯乙烯校正曲线为基础所测量。

[0005] 在本公开物的另一个实施方案中,提供在具有喷射器和燃烧含有 15 ppm(重量)或更低硫的柴油机燃料的高压共轨柴油机中减少或防止喷射器粘着物或沉积物的方法。该方法包括在发动机中燃烧含有柴油机燃料和具有约 500 — 10,000 的数均分子量(Mn)的柴油机燃料添加剂的组合物。该添加剂选自于烷基取代的丁二酸或酸酐或它们的衍生物,和烷基取代的曼尼希碱,其中该添加剂所具有的分子量分布使得低于约 25 wt%的添加剂具有 400 或更低的分子量,该分子量由凝胶渗透色谱法(GPC)以聚苯乙烯校正曲线为基础所测量。含有添加剂的燃料的使用有效地减少喷射器粘着物的产生,这是相对于在燃烧含有类似燃料添加剂的燃料的可比较发动机中喷射器粘着物的产生而言,该类似燃料添加剂的分子量分布使得超过 25 wt%的添加剂具有由 GPC 测量的 400 或更低的分子量。

[0006] 本公开物的另一个实施方案提供了改进用于超低硫的柴油机燃料的添加剂,以在柴油机的高压柴油机燃料喷射系统中减少沉积物和喷射器粘着物的方法。该方法包括将烷基组分加入到反应容器中。该烷基组分然后在高于约 200°C 的温度下进行真空蒸馏一段时间,该时间足以除去至少一部分的烷基组分以使得所蒸馏烷基组分的蒸馏残余物有效地获得具有约 500 到和 10,000 的数均分子量(Mn)的柴油机燃料添加剂,其中低于约 25 wt%的

添加剂具有由凝胶渗透色谱法 (GPC) 以聚苯乙烯校正曲线为基础所测量的 400 或更低的分子量。该添加剂选自烷基取代的丁二酸或酸酐或它们的衍生物, 和烷基取代的曼尼希碱。烷基组分的蒸馏残余物然后与选自不饱和二羧酸或酸酐和酚或取代酚中的组分进行反应, 以提供烷基取代的组分。烷基取代的组分然后与选自胺和胺加上醛的反应物进行反应, 以得到具有约 500 到约 10,000 的分子量分布的添加剂, 其中低于 25 wt% 的添加剂具有由 GPC 以聚苯乙烯校正曲线为基础所测量的 400 或更低的分子量。

[0007] 本公开物的又一个实施方案提供了改进用于超低硫的柴油机燃料中的添加剂以便在柴油机的高压燃料喷射系统中减少沉积物和喷射器粘结物的方法。该方法包括将烷基组分加入到反应容器中并且让烷基组分与选自于不饱和二羧酸或酸酐中的组分进行反应以得到烷基取代的组分。该烷基取代的组分然后在高于约 200°C 的温度下进行真空蒸馏一段时间, 该时间足以除去至少一部分的烷基取代的组分, 以使得所蒸馏的烷基取代组分的蒸馏残余物有效地获得具有约 500 到和 10,000 的数均分子量 (Mn) 的柴油机燃料添加剂, 其中该添加剂的分子量分布使得低于约 25 wt% 的添加剂具有 400 或更低的分子量, 该分子量由凝胶渗透色谱法 (GPC) 以聚苯乙烯校正曲线为基础测量。烷基取代的组分的蒸馏残余物然后与极性化合物进行反应, 以得到具有约 500 — 约 10,000 的数均分子量 (Mn) 的添加剂, 其中低于 25 wt% 的添加剂具有由 GPC 测量的 400 或更低的分子量。

[0008] 本公开的其它实施方案提供了改进稳定性的包含烷基取代的添加剂的柴油机燃料添加剂包装配料, 其中低于 25 wt% 的添加剂具有 400 或更低的分子量, 该分子量由凝胶渗透色谱法 (GPC) 以聚苯乙烯校正曲线为基础所测量。

[0009] 本公开物的再一些其它实施方案提供了减少或防止在高压共轨柴油机中的柴油喷射器的内部部件上可见沉积物的方法。

[0010] 另一个实施方案可以通过减少具有较低分子量的添加剂前体的 wt%, 来改进含有烷基取代的添加剂组分的柴油机燃料添加剂包装配料的稳定性, 使得所得添加剂所具有的分子量分布使得含有低于 25 wt% 的具有 400 或更低的分子量的添加剂, 该分子量由凝胶渗透色谱法 (GPC) 以聚苯乙烯校正曲线为基础所测定。

[0011] 根据本公开物的一个或多个实施方案, 通过降低或消除具有低分子量 (即由 GPC, 使用聚苯乙烯标准所测定的 400 或更低的分子量) 的燃料添加剂的百分数, 在高压共轨柴油机燃料系统中的改进 (减少) 的喷射器粘结物产生上可能有显著的益处。已经吃惊地发现, 在喷射器上形成的沉积物主要由含有或得自该添加剂产物的典型分布曲线的低分子量部分的材料 (漆, 积炭 (varnish), 盐, 等等) 组成。事实上, 在燃料添加剂中至少量, 如 10wt%, 或 5wt% 或更低的此类较低分子量组分, 如果存在, 可以导致不希望有的沉积物, 积炭和 / 或喷射器粘结物。从该添加剂的未改进分布曲线中除去或显著地减少添加剂的较低分子量部分的量可以显著地改进该发动机和喷射器性能。

[0012] 本发明涉及下述方面:

1. 柴油机燃料添加剂组合物, 该组合物包括:

具有约 500 — 约 10,000 的数均分子量并选自于烷基取代的酸或酸酐或其衍生物和烷基取代的曼尼希碱的柴油机燃料添加剂, 其中该添加剂具有的分子量分布使得低于约 25 wt% 的该添加剂具有 400 或更低的分子量, 该分子量由凝胶渗透色谱法 (GPC) 以聚苯乙烯校正曲线为基础测量。

[0013] 2. 根据上述 [1] 的柴油机燃料添加剂组合物,其中低于约 10 wt% 的该添加剂具有 400 或更低的由 GPC 测量的分子量。

[0014] 3. 根据上述 [1] 的柴油机燃料添加剂组合物,其中低于约 5 wt% 的该添加剂具有 400 或更低的由 GPC 测量的分子量。

[0015] 4. 根据上述 [1] 的柴油机燃料添加剂组合物,其中该添加剂包括通过聚异丁烯基取代的丁二酸或酸酐与多胺的反应所制备的聚异丁烯基取代的酸或酸酐酰亚胺。

[0016] 5. 根据上述 [4] 的柴油机燃料添加剂组合物,其中该添加剂具有在约 3:1- 约 1:2 范围内的 (A) 聚异丁烯基取代的丁二酸或酸酐结构部分与 (B) 多胺结构部分的摩尔比率,其中该聚异丁烯基取代的丁二酸或酸酐的聚异丁烯基基团具有在约 500 至 850 范围内的数均分子量 (M_n) 和 (B) 该多胺具有通式 $H_2N(CH_2)_m-[NH(CH_2)_m]_n-NH_2$, 其中 m 是在 2-4 范围和 n 是在 1 - 3 范围。

[0017] 6. 根据上述 [1] 的柴油机燃料添加剂组合物,其中该添加剂包括通过苯酚或取代酚,与醛或其前体,和胺之间的反应所制备的聚异丁烯基取代的曼尼希碱。

[0018] 7. 根据上述 [1] 的柴油机燃料添加剂组合物,其中该烃基取代的丁二酸或酸酐或它们的衍生物包括聚异丁烯基取代的丁二酸或酸酐与极性化合物之间的反应产物,该极性化合物选自于肼、醇、氨基醇、烷氧基化胺、烷氧基化醇和多元醇。

[0019] 8. 包括根据上述 [1] 的柴油机燃料添加剂组合物的超低硫型柴油机燃料。

[0020] 9. 减少在柴油机中的高压柴油机燃料喷射系统中喷射器粘结物的产生的方法,该柴油机具有喷射器和燃烧含有 15 ppm(重量) 或更低硫的柴油机燃料,该方法包括在该发动机中燃烧包含该柴油机燃料和柴油机燃料添加剂的组合物,该柴油机燃料添加剂具有约 500 - 10,000 的数均分子量 (M_n) 并且选自烃基取代的丁二酸或酸酐或它们的衍生物和烃基取代的曼尼希碱,其中该添加剂具有的分子量分布使得低于约 25 wt% 的该添加剂具有由凝胶渗透色谱法测量的 400 或更低的分子量,由此,喷射器粘结物的存在已减少,这相对于在燃烧包含燃料添加剂的燃料的可比较发动机中喷射器粘结物的存在而言,该燃料添加剂具有的分子量分布使得超过 25 wt% 的该燃料添加剂具有 400 或更低的分子量,该分子量由凝胶渗透色谱法 (GPC) 以聚苯乙烯校正曲线为基础测量。

[0021] 10. 根据上述 [9] 的方法,其中低于约 5 wt% 的该添加剂具有 400 或更低的由 GPC 测量的分子量。

[0022] 11. 根据上述 [9] 的方法,其中该添加剂包括通过聚异丁烯基取代的丁二酸或酸酐与多胺反应所制备的聚异丁烯基取代的丁二酸或酸酐的衍生物。

[0023] 12. 根据上述 [9] 的方法,其中该添加剂包括通过苯酚或取代酚,与醛或汽前体,和胺之间反应所制备的聚异丁烯基取代的曼尼希碱。

[0024] 13. 改进用于超低硫的柴油机燃料中的燃料添加剂以在柴油机的高压柴油机燃料喷射系统中减少沉积物和喷射器粘结物的方法,该方法包括:

将烃基组分加入到反应容器中,

将该烃基组分在高于约 200°C 的温度下进行真空蒸馏一段时间,该时间足以除去至少一部分的烃基组分,该蒸馏的烃基组分的蒸馏残余物有效地获得具有约 500 到和 10,000 的数均分子量 (M_n) 的柴油机燃料添加剂,其中该柴油机燃料添加剂的分子量分布使得低于约 25 wt% 的该添加剂具有 400 或更低的分子量,该分子量由凝胶渗透色谱法 (GPC) 使用聚

苯乙烯校正曲线测量；

让该蒸馏残余物与选自不饱和二羧酸或酸酐和苯酚或取代酚中的组分进行反应，以得到烃基取代的组分；和

让该烃基取代的组分与胺或胺加上醛进行反应，以得到选自具有约 500 — 约 10,000 的数均分子量 (Mn) 的烃基取代的丁二酸或酸酐酰亚胺和烃基取代的曼尼希碱中的添加剂，其中低于 25 wt% 的该添加剂具有由凝胶渗透色谱法 (GPC) 以聚苯乙烯校正曲线为基础测量的 400 或更低的分子量。

[0025] 14. 根据上述 [13] 的方法，其中低于约 5 wt% 的该添加剂具有 400 或更低的由 GPC 测量的分子量。

[0026] 15. 根据上述 [13] 的方法，其中该添加剂包括通过聚异丁烯基取代的丁二酸酐与多胺反应所制备的聚异丁烯基取代的丁二酸酐酰亚胺。

[0027] 16. 根据上述 [13] 的方法，其中该添加剂包括聚异丁烯基取代的曼尼希碱。

[0028] 17. 改进用于超低硫的柴油机燃料中的燃料添加剂以在柴油机的高压柴油机燃料喷射系统中减少沉积物和喷射器粘结物的方法，该方法包括：

将烃基组分加入到反应容器中，

让该烃基组分与选自于不饱和二羧酸或酸酐的组分进行反应以获得烃基取代的组分；

将该烃基取代的组分在高于约 200°C 的温度下进行真空蒸馏一段时间，该时间足以除去至少一部分的烃基取代的组分，该蒸馏的烃基取代组分的蒸馏残余物有效地获得具有约 500 到和 10,000 的数均分子量 (Mn) 的柴油机燃料添加剂，其中该柴油机燃料添加剂的分子量分布使得低于约 25 wt% 的添加剂具有 400 或更低的分子量，该分子量由凝胶渗透色谱法 (GPC) 使用聚苯乙烯校正曲线测量；和

将蒸馏的烃基取代的组分与极性化合物进行反应以得到具有约 500 — 约 10,000 的数均分子量 (Mn) 的添加剂，其中低于 25 wt% 的该添加剂具有 400 或更低的分子量，该分子量由 GPC 以聚苯乙烯校正曲线为基础测量。

[0029] 18. 根据上述 [17] 的方法，其中低于约 5 wt% 的该添加剂具有 400 或更低的由 GPC 测量的分子量。

[0030] 19. 根据上述 [17] 的方法，其中该添加剂包括通过将聚异丁烯基取代的丁二酸酐与多胺反应所制备的聚异丁烯基取代的丁二酸酐酰亚胺。

[0031] 20 根据上述 [17] 的方法，其中该极性化合物选自于胺，肼，醇，氨基醇，烷氧基化胺，烷氧基化醇，和多元醇。

附图说明

[0032] 图 1 是对于具有不含添加剂的基线燃料的 DW10 发动机试验，在 Peugeot 发动机中汽缸的废气温度随时间而变化的图示。

[0033] 图 2 和 3 是对于具有普通燃料添加剂的 DW10 发动机试验，在 Peugeot 发动机中汽缸的废气温度随时间而变化的图示。

具体实施方式

[0034] 本公开物的其它特征、实施方案和优点可以通过本公开物的实施方案的下列详细说明来提供。这里所述的实施方案的重要特征是,在具有未改进的分子量分布曲线的添加剂中最低和 / 或低分子量添加剂物质理想地通过例如从本体添加剂组分真空蒸馏而除去。例如,典型的烃基取代的丁二酸酐亚胺分散剂或曼尼希碱可具有其中多分散性 (M_w/M_n) 为 1.5—约 4.0 的分子量分布,其中 M_w 是该分散剂的重均分子量和 M_n 是该分散剂的数均分子量。一般,极难或高成本地生产具有低于约 1.5 的多分散性的分散剂。因此,此类分散剂的分布曲线具有一个或多个普通铃形 (bell-shape) 部分,这些部分含有分子量高于和低于平均分子量的分散剂组分。此类分散剂这里指“未改性”分散剂或“普通”分散剂。

[0035] 烃基组分和 / 或燃料添加剂的分子量可以通过凝胶渗透色谱法 (GPC) 来测定。GPC 分离方法包括柱色谱法,其中静止相是聚苯乙烯凝胶的异质多孔的 (heteroporous)、溶剂溶胀的聚合物网络,其以许多数量级在渗透性上改变。随着含有聚合物样品的液相 (四氢呋喃) 穿过凝胶,聚合物分子扩散进入到该凝胶的全部部分 (无法以机械方式阻止进入到它们之中) 中。较小的分子更完全地“渗透”和在柱中花费更多的时间;更大的分子较少地“渗透”和更快速地穿过该柱。通过将 GPC 获得的分布数据与一系列的已知分子量的聚合物的校正标准物进行比较,可以获得烃基组分的 M_n 和 M_w 值。根据本公开物的实施方案的烃基组分或燃料添加剂的平均分子量,可以通过使用聚苯乙烯校正曲线由 GPC 来测定。

[0036] 对于本公开物的目的,术语“烃基基团”或“烃基”是以它的普通意义来使用,这是本领域中的那些技术人员所公知的。具体地说,烃基指具有直接连接于分子的剩余部分上的碳原子并且主要具有烃属性的基团。烃基的例子包括:

(1) 烃取代基,即脂肪族 (例如,烷基或烯基),脂环族 (例如,环烷基,环烯基) 取代基,和芳族 -、脂肪族 - 和脂环族 - 取代的芳族取代基,以及环状取代基,其中该环通过该分子的另一个部分来构成 (例如,两个取代基一起形成脂环族基);

(2) 取代的烃取代基,即含有非烃基团的取代基,在本说明书的上下文中该非烃基团不改变该主要烃取代基 (例如,卤素 (尤其氯和氟),羟基,烷氧基,巯基,烷基巯基,硝基,亚硝基,和硫氧基 (sulfoxy));

(3) 杂取代基,即这样的取代基,在本说明书的上下文中,尽管该取代基具有主要烃属性,还在另外由碳原子组成的环或链中含有非碳原子。杂原子包括硫,氧,氮,并且包括取代基如吡啶基,呋喃基,噻吩基和咪唑基。一般,对于在烃基中每十个碳原子将存在不超过两个,或作为附加的例子,不超过一个,非烃取代基;在一些实施方案中,在烃基中没有非烃取代基。

[0037] 在这里使用的术语“主要量”被理解为指,相对于组合物总重量,大于或等于 50 wt%,例如约 80 wt% 到约 98 wt% 的量。此外,在这里使用的术语“少量”被理解为指,相对于组合物的总重量低于 50 wt% 的量。

[0038] 在这里使用的“中间馏分燃料”可以是例如石脑油,煤油或柴油机燃料组合物。它可以是加热油,工业瓦斯油,钻井油 (drilling oil), 汽车用柴油机燃料,船用馏出燃料 (distillate marine fuel) 或煤油类燃料如航空燃料或加热煤油。它尤其是柴油机燃料组合物。更具体地说,中间馏分燃料是适合用于和 / 或经过调整后用于和 / 或预期用于内燃发动机中的燃料;例如汽车用燃料组合物,和 / 或经过调整后用于和 / 或预期用于汽车用柴油 (压缩点火) 发动机中。此类中间馏分燃料可以是有机方式或合成方式形成的

(derived), 例如石油形成的或 Fischer-Tropsch 方法形成的瓦斯油。中间馏分燃料可具有在 125°C 或 150°C 到 400°C 或 550°C 的通常柴油范围内的沸点, 这取决于等级和用途。中间馏分燃料的密度可以是在 15°C (IP 365) 下 0.75-1.0 g/cm³, 例如 0.8-0.86 g/cm³, 以及 35-80、适宜地 40-75 或 70 的测量的十六烷值 (ASTM D613)。中间馏分燃料的初沸点可以适宜地是在 150-230°C 范围内并且该燃料可具有在 290-400°C 范围内的终沸点。在 40°C 下中间馏分燃料的运动粘度 (ASTM D445) 可以适宜地是 1.5-4.5 mm²/s (厘沱)。

[0039] 所公开的实施方案的柴油机燃料可以适用于固定式柴油机 (例如, 用于发电装置中、用于泵站 (pumping station) 等等的发动机) 和移动式柴油发动机 (ambulatory diesel engine) (例如, 在汽车、载重汽车、道路平整设备、军用车辆等等中用作原动机的发动机) 两者的运转。

[0040] 必须指出的是, 在说明书和所附权利要求中使用的单数形式“a”、“an”和“the”包括复数指示物, 除非特意和明确地限于一个指代物。因此, 例如, 对于“抗氧化剂”的提及包括两种或多种不同的抗氧化剂。在这里使用的术语“包括”和它的语法变型希望是非限制性的, 要求在列表中各个项目的引证没有排除能够被替代或增加到所列举项目中的其它类似项目。

[0041] 如前面所述, 已经出乎意料地发现, 从该添加剂中减少或消除较低分子量组分, 可以提供相对于某些超低硫的柴油机燃料而言的显著优点, 特别当用于具有高压共轨共轨喷射器系统的柴油发动机中时。为了从添加剂中减少或消除较低分子量组分, 该添加剂的一种或多种前体可以在反应容器中通过顶部真空蒸馏过程 (overhead vacuum distillation process) 来实现蒸气压降低。在真空蒸馏过程中, 热量可以施加于反应容器中以促进该过程。在真空蒸馏过程中, 较低分子量物质 (即更具挥发性物质) 蒸发而首先留下混合物, 其中剩下的级分或蒸馏残余物可以进行反应而得到主要量的具有大于 400, 如大于 500, 理想地大于 600 的分子量的添加剂, 该分子量通过使用聚苯乙烯标准物由 GPC 所测定。通过控制真空度 (amount of vacuum) 和蒸馏温度, 可以容易地控制从反应容器中除去的较低分子量物质的量。例如, 在约 190°C 至约 250°C 范围的温度下约 700-约 750 mm Hg 的真空可以适合于对前体组分进行真空蒸馏。

[0042] 除去低分子量组分的其它方法可包括, 但不限于, 在升高温度下惰性气体汽提 (stripping), 薄膜蒸馏和 / 或蒸发, 等等。在另一个备选方案中, 低分子量组分可以通过最终添加剂产物的真空、汽提或薄膜蒸馏被除去。根据本公开物的实施方案, 一种或多种的烷基组分、烷基取代的组分、或添加剂产物可以经历一个或多个上述过程。

[0043] 在一个实施方案中, 该添加剂含有低于约 10 wt% 的具有 400 或更低的分子量 (使用聚苯乙烯标准物由 GPC 所测定) 的添加剂组分。在另一个实施方案中, 该添加剂含有低于约 5 wt% 的具有 400 或更低的分子量 (使用聚苯乙烯标准物由 GPC 所测定) 的添加剂组分。从实际的观点看, 不需要从添加剂中除去基本上全部的具有 400 或更低的分子量 (由 GPC 测定) 的添加剂组分来实现所公开实施方案的益处。然而, 当添加剂含有较少量的较低分子量添加剂组分时, 添加剂的稳定性可以得到改进和柴油机的性能可以扩展。

[0044] 除非根据本公开物的实施方案特别处理以除去或消除具有 400 或更低的分子量 (使用聚苯乙烯标准物由 GPC 测定) 的添加剂组分, 以上所述的普通添加剂可以具有包括相当大量 (substantial quantity of) 的较低分子量添加剂组分的分布曲线。甚至那些具有

较高数均分子量 (Mn) 的添加剂可含有足够的低分子量添加剂组分,从而在具有高压共轨喷射器系统的柴油发动机中形成沉积物或玷污喷射器。

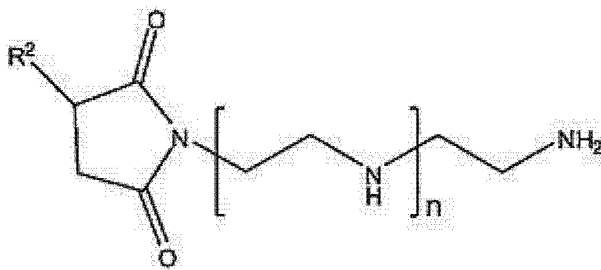
[0045] 在所公开实施方案的一个方面,烃基取代的丁二酸或酸酐或它们的衍生物和曼尼希碱的烃基取代基,可以得自以下:聚烯烃例如高度支化聚乙烯,乙烯 α - 烯烃共聚物,聚丙烯,和丁烯聚合物例如异丁烯的聚合物。在这里使用的合适聚异丁烯包括从具有至少约 60% 如约 70% 至约 90% 和 90% 以上的末端亚乙烯基含量的聚异丁烯或高度反应性的聚异丁烯形成的那些。合适的聚异丁烯可以包括通过使用 BF_3 催化剂所制备的那些。烃基取代基的数均分子量 (Mn) 可以在宽范围中,例如约 500- 约 10,000, 如约 500 - 约 5000 中变化,该分子量由以上所述的 GPC 测定。

[0046] 当该添加剂是丁二酸衍生物或酸酐衍生物时,可以使用除马来酸酐以外的羧酸反应物(carboxylic reactants),如马来酸,富马酸,苹果酸,衣康酸,衣康酸酐,柠康酸,柠康酐,中康酸,乙基马来酸酐,二甲基马来酸酐,乙基马来酸,二甲基马来酸,己基马来酸等等,包括相应的酰卤和低级脂族酯。在反应混合物中马来酸酐与烃基组分的摩尔比可以在宽范围内变化。因此,该摩尔比可以是约 5:1- 约 1:5, 例如约 3:1- 约 1:3, 和作为附加例子,该马来酸或酸酐能够以化学计量过量使用以促使反应完成。未反应的马来酸或酸酐可以通过真空蒸馏被除去。

[0047] 烃基取代的曼尼希碱可以通过烃基组分与苯酚或取代酚,醛或它的前体,和极性化合物进行反应来制备。

[0048] 极性化合物可以包括许多的胺类,氨基醇类,氨基酸类,多胺类,醇类,多元醇类,烷氧基醇类,烷氧基胺类,肼类等等中的任何种。该极性化合物可以用于制备烃基取代的丁二酸或酸酐或它们的衍生物或曼尼希碱。胺类的非限制性例子包括甲基胺,2- 乙基己基胺,正十二烷基胺,硬脂基胺, N, N- 二甲基 - 丙二胺, N- (3- 氨基丙基) 吗啉, N- 十二烷基 - 丙二胺, N- 氨基丙基 - 哌嗪,乙醇胺, N- 乙醇 - 乙二胺等等。非限制性的示例多胺可以包括碳酸氢氨基胍 (AGBC), 乙二胺, 二亚乙基三胺 (DETA), 三亚乙基四胺 (TETA), 四亚乙基五胺 (TEPA), 五亚乙基六胺 (PEHA) 和重质多胺 (heavy polyamines)。重质多胺可以包括具有少量的低级多胺低聚物如 TEPA 和 PEHA 的多亚烷基多胺的混合物,但是主要是每分子具有 7 个或更多个氮原子、2 个或更多个伯胺的低聚物,并且比普通的多胺混合物更广泛地支化。用于制备烃基取代的添加剂组分的附加的非限制性多胺已公开在美国专利 No. 6, 548, 458 中,它的公开内容被全部引入这里供参考。在本公开物的一个实施方案中,该多胺选自四亚乙基五胺 (TEPA)。

[0049] 在一个实施方案中,该添加剂组分可以包括下式的化合物:



其中 n 表示 0 或 1 到 5 的整数,和 R^2 是以上定义的烃基取代基。在一个实施方案中, n

是 3 和 R² 是聚异丁烯基取代基, 如从具有至少约 60%、如约 70% 至约 90% 和 90% 以上的末端亚乙烯基含量的聚异丁烯所得到的取代基。上式的化合物可以是烃基取代的丁二酸酐如聚异丁烯基丁二酸酐 (PIBSA) 与多胺例如四亚乙基五胺 (TEPA) 的反应产物。

[0050] 上述添加剂可具有在添加剂中约 3:1- 约 1:2 范围内的 (A) 聚异丁烯基取代的丁二酸酐与 (B) 多胺的摩尔比率。特别有用的添加剂含有数均分子量 (Mn) 在约 500-850 范围内 (由 GPC 测定) 的聚异丁烯基取代丁二酸酐的聚异丁烯基基团和 (B) 具有通式 H₂N(CH₂)_m-[NH(CH₂)_n]_n-NH₂ 的多胺, 其中 m 是在 2-4 范围内和 n 是在 1-3 范围内。

[0051] 当配制含有这里所述的添加剂的燃料时, 该燃料可以含有约 10- 约 10,000 ppmwv, 如约 80 ppm- 约 200 ppmwv 的量的添加剂。当载体用于将含有添加剂的组合物提供到该燃料中时, 该添加剂组合物可以含有, 基于活性成分基础, 约 10 mg- 约 1000 mg 的载体 / 每 kg 的燃料, 如约 25 mg - 约 700 mg 的载体 / 每 kg 的燃料范围内的载体量。该活性成分基础排除了下列成分的重量: (i) 与所生产和所使用的添加剂相缔合 (associated) 和保留在该添加剂中的未反应的组分, 和 (ii) 任选地, 溶剂, 它在所公开的添加剂的形成过程中或之后、但在载体的添加 (如果使用载体) 之前用于该添加剂的制造中。

[0052] 本公开物的添加剂可以各自地或以各种子结合被掺混到基础燃料中。在一些实施方案中, 本公开物的添加剂可以通过使用添加剂浓缩物同时掺混到燃料中, 因为这利用了由各成分 (当呈现添加剂浓缩物的形式时) 的结合所获得的相互相容性和方便。同时, 浓缩物的使用可以减少掺混时间和减轻掺混误差的可能性。

[0053] 一种或多种另外的任选的添加剂可以存在于在这里公开的燃料组合物中。例如, 该燃料组合物可以含有消泡剂, 附加的分散剂, 洗涤剂, 抗氧化剂, 热稳定剂, 载液 (carrier fluids), 金属减活剂, 染料, 标记物 (markers), 腐蚀抑制剂, 生物杀伤剂, 抗静电剂, 减阻剂, 摩擦改善剂, 破乳剂, 乳化剂, 去雾剂 (dehazers), 防结冰剂, 抗爆添加剂 (antiknock additives), 表面活性剂, 十六烷值增进剂, 腐蚀抑制剂, 低温流动改进剂 (cold flow improvers), 降凝剂, 溶剂, 破乳剂, 润滑添加剂, 极限压力剂, 粘度指数改进剂, 密封溶胀剂, 胺类稳定剂, 助燃剂, 分散剂, 电导率改进剂, 有机硝酸盐点火加速剂, 三羰基锰化合物, 和它们的混合物。在一些方面, 这里所述的燃料添加剂组合物, 基于添加剂或燃料组合物的总重量, 可以含有约 10 wt% 或更低, 或在其它方面, 约 5 wt% 或更低的一种或多种的上述添加剂。类似地, 该燃料组合物可以含有合适量的燃料掺混用组分如甲醇, 乙醇, 二烷基醚, 等等。

[0054] 为了进一步举例说明所公开实施方案的特征和优点, 提供下列非限制性的实施例。对于下列实施例, 添加剂的分子量是将四氢呋喃 (THF) 作为溶剂由凝胶渗透色谱法 (GPC) 测量的。所需分子量范围的聚苯乙烯标准物用作标准。

[0055] 实施例 1

燃料添加剂是从聚异丁烯基丁二酸酐 (PIBSA) 与四亚乙基五胺 (TEPA) 按照 1.1:1.0 的 PIBSA 与 TEPA 的摩尔比率所进行的反应生产的。用描述在美国专利 No. 5,752,989 中的改性程序来制备添加剂。在该添加剂的制备过程中, 延伸的真空汽提法 (extended vacuum stripping) 用于在该方法的各阶段除去低分子量组分。所得产物具有由 GPC 测量的 1387 的数均分子量 (Mn)。保留在产物中的具有由 GPC 测量的 400 或更低的分子量的组分的量是 2.7 wt%。所得产物用芳族工艺流体稀释至 25:75 的产物与工艺油 (process oil) 的重量

比,形成在玻璃罐中的均质的清澈透明溶液。该溶液暴露于 22℃的大气条件以测定该添加剂的稳定性。在 16 小时后,溶液保持清澈透明,没有沉降。

[0056] 实施例 2

与实施例 1 的添加剂类似地来制备添加剂,只是 PIBSA 与 TEPA 比率是 1.0:1.0。该产物具有 1420 的 Mn 以及保留在产物中的具有 400 或更低的分子量(由 GPC 测量)的组分的量是 2.8 wt%。当稀释和暴露于与实施例 1 中相同的大气条件时,混合物保持清澈透明,没有沉降。

[0057] 实施例 3(对比实施例)

按照在实施例 2 中所述方法制备添加剂,只是在反应过程中没有使用额外的真空汽提来除去低分子量组分,而是采用真空汽提来除去未反应的马来酸酐。该产物具有 1092 的 Mn 以及具有由 GPC 测量的低于 400 的分子量的组分的量是 5.9 wt%。当暴露于与实施例 2 相同的大气条件中时,在玻璃罐的底部形成了棕色的沉降物。

[0058] 在下列实施例中,评价根据实施例 1-3 的方法制备的添加剂对于高压共轨柴油机燃料系统的柴油机燃料的影响。由 Coordinating European Council (CEC) 开发的 DW10 试验用于说明燃料引起燃料喷射器结垢的倾向,并且也用于说明某些燃料添加剂防止或控制这些沉积物的能力。喷射器粘着物评价使用用于直接喷射、共轨柴油机喷嘴结焦(coking)试验的 CEC F-98-08 的规程。发动机测功器试验台用于为进行喷射器结焦试验所使用的 Peugeot DW10 柴油机的安装。发动机是具有四缸的 2.0 升发动机。各燃烧室具有四个阀门和燃料喷射器是具有 Euro V 分类的 DI 压电喷射器 (piezo injectors)。

[0059] 核心规程程序由以下组成:让发动机运转经历 8 小时的周期并让发动机浸泡(发动机停车(engine off))规定量的时间。上述序列重复四次。在各小时的结尾,在发动机于额定条件下运转的同时,从发动机获得功率测量值。燃料的喷射器结垢倾向通过在试验周期的开始和结束之间所观察到的额定功率上的差异来体现。

[0060] 试验准备包括在取下喷射器之前从发动机中冲洗前一次试验的燃料。试验喷射器进行检查,清洁,和装回到发动机中。如果选择新的喷射器,新的喷射器完成 16- 小时试运转周期 (break-in cycl)。接着,该发动机通过使用所需的试验循环程序来启动。一旦该发动机升温,在 4000 RPM 和全负荷下测量功率以检查在喷射器清洁之后全功率恢复状况。如果该功率测量值是在规格标准之内,启动试验周期。下表 1 提供了用于评价根据本公开物的燃料添加剂的 DW10 结焦周期的表述。

[0061] 表 1-DW10 结焦周期的一个小时表述

步骤	持续时间(分钟)	发动机转速 (rpm)	负荷 (%)	扭矩 (Nm)	在中间冷却器后增压空气 (°C)
1	2	1750	20	62	45
2	7	3000	60	173	50
3	2	1750	20	62	45
4	7	3500	80	212	50
5	2	1750	20	62	45
6	10	4000	100	*	50
7	2	1250	10	25	43
8	7	3000	100	*	50
9	2	1250	10	25	43
10	10	2000	100	*	50
11	2	1250	10	25	43

12	7	4000	100	*	50
----	---	------	-----	---	----

实施例 4 (喷射器粘结构发动机试验)

按照表 1 的 CEC F-98-08 规程,使用 Peugeot DW10 发动机进行柴油机喷嘴结焦试验。该发动机用没有添加剂的柴油机燃料 (PC10) 运转,以形成基线。由图 1 中所示的全部 4 个缸的均匀的废气温度所表明,没有观察到喷射器粘结构。在图 1 中,曲线 A 是缸 1,曲线 B 是缸 2,曲线 C 是缸 3 和曲线 D 是缸 4。

[0062] 实施例 5

在这一实施例中,根据实施例 1 和 2 所制备的,具有 1462 的 Mn (由 GPC 测量) 和含有 2.5 wt% 的具有 400 或更低的分子量的组分的添加剂,是以 180 ppmwv (重量/每体积的柴油机燃料) 的量被混入到燃料中。该发动机运行达到 32 小时,没有喷射器粘结构。

[0063] 实施例 6 (对比实施例)

根据对比实施例 3 的方法,在没有额外的真空汽提的情况下,制备的添加剂是以 112 ppmwv 的量被添加到柴油机燃料中。该添加剂具有 610 的 Mn (由 GPC 测量), 1.61 的分子量分布 (Mw/Mn), 和含有 18.0 wt% 的具有 400 或更低的分子量的组分。该发动机用该燃料运转 8 小时,然后在发动机冷却下来之后重新启动。如在图 2 中所示,在 8 小时结束时,较低的废气温度表明了两个喷射器 (曲线 B 和 C) 是被粘结构的。在试验完成之后喷射器的物理检查证实了两个喷射器是被粘结构的。

[0064] 实施例 7 (对比实施例)

与实施例 6 类似地进行另一个对比实施例,只是添加剂是以 113ppmwv 的量使用。如图 3 中所示,在 8 小时之后发现两个喷射器被粘结构。

[0065] 正如上述实施例所表明,含有较大量的具有 400 或更低的分子量 (由 GPC 测量) 的组分的燃料添加剂会导致喷射器粘结构。出乎意料地,当添加剂含有仅仅少量的具有 400 或更低的分子量 (由 GPC 测量) 的组分时,该燃料在 DW10 试验中表现特别良好,没有喷射器粘结构。

[0066] 尽管前述实施例举例说明了含有与 TEPA 之间形成的反应产物的添加剂作为添加剂组分的极性头馏分 (polar head) 的使用,但是可以预期的是,较低极性的头馏分 (less polar head) 如用一元胺、二胺或醇制备的反应产物的使用可以提供改进的喷射器性能,即使该添加剂含有多达约 25 wt% 的该低分子量组分。

[0067] 对于本说明书和所附权利要求,除非另有说明,否则,在说明书和权利要求书中使用的表达数量、百分数或比例和其它数值的全部数字被理解为在所有情况下被术语“约”修饰。因此,除非有相反的指示,否则,在说明书中和所附权利要求中阐述的数值参数是依赖于本公开物寻求获得的所需性能而发生变化的近似值。至少,并且不是作为一个尝试来将等同技术方案的原理的应用限制到权利要求的范围,每一个数值参数应该至少根据所报道的有效数字的数量和通过采用寻常的舍入技术来解释。

[0068] 尽管已经描述了具体的实施方案,但是,无法预见或目前无法预见的备选方案,修改形式,变化形式,改进形式,和大体的等同方案是申请人或本领域中其它技术人员能够实现的。因此,所提交的和能够修改的所附权利要求希望包括全部这些备选方案,修改形式,变化形式,改进形式,和大体的等同方案。

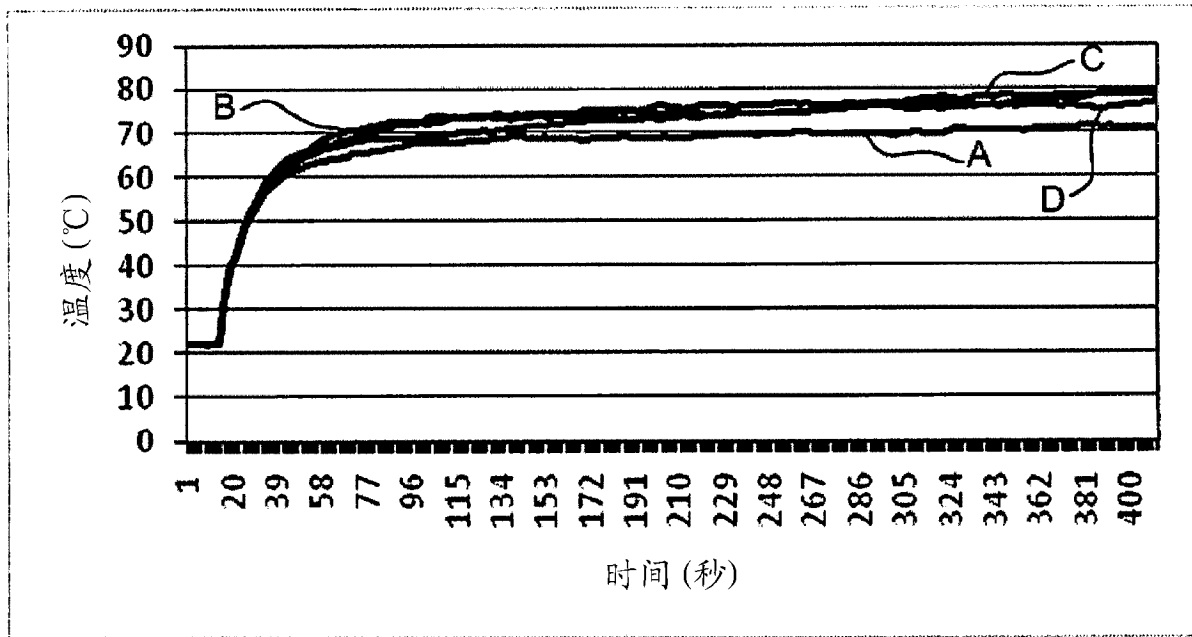


图 1

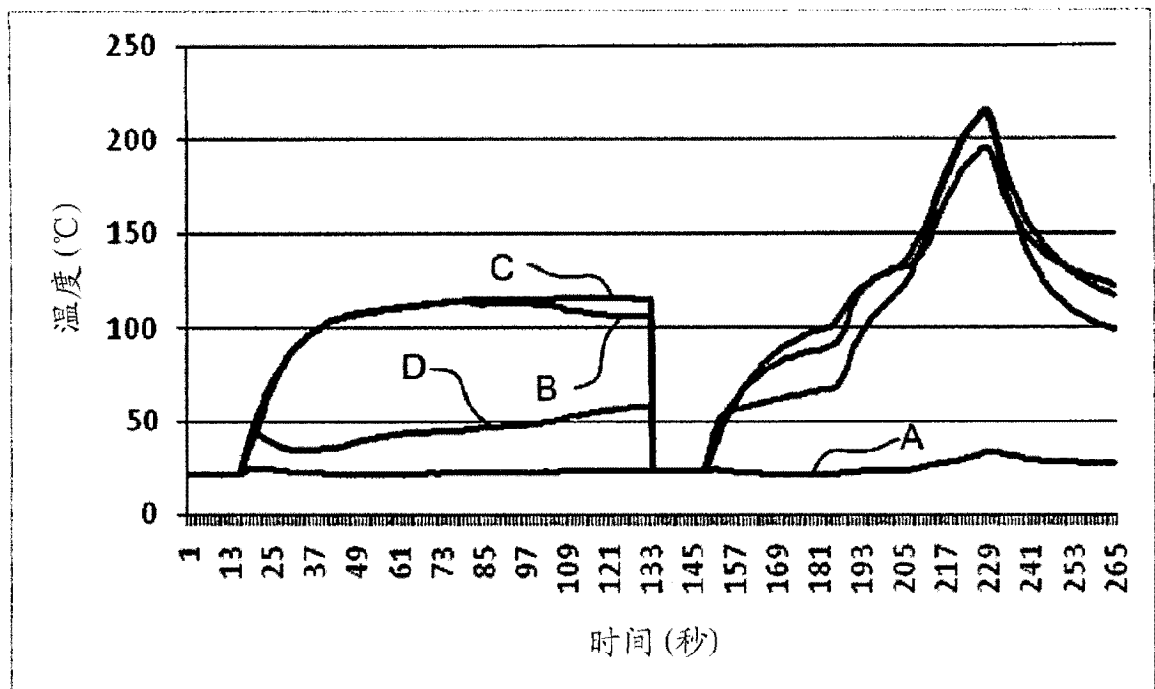


图 2

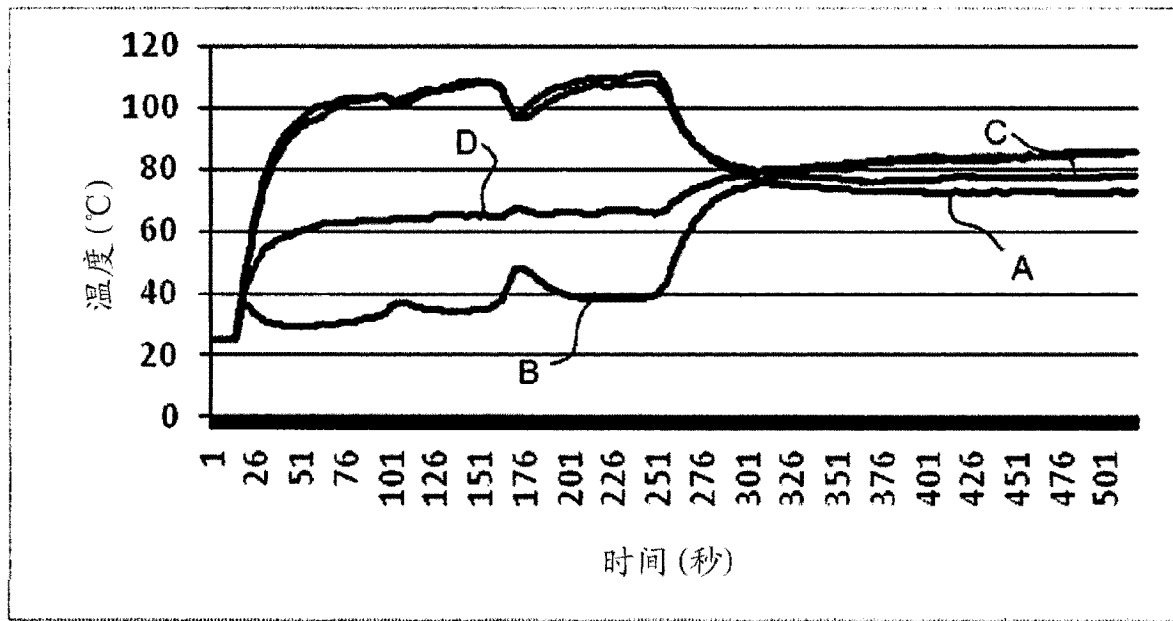


图 3