〔19〕中华人民共和国专利局

〔51〕Int.Cl.⁴
C10L 1/04
C10L 1/22

〔12〕发明专利申请审定说明书

〔11〕CN 86 1 03589 B

CN 86 1 03589 B

〔44〕审定公告日 1988年7月27日

〔21〕申请号 86 1 03589
〔22〕申请日 86.4.26
〔30〕优先权
〔32〕85.4.26 〔33〕GB 〔31〕8510721
〔32〕85.12.16 〔33〕GB 〔31〕8530907
〔71〕申请人 埃克森化学专利公司
地 址 美国新泽西州
〔72〕发明人 布拉克寿·享利·爱得华
克雷登·戴维德·约翰
伊尼克伊·斯蒂芬
塔洛·马尔科姆·格拉维斯
〔74〕专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利代理部
代理人 周中琦

〔54〕发明名称 燃料油组合物

〔57〕摘要

含有少量下述混合物的燃料油组合物，该混合物由20—40%（重量）的多酚、硫化多酚或位阻酚和80—60%（重量）的由二羧酸或酐和聚亚烷基多胺衍生的环酰胺组成。

适宜的添加剂是由70%（重量）的聚异丁烯基琥珀酸酐(分子量1300)和五亚丙基六胺的大环衍生物和30%（重量）的4，4′亚甲基双（2，6—二叔丁基酚）组成。

881B00931/22-18

权　利　要　求　书

1.含有燃料油和0.00001 ～1 %（重量）的下述混合物的燃料油组合物，该混合物由20-40 %（重量）的多酚、硫化多酚或位阻酚和80-60 %（重量）的由二羧酸或酐和聚亚烷基多胺衍生的环酰胺组成，所说的二羧酸或酐带有含氢和碳的至少40个碳原子的取代基，所说的聚亚烷基多胺在末端的氨基之间带有至少2 个氮原子和至少3 个碳原子（在支链取代基上的碳原子除外）。

2.按照权利要求1 的组合物，其中聚亚烷基多胺在末端的氨基之间含有至少3 个氮原子和至少4 个碳原子（在支链取代基上的碳原子除外）。

3.按照权利要求1 或权利要求2 的组合物，其中多酚或硫化多酚的每一个苯环被一个具有50-60 个碳原子（最好8-20个碳原子）的烃基取代，最好在对位取代。

4.按照权利要求1 或权利要求2 的组合物，其中在位阻酚上有两个邻位取代基。

5.按照权利要求1 的组合物，其中环酰胺是由链烯基取代的二羧酸或酐衍生的。

6.按照权利要求1 的组合物，其中链烯基取代基是聚异丁烯基。

7.按照权利要求1 的组合物，其中环酰胺是五亚丙基六胺和聚异丁烯基琥珀酸酐衍生的，聚异丁烯基的分子量大约是1200。

8.按照上述权利要求之一的组合物，其中燃料油是裂化瓦斯油。

9.按照权利要求1-8 之一的组合物，其中燃料油是柴油。

10．将0.001 至10%（重量）的一种混合物作为稳定燃料油的添加剂加入到燃料油中的用途，该混合物由20-40 %（重量）的多酚、硫化多酚或位阻酚和80-60 %（重量）的二羧酸或酐和聚亚烷基多胺衍生的环酰胺组成，所说的二羧酸或酐带有含氢和碳的至少40个碳原子的取代基，所说

的聚亚烷基多胺在末端的氨基之间带有至少2 个氮原子和至少3 个碳原子（在支链取代基上的碳原子除外）。

11．将0.001 至10%（重量）的一种混合物作为减少喷油嘴结污的柴油添加剂加入到柴油中的用途，该混合物由20-40 %（重量）的多酚、硫化多酚或位阻酚和80-60 %（重量）的由二羧酸或酐和聚亚烷基多胺衍生的环酰胺组成，所说的二羧酸或酐带有含氢和碳的至少40个碳原子的取代基，所说的聚亚烷基多胺在末端的氨基之间带有至少2 个氮原子和至少3 个碳原子（在支链取代基上的碳原子除外）。

12．一种添加剂浓缩物，该浓缩物由20-90 %（重量）的一种混合物和溶剂组成，该混合物由20-40 %（重量）的多酚、硫化多酚或位阻酚和80-60 %（重量）的由二羧酸或酐和聚亚烷基多胺衍生的环酰胺组成，所说的二羧酸或酐带有含氢和碳的至少40个碳原子的取代基，所说的聚亚烷基多胺在末端的氨基之间带有至少2 个氮原子和至少3 个碳原子（在支链取代基上的碳原子除外）。

说　　明　　书

燃料油组合物

本发明涉及燃料油，特别是具有改善的贮存安定性的中间馏分燃料油和具有在柴油机喷油器喷咀上减少形成沉积物的可能性的柴油。

增加把劣质的粗渣油改质成较高质量的产物的可能性，其对馏分油的质量有相当大的作用。不稳定的芳烃转化物流与直馏物流的比率的增加，这就使得炼油厂在保证中间馏分燃料油的长期贮存安定性方面增加了困难。当把大量的热裂化瓦斯油与混合馏分油掺合在一起时就产生了这样主要的困难。这些物流中 pyrollic nitrogen 和噻吩化合物的含量是特别高的，这些化合物引发产生胶质和沉淀物的游离基聚合反应。

这一个问题以不同的方式至少部分地得到了解决。

第一，炼油厂可以限制掺入到馏分油中的转化物流的量。但是，这样就导致燃料的质量下降，并且对转化装置的运转不起促进作用。

第二，炼油工作者可以把这样的物流加氢精制，以除去氮和硫母体。虽然这是最普通的解决方法，但是，这就招致加氢精制装置的操作费用问题及带来较大的安定性问题，其常常不足以避免沉淀物的生成。

第三，是使用添加剂，现已推荐各种各样的添加剂，使用这些添加剂获得不同程度的成功。

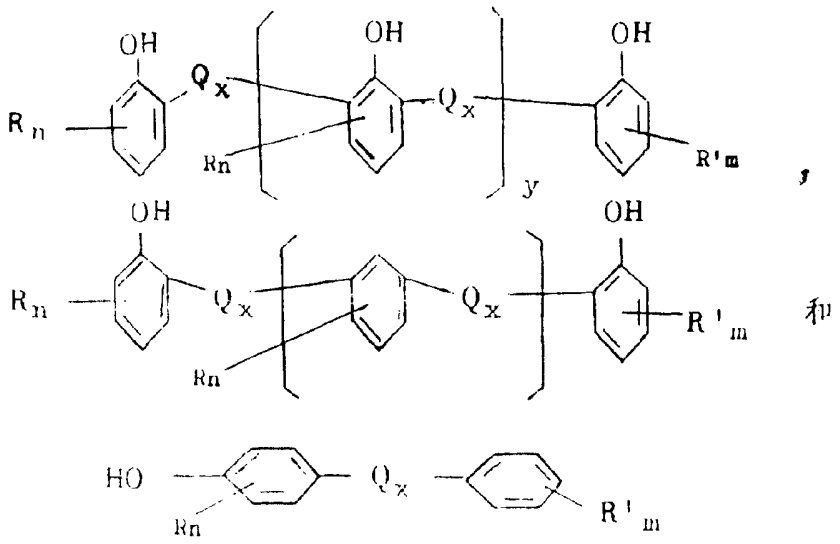
另外，因为馏分油质量降低，燃料在柴油机的燃料喷射器喷咀上形成沉淀物的可能性增加，这就导致燃料不充分燃烧，产生的能量减少，并且噪音和毒性等级增加，燃料消耗增加。在我们的欧洲专利公开说明书 0 1 1 3 5 8 2 中已提出，某些大环的多胺和多环多胺化合

物可以任意地同酚类一起用做润滑剂的分散剂。还提出这些分散剂本身可用在柴油或燃料油中。

现在，我们已找到一种特殊的添加剂组合物，当把它加到燃料油中时，能特别有效的减少贮存过程中沉淀物和胶质的形成，并且当燃料用作柴油时也减少燃料喷射器喷咀的结焦。

根据本发明，燃料油组合物包括燃料油和少量的下述混合物，该混合物由20～40%（重量）的多酚、硫化多酚或位阻酚（定义如下）和80～60%（重量）的由二羧酸或酐和聚亚烷基多胺得到的环酰胺组成，所说的二羧酸或酐带有含氢和碳的至少40个碳原子的取代基，所说的聚亚烷基多胺在末端的氨基之间带有至少2个最好至少3个氮原子和至少3个最好至少4个碳原子（在支链取代基上的碳原子除外）。

多酚或硫化多酚定义为含有至少 2个烷羟基芳基 通过由一个或多个硫原子或由一个亚烷基形成的桥连在一起的化合物或聚合物。它们由下面的结构式表示：



式中R和R'是烃基，Q是硫或亚烷基，最好是亚甲基，m和n是0，或倘若m和n都不是0则为整数1-4，y是0或整数，x是整数。

通常，这些烃基含有5～60个碳原子，虽然它们可以是链烯基、芳基、芳烷基或烷芳基，但它们最好是烷基，特别是含有8～20个碳原子的烷基，例如：壬基，癸基，十二烷基或十四烷基。可以用的非烷基取代基包括十二碳烯基、苯乙基和苄基。

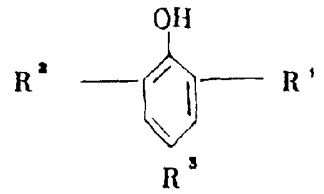
最好每一个苯环刚好被一个烃基取代，通常在对位取代，但如果需要的话，n和／或m可以是2或3，x和y最好是整数1～4。

当用硫化多酚时，最好硫化多酚含有2～14%（重量），最好4～12%（重量）的硫（以硫化酚的总重为基准）。

这样的硫化多酚的具体的例子是2，2'—二羟基—5，5'—二甲基二苯基硫、5，5'—二羟基—2，2'—二叔丁基二苯基二硫、4，4'—二羟基—3，3'—二叔丁基二苯基硫、2，2'—二羟基—5，5'—二壬基二苯基二硫、2，2'—二羟基—5，5'—二壬基二苯基硫、2，2'—二羟基—5，5'—二（十二烷基）二苯基硫、2，2'—二羟基—5，5'—二（十二烷基）二苯基二硫、2，2'—二羟基—5，5'—二（十二烷基）二苯基三硫和2，2'—二羟基—5，5'—二（十二烷基）二苯基四硫。多酚的例子是2，2'—二羟基—5，5'—二甲基二苯基甲烷、2，2'—二羟基—5，5'—二壬基二苯基甲烷和4，4'—二羟基—3，3'—二叔丁基二苯基甲烷。

除了多酚或硫化多酚之外，作为代用物，或如果需要的话，人们可以用位阻酚，位阻酚的意思是在一个或两个邻位上有一个庞大的取代基的酚，这个庞大的取代基最好是芳基、环烷基或仲烷基或叔烷基。

这些位阻酚可以有下面的结构式：

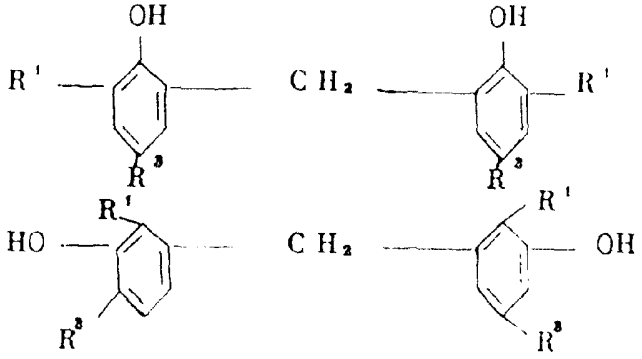


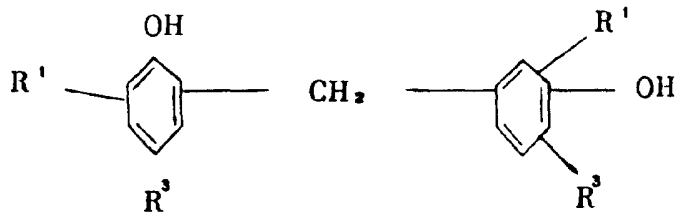
式中R'是芳基、环烷基或烷基，最好是仲烷基或叔烷基；R²和R³是氢或芳基环烷基或烷基，最好是仲烷基或叔烷基。因此，这种位阻酚可以有三个取代基。

最好有两个邻位取代基，即R²不是氢。虽然R'、R²和R³可以是芳基，例如苯基，但它们较好是环烷基、仲烷基或叔烷基，最好是叔烷基。仲烷基最少要有3个碳原子，最好有4～10个碳原子，仲丁基、仲戊基和仲辛基是最好的。叔烷基最少要有4个碳原子，最好有4～10个碳原子，叔丁基、叔己基、叔癸基是最合适的。

特别合适的位阻酚是2，4，6—三叔丁基酚、2，6—二仲丁基酚和2，6—二环戊基酚。不太适用的位阻酚包括2—甲基—6—叔丁基酚和2—甲基—6—叔辛基酚。

其他合适的位阻酚是包含亚烷基桥，例如亚甲基桥的化合物，包括如下的化合物：



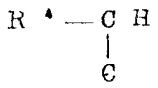
和 

式中R'和R³的定义与上述关于其他位阻酚的定义相同。这些可被认为是已公开的多酚的特例。

在欧洲专利申请书*8 3 3 0 7 8 7 1*中已公开了一些有用的环酰胺，它们可由二羧酸或酐得到，二羧酸或酐带有含氢和碳的至少*4 0*个碳原子的取代基。这通常可以表示如下：

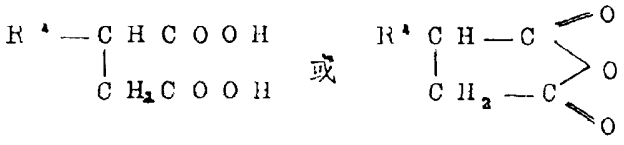


式中R⁴至少含*4 0*个碳原子。也可以衍生环酰胺的聚亚烷基多胺可以表示为$H_2N(alKNH)_n\ alKNH_2$，其中n是零或整数，alK代表亚烷基，只要末端氨基之间的氮原子加碳原子（在支链取代基上的碳原子除外）的总数至少是*3*，较好至少是5，更好至少是*7*。因此，环酰胺可以表示为：

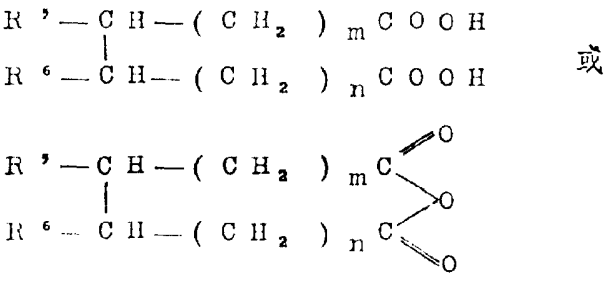


在含有亚烷基单元的环上，环碳原子和环氮原子的总数至少是6，较好至少是8，更好至少是10。 由其衍生环酰胺的酸或酐的取代基，虽然如果需要的话，它可以含有其他的原子，例如卤素原子或基团，但是最好只含氢和碳原子，即它是烃基。较好的烃基是脂族基，例如烷基或链烯基。特别好的是由单烯，例如像乙烯，丙烯或异丁烯这样的$C_2 \sim C_5$ 单烯的聚合作用得到的链烯基。这些聚合物通常将只有一个双键。

虽然其衍生环酰胺的最好的酸或酐是如下式的酸或酐：



特别是其中R'是聚链烯基例如聚异丁烯基并且有40～200个碳原子，例如50～100个碳原子，特别是有大约84个碳原子，但是应该了解，环酰胺可由例如下式的其他类型的二羧酸或酐得到：



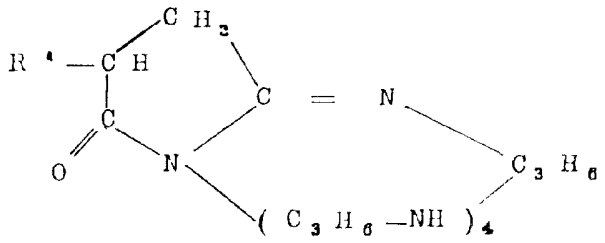
式中R'和R"是氢或含氢和碳的至少40个碳原子的基，但它们不都是氢，m和n是零或整数，特别是小的整数，例如1或2。

聚亚烷基多胺一般可以表示为：

$$HR^7N(alkNR^8)_n alkNHR^7$$

其中R^7和R^8都是烃基（例如烷基）或最好是氢，alk是亚烷基，n是零或整数，只要末端氨基之间的氮原子加碳原子（支链的取代基除外）的总数至少是3，较好至少是5，更好至少是7。当R^7和R^8都是烃基时，它们最好是烷基，并且最好含有1～10个碳原子，例如它们是甲基、乙基或丙基。由alk表示的亚烷基可以是亚甲基或聚亚甲基，例如亚乙基。整数n最好是2、3或4，在这样的情况下其意思是环酰胺在环上含有4、5或6个氮原子。

合适的聚亚烷基多胺的例子是三亚乙基四胺、四亚乙基五胺、五亚乙基六胺、三亚丙基四胺、四亚丙基五胺、四亚丁基五胺和八亚乙基五胺。最好的聚亚烷基 胺是五亚丙基六胺，最好的环酰胺是：



式中R"是分子量大约为1200的聚异丁烯。

这些大环衍生物通常是通过环化脱水反应制得的，例如加热到110℃—250℃，接着的酸或酐与多胺的反应，反应中酸或酐是在较低的温度例如20℃～100℃下慢慢地加到多胺中。

多酚、硫化多酚或位阻酚和环酰胺的混合物最好含有25～35%（重量），例如大约30%（重量）的多酚、硫化多酚或位阻酚和65～75%（重量），例如大约70%（重量）的环酰胺。

添加剂，即环酰胺和多酚、硫化多酚或位阻酚的混合物可以加到任何燃料油中，但是它在裂化瓦斯油，特别是在催化裂化重瓦斯油中对减少沉淀物的形成是特别有效的，裂化瓦斯油和催化裂化重瓦斯油中含有减粘瓦斯油组分。特别适用的燃料油是馏分燃料油，例如沸程为150℃～400℃的馏分燃料油，特别是有比较高的干点（FBP）（360℃以上）的馏分燃料油。用本发明的添加剂减少了胶质和沉淀物的常用的混合燃料油含有40～85%（重量）的轻馏分油、0～14%（重量）的重馏分油，0—15%（重量）的煤油和1—30%（重量）减粘瓦斯油，例如85%（重量）的轻馏分油和15%（重量）的减粘瓦斯油。

当本添加剂组合物加到柴油中时，我们发现它的存在明显地减少了发动机喷油器的结焦，保证了燃料流动，维持把燃料喷到燃烧室中，因此维持了能量输出，并且减少了噪音和毒性等级。另外，我们发现本添加剂的存在降低燃料消耗。

加入到燃料油中的本发明添加剂的量是少量的，较好在20%（重量）以下，例如在10%（重量）以下，最好0.00001～1%（重量），特别是0.00001～0.00002%（重量）。应该知道，这些比率是添加剂的实际用量，不是油浓缩物的总重，油浓缩物是贮存和处理添加剂的最好的方式。本添加剂也可以与其他类型的燃料添加剂，如低温流动改良剂、十六烷改进剂、抗氧化剂等一起加入。

本添加剂，即环酰胺和多酚、硫化多酚或位阻酚的混合物通常可

被溶于适当的溶剂中，形成溶剂中的添加剂为20～90%，例如30～80%（重量）的浓缩物。合适的溶剂包括煤油、芳香石脑油和矿物润滑油等。这些浓缩物也在发明的范围之内，并且也含有其他添加剂。

实施例1

把本发明的添加剂和进行对比的其他添加剂加入到下述组分组成的混合燃料中：

54%（重量） 轻馏分油（脱硫的）

20%（重量） 煤油

11%（重量） 重馏分油

15%（重量） 减粘瓦斯油

构成本发明的添加剂的一部分的环酰胺是聚异丁烯基琥珀酸酐（分子量1300）和五亚丙基六胺的大环衍生物（组分A），其分别与两种不同的位阻酚混合，一种（组分B）是4，4'亚甲基双（2，6—二叔丁基酚），另一种（组分C）是2，4，6—三叔丁基酚。在每一种情况下，有70%（重量）的A和30%（重量）的B或C。

添加剂D（现有技术）是一种协调金属铜杂质的金属减活化剂。

在每一种情况下，或者分别将添加剂A、B、C或D，或者将70／30的A与B、C或D的混合物，以100PPm的浓度加到混合燃料中。得到的结果列于下表：

沉淀物的重量（毫克／700毫升）

添加剂	老化前	老化后	颜色	
			前	后
没有	0.8	—	L 3.0	—
C		4.7		L 4.0
B		3.2		L 3.5
D		6.1		L 4.0
A／C 70／30		0.4		L 4.0
A／B 70／30		0.6		L 4.0
A／D 70／30		0.8		L 4.0

在这个和其他实施例中，这种沉淀物是由ASTM D 2274 试验方法测定的。在这个试验中，把标准的100立方厘米样品预先用空气饱和，并在规定的条件下人为地精心地进行氧化。冷却之后，过滤油并记录沉淀物的量。也把等量的标准样品过滤，记录沉淀物的量，计算由于氧化而产生的净沉淀物。另外，也把氧化的和未氧化的样品进行象变色这样的试验。由于氧化而生成的净沉淀物和在其他试验中的差别都是产品安定性的度量标准。

很明显，A与B或C的混合物对控制沉淀物是最有效的，并且很明显，在加速安定性试验过程中，它们实际上都减少了初期的沉淀物。虽然由于老化颜色仍降质，但是没有由于本发明的添加剂而变得更坏。

实施例 2

用同样的混合燃料，同样的组分A，同样的组分C和不同的位置

酚及某些硫化酚重复实施例1。位阻酚（组分E）是2，6—二叔丁基—二甲基氨基—对甲酚，硫化酚（组分F和G）是壬基酚硫化物。

把组分A分别与组分C、E、F和G，以70：30的重量比混合。但是，在所有的情况中，除最后一种情况外全都加100 PPm（每百万份中加的分数（重量））添加剂。加入的量或者以混合燃料的总数或者以减粘瓦斯油组分的重量为基准。最后一种情况是以减粘瓦斯油组分为基准，加50 PPm添加剂。得到的结果如下：

沉淀物的重量（毫克／700毫升）

添加剂	老化前	老化后	颜色 前	颜色 后
没有	1.6	3.5	L3.0	L4.5
A／C（100PPm 混合燃料）		1.1		L4.0
A／C(100PPm 减粘瓦斯油）		1.1		L4.0
F	"	1.7		L4.0
G	"	3.5		L4.0
A／F	"	0.8		L4.0
A／G	"	0.9		L4.0
A／E	"	1.0		L4.0
A／C（50PPm，以减粘瓦斯油为基准）		3.3		L4.0

很明显，除了最后的这一结果之外，A与C、E、F或G的混合物不仅很有效的预防沉淀物的生成，而且很有效的减少初期的沉淀物。很明显，由最后这一结果可以看出，当以减粘瓦斯油组分为基准，用50PPm硫化酚盐是不够的。

实施例3

用一种不同的燃料油，其是硫化催化裂化瓦斯油。向这种燃料油中加100PPm的70：30（重量）的组分A和组分F的混合物（见实施例1和2）。再一次证明不仅阻止了沉淀物形成，而且减少了初期的沉淀物。

沉淀物的重量（毫克／700毫升）

添加剂	老化前	老化后	颜色	
			前	后
没有	0.5	0.6	L1.5	L3.0
A／F 100 PPm		0.4		L2.0

实施例4

用有如下规格的菲亚特利特莫（Fiat Ritmo）发动机测定本发明的添加剂对柴油机的喷油器喷嘴结焦的效果。

汽缸数	4个（轴向）
转速	4500转／分
最大功率	42.66瓦
内径	83毫米
冲程	79.2毫米
排气量	1.714升

压缩比	20．5：1
油体积	5．0升

在这些试验中，发动机运转60个20分钟，20分钟一个周期，以模拟城市居民驾驶的摩托车。每一个周期由如下的4个5分钟的周期组成：

(a)1000转／分	空　转	0制动马力	0负荷	
(b)3000转／分	65%可能的速度	27马力	40—45%	最大负荷
(c)1600转／分	35%可能的速度	7．2 〃	30—40%	〃
(d)4200转／分	90%可能的速度	42 〃	70—80%	〃

发动机试验前和后，按照“里卡多（Ricardo）空气流动试验方法”评价喷油器。这一试验在真空情况下进行，真空是由横过喷油器的不同的针阀行程来维持的。为了维持这一真空在所要求的水平，进到喷油器的空气流可以变化。记录进入喷油器的空气流，由于喷油器的结焦空气流变小。记录干燥和污秽的即空气流试验前后的不同的结果。所用的计算公式如下：

$$\text{空气流损失\%} = \frac{\text{试验前} - \text{试验后}}{\text{试验前}} \times 100$$

在这些试验中所用的添加剂是：

添加剂G

32%添加剂H

11%添加剂I

57%添加剂E

添加剂H　PIBSA 112中间产物和多胺以2.8：1的摩尔比的缩合物的50%（重量）油溶液；

添加剂I　对壬基酚三氧代乙醇或异辛基苯氧基四乙氧基乙醇；

添加剂J　43%（重量）在Stanco 150中性油中的氨基壬基酚甲醛树脂；

并把这些添加剂混合到下述的柴油中：

密度150	0.8504
运动粘度20℃	6.52
运动粘度100℃自动	1.475
RBTM残炭	0.04
康氏残碳	无
溴　价	2.89
荧火指示剂吸附法芳烃	30.0
烯　烃	4.5
饱和物	65.5
十六烷值	49.0
硫%（重量）	0.5

这些试验结果列于附表1　　其结果表明，当用本发明的添加剂时空气的损失明显地减少。

表 I

针阀行程	无添加剂	燃料+140 ppm 添加剂A	燃料+45 ppm 添加剂B	燃料+140 ppm 添加剂B及80 ppm 添加剂A和F的混合物
0.01	45.47	43.67	38.85	56.27
0.02	67.82	58.65	50.46	26.54
0.05	79.41	68.82	58.80	49.89
0.10	80.65	67.61	59.42	47.25
0.15	78.02	65.42	58.28	43.51
0.20	75.22	61.38	55.57	42.23
0.25	71.57	54.29	52.78	38.61
0.30	65.11	44.33	45.63	36.59
0.35	55.36	37.52	37.73	32.68
0.40	42.46	28.69	25.87	28.97
0.45	33.06	20.01	20.84	24.61
0.50	21.14	15.64	15.09	18.63
0.55	16.97	18.93	13.48	23.59
0.60	16.65	13.75	9.75	24.10
0.65	8.39	11.32	5.84	13.93
0.70	8.02	9.65	3.86	
0.75	5.22	7.14	3.38	10.73
0.80	2.54	4.85	2.29	1.18

也可以用拆卸发动机和压射喷咀的方法测定喷油器喷咀结污的程度，其结果也说明使用本发明的添加剂有明显的改进。用本发明的燃料通过一个运转周期的试验，也观察到更完善的组合物的情况。