

DOI: 10.3969/j.issn.1671-024x.2026.01.004

壬基酚聚氧丙烯醚乙二胺的制备及其清净性能

赵扬¹, 冯进千², 董林芳³, 严峰³

(1. 中国石化销售股份有限公司 应用技术研究院, 天津 300384; 2. 中国石油勘探开发研究院 质量健康安全环保部, 北京 100083; 3. 天津工业大学 化学学院, 天津 300387)

摘要: 针对传统聚醚胺多为胺基封端的聚氧丙烯/聚氧乙醚, 缺少油性疏水基问题, 以壬基酚聚氧丙烯醚(NPPO)为原料, 采用离去基团法制备壬基酚聚氧丙烯醚乙二胺(NPPO-EDA)。采用红外光谱、核磁共振波谱对中间体和产物进行结构表征, 对合成工艺条件进行优化; 通过台架试验评价添加清净剂 NPPO-EDA 的汽油对直喷发动机动力性、燃油经济性、排放性能以及清净性的提升效果。结果表明: NPPO-EDA 最优制备条件为中间体 NPPO-OTs 与乙二胺摩尔比 1:6、反应温度 100 °C、反应时间 24 h; 与普通汽油相比, 添加 NPPO-EDA 的汽油其扭矩提升率最大为 1.88%, 油耗降低率为 1.91%; 各排放性能指标均有所降低, 其中平均总烃(THC)排放量和平均颗粒物(PM)排放量分别降低了 24.31%和 33.52%。

关键词: 汽油清净剂; 聚醚胺; 表面活性剂; 壬基酚聚氧丙烯醚乙二胺

中图分类号: TQ423; O647.2

文献标志码: A

文章编号: 1671-024X(2026)01-0024-07

Preparation of nonylphenol polyoxypropylene ether ethylenediamine and its cleaning performance

ZHAO Yang¹, FENG Jinqian², DONG Linfang³, YAN Feng³

(1. Sinopec Marketing Research Institute of Applied Technology, Tianjin 300384, China; 2. Department of Quality, Health, Safety and Environmental Protection, PetroChina Research Institute of Petroleum Exploration & Development, Beijing 100083, China; 3. School of Chemistry, Tiangong University, Tianjin 300387, China)

Abstract: In view of the problem that traditional polyether amines are mostly amine-terminated polyoxypropylene/polyoxyethylene ethers and lack oil-soluble hydrophobic groups, nonylphenol polyoxypropylene ether (NPPO) was used as raw material to prepare nonylphenol polyoxypropylene ether ethylenediamine (NPPO-EDA) by the leaving group method, and the synthesis processes were optimized. The structures of intermediates and products were characterized by FTIR and ¹H NMR. The improvement effects of gasoline blended with the detergent NPPO-EDA on the power performance, fuel economy, emission performance and detergency of a direct injection engine were evaluated by bench tests. The results showed that the optimum synthesis conditions of NPPO-EDA were as follows: the molar ratio of intermediate NPPO-OTs to ethylenediamine was 1:6, the reaction temperature was 100 °C, and the reaction time was 24 h. Compared with conventional gasoline, gasoline blended with NPPO-EDA had a maximum torque increase rate of 1.88% and a fuel consumption reduction rate of 1.91%. Its emission performance indexes were lower than those of conventional gasoline, and the average total hydrocarbon (THC) emissions and the average particulate matter (PM) emissions were reduced by 24.31% and 33.52%, respectively.

Key words: gasoline detergent; polyether amine; surfactant; nonylphenol polyoxypropylene ether ethylenediamine

随着我国汽车保有量持续增加, 汽车尾气排放污染环境日益凸显, 污染物主要包括 CO₂、CO、HC(碳

氢化合物)、NO_x(氮氧化物)和 PM(颗粒物)等^[1-2]。近年来, 随着国 VI 排放法规的发布和实施, 我国对汽车尾

收稿日期: 2024-04-14

基金项目: 天津市自然科学基金面上项目(18JCYBJC89300)

第一作者: 赵扬(1979—), 男, 高级工程师, 主要研究方向为成品油添加剂及汽车养护化学品。E-mail: zhaoy.xshb@sinopec.com

通信作者: 严峰(1980—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为膜分离、胶体与表面化学。E-mail: yanfeng@tiangong.edu.cn

气排放标准要求越来越高,倒逼汽车尾气处理行业和燃油行业技术创新。就燃油行业技术提升而言,一方面可提高炼油技术,减少燃油中S、N等元素的含量;另一方面,也可通过向燃油中添加清净剂来提升燃油品质^[9]。事实上,炼油技术的提升较为困难,而向燃油中投加添加剂已经成为改善发动机运行状况和减少尾气排放的重要技术手段。

汽油清净剂是一类具有清净、分散等性能的燃油添加剂,通常以一些低分子质量(1~2 ku)的无灰聚合物为主^[4-5]。它们通常为油溶性表面活性剂,具有良好的分散性能,既能抑制燃油系统沉积物的生成,使已经生成的沉积物分散,改善汽油的燃烧性能,确保发动机动力性能正常发挥,同时又可以减少CO、NO_x、HC和PM等污染物的排放^[6-7]。

传统汽油清净剂包括聚异丁烯胺(PIBA)、聚异丁烯琥珀酰(亚)胺、聚醚胺及曼尼烯碱等^[8-12]。其中,酰(亚)胺类清净剂可有效去除喷油嘴处沉积物,但对高温部件沉积物的清除能力较差;曼尼烯碱类清净剂能去除喷油嘴和进气阀等处的沉积物,但存在增加燃烧室沉积物的风险^[13];聚醚胺作为一种聚氧丙烯/聚氧乙烯非离子表面活性剂,不仅具有曼尼烯碱类清净剂的优点,还能减少燃烧室沉积物^[14-15]。然而,我国高端聚醚胺至今仍然以进口为主,抑制了其推广应用。

传统聚醚胺的生产方法为临氢氨化,需要在高温、高压和氢气、液氨环境中进行,危险系数高,生产难度大且产品成本高^[16-17]。本文旨在探究采用温和的离去基团法制备含疏水烷烃链的壬基酚聚氧丙烯醚胺的可行性,并考察所制备聚醚胺的清净性能,为特种聚醚胺的温和生产提供参考。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂:甲苯、N,N-二甲基甲酰胺、对甲苯磺酰氯,天津风船化学试剂科技有限公司;壬基酚、环氧丙烷、吡啶、氯化亚砷,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;碳酸钠、石油醚、甲苯,天津市光复精细化工研究所;氢氧化钾、磷酸、无水硫酸钠,天津市科密欧化学试剂有限公司。以上试剂均为分析纯。

仪器:TAIATSUME200型玻璃反应釜,日本TAIATSU耐压玻璃工业株式会社;DH-101型鼓风干燥箱,天津市中环实验电炉有限公司;ALC-210.3型分析天平,北京赛多利斯公司;DRX-500型核磁共振谱仪(300 MHz),德国布鲁克公司;FTIR-650型傅里叶变换红外

光谱仪,天津港东科技股份有限公司。

1.2 壬基酚聚氧丙烯醚乙二胺的合成与优化

(1) 壬基酚聚氧丙烯醚的制备:以壬基酚作为起始剂,在KOH催化下与环氧丙烷聚合制得^[18-19],环氧丙烷的平均聚合度为16,产物壬基酚聚氧丙烯醚简称为NPPO。

(2) 壬基酚聚氧丙烯醚对甲苯磺酸酯的制备:取一定量NPPO、二氯甲烷和对甲苯磺酰氯(TsCl),投入三口烧瓶中,搅拌溶解后,加入溶剂吡啶。在23℃水浴条件下反应8h,反应完成后倒入烧杯中加入去离子水,水洗反应液,加入二氯甲烷萃取分液,有机相经3次水洗后旋蒸除去溶剂,得到产物壬基酚聚氧丙烯醚对甲苯磺酸酯(NPPO-OTs),并探究反应时间、反应温度及投料比对合成NPPO-OTs的影响。

(3) 壬基酚聚氧丙烯醚乙二胺的制备:取一定量NPPO-OTs用甲苯溶解,并转移至恒压滴液漏斗中;在三口烧瓶中取一定量乙二胺,用甲苯分散;将三口烧瓶置于油浴锅中,搅拌升温至120℃;将NPPO-OTs溶液缓慢滴入三口烧瓶中,反应12h;反应完成后对反应液进行水洗、分液,有机相多次加入去离子水萃取至水层显中性,最后将有机相旋蒸除去溶剂,得到产物壬基酚聚氧丙烯醚乙二胺(NPPO-EDA),反应机理如图1所示。考察反应时间、反应温度及投料比对合成NPPO-EDA的影响。

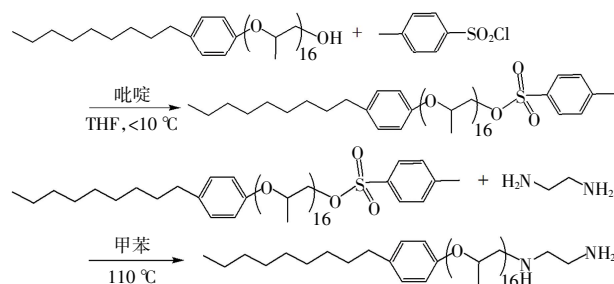


图1 NPPO-EDA的合成机理

Fig.1 Synthesis mechanism of NPPO-EDA

1.3 结构表征

(1) 红外光谱表征:采用FTIR-650型傅里叶红外光谱仪测试原料和产物的红外光谱,分辨率为 2 cm^{-1} ,光谱扫描范围为 $4\ 000\sim 500\text{ cm}^{-1}$ 。

(2) 核磁共振表征:采用DRX-500型核磁共振谱仪(¹H NMR)对原料和产物进行结构分析,如无特别说明,均使用氘代氯仿作为溶剂,以四甲基硅烷作为内标。

1.4 NPPO-EDA的清净性能测试

在发动机台架测试条件下,考察NPPO-EDA作为

汽油清净添加剂对通用 2.0T GDI 直喷发动机的动力性、燃油经济性、排放性能以及清除积碳性能的影响。测试用发动机的具体参数如表 1 所示。实验用燃油分别为:燃油①, 98# 汽油;燃油②, 以 98# 汽油为基础油, 添加质量分数为 0.1% 的 NPPO-EDA;燃油③, 以 98# 汽油为基础油, 添加质量分数为 0.1% 的市售某品牌聚醚胺类清净剂。

表 1 试验样机相关信息

Tab.1 Related information of test prototype

项目	参数	项目	参数
发动机型号	LSY	汽缸数	4
发动机型式	四冲程、水冷、双顶置凸轮轴	排量/L	1.998
气缸排列形式	直列	额定功率/kW	174
进气形式	涡轮增压	额定转速/(r·min ⁻¹)	5 000
喷油形式	缸内直喷	最大扭矩/(N·m)	350
装车机油粘度级别	0W-20	最大扭矩转速/(r·min ⁻¹)	1 500~4 000
燃油标号	92# 及以上车用汽油	排放水平	国 VI
特有技术	Tripower 可变气门管理技术	—	—

1.4.1 动力性测试

参照国标《汽车发动机性能试验方法》(GB/T 18297—2001)的规定进行总功率试验。在全负荷条件下,测试燃油在规定转速下(不少于 8 个点)的发动机扭矩。连续重复该测试 3~5 次,取平均值。扭矩提升率(%)采用式(1)计算:

$$Y = (X_2 - X_1)/X_1 \quad (1)$$

式中:Y 为扭矩提升率(%);X₁ 为加添加剂前的扭矩;X₂ 为加添加剂后的扭矩。

1.4.2 经济性、排放性能测试

在发动机台架上模拟 GB 18352.6—2016 所述的整车 WLTC 循环(全球统一轻型车辆测试循环),进行发动机的经济性和排放性能测试。连续重复该循环测试 12~15 次。读取每一循环的累计消耗量、常规气体污染物(CO₂、CO、THC、NO_x)、颗粒物(PM)排放浓度,计算循环累计油耗和各排气组分的排放量。每次测试前,应先按照 WLTC 的要求对发动机进行浸置,待满足条件后开始测试。

1.4.3 油路清除积碳性能测试

发动机运行油路积碳工况为 2 000 r/min、60 N·m,通过给发动机电控系统假信号的形式来实现低水温,以使发动机加浓喷射。清除积碳过程通过采用添加清净剂的汽油进行相同工况的试验来评估^[20]。

2 结果与讨论

2.1 中间体和产物的结构表征

原料、中间体和产物的红外光谱和核磁共振氢谱如图 2 所示。

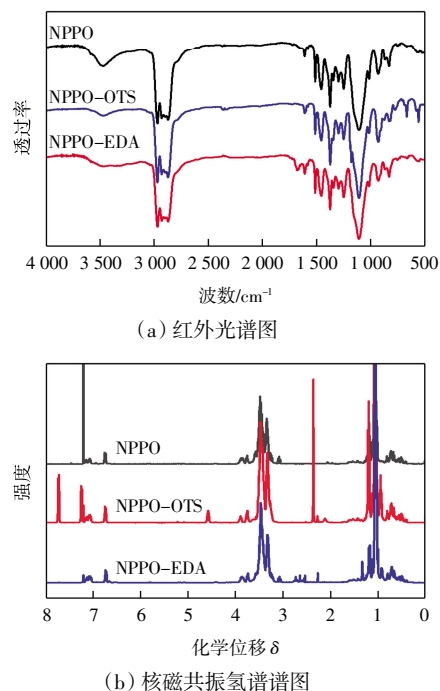


图 2 原料、中间体和产物的结构表征

Fig.2 Structural characterization of raw material, intermediate, and product

由图 2(a)可知,原料 NPPO 主要红外峰位置及对应官能团包括:3 477 cm⁻¹ 处为—OH 的伸缩振动,2 969 cm⁻¹ 处为—CH₃ 的伸缩振动,2 877 cm⁻¹ 处为—CH₂—的伸缩振动吸收峰,1 458 cm⁻¹ 为—CH₂—的弯曲振动,1 099 cm⁻¹ 附近有很强的醚键 C—O—C 吸收峰,831 cm⁻¹ 处出现苯环对位取代的吸收峰。NPPO 与 TsCl 反应后,3 477 cm⁻¹ 处峰的强度明显减弱,表明活泼羟基被对甲苯磺酰基取代。进一步与乙二胺反应后,在 3 200~3 500 cm⁻¹ 处出现了—NH 吸收振动峰,并且在 1 670 cm⁻¹ 处出现了 C—N 吸收振动峰。上述结果表明,本文成功制备了 NPPO-EDA。

由图 2(b)可知,NPPO 的核磁共振氢谱图中,在化学位移 δ 为 3.34 和 3.74 处为环氧丙烷聚合物主链上亚甲基的质子峰,1.21 处为环氧丙烷聚合物主链上所连甲基的质子峰,7.06、6.75 处的峰为苯环上的质子峰。NPPO 与 TsCl 反应后,在化学位移 δ 为 7.73 处出现了甲苯磺酰基中苯环的质子峰,在 2.36 处出现了甲苯磺酰基中苯环对位甲基上的质子峰,表明对甲苯磺酰基成功接枝在 NPPO 上。进一步与乙二胺反应

后,原中间体在 $\delta = 7.73$ 处的对甲苯磺酰基中苯环的质子峰消失;相应的, $\delta = 2.36$ 处的质子峰也消失,表明 NPPO-OTs 与乙二胺发生了反应。同时,在 $\delta = 2.56$ 、 $\delta = 2.73$ 处出现新峰,该峰对应为乙二胺中与 N 相连的亚甲基峰,因为所处环境不对称,所以裂分成了多个峰。该结果表明乙二胺成功取代了 NPPO-OTs 上的甲苯磺酰基,即成功制备了 NPPO-EDA。

2.2 中间体的合成条件优化

由于 NPPO 与 TsCl 反应为聚醚端羟基氢被对甲苯磺酰基取代过程,因此可通过中间体羟基峰的消失和对甲苯磺酰基的产生来判断反应进行程度。通过改变反应时间、温度和投料比来优化制备 NPPO-OTs 的反应条件。

2.2.1 反应时间对 NPPO-OTs 制备的影响

保持反应温度 $10\text{ }^{\circ}\text{C}$, NPPO 与 TsCl 摩尔比为 $1:3$, 改变反应时间, 所得中间体 NPPO-OTs 的红外光谱和核磁共振氢谱如图 3 所示。

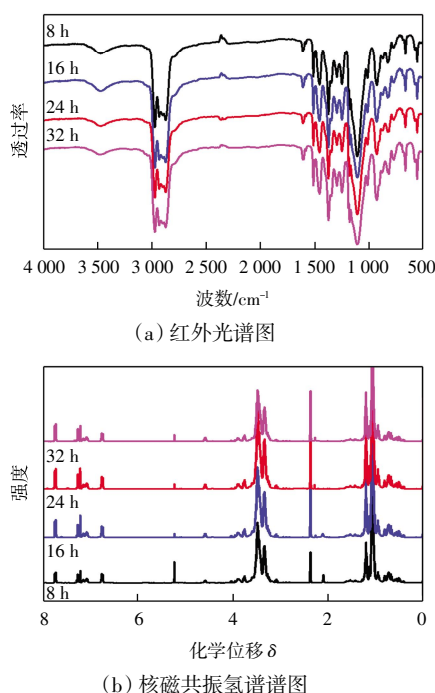


图3 不同反应时间所得 NPPO-OTs 的结构表征

Fig.3 Structural characterization of NPPO-OTs obtained at different reaction times

由图 3(a) 可看出, 反应前的 NPPO 在 3477 cm^{-1} 处有非常明显的羟基峰, 与 TsCl 反应后, 该峰强有所减弱, 表明活泼氢被对甲苯磺酰基取代。随着反应时间从 8 h 延长到 24 h, 羟基吸收峰的峰强逐渐减弱; 然而, 进一步延长反应时间到 32 h, 羟基吸收峰的峰强又有所增强。

由图 3(b) 可看出, 随着反应时间延长, 化学位移 δ

为 7.73 处的质子峰和 2.36 处对甲苯磺酰基中苯环对位甲基上的质子峰两组峰的峰强均有所增加, 表明有更多的对甲苯磺酰基被引入 NPPO 上。但在 24 h 后, 这 2 组峰强度变化不明显。因此, 合成 NPPO-OTs 中间体的最佳反应时间为 24 h。

2.2.2 反应温度对 NPPO-OTs 制备的影响

保持反应时间 24 h, NPPO 与 TsCl 摩尔比 $1:3$, 改变反应温度, 所得中间体 NPPO-OTs 的红外光谱和核磁共振氢谱如图 4 所示。

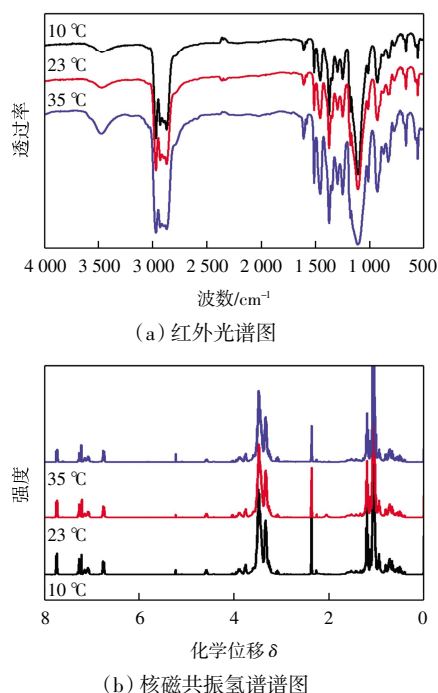


图4 不同反应温度所得 NPPO-OTs 的结构表征

Fig.4 Structural characterization of NPPO-OTs obtained at different reaction temperatures

由图 4(a) 可以看出, 在低温下, 3477 cm^{-1} 处的羟基峰较弱; 而在较高温度下, 如在 $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 该羟基峰的峰强又有所增强, 这可能是因为温度较高时有副反应发生。因此该反应宜在低温下进行。由图 4(b) 可看出, 随着反应温度的上升, 化学位移 δ 为 7.73 和 2.36 处的 2 组峰强均有所减弱, 表明随着温度升高酯化的中间体可能发生了解离, 因此高温不利于 NPPO-OTs 中间体的合成, 最佳反应温度为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

2.2.3 投料比对 NPPO-OTs 制备的影响

保持反应时间 24 h, 反应温度 $10\text{ }^{\circ}\text{C}$, 改变 NPPO 与 TsCl 投料摩尔比, 所得中间体 NPPO-OTs 的红外光谱如图 5 所示。

由图 5 可看出, 随着 NPPO 与 TsCl 的摩尔比从 $1:1$ 变化到 $1:4$, 在 3471 cm^{-1} 处的羟基峰逐渐减弱, 当二者投料比为 $1:4$ 时, 该羟基峰强最低, 说明 NPPO

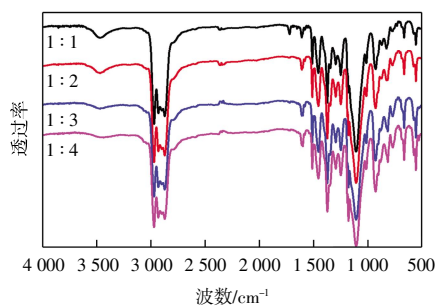


图 5 不同投料比所得 NPPO-OTs 的红外谱图

Fig.5 FT-IR spectra of NPPO-OTs obtained with different feed ratios

残留最少,反应最完全。因此,制备 NPPO-OTs, NPPO 对 TsCl 的最佳投料比为 1:4。

综上所述, NPPO-OTs 的最佳合成条件为:反应温度 10 °C, 反应时间 24 h, NPPO 与 TsCl 投料摩尔比为 1:4。

2.3 产物的合成条件优化

2.3.1 投料比对 NPPO-EDA 制备的影响

保持反应温度 80 °C, 反应时间 12 h, 改变 NPPO-OTs 与乙二胺摩尔比, 所得产物 NPPO-EDA 的核磁谱图如图 6 所示。图 6 中化学位移 δ 为 2.72 和 2.55 处为 NPPO-EDA 对应亚甲基的峰。对比可知, 投料摩尔比为 1:6 时的产物在 $\delta = 2.72$ 和 $\delta = 2.55$ 处峰的积分面积大于其他投料比对应峰, 且 $\delta = 7.73$ 处的峰明显减弱, 说明投料摩尔比为 1:6 时反应更完全。

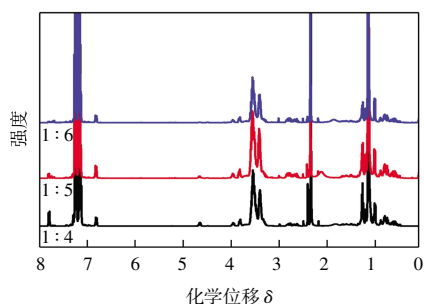


图 6 不同投料比所得 NPPO-EDA 的核磁共振氢谱

Fig.6 ^1H NMR spectra of NPPO-EDA obtained with different feed ratios

2.3.2 反应温度对 NPPO-EDA 制备的影响

保持 NPPO-OTs 与乙二胺摩尔比为 1:6, 反应时间为 12 h, 改变反应温度, 所得 NPPO-EDA 的核磁谱图如图 7 所示。

由图 7 可知, 当反应温度为 80 °C 时, 在化学位移 δ 为 7.73 和 2.36 处还存在较明显的峰, 表明还有一定量的对甲苯磺酰基残留; 当反应温度为 100 °C 时, 上述 2 处对甲苯磺酰基的质子峰明显减弱; 进一步升高温度至 120 °C 时, 对甲苯磺酰基的质子峰又有所增强, 这

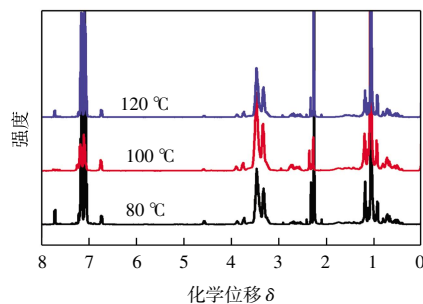


图 7 不同反应温度所得 NPPO-EDA 的核磁共振氢谱

Fig.7 ^1H NMR spectra of NPPO-EDA obtained at different reaction temperatures

是因为乙二胺的沸点为 116~117 °C, 当反应温度较高时, 有部分乙二胺损失, 造成反应不充分。因此, 合成 NPPO-EDA 的最佳反应温度为 100 °C。

2.3.3 反应时间对 NPPO-EDA 制备的影响

保持反应温度为 100 °C, NPPO-OTs 与乙二胺摩尔比为 1:6, 改变反应时间, 所得产物 NPPO-EDA 的核磁共振氢谱如图 8 所示。

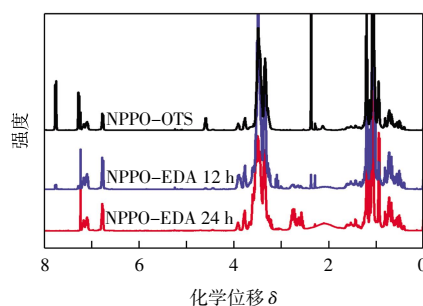


图 8 不同反应时间所得 NPPO-EDA 的核磁共振氢谱

Fig.8 ^1H NMR spectra of NPPO-EDA obtained at different reaction times

由图 8 可以看出, 12 h 产物中仍然残留化学位移为 7.73 和 2.36 处的峰, 表明反应不彻底。随着反应时间延长到 24 h, 在 $\delta = 7.73$ 处对甲苯磺酰基中苯环的质子峰和 $\delta = 2.36$ 处对甲苯磺酰基中苯环对位甲基上的质子峰均消失了, 表明甲苯磺酰基已经完全转化成了乙二胺。因此, 合成 NPPO-EDA 的最佳反应时间选择 24 h。

综上所述, 通过对投料比、反应温度和时间等因素的优化, 确定了 NPPO-EDA 的最佳合成条件为: NPPO-OTs 与乙二胺摩尔比 1:6, 反应温度 100 °C, 反应时间 24 h。

2.4 添加剂对直喷发动机清净性能的影响

2.4.1 发动机动力性

在发动机动力性测试中, 以测试转速点下 100% 油门开度时的扭矩提升率来评价 NPPO-EDA 对发动机动力性的影响, 实验结果如表 2 所示。

表2 添加剂对不同转速下扭矩的影响

Tab.2 Effect of additives on torque at different rotational speeds

序 号	测试转速/ (r·min ⁻¹)	燃油①扭矩/ (N·m)	燃油②		燃油③	
			扭矩/ (N·m)	扭矩提升率/ %	扭矩/ (N·m)	扭矩提升率/ %
1	5 050	323.9	329.3	1.67	328.4	1.39
2	4 500	346.5	351.9	1.55	350.8	1.24
3	4 000	349.7	356.1	1.85	355.3	1.60
4	3 500	351.0	355.9	1.39	355.7	1.34
5	3 000	354.3	359.5	1.49	358.6	1.21
6	2 500	356.3	361.4	1.42	359.7	0.95
7	2 000	359.7	366.5	1.88	363.2	0.97
8	1 550	346.6	351.0	1.27	349.8	0.92

从表2中可以看出,在各个转速点下,燃油②的扭矩测试结果均比燃油①的扭矩测试结果高,且随着转速的升高,扭矩提升率呈上升趋势。这表明,在汽油中添加 NPPO-EDA 对提高发动机动力性能具有一定的效果,且在高转速下效果更为显著。对比燃油②与燃油③的扭矩测试结果,可看出汽油中添加 NPPO-EDA 对扭矩提升率要优于市售聚醚胺清净剂。

2.4.2 发动机燃油经济性和排放性能

NPPO-EDA 对发动机燃油经济性和排放性能的影响结果如表3所示。

表3 NPPO-EDA 对百公里油耗和排放性能的影响

Tab.3 Effects of NPPO-EDA on fuel consumption per 100 km and emissions

项目	油耗/ (L·10 ⁻² ·km ⁻¹)	排放指标/(g·km ⁻¹)			
		CO	THC	NO _x	PM
燃油①	9.132	13.62	7.715	2.042	1.078
燃油②	8.957	13.62	5.840	1.846	0.716
燃油③	9.018	13.54	6.264	1.926	0.873
燃油②变化率/%	1.91	0.00	24.31	9.59	33.52
燃油③变化率/%	1.25	0.59	18.81	5.68	19.02

由表3可以看出,燃油中未添加清净剂时,直喷发动机百公里油耗为9.132 L;添加 NPPO-EDA 和市售聚醚胺清净剂后,百公里油耗分别降至8.957 L和9.018 L,降幅分别为1.91%和1.25%,这表明在汽油中添加清净剂对于降低发动机燃油消耗具有一定的效果,而且 NPPO-EDA 对发动机燃油经济性指标的改善效果优于市售聚醚胺清净剂。从表3尾气排放来看,与未添加清净剂的燃油相比,添加清净剂的燃油其各项尾气排放性能指标均有所降低。与添加市售聚醚胺清净剂的③号燃油相比,②号燃油对 THC、NO_x 和 PM 的排放降低率均优于③号燃油,表明在汽油中添加 NPPO-EDA 对于降低发动机排放具有显著效果。

2.4.3 发动机喷油器表面积碳清除性能

NPPO-EDA 对发动机喷油器表面积碳的清除性能结果如图9所示。

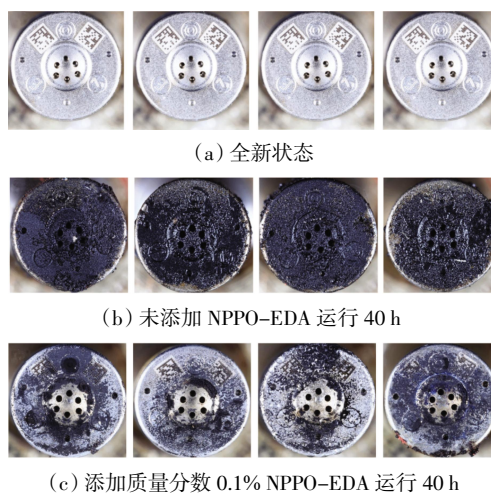


图9 发动机喷油器表面照片

Fig.9 Surface photos of engine injector

由图9可知:发动机运行前,其喷油器表面清洁,无积碳存在;采用未加添加剂的汽油运行40 h后,4个喷油器表面均出现明显黑色积碳;采用添加质量分数0.1% NPPO-EDA 的汽油在相同工况下运行40 h,喷油器表面仅有少量黑色积碳,表明 NPPO-EDA 具有良好的清除积碳性能。

3 结论

本文以壬基酚聚氧丙烯醚(NPPO)为原料,采用离去基团法制备 NPPO-EDA,采用红外光谱和核磁共振氢谱表征了中间体和产物结构,优化了合成工艺条件,并通过台架试验探究了汽油中添加 NPPO-EDA 对直喷发动机动力性、燃油经济性、排放性能以及清净性能的影响,取得如下结论:

(1) 以 NPPO 为原料,先后与对甲苯磺酰氯和乙二胺反应,成功制备了 NPPO-EDA;制备中间体 NPPO-OTs 的优化条件为 NPPO 与 TsCl 投料比 = 1:4,反应温度 10 ℃,反应时间大于 24 h;制备产物 NPPO-EDA 的优化条件为 NPPO-OTs 与乙二胺投料比 = 1:6,反应温度 100 ℃,反应时间 24 h。

(2) NPPO-EDA 作为汽油清净添加剂对直喷发动机动力性、燃油经济性、排放性能以及清除积碳性能均有影响。添加 NPPO-EDA 的汽油在各转速下的扭矩均高于未添加清净剂的汽油,扭矩提升率最高可达 1.88%,且高转速下效果更显著;添加 NPPO-EDA 清净剂后,改善了发动机的燃油经济性,百公里油耗降低了 1.91%,NO_x、THC 和 PM 等排放指标均有显著下降;此外, NPPO-EDA 可清除发动机喷油器表面积碳,具有显著清净性能。

参考文献:

- [1] AYODHYA A S, NARAYANAPPA K G. An overview of after-treatment systems for diesel engines[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25: 35034–35047.
- [2] LI T, YANG H, XU L, et al. Comprehensive treatment strategy for diesel truck exhaust[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2023, 30: 54324–54332.
- [3] 霍金禄, 李晓华, 张铎, 等. 汽油添加剂对发动机燃烧和排放特性的影响[J]. *能源环境保护*, 2023, 37(2): 178–186.
HUO J L, LI X H, ZHANG D, et al. Effects of gasoline additives on engine combustion and emissions characteristics[J]. *Energy Environmental Protection*, 2023, 37(2): 178–186(in Chinese).
- [4] MAGARIL E, MAGARIL R. Improving the environmental and performance characteristics of vehicles by introducing the surfactant additive into gasoline[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23(17): 17049–17057.
- [5] DA SILVA M P F, BRITO L R E, HONORATO F A, et al. Classification of gasoline as with or without dispersant and detergent additives using infrared spectroscopy and multivariate classification[J]. *Fuel*, 2014, 116: 151–157.
- [6] 郑伟平, 赵杰, 陶志平, 等. 汽油清净剂的发展历程与展望[J]. *石油化工*, 2021, 50(11): 1214–1221.
ZHENG W P, ZHAO J, TAO Z P, et al. Development process and prospect of gasoline detergent[J]. *Petrochemical Technology*, 2021, 50(11): 1214–1221(in Chinese).
- [7] 赵扬, 庄圆, 李丽莎, 等. 脂肪醇聚氧乙烯醚对 Urea-SCR 沉积物的影响[J]. *天津工业大学学报*, 2021, 40(5): 55–61.
ZHAO Y, ZHUANG Y, LI L S, et al. Effects of fatty alcohol polyoxyethylene ether surfactants on Urea-SCR sediment[J]. *Journal of Tiangong University*, 2021, 40(5): 55–61(in Chinese).
- [8] WANG W Y, WANG W, ZHU Z P, et al. Quantitation of polyetheramines as the active components of detergent additives in gasoline by the ninhydrin reaction[J]. *Fuel*, 2023, 338: 127275.
- [9] SNYDER S R, WESEMIOTIS C. Elucidation of low molecular weight polymers in vehicular engine deposits by multidimensional mass spectrometry[J]. *Energy & Fuels*, 2021, 35(2): 1691–1700.
- [10] AMIRI S, MOKHTARI S. Synthesis and characterization of modified polyisobutylene-based dispersants from polyisobutylene succinimides[J]. *Polymer Bulletin*, 2022, 79(2): 1069–1079.
- [11] SILIN M A, IVANOVA L V, BUROV E A, et al. Synthesis and testing of polyalkenyl succinimides as components of detergent additives for motor fuels[J]. *Petroleum Chemistry*, 2012, 52(4): 272–277.
- [12] 张浴阳, 辛世豪, 黄作鑫, 等. 哌嗪胺型曼尼希碱汽油清净剂的绿色合成及清净性能研究[J]. *应用化工*, 2023, 52(11): 3032–3036, 3041.
ZHANG Y Y, XIN S H, HUANG Z X, et al. Study on green synthesis and detergent performance of piperazinamide type Mannich base gasoline detergent[J]. *Applied Chemical Industry*, 2023, 52(11): 3032–3036, 3041(in Chinese).
- [13] 张浩, 岳珊珊, 宋应金, 等. 清净剂对缸内直喷发动机积碳的影响[J]. *化学与粘合*, 2019, 41(6): 443–446.
ZHANG H, YUE S S, SONG Y J, et al. The effect of detergent on carbon deposition in direct injection engine[J]. *Chemistry and Adhesion*, 2019, 41(6): 443–446(in Chinese).
- [14] 赵扬. 聚醚胺的制备及其在清洁生产领域应用研究进展[J]. *胶体与聚合物*, 2022, 40(1): 29–33.
ZHAO Y. Research progress on the preparation of polyetheramine and its application in the field of cleaner production[J]. *Chinese Journal of Colloid & Polymer*, 2022, 40(1): 29–33(in Chinese).
- [15] 成欣, 邓军, 刘琼, 等. 聚醚胺燃油清净剂的合成及构效关系[J]. *石油炼制与化工*, 2023, 54(7): 76–83.
CHENG X, DENG J, LIU Q, et al. The synthesis and relationship between structure and performance of polyether amine fuel detergent[J]. *Petroleum Processing and Petrochemicals*, 2023, 54(7): 76–83(in Chinese).
- [16] 张金龙, 陈学梅, 王明权, 等. 汽油清净剂主剂聚醚胺的研究进展[J]. *精细石油化工*, 2011, 28: 80–84.
ZHANG J L, CHEN X M, WANG M Q, et al. Advance in research on polyetheramine gasoline detergent[J]. *Speciality Petrochemicals*, 2011, 28: 80–84(in Chinese).
- [17] ABDOLLAHI H, SALIMI A, BARIKANI M, et al. New synthesis processes of polyetheramines; Comparison of three different developed amination routes[J]. *Materials and Manufacturing Processes*, 2017, 32(11): 1296–1303.
- [18] 赵扬, 严峰. 非离子表面活性剂对柴油车尾气处理液结晶性能的影响[J]. *天津工业大学学报*, 2023, 42(3): 41–46, 63.
ZHAO Y, YAN F. Effect of nonionic surfactant on the deposit of diesel vehicle exhaust treatment liquid[J]. *Journal of Tiangong University*, 2023, 42(3): 41–46, 63(in Chinese).
- [19] 严峰, 齐亚会, 方洪波, 等. 支链十六醇聚氧乙烯醚的合成及性质[J]. *天津工业大学学报*, 2019, 38(1): 45–49.
YAN F, QI Y H, FANG H B, et al. Synthesis and performances of branched hexadecanol polyethoxyethylene ester[J]. *Journal of Tianjin Polytechnic University*, 2019, 38(1): 45–49(in Chinese).
- [20] 董红霞, 刘玉峰, 张春光. 汽油清净剂对发动机性能的影响[J]. *石油化工应用*, 2021, 40(11): 117–120.
DONG H X, LIU Y F, ZHANG C G. Influence of gasoline detergent on engine performance[J]. *Petrochemical Industry Application*, 2021, 40(11): 117–120(in Chinese).

本文引文格式:

- 赵扬, 冯进千, 董林芳, 等. 壬基酚聚氧丙烯醚乙二胺的制备及其清净性能[J]. *天津工业大学学报*, 2026, 45(1): 24–30.
ZHAO Y, FENG J Q, DONG L F, et al. Preparation of nonylphenol polyoxypropylene ether ethylenediamine and its cleaning performance[J]. *Journal of Tiangong University*, 2026, 45(1): 24–30(in Chinese).

(责任编辑: 孙广宇)