



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113493717 B

(45) 授权公告日 2023. 01. 13

(21) 申请号 202010189044.9

C10N 30/06 (2006.01)

(22) 申请日 2020.03.18

C10N 40/25 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

审查员 马文梅

申请公布号 CN 113493717 A

(43) 申请公布日 2021.10.12

(73) 专利权人 中国石油化工股份有限公司

地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街
22号

专利权人 中国石油化工股份有限公司石油
化工科学研究院

(72) 发明人 谢欣 陈晓伟

(51) Int. Cl.

C10M 169/04 (2006.01)

C10N 30/04 (2006.01)

C10N 30/10 (2006.01)

权利要求书3页 说明书13页

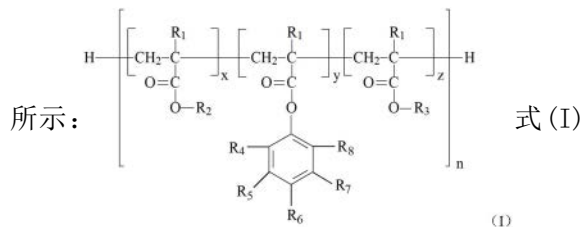
(54) 发明名称

生次数。

汽油机油组合物及其制备方法

(57) 摘要

本发明提出了一种汽油机油组合物及其制备方法。本发明的汽油机油组合物,包括以下组分:A)黏度指数改进剂;B)烷基化二苯胺;C)聚异丁烯丁二酰亚胺无灰分散剂和/或硼化聚异丁烯丁二酰亚胺分散剂;D)磺酸钙和/或硫化烷基酚钙;E)二烷基二硫代磷酸锌;F)复合摩擦改进剂;G)亚磷酸酯型极压抗磨剂;H)主要量的润滑基础油;其中所述黏度指数改进剂的结构如通式(I)



中各基团的定义见说明书。本发明的汽油机油组合物具有优良的高温清净性能、抗氧化性能和抗磨性能,能够满足SN\GF-5、SN plus、SP/GF-6及以上级别汽油机油的要求,显著降低低速早燃的发

1. 一种汽油机油组合物, 包括以下组分:

A) 黏度指数改进剂, 占组合物总质量的0.5%~10%;

B) 烷基化二苯胺, 占组合物总质量的0.5%~5%;

C) 聚异丁烯二酰亚胺无灰分散剂和/或硼化聚异丁烯二酰亚胺分散剂, 占组合物总质量的5%~10%;

D) 磺酸钙和/或硫化烷基酚钙, 其中含有的钙为组合物总质量的500ppm~1300ppm;

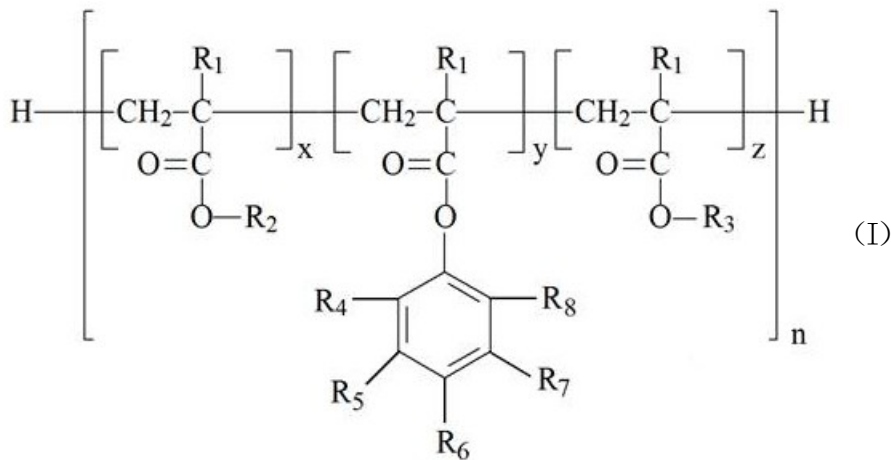
E) 二烷基二硫代磷酸锌, 占组合物总质量的0.2%~3%;

F) 复合摩擦改进剂, 占润滑油组合物总质量的0.1%~3%;

G) 亚磷酸酯型极压抗磨剂, 占润滑油组合物总质量的0.1%~3%;

H) 主要量的润滑基础油;

其中所述黏度指数改进剂的结构如通式(I)所示:



其中, n 个重复单元的 x 个子重复单元彼此相同或不同, n 个重复单元的 y 个子重复单元彼此相同或不同, n 个重复单元的 z 个子重复单元彼此相同或不同; x 个子重复单元中的 R_1 彼此相同或不同, 各自独立地选自 H 和甲基, x 个子重复单元中的 R_2 彼此相同或不同, 各自独立地选自 $C_1 \sim C_6$ 直链烷基; y 个子重复单元中的 R_1 彼此相同或不同, 各自独立地选自 H 和甲基, y 个子重复单元中的 R_4 选自 H, y 个子重复单元中的 R_5 彼此相同或不同, 各自独立地选自 $C_1 \sim C_{20}$ 直链烷基, y 个子重复单元中的 R_6 选自 H, y 个子重复单元中的 R_7 选自 H, y 个子重复单元中的 R_8 选自 H; z 个子重复单元中的 R_1 彼此相同或不同, 各自独立地选自 H 和甲基, z 个子重复单元中的 R_3 彼此相同或不同, 各自独立地选自 $C_8 \sim C_{18}$ 直链烷基; n 个重复单元中的 x 彼此相同或不同, 各自独立地选自 10~1000 的整数, n 个重复单元中的 y 彼此相同或不同, 各自独立地选自 10~5000 的整数, n 个重复单元中的 z 彼此相同或不同, 各自独立地选自 10~2000 的整数; n 为 10~3000 的整数;

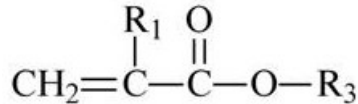
所述黏度指数改进剂的制备方法包括: 将 a 类单体、b 类单体与 c 类单体进行聚合反应, 收集聚合产物;

所述 a 类单体的结构为:



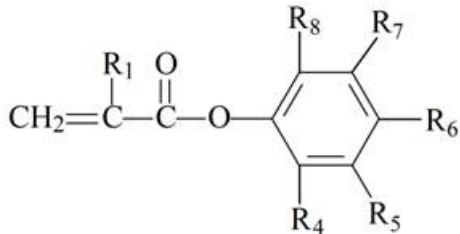
其中 R_1 选自 H 和甲基, R_2 选自 $C_1 \sim C_6$ 直链烷基;

所述b类单体的结构为:



其中 R_1 选自H和甲基, R_3 选自 $\text{C}_8\sim\text{C}_{18}$ 直链烷基;

所述c类单体的结构为:

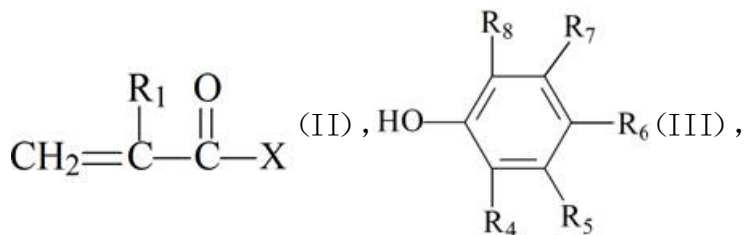


其中 R_1 选自H和甲基, R_4 选自H, R_5 选自 $\text{C}_1\sim\text{C}_{20}$ 直链烷基, R_6 选自H, R_7 选自H, R_8 选自H;

按照a类单体、b类单体与c类单体的总质量计,所述a类单体的质量为总质量的5%~30%,所述b类单体的质量为总质量的20%~70%,所述c类单体的质量为总质量的20%~50%。

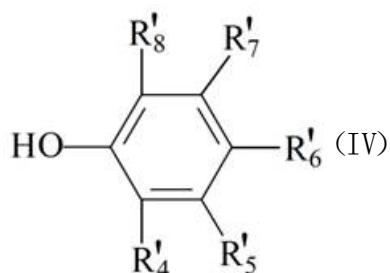
2.按照权利要求1所述的汽油机油组合物,其特征在于,所述a类单体选自甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯和甲基丙烯酸丁酯中的一种或多种;所述b类单体选自甲基丙烯酸辛酯、甲基丙烯酸癸酯、甲基丙烯酸异癸酯、甲基丙烯酸十二烷基酯、甲基丙烯酸十四烷基酯、甲基丙烯酸十二/十四混合烷基酯、甲基丙烯酸十六烷基酯和甲基丙烯酸十八烷基酯中的一种或多种;所述c类单体选自甲基丙烯酸十四烷基苯基酯、丙烯酸十四烷基苯基酯、甲基丙烯酸十五烷基苯基酯、丙烯酸十五烷基苯基酯、甲基丙烯酸十六烷基苯基酯和丙烯酸十六烷基苯基酯中的一种或多种。

3.按照权利要求1所述的汽油机油组合物,其特征在于,所述c类单体的制备方法为:将式(II)结构的化合物与式(III)结构的化合物发生酯化反应的步骤;



其中 R_1 选自H和甲基, X 选自Cl、Br; R_4 选自H, R_5 选自 $\text{C}_1\sim\text{C}_{20}$ 直链烷基, R_6 选自H, R_7 选自H, R_8 选自H。

4.按照权利要求3所述的汽油机油组合物,其特征在于,所述式(III)结构的化合物由式(IV)结构的化合物经过加氢反应而得;



其中 R'_4 选自H, R'_5 选自 $C_1 \sim C_{20}$ 直链烯基, R'_6 选自H, R'_7 选自H, R'_8 选自H。

5. 按照权利要求1~4之一所述的汽油机油组合物,其特征在于,所述烷基化二苯胺选自叔丁基/异辛基二苯胺、二辛基二苯胺、对,对'二异辛基二苯胺和壬基二苯胺中的一种或多种;所述聚异丁烯丁二酰亚胺无灰分散剂中聚异丁烯的数均分子量为800-4000,所述硼化聚异丁烯丁二酰亚胺分散剂中聚异丁烯的数均分子量为500-4000;所述磺酸钙和/或硫化烷基酚钙选自碱值为100mgKOH/g-450mgKOH/g的磺酸钙和硫化烷基酚钙的混合物;所述二烷基二硫代磷酸锌中的烷基是含有2至12个碳原子的烷基;所述复合摩擦改进剂选自油溶性有机钼摩擦改进剂和无灰摩擦改进剂的混合物;所述亚磷酸酯型极压抗磨剂选自三苯基亚磷酸酯、三甲苯基亚磷酸酯、三-十二烷基亚磷酸酯、三-十四烷基亚磷酸酯、三-十六烷基亚磷酸酯和三-十八烷基亚磷酸酯中的一种或多种;所述主要量的润滑基础油选自矿物油和/或合成润滑油。

6. 权利要求1~5之一的汽油机油组合物的制备方法,包括将其中各组分混合的步骤。

汽油机油组合物及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种汽油机油组合物,尤其涉及一种抗氧性能优良的汽油机油组合物。

背景技术

[0002] 近年来,全球油价的高涨和石油资源的日益稀缺对汽车燃料经济性提出了越来越苛刻的要求,与此同时发动机油的燃料经济性评定标准也逐渐严格,这都对发动机润滑油的燃料经济性提出了越来越高的要求。汽油机油的规格等级和性能随着汽油发动机的设计、运行工况和节能而持续发展,车用润滑油升级换代频繁。汽油机油产品规格逐渐从SL/GF-3升级到SM/GF-4、升级到SN/GF-5、SN plus和SP/GF-6,这对润滑油添加剂也提出了更高的要求。节能环保法规推动汽车制造商持续提高燃油经济性,减少各类发动机的二氧化碳排放,同时要求保持性能。较高功率密度的发动机使用涡轮增压器提高发动机的增压压力促进燃烧,使用在低发动机转速下较高的扭矩产生较高的变速齿轮比来降低发动机的速度。可是,较低转速下的较高扭矩导致发动机在低速下的早燃和爆震,即称为低速早燃或LSPI的现象,导致极高的汽缸峰值压力,甚至可能导致发动机损害,如活塞表面破裂和烧毁。低速早燃发生的可能性妨碍了发动机制造商充分优化发动机在低转速下高扭矩的性能。研究认为LSPI可能至少部分地由于液滴(包括发动机油,或发动机油与燃料和/或沉积物的混合物)的自点燃而引起,在高压下从活塞缝隙进入发动机燃烧室。找到有利于防止或降低低速早燃发生的润滑油组合物是本领域人员的研究目标。

[0003] 近年来,随着环保要求不断提高,人们进一步要求机械设备节能化。润滑油品低黏度化可以有效节能,但也存在漏液和润滑不良的问题,提高润滑油品的黏度指数被认为是可以较好解决上述矛盾的办法,并且已经有多种聚合物(如聚异丁烯、乙丙烯炔聚合物等)作为黏度指数改进剂被广泛应用在汽车发动机润滑油中以改善其有关高低温的黏度特性。作为最早使用的黏度指数改进剂,聚甲基丙烯酸酯(PMA)具有优良的粘温性能、氧化安定性、低温性能,在润滑油中得到了广泛应用,但其剪切稳定性和增稠能力较差。

[0004] CN104178253A公开了甲基丙烯酸 $C_2 \sim C_5$ 烷基酯、甲基丙烯酸 $C_7 \sim C_{10}$ 烷基酯、甲基丙烯酸 $C_{11} \sim C_{12}$ 烷基酯和甲基丙烯酸 $C_{13} \sim C_{16}$ 烷基酯的共聚物,具有优良的剪切稳定性、低温性能、增黏性能和水解安定性。CN103965394B公开了用甲基丙烯酸 $C_8 \sim C_{12}$ 烷基酯作为单体经共聚得到一种PMA类型的黏度指数改进剂,具有分子量平均、酸值低、凝点低、低温黏度小、剪切稳定性好、黏温性能好等特点。CN102295973A公开了用20~80质量%的甲基丙烯酸 $C_1 \sim C_{25}$ 烷基酯、10~70质量%的甲基丙烯酸 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基酯和1~10质量%有碳碳双键的含氮化合物经共聚而制得的共聚物,该共聚物在保持较好的降凝效果和剪切稳定性的同时,兼有较好的抗磨性能和分散性能。上述黏度指数改进剂并不具备抗氧化性能。

发明内容

[0005] 本发明提出了一种汽油机油组合物及其制备方法。

[0006] 本发明的汽油机油组合物,包括以下组分:

[0007] A) 黏度指数改进剂,占组合物总质量的0.01%~15% (优选0.1%~5%);

[0008] B) 烷基化二苯胺,占组合物总质量的0.1%~10% (优选0.5%~5%);

[0009] C) 聚异丁烯丁二酰亚胺无灰分散剂和/或硼化聚异丁烯丁二酰亚胺分散剂,占组合物总质量的3%~15% (优选5%~10%);

[0010] D) 磺酸钙和/或硫化烷基酚钙,以组合物总质量计,其中含有的钙元素为组合物总质量的50~1500ppm (优选500ppm~1300ppm);

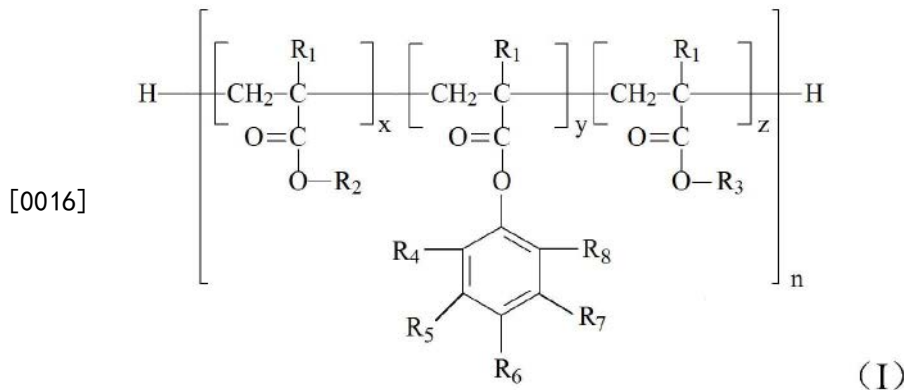
[0011] E) 二烷基二硫代磷酸锌,占组合物总质量的0.1%~5% (优选0.2%~3%);

[0012] F) 复合摩擦改进剂,占润滑油组合物总质量的0.02%~5% (优选0.1%~3%);

[0013] G) 亚磷酸酯型极压抗磨剂,占润滑油组合物总质量的0.02%~5% (优选0.1%~3%);

[0014] H) 主要量的润滑基础油;

[0015] 其中所述黏度指数改进剂的结构如通式(I)所示:



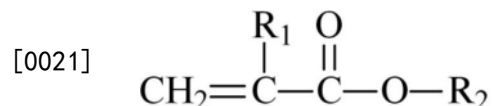
[0017] 其中,n个重复单元的x个子重复单元可以相同或不同,n个重复单元的y个子重复单元可以相同或不同,n个重复单元的z个子重复单元可以相同或不同;x个子重复单元中的 R_1 可以相同或不同,各自独立地选自H和 $C_1\sim C_4$ 烷基(优选H和甲基),x个子重复单元中的 R_2 可以相同或不同,各自独立地选自H和 $C_1\sim C_6$ 烷基(优选 $C_1\sim C_6$ 直链烷基);y个子重复单元中的 R_1 可以相同或不同,各自独立地选自H和 $C_1\sim C_4$ 烷基(优选H和甲基),y个子重复单元中的 R_4 可以相同或不同,各自独立地选自H和 $C_1\sim C_4$ 烷基(优选H),y个子重复单元中的 R_5 可以相同或不同,各自独立地选自H和 $C_1\sim C_{20}$ 直链或支链烷基(优选选自H和 $C_1\sim C_{20}$ 直链烷基),y个子重复单元中的 R_6 可以相同或不同,各自独立地选自H和 $C_1\sim C_{20}$ 直链或支链烷基(优选选自H和 $C_1\sim C_{20}$ 直链烷基),y个子重复单元中的 R_7 可以相同或不同,各自独立地选自H和 $C_1\sim C_{20}$ 直链或支链烷基(优选选自H和 $C_1\sim C_{20}$ 直链烷基),y个子重复单元中的 R_8 可以相同或不同,各自独立地选自H和 $C_1\sim C_4$ 烷基(优选选自H和甲基);z个子重复单元中的 R_1 可以相同或不同,各自独立地选自H和 $C_1\sim C_4$ 烷基(优选选自H和甲基),z个子重复单元中的 R_3 可以相同或不同,各自独立地选自H和 $C_7\sim C_{24}$ 烷基(优选选自H和 $C_8\sim C_{18}$ 直链烷基);n个重复单元中的x可以相同或不同,各自独立地选自0~3000的整数(优选10~1000的整数),n个重复单元中的y可以相同或不同,各自独立地选自0~10000的整数(优选10~5000的整数),且至少一个y为正整数,n个重复单元中的z可以相同或不同,各自独立地选自0~5000的整数(优选10~2000的整数);n为2到5000的正整数(优选10~3000的整数);在n个重复单元的每个重复单

元中, x 、 y 、 z 之和为正整数。根据本发明, 优选地, 在 y 个子重复单元的每个子重复单元中, R_5 、 R_6 、 R_7 的其中一个基团为 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基 (优选 $C_1 \sim C_{20}$ 直链烷基), 其它两个基团为 H; 更优选地, 在 y 个子重复单元的每个子重复单元中, R_5 、 R_7 的其中一个基团为 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基 (优选 $C_1 \sim C_{20}$ 直链烷基), 另外一个为 H, R_6 基团为 H。

[0018] 根据本发明, 所述黏度指数改进剂的重均分子量优选 10000~1000000, 进一步优选 50000~800000, 更优选 200000~700000。

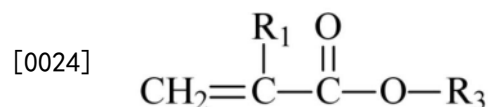
[0019] 根据本发明, 所述黏度指数改进剂的制备方法包括: 将任选的 a 类单体、任选的 b 类单体与 c 类单体进行聚合反应, 收集聚合产物;

[0020] 所述 a 类单体的结构为:



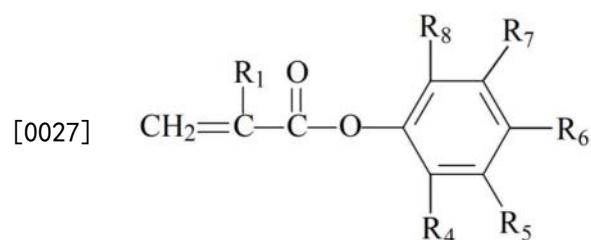
[0022] 其中 R_1 选自 H 和 $C_1 \sim C_4$ 烷基 (优选 H 和甲基), R_2 选自 H 和 $C_1 \sim C_6$ 烷基 (优选 $C_1 \sim C_6$ 直链烷基)。所述 a 类单体优选甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯和甲基丙烯酸丁酯中的一种或多种, 更优选甲基丙烯酸甲酯和/或甲基丙烯酸丁酯。

[0023] 所述 b 类单体的结构为:



[0025] 其中 R_1 选自 H 和 $C_1 \sim C_4$ 烷基 (优选 H 和甲基), R_3 选自 H 和 $C_7 \sim C_{24}$ 烷基 (优选选自 H 和 $C_8 \sim C_{18}$ 直链烷基)。所述 b 类单体优选甲基丙烯酸己酯、甲基丙烯酸辛酯、甲基丙烯酸癸酯、甲基丙烯酸异癸酯 (其中的异癸基为 2-乙基-辛基)、甲基丙烯酸十二烷基酯、甲基丙烯酸十四烷基酯、甲基丙烯酸十二/十四混合烷基酯、甲基丙烯酸十六烷基酯和甲基丙烯酸十八烷基酯中的一种或多种, 更优选甲基丙烯酸癸酯、甲基丙烯酸十二烷基酯、甲基丙烯酸十四烷基酯、甲基丙烯酸十二/十四混合烷基酯和甲基丙烯酸十六烷基酯中的一种或多种。

[0026] 所述 c 类单体的结构为:



[0028] 其中 R_1 选自 H 和 $C_1 \sim C_4$ 烷基 (优选 H 和甲基), R_4 选自 H 和 $C_1 \sim C_4$ 烷基 (优选 H), R_5 选自 H 和 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基 (优选选自 H 和 $C_1 \sim C_{20}$ 直链烷基), R_6 选自 H 和 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基 (优选选自 H 和 $C_1 \sim C_{20}$ 直链烷基), R_7 选自 H 和 $C_1 \sim C_{20}$ 直链或支链烷基 (优选选自 H 和 $C_1 \sim C_{20}$ 直链烷基), R_8 选自 H 和 $C_1 \sim C_4$ 烷基 (优选选自 H 和甲基)。所述 c 类单体优选甲基丙烯酸十四烷基苯基酯、丙烯酸十四烷基苯基酯、甲基丙烯酸十五烷基苯基酯、丙烯酸十五烷基苯基酯、甲基丙烯酸十六烷基苯基酯和丙烯酸十六烷基苯基酯中的一种或多种 (更优选甲基丙烯酸 3-十五烷基苯基酯和/或丙烯酸 3-十五烷基苯基酯)。

[0029] 上面所述的 a 类单体、b 类单体、c 类单体可为单一结构的化合物, 也可以为包含不

同结构化合物的混合物。

[0030] 根据本发明,优选地, R_4 、 R_8 为H, R_5 、 R_6 、 R_7 的其中一个基团为 $C_1\sim C_{20}$ 直链或支链烷基(优选 $C_1\sim C_{20}$ 直链烷基),其它两个基团为H;更优选地, R_4 、 R_6 、 R_8 为H, R_5 、 R_7 的其中一个基团为 $C_1\sim C_{20}$ 直链或支链烷基(优选 $C_1\sim C_{20}$ 直链烷基),另外一个基团为H。

[0031] 根据本发明,优选地,按照a类单体、b类单体与c类单体的总质量计,所述a类单体的质量为总质量的0~50%(优选5%~30%),所述b类单体的质量为总质量的0~80%(优选20%~70%),所述c类单体的质量为总质量的10%~60%(优选20%~50%)。

[0032] 根据本发明,优选地,在所述的聚合反应中可以加入引发剂,所述引发剂优选氢过氧化异丙苯、2,2'-偶氮双(2,4-二甲基丁腈)和2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)(ADVN)中的一种或多种。所述引发剂的加入量优选a类单体、b类单体与c类单体的总质量的0.2%~0.5%。

[0033] 根据本发明,优选地,在所述的聚合反应中可以加入链转移剂,所述链转移剂优选烷基硫醇,例如可以选用十二烷基硫醇(DM)和/或十六烷基硫醇。所述链转移剂的加入量优选a类单体、b类单体与c类单体的总质量的0.1%~0.25%。

[0034] 根据本发明,优选地,在所述的聚合反应中可以加入稀释剂,所述稀释剂可以是矿物油、酯类油和聚烯烃。所述稀释剂的加入量优选a类单体、b类单体与c类单体的总质量的10%~200%,更优选20%~100%。

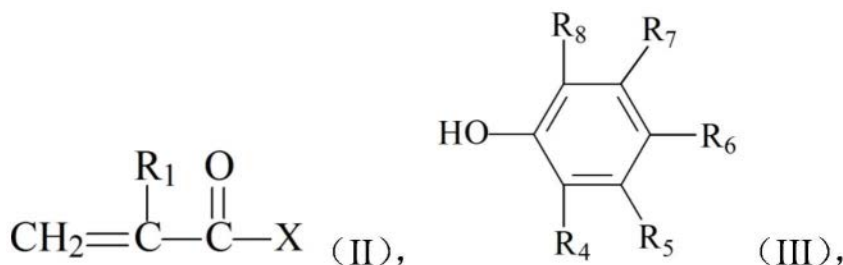
[0035] 根据本发明,优选地,所述聚合反应的温度为60℃~140℃,优选80℃~100℃;聚合反应的时间为1h~5h,优选2h~4h。在所述聚合反应过程中,优选通入惰性气体,例如可以通入氮气。

[0036] 根据本发明,优选地,在所述聚合反应结束后,可以对反应产物进行常压或减压蒸馏,脱除挥发性单体及未反应的单体,收集得到本发明所述的黏度指数改进剂。

[0037] 根据本发明,所述c类单体优选的制备方法为:

[0038] 将式(II)结构的化合物与式(III)结构的化合物发生酯化反应的步骤;

[0039]



[0040] 其中 R_1 选自H和 $C_1\sim C_4$ 烷基(优选H和甲基),X选自F、Cl、Br、I和OH(优选Cl、Br); R_4 选自H和 $C_1\sim C_4$ 烷基(优选H), R_5 选自H和 $C_1\sim C_{20}$ 直链或支链烷基(优选选自H和 $C_1\sim C_{20}$ 直链烷基), R_6 选自H和 $C_1\sim C_{20}$ 直链或支链烷基(优选选自H和 $C_1\sim C_{20}$ 直链烷基), R_7 选自H和 $C_1\sim C_{20}$ 直链或支链烷基(优选选自H和 $C_1\sim C_{20}$ 直链烷基), R_8 选自H和 $C_1\sim C_4$ 烷基(优选选自H和甲基)。

[0041] 根据本发明,优选地, R_4 、 R_8 为H, R_5 、 R_6 、 R_7 的其中一个基团为 $C_1\sim C_{20}$ 直链或支链烷基(优选 $C_1\sim C_{20}$ 直链烷基),其它两个基团为H;更优选地, R_4 、 R_6 、 R_8 为H, R_5 、 R_7 的其中一个基团为 $C_1\sim C_{20}$ 直链或支链烷基(优选 $C_1\sim C_{20}$ 直链烷基),另外一个基团为H。

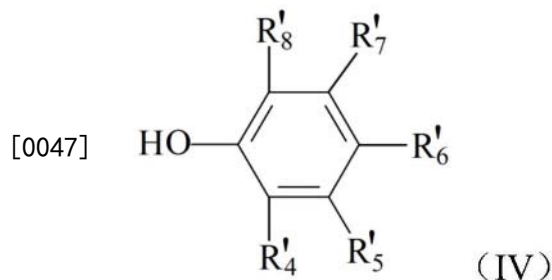
[0042] 根据本发明,优选地,式(II)结构的化合物与式(III)结构的化合物之间的摩尔比为1:1~10,优选1:1~5。

[0043] 根据本发明,优选地,所述酯化反应的温度为0~150℃,优选30~80℃:一般来说,反应时间越长越好,可以为2~10h,优选4~8h。根据本发明的c类单体的制备方法,优选地,在所述酯化反应中,可以加入催化剂,也可以不加入催化剂,优选加入催化剂。所述催化剂优选C₁~C₁₀有机胺和/或氨水,例如可以选用甲胺、二甲胺、三甲胺、乙胺、二乙胺、三乙胺、丙胺、二丙胺、三丙胺和氨水中的一种或多种。所述催化剂的加入量优选为式(III)结构的化合物质量的0.1%~20%,更优选1%~15%。

[0044] 根据本发明,在所述酯化反应中,可以加入阻聚剂,也可以不加入阻聚剂,优选加入阻聚剂。所述阻聚剂优选选自金属氯化物、酚型阻聚剂、醌型阻聚剂和金属粉末,例如可以选用氯化亚铜、三氯化铁、对苯二酚、苯醌和铜粉中的一种或多种。所述阻聚剂的加入量优选为式(III)结构化合物质量的0.01%~1%,更优选0.05%~0.5%。

[0045] 根据本发明,在所述酯化反应中,可以加入溶剂,也可以不加入溶剂,优选加入溶剂。所述溶剂优选甲醇、甲苯、乙醇、丙酮、氯仿和石油醚中的一种或多种;所述溶剂的加入量优选为式(III)结构的化合物质量的10%~120%,更优选50%~100%。

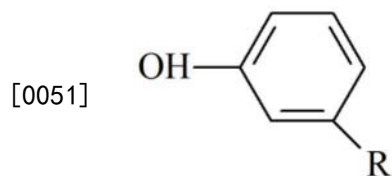
[0046] 根据本发明,优选地,所述式(III)结构的化合物由式(IV)结构的化合物经过加氢反应而得:



[0048] 其中R'₄' 选自H和C₁~C₄烷基、烯基或炔基,R'₅' 选自H和C₁~C₂₀直链或支链烷基、烯基或炔基,R'₆' 选自H和C₁~C₂₀直链或支链烷基、烯基或炔基,R'₇' 选自H和C₁~C₂₀直链或支链烷基、烯基或炔基,R'₈' 选自H和C₁~C₄烷基、烯基或炔基,其中至少一个基团选自烯基或炔基。

[0049] 根据本发明,优选地,所述加氢反应的条件为:氢压1.0~6.0MPa(优选3.0~4.0MPa),温度60℃~260℃(优选180℃~220℃),时间0.5~10h(优选3~5h)。

[0050] 本发明式(IV)所示的酚化合物优选来源于天然植物腰果,在腰果壳中含有大量的腰果壳油,其主要成分为间位酚,通常称其为腰果酚,其结构为:



[0052] 其中,R为C₁₅H_{31+x},x为0,-2,-4或-6。本发明的黏度指数改进剂可以用作润滑油的黏度指数改进剂。

[0053] 本发明的黏度指数改进剂具有优异的增稠性能、剪切稳定性和抗氧化性能。

[0054] 根据本发明,所述组分B)为烷基化二苯胺,例如可以选用叔丁基/异辛基二苯胺、二辛基二苯胺、对,对'二异辛基二苯胺和壬基二苯胺中的一种或多种,常见的商品牌号包括德国巴斯夫公司生产的IRGANOX L-01、IRGANOX L-57,北京兴普公司生产的T534,路博润

兰炼添加剂有限公司生产的LZ5150A,美国Vanderbilt公司生产的VANLUBE NA、VANLUBE 961、VANLUBE 81,德国莱茵化学公司生产的RC7001,朗盛化学公司生产的Naugalube 438L等,优选的烷基化二苯胺为叔丁基/异辛基二苯胺(例如北京兴普公司生产的T534)和/或壬基二苯胺(例如朗盛化学公司生产的Naugalube 438L)。

[0055] 根据本发明,所述组分C)为聚异丁烯丁二酰亚胺无灰分散剂和/或硼化聚异丁烯丁二酰亚胺分散剂。所述聚异丁烯丁二酰亚胺无灰分散剂中聚异丁烯(PIB)部分的数均分子量为800-4000,优选900-3000,更优选1000-2400,可以选用苏州特种油品厂生产的T161,锦州石化分公司添加剂厂生产的T161A、T161B,路博润兰炼添加剂有限公司生产的LZL157,路博润公司生产的LZ6418、LZ6420,雅富顿公司生产的Hitec646等。所述硼化聚异丁烯丁二酰亚胺分散剂中聚异丁烯部分的数均分子量为500-4000,优选700-2500,更优选1000-2300,可以选用Agip Petroli公司生产的MX3316,雅富顿公司生产的Hitec648、Hitec7714以及路博润公司生产的LZ935等。所述组分C)优选聚异丁烯丁二酰亚胺无灰分散剂和硼化聚异丁烯丁二酰亚胺分散剂的混合物,二者之间的质量比在1:1至3:1之间。

[0056] 根据本发明,所述组分D)为磺酸钙和/或硫化烷基酚钙,优选的是碱值为(100-450)mgKOH/g的磺酸钙和硫化烷基酚钙的混合物,二者之间的质量比例在0.2:1至4:1之间,优选比例在0.5:1至2:1之间。以组合物总质量计,在组合物中含有的钙元素占组合物总质量的50~1500ppm(优选500ppm~1300ppm)。组分D)可以选用上海上炼添加剂厂生产的T101、T102、T103,锦州石化分公司添加剂厂生产的T106,Lubrizol Corporation生产的LZ6478、LZ6446、LZ75、LZ78,Afton Corporation生产的Hitec611、Hitec614,路博润兰炼添加剂有限公司生产的LZL115A、LZL115B,Lubrizol Corporation生产的LZ6477、LZ6578,雪佛龙公司的OLOA219等。

[0057] 根据本发明,所述组分E)为二烷基二硫代磷酸锌,所述二烷基二硫代磷酸锌中的烷基是含有2至12个碳原子的烷基,优选的是含有2至8个碳原子的烷基,可以是乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、正戊基、异戊基、正己基、异己基、正辛基、2-乙基己基、环己基、甲基环戊基。所述二烷基二硫代磷酸锌可以选用无锡南方石油添加剂有限公司生产的T202、T203,锦州石化分公司添加剂厂生产的伯烷基T202、伯烷基T203、伯仲烷基T204、仲烷基T205,路博润公司生产的LZ1371、LZ1375,润英联公司生产的C9417、C9425、C9426,雅富顿公司生产的Hitec7169、Hitec1656等。

[0058] 根据本发明,所述组分F)为复合无灰摩擦改进剂,选自油溶性有机钼摩擦改进剂和无灰摩擦改进剂的混合物,二者之间的质量比为5~50:50~95,优选为10~40:60~90;所述油溶性有机钼摩擦改进剂选自二烷基二硫代磷酸钼、二烷基二硫代磷酸氧钼、二烷基二硫代氨基甲酸钼、黄原酸钼、硫代黄原酸钼、三核钼硫络合物、钼胺络合物和钼酸酯类油溶性有机钼摩擦改进剂中的一种或多种,上述有机钼化合物中具有包含足够碳原子数的有机基团以使得有机钼化合物可溶于或分散于基础油中,一般所述的碳原子数在6-60之间,优选10-50之间。油溶性有机钼摩擦改进剂可以选自美国Vanderbilt公司生产的MolyVan L、822、855,日本旭电化公司生产的515、525、710等。所述无灰摩擦改进剂选自脂肪酸多元醇酯、脂肪族胺和脂肪族酰胺的一种或多种,其中脂肪族的烃基为碳原子数在6-60之间的饱和或不饱和烃基,优选碳原子数在10-50之间的饱和或不饱和烃基。所述脂肪酸多元醇酯包括脂肪酸甘油酯、脂肪酸季戊四醇酯、脂肪酸乙二醇酯、脂肪酸丁二酸酯、脂肪酸乙醇胺

酯、脂肪酸二乙醇胺酯、脂肪酸三乙醇胺酯等化合物的单酯、双酯或多酯,如油酸单甘油酯、油酸双甘油酯、硬脂酸单季戊四醇酯、十二酸乙二醇双酯、油酸单甘油酯、油酸二乙醇胺单酯、油酸三乙醇胺单酯等,所述脂肪族胺包括烃基取代一元胺或多元胺、烷氧基化的烃基取代一元胺或多元胺和烷基醚胺等,如乙氧基化的牛油脂肪胺和乙氧基化的牛油脂肪醚胺,所述脂肪族酰胺的例子包括油酸酰胺、椰油酰胺、油酸二乙醇酰胺等。

[0059] 根据本发明,所述组分G)为亚磷酸酯型极压抗磨剂,例如可以选用三苯基亚磷酸酯、三甲苯基亚磷酸酯、三-十二烷基亚磷酸酯、三-十四烷基亚磷酸酯、三-十六烷基亚磷酸酯和三-十八烷基亚磷酸酯中的一种或多种。组分G)可以选用德国巴斯夫公司生产的Irgafos DDPP、Irgafos OPH、Irgafos TNPP。

[0060] 根据本发明,优选地,所述组分G)和组分E)使得组合物中磷元素的质量分数不超过0.08%。

[0061] 根据本发明,所述组分H)为主要量的润滑基础油,可以选自矿物油和/或合成润滑油。所述矿物油在粘度上可以从轻馏分矿物油到重馏分矿物油,包括液体石蜡油和加氢精制的、溶剂处理过的链烷、环烷和混合链烷-环烷型矿物润滑油,通常分为I、II、III类基础油,常见的商品牌号包括I类150SN、600SN,II类100N、150N等。所述合成润滑油包括聚合烃油、烷基苯及其衍生物、酯类油、费托法合成烃油。所述聚合烃油具体的例子包括但不限于聚丁烯、聚丙烯、丙烯-异丁烯共聚物、氯化的聚丁烯、聚(1-己烯)、聚(1-辛烯)、聚(1-癸烯),常见的商品牌号包括PA04、PA06、PA08、PA010等;所述烷基苯及其衍生物具体的例子包括但不限于十二烷基苯、十四烷基苯、二壬基苯、二(2-乙基己基)苯;所述烷基苯的衍生物包括烷基化的二苯醚和烷基化的二苯硫及其衍生物、类似物和同系物;所述酯类油包括二羧酸(如苯二甲酸、琥珀酸、烷基琥珀酸和烯基琥珀酸、马来酸、壬二酸、辛二酸、癸二酸、反丁烯二酸、己二酸、亚油酸二聚物、丙二酸,烷基丙二酸、烯基丙二酸)与醇(如丁醇、己醇、十二烷基醇、2-乙基己基醇、乙二醇、丙二醇)发生缩合反应生成的酯或复合酯,具体例子包括但不限于己二酸二丁酯、癸二酸二(2-乙基己基)酯、反丁烯二酸二正己酯、癸二酸二辛酯、壬二酸二异辛酯、壬二酸二异癸酯、邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸二癸酯、癸二酸二(廿烷基)酯、亚油酸二聚物的2-乙基己基二酯;所述费托法合成烃油包括对这种合成烃油通过加氢异构、加氢裂化、脱蜡等工艺处理得到的润滑基础油。所述组分G)优选粘度指数大于80、饱和烃含量质量分数大于90%、硫含量质量分数小于0.03%的润滑基础油。

[0062] 在本发明的汽油机油组合物中还可以加入金属腐蚀抑制剂、防锈剂、降凝剂和抗泡剂中的一种或多种。所述金属腐蚀抑制剂选自苯三唑衍生物、噻唑衍生物和噻二唑衍生物中的一种或多种,包括苯并三氮唑、苯并噻唑、甲苯基三唑、辛基三唑、2-巯基苯并噻唑、2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑、2-巯基-5-烃取代-1,3,4-噻二唑、2-二巯基-5-二硫代-1,3,4-噻二唑、N,N-二己基氨基亚甲基苯三唑和2-巯基苯并噻二唑中的一种或多种,商品牌号有T551、T561、T706等。所述防锈剂选自咪唑类和/或烯基丁二酸酯类,包括4,5-二氢咪唑、烯基咪唑啉丁二酸盐、烯基丁二酸酯,可以选用锦州康泰润滑油添加剂有限公司生产的T746、T703、T747。所述降凝剂选自聚 α -烯烃、乙酸乙烯酯共聚物和烷基为 C_8 - C_{18} 的二烷基富马酸酯、聚烷基甲基丙烯酸酯、烷基萘中的一种或多种,常见的商品牌号有无锡南方石油添加剂公司的T803、润英联公司的V385等。所述抗泡剂可选用聚硅氧烷型,如硅油或聚二甲基硅氧烷。

[0063] 本发明的汽油机油组合物的制备方法包括将上述各组分混合的步骤。所述混合温度优选在40℃-90℃之间,混合时间优选在1小时-6小时之间。

[0064] 本发明的汽油机油组合物具有优良的高温清净性能、抗氧化性能和抗磨性能。以质量分数计算,本发明组合物具有不超过0.5%的硫含量、不超过1%的硫酸盐灰分含量,不超过0.08%的磷含量,能够满足SM/GF-4、SN\GF-5、SN plus、SP/GF-6及以上级别汽油机油的要求,能够显著降低低速早燃的发生次数。

具体实施方式

[0065] 下面结合实施例,对本发明技术进一步详述。但本发明并不限于此。除另加说明外,所有的比例、份数均以质量计算。

[0066] 在本发明的上下文中,所述直链或支链烃基可以为直链或支链烷基,也可以为包含一个或多个(例如1~5个、1~4个、1~3个、1~2个)碳碳双键的直链或支链烯基,也可以为包含一个或多个(例如1~5个、1~4个、1~3个、1~2个)碳碳叁键的直链或支链炔基,也可以为包含一个或多个(例如1~5个、1~4个、1~3个、1~2个)碳碳双键和碳碳叁键的直链或支链烃基。

[0067] 所用主要原料如下:

[0068] 腰果酚,上海物竞化工科技有限公司,工业品

[0069] 甲基丙烯酰氯,国药集团化学试剂有限公司,分析纯

[0070] 丙烯酰氯,国药集团化学试剂有限公司,分析纯

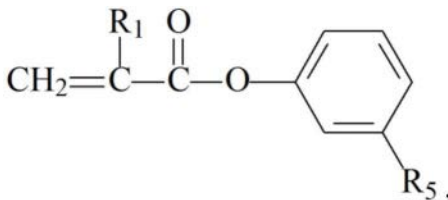
[0071] 三乙胺,国药集团化学试剂有限公司,分析纯

[0072] 甲基丙烯酸烷基酯,国药集团化学试剂有限公司,分析纯

[0073] 氯化亚铜,国药集团化学试剂有限公司,化学纯

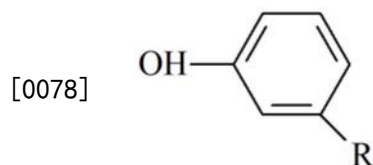
[0074] 2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈),百灵威化学试剂公司,分析纯

[0075] 钨碳催化剂(负载10%金属钨的活性炭),西安凯立化工有限公司,工业品甲醇,国药集团化学试剂有限公司,分析纯

[0076] 前面所述的c类单体可以选用  其中的R₁选自H和

C₁~C₄烷基(优选H和甲基),R₅为C₁₅的直链烷基。这种化合物可以由腰果酚经加氢反应而得。

[0077] 所述腰果酚的结构如下式所示:



[0079] 其中,R为C₁₅H_(31-X),X为0、2、4或6。所述腰果酚为单一结构的化合物或包含多种不同结构化合物的混合物。

[0080] 实施例1间十五烷基酚的制备

[0081] 将100g腰果酚和1.5g钨碳催化剂装入200ml高压反应釜中,密闭高压釜,通入氢气

至3.5MPa,开启搅拌、加热。温度为200℃,反应4.5小时。反应结束后降温至60℃,取出粘稠状反应混合物,在100Pa、160℃条件下减压蒸馏1h,冷却后得到乳白色固体,将其用石油醚溶解,然后结晶纯化,得到纯度大于98%的间十五烷基酚,反应转化率为83.6%。

[0082] 实施例2丙烯酸3-十五烷基苯基酯(PDPA)的制备

[0083] 将30g间十五烷基酚溶于100ml甲醇中,溶好后放入250ml三口反应烧瓶中,加入0.05g氯化亚铜,开启搅拌、加热。维持反应温度为50℃,将9g丙烯酰氯缓慢滴加入反应烧瓶,滴加完毕再次滴加4g三乙胺,之后升温至60℃继续反应5小时。反应结束后降温,得到黄色透明液体。将反应产物过滤后重结晶得到浅黄色固体,产物转化率为60.1%。

[0084] 实施例3甲基丙烯酸3-十五烷基苯基酯(MDPA)的制备

[0085] 将30g间十五烷基酚溶于100ml甲醇中,溶好后放入250ml三口反应烧瓶中,加入0.025g氯化亚铜,开启搅拌、加热。维持反应温度为60℃,将10g甲基丙烯酰氯缓慢滴加入反应烧瓶,滴加完毕再次滴加2g三乙胺,之后升温至60℃继续反应7小时。反应结束后降温,得到黄色透明液体。将反应产物过滤后重结晶得到浅黄色固体,产物转化率为58.2%。

[0086] 在聚合反应中所使用的a类单体包括:MMA,甲基丙烯酸甲酯;BMA,甲基丙烯酸丁酯;在聚合反应中所使用的b类单体包括:DMA,甲基丙烯酸癸酯;nTM,甲基丙烯酸十四烷基酯;nDM,甲基丙烯酸十二烷基酯;nHM,甲基丙烯酸十六烷基酯。

[0087] 实施例4~8以及比较例1

[0088] 在装有搅拌、加热冷却装置、滴液漏斗、温度计及氮气管的反应器中,加入75份上海高桥6#加氢油(稀释剂)。在另一个反应瓶中加入总计100份的表1所示的单体,以及表1所示量的引发剂及链转移剂,室温下搅拌均匀后加入滴液漏斗中。开启反应器搅拌,加热反应器至90℃,在氮气保护的条件下打开滴液漏斗,缓慢滴加其中溶液,在5小时内滴加完毕,滴加完毕后在90℃下继续反应2小时,然后对反应产物在真空度100Pa、蒸馏温度120℃条件下进行减压蒸馏,脱除挥发性单体及未反应的单体,得到含有黏度指数改进剂为57%、稀释剂为43%的均匀溶液,分别将其中的黏度指数改进剂命名为S-1~S-5和B-1。

[0089] 表1

| 聚合原料 | | 实施例 | | | | | 比较例 |
|--------------------|------|------|------|-----|------|------|------|
| | | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 1 |
| | | S-1 | S-2 | S-3 | S-4 | S-5 | B-1 |
| [0090] 单体加入量 /份 | MMA | 10 | — | 20 | 10 | — | — |
| | BMA | — | 5 | — | 5 | 5 | 5 |
| | DMA | 10 | 23 | 15 | — | 23 | 23 |
| | nDM | 10 | 26 | | 15 | — | 26 |
| | nTM | 15 | — | 15 | 20 | 46 | 46 |
| | nHM | 15 | — | 10 | 5 | — | — |
| | PDPA | 40 | 46 | 40 | — | — | — |
| | MDPA | — | — | — | 45 | 26 | — |
| DM 加入量/份 | | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.1 | 0.2 | 0.2 |
| ADVN 加入量/份 | | 0.25 | 0.25 | 0.4 | 0.25 | 0.25 | 0.25 |

[0091] 黏度测量和剪切稳定性试验

[0092] 使用PA02作为基础液体,分别将实施例4~8以及比较例1中得到的黏度指数改进剂溶液加入基础液体中得到润滑油组合物的实施例9~13及比较例2~3,则这些润滑油组合物中包含了基础液体、黏度指数改进剂溶液中的稀释剂和黏度指数改进剂,其中黏度指数改进剂S-1~S-5和B-1占润滑油组合物的质量分数见表2。对得到的这些润滑油组合物进行黏度测量和剪切稳定性试验。按照GB/T 265“石油产品运动黏度测定法和动力黏度计算法”测量润滑油组合物的黏度随温度的变化,在100℃测量运动黏度;采用SH/T 0505“含聚合物油剪切安定性测定法”进行剪切稳定性试验,测定方法是:分别将润滑油组合物在超声波振荡器中辐射处理15分钟,测定超声波剪切前后的液体黏度,确定其剪切稳定性指数(SSi值),通常SSi值越低表明所测聚合物溶液的剪切稳定性越好。

[0093] 各润滑油组合物的SSi值、黏度测定结果同见表2。

[0094] 由表2可以看出,本发明的黏度指数改进剂在低用量下增稠能力强,低温流动性好,同时具有较好的剪切稳定性。

[0095] 表2

| 润滑油组合物 | 黏度指数改进剂的种类 | 黏度指数改进剂在组合物中的质量分数/% | SSI 值 | 100℃黏度 (mm ² /s) |
|--------|------------|---------------------|-------|-----------------------------|
| 实施例 9 | S-1 | 7 | 26 | 4.4 |
| 实施例 10 | S-2 | 7 | 21 | 4.1 |
| 实施例 11 | S-3 | 7 | 23 | 4.2 |
| 实施例 12 | S-4 | 7 | 25 | 4.3 |
| 实施例 13 | S-5 | 7 | 22 | 4.0 |
| 比较例 2 | B-1 | 7.5 | 32 | 4.2 |
| 比较例 3 | B-1 | 7 | 29 | 3.8 |

[0097] 抗氧化性能试验

[0098] 分别将实施例4~8的黏度指数改进剂以及比较例1的黏度指数改进剂溶入上海高桥6#加氢油中,配成黏度指数改进剂含量为10%(质量分数)的溶液,对这些溶液进行抗氧化性能测试,测试仪器为美国TA公司TA5000型号DSC仪,测试条件为:180℃,氧压0.5MPa,升温速度10℃/min。测试结果见表3。

[0099] 表3

| 抗氧化性能试验样品中所使用的黏度指数改进剂 | 氧化诱导期 / min |
|-----------------------|-------------|
| S-1 | 10.26 |
| S-2 | 12.12 |
| S-3 | 11.23 |
| S-4 | 12.01 |
| S-5 | 8.88 |
| B-1 | 6.05 |

[0101] 由表3可以看出,本发明的黏度指数改进剂与常规的黏度指数改进剂相比具有更好的抗氧化性能。

[0102] 汽油机油组合物的实施例14~18以及比较例4~6

[0103] 汽油机油组合物的实施例14~18以及比较例4~6的配方组成见表4(其中实施例4、实施例5、对比例1产物中黏度指数改进剂的质量分数为57%)。将各组份按比例加入到调和容器中,在50℃加热搅拌2小时,分别配制得到粘度级别为0W-16的SN plus级别的汽油机油组合物。

[0104] 表4

| 配方组成 (质量分数) /% | 实施 例 14 | 实施 例 15 | 实施 例 16 | 实施 例 17 | 实施 例 18 | 比较 例 4 | 比较 例 5 | 比较 例 6 |
|---|------------|------------|------------|------------|------------|-----------|-----------|-----------|
| 实施例 4 产物 | 0.5 | | 1.0 | | 1.5 | | | |
| 实施例 5 产物 | | 0.5 | | 1.5 | | | | |
| 比较例 1 产物 | | | | | | 0.5 | 1.0 | 1.5 |
| 抗氧化剂-T534 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 |
| 聚异丁烯丁二酰亚胺 (PIB 数均分子量 1000) | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| 含硼聚异丁烯丁二酰亚胺 (PIB 数均分子量 2300, 硼含 量: 0.35%) | 3.0 | 3.0 | 2.2 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 2.2 | 3.0 |
| [0105] 高碱值磺酸钙 (TBN 300) | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| 中碱值硫化烷基酚钙 (TBN 250) | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.4 |
| 正丁基正辛基二硫代磷酸锌 | 0.7 | 0.7 | 0.7 | 0.7 | 0.7 | 0.7 | 0.7 | 0.7 |
| Molyvan 822 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 |
| 油酸酰胺 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 |
| 十二烷基亚磷酸酯 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| III+基础油 100N | 65 | 65 | 65 | 65 | 65 | 65 | 65 | 65 |
| III 基础油 60N | 余量 | 余量 | 余量 | 余量 | 余量 | 余量 | 余量 | 余量 |
| 旋转氧弹氧化诱导期/min | 126 | 134 | 142 | 145 | 168 | 96 | 107 | 113 |
| 沉积物量/mg | 7.6 | 7.1 | 5.8 | 5.1 | 4.9 | 8.9 | 9.2 | 8.5 |
| Ca 含量 (ppm) | 1258 | 1229 | 1257 | 1246 | 1251 | 1241 | 1264 | 1257 |

[0106] 对这些润滑油组合物进行了评价高温抗氧化性能的PDSC氧化诱导期试验和模拟活塞沉积物的发动机曲轴箱成焦板试验。PDSC氧化诱导期试验采用的是TA公司的压力式差热扫描试验仪, 试验温度是220℃, 样品量为2mg。成焦板试验采用的设备是日本Meitech公司生产的25B-19型成焦板仪, 该试验模拟发动机曲轴箱和缸套活塞环润滑油循环的工作条件, 使测试油品不断受热氧化成焦的过程。试验时间为6h, 油温为150℃, 板温为330℃。PDSC氧化诱导期试验和成焦板试验结果同见表4。

[0107] 采用高频往复摩擦试验机对实施例14~18以及比较例4~6的组合物进行了油品的高温抗磨损试验, 试验条件为: 负载1000g, 频率为20Hz, 1mm冲程, 温度为100℃, 试验时间为60min。高温抗磨结果如表5所示。

[0108] 表5

| [0109] 组合物 | 磨斑直径/ μm | 摩擦系数 |
|------------|---------------------|------|
|------------|---------------------|------|

| | | |
|-------|-----|------|
| 实施例14 | 285 | 1.12 |
| 实施例15 | 277 | 1.09 |
| 实施例16 | 269 | 1.12 |
| 实施例17 | 261 | 1.10 |
| 实施例18 | 263 | 1.08 |
| 比较例4 | 323 | 1.15 |
| 比较例5 | 301 | 1.24 |
| 比较例6 | 295 | 1.22 |

[0110] 使用程序IX发动机台架试验进行实施17、实施例18和比较例6油品的低速早燃发生次数的测试。采用涡轮增压直喷发动机2012年Ford EcoBoost 2.0升4缸发动机进行16个小时的175000次发动机活塞运动循环测试。发动机转速为1750rpm,负载为270Nm,发动机润滑油温度为95℃,燃油温度为30℃。对于每个LSPI周期,记录的数据包括峰值压力PP,MFB2(2%质量分数燃烧时的曲柄角),低速早燃发生的次数,如表6所示。

[0111] 表6

[0112]

| 样品 | 发生低速早燃的平均次数 |
|-------|-------------|
| 实施例17 | 1.6 |
| 实施例18 | 3.1 |
| 比较例6 | 12.4 |