

[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 200710140213.4

[51] Int. Cl.

C10L 1/226 (2006.01)

C10L 1/236 (2006.01)

C10L 10/18 (2006.01)

[43] 公开日 2008 年 2 月 6 日

[11] 公开号 CN 101117600A

[22] 申请日 2007.8.3

[21] 申请号 200710140213.4

[30] 优先权

[32] 2006.8.4 [33] EP [31] 06118488.3

[71] 申请人 英菲诺姆国际有限公司

地址 英国牛津郡

[72] 发明人 A·P·布雷克斯皮尔

R·卡普罗蒂 R·M·汤普森

[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 16 页

[54] 发明名称

用于防止喷油器沉积物的方法和用途

[57] 摘要

实质上消除或减少在使用包含较少量含金属物质的柴油进行操作的柴油机中出现喷油器沉积物的方法，所述方法包括向所述柴油中加入烃基-取代琥珀酸或酸酐与肼的反应产物，其中所述柴油机装配具有多个喷孔的喷油器，每个喷孔具有进口和出口，和其中所述喷油器具有一个或多个以下特征：(i) 渐变而使得所述喷孔的进口直径大于出口直径的喷孔；(ii) 具有 0.10mm 或更小的出口直径的喷孔；(iii) 所述进口的内缘是倒圆的喷孔；(iv) 6 个或更多个喷孔；(v) 超过 250℃ 的操作尖端温度。另外描述了所述反应产物用于实质上消除或减少出现喷油器沉积物的用途和制备柴油清洁剂的方法。

1. 实质上消除或减少在使用包含较少量含金属物质的柴油进行操作的柴油机中出现喷油器沉积物的方法, 所述方法包括向所述柴油中加入烷基-取代琥珀酸或酸酐与胥的反应产物, 其中所述柴油机装配具有多个喷孔的喷油器, 每个喷孔具有进口和出口, 和其中所述喷油器具有一个或多个以下特征:

- (i) 渐变而使得所述喷孔的进口直径大于出口直径的喷孔;
- (ii) 具有 0.10 mm 或更小的出口直径的喷孔;
- (iii) 所述进口的内缘是倒圆的喷孔;
- (iv) 6 个或更多个喷孔;
- (v) 超过 250℃ 的操作尖端温度。

2. 根据权利要求 1 的方法, 其中所述喷油器具有(i)-(v)特征中的两个、优选 3 个、更优选 4 个、最优选所有 5 个。

3. 根据权利要求 1 或权利要求 2 的方法, 其中所述喷油器具有至少特征(i)和(ii)、优选具有至少特征(i)、(ii)和(iii)、更优选具有至少特征(i)、(ii)、(iii)和(iv)。

4. 根据任一项在前权利要求的方法, 其中至少 25 重量%、优选至少 50 重量%、更优选至少 80 重量%的所述烷基-取代琥珀酸或酸酐与胥的反应产物具有大于 2 倍、优选大于 2.5 倍所述烷基-取代琥珀酸或酸酐的烷基的平均分子量的分子量。

5. 根据任一项在前权利要求的方法, 其中所述烷基-取代琥珀酸或酸酐的烷基包含 C₈-C₃₆ 基团、优选 C₈-C₁₆ 基团; 或者数均分子量为 400-2500、优选 800-1200 的聚异丁烯基团。

6. 根据任一项在前权利要求的方法, 其中所述烷基-取代琥珀酸或酸酐与胥以 2:1-1:4、优选 1:1-1:3 的摩尔比进行反应。

7. 根据任一项在前权利要求的方法, 其中基于所述燃油的重量, 将所述烷基-取代琥珀酸或酸酐与胥的反应产物以 10-500 重量 ppm、优选 20-100

重量 ppm 的量加入到所述柴油中。

8. 根据任一项在前权利要求的方法, 其中所述含金属物质包含锌、铜、铁、铅、铈、族 I 或族 II 金属、铂或锰。

9. 根据权利要求 8 的方法, 其中所述含金属物质包含锌。

10. 根据任一项在前权利要求的方法, 其中所述含金属物质包含燃油添加型催化剂。

11. 根据任一项在前权利要求的方法, 其中基于所述柴油的重量, 所述柴油中的含金属物质的量以该物质中金属的总重量表示为 0.1-50 重量 ppm、优选 1-50 重量 ppm。

12. 烷基-取代琥珀酸或酸酐与肼的反应产物用于实质上消除或减少柴油机中出现喷油器沉积物的用途, 所述柴油机装配具有权利要求 1 定义的特征(i)-(v)中的一个或多个特征的喷油器, 和使用包含较少量含金属物质的柴油进行操作。

13. 制备能够有效地实质上消除或减少柴油机中出现喷油器沉积的柴油清洁剂的方法, 所述柴油机装配具有权利要求 1 定义的特征(i)-(v)中的一个或多个特征的喷油器, 和使用包含较少量含金属物质的柴油进行操作, 所述方法包括在溶剂中将至少一种烷基-取代琥珀酸或酸酐与肼进行反应; 回流所得反应混合物以完成所述反应; 和在降低的压力下升高所述反应混合物的温度到至少 120℃, 优选至少 180℃, 达至少 30 分钟, 优选至少 1 小时。

用于防止喷油器沉积物的方法和用途

本发明涉及用于去除或防止柴油发动机中的喷油器沉积物（fuel injector deposit）的方法，特别地涉及去除或防止现代柴油发动机中的喷油器沉积物的方法。描述了反应产物用于去除或防止喷油器沉积物的用途和用于制备柴油清洁剂的方法。

存在着对减少来自柴油发动机的排放的持续立法压力。在欧洲到 2008 为止，所有新型柴油发动机必须符合 Euro V 标准。这导致了改进燃油喷射装置的开发，其特征在于具有复合喷孔几何结构、多重窄喷孔和在喷油器尖端处以高温和高压操作的喷油器。由于操作条件的这种逐步提高严格性，现代共轨柴油发动机的所述喷油器易于形成沉积物。这些在所述喷油器的喷孔的内部和外部均可发现的沉积物会直接导致发动机功率的损失和烟雾产生的增加。

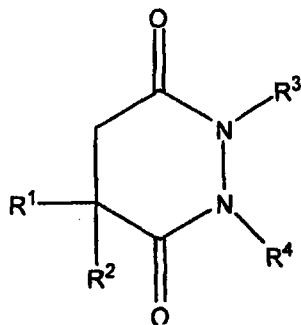
在柴油喷油器上形成沉积物不是新现象，并且历史上已经通过使用常规柴油机清洁添加剂充分解决了任何问题。然而，已发现使用常规柴油机清洁添加剂不能充分去除或防止在为适应 Euro V 而开发的发动机的更严格操作条件下形成的沉积物类型。尽管不希望受到任何理论限制，但是目前认为由于燃油中存在少量含金属物质而使得现代发动机中喷油器沉积物的形成加剧。事实上，申请人的研究已表明使用具有可忽略量的含金属污物的燃油不会导致与沉积物有关的任何重要问题。然而，普通柴油经常包含低水平但是可测量量的含金属污物，如锌、铜、铁和铅，以及可能另外特意添加含金属物质以实现其他功能。对现代柴油发动机中形成的沉积物的分析显示，除了所预料的含碳物质外，还可检测到金属如锌和铜。本发明特别地解决了这些新型喷油器沉积物的去除和防止问题。

US 3,375,092 公开了烷基具有 8-24 个碳原子的烷基琥珀酸或酸酐与胍反应的产物。据说该产物可用作用于汽油的防冻剂。

US 2,640,005 公开了例如通过胍或水合胍与取代琥珀酸的酸酐进行反应而形成的琥珀酰胍。这些物质被教导可用作杀真菌剂。

US 3,723,460 公开了将通过例如聚异丁烯-取代琥珀酸或酸酐与胍反应而得到的物质可用作燃油和机油添加剂。所述中间反应产物优选与其他化合物如具有可替代卤素的那些、烯化氧等进行后反应，但也可单独使用。讨论了所述物质具有足够的清洁功效以清洁汽油发动机进气系统和保持其清洁，但不具有足够的清洁功效以促进水包汽油乳液的形成。它们也可用作化油器清洁剂。该文献没有公开在柴油机系统中的用途。

WO 2004/029183 公开了用于润滑油的无灰的抗磨损添加剂、抗疲劳添加剂和极压添加剂。其具有下式：



其中基团 R¹ 可为例如烷基和 R²-⁴ 可为氢或与 R¹ 类似。所述添加剂通过将例如烷基琥珀酸酐与水合胍反应而制得。

EP 0632123 A1 涉及包含含氮分散剂的柴油组合物。所述分散剂可选自非常宽范围的可能物质，包括衍生自胍类的那些。所述分散剂的特征在于通过所述分散剂中氮的百分比乘以所述分散剂的重均分子量重量得到的数值在 45,000-100,000 之间。

根据第一方面，本发明提供了实质上消除或减少在使用包含较少量含金属物质的柴油进行操作的柴油机中出现喷油器沉积物的方法，所述方法包括向所述柴油中加入烃基-取代琥珀酸或酸酐与胍的反应产物，其中所述柴油机装配具有多个喷孔的喷油器，每个喷孔具有进口和出口，和其中所述喷油器具有一个或多个以下特征：

- (i) 渐变而使得所述喷孔的进口直径大于出口直径的喷孔；
- (ii) 具有 0.10 mm 或更小的出口直径的喷孔；

(iii) 所述进口的内缘是倒圆的喷孔;

(iv) 6 个或更多个喷孔;

(v) 超过 250℃ 的操作尖端温度。

根据第二方面, 本发明提供了烃基-取代琥珀酸或酸酐与胍的反应产物用于实质上消除或减少在柴油机中出现喷油器沉积物的用途, 所述柴油机装配具有如第一方面定义的(i)-(v)中的一个或多个特征的喷油器, 和使用包含较少量含金属物质的柴油进行操作。

根据第三方面, 本发明提供了制备能够有效地实质上消除或减少在柴油机中出现喷油器沉积的柴油清洁剂的方法, 所述柴油机装配具有如第一方面定义的(i)-(v)中的一个或多个特征的喷油器, 和使用包含较少量含金属物质的柴油进行操作, 所述方法包括在溶剂中将至少一种烃基-取代琥珀酸或酸酐与胍进行反应; 回流所得反应混合物以完成所述反应; 和在降低的压力下升高所述反应混合物的温度到至少 120℃, 优选至少 180℃, 达至少 30 分钟, 优选至少 1 小时。

已经发现用于所述第一和第二方面中的反应产物、和通过第三方面的方法制备的反应产物在降低现代柴油机喷油器中产生沉积物的方面特别有效, 和在类似条件下比广泛使用的 PIBSA-PAM 清洁剂更有效。然而, 令人惊奇地发现在更老式柴油机、例如用于工业标准 XUD-9 清洁试验的那些中, 本发明的所述反应产物优于常规 PIBSA-PAM 清洁剂。

如上所述, 所述喷油器沉积物的出现看来可能与燃油中含金属物质的存在有关。一些柴油将不包含可测量的金属含量, 在这种情况下, 喷油器沉积物的出现将减少。然而, 柴油中含金属物质的存在或不存在对用户来说通常不是明显的, 并且会随着燃油生产而改变, 即使对于来自同一供应商的燃油也是如此。因此本发明可用于其中存在含金属物质的那些情况, 和另外作为当以未知金属含量的燃油补给时减轻喷油器沉积物的影响的预防措施。

在本发明所有方面的范围中, 实质上去除喷油器沉积物应被理解为将可能在喷油嘴的喷孔的内部或外部存在的沉积物去除到不显著损害所述喷

油器的正确运行的程度。这可通过例如测量排气烟度的增加或发动机扭矩的损失来确定。不要求去除所有痕量的油器沉积物。同样地,减少油器沉积物的出现不要求不形成任何沉积物,而是只要可能形成的任何沉积物的量不足以显著损害所述喷油器的正确运行。

目前认为所述喷油器的特征(i)-(v)均有助于喷油器沉积物的形成。已经注意到使用具有多个这些特征的喷油器的柴油更倾向于形成沉积物。因此,在本发明的实施方式中,所述喷油器具有(i)-(v)特征中的两个、优选三个、更优选四个、最优选所有5个。

在一个优选实施方式中,所述喷油器具有至少特征(i)和(ii)。在一个更优选实施方式中,所述喷油器具有至少特征(i)、(ii)和(iii)。在一个进一步更优选的实施方式中,所述喷油器具有至少特征(i)、(ii)、(iii)和(iv)。

所述烷基取代琥珀酸或酸酐与胍之间的反应产生反应产物的混合物(如下文中所论述的)。该混合物由具有一定分子量范围的物质形成。这些范围从由烷基-取代琥珀酸或酸酐的一个结构部分和胍的一个或两个结构部分组成的低分子量物质到由烷基-取代琥珀酸或酸酐的多于一个结构部分和胍的一个或多个结构部分组成的物质。后面这些物质比前者具有相对较高的分子量。已经注意到最有效的清洁效果是通过使用包含显著比例的较高分子量物质的反应产物而得到的。因此,有利的是至少25重量%、优选至少50重量%、最优选至少80重量%的所述烷基-取代琥珀酸或酸酐与胍的反应产物具有大于2倍、优选大于2.5倍所述烷基-取代琥珀酸或酸酐的烷基的平均分子量的分子量。

根据上述 EP 0632123 A1 表达的,优选本发明的所述反应产物使得通过所述产物中氮的百分比乘以产物的重均分子量重量(weight average molecular weight)得到的数值超过105,000、更优选超过110,000,例如在110,000-250,000之间。

现在将详细描述适用于所有方面的本发明的不同特征。

(a) 反应产物

这包括烷基-取代琥珀酸或酸酐与胍的反应的产物。

(i) 烃基-取代琥珀酸或酸酐

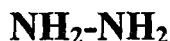
如本说明书使用的,术语“烃基(hydrocarbonyl)”是指具有直接连接至该分子的其余部分的碳原子和具有碳氢化合物(hydrocarbon)特征或主要为碳氢化合物所有的特征的基团。它们可以为饱和或不饱和的、线型或支化的。优选地,所述烃基为碳氢化合物基团(hydrocarbon group)。这些基团可包含非烃取代基,条件是它们的存在不会改变所述基团的主要为碳氢化合物所有的特征。其实例包括酮、卤素、硝基、氰基、烷氧基和酰基。所述基团可以另外或作为选择地在否则由碳原子组成的链上包含除碳以外的原子。合适的杂原子包括例如氮、硫和氧。有利地,所述烃基是烷基。

优选地,所述烃基-取代琥珀酸或酸酐的烃基包括 C_8 - C_{36} 基团,优选 C_8 - C_{18} 基团。非限定性实例包括十二烷基、十六烷基和十八烷基。作为选择,所述烃基可以为数均分子量在 200-2500、优选 800-1200 之间的聚异丁烯基团。具有不同长度烃基的物质的混合物也是合适的,例如 C_{16} - C_{18} 基团的混合物。

使用现有技术中已知的方法将所述烃基连接到琥珀酸或酸酐结构部分上。附加地,或作为选择,可市售得到合适的烃基-取代琥珀酸或酸酐,例如十二烷基琥珀酸酐(DDSA)、十六烷基琥珀酸酐(HDSA)、十八烷基琥珀酸酐(ODSA)和聚异丁基琥珀酸酐(PIBSA)。

(ii) 胍

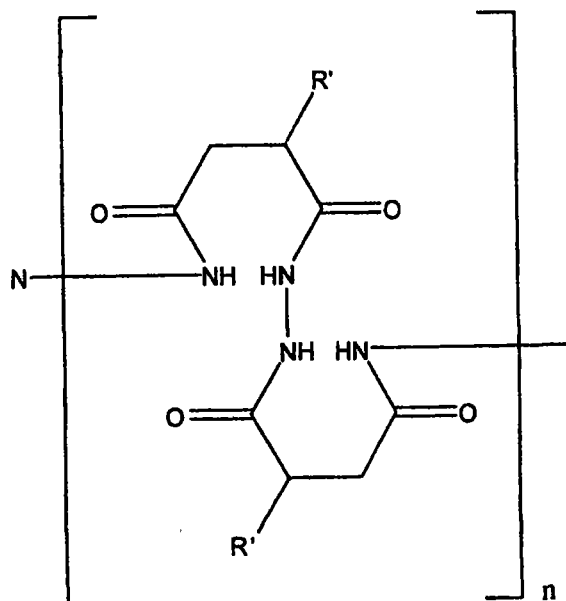
胍具有下式:



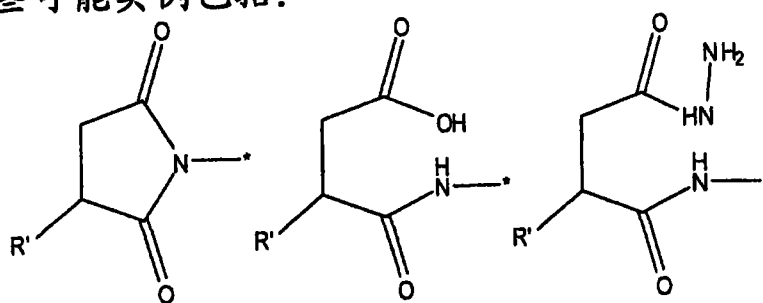
胍可以为水合的或非水合的。一水合胍是优选的。

(iii) (i)和(ii)的反应

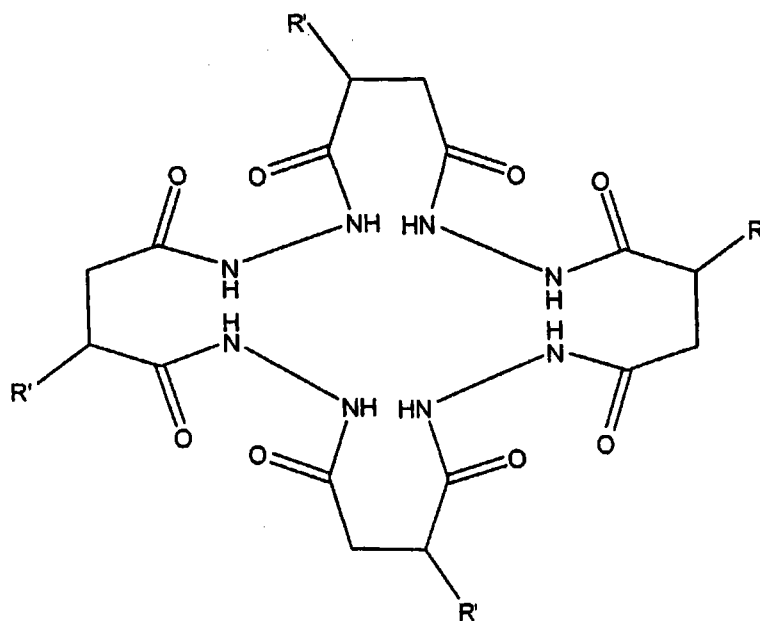
所述烃基-取代琥珀酸或酸酐与胍的反应产生多种产物。如上所述,对优良清洁效果来说优选所述反应产物包含显著比例的具有相对较高分子量的物质。然而尚未完全阐明该反应中产生的所述物质的准确特性,目前认为所述反应的主要高分子量产物是主要具有以下结构的低聚物质:



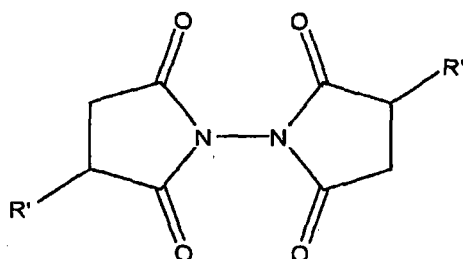
其中 n 是整数且大于 1, 优选在 2-10 之间, 更优选在 2-7 之间, 例如为 3、4 或 5。所述低聚物的每个末端可被多种基团中的一个或多个封端。这些端基的一些可能实例包括:



作为选择, 所述低聚物可形成无端基的环:



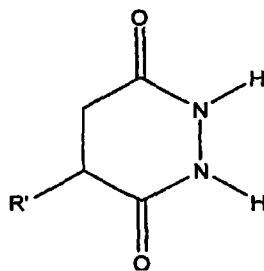
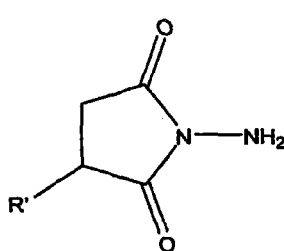
另外认为存在如下结构的物质:



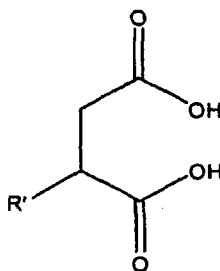
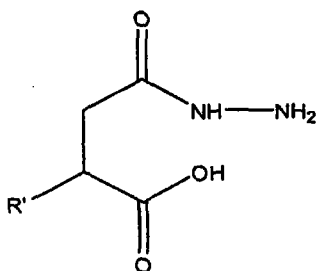
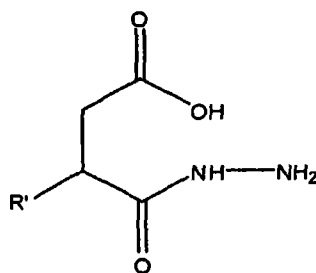
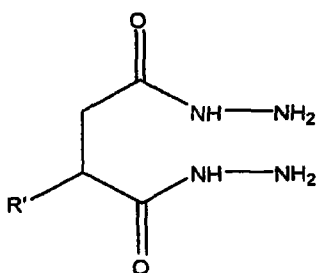
其中 R' 代表所述烃基取代基。应注意到使用多于一种的烃基-取代琥珀酸或酸酐也处于本发明的范围内,在该情况下上述结构中的基团 R' 可以彼此不同。

上述这两种结构包含源自所述烃基-取代琥珀酸或酸酐的至少两个结构部分。因此这些物质的分子量大于两倍所述烃基取代基 R' 的平均分子量。在本发明的范围中,所述物质因此具有相对较高的分子量。

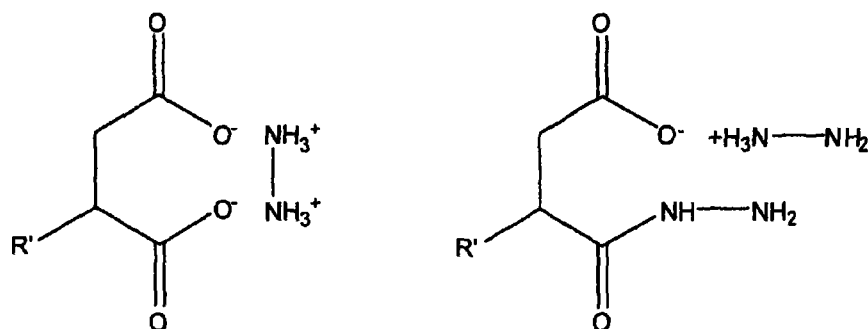
作为较低分子量的反应产物,还认为存在下面结构的物质:



其他可能的次要产物包括:



也可能存在一些盐形成作用而产生下面结构的物质:



用于本发明的所述反应产物的一般合成已在现有技术中有述, 例如上文引用的 US 3,375,092、US 2,640,005 和 US 3,723,460 中。Feuer 等人在 *Jn. Amer. Soc.*, 73 (1951), pp.4716-4719 中也给出了一些可能的反应方案和产物。作为示范, 一个可能的制备路线如下。

在氮气下将与等重量的溶剂如甲苯一起的烷基-取代琥珀酸酐的进料加热到约 50°C 。滴加所需量的水合肼, 引起放热。一旦添加完成, 将所述反应混合物加热至回流数小时。然后在降低的压力下除去所述混合物中的水/溶剂并将温度升高到 180°C 。

优选地, 所述烷基-取代琥珀酸或酸酐与肼以 2:1-1:4、更优选 1:1-1:3 的摩尔比例进行反应。

优选地, 基于燃油的重量, 将所述烷基-取代琥珀酸或酸酐与肼的反应产物以 10-500 重量 ppm、更优选 20-100 重量 ppm 的量加入到柴油中。

(b) 柴油

优选地, 所述柴油是石油基燃油, 特别是中间馏分燃油。该馏分燃油通常在 $110-500^\circ\text{C}$ 、如 $150-400^\circ\text{C}$ 的范围内沸腾。所述燃油可以包含常压馏分或减压馏分、裂化瓦斯油、或者直馏馏分与热和/或精炼料流如催化裂化和加氢裂化馏分以任何比例的混合物。

柴油的其他实例包括费托油。费托油 (Fischer-Tropsch 油, 也称为 FT 油) 包括描述为天然气基合成油 (GTL 油)、生物质基合成油 (BTL 油) 和煤转化油 (coal conversion fuel) 的那些。为了制备这些燃油, 首先产生合成气 ($\text{CO}+\text{H}_2$) 和然后通过费-托法将其转化为正链烷烃。所述正链烷烃可

以然后通过例如催化裂化/重整或异构化、加氢裂化和加氢异构化的工艺进行改性以产生多种烃类如异链烷烃、环烷烃和芳族化合物。所得 FT 油可以原样使用或者与其他燃油组分和燃油类型组合。源自植物或动物来源的柴油如 FAME 也是合适的。这些燃油可以单独使用或与其他类型燃油组合使用。

优选地，所述柴油具有最多 0.05 重量%、更优选最多 0.035 重量%、特别地最多 0.015 重量%的硫含量。具有更低水平硫的燃油也是合适的，如具有小于 50 重量 ppm、优选小于 20 重量 ppm、例如 10 重量 ppm 或更少硫的燃油。

如这里所述，申请人已注意到与在为适应 Euro V 而开发的发动机中喷油器沉积物的形成有关的问题与柴油中存在含金属物质有关。通常地当存在时，含金属物质将以杂质存在，例如通过存在于所述燃油中的酸性物质对金属和金属氧化物表面腐蚀。使用中，燃油如柴油通常与例如在车用燃油系统、燃油储罐、燃油运输工具等中的金属表面接触。一般地，含金属污物可包含金属如锌、铁、铜和铅。

除了可能存在于柴油中的含金属污物外，还存在其中可能特意将含金属物质加入到所述燃油中的情况。例如，如现有技术已知的，可加入含金属的燃油添加型催化剂（FBC，fuel-borne catalyst）物质以帮助微粒捕集器再生。所述催化剂常常基于金属如铁、铈、族 I 和族 II 金属如钙和锶，作为混合物或单独使用。也可使用铂和锰。当将所述燃油用于为适应 Euro V 而开发的发动机中时，所述催化剂的存在也可能引起喷油器沉积物。

取决于其来源，含金属污物可以呈不溶性微粒或可溶性化合物或复合物的形式。含金属燃油添加型催化剂常常为可溶性化合物或复合物或胶体物质。可以理解本发明内容中的含金属物质既包括金属物质又包括其中所述金属成分为化合形式的物质。

在一个实施方式中，所述含金属物质包含燃油添加型催化剂。

在一个优选实施方式中，所述含金属物质包含锌。

典型地，基于所述柴油的重量，以所述物质中的金属总重量表示，所

述柴油中的含金属物质的量在 0.1-50 重量 ppm、例如 0.1-10 重量 ppm 之间。

(c) 喷油器特征

历史上, 柴油机喷油器的设计简单。近年来, 对喷油器设计和发动机性能之间的关系已有了更好的理解。例如, 燃油液滴的精细分配可促进排放物降低的认识已导致喷油器喷孔的逐渐变窄和提高的喷油器压力。如上文所述, 用于满足即将实施的 Euro V 排放标准的动力已促使喷油器设计进一步发展。

(i) 渐变喷孔

大多数喷油器具有横截面均匀的喷孔。在本发明中, 优选所述喷孔是渐变的以使得燃油进入所述喷孔处(进口)的直径大于燃油排出所述喷孔处(出口)的直径。最典型地, 所述喷孔在形状上是圆锥形或截头圆锥形。

(ii) 喷孔直径

所述喷孔优选具有 0.10mm 或更小、更优选 0.08 mm 或更小的出口直径。这可与 10-15 年前具有通常为 0.25 mm 的喷孔的喷油器相比较。

(iii) 倒圆喷孔

在本发明的内容中, 倒圆喷孔是其中所述孔的进口的内缘已经形成、平滑或冲蚀(erode)以具有弯曲轮廓或辐射状轮廓而不是有角轮廓的那些。

(iv) 多个喷孔

历史上, 喷油器具有至多 4 个喷孔。本发明涉及优选具有 6 个或更多喷孔的喷油器, 例如 6、7、8、9、10 个或更多喷孔。预计喷油器的未来设计将具有更多的喷孔。

(v) 操作尖端温度

由于大量喷孔导致的较低燃油流量、较高燃油压力和复杂喷孔几何结构的组合导致了提高的喷油器尖端温度。典型地, 所述喷油器可具有超过 250℃、优选超过 300℃的操作尖端温度。可以理解所述喷油器的操作尖端温度是指柴油机正常运行期间的喷油器顶端的温度。本领域熟练技术人员可知道测量喷油器尖端温度的方法, 例如通过使用合适放置的热电偶。

特征(i)-(iv)可导致通过所述喷油器的较少湍流燃油流动。同时这通常是有利的,其减少了所述燃油物理冲蚀可能存在的任何沉积物的可能性。另外认为操作尖端温度的增大也有助于沉积物的形成。

也已观察到作为本发明主题的所述反应产物能有效改善低硫含量柴油的润滑性。发现十二烷基-取代琥珀酸酐与胍的反应产物在这方面上是特别有效的。

现在仅仅通过实施例来描述本发明。

制备路线

实施例 1

在 1 l、三口圆底烧瓶中将十二烷基琥珀酸酐(200 g, 0.75 mol)和甲苯(200 g)一起称量加入。在氮气与搅拌下,将温度升高到约 50℃并滴加入一水合胍(37.59 g, 0.75 mol)。一旦添加完成,将所述混合物加热至回流 5 小时。在 40℃除去甲苯直至看不到气泡冒出,和然后在 0 mbar 与 40℃下保持产物 1 小时。

在所述反应中得到的产物包含约 10 重量%的分子量大于两倍所述十二烷基琥珀酸酐反应物的烃基的分子量的物质。

实施例 2

在 1 l、三口圆底烧瓶中将十二烷基琥珀酸酐(200 g, 0.75 mol)和甲苯(200 g)一起称量加入。在氮气与搅拌下,将温度升高到约 50℃并滴加入一水合胍(112.76 g, 2.25 mol)。一旦添加完成,将所述混合物加热至回流 5 小时。在 40℃除去甲苯直至看不到气泡冒出,和然后在 0 mbar 与 180℃下保持产物 4 小时。

在所述反应中得到的产物包含约 70 重量%的分子量大于两倍所述十二烷基琥珀酸酐反应物的烃基的分子量的物质。

实施例 3

在类似于实施例 2 的合成中使用十二烷基琥珀酸酐的另一个实施例制得包含约 84 重量%的分子量大于两倍所述十二烷基琥珀酸酐反应物的烃

基的分子量的物质的产物。

工艺变量的影响

改变在除去甲苯之后的最后阶段的温度和压力来重复实施例 2。下表 1 显示这些变量对所得产物的分子量分布的影响。在所述表中，高 MW 物质是分子量大于两倍所述十二烷基琥珀酸酐反应物的烃基的分子量的那些。

表 1

温度/°C	压力/mbar	高 MW 物质的%
40	35	20
60	35	15
80	35	17
100	35	18
120	35	25
140	35	33
160	35	46
180	35	62
180	0	76

根据实施例 1 和 2 的路线，通过将一水合肼与 C₂₄ 烷基琥珀酸酐和聚异丁烯-取代琥珀酸酐(PIB 的分子量约 1000)进行反应制得另外的物质。

测试规程

使用的所述规程在 Graupner 等人的“*Injector deposit test for modern diesel engines*”，*Technische Akademie Esslingen*，*5th International Colloquium*，12-13，2005 年 1 月，3.10，p157，Wilfried J Bartz 编辑中有述。简要地，所述规程旨在再现现代柴油机中的操作条件并以喷油器尖端为重点。该测试分成五个阶段：

- a) 发动机功率输出的 iso-speed 测量
- b) 8 小时持久试验
- c) 其间发动机停止并冷却的延长均热期 (soaking period) (3-8 小时)
- d) 第二个 8 小时持久运行

e) 发动机功率输出的 iso-speed 测量

对于这里提供的数据, 使用了上面所述五个阶段, 然而, 阶段 b)、c) 和 d) 可重复任何次数以适合所采用的测试程序。另外, 阶段 a) 和 e) 可省略, 但对提高理解所述结果是有用的。结果记录为在阶段 a) 期间测试开始时的平均扭矩与阶段 e) 期间测试结束时的平均扭矩之间的差值。作为选择, 如果未运行所述 isospeed 程序, 可使用全负荷/全速时的起动扭矩和最终负荷/速度的起动扭矩之间的测量差值。另外注意到了烟雾产生的差值。喷油器沉积物的形成对最终功率输出具有负面影响, 并将增加所观测到的烟雾量。所使用的喷油器具有上述的物理特征(i)-(v)。

为了再现在现代柴油机中预计的条件, 将为新癸酸锌形式的少量金属污物加入到用于运行发动机的燃油中。

所用燃油是具有示于下表 2 中特征的低硫含量柴油。

表 2

测试说明	数值	单位
硫含量	0.0005	质量%
十六烷值	55.4	-
15℃的密度	844.9	kgm ⁻³
蒸馏特性		
D5%	204.8	℃
D10%	211.6	℃
D20%	222.2	℃
D30%	232.2	℃
D40%	242.1	℃
D50%	252.3	℃
D60%	262.8	℃
D70%	275.1	℃
D80%	290.5	℃
D90%	315.1	℃

D95%	337.1	℃
FBP	253.6	℃
IBP	179.7	℃
20℃的运动粘度	3.935	cSt
40℃的运动粘度-D445		
浊点	-14.0	℃
CFPP	-33.0	℃

出于比较目的,在工业标准 XUD9 清洁效果测试中测试本发明的物质。另外测试了商业 PIBSA-PAM 清洁剂。结果示于下表 3 中。

表 3

物质	处理率 wppm (活性成分)	XUD9 中的针阀升程
未处理燃油	-	92
PIBSA-PAMA	30	57
PIBSA-PAMA	60	53
PIBSA-PAMA	100	8
PIBSA-PAMA	279	14
实施例 1	60	83
实施例 2	60	83
实施例 3	60	93
PIB1000 酰肼	60	77
C ₂₄ -SA 酰肼	60	78
实施例 2	300	83
PIB1000 酰肼	300	76

这些结果显示在 XUD-9 测试中商业 PIBSA-PAM 清洁剂给出了所预计

的优良性能。与此对照，所述胂物质表现不好，即使在高处理率下也是如此。

然后使用上述的测试规程测试所述物质。结果给示于下表 4 中。对于所有测试，向燃油（仅仅除了未处理的燃油）中加入 3 ppm 作为新癸酸锌形式的锌。

表 4

物质	处理率 wppm (活性组分)	扭矩损失
未处理燃油	-	4.3%
未处理燃油+3 ppm Zn	-	17.2%
PIBSA-PAM	60	13.7%
PIB1000 酰胂	60	9.7%
C ₂₄ -SA 酰胂	60	7.1%
实施例 1	60	12.0%
实施例 2	60	5.2%

下表 5 显示实施例 3 的产物的其它结果

表 5

物质	处理率 wppm (活性成分)	扭矩损失
未处理燃油	-	1.3%
未处理燃油+3 ppm Zn	-	10.0%
PIBSA-PAM	60	9.2%
实施例 3	60	0.9%

所述结果显示向未处理燃油中加入锌导致扭矩损失大幅增加。所述商业 PIBSA-PAM 清洁剂仅提供微小改善。所有胂物质提供了比商业清洁剂更大的改善。均包含高比例更高分子量物质的实施例 2 和实施例 3 的物质得到了特别好的性能。

下表 6 中的结果也说明了物质的分子量分布对扭矩损失上的影响。再

次，所有测试包含 3 ppm 作为新癸酸锌形式的锌。所用物质是按照上面实施例 1 和 2 的路线的十二烷基琥珀酸酐与一水合肼反应的产物，并在燃油中以 60 wppm 存在。

表 6

高 MW 物质%	扭矩损失
90.0	0.1%
7304	4.2%
72.0	5.2%
70.0	5.2%
10.0	12.0%

这些结果证实了包含最高百分比的较高分子量物质的所述物料的提高的效果。