

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.  
C10L 1/22 (2006.01)



## [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480008821.4

[45] 授权公告日 2007 年 12 月 26 日

[11] 授权公告号 CN 100357408C

[22] 申请日 2004.3.22

[21] 申请号 200480008821.4

[30] 优先权

[32] 2003.3.31 [33] US [31] 60/459,020

[86] 国际申请 PCT/EP2004/050338 2004.3.22

[87] 国际公布 WO2004/087841 英 2004.10.14

[85] 进入国家阶段日期 2005.9.29

[73] 专利权人 西巴特殊化学品控股有限公司

地址 瑞士巴塞尔

[72] 发明人 M·E·甘德 L·R·加特蔡尔

R·文卡塔德里 A·维尼克

S·维斯特布鲁克

[56] 参考文献

US 4705534 1987.11.10

US 4398505 1983.8.16

US 5460634 1995.10.24

审查员 黄志洪

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘维升 赵苏林

权利要求书 1 页 说明书 11 页

[54] 发明名称

柴油燃料组合物和提高柴油燃料的过滤能力的方法

[57] 摘要

本发明公开了一种稳定化柴油燃料组合物，包含 a) 十六烷值低于或等于 50 的柴油燃料，b) 有效量的至少一种选自十六烷增进剂的化合物和 c) i) 有效稳定化量的至少一种选自稳定硝基氧化物化合物的化合物或 ii) 有效的协同稳定化量的至少一种选自稳定硝基氧化物化合物的化合物和至少一种选自芳族胺抗氧化剂和位阻酚类抗氧化剂的抗氧化剂化合物。十六烷增进剂是例如硝酸酯。该柴油燃料组合物具有改进的过滤能力。

1. 一种稳定化柴油燃料组合物, 包含

- a) 十六烷值低于或等于50的柴油燃料;
- b) 有效稳定化量的硝酸2-乙基己基酯; 和
- c) i) 基于燃料组合物重量计, 0.05-10 000 ppm 重量的至少一种选自二(1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)癸二酸酯、1-氧基-4-羟基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶和1-氧基-4-正丙氧基-2, 2, 6, 6-四甲基-哌啶的硝基氧化物化合物; 或

- ii) 基于燃料组合物重量计, 0.05-10 000 ppm 重量的至少一种选自二(1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)癸二酸酯、1-氧基-4-羟基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶和1-氧基-4-正丙氧基-2, 2, 6, 6-四甲基-哌啶以及至少一种单-和二烷基化叔丁基/叔辛基二苯基胺的混合物的硝基氧化物化合物。

2. 一种用于提高过滤能力和提高柴油燃料的十六烷值的方法, 该方法包括向十六烷值低于或等于50的柴油燃料加入有效稳定化量的硝酸2-乙基己基酯和

- i) 基于燃料组合物重量计, 0.05-10 000 ppm 重量的至少一种选自二(1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)癸二酸酯、1-氧基-4-羟基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶和1-氧基-4-正丙氧基-2, 2, 6, 6-四甲基-哌啶的硝基氧化物化合物; 或

- ii) 基于燃料组合物重量计, 0.05-10 000 ppm 重量的至少一种选自二(1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)癸二酸酯、1-氧基-4-羟基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶和1-氧基-4-正丙氧基-2, 2, 6, 6-四甲基-哌啶以及至少一种单-和二烷基化叔丁基/叔辛基二苯基胺的混合物的硝基氧化物化合物。

## 柴油燃料组合物 和提高柴油燃料的过滤能力的方法

本发明涉及包含十六烷增进剂的稳定化柴油燃料组合物。稳定化柴油燃料组合物具有改进的过滤能力。柴油燃料组合物包含选自稳定硝基氧化物化合物的稳定剂和任选的芳族胺和位阻酚类抗氧化剂。十六烷增进剂是，例如，硝酸酯。

本组合物形成减少的可堵塞燃料线路和过滤器的不可溶材料。

柴油燃料是第二多用于内燃机的燃料。它广泛用于卡车，巴士，和重型设备，以及海运和固定场合。其在客车中的应用也由于压缩点燃发动机相对火花点燃发动机较高的燃料效率而不断增加。

在柴油发动机中，燃料在压缩冲程过程中由于空气在气缸中的压缩所产生的热而点燃。在燃料被注入气缸时和压缩所产生的热导致燃料燃烧时之间存在一段时间。该时间被称作点燃延迟，而且如果太长，可出现柴油爆震。长点燃延迟的其它影响是功率损失，一氧化碳产生的增加，和导致增加废气中的烃和颗粒的不完全燃烧。最近，规章部门已经要求减少这些环境污染物。

特定燃料在压缩点燃发动机中表现如何的一个指标是十六烷值。具有长点燃延迟的不好的燃料具有低十六烷值，而较好的燃料具有较高的十六烷值。典型值是40-48(对于商业柴油燃料)，和大于50(对于保险产品)。除了环境益处，高十六烷燃料可减少发动机沉积物和有助于低温启动。

由于需求增加，裂化材料用于柴油燃料的用途增加。遗憾的是，催化裂化器，加氢裂化器和炼焦器馏出物具有低十六烷值。在某些情况下，十六烷值低于40，这是柴油燃料规格所允许的最低十六烷值。已经开发出能够将柴油燃料十六烷值升高至可接受水平的称作十六烷增进剂的添加剂。

硝酸酯十六烷增进剂例如公开于U.S.专利说明书Nos.4, 705, 534, 5, 258, 049和5, 482, 518。

十六烷增进剂可去稳定化柴油燃料。在典型的热稳定性试验(ASTM D6468)中，燃料在150摄氏度(302°F)下老化1.5或3.0小时。在

这些条件下，热稳定的低十六烷值燃料可产生非常少的沉积物。如果加入商业十六烷增进剂，如硝酸2-乙基己基酯，在燃烧方面的燃料质量增加，但在热稳定性试验中形成更多的沉积物。在实际的发动机中，这些沉积物可导致燃料线路堵塞和燃料过滤器堵塞。

EP-A-0947577提出了一种包括十六烷增进剂和叔烷基胺热稳定剂的燃料组合物。U.S.App.No.2002/0026743（已出版）公开了具有大烷基基团的杂环，如聚异丁烯基琥珀酰亚胺用于增加十六烷增进剂在燃料组合物中的热稳定性的用途。

尽管努力防止形成由十六烷增进剂导致的不可溶材料，仍需要更有效地稳定化柴油燃料。对十六烷增进剂的有害影响更敏感的那些燃料对此更为需要。

已经惊人地发现，位阻硝基氧化物稳定剂尤其适用作增加包含十六烷增进剂的柴油燃料的热稳定性的添加剂。位阻硝基氧化物稳定剂用于减少形成不可溶材料，或柴油燃料中的沉积物和因此增加过滤能力和防止燃料过滤器堵塞。

U.S.专利说明书No.5, 711, 767公开了稳定硝基氧化物化合物用于减少汽油的粘性物形成的用途。U.S.专利说明书No.5, 460, 634提出了稳定硝基氧化物化合物用于减少燃料燃烧所产生的排放物的用途。

本发明涉及稳定化柴油燃料组合物，包含

a)十六烷值低于或等于50的柴油燃料；

b)有效量的至少一种选自十六烷增进剂的化合物；和

c)i)有效稳定化量的至少一种选自稳定硝基氧化物化合物的化合物或

ii)有效的协同稳定化量的至少一种选自稳定硝基氧化物化合物的化合物和至少一种选自芳族胺抗氧化剂和位阻酚类抗氧化剂的抗氧化剂化合物。

组分c)的稳定硝基氧化物和抗氧化剂的添加剂组合对提供热稳定性具有协同作用。

柴油燃料作为主要成分存在，且存在量大于总配方的50%重量。

烃基柴油燃料一般来说由落入柴油燃料沸点范围，通常约160摄氏度至约370摄氏度，例如90%蒸馏点282摄氏度至338摄氏度(ASTM

D-396和D-975)的烃的混合物组成。柴油燃料的规格可包括最低闪点38摄氏度。柴油燃料是中馏出物燃料，因为它们包含在汽油之后馏出的级分。本发明的柴油燃料具有低硫含量，例如不超过500 ppm重量，例如不超过100 ppm或不超过60 ppm重量的硫。芳族化物含量是10-50%体积，例如约10-35%体积。较低的硫含量导致较低的芳族化物。

典型的十六烷值值是40-48(对于商业柴油燃料)。本柴油燃料具有低于50的十六烷值。即，本柴油燃料具有低于50的固有十六烷值(在加入任何十六烷增进剂之前)。

十六烷增进剂例如选自过氧化物，例如二-t-丁基过氧化物，硫代醚，叔烷基伯胺，过缩酮(perketal)(例如公开于U.S.专利说明书No.5, 011, 503, 烷基醚/过氧化物共混物(例如公开于U.S.专利说明书No.5, 520, 710)，过酸(例如公开于EP-A-0537931)，四唑和三唑(例如公开于U.S.专利说明书No.4, 632, 674)，N, N-二取代的有机硝基氧化物(例如公开于U.S.专利说明书No.4, 398, 505)，有机硝酸酯，和其混合物。U.S.专利的公开内容是在此作为参考并入本发明。

十六烷增进剂尤其是有机硝酸酯，例如硝酸酯，或硝酸烷基酯。硝酸酯十六烷增进剂例如公开于U.S.专利说明书Nos.4, 705, 534, 5, 258, 049和5, 482, 518，其公开内容是在此作为参考并入本发明。

硝酸酯是例如硝酸烷基酯，其中烷基是具有1至24个碳原子的直链或支链烷基，具有2至24个被1-3个氧原子中断的碳原子的直链或支链烷基，具有3至24个碳原子的直链或支链链烯基，具有5至12个碳原子的环烷基或具有5至12个碳原子的C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基-取代的环烷基。

烷基的例子是甲基，乙基，n-丙基，异丙基，丁基，戊基，己基，庚基，辛基，异辛基，2-乙基己基，壬基，癸基，烯丙基，环戊基，环己基，甲基环己基，环十二烷基，2-乙氧基乙基和2-(2-乙氧基乙氧基)乙基。

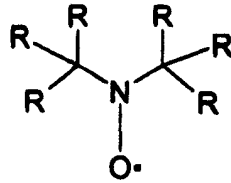
例如，优选的硝酸酯是硝酸2-乙基己基酯。

本发明硝基氧化物是例如公开于U.S.专利说明书Nos.5, 711, 767和5, 460, 634的那些，其公开内容在此作为参考并入。

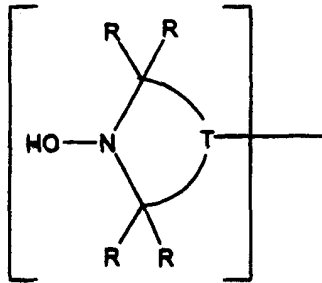
硝基氧化物可以是几种不同的类型。芳族和脂族(通常位阻胺)硝基氧化物都在本组合物中表现出有效。位阻胺硝基氧化物特别有价值，即具有与两个叔碳原子侧连的硝酰基部分的化合物。侧连的叔碳

原子可进一步通过各种桥接基团连接以形成环状结构，如六-元吡啶，哌嗪，五-元吡咯烷和类似物。

可用于本发明的硝基氧化物稳定剂例如具有结构式

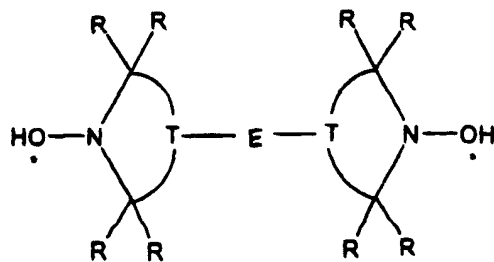


或是包含一个或多个下式基团的化合物



其中R分别是独立地甲基或乙基和T是完成5-或6-元环所需的基团。

两个或多个硝基氧化物基团可通过使用举例如下的T部分键接而存在于同一分子中，其中E是连接基团。



稳定硝基氧化物化合物例如选自癸二酸二(1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)酯，4-羟基-1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶，4-乙氧基-1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶，4-丙氧基-1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶，4-乙酰氨基-1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶，1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶，1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-酮，乙酸1-氧基-

2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基酯, 2-乙基己酸1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基酯, 硬脂酸1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基酯, 苯甲酸1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基酯, 4-t-丁基苯甲酸1-氧基-2, 2, 6, 6-四-甲基哌啶-4-基酯, 琥珀酸二(1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)酯, 己二酸二(1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)酯, 丙二酸二(1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)n-丁基酯, 邻苯二甲酸二(1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)酯, 间苯二甲酸二(1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)酯, 对苯二甲酸二(1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)酯, 六氟对苯二甲酸二(1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)酯, N, N'-二(1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)己二酰二胺, N-(1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)己内酰胺, N-(1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)十二烷基琥珀酰亚胺, 2, 4, 6-三-[N-丁基-N-(1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)]-s-三嗪, 4, 4'-亚乙基二(1-氧基-2, 2, 6, 6-四-甲基哌啶-3-酮), 2-氧基-1, 1, 3, 3-四甲基-2-异吲哚, 1-氧基-2, 2, 5, 5-四-甲基吡咯烷, N, N-二-(1, 1, 3, 3-四甲基丁基)硝基氧化物, N, N-二苯基硝酰基, 单-和二烷基化叔丁基/叔辛基-N, N-二苯基硝酰基的混合物和单-和二烷基化壬基-N, N-二苯基硝酰基的混合物。

稳定硝基氧化物化合物是例如二(1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)癸二酸酯, 4-羟基-1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶, 4-乙氧基-1-氧基-2, 2, 6, 6-四-甲基哌啶, 4-丙氧基-1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶, 4-乙氧基-1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶, 1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶或1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-酮。

特定实施方案是, 其中硝基氧化物化合物是二(1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)癸二酸酯或4-羟基-1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶。

芳族胺抗氧化剂例如选自4-(p-甲苯-氨基磺酰基)二苯基胺, 二苯基胺, N-烯丙基二苯基胺, 4-异丙氧基二-苯基胺, N-苯基-1-萘基胺, N-(4-叔辛基苯基)-1-萘基胺, N-苯基-2-萘基胺, 辛基化二苯基胺, 例如4, 4'-二-叔辛基二苯基胺, 4-n-丁基氨基苯酚, 4-丁酰基氨基苯酚, 4-壬酰基氨基苯酚, 4-十二烷酰基氨基苯酚, 4-十八烷酰基氨基苯酚, 二(4-甲氧基苯基)胺, 2, 6-二-叔丁基-4-二甲基-氨基甲基苯酚, 2, 4'-二氨基

基二苯基甲烷, 4, 4'-二氨基二苯基甲烷, N, N, N', N'-四甲基-4, 4'-二氨基二苯基甲烷, 1, 2-二[(2-甲基苯基)氨基]乙烷, 1, 2-二(苯基氨基)丙烷, (o-甲苯基)双胍, 二[4-(1', 3'-二甲基丁基)苯基]胺, 叔辛基化N-苯基-1-萘基胺, 单-和二烷基化叔丁基/叔辛基-二-苯基胺的混合物, 单-和二烷基化壬基二苯基胺的混合物, 单-和二烷基化十二烷基二苯基胺的混合物, 单-和二烷基化异丙基/异己基二苯基胺的混合物, 单-和二烷基化叔丁基二苯基胺的混合物, 2, 3-二氢-3, 3-二甲基-4H-1, 4-苯并噻嗪, 吩噻嗪, 单-和二烷基化叔丁基/叔辛基吩噻嗪的混合物, 单-和二烷基化叔辛基-吩噻嗪的混合物, N-烯丙基吩噻嗪, N, N, N', N'-四苯基-1, 4-二氨基丁-2-烯, 亚苯基二胺和N, N'-二仲丁基-亚苯基二胺。

位阻酚类抗氧化剂例如选自烷基化单酚类, 例如2, 6-二-叔丁基-4-甲基苯酚, 2, 6-二-叔丁基苯酚, 2-叔丁基-4, 6-二甲基苯酚, 2, 6-二-叔丁基-4-乙基苯酚, 2, 6-二-叔丁基-4-n-丁基苯酚, 2, 6-二-叔丁基-4-异丁基苯酚, 2, 6-二环戊基-4-甲基苯酚, 2-( $\alpha$ -甲基环己基)-4, 6-二甲基苯酚, 2, 6-二(十八烷基)-4-甲基苯酚, 2, 4, 6-三环己基苯酚, 2, 6-二-叔丁基-4-甲氧基甲基苯酚, 直链的或在侧链中支化的壬基酚类, 例如, 2, 6-二-壬基-4-甲基苯酚, 2, 4-二甲基-6-(1-甲基十一烷-1-基)苯酚, 2, 4-二甲基-6-(1-甲基十七烷-1-基)苯酚, 2, 4-二甲基-6-(1-甲基十三烷-1-基)苯酚或其混合物;

烷基硫代甲基酚类, 例如2, 4-二辛基硫代甲基-6-叔丁基苯酚, 2, 4-二辛基-硫代甲基-6-甲基苯酚, 2, 4-二辛基硫代甲基-6-乙基苯酚或2, 6-二-十二烷基硫代甲基-4-壬基苯酚;

位阻对苯二酚, 例如2, 6-二-叔丁基-4-甲氧基苯酚, 2, 5-二-叔丁基对苯二酚, 2, 5-二-叔戊基对苯二酚, 2, 6-二苯基-4-十八烷基氧基苯酚, 2, 6-二-叔丁基对苯二酚, 2, 5-二-叔丁基-4-羟基茴香醚, 3, 5-二-叔丁基-4-羟基茴香醚, 硬脂酸3, 5-二-叔丁基-4-羟基苯基酯或己二酸二-(3, 5-二-叔丁基-4-羟基苯基)酯;

生育酚, 例如 $\alpha$ -生育酚,  $\beta$ -生育酚,  $\gamma$ -生育酚,  $\delta$ -生育酚或其混合物(维生素E);

羟基化硫代二苯基醚, 例如2, 2'-硫代二(6-叔丁基-4-甲基苯酚), 2, 2'-硫代二(4-辛基苯酚), 4, 4'-硫代二(6-叔丁基-3-甲基苯酚), 4,

4'-硫代二(6-叔丁基-2-甲基苯酚), 4, 4'-硫代二-(3, 6-二-仲戊基苯酚)或4, 4'-二(2, 6-二甲基-4-羟基-苯基)二硫化物;

亚烷基双酚, 例如2, 2'-亚甲基二(6-叔丁基-4-甲基苯酚)2, 2'-亚甲基二(6-叔丁基-4-乙基苯酚), 2, 2'-亚甲基二[4-甲基-6-( $\alpha$ -甲基环己基)-苯酚], 2, 2'-亚甲基二(4-甲基-6-环己基苯酚), 2, 2'-亚甲基二(6-壬基-4-甲基苯酚), 2, 2'-亚甲基二(4, 6-二-叔丁基苯酚), 2, 2'-亚乙基二(4, 6-二-叔丁基-苯酚), 2, 2'-亚乙基二(6-叔丁基-4-异丁基苯酚), 2, 2'-亚甲基二[6-( $\alpha$ -甲基苄基)-4-壬基苯酚], 2, 2'-亚甲基二[6-( $\alpha$ ,  $\alpha$ -二甲基苄基)4-壬基苯酚], 4, 4'-甲基-基二(2, 6-二-叔丁基苯酚), 4, 4'-亚甲基二(6-叔丁基-2-甲基苯酚), 1, 1-二(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)丁烷, 2, 6-二(3-叔丁基-5-甲基-2-羟基苄基)-4-甲基苯酚, 1, 1, 3-三(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)丁烷, 1, 1-二(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基-苯基)-3-n-十二烷基硫基丁烷, 乙二醇二[3, 3-二(3'-叔丁基-4'-羟基苯基)丁酸酯], 二(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基-苯基)二环戊二烯, 对苯二甲酸二[2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-甲基苄基)-6-叔丁基-4-甲基苯基]酯, 1, 1-二-(3, 5-二甲基-2-羟基苯基)丁烷, 2, 2-二-(3, 5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙烷, 2, 2-二-(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)-4-n-十二烷基-硫基丁烷或1, 1, 5, 5-四-(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)戊烷;

O-, N-和S-苄基化合物, 例如3, 5, 3', 5'-四-叔丁基-4, 4'-二羟基二-苄基醚, 硫基乙酸十八烷基-4-羟基-3, 5-二甲基苄基酯, 硫基乙酸十三烷基-4-羟基-3, 5-二-叔丁基苄基酯, 三(3, 5-二-叔丁基-4-羟基苄基)胺, 二硫代对苯二甲酸二(4-叔丁基-3-羟基-2, 6-二甲基苄基)酯, 二(3, 5-二-叔丁基-4-羟基苄基)硫化物或硫基乙酸异辛基3, 5-二-叔丁基-4-羟基苄基酯;

羟基苄基化丙二酸酯, 例如丙二酸二(十八烷基)2, 2-二-(3, 5-二-叔丁基-4-羟基-苄基)酯, 丙二酸二-十八烷基2-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苄基)酯, 丙二酸二-十二烷基硫基乙基-2, 2-二-(3, 5-二-叔丁基-4-羟基苄基)酯或丙二酸二[4-(1, 1, 3, 3-四-甲基丁基)苄基]2, 2-二(3, 5-二-叔丁基-4-羟基苄基)酯;

芳族羟基苄基化合物, 例如1, 3, 5-三-(3, 5-二-叔丁基-4-羟基-苄基)-2, 4, 6-三甲基苯, 1, 4-二(3, 5-二-叔丁基-4-羟基苄基)-2, 3, 5, 6-四甲基-苯或2, 4, 6-三(3, 5-二-叔丁基-4-羟基苄基)苯酚。

三嗪化合物, 例如2, 4-二(辛基巯基)-6-(3, 5-二-叔丁基-4-羟基苯氨基)-1, 3, 5-三嗪, 2-辛基巯基-4, 6-二(3, 5-二-叔丁基-4-羟基苯氨基)-1, 3, 5-三嗪, 2-辛基巯基-4, 6-二(3, 5-二-叔丁基-4-羟基苯氧基)-1, 3, 5-三嗪, 2, 4, 6-三-(3, 5-二-叔丁基-4-羟基苯氧基)-1, 2, 3-三嗪, 1, 3, 5-三-(3, 5-二-叔丁基-4-羟基苄基)异氰尿酸酯, 1, 3, 5-三(4-叔丁基-3-羟基-2, 6-二甲基苄基)异氰尿酸酯, 2, 4, 6-三-(3, 5-二-叔丁基-4-羟基苯基乙基)-1, 3, 5-三嗪, 1, 3, 5-三(3, 5-二-叔丁基-4-羟基-苯基丙酰基)-六氢-1, 3, 5-三嗪或1, 3, 5-三(3, 5-二环己基-4-羟基苄基)异氰尿酸酯;

苄基膦酸酯, 例如苄基膦酸二甲基2, 5-二-叔丁基-4-羟基酯, 苄基膦酸二乙基-3, 5-二-叔丁基-4-羟基酯, 苄基膦酸二(十八烷基)3, 5-二-叔丁基-4-羟基酯, 苄基膦酸二(十八烷基)5-叔丁基-4-羟基-3-甲基酯或3, 5-二-叔丁基-4-羟基苄基膦酸的单乙基酯的钙盐;

酰基氨基酚类, 例如4-羟基月桂N-酰苯胺, 4-羟基硬脂N-酰苯胺或氨基甲酸辛基N-(3, 5-二-叔丁基4-羟基苯基)酯;

$\beta$ -(3, 5-二-叔丁基4-羟基苯基)丙酸与单-或多元醇, 如与甲醇, 乙醇, 丁醇, n-辛醇, 异辛醇(辛醇的混合物), 十八醇, 1, 6-己烷二醇, 1, 9-壬烷二醇, 乙二醇, 1, 2-丙烷二醇, 新戊基二醇, 硫代二乙二醇, 二乙二醇, 三乙二醇, 季戊四醇, 三(羟基乙基)-异氰尿酸酯, N, N'-二(羟基乙基)草酰胺, 3-噻十一醇, 3-噻十五醇, 三甲基己烷二醇, 三羟甲基丙烷或4-羟基甲基-1-磷杂-2, 6, 7-三氧杂双环[2.2.2]辛烷的酯;

$\beta$ -(5-叔丁基4-羟基-3-甲基苯基)丙酸与单-或多元醇, 如与甲醇, 乙醇, n-辛醇, 异辛醇(辛醇的混合物), 十八醇, 1, 6-己烷二醇, 1, 9-壬烷二醇, 乙二醇, 1, 2-丙烷二醇, 新戊基二醇, 硫代二乙二醇, 二乙二醇, 三乙二醇, 季戊四醇, 三(羟基乙基)-异氰尿酸酯, N, N'-二(羟基乙基)草酰胺, 3-噻十一醇, 3-噻十五醇, 三甲基己烷二醇, 三羟甲基丙烷或4-羟基甲基-1-磷杂-2, 6, 7-三氧杂双环[2.2.2]辛烷的酯;

$\beta$ -(3, 5-二环己基-4-羟基苯基)丙酸与单-或多元醇, 如与甲醇, 乙醇, 辛醇, 异辛醇(辛醇的混合物), 十八醇, 1, 6-己烷二醇, 1, 9-壬烷二醇, 乙二醇, 1, 2-丙烷二醇, 新戊基二醇, 硫代二乙二醇, 二乙二醇, 三乙二醇, 季戊四醇, 三(羟基乙基)-异氰尿酸酯, N, N'-二

(羟基乙基)草酰胺, 3-噻十一醇, 3-噻十五醇, 三甲基己烷二醇, 三羟甲基丙烷或4-羟基甲基-1-磷杂-2, 6, 7-三氧杂双环[2.2.2]辛烷的酯;

3, 5-二-叔丁基-4-羟基苯基乙酸与单-或多元醇, 如与甲醇, 乙醇, 辛醇, 异辛醇(辛醇的混合物), 十八醇, 1, 6-己烷二醇, 1, 9-壬烷二醇, 乙二醇, 1, 2-丙烷二醇, 新戊基二醇, 硫代二乙二醇, 二乙二醇, 三乙二醇, 季戊四醇, 三(羟基乙基)异氰尿酸酯, N, N'-二(羟基乙基)草酰胺, 3-噻十一醇, 3-噻十五醇, 三甲基己烷二醇, 三羟甲基丙烷或4-羟基甲基-1-磷杂-2, 6, 7-三氧杂双环[2.2.2]辛烷的酯; 和

$\beta$ -(3, 5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙酸的酰胺如N, N'-二(3, 5-二-叔丁基-4-羟基苯基丙酰基)六亚甲基二酰胺, N, N'-二(3, 5-二-叔丁基-4-羟基苯基-丙酰基)三亚甲基二酰胺, N, N'-二(3, 5-二-叔丁基-4-羟基苯基丙酰基)酰肼或N, N'-二[2-(3-[3, 5-二-叔丁基-4-羟基苯基]丙酰基氧基)乙基]草酰胺(Naugard® XL-1, 由Uniroyal供给)。

例如, 抗氧化剂化合物是二苯基胺, 单-和二烷基化叔丁基/叔辛基-二苯基胺的混合物, 单-和二烷基化壬基二苯基胺的混合物, 亚苯基二胺或N, N'-二-仲丁基-亚苯基二胺。

组分c)的有效稳定化量是约0.05 ppm至约10, 000 ppm重量, 基于燃料组合物的重量。例如组分c)的存在量是约0.1 ppm至约1000 ppm, 约0.2 ppm至约100 ppm, 或约0.5 ppm至约25 ppm。例如, 组分c)的存在量是约0.05 ppm至约1000 ppm, 约0.05 ppm至约100 ppm, 或约0.05 ppm至约25 ppm, 基于整个燃料配方。例如, 组分c)的存在量是约0.1 ppm至约10, 000 ppm, 约0.2 ppm至约10, 000 ppm, 或约0.5 ppm至约10, 000 ppm, 基于整个燃料配方的重量。

稳定硝基氧化物与抗氧化剂的比率是例如约1:99至约95:5重量份。例如, 稳定硝基氧化物与抗氧化剂的重量比是约1:10至约10:1, 约1:5至约5:1, 约1:3至约3:1, 或约1:1重量份。稳定硝基氧化物与抗氧化剂的比率是例如约1:4重量份。

本稳定化组合物具有优异的过滤能力。因此, 提供了一种用于提高过滤能力和提高柴油燃料的十六烷值的方法, 该方法包括向十六烷值低于或等于50的柴油燃料加入,

b)有效量的至少一种选自十六烷增进剂的化合物和

c)i)有效稳定化量的至少一种选自稳定硝基氧化物化合物的化合

物或

ii)有效的协同稳定化量的至少一种选自稳定硝基氧化物化合物的化合物和至少一种选自芳族胺抗氧化剂和位阻酚类抗氧化剂的抗氧化剂化合物。

其它的已知添加剂也可存在于本发明的组合物中和方法中。其它的添加剂包括例如分散剂，例如烷基-取代的琥珀酰亚胺或琥珀酰胺和烷基多元胺；金属基燃烧改进剂，如二茂铁，腐蚀抑制剂，其它抗氧化剂，如胺-甲醛产物，消泡剂，防臭剂，抗磨损剂，流动改进剂，蜡抗沉降添加剂或其它可操作性改进剂，浊点抑制剂，摩擦改性剂，加溶剂，抗锈剂，洗涤剂润滑剂，其它热稳定剂，和类似物。其它添加剂的存在量可以是约5 ppm至约500 ppm重量，基于整个配方的重量。

本发明通过以下非限定性实施例说明。除非另有所指，份数和百分数是重量计的。

#### 实施例

##### 柴油燃料过滤能力

过滤能力根据ASTM试验方法D6468确定。柴油燃料样品在空气下加热至150摄氏度达90或180分钟。燃料随后被过滤，并通过反射率测定滤纸上的沉积物的量。滤纸上捕获的沉积物越多，过滤垫的反射率越低。太多的沉积会在实际的使用中堵塞过滤器。

下表给出了两种不同的低硫柴油燃料的结果。%反射比针对被加热至150摄氏度达90分钟的样品测定。含量是ppm，基于燃料配方。

配方	2-EHN	化合物1	化合物2	化合物3	共混物1	% 反射率
A	0	—	—	—	—	94
B	1500	—	—	—	—	69
C	1500	1.4	—	—	—	74
D	1500	10.4	—	—	—	78
E	0	—	—	—	—	95
F	1500	—	—	—	—	73
G	1500	—	1.0	—	—	74
H	1500	—	10.0	—	—	78
I	1500	—	—	1.0	—	80
K	1500	—	—	10.0	—	84
L	1500	—	—	—	1.0	79
M	1500	—	—	—	10.0	84

**2-EHN:硝酸2-乙基己基酯十六烷增进剂;**

**化合物1:癸二酸二(1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)酯;**

**化合物2:1-氧基-4-羟基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶;**

**化合物3:1-氧基-4-n-丙氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶;**

**共混物1:14%化合物1, 56%重量的单-和二烷基化叔丁基/叔辛基-二苯基胺混合物, 30%惰性芳族溶剂(重量).**

**配方A-D使用柴油燃料1.配方E-M使用柴油燃料2. 两种燃料根据本发明满足ASTM D975规格(柴油燃料规格).**

可以看出, 十六烷增进剂明显降低柴油燃料的过滤能力。即使所加的稳定硝基氧化物化合物的含量为1 ppm, 沉淀物也明显减少, 这表现为过滤垫反射比的可测的增加。因此, 通过硝基氧化物单独或与抗氧化剂结合使用, 柴油燃料形成可堵塞燃料过滤器和线路的不可溶材料的倾向下降。