



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1715375 B

(45) 授权公告日 2011.04.06

(21) 申请号 200510080758.1

59-69 行 .

(22) 申请日 2005.06.30

WO 03/040270 A2, 2003.05.15, 说明书第 8 页
第 10 行至第 10 页第 13 行及第 11 页 1-2 行 .

(30) 优先权数据

04253912.2 2004.06.30 EP

CN 1239496 A, 1999.12.22, 说明书第 1-6 页 .

(73) 专利权人 英菲诺姆国际有限公司

地址 英国牛津郡

审查员 王义刚

(72) 发明人 R · 卡普罗蒂 C · S · 法瓦

R · M · 汤普森 M · J · 威利斯

A · P · 布雷克斯皮尔

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 林柏楠 刘金辉

(51) Int. Cl.

C10L 1/18 (2006.01)

(56) 对比文件

US 5160350 A, 1992.11.03, 说明书第 3 栏第 19
行至第 4 栏第 36 行 .

US 2671758 A, 1954.03.09, 说明书第 4 栏 6 -
41 行及第 10 栏 58 行至第 11 栏第 3 行及第 15 栏

权利要求书 2 页 说明书 12 页

(54) 发明名称

燃料添加剂

(57) 摘要

一种添加剂组合物含有至少一种胶体金属化合物或金属物种和稳定组分, 其中所述稳定组分含有可通过 (i) 和 (ii) 之间的缩合反应得到的产物: (i) 至少一种醛或酮或其反应性等价物, 和 (ii) 至少一种含有一个或多个芳族结构的化合物, 所述芳族结构具有至少一个羟基和至少一个选自烷基、 $-\text{COOR}^1$ 或 COR^1 的其他取代基, 其中 R^1 表示氢或烷基。该组合物还可包含至少一种润滑改进剂。

1. 一种添加剂组合物,该组合物含有至少一种胶体金属化合物或金属物种和稳定组分,其中所述稳定组分含有可通过 (i) 和 (ii) 之间的缩合反应得到的产物:

(i) 至少一种醛或酮或其反应性等价物,和

(ii) 至少一种含有一个或多个芳族结构的化合物,所述芳族结构带有至少一个羟基和至少一个选自烷基、 $-\text{COOR}^1$ 或 COR^1 的其他取代基,其中 R^1 表示氢或烷基,其中所述稳定组分含有烷基酚甲醛缩合物或羟基苯甲酸酯甲醛缩合物,

其中反应性等价物指的是在所述缩合反应条件下产生醛的物质,或者是进行所需缩合反应产生与醛产生的那些结构等价的结构的物质。

2. 根据权利要求 1 的添加剂组合物,其中所述胶体金属化合物含有至少一种金属氧化物。

3. 根据权利要求 2 的添加剂组合物,其中所述金属氧化物选自氧化铁、二氧化铈或掺杂铈的氧化铁。

4. 根据权利要求 1-3 中任一项的添加剂组合物,其还含有至少一种润滑改进剂。

5. 根据权利要求 4 的添加剂组合物,其中所述至少一种润滑改进剂是羧酸或其酯。

6. 根据权利要求 1-3 中任一项的添加剂组合物,其基本上不含有含硫化合物。

7. 根据权利要求 4 的添加剂组合物,其基本上不含有含硫化合物。

8. 根据权利要求 5 的添加剂组合物,其基本上不含有含硫化合物。

9. 一种燃料组合物,该组合物含有较多量的燃料和较少量的根据权利要求 1-8 中任一项的添加剂组合物。

10. 根据权利要求 9 的燃料组合物,其中所述燃料含有中间蒸馏燃料油。

11. 一种稳定组分的用途,其用于稳定含有胶体金属化合物或金属物种的添加剂组合物,其中所述稳定组分含有可通过 (i) 和 (ii) 之间的缩合反应得到的产物:

(i) 至少一种醛或酮或其反应性等价物,和

(ii) 至少一种含有一个或多个芳族结构的化合物,所述芳族结构带有至少一个羟基和至少一个选自烷基、 $-\text{COOR}^1$ 或 COR^1 的其他取代基,其中 R^1 表示氢或烷基,

其中所述稳定组分含有烷基酚甲醛缩合物或羟基苯甲酸酯甲醛缩合物,

其中反应性等价物指的是在所述缩合反应条件下产生醛的物质,或者是进行所需缩合反应产生与醛产生的那些结构等价的结构的物质。

12. 根据权利要求 11 的用途,其中所述添加剂组合物还含有至少一种润滑改进剂。

13. 一种稳定组分的用途,其用于稳定含有胶体金属化合物或金属物种的燃料组合物,其中所述稳定组分含有可通过 (i) 和 (ii) 之间的缩合反应得到的产物:

(i) 至少一种醛或酮或其反应性等价物,和

(ii) 至少一种含有一个或多个芳族结构的化合物,所述芳族结构带有至少一个羟基和至少一个选自烷基、 $-\text{COOR}^1$ 或 COR^1 的其他取代基,其中 R^1 表示氢或烷基,

其中所述稳定组分含有烷基酚甲醛缩合物或羟基苯甲酸酯甲醛缩合物,

其中反应性等价物指的是在所述缩合反应条件下产生醛的物质,或者是进行所需缩合反应产生与醛产生的那些结构等价的结构的物质。

14. 根据权利要求 13 的用途,其中所述燃料组合物还含有至少一种润滑改进剂。

15. 一种提高燃料添加剂组合物或燃料组合物的稳定性的方法,其中所述燃料添加剂

组合物或燃料组合物含有胶体金属组合物或金属物种和任选至少一种润滑改进剂 ;该方法包括添加权利要求 1 中定义的稳定组分。

燃料添加剂

[0001] 本发明涉及含有胶体物种的添加剂组合物和燃料组合物并涉及稳定组分用于稳定所述组合物的用途。

[0002] 添加剂和燃料组合物可以含有金属化合物和 / 或金属物种。正如本领域已知的, 这些物种作为催化剂可有效地作为催化剂以有助于柴油颗粒过滤器的再生, 作为燃烧促进剂以降低烟灰点火温度。所述物种可以添加到基础燃料中或者储存在单独的机车箱中以在需要时计量入发动机。当所述物种需要在载液或燃料中保持悬浮状态时, 胶体材料是优选的。当使用单独的箱体和定量系统时, 可能需要将所述金属物种长期保持在稳定的悬浮状态, 例如如果将该箱体装于车辆上则长达数年。甚至当加入基础燃料中时, 尽管所述物种不需要这样长期地保持在稳定的悬浮状态, 但是也会出现问题, 特别是在燃料储存期间。

[0003] 已经注意到, 在添加剂和燃料组合物中胶体金属化合物和金属物种通常是不稳定的, 该问题在低环境温度和高环境温度下更严重。短时间后组合物会变得模糊或混浊, 并且当发生相分离时形成沉淀物。另外注意到, 一些润滑改进剂以及脂肪酸甲酯 (FAME) 的存在会进一步破坏所述胶体悬浮液的稳定性。

[0004] 本发明通过使用稳定组分以稳定添加剂和燃料组合物中的胶体金属化合物和金属物种的方式解决此问题。

[0005] 因此, 第一方面, 提供了一种含有至少一种胶体金属化合物或金属物种和稳定组分的添加剂组合物, 其中所述稳定组分含有可通过 (i) 和 (ii) 之间的缩合反应得到的产物:

[0006] (i) 至少一种醛或酮或其反应性等价物, 和

[0007] (ii) 至少一种含有一个或多个芳族结构的化合物, 所述芳族结构带有至少一个羟基和至少一个选自烷基、 $-\text{COOR}^1$ 或 COR^1 的其他取代基, 其中 R^1 表示氢或烷基。

[0008] 在一个实施方案中, 所述组合物还含有至少一种润滑改进剂。这可以例如包括羧酸或其酯。

[0009] 优选地, 所述添加剂组合物基本上不含有含硫化合物。优选地, 所述添加剂组合物基本上不含有含磷化合物。更优选地, 所述添加剂组合物基本上不含有含硫化合物和含磷化合物。

[0010] 第二方面, 提供了一种燃料组合物, 其含有较多量的燃料和较少量的如第一方面中定义的添加剂组合物。

[0011] 优选地, 所述燃料组合物含有中间蒸馏燃料油 (middle distillate fuel oil)。

[0012] 第三方面, 提供了根据第一方面定义的稳定组分用于稳定含有胶体金属化合物或金属物种的添加剂组合物的用途。

[0013] 第四方面, 提供了根据第一方面定义的稳定组分用于稳定含有胶体金属化合物或金属物种的燃料组合物的用途。

[0014] 第五方面, 提供了一种提高燃料添加剂组合物或燃料组合物的稳定性的方法, 其中所述燃料添加剂组合物或燃料组合物含有胶体金属化合物或金属物种和非必要的至少一种润滑改进剂; 该方法包括添加根据第一方面定义的稳定组分。

[0015] 添加根据本发明的稳定组分可提供在宽温度范围内具有优良稳定性的含有胶体物种的添加剂组合物和燃料组合物。可以提高在储存和应用中（尤其是在极端温度下、特别是在高温下）以及在破坏稳定性的润滑改进剂的存在下的稳定性。可使得模糊现象和混浊以及相分离的出现受到阻碍。

[0016] 稳定组分

[0017] 反应物 (i) 包含一种或多种醛或酮或其反应性等价物。“反应性等价物”指的是在所述缩合反应条件下产生醛的物质，或者是进行所需缩合反应产生与醛产生的那些结构等价的结构的物质。典型的反应性等价物包括所述醛的低聚物或聚合物、缩醛或醛溶液。

[0018] 所述醛可以是单醛或二醛，并可以含有其他官能团，例如在产物中能够发生后反应的 -COOH 基。所述醛优选含有 1 ~ 6 个碳原子，更优选含有 1 ~ 4 个碳原子。所述醛优选为脂族的，例如烷基醛或烯基醛。所述醛 (i) 可以含有不同醛的混合物。

[0019] 优选的反应物 (i) 为甲醛、乙醛、丙醛、丁醛和其取代的类似物或反应性等价物以及乙醛酸（或丙酮酸）。甲醛是特别优选的。

[0020] 所述芳族结构或每个芳族结构可以仅由碳和氢组成，或者可以含有碳、氢和一个或多个杂原子。可以理解的是为了能够与反应物 (i) 进行所述缩合反应，反应物 (ii) 含有至少一个可以在该反应中被替代的氢以使得在醛 (i) 和反应物 (ii) 之间形成碳-碳键。该氢优选键合至反应物 (ii) 中的至少一个芳族结构上。

[0021] 优选的芳族结构选自以下：

[0022] (a) 例如苯环的单环核，和

[0023] (b) 多环芳族核。所述多环核可以是稠合型的（例如萘、蒽、吡啶基等），或者它们可以是桥连型的，其中单个芳环通过桥键彼此连接。所述桥键可以选自碳-碳单键、醚键、亚甲基键、低级亚烷基键、二（低级烷基）亚甲基键、低级亚烷基醚键以及这些桥键的混合。

[0024] 当在所述芳族核中存在键时，每个核中通常存在不超过五个这样的键；不过，通常所述芳族核是单环核或至多四个环的稠环核。

[0025] 更优选地，所述芳族结构是苯核或取代苯核。

[0026] 在本说明书中使用的术语“烃基”是指具有直接连到该分子其余部分的碳原子并具有烃特征或主要具有烃特征的基团。其实例包括烃基，包括脂族的（例如烷基或烯基）、脂环族的（例如环烷基或环烯基）、芳族的、和脂环族取代的芳族的、以及芳族取代的脂族和脂环族的基团。脂族基团有利的是饱和的并可以是线型或支化的，优选支化的。这些基团可以含有非烃取代基，条件是它们的存在不会改变该基团的主要烃特征。其实例包括酮、羟基、硝基、氰基、烷氧基和酰基。

[0027] 取代烃基的实例包括 2-羟基乙基、3-羟基丙基、4-羟基丁基、2-酮基丙基、乙氧基乙基和丙氧基丙基。这些基团可以在另外由碳原子组成的链或环上还含有或作为选择地含有不同于碳的原子。合适的杂原子包括例如氮和优选的氧。优选地，所述烃基为脂族基团，例如烯基或烷基，其可以是直链的，或者优选是支化的。

[0028] 优选地，所述烃基含有 4 ~ 40 个碳原子，更优选 6 ~ 24 个碳原子，例如 6 ~ 18 个碳原子。

[0029] 优选地，在所述一个或多个芳族结构上的其他取代基处于相对所述烃基而言的对位上。尽管不如前述方式优选，但是也可以考虑间位取代的物种。具有多个其他取代基的

物种也包括在内。在所述物种中,所述取代基可以相同或不同。

[0030] 制备适合作为反应物 (ii) 的化合物的合成方法是本领域已知的。例如,在合适催化剂的存在下,它们可以通过 Friedel-Crafts 反应形成。

[0031] 后续的 (ii) 和 (i) 的缩合反应通常在约 30℃~约 200℃、优选约 80℃~约 150℃ 的温度范围内进行。该反应通常伴随水的产生,将所述水从该反应混合物中排出,因此促进该反应完全。这可以通过常规技术实现,例如共沸蒸馏、真空蒸馏等。

[0032] 所述反应时间和由此形成的中间体一般发生的时间不是关键的,并且为约 0.25~约 48 小时,通常为约 1~8 小时。

[0033] 在该反应中经常使用实质上惰性的、通常呈液体的有机溶剂/稀释剂以降低粘度,但这种使用不是绝对必需的。为此目的经常可以使用过量的一种或多种反应物。可用的有机溶剂/稀释剂包括低级烷醇,例如丁醇和戊醇;芳烃,例如苯、甲苯、二甲苯和高级烷基苯;脂族烃,例如癸烷、十二烷;环烷和烷基环烷;煤油;矿物油等,以及两种或更多种任何所述常用溶剂/稀释剂的混合物。显然,“实质上惰性”的溶剂/稀释剂是一种以任何显著量不与所述反应物或产物反应的溶剂/稀释剂,优选根本不与其反应。

[0034] 通常用碱或酸催化醛 (i) 和 (ii) 的反应;优选用酸催化剂,例如无机酸如盐酸或硫酸,或者有机酸如对甲苯磺酸。合适的碱催化剂包括碱金属氢氧化物和四甲基氢氧化铵。对于存在的每摩尔醛而言,可以使用至多一摩尔的催化剂,通常使用以每摩尔 (ii) 计约 0.1~5mol 的催化剂。

[0035] 通常优选在进一步处理之前用低分子量的有机或无机酸中和碱催化剂。然而,这种中和不是必须的。用于实现所述中和的酸包括低级链烷酸,例如甲酸和乙酸,以及无机酸,例如硫酸、盐酸、磷酸、硝酸等。

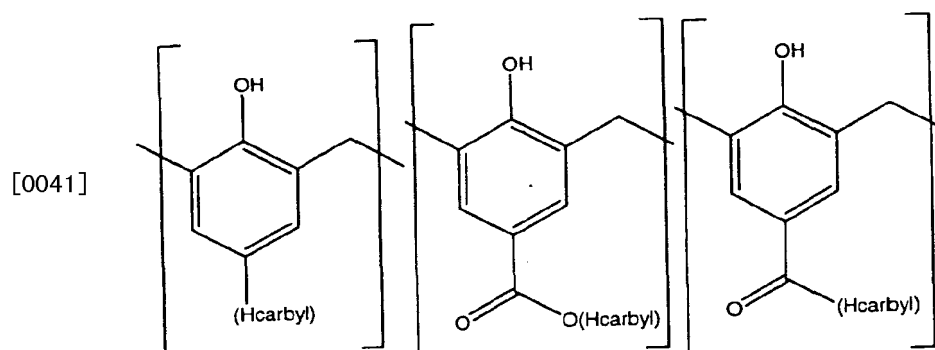
[0036] 据信本发明的组合物含有源自与所述芳族化合物的有机残基相连的所述醛的有机残基的桥键。因此,当 (i) 是甲醛时,形成亚甲基桥。然而,本发明决不限于提及所述的桥键。桥键的形成可导致包含 (ii) 单元的线型或环状大分子。

[0037] 所述缩合产物的一个实例通过如下方式制备:将在 50ml 二甲苯中的 0.1g 对甲苯磺酸一水合物、40g 对位取代的支化壬基酚和 5.75g 95% 的多聚甲醛的搅拌混合物加热至 80~85℃ 达 2 小时,然后在 150~155℃ 下回流 6 小时,经 Dean 和 Stark 接收器连续除去反应水。该产物的 Mn 为 2050, Mw 为 2940。

[0038] 通常,所述缩合反应的产物具有的由 GPC 测定的相对聚苯乙烯标准物的数均分子量 (Mn) 为 500~10000,优选 500~5000,更优选 500~2500。所述分子量分布 (Mw/Mn, 其中 Mn 和 Mw 均由 GPC 测定) 有利地为 1~2,优选 1~1.5,例如 1.3~1.4。

[0039] 优选地,从含有至少一个脂族烃基取代的酚(例如支链 C₉ 或 C₁₂ 烷基苯酚)的反应物 (ii) 形成所述产物。

[0040] 在一个特别优选的实施方案中,所述稳定组分含有烷基-酚甲醛缩合物例如壬基-苯酚甲醛缩合物,或羟基苯甲酸酯甲醛缩合物例如基于异癸酯或 2-乙基己基/正辛基混合酯的缩合物。代表物是基于以下结构所示的重复单元的物质。



[0042] 其中 (Hcarblyl) 表示如上文中定义的烃基。

[0043] 胶体金属化合物或金属物种

[0044] 通常,所述胶体金属化合物或金属物种为纳米颗粒形式。术语“纳米颗粒”是指那些尺寸可方便地以纳米 ($1\text{nm} = 10^{-9}\text{m}$) 表达的颗粒。所述颗粒通常用符号 d_m 通过粒度分布来描述,其中 m 指的是其颗粒尺寸小于或等于所述尺寸的样品的百分数。例如, $d_{90} = 10\text{nm}$ 对应于其 90% 颗粒的尺寸小于或等于 10nm 的样品。所述颗粒尺寸和分布可通过使用透射电子显微镜或通过其他测定尺寸的技术例如光散射进行测定。

[0045] 本发明中,所述胶体物种的 d_{90} 值优选小于 50nm,更优选小于 20nm,甚至更优选小于 10nm,例如小于 5nm。

[0046] 许多类型的金属化合物和金属物种适用于本发明。这些可以包括表面活性剂的粘合表面层 (bound surface layer)。表面活性剂的实例包括脂肪酸和支链脂肪酸或衍生物,例如异硬脂酸或新癸酸。合适物种的一些实例是在 EP0261002、EP0575189、US5449387 和 US6136408 中描述的那些。

[0047] 优选地,所述胶体物种是金属氧化物物种。特别优选为铁氧化物、二氧化铈、掺杂的铁氧化物和掺杂的二氧化铈。掺杂的物种是指该金属氧化物中一定量的金属被一种或多种其他金属代替的物种。一个优选的实例是掺杂铈的氧化铁,其中部分铁被铈代替。作为选择的优选实例是掺杂铁的二氧化铈。通常在掺杂物种中,掺杂剂是少量的,例如掺杂铈的氧化铁可含有从 1 重量%或更少直至 30 重量%或更多的铈。然而,还意指所述掺杂物种的定义包括那些其中金属不占主要量的物种。

[0048] 更一般地,可以使用例如稀土金属、过渡金属 (周期表 IIA 到 IIB 族) 的金属的氧化物和周期表 IIIB 和 IVB 族元素的氧化物,其可单独使用或以掺杂的物种使用。除了铈和铁之外,优选的金属还包括锰、钙和镁。

[0049] 作为金属氧化物的一个替代方案,可使用上文所述金属的其他化合物。特别地,可使用金属氢氧化物和金属碳酸盐。如前文所述,这些可以是单个元素的化合物或掺杂物种。

[0050] 作为金属氧化物物种的另一替代方案,可使用上文所述元素的元素物种。如前文所述,这些可以是单个元素或掺杂物种。在本文中,掺杂物种可以更准确地描述为合金或金属间物种。

[0051] 本发明还包括使用多种类型的胶体物种。例如,可使用两种或更多种金属氧化物物种,如同可以使用两种或更多种元素物种、两种氢氧化物、两种碳酸盐或其任何混合物。

[0052] 制备所述胶体物种的方法以及合适材料的范围对于本领域技术人员来说是已知的。

[0053] 润滑改进剂

[0054] 合适的润滑改进剂包括 $C_2 \sim C_{50}$ 羧酸的一元醇或多元醇酯例如单油酸甘油酯、多元酸和 $C_2 \sim C_5$ 一元醇的酯、二聚羧酸的酯、多元羧酸和环氧化物（例如 1,2-环氧乙烷和 1,2-环氧丙烷）的反应产物,和源自脂肪酸例如植物油脂肪酸甲酯的润滑添加剂,以及单乙醇胺和二乙醇胺的脂肪酸酰胺。

[0055] 有利地,所述羧酸可以是多元羧酸,优选二元酸,优选在所述羰基之间具有 9 ~ 42 个碳原子,更特别地具有 12 ~ 42 个碳原子,所述醇有利地具有 2 ~ 8 个碳原子和 2 ~ 6 个羟基。

[0056] 有利地,所述酯的分子量为最多 950,优选为最多 800。所述二元羧酸可以是饱和的或不饱和的;有利地其为任选氢化的“二聚”酸,优选二聚油酸或者特别是二聚亚油酸,或其混合物。所述醇有利地为二醇,更有利地为链烷二醇或氧杂链烷二醇,优选乙二醇。所述酯可以为多元醇的偏酯,并可以含有一个或多个游离羟基;然而,有利地,通过一元醇例如甲醇将未被所述二醇酯化的任何酸基团端封。使用两种或更多种润滑改进剂属于本发明的范围内。

[0057] 另一优选的润滑改进剂是含有以下成分的酯混合物:

[0058] (d) 不饱和一元羧酸和多元醇的酯,和

[0059] (e) 不饱和一元羧酸和具有至少三个羟基的多元醇的酯,

[0060] 其中酯 (d) 和 (e) 是不同的。

[0061] 此处术语“多元醇”用来描述具有多个羟基的化合物。优选 (d) 是具有至少三个羟基的多元醇的酯。

[0062] 具有至少三个羟基的多元醇的实例是那些分子中具有 3 ~ 10 个、优选 3 ~ 6 个、更优选 3 ~ 4 个羟基并具有 2 ~ 90 个、优选 2 ~ 30 个、更优选 2 ~ 12 个、最优选 3 ~ 4 个碳原子的多元醇。所述醇可以为脂族的、饱和或不饱和的和直链或支化的,或其环状衍生物。

[0063] 有利地,(d) 和 (e) 均为三元醇的酯,特别是甘油或三羟甲基丙烷的酯。其他合适的多元醇包括季戊四醇、山梨糖醇、甘露糖醇、肌醇、葡萄糖和果糖。

[0064] 由其衍生出所述酯的不饱和一元羧酸可以具有与所述羧基团相连的烯基、环烯基或芳族烃基。所述烃基可被一个或多个杂原子例如 O 或 N 间断。

[0065] 优选 (d) 和 (e) 均为烯基一元羧酸,该烯基优选具有 10 ~ 36 个、例如 10 ~ 22 个、更优选 18 ~ 22 个、特别地 18 ~ 20 个碳原子。所述烯基可以是单不饱和或多不饱和的。特别优选 (d) 是单不饱和烯基一元羧酸的酯,和 (e) 是多不饱和烯基一元羧酸的酯。所述多不饱和酸优选为二不饱和或三不饱和的。所述酸可以源自天然材料,例如植物或动物提取物。天然来源的酸的实例包括具有不同含量松香酸的松浆油脂肪酸以及可从菜籽油、苕荳油、豆油、棉籽油、向日葵油、蓖麻油、橄榄油、花生油、玉米油、杏仁油、棕榈仁油、椰子油、芥子油、牛油、蹄油和鱼油获得的酸。还可以使用再循环油。

[0066] 特别优选的单不饱和酸是油酸和反油酸。特别优选的多不饱和酸是亚油酸和亚麻酸。

[0067] 所述酯可以是偏酯或全酯,即每个多元醇的部分或全部羟基可以被酯化。优选 (d) 或 (e) 中至少一个是偏酯,特别是单酯。当 (d) 和 (e) 均为单酯时可获得特别好的性能。

[0068] 可以用本领域公知的方法例如缩合反应来制备所述酯。如果需要,所述醇可以与

例如酸酐或酰氯的酸衍生物反应以促进该反应并提高产率。

[0069] 酯 (d) 和 (e) 可以分别制备并然后混合在一起, 或者可以从起始原料的混合物一起制备。特别地, 可以将市售可得的合适酸的混合物与选定的醇例如甘油反应以形成混合的酯产物。特别优选的市售酸混合物是那些含有油酸和亚油酸的酸混合物。在这些混合物中, 可以存在少量其它的酸, 或酸聚合产物, 不过这些应当不超过所述全部酸混合物的 15 重量%, 更优选不超过 10 重量%, 最优选不超过 5 重量%。

[0070] 类似地, 可以通过单一酸和醇混合物反应制备酯混合物。

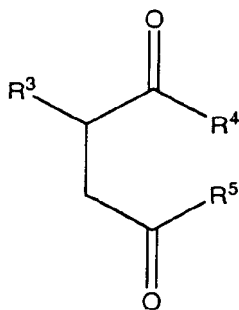
[0071] 一种非常优选的酯混合物是通过油酸和亚油酸的混合物与甘油反应得到的, 该混合物主要含有 (d) 单油酸甘油酯和 (e) 单亚油酸甘油酯, 优选以近似相等的重量比例获得。

[0072] 其他实例是通过将上述 $C_2 \sim C_{50}$ 羧酸的酯与无灰分散剂组合而制备的润滑改进剂, 该无灰分散剂含有具有至少 10 个碳原子的烃基取代基的酰化的氮化合物, 其通过酰化试剂与氨基化合物反应而制得, 例如聚异丁烯基 ($C_{80} \sim C_{500}$) 琥珀酸酐与具有 3 ~ 7 个氨基氮原子的亚乙基多胺的反应产物。

[0073] 作为上述酯的一个替代方案, 或者与其组合的方案, 所述润滑改进剂可以含有一种或多种关于所述酯润滑改进剂公开的类型羧酸。所述酸可以是一元羧酸或多元羧酸、饱和的或不饱和的、直链的或支链的, 并可用品式 $R^{11}(COOH)_x$ 概括, 其中 x 是 1 ~ 4, R^{11} 是 $C_2 \sim C_{50}$ 烃基。实例是癸酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、油酸、反油酸、棕榈油酸、岩芹酸 (petaoselic acid)、蓖麻油酸、亚油酸、亚麻酸、二十酸、松浆油脂肪酸、菜籽油、向日葵油和脱水蓖麻油脂肪酸、和松香酸及其异构体和混合物。所述多元酸可以是二聚酸, 例如由不饱和脂肪酸如亚油酸或油酸二聚作用形成的那种。

[0074] 润滑改进剂化学品的另一实例是在 W097/45507 和 W002/02720 中描述的下式化合物;

[0075]



[0076] 其中 R^3 是 C_{10-32} 烯基, R^4 和 R^5 是 $(-OCH_2CH_2)_nOH$ 、 $(-OCH_2CHCH_3)_nOH$ 或 $-OCH_2CHOHCH_2OH$, 其中 $n = 1-10$ 。

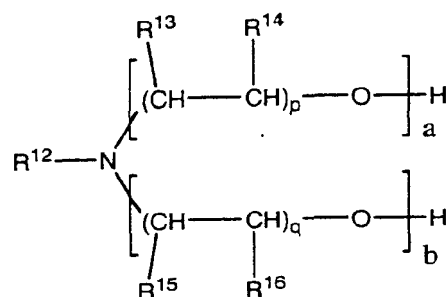
[0077] 其他润滑添加剂是上述酯与乙烯 - 不饱和酯共聚物的组合, 该共聚物除源自乙烯的单元外还具有下式单元:

[0078] $-CR^6R^7-CHR^8-$

[0079] 其中 R^6 表示氢或甲基; R^7 表示 $COOR^9$, 其中 R^9 表示直链的具有 1 ~ 9 个碳原子的烷基, 或者如果其含有 2 个或更多个碳原子时可以是支化的, 或者 R^7 表示 $OOCR^{10}$, 其中 R^{10} 表示 R^9 或 H; R^8 表示 H 或 $COOR^9$ 。实例是乙烯 - 乙酸乙烯酯和乙烯 - 丙酸乙烯酯以及存在 5 ~ 40% 乙烯基酯的其他共聚物。

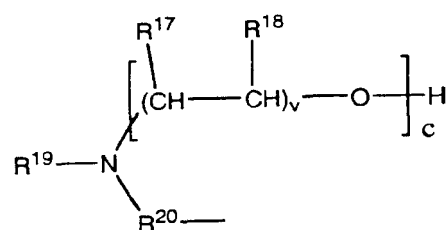
[0080] 其他润滑改进剂是下式的羟基胺：

[0081]



[0082] 其中 R¹² 是具有一个或多个双键的烯基或烷基并含有 4 ~ 50 个碳原子,或者是下式的基团：

[0083]



[0084] 其中 R¹³、R¹⁴、R¹⁵、R¹⁶、R¹⁷ 和 R¹⁸ 分别独立地为氢或低级烷基；R¹⁹ 是具有一个或多个双键的烯基或烷基并含有 4 ~ 50 个碳原子；R²⁰ 是含有 2 ~ 35 个、例如 2 ~ 6 个碳原子的亚烷基；p、q 和 v 分别是 1 ~ 4 的整数；a、b 和 c 分别可以为 0,条件是 a、b 或 c 中的至少一个是 1 ~ 75 的整数。

[0085] 其他润滑添加剂是水杨酸和烷基化水杨酸的酯、胺和胺盐衍生物。

[0086] 例如在 EP0807676、W094/17160 和 W099/15607 中描述了一些润滑改进剂。

[0087] 燃料

[0088] 优选地,所述燃料含有燃料油。

[0089] 所述燃料油可以是烃燃料,例如石油基燃料油如煤油或蒸馏燃料油、合适地是中间蒸馏燃料油,即在精炼粗制油中作为较轻煤油和喷气燃料馏分和较重燃料油馏分之间的馏分获得的燃料油。所述蒸馏燃料油通常在约 100℃ ~ 约 500℃、例如 150℃ ~ 约 400℃ 范围内沸腾,例如那些具有 360℃ 以上较高终沸点(通过 ASTM-D86)的燃料。中间蒸馏油含有在一定温度范围内沸腾的一系列烃。也可以用倾点、浊点和 CFPP 点以及它们的初沸点(IBP)和终沸点(FBP)对其进行表征。所述燃料油可以包含大气压蒸馏油或真空蒸馏油、或裂化瓦斯油、或者直馏馏分与热和 / 或催化裂化的蒸馏油以任意比例形成的混合物。最常见的石油蒸馏燃料是煤油、喷气燃料、柴油机燃料、加热用油和重燃料油,柴油机燃料和加热用油是优选的。柴油机燃料或加热用油可以是直馏大气压蒸馏油,或可以含有少量、例如至多 35 重量%的真空瓦斯油或裂化瓦斯油或者两者。

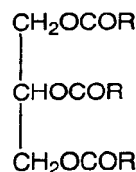
[0090] 加热用油可以由裂化蒸馏油(例如催化循环油料)和直馏蒸馏油(例如瓦斯油、石脑油等)的混合物制得。柴油机燃料的典型规格包括最低闪点为 38℃ 和 90% 的蒸馏点处于 282 ~ 380℃ 之间(见 ASTM Designations D-396 和 D-975)。

[0091] 所述燃料油还可以是动物或植物油来源(即“生物燃料”),或者与一种或多种生

物燃料组合的上述矿物油。生物燃料是来自动物或植物源的燃料,其从可再生来源获得。在本说明书中,术语“生物燃料”是指植物或动物油或两者或其衍生物。植物油(例如菜籽油)的某些衍生物例如通过进行皂化和用一元醇再酯化而得到的那些可以用作柴油机燃料的替代品。

[0092] 植物油主要是一元羧酸(例如含有 10 ~ 25 个碳原子的酸)的三甘油酯,并具有下式:

[0093]



[0094] 其中 R 是 10 ~ 25 个碳原子的脂族基团,其可以是饱和或不饱和的。

[0095] 一般而言,所述油含有多种酸的甘油酯,其量和种类随所述油的源植物而变化。

[0096] 所述油的实例是菜籽油、苕荳油、豆油、棉籽油、向日葵油、蓖麻油、橄榄油、花生油、玉米油、杏仁油、棕榈仁油、椰子油、芥子油、牛油和鱼油。优选菜籽油,其是用甘油部分酯化的脂肪酸的混合物,这是因为菜籽油可以大量提供并可从菜籽以简单的方式通过压榨而获得。

[0097] 其衍生物的实例是植物或动物油的脂肪酸的烷基酯,例如甲基酯。所述酯可以通过酯交换作用获得。

[0098] 作为脂肪酸的低级烷基酯,可以考虑以下类型,例如作为市售的混合物:具有 12 ~ 22 个碳原子的脂肪酸例如月桂酸、肉豆蔻酸、十七酸、棕榈酸、棕榈油酸、硬脂酸、油酸、反油酸、岩芹酸、蓖麻油酸、桐酸、亚油酸、亚麻酸、二十酸、顺 9-二十碳烯酸、二十二烷酸或芥酸的乙酯、丙酯、丁酯,特别是甲酯,其碘值为 50 ~ 150,特别是 90 ~ 125。具有特别有利性质的混合物是主要含有(即含有至少 50wt%)具有 16 ~ 22 个碳原子和 1、2 或 3 个双键的脂肪酸的甲酯的那些。优选的脂肪酸的低级烷基酯是油酸、亚油酸、亚麻酸和芥酸的甲酯。

[0099] 所述类型的市售混合物例如通过天然脂肪和油的断裂和酯化作用(通过与低级脂族醇的酯交换)而获得。为了制备脂肪酸的低级烷基酯,从具有高碘值的脂肪和油开始是有利的,例如向日葵油、菜籽油、苕荳油、蓖麻油、豆油、棉籽油、花生油或牛油。基于新型菜籽油的脂肪酸的低级烷基酯是优选的,其脂肪酸组分 80wt% 以上源自具有 18 个碳原子的不饱和脂肪酸。

[0100] 燃料油的其他实例包括喷气燃料;费-托燃料;和柴油/醇或柴油/水乳液或溶液。费-托燃料(也称为 FT 燃料)包括作为 GTL 燃料和煤转化燃料描述的那些。为了制备所述燃料,首先产生合成气($\text{CO} + \text{H}_2$),然后通过 Fischer-Tropsch 工艺将其转换为正链烷。然后可以通过例如催化裂化/重整或异构化、加氢裂化和加氢异构化的方法使得正链烷改性,从而产生多种烃,例如异链烷烃、环烷烃和芳族化合物。所得的 FT 燃料可以原样使用,或者与例如本说明书中提到的其他燃料组分和燃料类型组合使用。W00104239A; W00015740A; W00151593A; W09734969A 和 W0155282 描述了柴油/水乳液的实例。W00031216A; W09817745A 和 W00248294A 描述了柴油-乙醇乳液/混合物的实例。

[0101] 优选地,所述燃料油的硫含量为至多 0.2 重量%,特别地至多 0.05 重量%。具有更低含量硫的燃料也是合适的,例如,按重量计具有低于 50ppm、优选低于 20ppm、例如 10ppm 或更低含量硫的燃料。

[0102] 载液

[0103] 所述添加剂组合物通常含有载液,其适于作为将所述添加剂加入主体油例如蒸馏燃料中的方法,这种加入可以通过本领域公知的方法进行。根据需要,所述添加剂组合物还可以含有其他添加剂。载液的实例是有机溶剂,其包括烃溶剂,例如石油馏分,如石脑油、煤油、柴油和加热用油;芳族烃,例如芳族馏分,如以“SOLVesso”商品名出售的那些;醇,例如 2-乙基己醇、异癸醇和十三醇,和/或酯;以及链烷烃,例如己烷和戊烷和异链烷烃,例如以“ISOPAR”和“CIPAR”商品名出售的那些。当然,选择所述载液时必须考虑其与所述添加剂和油的相容性。

[0104] 优选地,按重量计,所述胶体物种占 1 ~ 100ppm、更优选 1 ~ 50ppm、合适地 1 ~ 20ppm、特别地 1 ~ 10ppm 的燃料组合物。

[0105] 优选地,按重量计,所述稳定组分占 1 ~ 500ppm、更优选 1 ~ 200ppm、合适地 1 ~ 125ppm、例如 1 ~ 100ppm、或 1 ~ 50ppm、或 1 ~ 10ppm 的燃料组合物。

[0106] 当优选地存在时,按重量计,所述润滑改进剂占 1 ~ 500ppm、更优选 50 ~ 300ppm、合适地 150 ~ 200ppm 的燃料组合物。

[0107] 所述胶体物种、稳定组分以及如果存在的润滑改进剂在所述添加剂组合物中的总量优选尽可能高。这可最大限度地减少所需添加剂的量。在所述添加剂组合物中各组分的比例优选使得当添加至燃料组合物中时可达到上述限定的范围。通常,在所述添加剂组合物中胶体物种的量与稳定组分的量之比在 1 : 100 ~ 1 : 1 的范围内。

[0108] 本发明的其他方面涉及所述稳定组分的用途。由以上描述显然可知,可将所述稳定组分添加至含有胶体物种的添加剂组合物中,然后将该添加剂组合物添加至燃料中。作为选择,可以在添加胶体物种之前或之后将所述稳定组分直接添加至所述燃料中。如本领域已知的,添加剂组合物可以含有其他组分,包括润滑改进剂、清净剂、低温流动改进剂、缓蚀剂和抗静电添加剂。

[0109] 以下仅作为示范描述本发明。

[0110] 胶体金属氧化物物种的相稳定性的提高。

[0111] 实施例 1

[0112] 表 1 给出在 80°C 下 1 类柴油机燃料的静态储存稳定性实验的结果。

[0113] 表 1

样品	金属氧化物胶体 (ppm)	APFC (ppm)	HBFCa (ppm)	HBFCb (ppm)	相分离 稳定性 (天)
8275067A	10	—	—	—	4
8275067AC	10	200	—	—	7
8275067AE	10	—	200	—	9
8275067AG	10	—	—	200	8

[0114] 结果显示,与不含稳定剂的燃料(8275067A)相比,各稳定组分均提高了所述燃料中金属氧化物胶体的相稳定性。

[0115] 实施例 2

[0116] 表 1 给出在 80℃ 下 1 类柴油机燃料的静态储存稳定性实验的结果。

[0117] 表 2 表明,所述胶体金属氧化物物种单独在 1 类燃料中表现的相稳定性差,如在 2 天后出现混浊和 4 天内出现完全相分离(样品 ID8275113B)所证实的。

[0118] 与对照样品相比,在商用处理比率下添加两类润滑改进剂化学品(二聚酸乙氧基化物和脂肪酸甘油酯)不能显著提高所述胶体的稳定性(样品 ID 分别为 8275113C 和 D)。

[0119] 然而,与样品 8275113C 相比,向所述混合物中添加少量的取代酚稳定剂(APFC、HBFC)显著改善了混浊开始的时间(样品 ID8275113E 到 8275113AF)。这表示由于所述燃料添加剂的存在,胶体金属氧化物物种的稳定性得到提高。

[0120] 此外,在样品(样品 ID8275113E 到 8275113AF)中所述稳定剂结构可以提高抵抗相分离的能力。

[0121]

表 2

样品	金属氧化物 胶体(ppm)	LE1 (ppm)	LE2 (ppm)	APFC (ppm)	HBFCa (ppm)	HBFCb (ppm)	开始混浊 *(天)	相分离稳定性 *(天)	注释*
8275113B	10						2	4	DPF 对照
8275113C	10	150					1	5	DPF 对照+ 润滑改进剂 1
8275113D	10		200				-	2	DPF 对照+ 润滑改进剂 2
8275113E	10	150		25			4	-	DPF+LE1+ APFC 稳定剂
8275113I	10	150		125			7	11	
8275113J	10		200	25			2	3	DPF+LE2+ APFC 稳定剂
8275113L	10		200	75			-	4	
8275113M	10		200	100			7	8	
8275113N	10		200	125			9	-	
8275113O	10	150			25		3	11	DPF+LE1+ HBFCa 稳定剂
8275113Q	10	150			75		7	11	
8275113T	10		200		25		2	3	DPF+LE2+ HBFCa 稳定剂
8275113U	10		200		50		-	15	
8275113Y	10	150				25	3	-	DPF+LE1+ HBFCb 稳定剂
8275113AA	10	150				75	4	8	
8275113AE	10		200			50	2	3	DPF+LE2+ HBFCb 稳定剂
8275113AF	10		200			75	4	7	

[0122] * 开始混浊=第一次出现轻微悬浮的混浊(以天计);相分离稳定性=第一次出现清晰的沉淀物(以天计)。

[0123] LE1 = 二聚酸乙氧基化物 ;LE1 = 脂肪酸甘油酯 ;APFC = 烷基酚甲醛缩合物 ;HBFCa = 基于异癸酯的羟基苯甲酸酯甲醛缩合物 ;HBFCb = 基于 2- 乙基己基 / 正辛基 (3 : 1) 混合酯的羟基苯甲酸酯甲醛缩合物。

[0124] 实施例 3

[0125] 表 3 显示,在 80℃下 1 类燃料中胶体金属氧化物物种在 3 ~ 4 天内开始形成明显混浊 (样品 ID8275127A 和 B)。

[0126] 向该体系中加入 150ppm 乙氧基化的二聚酸润滑改进剂组分导致在 2 天内完全相分离 (样品 ID8275127C)。

[0127] 在所述润滑改进剂存在下向该体系中加入 50ppm 的 APFC 稳定剂显著改善了抵抗金属氧化物胶体体系的出现混浊和相分离能力。

[0128]

表 3

样品	金属氧化物 胶体 (ppm)	LE1 (ppm)	APFC (ppm)	开始混浊 (天)	相分离稳定性 (天)	注释
8275127A	10			3	4	DPF 对照
8275127B	10			4	8	
8275127C	10	150		-	2	DPF 对照 + 润滑改进剂 1
8275127D	10	150	50	4	10	DPF+LI1+ APFC 稳定剂
8275127E	10	150	50	5	10	
8275127F	10	150	50	4	9	