

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580035796.3

[51] Int. Cl.

C10M 163/00 (2006.01)

C10M 159/20 (2006.01)

C10M 159/22 (2006.01)

C10M 159/24 (2006.01)

F01N 3/023 (2006.01)

[43] 公开日 2007 年 9 月 26 日

[11] 公开号 CN 101044231A

[22] 申请日 2005.10.14

[21] 申请号 200580035796.3

[30] 优先权

[32] 2004.10.19 [33] US [31] 10/968,201

[86] 国际申请 PCT/US2005/037144 2005.10.14

[87] 国际公布 WO2006/044729 英 2006.4.27

[85] 进入国家阶段日期 2007.4.19

[71] 申请人 卢布里佐尔公司

地址 美国俄亥俄州

[72] 发明人 E·巴尔达兹

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 林柏楠 刘金辉

权利要求书 2 页 说明书 12 页

[54] 发明名称

内燃机微粒过滤器的再生方法和性能改进方法

[57] 摘要

使微粒过滤器再生或改进其再生的方法和改进微粒过滤器在内燃机运行过程中的性能的方法，包括用润滑剂组合物润滑发动机，该组合物包含在燃烧时可以在过滤器中形成积灰的添加剂。这些方法特别可用于装配有废气再循环系统的柴油机上的柴油机微粒过滤器。

1. 在柴油机运行过程中使柴油机微粒过滤器再生或改进其再生的方法，包括：

用润滑剂组合物润滑发动机，该组合物包含：

(A) 主要量的润滑粘性的油，和

(B) 次要量的至少一种高碱性含金属的洗涤剂，

其中所述洗涤剂衍生自洗涤剂基质；洗涤剂的金属是碱金属、碱土金属、或其混合物；且该高碱性洗涤剂具有每当量洗涤剂基质大于 1 当量的金属。

2. 权利要求 1 的方法，其中所述过滤器是未催化的过滤器或催化的过滤器。

3. 权利要求 1 的方法，其中所述洗涤剂基质包括烷基芳烃磺酸、硫偶联的烷基酚、烷基取代的水杨酸、烷基酚和甲醛的反应产物、烷基酚和甲醛和水杨酸的反应产物、脂族单羧酸或多羧酸或其反应性等同物、或它们的混合物。

4. 权利要求 1 的方法，其中所述高碱性洗涤剂具有每当量洗涤剂基质 2 至 40 当量的金属。

5. 权利要求 4 的方法，其中所述润滑剂组合物进一步包含 (C) 至少一种二烷基二硫代磷酸锌。

6. 权利要求 5 的方法，其中二烷基二硫代磷酸锌衍生自至少 50 摩尔 % 的至少一种仲醇。

7. 权利要求 5 的方法，其中润滑剂组合物具有按重量计大于 1 至 2% 的高硫酸盐灰分含量或 0.1 至 1% 的低硫酸盐灰分含量。

8. 权利要求 7 的方法，其中所述洗涤剂的金属是碱土金属。

9. 权利要求 7 的方法，其中柴油机装配有废气再循环系统。

10. 权利要求 5 的方法，其中所述润滑剂组合物进一步包含 (D) 至少

一种含元素的有机组合物，其中该元素是选自元素周期表的第3族至第15族的元素或其混合物。

11. 权利要求10的方法，其中所述元素是选自第4族元素、第6族元素、第7族元素、第8族元素、第9族元素、第11族元素、第13族元素、第15族元素的元素或其混合物。

12. 权利要求11的方法，其中所述元素是钛、锰、铁、铜或其混合物。

13. 权利要求10的方法，其中润滑剂组合物具有按重量计大于1至2%的高硫酸盐灰分含量或0.1至1%的低硫酸盐灰分含量。

14. 权利要求13的方法，其中所述润滑剂组合物具有0.1至1重量%的硫酸盐灰分含量和小于0.1重量%的磷含量，且二烷基二硫代磷酸锌衍生自至少50摩尔%的至少一种仲醇。

15. 权利要求13的方法，其中所述洗涤剂的金属是碱土金属。

16. 权利要求13的方法，其中柴油机装配有废气再循环系统。

17. 权利要求5的方法，其中所述润滑剂组合物进一步包含(E)至少一种其它添加剂。

18. 权利要求1的方法，其中使柴油机微粒过滤器再生或改进其再生的方法包括降低烟炱的引燃温度、降低烟炱的最高燃烧温度、或其组合。

19. 改进柴油机微粒过滤器在柴油机运行过程中的性能的方法，包括：用权利要求10的润滑剂组合物润滑发动机。

内燃机微粒过滤器的再生方法和性能改进方法

技术领域

本发明涉及内燃机的微粒过滤器、尤其是也被称作柴油机的压燃式内燃机的微粒过滤器的再生方法和性能改进方法。

背景技术

由于关心健康和环境问题的政府规制，正在减少内燃机的废气排放，包括例如烟炱之类的微粒物质。通过在发动机排气系统中装入柴油机微粒过滤器，可以减少柴油机中的微粒物质。微粒过滤器中的微粒物质积聚必须以受控方法定期氧化或燃烧，以保持使发动机有效运行的低发动机背压，并避免烟炱燃烧在短时间内释放出大量热，以便微粒过滤器不会被热损伤。通过积聚的微粒物质（例如烟炱）以受控方法燃烧来使微粒过滤器再生的方法包括：a）定期提高发动机废气排放物的温度或微粒过滤器的温度的系统，或 b）使用含有催化剂（例如铈或钒的氧化物）的微粒过滤器以降低微粒物质燃烧的引燃温度，其中催化剂在过滤器制造过程中加入其中，或在发动机运行过程中从燃料中进入过滤器。柴油机，包括重型柴油机，目前装配有废气再循环（EGR）系统，以符合关于减少氧化氮或 NO_x 排放的政府规制。在柴油机上装入 EGR 系统，导致从发动机进入排气系统的烟炱排放物增加，并增大了在控制/防止排气管烟炱排放方面发挥有效作用的柴油机微粒过滤器的负担。发动机润滑剂衍生的灰分在微粒过滤器中的存在通常被认为对过滤器的性能有害。发动机润滑剂衍生的灰分可来自进入燃烧室的发动机油中存在的含金属和/或硼的添加剂的燃烧，并在过滤器中形成含金属和/或硼的灰沉积。

Huang 等人在美国专利 5,344,467 和 5,562,742 中公开了可用于柴油机

燃料中、以操纵装配有排气系统微粒捕集器的柴油机的有机金属络合物。

Krutzsch 等人在美国专利 5,522,905 中公开了含有改进烟炱燃烧的添加剂的柴油机燃料。

Barr 等人在美国专利 5,912,190 和 6,056,792 中公开了通过在燃料燃烧之前在其中加入第 I 族和/或第 II 族有机金属络合物来改进燃料燃烧和/或改进由燃料燃烧生成的碳质产物的氧化的方法。

Caprotti 等人在国际公开 WO 00/58422 中公开了燃料油组合物，其包含 a) 中性碱土金属化合物和/或中性碱金属化合物和 b) 过渡金属化合物。

Roos 等人在欧洲公开 EP 1378560A2 中公开了在烃质 (hydrocarbonaceous) 燃料燃烧系统中的含水添加剂，其中该含水添加剂包含一种或多种无机或有机金属化合物，其包括碱金属、碱土金属和过渡金属化合物。

现有已经发现微粒过滤器、尤其是柴油机微粒过滤器的再生和性能改进方法，其出人意料地包括用润滑剂组合物润滑内燃机，所述润滑剂包含将灰分送至微粒过滤器的添加剂。

发明概要

本发明的目的是使柴油内燃机的柴油机微粒过滤器再生或改进其再生的方法。

本发明的另一目的是改进柴油内燃机的柴油机微粒过滤器的性能。

本发明的其它目的和优点在下列详述中列出，且部分是该详述中显而易见的，或可以通过本发明的实践获悉。可以通过所附权利要求中指出的手段和组合实现本发明的目的和优点。

为了实现如本文所述和要求的本发明的前述目的，在柴油机运行过程中使柴油机微粒过滤器再生或改进其再生的方法包括：用润滑剂组合物润滑发动机，该组合物包含 (A) 主要量的润滑粘性的油，和 (B) 次要量的至少一种高碱性含金属洗涤剂，其中该洗涤剂衍生自洗涤剂基质；洗涤剂的金属是碱金属、碱土金属或其混合物；且高碱性洗涤剂具有每当量洗涤

剂基质大于 1 当量的金属。

在本发明的另一实施方案中，改进柴油机微粒过滤器在柴油机运行过程中的性能的方法包括：用润滑剂组合物润滑发动机，该组合物包含（A）主要量的润滑粘性的油，和（B）次要量的至少一种高碱性含金属的洗涤剂，（C）至少一种二烷基二硫代磷酸锌，和（D）至少一种含元素的有机组合物，其中所述洗涤剂衍生自洗涤剂基质；洗涤剂的金属是碱金属、碱土金属或其混合物；高碱性洗涤剂具有每当量洗涤剂基质大于 1 当量的金属；且组分（D）的元素是元素周期表的第 3 族至第 15 族元素或其混合物。

发明详述

本发明的在柴油机运行过程中使柴油机微粒过滤器再生或改进其再生的方法包括用润滑剂组合物润滑发动机，该组合物包含：（A）主要量的润滑粘性的油，和（B）次要量的至少一种高碱性含金属洗涤剂，其中该洗涤剂衍生自洗涤剂基质；洗涤剂的金属是碱金属、碱土金属或其混合物；且高碱性洗涤剂具有每当量洗涤剂基质大于 1 当量的金属。在本发明的一个实施方案中，润滑剂组合物通常在柴油机润滑过程中进入燃烧室，并由润滑剂组合物中存在的添加剂（例如高碱性含金属的洗涤剂）的燃烧导致灰分沉积在柴油机微粒过滤器中。在本发明的另一实施方案中，借助车上定量给料装置（例如将润滑剂组合物以薄雾形式加入发动机进气管汇的油雾发生器），进入燃烧室的润滑剂组合物高于通常由于发动机的润滑而进入燃烧室的润滑剂组合物。

柴油机微粒过滤器

柴油机微粒过滤器可以是能够从柴油机废气流中去除例如烟炱之类的微粒物质的任何类型的热稳定过滤装置。将柴油机微粒过滤器或微粒过滤器或过滤器安装在发动机的下游、发动机排气系统中，并通常紧邻发动机废气流离开发动机的位置。过滤器可以由各种热稳定材料（包括陶瓷材料，例如堇青石或碳化硅）制成，并包括是多孔陶瓷壁流整料的过滤器。微粒

过滤器可以是未催化的过滤器或催化的过滤器。催化的过滤器可以通过用一种或多种金属或金属化合物处理未催化的过滤器而制成，且这种处理通常产生一种或多种金属和/或金属氧化物的煅烧涂层，其可以降低例如烟炱之类微粒物质的燃烧温度。催化的过滤器可以获自过滤器制造商，或如下获得：在内燃机的排气系统中安装未催化的过滤器，并用含有可以在过滤器上形成催化涂层的金属添加剂的燃料使发动机运转。

润滑粘性的油

本发明的润滑剂组合物可以包含：（A）主要量的润滑粘性的油，其中主要量可以是超过 50 重量%。润滑粘性的油可以具有 2-70 的以平方毫米/秒（或厘沲）为单位的在 100℃的动力粘度，在其它情况下可以为 3-50 或 4-40。润滑粘性的油可以是天然油、合成油或其混合物。天然油可以包含衍生自石油、煤、页岩的粗制和精制矿物油或其混合物；动物油；植物油；或它们的混合物。合成油可以包含未氢化和氢化的聚烯烃、由单羧酸和/或多羧酸或其反应性等同物制成的和由一元和/或多元醇制成的羧酸酯、烷基化芳族化合物、聚乙二醇及其衍生物、磷酸酯、硅油、通过“气变液”法（例如费托法）制成的烃类、或它们的混合物。润滑粘性的油可以是单一油或两种或多种油的混合物。例如，润滑粘性的油可以是天然油、合成油、两种或多种天然油（例如两种精制矿物油）、两种或多种合成油、或一种或多种天然油与一种或多种合成油的混合物。润滑粘性的油可以包括 American Petroleum Institute 第 I、II、III、IV 和 V 类基油。在本发明的数个实施方案中，润滑粘性的油可以在润滑剂组合物中以按重量百分比计大于 50%、55 至 99.9%、60 至 99.5%、65 至 98%、或 75 至 95%的量存在。

高碱性含金属洗涤剂

本发明的润滑剂组合物可以包含（B）次要量的至少一种高碱性含金属洗涤剂，其中次要量可以是少于 50 重量%。在本发明的一个实施方案中，

洗涤剂的金属可以包含任何金属，在其它实施方案中，金属可以包含碱金属（包括例如钠或锂或钾）、碱土金属（包括例如钙或镁或钡），或其混合物。洗涤剂可以是油溶性的、油分散性的、或者可溶或可分散在润滑剂组合物中。洗涤剂通常是油溶性的。洗涤剂可以含有 8 至 100 个碳原子、10 至 90 个碳原子、或 12 至 80 个碳原子。洗涤剂可以衍生自洗涤剂基质，洗涤剂基质通常是含有一个或多个能够与金属或金属试剂反应以形成高碱性含金属洗涤剂的酸性或反应性氢原子的有机酸组合物或其反应性等同物，例如酐。高碱性含金属洗涤剂通常具有每当量洗涤剂基质大于 1 当量的金属。在本发明的数个实施方案中，高碱性含金属洗涤剂可以具有大于 1、大于 1 至 40:1、2 至 40:1、2.3 至 30:1、或 2.6 至 25:1 的按当量计的金属比洗涤剂基质的比率。洗涤剂基质可以包括烷基芳烃磺酸；硫偶联的烷基酚；烷基取代的水杨酸；烷基酚和甲醛的反应产物，其中该反应产物是亚甲基偶联的烷基酚或含有 2 个或更多选自甲酰基、羟甲基或其混合物的基团的亚甲基偶联烷基酚；烷基酚和甲醛和水杨酸的反应产物；脂族单羧酸或多羧酸或其反应性等同物，例如酐；或它们的混合物。洗涤剂基质在其它实施方案中可以包含烷基芳烃磺酸；硫偶联的烷基酚；烷基取代的水杨酸；烷基酚和甲醛的反应产物，其中该反应产物是亚甲基偶联烷基酚或含有 2 个或更多选自甲酰基、羟甲基的基团或其混合物的亚甲基偶联烷基酚；烷基酚和甲醛和水杨酸的反应产物；或它们的混合物。高碱性含金属洗涤剂可以通过使金属或金属试剂与洗涤剂基质在惰性溶剂和任选助催化剂存在下反应来制备。金属试剂可以包含碱性无机金属化合物，其包括金属氧化物或氢氧化物或碳酸盐，例如氢氧化钠、氧化钙、氢氧化钙、氧化镁和氧化钡。惰性溶剂可以是脂族烃、芳烃、矿物油、或它们的混合物。助催化剂可以是 C_1 至 C_5 羧酸、酚、醇、无机金属盐（例如金属卤化物），或它们的混合物。高碱性洗涤剂，尤其是具有大于 1.1:1 的金属比洗涤剂基质的当量比的洗涤剂，通常如上所述制备，且在金属或金属试剂与洗涤剂基质的反应中还包括酸性材料，其通常是无机酸，例如二氧化碳。本发明的高碱性洗涤剂及其制备是本领域技术人员已知的，并在美国专利

3,488,284 中公开了高碱性洗涤剂的制备。高碱性含金属洗涤剂的金属可以在润滑剂组合物中按重量计在数个实施方案中以 0.03 至 1.8%、0.04 至 1.35%、或 0.06 至 0.9% 的量存在。

二烷基二硫代磷酸锌

如本申请通篇所述的本发明的润滑剂组合物可以进一步包含 (C) 至少一种二烷基二硫代磷酸锌。二烷基二硫代磷酸锌可以衍生自醇、酚或其混合物。在本发明的一个实施方案中, 组分 (C) 衍生自醇。醇可以含有 1 个或多个碳原子, 且在其它实施方案中可以是 C_{1-10} 醇、 C_{2-9} 醇、或 C_{3-8} 醇。醇可以是线型的、支化的、或其混合物。醇可以是伯醇、仲醇、叔醇、或其混合物。在本发明的一个实施方案中, 醇是伯 C_{3-8} 醇、仲 C_{3-8} 醇、或其混合物, 例如两种伯醇、两种仲醇、或一种伯醇与一种仲醇的混合物。在本发明的一个实施方案中, 二烷基二硫代磷酸锌可以衍生自按摩尔计或按重量计至少 50% 的至少一种仲醇, 在一些实施方案中, 二硫代磷酸盐可以衍生自按摩尔计或按重量计至少 70% 或至少 90% 的至少一种仲醇。二烷基二硫代磷酸锌可以如下制备: 使五硫化磷与单一醇或醇混合物以通常大于 2:1 的醇/磷原子摩尔比反应以形成二硫代磷酸, 然后用氧化锌将其中和。二烷基二硫代磷酸锌及其制备是本领域技术人员已知的, 且美国专利 4,904,401 公开了二烷基二硫代磷酸锌的制备。二烷基二硫代磷酸锌可以在润滑剂组合物中以按重量计 0.01 至 0.68%、0.017 至 0.5%、或 0.026 至 0.34% 的量存在。

本发明的润滑剂组合物可以具有按重量计大于 1 至 2%、1.3 至 1.95%、或 1.6 至 1.9% 的高硫酸盐灰分含量。在本发明的其它实施方案中, 润滑剂组合物可以具有按重量计 0.1 至 1%、0.2 至 0.9%、或 0.3 至 0.8% 的低硫酸盐灰分含量。本发明的润滑剂组合物可以具有按重量计 0.1% 或更高的高磷含量, 或可以具有按重量计 0.1%、低于 0.08%、或低于 0.06% 的低磷含量。在本发明的一个实施方案中, 润滑剂组合物具有上述低硫酸盐灰分含量和上述低磷含量。

本发明的方法可以包含配有废气再循环系统的柴油机。

含元素的有机组合物

如本申请通篇所述的本发明的润滑剂组合物可以进一步包含(D)至少一种含元素的有机组合物,其中该元素是选自元素周期表的第3族至第15族的元素或其混合物。组分(D)可以是含元素的有机组合物或含元素的有机组合物的混合物。组分(D)可以是油溶性的、油分散性的,或可溶或可分散在润滑剂组合物中。组分(D)的含元素的有机组合物中的元素可以键合在离子键、共价键中、络合、或它们的组合。组分(D)可以衍生自能够与第3族至第15族元素键合或络合的任何有机化合物。该有机化合物可以含有1个或多个碳原子、1至100个碳原子、1至90个碳原子,或1至80个碳原子。有机化合物可以具有至少一个杂原子,其包括氧、硫、氮、磷、或其混合物。组分(D)可以衍生自下述有机化合物——其包含例如上文第17段中所述的洗涤剂基质、如上文第18段中所述的二烷基二硫代磷酸、二硫代氨基甲酸盐中间体、环二烯和一氧化碳、和醇、或者醇与含羟基的甘油酯的混合物。组分(D)的含元素的有机组合物及其制备是本领域技术人员已知的,包括例如钛的醇盐及其络合物;锰络合物,例如甲基环戊二烯基三羰基锰;二硫代氨基甲酸铋;如美国专利4,846,983和6,777,378中所述的二硫代氨基甲酸钼;环烷酸铁盐;环烷酸铜盐;如上文第18段所述的二烷基二硫代磷酸钴盐;由如美国专利6,777,378中所述每摩尔硼酸1或2或3摩尔醇的反应生成的硼酸酯;和如美国专利4,744,920中所述的含硼高碱性洗涤剂。在本发明的一个实施方案中,组分(D)的元素是选自第4族元素、第6族元素、第7族元素、第8族元素、第9族元素、第11族元素、第13族元素、第15族元素的元素或其混合物。在本发明的另一实施方案中,组分(D)的元素是钛、锰、铁、钴、或其混合物。在本发明的数个实施方案中,组分(D)的元素可以在润滑剂组合物中以按重量计4至4000ppm(每百万分之份数)、6至3000ppm、或9至2000ppm的量存在。

其它添加剂

如本申请通篇所述的本发明的润滑剂组合物可以进一步包含(E)至少一种其它添加剂。所述其它添加剂是本领域中已知的,并可购得,或可以通过已知方法制备。所述其它添加剂(E)可以包括粘度改进剂、倾点下降剂、洗涤剂、分散剂、抗磨剂、抗氧化剂、缓蚀剂、摩擦改性剂、抑泡剂、或它们的混合物。粘度指数改进剂可以包含聚合组合物,其包括具有1个或多个双键的烯烃、苯乙烯、甲基丙烯酸烷基酯、 α 、 β 不饱和二羧酸化合物的聚合物或共聚物、或它们的混合物。可用粘度改进剂可以包括乙烯-丙烯共聚物、聚(甲基丙烯酸酯)、氢化的苯乙烯-异戊二烯二嵌段共聚物、和含氮的酯化马来酸酐-苯乙烯共聚物。倾点下降剂可以包括烷基化萘、由烷基酚和甲醛的缩合产生的酚低聚物、聚(甲基丙烯酸酯)、富马酸酯和/或马来酸酯共聚物、酯化和/或含氮的酯化苯乙烯-马来酸酐共聚物、或它们的混合物。洗涤剂可以包含如上文第17段中所述的部分中性或中性的含金属洗涤剂。部分中性的洗涤剂通常具有每当量洗涤剂基质小于1当量的金属,而中性洗涤剂具有每当量洗涤剂基质1当量的金属。分散剂可以包括聚异丁烯基琥珀酸酐和多亚乙基多胺的反应产物,其中聚异丁烯基取代基衍生自具有900至2500的数均分子量的聚异丁烯,且琥珀酸羰基与聚胺氮的比率为1:1-2。抗磨剂可以包含有机硫化合物,其包括硫化的烯烃、硫化的脂肪酸、硫化的脂肪或油、含硫化烯烃的羧酸酯、或它们的混合物。抗氧化剂可以包含受阻酚或其衍生物(包括受阻酚与丙烯酸烷基酯的碱催化的反应产物)、如上关于抗磨剂所述的有机硫化合物、二芳基胺(包括烷基化的二苯胺)、或它们的混合物。摩擦改性剂可以包含脂肪酸或其衍生物,包括脂肪酸、脂肪酸酰胺、脂肪酸酯、脂肪或油、或它们的混合物。缓蚀剂可以包含羧酸(包括烯基琥珀酸或酐和/或脂肪酸)、芳基三唑或其衍生物、二巯基噻二唑(DMTD)或其衍生物(包括烷基硫醇盐化的DMTD)、或它们的混合物。抑泡剂可以包含有机聚合物,其包括一种或多种硅油、聚(丙烯酸酯)或其混合物。组分(E)的所述其它添加剂各自可以在润滑剂组合物中以按重量计0.001至15%、在一些情况下以0.001至

12%或 0.01 至 9%的量存在。

润滑剂组合物配方

本发明的润滑剂组合物可用于润滑柴油机，并可以配制成包含润滑粘性的油、至少一种高碱性洗涤剂、和任选如本申请中公开和描述的添加剂。在本发明的实施方案中，润滑剂组合物以下表中所列的一般配方为代表。

基油
粘度改进剂
倾点下降剂
分散剂
洗涤剂
抗磨剂
抗氧化剂
缓蚀剂
摩擦改性剂
抑泡剂

在本发明的一个实施方案中，使柴油机微粒过滤器再生或改进其再生的方法包括降低烟炱的引燃温度、降低烟炱的最高燃烧温度、或其组合。通过降低引燃温度或烟炱燃烧的起始温度，柴油机微粒过滤器更容易再生且其再生得到改善。通过降低烟炱燃烧的最高或峰值燃烧温度，柴油机微粒过滤器的再生更加受控并获得改善，因为这避免了由于短时间内释放出大量热而引起的极端温度和对过滤器的热损伤。

在本发明的一个实施方案中，改进柴油机微粒过滤器在柴油机运行过程中的性能的方法包括用如本申请通篇所述的润滑剂组合物润滑发动机。柴油机微粒过滤器性能的改进可以包括：a) 提高过滤器的再生效率，以使发动机上由烟炱积聚引起的背压降低，b) 通过降低由烟炱的不受控燃烧引

起的热应力，延长过滤器寿命，或 c) 它们的组合。

提供下列实施例以证实本发明的方法的出乎意料的益处，但不是为了限制本发明的范围。

TGA 烟炱燃烧评测

将 Caterpillar™ IP 柴油机配备未催化的堇青石微粒过滤器和将发动机油加入进气管汇的油雾发生器，使得由进入燃烧室的发动机油的燃烧引起的发动机油有效消耗速率数倍于没有油雾发生器的发动机油的正常消耗速率。分别用 4 种不同的高硫酸盐灰分含量（1.8 重量 % 硫酸盐灰分）重型柴油机油，使发动机运转 48 小时。这 4 种发动机油含有钙洗涤剂、钙洗涤剂 and 硼酸酯、镁洗涤剂、或镁洗涤剂和硼酸酯。对于这 4 种发动机油，在发动机运转后收集微粒过滤器上积聚的烟炱和灰分的样品，并在热重分析（TGA）仪器中比较其与商业炭黑的燃烧特性。

实施例号	样品	TGA 起始温度, °C ^f	TGA 峰值温度, °C ^f
1 (对比)	炭黑 ^a	505	642
2	Ca ^b	462	684
3	Ca + B ^c	455	661
4	Mg ^d	451	647
5	Mg + B ^e	449	658

^a 炭黑为商业样品-Mogul L。

^b 微粒过滤器样品来自使用含有钙洗涤剂的柴油机油的发动机运转。

^c 微粒过滤器样品来自使用含有钙洗涤剂和硼酸酯（0.1 重量 % 的 B）的柴油机油的发动机运转。

^d 微粒过滤器样品来自使用含有镁洗涤剂的柴油机油的发动机运转。

^e 微粒过滤器样品来自使用含有镁洗涤剂和硼酸酯（0.08 重量 % 的 B）的柴油机油的发动机运转。

¹使用配有高解析炉的 TA 仪器 2950 TGA 测量分别与发生样品燃烧的初始温度和最高温度相对应的起始和峰值温度。

按照上文第 26 段中所述的程序,对 9 种低硫酸盐灰分含量(0.5 至 0.7 重量%硫酸盐灰分)重型柴油机油测定烟炱燃烧的 TGA 峰值或最高温度。所有 9 种发动机油均含有钙洗涤剂,而 8 种发动机油含有来自元素周期表的第 3 族至第 15 族的元素。

实施例号	样品性质	第 3-15 族元素, 重量 ppm	TGA 峰值温度,℃
6 (对比)	炭黑 ¹	---	642
7	Ca ²	---	720
8	Ca + B ³	637	702
9	Ca + Co ⁴	131	664
10	Ca + Fe ⁵	18	672
11	Ca + Bi ⁶	203	607
12	Ca + Cu ⁷	23	625
13	Ca + Mo ⁸	138	600
14	Ca + Mn ⁹	27	672
15	Ca + Ti ¹⁰	40	653

¹ 炭黑为商业样品-Mogul L。

² 微粒过滤器样品来自使用含有钙洗涤剂的柴油机油的发动机运转。

³ 微粒过滤器样品来自使用含有钙洗涤剂和硼酸酯的柴油机油的发动机运转。

⁴ 微粒过滤器样品来自使用含有钙洗涤剂和二烷基二硫代磷酸钴的柴油机油的发动机运转。

⁵ 微粒过滤器样品来自使用含有钙洗涤剂和环烷酸铁的柴油机油的发动机运转。

⁶ 微粒过滤器样品来自使用含有钙洗涤剂和二硫代氨基甲酸铋的柴油

机油的发动机运转。

⁷ 微粒过滤器样品来自使用含有钙洗涤剂 and 环烷酸铜的柴油机油的发动机运转。

⁸ 微粒过滤器样品来自使用含有钙洗涤剂和含钼二硫代氨基甲酸盐的柴油机油的发动机运转。

⁹ 微粒过滤器样品来自使用含有钙洗涤剂和甲基环戊二烯基三烷基锰的柴油机油的发动机运转。

¹⁰ 微粒过滤器样品来自使用含有钙洗涤剂和异丙醇钛(IV)与单油酸甘油酯的反应产物的柴油机油的发动机运转。

在本发明的详述中引用的每一文献均经此引用并入本文。除了实施例和另行明确指明的地方外，本申请中用于描述本发明或对本发明提出权利要求的所有数值量均被理解为加上“大约”。除非另行指明，本申请中关于本发明的所有化学处理或含量均被认为是活性的，即使可以存在溶剂或稀释剂。