[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
C10L 1/14
B01D 19/04

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200380102796.1

[43] 公开日 2005 年 12 月 21 日

[11] 公开号 CN 1711342A

[22] 申请日 2003.11.3
[21] 申请号 200380102796.1
[30] 优先权
[32] 2002.11.4 [33] DE [31] 10251312.0
[86] 国际申请 PCT/EP2003/012275 2003.11.3
[87] 国际公布 WO2004/041975 德 2004.5.21
[85] 进入国家阶段日期 2005.5.8
[71] 申请人 巴斯福股份公司
地址 德国路德维希港
[72] 发明人 P·施瓦布 S·许弗
M·赫利希-洛斯 S·布兰德

[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 3 页 说明书 12 页

[54] 发明名称 含改良剂燃料

[57] 摘要

本发明涉及含有至少一种聚硅氧烷消泡剂和至少一种部分或完全中和的脂肪酸的添加剂混合物，以及燃料组合物和添加剂浓缩物，其中每一着都含有这种组合物。

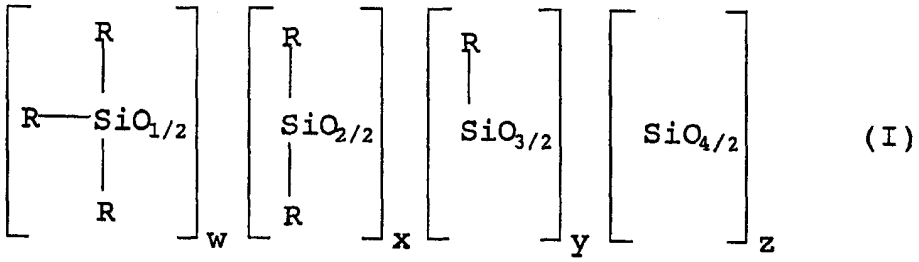
ISSN1008-4274

1. 添加剂混合物，其含有

i) 作为组分 A，至少一种聚硅氧烷消泡剂和

ii) 作为组分 B，至少一种部分或完全中和脂肪酸，长链羧酸，此类羧酸的酯或者含有至少一种这些化合物的混合物。

2. 权利要求 1 的添加剂混合物，其含有，作为组分 A，至少一种通式 I 的聚硅氧烷



(I)

其中

R 基团各自独立地代表 R^1、R^2、R^3、R^4 或 R5 基团，其中

R^1 代表芳香或饱和脂肪族烃基，

R^2 代表有机多醇，

R^3 代表聚醚基，

R^4 代表酚基，

R^5 代表 R^2 基，但不同的是其中若干个或全部的羟基已转化成二酯，二醚，缩醛和/或酮缩醇，

$w=2+y+2z$，

y 和 z 各自独立地代表 0 到 2 的数，其中 y 和 z 的和对应于 0 到 2 的数，并且 $w+x+y+z=20$ 到 60。

3. 权利要求 2 的添加剂混合物，其中，在组分 A 中，

R^1 代表 C_1-C_{24}-烷基、C_3-C_{24}-环烷基、C_4-C_{24} 烷基环烷基、C_6-C_{10}-芳基

或 C_7-C_{18} 芳烷基，

R^2 代表饱和或不饱和的、支化或非支化的脂肪族烃基，其被至少两个羟基取代并且可插入一个或多个氧原子，

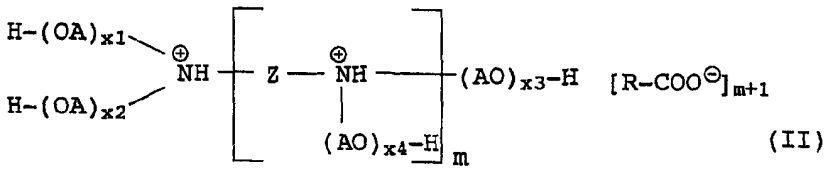
R^3 代表聚醚基，其含至少 50 重量%的共聚的氧化乙烯单元并且其分子量最高为 1500，

R^1 基团数除以 R^2 基团数的商(R^1/R^2)是 3 到 19，并且

R^3、R^4 和 R^5 基团数的和除以 R^2 基团数的商[($R^3+R^4+R^5$)/2]为 0 到 2。

4. 以上权利要求中任一项的添加剂混合物，其中组分 B 包含至少一种被少一种胺中和的脂肪酸。

5. 权利要求 4 的添加剂混合物，其中组分 B 包含至少一种通式 II 的脂肪酸盐，



(II)

其中

R 代表 C_7-C_{23}-烷基或单或多不饱和 C_7-C_{23}-烯基，其中每一者都可以被一个或多个羟基取代；

A 是 C_2-C_8-亚烷基；

Z 是 C_1-C_8-亚烷基、C_3-C_8 亚环烷基、C_6-C_{12} 亚芳基或 C_7-C_{20} 芳亚烷基；

m 是从 0 到 5 的数；且

x^1、x^2、x^3 和 x^4 各自独立地代表从 0 到 24 的数，

以及任选的至少一种另外的其中 R 定义如上的脂肪酸 RCOOH。

6. 权利要求 1 到 3 中任一项的添加剂混合物，其中组分 B 包含至少一种具有 4 到 50 个碳原子的饱和或不饱和的一或多元羧酸或者至少一种此类羧酸与具有 1 到 20 个碳原子和 1 到 8 个羟基的单或多羟基醇的

酯。

7. 以上权利要求中任一项的添加剂混合物，其中组分 A 和组分 B 的重量之比为 1:200 到 1:10。

8. 以上权利要求中任一项的添加剂混合物的用途，用于对燃料组合物进行添加剂处理。

9. 权利要求 8 的用途，用于改善燃料组合物的消泡性能。

10. 燃料组合物，其包含主要量的烃燃料和有效量的权利要求 1 到 7 中任一项的添加剂混合物，以及任选的至少一种另外的添加剂。

11. 权利要求 10 的燃料组合物或权利要求 8 或 9 的用途，其中燃料是柴油燃料、取暖用油或煤油

12. 燃料组合物或权利要求 11 的用途，其中柴油燃料可从精炼、煤气化或气体液化得到，或者是其与可更新燃料的混合物。

13. 添加剂浓缩物，其包含权利要求 1 到 7 中任一项的添加剂混合物和至少一种稀释剂以及任选的至少一种其它添加剂。

含改良剂燃料

本发明涉及含有至少一种聚硅氧烷消泡剂和至少一种部分或完全中和的脂肪酸的添加剂混合物。

燃料添加剂包的一种重要组分是消泡剂，其作用是抑制燃料的天生的成泡沫性（特别是在灌注时，例如气泵灌注时）。聚硅氧烷，特别是聚硅氧烷烷氧基化物，经常用作消泡剂。

例如，US6,093,222 叙述的柴油燃料的消泡剂组合物包含有多种聚硅氧烷。这些聚硅氧烷被长链的聚醚基，有机多元醇，烃基和/或酚基取代。但是，因为聚硅氧烷消泡剂的成本高，其结果是，起到消泡作用所需的量的聚硅氧烷在成本中扮演着并非不重要的角色。

WO 95/04117 公开了一种添加剂组合物，它含有一种消泡剂和一种燃烧时无灰分的分散剂，这种燃烧时无灰分的含氮分散剂是旨在增加消泡剂的长期保存稳定性的。但是，这种分散剂并不会减少抑制燃料泡沫生成所需的消泡剂的量。

本发明的一个目的是提供一种添加剂混合物，与以前的消泡剂比较表现出改善的消泡作用。

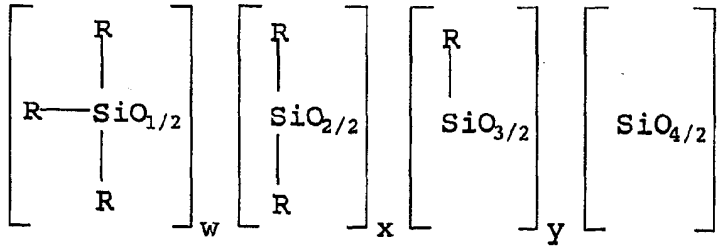
我们已经发现，这一目的可用一种添加剂混合物来达到，这种添加剂混合物含有：

i) 组分 A：至少一种聚硅氧烷消泡剂

ii) 组分 B：至少一种部分或完全中和的脂肪酸，一种长链羧酸，这种羧酸的酯或者至少含有此类化合物之一的混合物。

适宜的聚硅氧烷消泡剂可以是任何一种以聚硅氧烷为基础的本领域的技术人员所知道的消泡剂。这种消泡剂可参见，如，ATC Doc. 52“燃料添加剂和环境”。

优选的消泡剂是式 I 的聚硅氧烷



(I)

式中

R 基团可以分别代表 R^1，R^2，R^3，R^4 或 R^5 基团，其中

R^1 代表芳香或饱和脂肪族烃基，

R^2 代表有机多醇，

R^3 代表聚醚基，

R^4 代表酚基，

R^5 代表 R^2 基，但不同的是其中若干个或全部的羟基已转化成二酯，二醚，缩醛和/或酮缩醇。

$w=2+y+2z$

y 和 z 各自独立地代表 0 到 2 的数，y 和 z 的和相当于 0 到 2 的数，并且

$w+x+y+z=20$ 到 60。

在 R^1 中，芳基或饱和脂肪烃基优选 C_1-C_{24}-烷基，特别是甲基，乙基，丙基，异丙基，丁基，戊基，己基，庚基，辛基，癸基，十二烷基或十八烷基；C_3-C_{24} 环烷基，特别是环丙基，环戊基，环己基，环辛基或环癸基；C_4-C_{24} 烷基环烷基，特别是甲基环己基，二甲基环己基或乙基环己基；C_6-C_{10}-芳基，特别是苯基；或者 C_7-C_{18}-芳基烷基，特别是甲基苯基，二甲基苯基或苯基乙基。R^1 更优选 C_1-C_{24}-烷基，特别是甲基。

在 R^2 中，有机多醇优选具有至少两个羟基的饱和或不饱和的，支化或非支化的脂肪烃基，它还可以被一个或多个氧原子中断。优选的烃基为饱

和的。优选的 R^2 基分子量是 100-700，更优选的是 130-650，特别优选的是约 400。

例如可通过不饱和多醇与含有和硅原子相键合的氢原子的聚硅氧烷反应，将 R^2 基团引入聚硅氧烷骨架中，适宜于制备饱和 R^2 基团的多醇的例子包括三羟甲基丙烷单烯丙基醚，乙氧基季戊四醇烯丙醚，丙氧基化季戊四醇烯丙醚，三异丙醇胺烯丙醚，乙氧基化烯丙基山梨糖醇和 1,3-烯丙氧丙烷二醇。适合于制备不饱和 R^2 基的多醇的实例是 2-丁炔-1,4 二醇。

R^3 优选聚醚基，它含至少 50 重量%的共聚的氧化乙烯单元，更优选至少含 75 重量%的共聚的氧化乙烯单元，特别是 100 重量%的共聚的氧化乙烯单元，优选的 R^3 的分子量可以高达 1500，更优选 100 到 350。

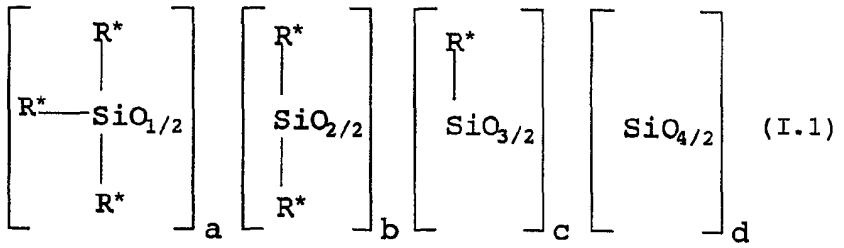
R^4 优选单或多不饱和烯和/或炔基取代的酚基。适宜的例子包括丁香酚，乙烯基苯酚，乙烯基愈创木酚和 4-烯丙基苯酚。

在式 1 的优选的聚硅氧烷的情况下，R^1 基团数目除以 R^2 基团的数目所得的商（R^1/R^2）是 3 到 19。

另外，在优选的聚硅氧烷 I 中，R^3，R^4 和 R^5 基团的数目的和除以 R^2 基团的数目 $[(R^3+R^4+R^5)/R^2]$ 所得的商为 0 到 2。

在一个优选的方案中，组分 A 含多个不同的聚硅氧烷 I。

在一个特别优选的实现方案中，前面所定义的聚硅氧烷 I 与通式 I.1 的聚硅氧烷一起使用。



(I.1)

式中，

R^* 基各自独立地代表前面为聚硅氧烷 I 所定义的 R^1 和 R^3；

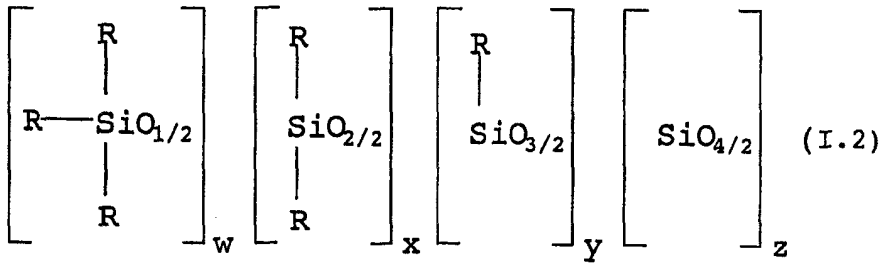
a = 2+c+2d;

c 和 d 分别是 0 到 2 的数，并且

a+b+c+d=15 到 20，

和/或

与通式 I.2 的聚硅氧烷一起使用



(I.2)

式中

R，w，x，y 和 z 分别参见为聚硅氧烷 I 所作的相应定义，R^2 为饱和多醇，并且

R^3 基团的数除以 R^2 基团的数的商（R^3/R^2）和 R^4 基团的数除以 R^2 基团的数目的商（R^4/R^2）都大于 0

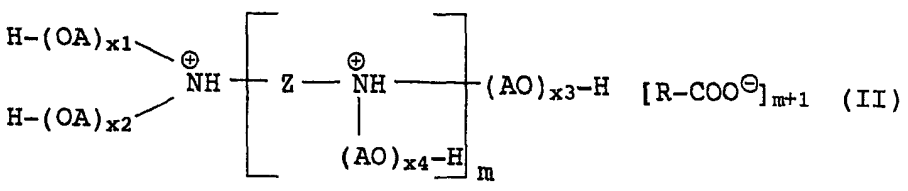
这种聚硅氧烷的组合使用可见于如 US6,093,222，通过引用全文合并于此。

在优选的聚硅氧烷 I.1 中，R^1 基团的数目除以 R^3 基团的数目的商(R^1/R^3)为 3 到 19。

在优选的聚硅氧烷 I.2 中，商(R^3/R^2)为 0.25 到 5。

组分 B 优选部分或完全被胺中和的脂肪酸。

特别优选的组份 B 至少包含一种式 II 的脂肪酸盐



(II)

其中

R 是 C_7-C_{23}-烷基或单或多不饱和 C_7-C_{23}-烯基，其中的每一个都可以有一个或多个羟基取代基；

A 是 C_2-C_8-亚烃基；

Z 是 C_1-C_8-亚烃基，C_3-C_8 环亚烃基，C_6-C_{12} 亚芳基或 C_7-C_{20} 芳烷亚烃基；

m 是从 0 到 5 的数；而 x^1、x^2、x^3 和 x^4 分别独立代表从 0 到 24 的数，至少有一个 x 不是 0，

并且，还可以至少有另外一种其 R 定义为前述的脂肪酸 RCOOH。

这种脂肪酸盐 II 可参见例如 WO01/38463，通过引用全文合并于此。

在羧基阴离子 $RCOO^-$ 中或脂肪酸 RCOOH 中的相对而言比较长的链 R 是，例如，支化的或者是优选直链的 C_7-C_{23}-，优选 C_{11}-C_{21}-，特别是 C_{15}-到 C_{19}-烷基（它们可已另外带有羟基）。母体羧酸的例子包括辛酸，2-乙基己酸，壬酸，癸酸，十一酸，十二酸（月桂酸），十三酸，异十三酸，十四酸（肉豆蔻酸），十六酸（棕榈酸），十八酸（硬脂酸）和二十酸。上述酸可以是天然的或合成的。羧酸阴离子的母体酸也可以是上述酸的混合物。

但是，优选在羧酸阴离子 ROO^- 中或脂肪酸 RCOOH 中的较长链的基团 R 是单或多个不饱和的 C_7-到 C_{23}-基团，特别是单或多不饱和的 C_{11}-到 C_{21}-，特别是 C_{15}-到 C_{19}-的烯基（其还可以带有羟基）。这些不饱和的基团中优选直链的。单不饱和脂肪酸的例子包括棕榈酸，油酸，芥子酸。对多不饱和烯基而言，优选包含两个或三个双键的。母体羧酸的例子包括反油酸，蓖麻油酸，亚油酸和亚麻酸。用油酸得到了特别好的结果。羧基阴离子母体酸也可以是这些不饱和羧酸的互相混合的混合物或者与前述饱和羧酸的混合物。这种混合物的实例包括妥尔油，妥尔油脂肪酸和油菜籽油脂肪酸。所述不饱和羧酸和所述混合物通常来自天然产物。

式 II 的化合物中的烯基 A 优选那些合适的烯氧化物的衍生物，如氧化乙烯，氧化 1,2-丙烯，氧化 1,2-丁烯，氧化顺或反 2,3-丁烯。但也可以是 1,3-丙烯，1,4-丁烯，1,6-己烯或 1,8-辛烯。A 同样地也可以是上述不同基团的混合物。特别优选的 A 是乙烯，1,2-丙烯，1,2-丁烯基团。

变量 Z 特别是 C_1-到 C_4-烯基（如亚甲基，1,2-丙烯，1,2-丁烯，1,3-丁烯或 2,3-丁烯），C_5 到 C_6 亚环烷基（如 1,3-亚环戊基，1,3-或 1,4-亚环己基），C_6 到 C_8-亚芳基或芳亚烷基（如 1,3-或 1,4-亚苯基，2-甲基-1,4 亚苯基或 1,3 或 1,4-二亚甲基亚苯基）。

但是，变量 Z 优选表达式为-$(CH_2)_n$-的聚亚甲基，式中 n = 2 到 8，特别是 n = 2 到 6，即特别是 1,2-亚乙基，1,3-亚丙基，1,4-亚丁基，1,5-亚戊基，1,6-亚己基，还有 1,7-亚庚基和 1,8-亚辛基。

当变量 m 是 0 时，本发明的脂肪酸盐的母体阳离子组分一般取决于所有变量（x^1，x^2 和 x^3，单，二，和/或三醇胺或纯三醇胺）的和（Σ）。这种醇胺的例子有单乙醇胺，二乙醇胺，三乙醇胺，单异丙醇胺，二异丙醇胺，三异丙醇胺，及其相应的混合物。在这一组中，三乙醇胺的油酸盐[（$x^1+x^2+x^3$）= 3，A = 亚乙基]是特别有意义的。

但是，优选的变量 m 为 1 或 2。在 m=1 时，母体分子是部分和/或完全烷氧基化的亚烷二胺，如 1,2-亚乙基二胺，1,3 亚丙基二胺或 1,4 亚丁基二胺，在 m=2 时，母体分子通常是部分和/或完全烷氧基化的二亚烷基三胺如二（1,2-亚乙基）三胺，二（1,3 亚丙基）三胺，或二（1,4 亚丁基）三胺。在这一组中，N,N,N',N'-四（2'-羟乙基）-1,2-亚乙基二胺（Σx=4）和 N,N,N',N'-四（2'-羟丙基）-1,2-亚乙基二胺（Σx=4）的双油酸盐，还有与 4 到 5 摩尔的氧化乙烯或氧化 1,2-丙烯反应的二（1,2 亚乙基）三胺的三油酸盐都是很有意义的。

但是，按照本发明，上述亚烷基二胺和亚烷基三胺的高级同系物，如，三亚乙基四胺（m=3），四亚乙基五胺（m=4），或五亚乙基六胺（m=5），也可以作为所用脂肪酸盐的母体的胺组分。

在一个优选的实现方案中，向每个胺分子摩尔引入的亚烷基氧化物单元（OA）的数 x，（即 x^1、x^2、x^3和 x^4的和）取决于母体胺中 N-H 键的数目而且可以相当于 N-H 键数（$\Sigma x=3$）。但是，引入较多或较少的 OA 单元也是可以的。引入大于化学计算量的时候，优选的上限是每个 N-H 键三倍烷氧基化［（m+3）的 30%］（相对于生成的脂肪酸盐的性质）。在引入量小于化学计算量时，优选的下限为平均 50%的烷氧基化［（m+3）的 50%］；在这种情况下，通常是有不同烷氧化度的化合物的混合物存在。

在一个特别优选的实现方案中，全部变量 x 的和（Σ）之值为（m+3）的 75%到 125%。

通式 II 的脂肪酸盐一般可以很容易以通常的方法通过将母体胺烷氧基化，再用通式为 RCOOH 的脂肪酸中和制得。

在使用 C_2-到 C_4-亚烷基氧化物时，为将第一个氧化亚烷基单元引入 N-H 键而进行的烷氧基化宜在少量的水（通常为所用胺重量的 0.5 到 5%）存在下，不用催化剂，在温度为 80 到 140℃下进行，其他氧化亚烷基单元的引入，在碱性催化剂如碱金属氧化物（氢氧化钠和氢氧化钾）的存在下在温度 100 到 150℃下进行，并排除水的存在。

中和一般通过将所得到的烷氧基化的胺与适当化学计算量或略少于化学计算量（即 90 到 100%，特别是 95 到 100%理论用量）的脂肪酸一起加热至温度 30 到 100℃，特别是 40 到 80℃，保持时间 15 分钟至 10 小时，特别是 30 分钟到 5 小时实施。中和反应的实施应当这样完成，即在其产物中不存在羧酸酯馏分。在很多情况下，烷氧基化胺和脂肪酸两者都可以液态的形态而使用，这使生成相应的脂肪酸盐的反应特别简单。烷氧基化胺和脂肪酸的加入顺序并不是关键，即可以先加入烷氧基化胺，再加脂肪酸或者先加入脂肪酸再加烷氧基化胺。

但是，原理上讲也可以将烷氧基化胺和脂肪酸作为单独的组分而加入添加剂的浓缩物中，或加入矿物油产品中以使其在这里形成盐。

其它对本发明的添加剂混合物有用的组分 B 是长链羧酸，其酯或至少

含有这些组分之一的物质的混合物。

对本发明而言，长链羧酸包括饱和的和不饱和的单或多羧酸，它们具有 4 到 50 个碳原子，优选具有 8 到 24 个碳原子者。在羧酸以二聚物的形式存在时，碳原子数也相应的加倍。按照本发明多羧酸优选含 2 到 4 个羧基。本发明所指不饱和羧酸含一个或多个，优选一个，二个或三个特别是不聚集在一起的双键。

优选的饱和或不饱和的长链单羧酸的实例与上述定义的式 II 的化合物相关的饱和或不饱和的 C_8-C_{24} 单羧酸。

适宜的多羧酸的实例包括饱和的和不饱和的二羧酸，如油酸的二聚变体。

所用羧酸可以是天然的或合成的。可以纯质使用，也可以含一种或多重所述羧酸，还可能和其他物质一起形成的混合物的形式使用。一个非限定性的例子是妥尔油脂肪酸混合物。这种混合物包含饱和的，不饱和的和多不饱和的 C_{18}-羧酸的混合物和不同份额的可水解树脂。适宜的产品参见，如，WO-A-98/04656，该文以引用的方法合并入本文。

根据本发明可使用的长链羧酸酯可以用传统方法通过将上述长链脂肪酸与单或多羟基醇反应制备。

根据本发明，存在于酯中的醇优选衍生自直链或支化 C_1 到 C_{20} 烷，带有 1 到 8 个（例如 1 到 4 个）羟基。有 6 到 12 个碳原子的环醇同样地可以使用。

优选的环状单或多醇含 2 到 12 个（如 2 到 5 个）碳原子，是直链或支链的，并带有 1 到 4 个羟基。非限定性的实例是单羟基醇（如甲醇，乙醇，正丙醇和异丙醇）和多羟基醇（如乙二醇，丙三醇，三羟甲基丙烷，季戊四醇，山梨醇，甘露糖醇，肌醇，葡萄糖和果糖。根据本专利可以使用的醇的烃基还可以在其碳链中包含一个或多个杂原子如氧，氮，或磷。

在使用多羟基醇时，其可以存在于根据本发明的酯中（以部分或全部酯化的形式）。优选单酯或二酯。

可以使用的酯的非限定性的例子是前述的饱和或不饱和的单羧基酸的甲基酯，以及天然脂肪酸或脂肪酸混合物的相应的酯化产物。具体的例子包括单酯或双酯，例如甘油单油酸酯，甘油二油酸酯和甘油单硬脂酸酯。

在本发明的添加剂混合物中，所用组分 A 和组分 B 的优选的重量之比从 1:200 到 1:10，更优选从 1:100 到 1:10，特别是 1:50 到 1:10。

本发明还提供了本发明的添加剂混合物在制备添加剂处理燃料组合物（特别是在制备改善泡沫性能的燃料组合物）时的使用方法。

有用的燃料是汽油燃料和中间馏分，如柴油燃料、取暖用油或煤油，但优选柴油燃料。

柴油燃料是其典型沸程为 100 到 400℃的原油提余液。它们通常是 95% 点高达 360℃甚至更高的馏出物。但是，它们也可以是“超低硫柴油”或“城市柴油”，其特征是最高 95% 点为例如 345℃，最高硫含量为例如 0.005 重量%或者 95% 点为例如 285℃，最高硫含量为例如 0.001 重量%。除了精炼得到的柴油燃料之外，煤气化得到或气体液化（气－液（GTL）燃料）的那些也是适合的，上述柴油燃料与可更新燃料的混合物也是适合的，上述柴油燃料与可更新燃料如生物柴油的混合物也是适合的。

特别优选的是用本发明的添加剂混合物制备低硫的添加剂处理柴油燃料即硫含量低于 0.05 重量%的，优选低于 0.02 重量%的，特别是低于 0.005 重量%最好是低于 0.001 重量%的添加剂处理柴油燃料。

本发明还提供其主要组分为烃燃料并含有有效量的本发明的添加剂混合物，还可以至少含有一其它添加剂的燃料组合物。关于适当燃料，前述内容适用于此。

本发明的添加剂混合物在燃料中的优选含量为添加剂处理燃料总重量的 1 到 1000 重量 ppm，更优选 20 到 300 重量 ppm，特别是 50 到 150 重量 ppm。

本发明还提出了一种添加剂浓缩物，它含有本发明的添加剂的混合物，至少一种稀释剂，可以还含有至少另外一种添加剂。

有用的稀释剂包括原油加工中所得馏分，如，煤油，石脑油或光亮油。另外，芳香烃和脂肪烃和烷氧基烷醇也是适用的。在中间馏分的情况下，特别是在柴油燃料的情况下，优选稀释剂是石脑油，煤油，柴油燃料，芳香烃如 Solvent Naphtha heavy，solvesso®或 Shellsol®，以及这些溶剂和稀释剂的混合物。

本发明的添加剂混合物在浓缩物中的浓度是浓缩物总重量的 0.1 到 80 重量%，更优选 0.1 到 60 重量%，特别是 15 到 50 重量%。

除了本发明的添加剂混合物之外，可存在于本发明的燃料或浓缩物中，特别是在柴油燃料中的有用添加剂包括：去垢剂，腐蚀抑制剂，去混浊剂，破乳剂，另外的常规消泡剂，防氧化剂，金属钝化剂，多功能稳定剂，十六烷值改进剂，燃烧改进剂，染料，标记剂，增溶剂，防静电剂，润滑改进剂，改进冷性质的添加剂如流动改进剂（“MDFI”），石腊分散剂（“WASA”）及所述后两种添加剂的组合（“WAFI”）。可用的添加剂可见于，如《Ullmann 工业化学百科全书》（1990）A-16 卷 719 页及其后各页。通过引用合并于此。

这些惯用消泡剂包括开头所述聚硅氧烷，乙酰基聚胺及其与不同 N-乙酰基化合物如聚亚烷基琥珀酰胺的混合物。

本发明的添加剂混合物中的组分 A 和 B 的协合作用使得加有本发明的添加剂的燃料的消泡性能与加以前的添加剂相比有明显的改善。

下面的实例用于说明本发明，而不是限定本发明。

实施例

下面的试验用下述燃料进行：

- 柴油燃料 DIN EN 590，硫含量 48ppm：柴油 I
- 柴油燃料 DIN EN 590，硫含量 15ppm（ULSD）：柴油 II
- 柴油燃料 DIN EN 590，硫含量 4ppm（MK1）：柴油 III
- 95%的柴油 I 中掺入 5%生物柴油：混合物 I

－91%的柴油 I 中掺入 8%乙醇（1%稳定剂包）：混合物 II

－气－液燃料：GTL

－80%的柴油 I 中掺入 20%的 GTL：混合物 III

所用的润滑性能改进剂是如下产品：

润滑剂 I：按实施例 1 制得的产品

润滑剂 II：妥尔油脂肪酸混合物，商品名为 Kerrocom AG （BASF，AG 产）

润滑剂 III：以甘油单油酸酯为主要组分的脂肪酸酯的混合物。

所用的消泡剂是市场上常见的聚硅氧烷衍生物，通常被称作消泡剂。

实施例 1：润滑性能改进剂（润滑剂 I）的合成

58.4g（0.2 摩尔）的 N,N,N'N'-四（2'-羟丙基）-1,2 亚乙基二胺（由 1,2-亚乙基二胺与 4mol 氧化丙烯在所用胺量的 3 重量%的水存在下得到）加热至 60-80℃，与 110.4g（0.4 摩尔）油酸在搅拌下混合 2 小时。pH 不低至 7 以下，最后，再搅拌 2 小时。所得产品的 N-滴定度为 2.39mmol/g。

实施例 2：消泡性能的测定实验

消泡性能的测定根据 NF M07-075 标准的 BNPe 试验进行。

添加剂处理燃料或混合物制法是：在每种情况下加入 5mg／千克消泡剂和 120mg 润滑性能改进剂润滑剂 I－III 的上述组合。下面的表中列出了各种情况下测得的干燃料泡沫值和泡沫退化时间

燃料	消泡剂	润滑性能改进剂	泡沫体积（ml）	泡沫退化时间（秒）
柴油 I	0	0	120	63
柴油 II	0	0	115	46
柴油 III	0	0	110	35
混合物 I	0	0	110	42
混合物 II	0	0	100	40
GTL	0	0	115	57
混合物 III	0	0	115	60
柴油 I	消泡剂	0	60	14
柴油 II	消泡剂	0	55	15
柴油 III	消泡剂	0	50	13
混合物 I	消泡剂	0	60	16
混合物 II	消泡剂	0	50	12
GTL	消泡剂	0	60	14
混合物 III	消泡剂	0	60	14
柴油 I	消泡剂	润滑剂 I	40	5
柴油 II	消泡剂	润滑剂 I	35	6
柴油 III	消泡剂	润滑剂 I	30	4
混合物 I	消泡剂	润滑剂 I	35	6
混合物 II	消泡剂	润滑剂 I	30	4
GTL	消泡剂	润滑剂 I	35	5
混合物 III	消泡剂	润滑剂 I	35	5
柴油 I	消泡剂	润滑剂 II	55	11
柴油 II	消泡剂	润滑剂 II	55	12
柴油 III	消泡剂	润滑剂 II	60	10
柴油 I	消泡剂	润滑剂 III	60	13
柴油 II	消泡剂	润滑剂 III	55	16
柴油 III	消泡剂	润滑剂 III	50	13

仅润滑性能改进剂对泡沫作用没有正面作用。

根据本发明，消泡剂与润滑剂 I，II，III 的组合与单独消泡剂的作用相比在润滑性的改善相同下表现出明显的更好的消泡作用。在应用润滑剂 I 类型的润滑性能改进剂时，得到了特别好的效果。