

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发 明 专 利 说 明 书

专利号 ZL 200510104137.2

[51] Int. Cl.

C10L 1/22 (2006.01)

C07C 255/33 (2006.01)

C07C 253/16 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 7 月 11 日

[11] 授权公告号 CN 1325617C

[22] 申请日 2005.9.16

[21] 申请号 200510104137.2

[30] 优先权

[32] 2004. 9. 17 [33] US [31] 10/943316

[73] 专利权人 雅富顿公司

地址 美国弗吉尼亚州

[72] 发明人 D·J·马尔费尔 M·D·托马斯

[56] 参考文献

US4933485A 1990.6.12

CN1056519A 1991.11.27

审查员 宋 岩

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 张轶东 王景朝

权利要求书 2 页 说明书 12 页

[54] 发明名称

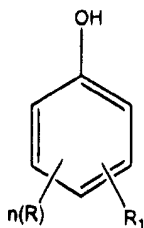
从腈和酚制备胺衍生物的方法

[57] 摘要

本申请涉及燃料添加剂组合物和包括胺的燃料组合物,所述的胺由腈和酚化合物制备。合适的腈包括任选取代的丙烯腈,合适的酚化合物包括聚异丁基苯酚和聚异丁基甲苯酚。本申请还涉及减少发动机中进气阀积炭的方法。

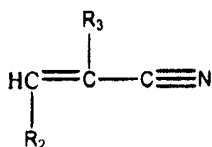
1. 含有胺的燃料添加剂组合物，所述胺是通过包括下列步骤的方法制备的：

(a) 将式 (I) 的羟基芳香化合物：

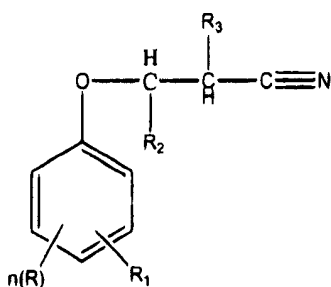


其中 R 独立地选自氢、卤素、羟基、烷基、链烯基、炔基、硝基和氨基基团，n 是 0-4 的整数，R₁ 选自具有 10-1000 个碳原子的烷基和链烯基，

与下式 (II) 的任选取代的丙烯腈反应：

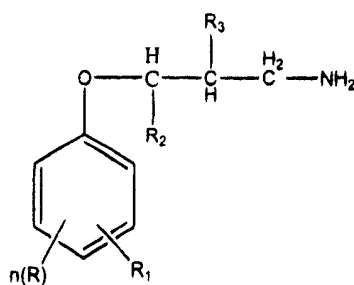


其中 R₂ 和 R₃ 每个独立地选自氢、卤素、羟基、硝基、氨基、任选取代的烷基、任选取代的链烯基、任选取代的炔基基团，得到式 (III) 的化合物：



其中 R、n、R₁、R₂ 和 R₃ 如上所定义；以及

(b) 还原式 (III) 的化合物而得到式 (IV) 的胺：



其中 R 、 n 、 R_1 、 R_2 和 R_3 如上所定义。

从腈和酚制备胺衍生物的方法

发明的领域

本申请涉及从腈和酚化合物来制备胺,本申请还涉及含有胺化合物的燃料组合物。

发明的背景

由于烃燃料的氧化或聚合,汽车发动机在发动机部件如汽化器、节流阀、燃料喷射器、进气阀和进气孔的表面经常会产生积炭,另外内燃机中使用的燃料可能含有提高效率的添加剂,后者也经常导致形成不希望的发动机积炭。可以确信这些添加剂不利地影响发动机的运行,例如堵塞燃料吸入系统。为了控制(防止或降低)在内燃机中形成积炭,对添加剂进行了大量研究,制备或鉴定能够控制不希望的积炭形成是所述研究的焦点。

含有胺的组合物已经用作控制积炭形成的燃料添加剂,所述的胺经常含有烷基和/或亚烷基基团,例如聚异丁烯基团。

USP 4832702 公开了含有从异丁烯衍生而来的聚丁基-或聚异丁基的聚异丁基胺的燃料和润滑剂组合物,制备所述的化合物的方法是使用铑和钴催化剂在CO和H₂存在下氢化聚丁烯或聚异丁烯,反应温度为80℃到200℃,CO/H₂的压力为600巴,然后使氧化的产品进行曼尼希(Mannich)反应或在加氢条件下发生胺化反应。

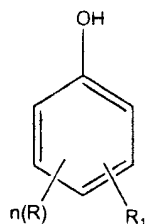
EP 0832960 涉及某些聚苯氧基链烷醇的氨基氨基甲酸酯,它们可用作燃料组合物中的燃料添加剂,所述的氨基氨基甲酸酯通过聚烷基苯酚的羟烷基化反应来制备,然后将羟基烷基化的聚烷基苯酚进行胺化,聚烷基苯酚可以是聚异丁基苯酚。

USP 6649800 涉及制备聚烷基苯氧基氨基烷的方法,所述化合物是用于防止和控制发动机积炭的公知燃料添加剂,聚烷基苯氧基氨基烷是通过在碱性催化剂存在下,使用任选取代的2-恶唑烷酮将聚烷基苯酚化合物进行胺乙基化反应制备的。

发明的概述

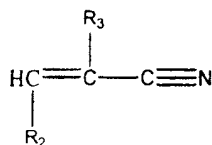
本公开的一个方面是提供一种含有胺的燃料添加剂组合物,其中胺的制备方法包括:

(a) 将式 (I) 的羟基芳香化合物:

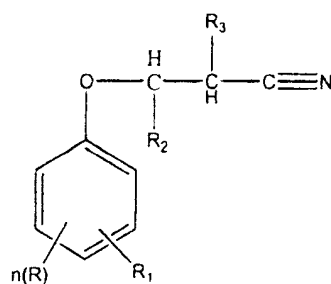


其中 R 可以独立地选自氢、卤素、羟基、烷基、链烯基、炔基、硝基和氨基基团, n 可以是 0 - 4 的整数, R₁ 可以选自具有 10 - 1000 个碳原子的烷基和链烯基,

与下式 (II) 的任选取代的丙烯腈反应:

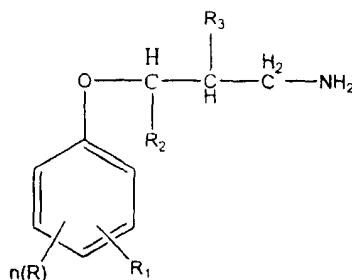


其中 R₂ 和 R₃ 每个可以独立地选自氢、卤素、羟基、硝基、氨基、任选取代的烷基、任选取代的链烯基、任选取代的炔基基团, 得到式 (III) 的化合物:



其中 R、n、R₁、R₂ 和 R₃ 的定义如上; 以及

(b) 还原式 (III) 的化合物而得到式 (IV) 的胺:



其中 R、n、R₁、R₂ 和 R₃ 的定义如上。

根据本发明的这个方面的一种优选的实施方式，其中 R₁ 选自聚亚烷基基团。

根据本发明的这个方面的另一种优选的实施方式，其中 n 是 0。

根据本发明的这个方面的再一种优选的实施方式，其中 R₁ 选自聚烯烃基团。

根据本发明的这个方面的再一种优选的实施方式，其中 R₁ 选自聚异丙烯基团和聚异丁烯基团。

根据本发明的这个方面的一种优选的实施方式，其中所述的羟基芳香化合物选自苯酚。

根据本发明的这个方面的一种优选的实施方式，其中所述的羟基芳香化合物选自烷基苯酚，优选甲苯酚。

根据本发明的这个方面的一种优选的实施方式，其中所述的胺是在分批加工条件下制备的。

根据本发明的这个方面的一种优选的实施方式，其中所述的胺是在连续加工条件下制备的。

根据本发明的这个方面的一种优选的实施方式，其中腈还原为胺是在催化剂的存在下进行的。

根据本发明的这个方面的一种优选的实施方式，其中所述的催化剂选自阮内镍和第 VIII 族金属。

根据本发明的这个方面的一种优选的实施方式，其中所述的催化剂是阮内镍催化剂。

本公开的另一方提供含有聚异丁基取代的芳香胺的燃料添加剂组合物，其中所述的胺通过以下方法制备：(a) 使任选取代的丙烯腈和聚烯烃取代的羟基芳香化合物反应，得到 3-氰基丙烷氧基芳香化合物；(b) 使 3-氰基丙烷氧基芳香化合物在催化剂存在下与氢气反应

得到聚烯烃取代的芳香胺。

根据本发明的这个方面的一种优选的实施方式，其中所述的聚烯烃取代的羟基芳香化合物是聚异丁烯取代的苯酚，所述的聚烯烃取代的芳香胺是聚异丁烯取代的芳香胺。

根据本发明的这个方面的另一种优选的实施方式，其中所述的任选取代的丙烯腈是未取代的。

根据本发明的这个方面的再一种优选的实施方式，其中催化剂包括阮内镍。

本公开的另一方面提供含有胺的燃料添加剂组合物，其中所述的胺通过一种包括下列步骤的方法制备：使对-聚异丁基苯酚和丙烯腈反应，得到对-(聚异丁基)苯氧基(3-氰基)丙烷；然后使对-(聚异丁基)苯氧基(3-氰基)丙烷在含有阮内镍的催化剂存在下与氢气反应得到对-(聚异丁基)苯氧基(3-氨基)丙烷。

本公开的另一方面提供含有胺的燃料添加剂组合物，其中所述的胺通过一种包括下列步骤的方法制备：使聚异丁基甲苯酚和丙烯腈反应，得到2-甲基-4-聚异丁基苯氧基(3-氰基)丙烷；然后使2-甲基-4-聚异丁基苯氧基(3-氰基)丙烷在含有阮内镍的催化剂存在下与氢气反应，得到2-甲基-4-聚异丁基苯氧基(3-氨基)丙烷。

本公开的另一方面提供燃料组合物，包括(A)占主要数量的燃料和(B)少量的胺，其中所述的胺的制备方法包括将对-聚异丁基苯酚和丙烯腈反应，得到对-(聚异丁基)苯氧基(3-氰基)丙烷；然后使对-(聚异丁基)苯氧基(3-氰基)丙烷在含有阮内镍的催化剂存在下与氢气反应得到对-(聚异丁基)苯氧基(3-氨基)丙烷。

根据本发明的这个方面的一种优选的实施方式，其中所述的燃料是柴油。

根据本发明的这个方面的另一种优选的实施方式，其中所述的燃料是生物柴油。

根据本发明的这个方面的再一种优选的实施方式，其中所述的燃料是汽油。

根据本发明的这个方面的再一种优选的实施方式，其中所述的燃料包括柴油、生物柴油和汽油中的至少一种。

根据本发明的这个方面的再一种优选的实施方式，其中在燃料组

合物中还含有至少一种选自以下的添加剂：分散剂、去垢剂、抗氧剂、载体流动剂、金属去活化剂、染料、标记剂、腐蚀抑制剂、生物杀灭剂、抗静电添加剂、阻力降低剂、反乳化剂、反雾化剂、防冻添加剂、抗爆添加剂、抗阀垫衰退添加剂、润滑促进剂和燃烧改进剂。

根据本发明的这个方面的再一种优选的实施方式，其中还含有曼尼希(Mannich)产品。

本公开的另一方面提供燃料组合物，包括(A)占主要数量的燃料和(B)少量的胺，其中所述的胺的制备方法包括将聚异丁基甲苯酚和丙烯腈反应，得到2-甲基-4-聚异丁基苯氧基(3-氰基)丙烷；然后使2-甲基-4-聚异丁基苯氧基(3-氰基)丙烷在含有阮内镍的催化剂存在下与氢气反应，得到2-甲基-4-聚异丁基苯氧基(3-氨基)丙烷。

根据本发明的这个方面的一种优选的实施方式，其中所述的燃料是柴油。

根据本发明的这个方面的另一种优选的实施方式，其中所述的燃料是生物柴油。

根据本发明的这个方面的再一种优选的实施方式，其中所述的燃料是汽油。

根据本发明的这个方面的再一种优选的实施方式，其中所述的燃料包括柴油、生物柴油和汽油中的至少一种。

根据本发明的这个方面的再一种优选的实施方式，其中在燃料组合物中还含有至少一种选自以下的添加剂：分散剂、去垢剂、抗氧剂、载体流动剂、金属去活化剂、染料、标记剂、腐蚀抑制剂、生物杀灭剂、抗静电添加剂、阻力降低剂、反乳化剂、反雾化剂、防冻添加剂、抗爆添加剂、抗阀垫衰退添加剂、润滑促进剂和燃烧改进剂。

根据本发明的这个方面的再一种优选的实施方式，其中在燃料组合物中还含有曼尼希产品。

本发明的其它目的和优点记载在随后的详细说明中，它们在一定程度上从详细说明中看是显而易见的，或者可以通过实施本发明得知。通过在权利要求书中特别指出的各项及其组合本发明的目的和优点能够被理解和认可。

应该理解，上述的一般性说明和随后的详细说明仅仅是举例性的和

解释性的，不会对要求保护的对本发明构成限制。

实施方案的说明

本发明公开了制备含有伯胺的燃料添加剂的方法，所述添加剂可以用于燃料组合物中，以便防止或减少在内燃机中形成积炭，例如在进气孔或进气阀中形成积炭。按照本发明的一个方面，所述的胺可以通过使羟基芳香化合物例如苯酚和丙烯腈反应来制备，随后可以将腈还原为伯胺。按照本发明公开的某些方面，所述的胺可以用作燃料的添加剂，所述的燃料以非限定实例的方式选自柴油、生物柴油、汽油及其组合。

按照本公开，所述的羟基化合物可以被至少一个除羟基以外的其它取代基取代，例如至少一个取代基可以选自烷基或链烯基，如 $C_1 - C_4$ 烷基或链烯基。用于本公开方法的羟基化合物的代表性实例包括酚类化合物，包括烷基取代的苯酚。可以使用的酚类化合物包括间苯二酚、氢醌、甲苯酚、邻苯二酚、二甲苯酚、羟基联苯、苄基苯酚、苯乙基苯酚、萘酚、甲苯基萘酚等的高分子量的烷基取代衍生物，它们全部可以任选地进一步被任何其它取代基取代，例如其它取代基可以选自卤素、羟基、烷基、链烯基、炔基、硝基和氨基基团。

还可以提到聚丙基苯酚（通过用聚丙烯将苯酚烷基化而形成）、聚丁基苯酚（由烷基化苯酚和聚丁烯和/或丁烯形成）和聚丁基-共-聚丙基苯酚（通过用丁烯和/或丁烯和丙烯的共聚物将苯酚烷基化而形成）。还可以使用其它类似的长链烷基酚，其实例包括用丁烯和/或异丁烯和/或丙烯的共聚物烷基化的酚类，以及用一个或多个单烯烃共聚单体（例如乙烯、1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯等）的共聚物烷基化的酚类，其中共聚物分子含有至少 50% 重量的丁烯和/或异丁烯和/或丙烯单元。所述化合物可以进一步被至少一个另外的基团，例如烷基如 $C_1 - C_4$ 烷基如甲基取代。按照本公开的一个方面，合适的羟基芳香化合物是聚异丁烯甲苯酚。与丙烯或所述丁烯一起聚合的共聚单体可以是脂肪族的，并且也可以含有非脂肪族基团，例如苯乙烯、邻-甲基苯乙烯、对-甲基苯乙烯、二乙烯基苯等。因此，在任何情况下，得到的用于形成烷基取代的羟基芳香化合物的聚合物或共聚物基本上是脂肪族烃类聚合物。

聚丁基酚（通过用聚丁烯将苯酚烷基化而形成）对于本公开的目的

是合适的，聚丁基苯酚环可以进一步被例如烷基基团如低级 $C_1 - C_4$ 烷基，例如甲基取代，还可以被例如卤素、羟基、烷基、链烯基、炔基、硝基和氨基取代。

按照本公开的一个方面，聚丁基苯酚是聚异丁基苯酚。除了另有说明以外，在一般意义上使用的术语“聚丁烯”包括从“纯的”或“基本上纯的”1-丁烯或异丁烯制备的聚合物，并且聚合物可以从两种或三种1-丁烯、2-丁烯和异丁烯的混合物制备。商品级的所述聚合物也可以含有少量的其它烯烃。所谓的高反应性聚丁烯具有包含相对高比例的带有末端亚乙烯基基团的聚合物分子，它们例如按照 USP 4152499 和德国专利公开说明书 29 04 314 所述的方法制备，它们用于形成长链烷基化的酚反应物是合适的。

羟基芳香化合物的烷基化反应可以在烷基化催化剂的存在下于温度约 40°C - 约 200°C 下进行，酸性催化剂通常用于促进付弗瑞德-克来福特烷基化反应。用于商业生产的典型的催化剂包括但是不限于硫酸、 BF_3 、苯酚铝、甲烷-磺酸、阳离子交换树脂、酸性黏土以及改性沸石。

酚类化合物的苯环上的长链烷基取代基可以从数均分子量约为 450 - 约 3000（例如约 500 - 约 2000，用凝胶色普法测定）的聚烯烃得到，同时采用 GPC 方法测定的聚烯烃的聚合分散度（重均分子量/数均分子量）范围为约 1 - 约 4，例如为约 1 - 约 2。

按照本公开的某些方面，聚烷基酚反应物，例如聚丙基苯酚和聚丁基苯酚（其烷基的数均分子量为 550 - 1200）对于制备本公开的胺化合物是合适的。按照某些实施方案，用于本公开的烷基可以是数均分子量 650 - 950 的聚丁烯得到的聚丁基基团。

按照本公开的某些方面，烷基取代的羟基芳香化合物的合适的结构可以是对位取代的单一烷基苯酚，但是任何容易与任选取代的丙烯腈反应的烷基酚都可以使用。因此从仅含有一个环上的烷基取代基或至少含有两个环上的烷基取代基的羟基芳香化合物得到的胺用于本公开的目的是合适的。长链烷基取代基可以含有某些残留的不饱和度，或者基本上是饱和的烷基基团。按照某些实施方案，长链烷基基团可以是部分地不饱和的。按照本公开的一个方面，长链烷基基团可以具有 5 - 80%，例如 10 - 50% 的不饱和度。

用于本公开目的的丙烯腈可以是取代的或未取代的,例如丙烯腈可以被至少一个卤素、羟基、硝基、氨基、任选取代的烷基、任选取代的链烯基和任选取代的炔基取代,该烷基、链烯基和炔基可以至少被一个卤素、羟基、硝基和氨基取代。

I. 任选取代的丙烯腈与羟基芳香化合物的反应

羟基芳香化合物的氰乙基化反应可以通过任选取代的丙烯腈和羟基芳香化合物例如聚丁基苯酚的反应进行。不受任何特定理论的限制,可以确信该反应通过苯酚氧上的可移动的氢原子完成,一旦移去氢原子,即可以产生亲核基团,后者攻击丙烯腈中的最正电性位置。

在催化剂存在下将任选取代的丙烯腈加入到羟基芳香化合物中,有效的催化剂包括但是不限于强碱,例如氢氧化物、氧化物、烷氧化物、氰化物、氢化物以及碱金属的酰胺。使用的催化剂的数量可以随使用的催化剂的碱性强度变化,并且很容易被本领域的普通技术人员确定。例如按照确定合适的催化剂浓度的一个方法,所使用的催化剂的数量可以是使得含有在给定的方法中以同样的比例使用的羟基芳香化合物、水和催化剂以及大约 90% 重量的外加水的分离混合物的水相的 pH 为 8-11,例如 9-10.7。

任选取代的丙烯腈可以与羟基芳香化合物以 0.1:1 到 1:0.1 摩尔当量范围的比例进行反应。按照本公开的一个方面,相对于羟基芳香化合物可以使用过量的丙烯腈,例如对于每当量-OH,可以使用 2-4 摩尔的丙烯腈。

甚至在中等温度下氰乙基化反应也是剧烈的,事实上高温是不利的,因为在高温下反应是可逆的。对于本公开的目的,低温是合适的,例如反应温度可以是 0℃到 100℃,例如 0℃到 50℃。按照本公开的一个方面,温度可以接近或低于室温。

中等压力对于进行反应是足够的,例如压力从大气压到 150psi 是合适的。按照本公开的一个方面,氰乙基化反应可以在大气压下进行。可以改变得到所需转化程度的时间,但是一般为 10 分钟到 2 小时,例如约 15 分钟到 40 分钟。

要完成氰乙基化反应可以不需要溶剂,但是也可以使用溶剂。溶剂作为稀释剂对于控制反应放热或溶解固体反应物可能是需要的,否则所述的固体反应物需要较高温度才能使其处于液相中。对于氰乙基化

反应的合适的溶剂包括但是不限于惰性烃类例如苯，醚类如二氧六环、吡啶和乙腈。可以使用叔丁基醇，虽然在温度高于 60℃ 时它本身会被氰乙基化。反应可以分批或以连续的方式进行。

II. 将腈还原为胺

用于将腈还原为胺的合适的氢化催化剂包括例如阮内镍或铜，以及第 VIII 族金属如铂、钯、铑、钌、镍和钴，或者任何它们的混合物，以及目前或未来对于本领域普通技术人员公知的其它催化剂。催化剂可以载于载体上，例如载于氧化铝、二氧化硅、氧化钛、氧化镁或炭及其混合物上。例如一个合适的催化剂可以是载于氧化铝载体上的铂，载体上的金属催化剂的数量可以从 0.5% 变到 10%。按照本公开的一个方面，其数量范围为 2% - 5%。用于进行腈的氢化反应的催化剂的数量可以和该类型的常规氢化过程中使用的数量相同，并且一般是根据腈的重量来决定。广义上金属的负荷量为 0.1% 到 10% 重量，例如占腈重量的 1% - 5% 重量。

按照本公开的一个方面，合适的氢化催化剂包括但是不限于阮内镍和钴的浆状催化剂，并且含有或不含有第 VIB 族金属和镁及铁促进剂。按照本发明的一个方面，镍是合适的，因为它通常比较便宜，不是像钴那样有战略意义的金属。所述催化剂可以例如通过制备 50 - 50 的铝 - 镍粉末而得到，然后使所述粉末和氢氧化钠水溶液反应以沥滤掉大部分铝，留下有极高表面积的主要是镍的粉末。高的表面积可以提高催化剂活性，但是它也可以使粉末产生火花。因此为了安全，粉末经常被放在大约 50% 的水进行运输，使用以前可以把过量的水滗掉，但是使用前不能将粉末干燥，因为它会着火，因此通常当潮湿时将其加入物料中。

湿粉末中的水份含量将根据粉末放置多长的时间、粉末被沥干的程度以及在处理期间是否被压紧（即堆积密度）而变化。基于随意包装球体估计的水份含量指示大约是 35% 水体积，同时从占有 5000 海绵镍催化剂（Sponge Nickel Catalyst）的罐的深度得到的测定值指示，32% 体积的水份含量是合理的。低的孔隙率范围、最佳直径的良好填充的球体范围可以低至大约 20% 体积，而最大值可以低于 50% 水体积（此时总是有上清液存在），例如 40% 的水体积。

将腈氢化为伯胺的氢化反应可以纯粹地或在溶剂存在下进行，按照

本公开的一个方面，氢化反应可以在溶剂的存在下进行，合适的溶剂可以包括但是不限于是惰性的溶剂和/或当需要时容易除去的溶剂，例如有机溶剂如芳香溶剂如苯、二甲苯、甲苯及其混合物。其它溶剂例如四氢呋喃或醇类也是合适的。按照本公开的一个方面，可以使用极性溶剂例如异丙醇。

用于将腈催化氢化为伯胺的有效条件可以是本领域使用的常规条件，例如氢化温度范围是约 60℃ 到 200℃，例如 100℃ 到 150℃，按照本公开的一个方面，氢化温度可以是 65℃。

氢化压力的范围为 50 - 1500psi，例如 250 - 1000psi，氢化压力应当至少为 250psi，例如 300 psi。按照本公开的另一方面，氢化压力可以是 400psi。本领域的普通技术人员将会理解，压力可能高到设备允许的那样高，对于某些压力釜，压力可以高达 2500psi。反应时间为 1 - 8 小时。按照本公开的一个方面，获得有意义的转化为胺的反应时间至少为 2 小时，例如 3 小时，为了得到可接受的胺含量约 4 小时可能是合适的。

III. 含有胺的配方

当配制本公开的燃料组合物时，胺（有或没有其它添加剂）可以以足以降低或抑制在内燃机中形成积炭的用量使用胺，因此燃料可以含有少量的能够防止或减少在发动机（包括进气系统积炭，例如在火花点火内燃机中的进气阀积炭）中形成积炭的胺。按照非限定实施例，基于活性成分，本公开的燃料组合物可以含有数量范围是约 5 到约 50ptb（每千桶体积燃料中的添加剂的重量磅），例如数量范围是约 15 - 40ptb 的胺。

本公开的燃料组合物还可以含有至少一种除了胺以外的辅助的添加剂，至少一种辅助添加剂可以选自例如分散剂、去垢剂、抗氧剂、载体流动剂、金属去活化剂、染料、标记剂、腐蚀抑制剂、生物杀灭剂、抗静电添加剂、阻力降低剂、反乳化剂、反雾化剂、防冻添加剂、抗爆添加剂、抗阀垫衰退添加剂、润滑促进剂和燃烧改进剂。可以将至少一种辅助添加剂加入到燃料组合物中，其数量必须达到所需的效果。

在配制按照本公开的燃料组合物中使用的基础燃料可以包括适合于火花点火内燃机的运转的任何基础燃料，例如加铅或未加铅的汽车

和航空汽油以及所谓的再配制汽油，所述的再配制汽油一般含有汽油沸点范围的烃和可溶于燃料的氧化共混剂，例如醇类、醚类或其它合适的含氧有机化合物。合适的含氧化合物例如包括甲醇、乙醇、异丙醇、叔丁醇、混合的 $C_1 - C_5$ 醇、甲基叔丁基醚、叔戊基甲基醚、乙基叔丁基醚及其混合醚。当使用含氧化合物时，存在于基础燃料中的含氧化合物的数量通常低于约 25 % 体积，例如以一定的数量存在使得在总的燃料中提供数量范围约为 0.5 到约 5 % 体积的氧水平。燃料可以选自柴油、生物柴油、汽油以及它们的任何组合。

按照本公开的一个方面，胺类可以与至少一种液体载体或诱导助剂组合使用，所述的载体可以是各种类型的载体，例如液体的聚- α -烯烃低聚物、矿物油、液体聚（氧亚烷基）化合物、液体醇或多元醇、聚烯烃、液体酯类以及类似的液体载体，也可以使用两种或两种载体的混合物。

液体载体的实例包括 1) 粘度指数低于约 120 的矿物油或矿物油的混合物，2) 至少一种聚- α -烯烃低聚物，3) 平均分子量在约 500 - 约 3000 范围的聚（氧亚烷基）化合物，4) 聚烯烃，5) 上述的任何混合物。能够使用的矿物油载体包括烷属烃油、萘属烃和沥青属油，它们可以从各种石油粗油经过任何适当的方式加工得到，例如矿物油可以是溶剂提取的或氢化处理的油，也可以使用回收的矿物油。在本公开的某些方面中，使用的矿物油的粘度于 40℃ 下低于约 1600 SUS，例如 300 - 1500 SUS (40C)。合适的烷属烃矿物油于 40℃ 下的粘度范围是约 475 SUS 至约 700 SUS。按照本公开的某些方面，矿物油的粘度指数低于约 100，例如低于约 70，例如在约 30 到约 60 的范围内。

在某些情况下可以在载体燃料中合成胺，在另一情况下可以将胺与适当量的载体燃料混合。假如需要，可以在适当的载体燃料中形成胺，然后与另外数量的相同或不同的载体燃料混合。

在配制本公开的燃料中使用的添加剂可以被单独地小组合方式混合到基础燃料中。但是在某些情况下需要使用添加剂的浓缩物来同时混合所有的成分（即添加剂加稀释剂，例如烃类溶剂）。使用添加剂浓缩物的优点是当以添加剂浓缩物形式使用时，各种成分的组合能够提供相互的兼容性，另外使用浓缩物可以减少混合时间，并且可以减少可能出现混合故障的可能性。

IV 实施例

进行了一系列进气阀积炭 (IVD) 试验, 将从运行的发动机产生的进气阀积炭进行比较, (1) 使用不添加去垢剂的燃料, (2) 使用添加了公知的曼尼希 (Mannich) 去垢剂的燃料。概括地说, 使用 1977 Dodge Intrepid 用倍率计进行试验, 使用标准 QUAD-4 循环 (平均速度 = 45.7mph, 循环长度=76 英里), 当循环结束时, 在每个机筒中测定进气阀中的积炭数量, 计算平均量, 不加入去垢剂的燃料产生 369.4mg 的平均 IVD, 含有公知曼尼希去垢剂的燃料产生 8.3mg 的平均 IVD。

另一系列 IVD 试验一般如上述方法进行, 含有公知曼尼希去垢剂的燃料产生 50.1mg 的平均 IVD, 本公开的含有包括有机钼络合物去垢剂的燃料产生 0mg 的平均 IVD, 因此本公开的有机钼络合物意想不到地在例如降低进气阀积炭的效果方面至少优于含有曼尼希衍生物的去垢剂。

本发明的其它方面包括控制进气阀积炭的方法以及通过使用本公开的燃料组合物给发动机加油和/或使发动机运行来消除或至少减少火花-点火发动机中的阀门黏着的方法。按照各种实施方案, 与公知的燃料组合物比较, 本公开的燃料组合物可以优异地控制进气阀积炭以及降低阀门的黏着。对于本公开的目的, 进气阀积炭的“控制”是指相对于本公开中的在没有使用燃料添加剂/燃料组合物的情况下运行发动机时, 能够降低或消除进气阀积炭。

从本发明公开的说明和实施来看, 本发明的其它实施方案对于本领域的普通技术人员是很显然的, 我们认为所述的说明和实施例仅仅是举例性的, 同时随后的权利要求指出了本发明的真正范围和精神。