

# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97195776.2

[45]授权公告日 2002年5月8日

[11]授权公告号 CN 1084376C

[22]申请日 1997.7.4 [24]颁证日 2002.5.8

[21]申请号 97195776.2

[30]优先权

[32]1996.7.5 [33]EP [31]96304975.4

[86]国际申请 PCT/EP97/03591 1997.7.4

[87]国际公布 WO98/01516 英 1998.1.15

[85]进入国家阶段日期 1998.12.23

[73]专利权人 国际壳牌研究有限公司

地址 荷兰海牙

[72]发明人 J·林 S·D·罗伯特森

[56]参考文献

GB1324162A	1973. 7. 18	C10L1/18
US 5482521	1996. 1. 9	C10L1/22
US4828733	1989. 5. 9	C10M129/50
US5522905	1996. 6. 4	C10L1/18

审查员 黄志洪

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所

代理人 王 杰

权利要求书 1 页 说明书 10 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 燃料油组合物

[57]摘要

燃料油组合物,其中含有主要量的燃料油和少量的添加剂,该添加剂含有至少一种溶于燃料油的烷基或烷氧基芳族化合物,其中至少1个独立地选自1-30个碳原子的烷基和烷氧基的基团连接到芳香环上,和至少1个羧基和视具体情况存在的1个或2个羟基连接到芳香环上;制备该燃料油组合物的方法;和该燃料油组合物在压燃式发动机中作为燃料以控制该发动机燃料注射系统磨损率方面的用途。

ISSN 1008-4274

## 权 利 要 求 书

1. 一种燃料油组合物，其中含有主要量的燃料油和少量的添加剂，该添加剂含有至少一种溶于燃料油的烷基或烷氧基芳族化合物，其中该燃料油是硫含量至多为 0.2% 重量的中间馏分燃料油，并且其中至少 1 个独立地选自  $C_{1-30}$  烷基和烷氧基的基团连接到芳环上，和至少 1 个羧基和视具体情况存在的 1 个或 2 个羟基连接到该芳环上。

2. 权利要求 1 的组合物，其中所述燃料油是硫含量至多为 0.05% 重量的中间馏分燃料油。

3. 权利要求 1 的组合物，其中每当有少于 3 个选自烷基和烷氧基的基团连接到芳环上时，有至少 1 个选自  $C_{2-30}$  烷基和烷氧基的基团连接到该芳环上。

4. 权利要求 1-3 中任一项的组合物，其中所述至少一个烷基或烷氧基芳族化合物是其中至少一个  $C_{6-30}$  烷基连接到芳环上的烷基芳族化合物。

5. 权利要求 4 的组合物，其中在所述烷基或烷氧基芳族化合物中，所述芳环是苯环。

6. 权利要求 5 的组合物，其中所述烷基芳族化合物是含有 1 或 2 个  $C_{6-30}$  烷基的烷基苯甲酸或烷基水杨酸。

7. 权利要求 6 的组合物，其中该烷基或每个烷基是  $C_{8-22}$  烷基。

8. 权利要求 1 的组合物，其中以燃料组合物的总重量为基准计，所述添加剂的存在量在 50 - 500ppmw 范围内。

9. 权利要求 1-8 中任一项的燃料油组合物的制备方法，其中包括使添加剂或含有添加剂的添加剂浓缩物与燃料油混合。

10. 权利要求 1-8 中任一项的燃料油组合物在压燃式发动机中作为燃料在控制发动机燃料注射系统磨损率方面的用途。

燃料油组合物

本发明涉及燃料油组合物，它们的制备方法和它们在压燃式发动机中的应用。

如 WO9533805(Exxon)中所述，环境问题导致了对低硫含量燃料，尤其是柴油和煤油的需求。然而，生产低硫含量燃料的精制方法也生产了具有较低粘度和在燃料中诸如多环芳烃和极性化合物之类能提供润滑性的其它组分含量较低的产物。此外，通常认为含硫化合物提供了抗磨性能，因此降低含硫化合物的比例和提供润滑性的其他组分的比例的结果是，增大了使用低硫燃料的柴油发动机中燃料泵的损坏，以及在例如凸轮盘、滚柱、转轴和主动轴中因磨损而引起的损坏。

可以预期这个问题将来会变得更加严重，其原因在于为了满足对废气排放更严格的要求，通常使用例如回转式和单元注入器系统的高压燃料泵，同时由于更广泛地要求燃料中具有较低的硫含量，因此希望这些设备比现有设备具有更严格的润滑性要求。

目前，柴油燃料中一般的硫含量为约 0.25 % (重量)(2500ppmw)。在欧洲最高的硫含量已经降低至 0.05 % (500ppmw)；瑞典的燃料等级分别为硫含量低于 0.005 % (50ppmw)(2 级)和 0.001 % (10ppmw)(1 级)。具有硫含量低于 0.20 % (重量)(2000ppmw)的燃料油可称作低硫燃料。

WO9533805(Exxon)叙述了使用冷流动改进剂以提高低硫燃料的润滑性。

WO9417160(Exxon)叙述了使用羧酸和醇的某些酯作为燃料油添加剂以降低压燃式发动机的注射系统中的磨损，在上述羧酸和醇的酯中，酸具有 2 - 50 个碳原子，醇具有 1 个或多个碳原子，特别是单油酸甘油酯和己二酸二异癸酯。

US5484462(Texaco)提到用作低硫柴油机燃料的市售润滑剂的二

聚亚油酸 (第 1 栏, 38 行), 并且它提供了用作燃料润滑性改进剂的氮烷基吗啉。

US5490864(Texaco)叙述了用作低硫柴油燃料抗磨润滑性添加剂的某些二硫代磷酸二酯 - 二醇。

US 5 482 521(Mobil)描述某些采用胺形成的氮杂环产物, 借助羧基化合物键合在一起。这些产物及其与羧酸反应形成的产物可以用作燃料 (包括低硫柴油在内) 的摩擦改性剂与润滑剂。

现在我们意外地发现, 当将具有至少 1 个连接到其芳环上的羧基的烷基和烷氧基芳族化合物加入到燃料油中时, 可提供抗磨润滑性作用。

因此, 根据本发明提供燃料油组合物, 该组合物含有主要量的燃料油和少量的添加剂, 该添加剂含有至少一种溶于燃料油的烷基或烷氧基芳族化合物, 其中该燃料油是硫含量至多为 0.2% 重量的中间馏分燃料油, 并且其中至少 1 个独立地选自 1 - 30 个碳原子的烷基和烷氧基的基团连接到芳香环上, 和至少 1 个羧基和视具体情况存在的 1 个或 2 个羟基连接到芳香环上。

燃料油可由石油或植物油来源或其混合物得到。该燃料油通常是沸程为 100 - 500 °C, 例如 150 - 400 °C 的中间馏分燃料油。石油得到的燃料油可含有常压馏分或减压馏分, 或裂化瓦斯油或以任何比例与直馏和热裂化和/或催化裂化馏分的掺和物。燃料油包括煤油、喷气燃料、柴油燃料、取暖用油和重质燃料油。优选的燃料油是柴油, 并且本发明优选的燃料油组合物是柴油燃料组合物。一般根据燃料的等级和应用, 柴油燃料的初始蒸馏温度为约 160 °C, 最终蒸馏温度为 290 - 360 °C。

燃料油, 例如柴油, 其自身可以是加添加剂的(含添加剂)油或不加添加剂的(无添加剂)油。如果燃料油, 例如柴油是加添加剂的油, 那么它将含有少量的一种或多种添加剂, 例如一种或多种下列添加剂: 抗静电剂、管线减阻剂、流动性改进剂(例如乙烯/乙酸乙烯酯共聚物或丙烯酸酯/马来酐共聚物)和蜡抗沉降剂(例如以商标“PARAFLOW”(例如“PARAFLOW” 450; 购自 Paramins), “OCTEF”(例如“OCTEF” W 5000; 购自 Octel)和“DODIFLOW”(例如“DODIFLOW” v 3958; 购自 Hoechst)市售的那些试剂)。

优选硫含量至多 0.05 % (重量)(500ppmw) (“ppmw”是每百万重量

份数)的中间馏分油如柴油。当燃料油的硫含量低于 0.005 % (重量)(50ppmw)或甚至低于 0.001 % (重量)(10ppmw)时也可得到本发明有益的组合物。

虽然烷基或烷氧基芳香族化合物的芳香环可以是单环、双环或多环,例如苯环或萘环体系,但该芳香环优选为苯环。

优选的烷基和烷氧基芳香族化合物是这样的化合物,其中每当有少于 3 个选自烷基和烷氧基的基团连接到芳香环上时,有至少 1 个选自 2 - 30 个碳原子的烷基和烷氧基的基团连接到该芳香环上。

在本发明的一个优选方面,至少 1 个烷基或烷氧基芳香族化合物是烷基芳香族化合物,其中至少 1 个 C<sub>6</sub> - 30 烷基连接到芳香环上。

更优选的是,烷基芳香族化合物是含有 1 或 2 个 6 - 30 个碳原子的烷基的烷基苯甲酸或烷基水杨酸。

在烷基芳香族化合物中的这个或每个烷基优选是 C<sub>8</sub> - 22 烷基,最优选是 C<sub>8</sub> - 18 烷基。

加入到本发明燃料油组合物中的烷基或烷氧基芳香族化合物或者是已知的化合物或者可以用类似于本领域技术人员已知的用于制备已知化合物的方法制备。

优选的烷基水杨酸可以用 UK 专利 1146925(在该专利中,烷基水杨酸是在润滑剂组合物中用作分散剂的多价金属盐制备过程的中间体)中所述的方法非常容易地制备。

基于燃料组合物的总重量,含有至少一个烷基或烷氧基芳香族化合物的添加剂的存在量优选为 50 - 500ppmw,更优选为 50 - 250ppmw,最优选为 150 - 250ppmw。

在室温下在燃料油中溶解量不到 50ppmw 的烷基或烷氧基化合物不是本文定义的燃料油可溶性范畴(因此它们被认为是不可溶的)。

本发明燃料油组合物可用它们的制备方法制备,该方法包括将添加剂或含有添加剂的添加剂浓缩物与燃料油混合。

适合加入到燃料油组合物(优选柴油燃料组合物)中的添加剂浓缩

物将包括这样的添加剂，该添加剂包括至少一种烷基或烷氧基芳香族化合物和燃料相容的稀释剂，该稀释剂可以是载油(例如矿物油)，聚醚(可以是封端的或未封端的)，非极性溶剂如甲苯、二甲苯、油漆溶剂油和 Royal Dutch/Shell Group 的成员公司以商标“SHELLSOL”销售的那些溶剂，和/或极性溶剂如酯和特别是醇，例如己醇，2-乙基己醇，癸醇，异十三醇和醇混合物如 Royal Dutch/Shell Group 的成员公司以商标“LINEVOL”，尤其是“LINEVOL” 79 醇销售的那些醇混合物，“LINEVOL” 79 醇是 C<sub>7</sub> - 9 伯醇的混合物，或从 Sidobre Sinnova, France 以商标“SIPOL”可买到的 C<sub>12</sub> - 14 醇混合物。

添加剂浓缩物和由其制备的燃料油组合物还可含有附加的添加剂，如无灰清净剂或分散剂，例如直链或支链烃基胺，例如烷基胺，烃基取代的琥珀酰亚胺，例如在 EP - A - 147240 中叙述的那些，优选聚异丁烯琥珀酸或酐与四亚乙基五胺的反应产物，其中聚异丁烯取代基的数均分子量(Mn)为 500 - 1200，和/或在欧洲专利申请 96302953.3(申请人案卷号 TS 7030 EPC)中所述的烷氧基乙酸衍生物；去混浊剂，例如烷氧基化苯酚甲醛聚合物如以“NALCO”(商标)EC5462A(以前为 7D07)(购自 Nalco)，和“TOLAD”(商标)2683(购自 Petrolite)市售的那些；防泡剂(例如以“TEGOPREN”(商标)5851，Q25907(购自 Dow Corning)或“RHODORSIL”(购自 Rhone Poulenc)市售的聚醚改性的聚硅氧烷)；十六烷值增进剂(例如硝酸 2-乙基己酯，硝酸环己酯，二叔丁基过氧化物和在 US4208190，2 栏，27 行至 3 栏 21 行中公开的那些)；防锈剂(例如由 Rhein Chemie, Mannheim, Germany 以“RC 4801”销售的那些，或琥珀酸衍生物的多元醇酯，在至少一个其 $\alpha$ 碳原子上具有未取代的或取代的 20 - 500 个碳原子的脂族烃基的琥珀酸衍生物，例如聚异丁烯取代的琥珀酸的季戊四醇二酯)，除臭剂，抗磨剂；抗氧化剂(例如酚类抗氧化剂如 2,6-二-叔丁基苯酚，或苯二胺如 N,N'-二-仲丁基对苯二胺)；和金属钝化剂。

除非另有说明，在柴油燃料中每种附加添加剂的(活性物质)浓度优选高达 1% (重量)，更优选 5 - 1000ppmw(柴油燃料的每百万份重量份

数)。在柴油燃料中清净剂或分散剂的(活性物质)浓度优选为 30 - 1000ppmw，更优选 50 - 600ppmw，有利的是 75 - 300ppmw，例如 95 - 150ppmw。

在柴油燃料中去混浊剂的(活性物质)浓度优选为 1-20ppmw，更优选 1 - 15ppmw，更加优选 1 - 10ppmw，有利的是 1 - 5ppmw。其他添加剂(十六烷值增进剂除外)的(活性物质)浓度均优选为 0 - 20ppmw，更优选 0 - 10ppmw。在柴油燃料中十六烷值增进剂的(活性物质)浓度优选为 0 - 600ppmw，更优选 0 - 500ppmw。如果将十六烷值增进剂加入到柴油燃料中，其常规的用量为 300 - 500ppmw。

本发明还提供了如上定义的燃料组合物作为压燃式发动机中燃料的应用，以控制发动机的燃料注射系统，尤其是燃料注射泵和/或燃料注射器的磨损率。

本发明的后一种情况也可以表示为操作压燃式发动机的方法，该方法包括提供如上定义的燃料组合物作为发动机中的燃料，从而控制发动机燃料注射系统，尤其是燃料注射泵和/或燃料注射器的磨损率。

通过下面的说明性实施例进一步理解本发明，其中基础燃料和添加剂组分如下：

	基础 燃料 1	基础 燃料 2	基础 燃料 3	基础 燃料 4
密度(kg/l)在 15 °C (ASTM D 4052)	0.821	0.8291	0.8165	0.8165
硫(ppmw)(IP 373)	182	145	2	<5
蒸馏, °C (ASTM D 86)				
IBP	166.5	167	184.5	184.5
10 %	203.5	199	213	206.5
20 %	216	120.5	218.5	213.5
50 %	256.5	247.5	238	235.5
90 %	322.5	309.5	269.5	268.5
95 %	342.5	324.5	278.5	277.5
FBP	355	338.5	292	290

总芳族化合物含量(% W)                      20.2      22.1      5.2      3.8

“烷基水杨酸 A”是通过酚化、羧化和水解由 C<sub>14-18</sub> 烷基苯酚制备的，如 UK 专利 1146925 所述。起始的烷基苯酚是通过在 3 % (重量)(基于烯烃) 酸活化蒙脱石催化剂存在下在 190 °C 和 0.4 巴(4 × 10<sup>4</sup>Pa) 压力下苯酚与烯烃(摩尔比为 5:1) 反应由烯烃混合物(C<sub>14</sub>:C<sub>16</sub>:C<sub>18</sub> 重量比为 1:2:1) 制备的，过量的苯酚通过蒸馏除去。最终产物 C<sub>14-18</sub> 烷基水杨酸含有 71.5 % (摩尔) 单烷基水杨酸、17.2 % (摩尔) 单烷基苯酚和 4.7 % (摩尔) 二烷基苯酚，余量是少量的 4 - 羟基间苯二甲酸、二烷基水杨酸、2 - 羟基间苯二甲酸和烷基苯基醚。

“载体 B”是使用 C<sub>12 - 15</sub> 醇作为引发剂制备的聚氧化丙二醇半醚(单醚)，其 Mn 在 1200 - 1500 范围，在 40 °C 根据 ASTM D 445 的运动粘度在 72 - 82mm<sup>2</sup>/s 范围，可从 Royal Dutch/Shell 集团的成员公司以商品名“SAP 949”得到。

“油 C”是纯净和光亮溶剂精制的基础油，其在 100 °C 的粘度为 4.4-4.9mm<sup>2</sup>/s，倾点为 - 18 °C，闪点为 204 °C，可从 Royal Dutch/Shell 集团的成员公司以商品名“HVI 60”得到。

“防锈剂 D”是四丙烯基琥珀酸的羟基丙酯(四丙烯基琥珀酸的丙烷 - 1, 2 - 二醇半酯)(参看 UK 专利 1306233 的实施例 IV)。

“Dehazer E”是由 Nalco 以“NALCO” EC5462A(以前为 7D07)(商标)得到的烷氧基化苯酚甲醛聚合物去混浊剂。

“防泡剂 F”是由 Goldchmidt AG 以“TEGOPREN 5851”(商标)得到的聚醚改性的硅氧烷。

“溶剂 G”是从 Royal Dutch/Shell 集团的成员公司以“LINEVOL 79”(商标)得到的 C<sub>7 - 9</sub> 伯醇的掺和物。

“溶剂 H”是沸程为 205 - 207 °C、平均分子量为 156 的芳香烃溶剂(74 % 芳族化合物)，可从 Royal Dutch/Shell 集团的成员公司以“SHELLSOL R”(商标)得到。

“分散剂 I”是聚异丁烯琥珀酰亚胺的 27 % (重量) 溶液，该琥珀酰亚胺是

这样制备的：数均分子量(Mn)为 950 的聚异丁烯与马来酐反应生成琥珀酸化率(每个聚异丁烯链的琥珀酸酐部分的比例)为 1.05:1 的聚异丁烯琥珀酸酐产物，接着酐产物与四亚乙基五胺(TEPA)以琥珀酸基:TEPA 为 1.5:1 的摩尔比反应。为了便于处理，通过加入“SHELLSOL R”(商标)溶剂将在“HVI 60”基础油中含有 47 % (重量)活性组分的聚异丁烯琥珀酸酐亚胺溶液稀释至活性组分的含量为 27 % (重量)。

#### 实施例 I

用下述方法制备添加剂浓缩物：在室温下(20 °C)将 69 克在二甲苯(24 克)中的烷基水杨酸 A(45 克)溶液、16 克油 C 和 15 克载体 B 在旋转混合器上的 250 毫升密封玻璃瓶中混合 1 小时，得到 100 克混合好的添加剂浓缩物 I。

#### 实施例 II

通过将 0.3319 克防锈剂 D，0.3325 克去混浊剂 E，0.6791 克防泡剂 F，6.6739 克溶剂 G，12.8809 克溶剂 H，32.44 克分散剂 I 和 33.66 克硝酸 2 - 乙基己酯(十六烷值增进剂)混合制备共添加剂混合物。

然后在 250 毫升玻璃烧杯中将 1.0498 克得到的共添加剂混合物与 0.1620 克实施例 I 的添加剂浓缩物混合，得到添加剂浓缩物 II。

当使用添加剂浓缩物 II 制备调配柴油燃料时，将 50 毫升基础燃料 1 加入到上述添加剂浓缩物 II 样品中，在倒入 1 升涂漆的罐中之前充分搅拌得到的混合物。然后用另外 50 毫升基础燃料 1 清洗玻璃烧杯并倒入该罐中。通过加入基础燃料 1 使调配燃料的总重量高达 801 克。将该罐摇动 2 分钟得到含有 1500ppmw 添加剂浓缩物 II 的均匀的调配柴油燃料。

#### 实施例 III

使用类似于实施例 I 的方法，通过混合 45 克烷基水杨酸 A、24 克溶剂 H，16 克油 C 和 15 克载体 B 得到添加剂浓缩物 III 来制备添加剂浓缩物。

#### 实施例 IV

类似于实施例 III，通过将 45 克烷基水杨酸 A 与 39 克溶剂 A 和

16克油 C 混合得到添加剂浓缩物 IV 来制备添加剂浓缩物。

### 燃料试验实施例

通过将定量的添加剂浓缩物 I, III 和 IV 加入到各种基础燃料 1, 2 和 3 中制备调配柴油燃料。用高频往复试验台(HFRR)试验, 根据 CEC F - 06 - T - 94 的方法, 只是所用的燃料量为 2 毫升、流体温度为 60 °C, 测定得到的燃料的润滑性能。

试验的调配柴油燃料的详细情况和试验结果列于下表 1:

表 1

燃料 实施例	基础燃 料	添加剂浓 缩物(AC)	燃料中 AC 的浓度 (ppmw)	燃料中烷基水 杨酸 A 的浓度 (ppmw)	平均磨损伤痕 直径(微米, $m \times 10^{-6}$ )
对比 A	1	-	-	-	597
1	1	I	110	50	472
2	1	I	170	75	429
3	1	I	225	100	415
4	1	I	335	150	396
5	1	I	445	200	398
6	1	II	1500	90	483
7	1	IV	225	100	378
对比 B	2	-	-	-	610
8	2	III	110	50	518
9	2	III	170	75	461
10	2	III	225	100	440
11	2	III	335	150	390
12	2	IV	225	100	434
对比 C	3	-	-	-	660
13	3	III	170	75	539
14	3	III	340	150	391
15	3	III	510	230	383

从表 1 的结果可以容易地看出，通过磨损减少可以证实，即使在低浓度烷基水杨酸 A 和低处理量的情况下也可以出人意料的方式提高润滑性。

### 其它燃料试验实施例

将定量的一些不同的烷基芳族化合物加到基础燃料 1 至浓度为 100ppmw 来制备另外的柴油燃料。如上述燃料试验实施例所述方法测试所得燃料的润滑特性，所不同的是采用了结构相似但却属于不同类型的试验台(这是考虑到相对于上述对比 A，基础燃料试验对比 D 在磨损伤痕方面具有小的不明显的差异)。

所用的烷基芳族化合物如下：

实施例 16 - 4-辛基苯甲酸

实施例 17 - 4-正丁基苯甲酸

实施例 18 - 4-十二烷基氧基苯甲酸

对比 E - 3-十五烷基苯酚

对比 F - 十二烷基苯酚，从 Adibis 以商品名“ADX 100”得到。

对比 G - C<sub>14-18</sub> 烷基苯酚，上述原料烷基水杨酸 A 的烷基苯酚。

结果列于下表 2：

表 2

燃料实施例	平均磨损伤痕直径(微米, $m \times 10^{-6}$ )
对比 D(无添加剂)	565
实施例 16	308
实施例 17	250
实施例 18	319
对比 E	562
对比 F	559
对比 G	559

使用基础燃料 4(对比 H)和 200ppmw 浓度的 2,4,6-三甲基苯甲酸(实施例 19)和 4-乙基苯甲酸(实施例 20)进行与表 2 的那些燃料直接等同的

试验。结果列于下表 3:

表 3

燃料实施例	平均磨损伤痕直径(微米, $m \times 10^{-6}$ )
对比 H(无添加剂)	622
实施例 19	387
实施例 20	352

从表 2 和 3 可容易地看出, 含有烷基或烷氧基苯甲酸(4-辛基苯甲酸, 4-正丁基苯甲酸, 4-十二烷氧基苯甲酸, 2,4,6-三甲基苯甲酸和 4-乙基苯甲酸)的燃料的润滑性以出人意料的方式得到提高, 而在烷基苯酚的任何情况下没有发现积极的作用。

2,3-二甲基苯甲酸, 2,4-二甲基苯甲酸和 3,4-二甲基苯甲酸在燃料油, 尤其是基础燃料 4 中的浓度为 50ppmw 下测定各自的溶解性, 发现在室温下(20 °C)是不溶的。因此这些二甲基苯甲酸不是燃料油溶性的烷基芳族化合物。