



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102300964 A

(43) 申请公布日 2011. 12. 28

(21) 申请号 200980155777. 2

C10L 10/18(2006. 01)

(22) 申请日 2009. 12. 17

(30) 优先权数据

61/141, 498 2008. 12. 30 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011. 08. 01

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2009/068465 2009. 12. 17

(87) PCT申请的公布数据

W02010/078030 EN 2010. 07. 08

(71) 申请人 国际壳牌研究有限公司

地址 荷兰海牙

(72) 发明人 J·M·鲁索 T·M·谢伊

(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 11038

代理人 汪宇伟

(51) Int. Cl.

C10L 1/223(2006. 01)

C10L 10/00(2006. 01)

C10L 10/10(2006. 01)

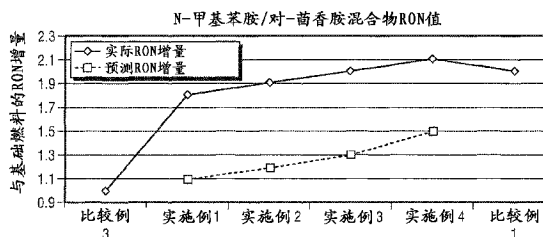
权利要求书 4 页 说明书 12 页 附图 2 页

(54) 发明名称

燃料组合物及其用途

(57) 摘要

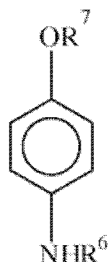
提供了一种燃料组合物,其含有主要量的在汽油沸程内的烃的混合物和少量的对-茴香胺和苯胺衍生化合物。还提供了这种添加剂化合物在内燃机中的用途。



1. 一种无铅汽油组合物, 包含 (a) 主要量的在汽油沸程内的烃的混合物和 (b) 少量的添加剂混合物, 该混合物含有:

(i) 至少一种化合物, 具有分子式:

分子式 I

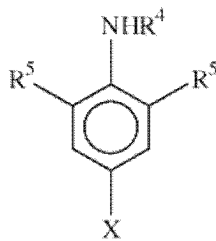


其中  $R^6$  和  $R^7$  独立地为氢, 甲基, 乙基, 丙基, 或丁基, 条件是 (a) 当  $R^6$  为氢时,  $R^7$  为甲基, 乙基, 丙基, 或丁基和 (b) 当  $R^7$  为氢时,  $R^6$  为甲基, 乙基, 丙基, 或丁基;

和 (ii) 至少一种化合物, 具有分子式:

化合物具有分子式:

分子式 II



其中

$X = -OR^1$

$-NR^2R^3$

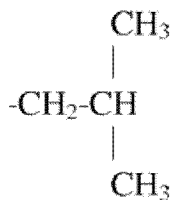
$-H$

$R^1$  和  $R^2 = -CH_3$

$-CH_2CH_3$

$-CH_2CH_2CH_3$

$-CH_2CH_2CH_2CH_3$



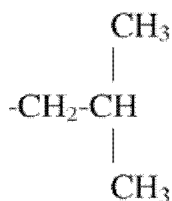
$R^3 = -H$

$-CH_3$

$-CH_2CH_3$

$-CH_2CH_2CH_3$

$-CH_2CH_2CH_2CH_3$



$R^4 = -\text{H}$

$-\text{CH}_3$

$-\text{CH}_2\text{CH}_3$

$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$

- 苯基

$R^5 = -\text{H}$

$-\text{C}_1-\text{C}_4$  直链或支链烷基

条件是当 X 为 H 时,  $R^4$  为苯基且  $R^5$  为 H。

2. 根据权利要求 1 的燃料组合物, 其中所述添加剂混合物在存在量为从约 0.01 重量% 到 3 重量%, 基于燃料的总重量。

3. 根据权利要求 2 的燃料组合物, 其中组分 (b) (i) 和 (b) (ii) 在添加剂混合物中存在的比例在从约 1 : 9 到约 6 : 4 的范围内, 优选比例在从 1 : 9 到 5 : 5 范围内。

4. 根据权利要求 2 的燃料组合物, 其中 (b) (i) 包括对 - 茴香胺。

5. 根据权利要求 1 或 2 的燃料组合物, 其中 X 为  $\text{OR}^1$ 。

6. 根据权利要求 1 或 2 的燃料组合物, 其中 X 为  $\text{NR}^2\text{R}^3$ 。

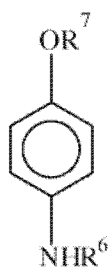
7. 根据权利要求 3 的燃料组合物, 其中  $R^4$  为氢。

8. 根据权利要求 1 的燃料组合物, 其中  $R^6$  为甲基。

9. 根据权利要求 7 的燃料组合物, 其中  $R^7$  为甲基。

10. 一种改进汽油辛烷值的方法, 包括向主要量的汽油混合物中加入少量的具有如下分子式的对 - 茴香胺化合物:

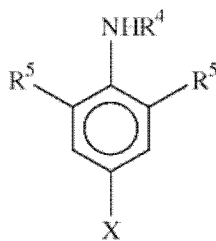
分子式 I



其中  $R^6$  和  $R^7$  独立地为氢, 甲基, 乙基, 丙基, 或丁基, 条件是 (a) 当  $R^6$  为氢时,  $R^7$  为甲基, 乙基, 丙基, 或丁基和 (b) 当  $R^7$  为氢时,  $R^6$  为甲基, 乙基, 丙基, 或丁基;

以及具有如下分子式的苯胺混合物:

分子式 I



其中

$X = -OR^1$

$-NR^2R^3$

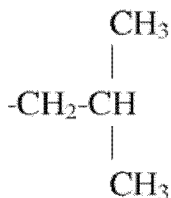
$-H$

$R^1$  和  $R^2 = -CH_3$

$-CH_2CH_3$

$-CH_2CH_2CH_3$

$-CH_2CH_2CH_2CH_3$



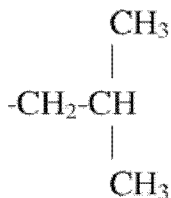
$R^3 = -H$

$-CH_3$

$-CH_2CH_3$

$-CH_2CH_2CH_3$

$-CH_2CH_2CH_2CH_3$



$R^4 = -H$

$-CH_3$

$-CH_2CH_3$

$-CH_2CH_2CH_3$

- 苯基

$R^5 = -H$

$-C_1-C_4$  直链或支链烷基

条件是当  $X$  为  $H$  时,  $R^4$  为苯基且  $R^5$  为  $H$ 。

11. 根据权利要求 10 的方法, 其中所述苯胺化合物和对 - 茴香胺化合物的存在量为从约 0.01 重量%到 3 重量%, 基于汽油的总重量。

12. 根据权利要求 11 的方法, 其中所述苯胺化合物和对 - 茴香胺化合物在添加剂混合物中存在比例在从约 1 : 9 到约 6 : 4 的范围内。

13. 一种降低内燃机中进气阀沉积物的方法,其包括在所述发动机中燃烧根据权利要求 1-9 中任一项的燃料组合物。

## 燃料组合物及其用途

### 发明领域

[0001] 本发明涉及一种汽油组合物及其用途,尤其在内燃机中的用途。

[0002] 发明背景

[0003] 取决于发动机的设计,火花点火内燃汽油发动机需要具有最小辛烷值水平的燃料。如果这种发动机用辛烷值低于发动机最小需求的汽油运行,将发生“爆震”。通常,当燃料,尤其是汽油,在发动机中在火花塞引发点火之前自然且过早点火或引爆时,发生“爆震”。其进一步的特征为自由基的不均匀生成其最终干扰火焰波前锋。可精制汽油使其具有足够高的辛烷值来驱动如今的高压缩发动机,但这种精制昂贵且耗能。为了在降低的成本下增加辛烷值水平,已经开发了大量的金属燃料添加剂,当加入汽油中时,增加其辛烷值其由此有效控制发动机爆震。然而,金属抗爆震汽油燃料添加剂的问题是它们燃烧产物的高毒性。例如,聚烷基铅酸盐,最特别地是四甲基和四乙基铅,热分解为铅和铅氧化物。由于它们的氧化产物生成金属铅和多种氧化铅盐,所有这些金属辛烷值改进剂已经在全国禁止。铅和铅氧化物是潜在的神经毒素,在机动车排放气的气态形式中变为刺激神经组织的。

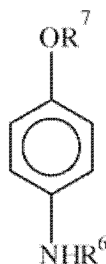
[0004] 进一步,汽油发动机燃烧效率的提高是一直的追求。Nicolaus Otto (“ Otto 循环发动机”)开发出的功能操作四冲程发动机的热效率与压缩比和火花计时直接相关。压缩比越高且火花计时与制动转矩的最大计时越接近,发动机效率越高。目前发动机技术受到非金属辛烷值改进剂可得性的限制。在炼厂中,需要大量的高辛烷值混合组分以制备高辛烷值燃料。事实上,规章制度对高浓度芳香烃,MTBE 或 ETOH 使用的限制增加了生成高辛烷值燃料的精制操作的难度,花费和苛刻度。

[0005] 发明概述

[0006] 根据其中的某些方面,本发明的一个实施方案提供了汽油组合物,包含 (a) 主要量的在汽油沸程内的烃的混合物和 (b) 少量的添加剂混合物,该混合物含有 (i) 至少一种化合物,具有分子式:

[0007] 分子式 I

[0008]

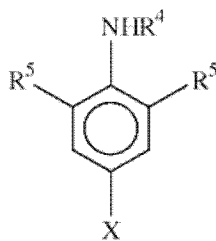


[0009] 其中 R<sup>6</sup> 和 R<sup>7</sup> 独立地为氢,甲基,乙基,丙基,或丁基,条件是 (a) 当 R<sup>6</sup> 为氢时,R<sup>7</sup> 为甲基,乙基,丙基,或丁基和 (b) 当 R<sup>7</sup> 为氢时,R<sup>6</sup> 为甲基,乙基,丙基,或丁基;

[0010] 和 (ii) 至少一种化合物,具有分子式:

[0011] 分子式 II

[0012]



[0013] 其中

[0014]  $X = -\text{OR}^1$

[0015]  $-\text{NR}^2\text{R}^3$

[0016]  $-\text{H}$

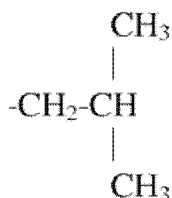
[0017]  $\text{R}^1$  和  $\text{R}^2 = -\text{CH}_3$

[0018]  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$

[0019]  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$

[0020]  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$

[0021]



[0022]  $\text{R}^3 = -\text{H}$

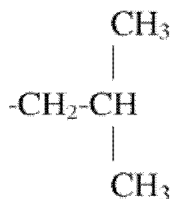
[0023]  $-\text{CH}_3$

[0024]  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$

[0025]  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$

[0026]  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$

[0027]



[0028]  $\text{R}^4 = -\text{H}$

[0029]  $-\text{CH}_3$

[0030]  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$

[0031]  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$

[0032]  $-\text{苯基}$

[0033]  $\text{R}^5 = -\text{H}$

[0034]  $-\text{C}_1-\text{C}_4$  直链或支链烷基

[0035] 条件是当  $X$  为  $\text{H}$  时,  $\text{R}^4$  为苯基且  $\text{R}^5$  为  $\text{H}$ 。

[0036] 在另一个实施方案中,本发明提供了一种提高汽油辛烷值的方法,其包括将如上所述的少量添加剂混合物加入主要量的汽油混合物中。

[0037] 在另一个实施方案中,本发明提供了一种运行火花点火发动机的方法,其包括在所述发动机中燃烧这种如上所述燃料组合物。

[0038] 附图简述

[0039] 附图 1- 该附图表示了为基础燃料与实施方案 1- 实施方案 4 中预测的以及实际的 RON 之间的研究法辛烷值 (RON) 的增量。

[0040] 附图 2- 该附图表示了为基础燃料与实施方案 1- 实施方案 4 中预测的以及实际的 MON 之间的马达法辛烷值 (MON) 的增量。

[0041] 附图 3- 该附图表示了为基础燃料与实施方案 5- 实施方案 6 中预测的以及实际的 RON 之间的研究法辛烷值 (RON) 的增量。

[0042] 附图 4- 该附图表示了为基础燃料与实施方案 5- 实施方案 6 中预测的以及实际的 MON 之间的马达法辛烷值 (MON) 的增量。

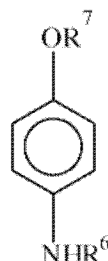
[0043] 发明详述

[0044] 申请人已经发现如上所述的混合燃料组合物用非金属化合物在比通常的炼厂混合组分低很多的处理率 (treat rate) 下显著地增加了汽油燃料的辛烷值。已发现组分 b) i) 和 b) ii) 的某些混合物在辛烷值方面提供了协同的增强作用。不用额外的精制,燃料有效增加了燃料的抗自燃性,实现了极大的节约。

[0045] 本发明的无铅燃料组合物包括组分 b) i) 至少某一种对 - 茴香胺。该对 - 茴香胺可为具有如下分子式的化合物:

[0046] 分子式 I

[0047]



[0048] 其中  $R^6$  和  $R^7$  独立地为氢,甲基,乙基,丙基,或丁基,条件是 (a) 当  $R^6$  为氢时, $R^7$  为甲基,乙基,丙基,或丁基和 (b) 当  $R^7$  为氢时, $R^6$  为甲基,乙基,丙基,或丁基。丙基和丁基可为正-,异-异构体。

[0049] 这些对 - 茴香胺可从 Aldrich Inc. 和 Alfa Inc. 获得。可用多种合成路线制备本发明所用的对 - 茴香胺 (对 - 甲氧基苯胺) 化合物。例如,在 0 到 5°C 之间的温度下搅拌时将甲氧基苯缓慢加入硝酸和硫酸的混合物中。收集主要为对 - 甲氧基硝基苯的所得到的混合物,且在 50-110°C 在中压下在拉尼镍存在下与氢气反应。所得到的对 - 甲氧基茴香胺可被收集。

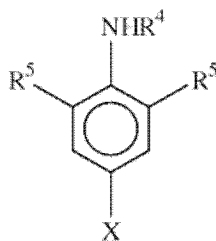
[0050] 其它有机合成领域技术人员所熟知的方法可用于制备用于本发明的对 - 茴香胺化合物。

[0051] 对 - 茴香胺混合物可为,例如,对 - 茴香胺,对 - 甲氧基茴香胺,和对 - 氨基茴香醚。

[0052] 本发明的无铅燃料组合物包括组分 b) ii) 至少某一种取代的苯胺化合物。优选的苯胺化合物包括具有如下通式的化合物:

[0053]





[0054] 其中

[0055]  $X = -\text{OR}^1$

[0056]  $-\text{NR}^2\text{R}^3$

[0057]  $-\text{H}$

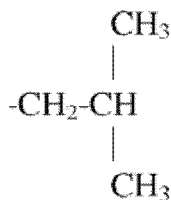
[0058]  $\text{R}^1$  和  $\text{R}^2 = -\text{CH}_3$

[0059]  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$

[0060]  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$

[0061]  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$

[0062]



[0063]  $\text{R}^3 = -\text{H}$

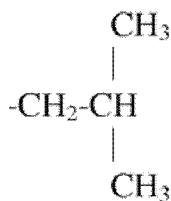
[0064]  $-\text{CH}_3$

[0065]  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$

[0066]  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$

[0067]  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$

[0068]



[0069]  $\text{R}^4 = -\text{H}$

[0070]  $-\text{CH}_3$

[0071]  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$

[0072]  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$

[0073]  $-\text{苯基}$

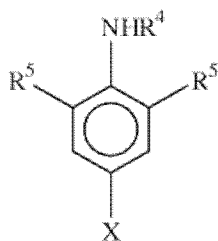
[0074]  $\text{R}^5 = -\text{H}$

[0075]  $-\text{C}_1-\text{C}_4$  直链或支链烷基

[0076] 条件是当  $X$  为  $\text{H}$  时,  $\text{R}^4$  为苯基且  $\text{R}^5$  为  $\text{H}$ 。

[0077] 在一个实施方案中, 优选的苯胺化合物包括具有如下通式的化合物:

[0078]



[0079] 其中

[0080]  $X = -\text{OR}^1$

[0081]  $-\text{NR}^2\text{R}^3$

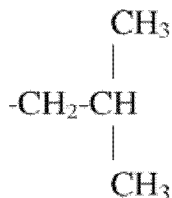
[0082]  $\text{R}^1$  和  $\text{R}^2 = -\text{CH}_3$

[0083]  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$

[0084]  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$

[0085]  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$

[0086]



[0087]  $\text{R}^3 = -\text{H}$

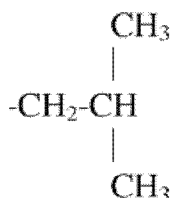
[0088]  $-\text{CH}_3$

[0089]  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$

[0090]  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$

[0091]  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$

[0092]



[0093]  $\text{R}^4 = -\text{H}$

[0094]  $-\text{CH}_3$

[0095]  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$

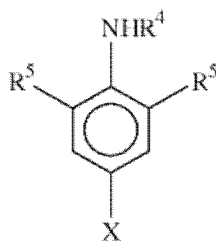
[0096]  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$

[0097]  $\text{R}^5 = -\text{H}$

[0098]  $-\text{C}_1-\text{C}_4$  直链或支链烷基

[0099] 在另一个实施方案中, 优选的苯胺化合物包括具有如下通式的化合物:

[0100]



[0101] 其中

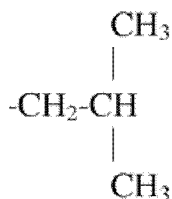
[0102]  $R^1$  和  $R^2 = -CH_3$

[0103]  $-CH_2CH_3$

[0104]  $-CH_2CH_2CH_3$

[0105]  $-CH_2CH_2CH_2CH_3$

[0106]



[0107]  $R^3 = -H$

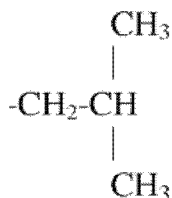
[0108]  $-CH_3$

[0109]  $-CH_2CH_3$

[0110]  $-CH_2CH_2CH_3$

[0111]  $-CH_2CH_2CH_2CH_3$

[0112]



[0113]  $R^4 = -$  苯基

[0114]  $R^5 = -H$

[0115]  $-C_1-C_4$  直链或支链烷基

[0116] 这些烷基化苯胺化合物可从 Aldrich 化学公司和 Eastman Kodak 公司获得。可用多种合成路线制备本发明所用的苯胺化合物。例如,可将活性(烷氧基或二烷基胺)取代的芳烃环在零度用硫酸/硝酸混合物硝化以生成相应的硝基,其通过还原过程被转化为芳族胺。相应的芳族胺可进一步与氯(chlorine)反应且然后在压力下用甲醇处理以生成N-甲基系物质。其它有机合成领域技术人员所熟知的方法可用于制备用于本发明的苯胺化合物。

[0117] 苯胺化合物可为,例如,对-甲氧基苯胺,对-N-甲基-1,4-二氨基苯,对-乙氧基苯胺,(双-N,N'-甲基)-1,4-二氨基苯,对-正丙氧基苯胺,对-正丁氧基苯胺,对-2-甲基-1-丙氧基苯胺,对-N-二甲基苯胺,对-N-二乙基苯胺,对-N-1-二丙基苯胺,对-N-二-1-丁基苯胺,对-N-二-2-甲基-1-丙基苯胺,对-甲氧基-2,6-二甲基苯胺,对-甲氧基-2,6-二乙基苯胺,对-甲氧基-2,6-二-1-丙基苯胺,对-甲氧基-2,

6-二-1-丁基苯胺,对-甲氧基-2,6-二-2-甲基-1-丙基苯胺,对-乙氧基-2,6-二甲基苯胺,对-乙氧基-2,6-二乙基苯胺,对-乙氧基-2,6-二-1-丙基苯胺,对-乙氧基-2,6-二-1-丁基苯胺,对-乙氧基-2,6-二-2-甲基-1-丙基苯胺,对-N-二甲基-N'-甲基苯胺,对-N-二乙基-N'-乙基苯胺,对-N-二甲基-2,6-二甲基-N'-甲基苯胺,对-N-二甲基-2,6-二乙基-N'-甲基苯胺,对-N-二甲基-2,6-(1-丙基)-N'-甲基苯胺,对-N-二甲基-2,6-(1-丁基)-N'-甲基苯胺,对-N-二甲基-2,6-(2-甲基-1-丙基)-N'-甲基苯胺,对-N-二乙基-2,6-二甲基-N'-甲基苯胺,对-N-二乙基-2,6-二乙基-N'-甲基苯胺,对-N-二乙基-2,6-(1-丙基)-N'-甲基苯胺,对-N-二乙基-2,6-(1-丁基)-N'-甲基苯胺,对-N-二乙基-2,6-(2-甲基-1-丙基)-N'-甲基苯胺,对-N-二-1-丙基-2,6-二乙基-N'-甲基苯胺,对-N-二-1-丙基-2,6-(1-丙基)-N'-甲基苯胺,对-N-二-1-丙基-2,6-(1-丁基)-N'-甲基苯胺,对-N-二-1-丙基-2,6-(2-甲基-1-丙基)-N'-甲基苯胺,N-苯基苯胺(二苯胺)。

[0118] 本发明的燃料组合物包含主要量的在汽油沸程内的烃的混合物和少量的组分 b) i) 对-茴香胺和组分 b) ii)。此处所采用的,术语“少量”是指少于总燃料组合物的重量的约 10%,优选少于总燃料组合物的重量的约 1%且更优选小于总燃料组合物的重量的约 0.1%。然而,术语“少量”包含至少某些量,优选至少总燃料组合物的重量的 0.001%,更优选至少总燃料组合物的重量的 0.01%。

[0119] 组分 b) i) 和 b) ii) 可优选以 9:1 到 4:6 的重量比存在,更优选 9:1 到 5:5。

[0120] 适宜的在汽油沸程内的液体烃燃料是沸程为从约 25°C 到约 232°C 的烃的混合物且包括饱和烃,烯烃和芳烃的混合物。优选的是饱和烃含量从约 40% 到约 80 体积%,且烯烃含量从 0% 到约 30 体积%以及芳烃含量从约 10% 到约 60 体积%的汽油混合物。基础燃料衍生自直馏汽油,聚合物汽油,天然汽油,二聚体和三聚体化烯烃,合成制备的芳香烃混合物,或来自石油原料的催化裂化或热裂化,及其混合物。基础燃料的烃组成和辛烷值水平并不关键。辛烷值水平,  $(R+M)/2$ , 通常会高于约 85。任何传统发动机燃料基料 (base) 可用于本发明的实际操作。例如,汽油中的烃可被大量的已知通常用于燃料的传统醇或醚替代。由于水会妨碍平稳燃烧,因此基础燃料需要基本上无水。

[0121] 通常,本发明所适用的烃燃料混合物基本上是无铅的,但可以含有少量的混合试剂,例如甲醇,乙醇,乙基叔丁基醚,甲基叔丁基醚,叔戊基甲基醚及其类似物,为基础燃料的从约 0.1 体积% 到约 15 体积%,尽管可采用更大的量。燃料还可含有传统添加剂,包括抗氧化剂如酚,例如,2,6-二-叔丁基酚或苯二胺,例如,N,N'-二-仲-丁基-对-苯二胺,染料,金属减活剂,除雾剂 (dehazer) 如聚酯类乙氧化烷基酚-醛树脂。腐蚀抑制剂,如琥珀酸衍生物多元醇酯,该琥珀酸衍生物在其至少一个  $\alpha$  碳原子上具有未取代或取代的有 20 到 50 个碳原子的脂肪族烃基,例如,聚异丁烯取代琥珀酸的季戊四醇二酯,该聚异丁烯基团的平均分子量为约 950,以从约 1ppm (百万分之一) 重量到约 1000ppm 重量的量存在。

[0122] 有效量的一种或多种分子式 I 和分子式 II 的化合物用多种方式被引入发动机的燃烧区以改进辛烷值和 / 或阻止沉积物的累计,或实现进气阀沉积物的减少或已有沉积物的改性,该沉积物与辛烷值需求相关。正如已经提到的,优选的方法是向燃料中加入少量的

一种或多种分子式 I 和分子式 II 的化合物。例如,一种或多种分子式 I 和分子式 II 的化合物可直接加入燃料中或与一种或多种载体和 / 或一种或多种额外清净剂混合以形成添加剂浓缩物,然后其可在之后的时间被加入燃料中。

[0123] 所用烷基化或芳基苯胺(或烷基化芳族胺)和对-茴香胺的量取决于所用分子式 I 和分子式 II 的特定改变,发动机,燃料,以及载体和额外清净剂的存在或不存在。通常,基于燃料组合物的总重量,每种分子式 I 的化合物以至多约 2 重量%的量加入,尤其是从约 0.5 重量%,更优选从约 0.6 重量%,甚至更优选从约 0.7 重量%,到约 1.5 重量%,更优选到约 1 重量%,甚至更优选到约 0.85 重量%。通常,基于燃料组合物的总重量,每种分子式 II 的化合物以至多约 2 重量%的量加入,尤其是从约 0.5 重量%,更优选从约 0.6 重量%,甚至更优选从约 0.7 重量%,到约 1.5 重量%,更优选到约 1 重量%,甚至更优选到约 0.85 重量%。基于燃料组合物的总重量,分子式 I 和分子式 II 存在的总量至多约 2 重量%,尤其是从约 0.5 重量%,更优选从约 0.75 重量%,甚至更优选从约 0.8 重量%,到约 1.5 重量%,更优选到约 1.25 重量%,甚至更优选到约 1 重量%。

[0124] 本发明的燃料组合物也可含有一种或多种额外的清净剂。当使用额外的清净剂时,燃料组合物含有主要量的如本文之前所述的汽油沸程的烃的混合物,少量的如本文之前所述的一种或多种分子式 I 和分子式 II 的化合物和少量的一种或多种额外的清净剂。如上所示,也可包括如本文之前所述的载体。此处所采用的,术语“少量”是指少于总燃料组合物的重量的约 10%,优选少于总燃料组合物的重量的约 1%,且更优选小于总燃料组合物的重量的约 0.1%。然而,术语“少量”包含至少某些量,优选至少总燃料组合物的重量的 0.001%,更优选至少总燃料组合物的重量的 0.01%。

[0125] 一种或多种额外的清净剂直接加入烃中,与一种或多种载体混合,与一种或多种分子式 I 和 / 或分子式 II 的化合物混合,或在加入烃中之前与一种或多种分子式 I 和 / 或分子式 II 的化合物和一种或多种载体混合。分子式 I 和分子式 II 的化合物可在炼厂,在中转油库,在零售店或由消费者加入。

[0126] 在最终燃料组合物中含有一种或多种额外的清净剂的燃料添加剂清净剂包的处理率通常在基于最终燃料组合物的约 0.007 重量%到约 0.76 重量%的范围内。燃料添加剂清净剂包可含有一种或多种清净剂,除雾剂,腐蚀抑制剂和溶剂。此外,有时可加入载体流化剂以帮助阻止进气阀在低温下粘着。

[0127] 内燃机进气阀沉积物可通过在其发动机中燃烧燃料组合物降低,该燃料组合物包括:(a) 主要量的在汽油沸程内的烃的混合物和 (b) 少量的具有分子式 I 和分子式 II 的添加剂化合物。

[0128] 尽管本发明适用于多种修饰和替换形式,然而通过在此详细描述的实施方式显示了具体的实施方式。应当理解,详细描述并非意图将本发明限制为公开的特定形式,而反之,目的是覆盖所有的落入由附属的权利要求所定义的本发明的精神和范围内的修改,等同和替换方式。本发明通过下述解释性实施例所阐明,其仅用于说明且无论如何不应被认为是限制所要求的本发明。

[0129] 辛烷值测试方法

[0130] 研究法辛烷值 (RON) (ASTM D2699) 和马达法辛烷值 (MON) (ASTM D2700) 是用于确定燃料的 R+M/2 辛烷值改善的方法。火花点火发动机燃料的 RON 和 MON 用标准的测试发动

机和操作条件确定以将其爆震特性与已知辛烷值的正标准燃料混合物的那些相比较。调整压缩比和燃料-空气比以生成样品燃料的标准爆震强度,其通过一个具体的电子爆震计仪器系统测定。在这种具体的方法中,标准爆震强度指导手册将发动机压缩比与辛烷值水平相关联。RON 的具体步骤可从 ASTM D-2699 中找到以及 MON 的可从 ASTM D-2700 中找到。

[0131] 表 I 含有确定燃料的 RON 和 MON 所需的发动机条件。

[0132] 表 I RON 和 MON 测试条件

[0133]

测试发动机条件	研究法辛烷值	马达法辛烷值
测试方法	ASTM D-2699-92	ASTM D-2700-92
发动机	(CFR) 爆震试验机	(CFR) 爆震试验机
发动机 RPM	600RPM	900RPM
进口空气温度	随气压改变 (即 88kPa=19.4℃, 101.6kPa=52.2℃)	38℃
进口空气湿度	3.56-7.12gH <sub>2</sub> O/kg 干空气	3.56-7.12gH <sub>2</sub> O/kg 干空气
进口混合物温度	非指定	149℃
冷却剂温度	100℃	100℃
油温度	57℃	57℃
提前点火确定	13 度 BTDC	随压缩比改变 (即 14-26 度 BTDC)
化油器喉管	根据发动机高度设定 (即 0-500m=14.3, 500-1000m=15.1mm)	14.3mm

[0134] 基础燃料

[0135] 测试中所用基础燃料为 87R+M/2 常规基础燃料。基础燃料的物理特性在表 II 中。

[0136] 表 II

[0137] 基础燃料物理特性

[0138]

API 比重	61.9
RVP	13.45
蒸馏, (° F)	
IBP	87.1

10%	107.3
20%	123.2
30%	141.0
40%	161.5
50%	185.9
60%	218.1
70%	260.2
80%	308.6
90%	349.0
95%	379.3
终馏点	434.7
%回收	97.2
%残渣	1.1
%损失	1.7
FIA(vol%)	
芳烃	28
烯烃	12.7
饱和物	59.3
胶质 (mg/100ml)	
未清洗	3
MON	81.9
RON	92
R+M/2	87
含氧化合物	无

[0139] 实施例 1-6 和比较例 1-3

[0140] 根据表 III, 抗氧化剂每种以 0.5wt% (14.25 克) 被加入一加仑的 87 辛烷值基础燃料中。单种添加剂进行 RON 和 MON 测试三次。附图中曲线详细显示了实施例的平均 (R+M/2) 辛烷值改进。

[0141] 表 III

[0142]

实施例#	添加剂 (重量%)	添加剂量 (wt%)
比较例 1	N-甲基苯胺	0.5
比较例 2	二苯胺	0.5
比较例 3	对-茴香胺	0.5
1	10% N-甲基苯胺 90%对-茴香胺	0.5
2	20% N-甲基苯胺 80%对-茴香胺	0.5
3	30% N-甲基苯胺 70%对-茴香胺	0.5
4	50% N-甲基苯胺 50%对-茴香胺	0.5
5	10%二苯胺 90%对-茴香胺	0.5
6	20%二苯胺 80%对-茴香胺	0.5

[0143] 附图详细显示了多种抗爆震添加剂在不同处理率下的结果以及它们对于 87 辛烷值基础燃料的总辛烷值改进。平均的 RON 抗爆震结果示于图 1。平均的 MON 抗爆震结果示于图 1。如附图所示, N-甲基苯胺和对-茴香胺混合物相对于单独的 n-甲基苯胺或对-茴香胺具有协同作用。

[0144] 更尤其, 附图 1 表示了为基础燃料与实施例 1- 实施例 4 中预测的以及实际的 RON 之间的研究法辛烷值 (RON) 的增量。通过 N-甲基苯胺和对-茴香胺 (对-甲氧基苯胺) 的结合可看到且取得了预料不到的效果。附图 2 表示了为基础燃料与实施例 1- 实施例 4 中预测的以及实际的 MON 之间的马达法辛烷值 (MON) 的增量。通过 N-甲基苯胺和对-茴香胺 (对-甲氧基苯胺) 的结合可看到且取得了预料不到的效果。附图 3 表示了为基础燃料与实施例 5- 实施例 6 中预测的以及实际的 RON 之间的研究法辛烷值 (RON) 的增量。通过二苯胺 (DPA) 和对-茴香胺 (对-甲氧基苯胺) 的结合可看到且取得了预料不到的效果。



附图 4 表示了基础燃料与实施例 5- 实施例 6 中预测的以及实际的 MON 之间的马达法辛烷值 (MON) 的增量。通过二苯胺 (DPA) 和对 - 茴香胺 (对 - 甲氧基苯胺) 的结合可看到且取得了预料不到的效果。

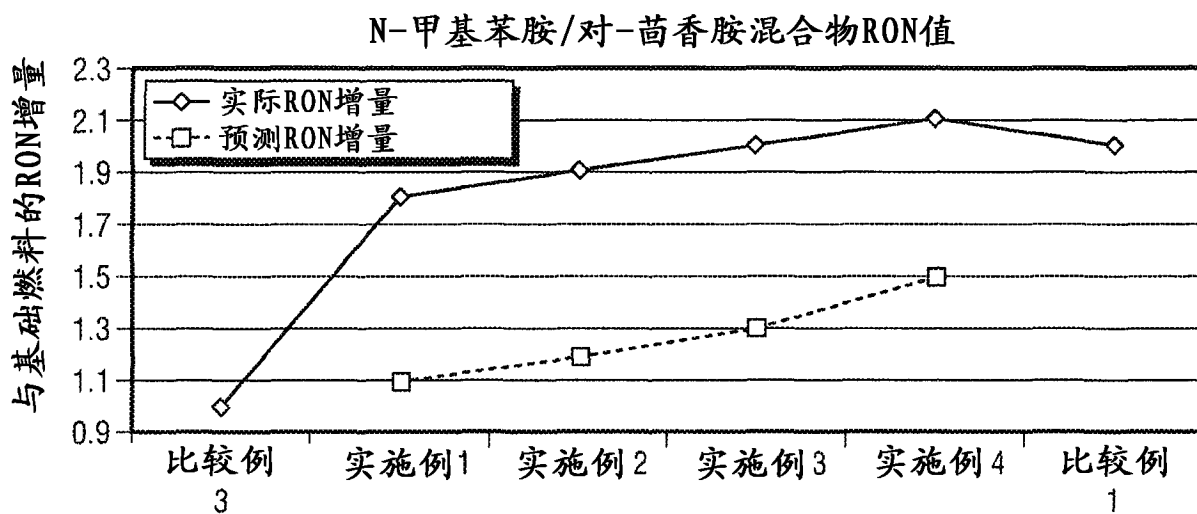


图 1

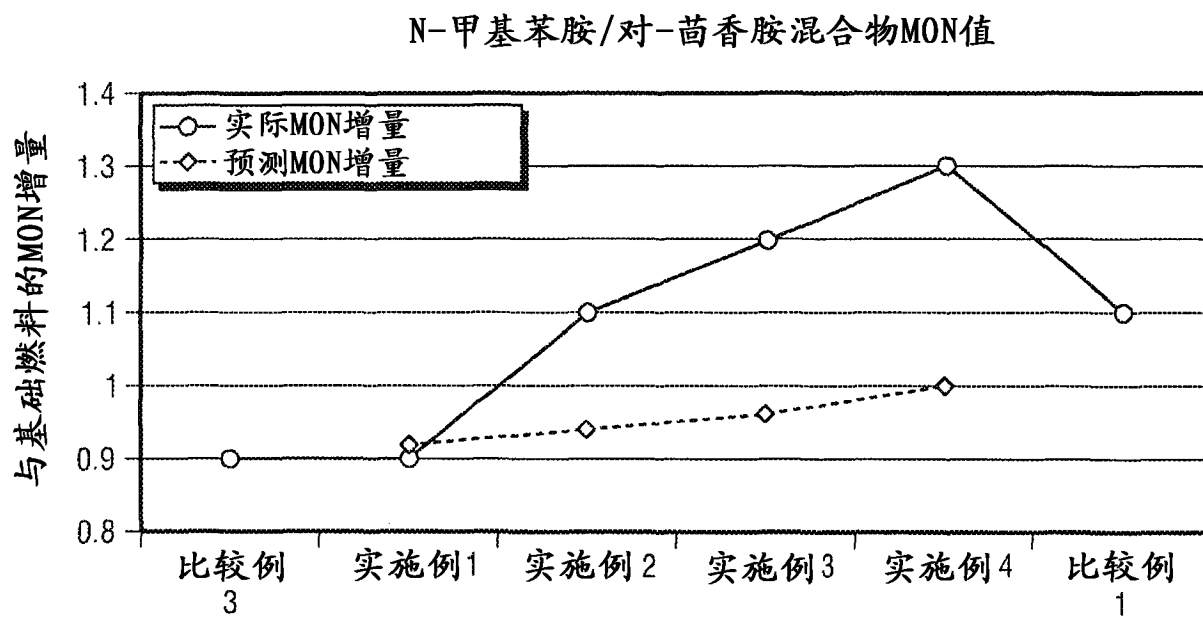


图 2

对-甲氧基苯胺/二苯胺混合物RON值

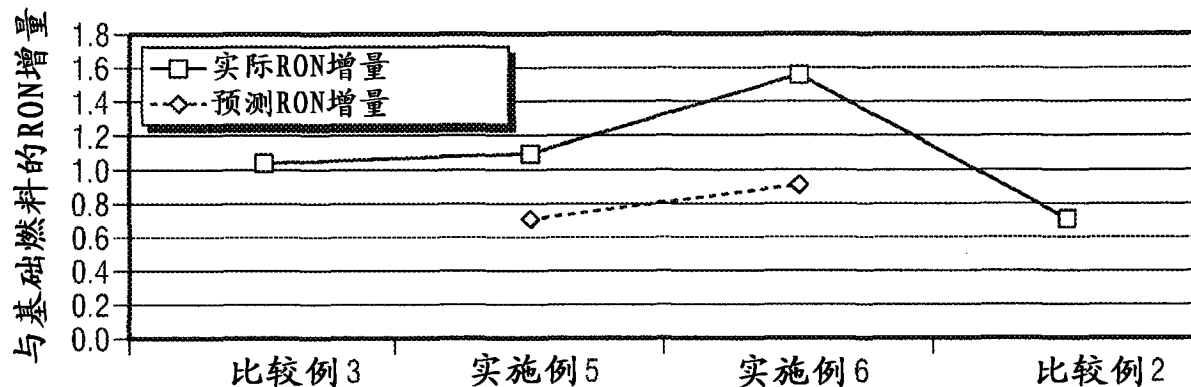


图3

对-甲氧基苯胺/二苯胺混合物MON值

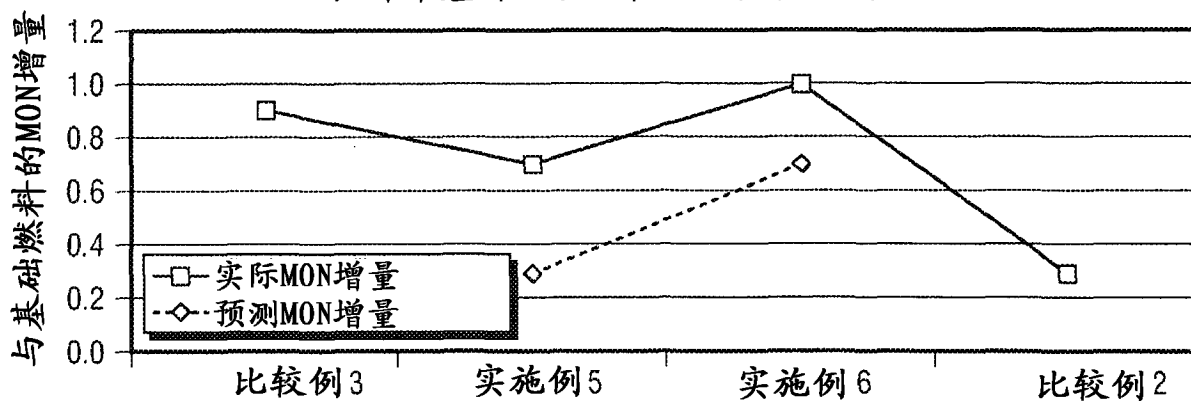


图4