(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 110709375 B
(45)授权公告日 2023.09.08

(21)申请号 201880037232.0

(22)申请日 2018.06.15

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 110709375 A

(43)申请公布日 2020.01.17

(30)优先权数据
20175569 2017.06.19 FI
20175781 2017.08.31 FI
20175780 2017.08.31 FI
20175782 2017.08.31 FI
20176095 2017.12.07 FI

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2019.12.04

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2018/065980 2018.06.15

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2018/234190 EN 2018.12.27

(73)专利权人 奈斯特化学公司
地址 芬兰埃斯波

(72)发明人 尤卡·米吕奥亚 米卡·凯图宁 拉米·皮洛拉

(74)专利代理机构 北京康信知识产权代理有限责任公司 11240
专利代理师 杜升

(51)Int.Cl.
*C07C 49/203*(2006.01)
*C07C 9/22*(2006.01)
*C10M 107/10*(2006.01)
*C10G 45/58*(2006.01)
*C10G 3/00*(2006.01)

(56)对比文件
WO 2007068800 A2,2007.06.21
US 2016137944 A1,2016.05.19
WO 2014099373 A1,2014.06.26
WO 2013113976 A1,2013.08.08

审查员 张亚红

权利要求书3页 说明书22页 附图7页

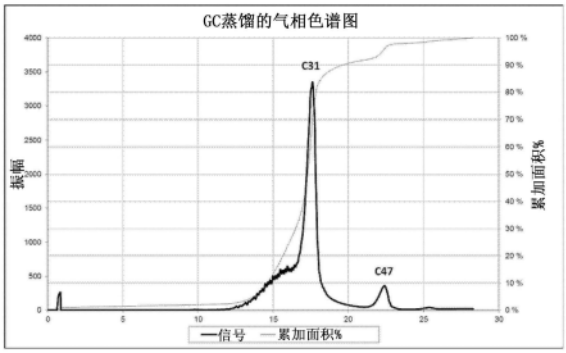
(54)发明名称

# 用于将羧酸和酯转化为基础油烃的方法

(57)摘要

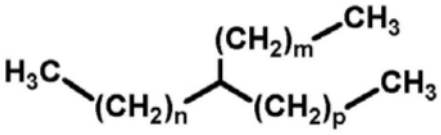
用于将羧酸和酯转化为基础油烃的方法。从包含脂肪酸的可再生油或包含脂肪酸的衍生物制备多种不同的具有星形构型(S)的支链烃化合物(式I)。支链烃化合物可以单独或以混合物分离,并且可以用作基础油,特别是可再生基础油(RBO)的一部分。用于制备式(I)的支链烃化合物的方法涉及有利于三聚反应的条件,然后是加氢处理条件。式(I)的化合物可以通过在方法中催化处理可再生材料来制备,并且该化合物具有与润滑、冷流动性有关的期望品质以及具有低的Noack挥发性。

三聚的棕榈酸(C16:0脂肪酸)




CN 110709375 B

1.式I的化合物，其中，n、m和p彼此独立地为9至41的奇数整数值，并且其中式I的总碳数为31至65，条件是当n和m都为9时，则p不是9或11，并且条件是n、m和p不都是11

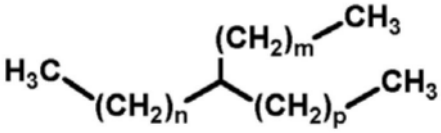


(I)。

2.根据权利要求1所述的化合物，其中，n为13或15；且m和p彼此独立地为15或17。

3.根据权利要求1或2所述的化合物，其中，n为13；m和p均为15。

4.用于获得包含1至5个甲基支链的异构化的星形化合物的方法，其特征在于，使包含至少80wt％的烃并包含至少2wt％的一种或多种式I的化合物的进料经受异构化步骤，其中n、m和p彼此独立地为9至41的奇数整数值，并且其中式I的总碳数为31至65，条件是当n和m均为9时，则p不是9或11，并且条件是n、m和p不都是11，所述异构化步骤是在氢气和异构化催化剂的存在下，在250至400℃范围内的温度，10至60barg范围内的压力，和0.1-5$h^{-1}$范围内的WHSV和100-800nl $H_2$/l进料的$H_2$流量下进行



(I)。

5.根据权利要求4所述的方法，其特征在于，所述进料包含至少15wt％的一种或多种式I的化合物。

6.根据权利要求5所述的方法，其特征在于，所述进料由烃组成。

7.根据权利要求5所述的方法，其特征在于，所述进料包含至少20wt％的一种或多种式I的化合物。

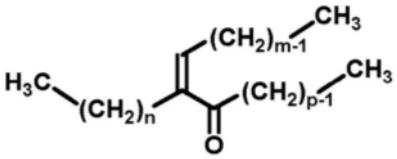
8.根据权利要求5所述的方法，其特征在于，所述进料包含至少32wt％的一种或多种式I的化合物。

9.根据权利要求5所述的方法，其特征在于，所述进料包含至少50wt％的一种或多种式I的化合物。

10.根据权利要求5所述的方法，其特征在于，所述进料包含至少80wt％的一种或多种式I的化合物。

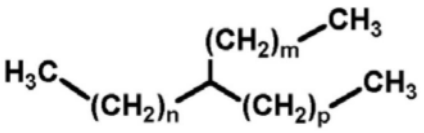
11.根据权利要求4所述的方法，其特征在于，所述异构化催化剂是贵金属或非贵金属异构化催化剂。

12.式II的化合物，其中，n为13；m和p均为15



(II)。

13.包含一种或多种式I的化合物的基础油混合物，其中n、m和p彼此独立地为9至41的奇数整数值，且其中式I的总碳数为31至65，并且其中所述基础油混合物包含至少2％的所述一种或多种式I的化合物




(I) 。

14.根据权利要求13所述的基础油混合物,包含一种或多种式I的化合物,其中n为13或15;m和p彼此独立地为15或17。

15.根据权利要求13或14所述的基础油混合物,包含式I的化合物,其中n为13;m和p均为15。

16.根据权利要求13或14所述的基础油混合物,其中,所述基础油混合物具有380℃或更大的沸点。

17.根据权利要求13或14所述的基础油混合物,其中,所述基础油混合物包含至少5%或更多的所述一种或多种式I的化合物。

18.根据权利要求16所述的基础油混合物,其中,所述基础油混合物具有450℃或更大的沸点。

19.根据权利要求16所述的基础油混合物,其中,所述基础油混合物具有460℃或更大的沸点。

20.根据权利要求16所述的基础油混合物,其中,所述基础油混合物具有470℃或更大的沸点。

21.用于生产根据权利要求13至20中任一项所述的基础油混合物的方法,包括:

a)通过在三聚区中使至少一种脂肪酸与三聚催化剂接触,使包含所述至少一种脂肪酸的进料三聚以提供三聚产物,其中获得脂肪酸三聚物的混合物;和

b)通过在加氢处理条件下在加氢处理区中在氢气存在下使所述脂肪酸三聚物的混合物与加氢处理催化剂接触,加氢处理至少一部分的所述三聚产物以提供具有低于5℃的倾点的基础油产物;

-其中一种或多种式I的化合物的碳原子仅来自单羧酸脂肪酸;并且

-其中所述三聚在所述进料的至少一种脂肪酸的至少99.5%的转化率水平下进行。

22.根据权利要求21所述的方法,其中,所述三聚条件包括300至400℃范围内的温度,5至100barg范围内的压力和0.1-5$h^{-1}$范围内的WHSV,并且所述三聚催化剂包括金属氧化物催化剂。

23.根据权利要求21-22中任一项所述的方法,其中,所述三聚催化剂包括选自由以下组成的列表的一种或多种的催化剂:含Ti、Mn、Mg、Ca的金属氧化物催化剂。

24.根据权利要求23所述的方法,其中,所述三聚催化剂是含Ti的金属氧化物催化剂。

25.根据权利要求21-22中任一项所述的方法,其中,所述三聚催化剂包含$TiO_2$和一种或多种碱金属氧化物。

26.根据权利要求25所述的方法,其中,所述一种或多种碱金属氧化物选自由以下组成的列表的一种或多种:含Li、Na、K的金属氧化物。

27.根据权利要求21-22中任一项所述的方法,其中,三聚包括由两种脂肪酸之间的反应形成酮,随后是所述酮与另一种脂肪酸之间的缩合反应以产生α-取代的和α-不饱和的酮。

28.根据权利要求21-22中任一项所述的方法,其中,所述至少一种脂肪酸选自$C_9$至$C_{22}$

脂肪酸。

29.根据权利要求21-22中任一项所述的方法，其中，所述包含至少一种脂肪酸的进料选自由以下组成的列表的一种或多种：棕榈油、芥花油、菜籽油、橄榄油、葵花油、牛脂肪、猪油、椰子油、玉米油、大豆油、麻疯果油、妥尔油、粗妥尔油、妥尔油沥青、妥尔油头或妥尔油脂肪酸。

30.根据权利要求21-22中任一项所述的方法，其中，将所述包含至少一种脂肪酸的进料用烃的流稀释，或者其中将所述三聚产物用烃的流稀释。

31.根据权利要求21-22中任一项所述的方法，其中，将所述包含至少一种脂肪酸的进料用从所述方法中取出的产物的流稀释。

32.根据权利要求31所述的方法，其中，所述产物的流从所述三聚区或所述加氢处理区中取出。

33.根据权利要求21-22中任一项所述的方法，其中，在三聚区中存在气体进料，其中所述气体选自由以下组成的列表：氮气、二氧化碳、水蒸汽、甲烷和/或氢气。

34.根据权利要求21-22中任一项所述的方法，其中，将所述三聚产物分离为具有大于450℃的沸点的馏分。

35.根据权利要求21-22中任一项所述的方法，还包括以下步骤：

c)使所述加氢处理的基础油产物异构化。

36.根据权利要求21-35中任一项所述的方法可获得的权利要求13所述的基础油混合物。

37.根据权利要求36所述的基础油混合物用于改善基础油的润滑性能的用途。

# 用于将羧酸和酯转化为基础油烃的方法

## 技术领域

[0001] 本发明涉及可再生基础油(RBO)的领域,特别地涉及显示优异润滑性能的新型基础油化合物及其中间体,包括优异润滑性能的基础油混合物以及由可再生进料生产基础油的方法、由其获得的基础油组合物,以及本发明的可再生基础油组合物用于改善基础油的润滑性能的用途。

## 背景技术

[0002] 为了减少相邻表面之间的摩擦以及彼此相对运动,流体膜润滑是重要的。没有润滑或润滑不足,这种摩擦会导致热量和磨损增加。

[0003] 基础油用于制造包括润滑剂、机油和金属加工液的产品。基础油中最重要的因素之一是各种温度下的粘度。

[0004] 合成油类原料如聚α-烯烃可以通过将α-烯烃与1-癸烯聚合来制备,如图1所示。

[0005] 参考图1,取决于反应条件,聚α-烯烃可能会生成直链烃(L)、高度支化的烃(HB)或高度期望的星形(S)构型。星形取向不能从直链烃的常规异构化反应获得,其通常导致短的甲基支链。与高度支化或直链分子相比,其显示出优异的润滑性能,例如高粘度指数,因此也是理想的基础油。

[0006] WO 2013/113976 A1(授予Neste Oil Oyj)公开了通过在氢气压力下使包含脂肪酸及其衍生物的进料与双重催化剂体系如NiMo和$K_2O/TiO_2$在载体上反应来生产基础油组分的方法.该反应涉及酮化反应,其使脂肪酸二聚,随后将其加氢脱氧为直链烃。该二聚反应产生直链(L)基础油(参见例如WO 2013/113976 A1的权利要求2)。

[0007] WO 2014/099371 A2(授予ExxonMobil Research and Engineering Company)公开了一种由可再生进料制备饱和烃的方法,其中酸性催化剂通过双键二聚随后加氢处理,使甘油三酯主链上的两个不饱和脂肪酸二聚。使用脂肪酸的双键使甘油三酯二聚导致高度支化的(HB)氢化二聚体,例如$i\text{-}C_{34}H_{70}$(参见例如WO 2014/099371 A2的图1)。

[0008] WO 2014/099373 A1(授予ExxonMobil Research and Engineering Company)公开了一种由可再生进料制备润滑油基础油的方法。WO 2014/099373 A1的图3公开了甘油三酯和柠檬酸之间的酮化,随后加氢处理。这导致具有星形(S)取向的聚α-烯烃(PAO)状结构。在此,通过使用柠檬酸支架来引导两种羧酸之间的酮化反应以获得星形(S)构型,获得了PAO状结构。WO 2014/099373的图3和图7包含结构上的错误;没有公开可以完成那些结构的公开内容。特别地,根据本发明的星形分子不能并且并未在WO 2014/099373中制备。

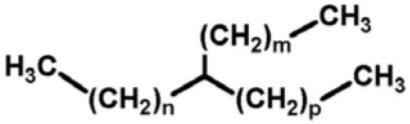
[0009] 鉴于以上引用的现有技术,进一步需要具有良好润滑性能的可再生基础油组分和制备这种可再生基础油的方法。特别地,还需要类似于具有星形取向的聚α-烯烃(PAO)类型的可再生基础油组分,其显示出优异的润滑性能以及其他有益性能。

## 发明内容

[0010] 鉴于上述现有技术而完成本发明,并且本发明的目的是提供具有星形取向的新型

基础油化合物，特别是用于获得具有良好润滑性如高粘度指数的基础油混合物，包括具有星形取向的基础油化合物的方法。

[0011] 为了解决该问题，本发明提供了式I的化合物，

[0012] 

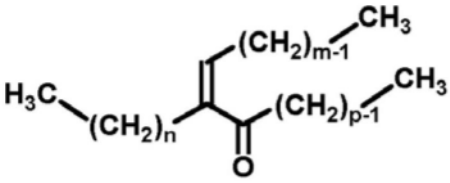
(I)

[0013] 其中n、m和p彼此独立地为9至41的整数值，例如奇数整数值，并且其中式I的总碳数为31至65。式I的n、m和p的选择可能服从一个或多个条件，使得当n和m都为9时，则p不是9或11，且条件是n、m和p不都是11。

[0014] 特别地，n、m和p可以彼此独立地为9至41的奇数整数值，其中式I的总碳数为31至65，条件是当n和m都为9时，则p不是9或11，并且条件是n、m和p不都是11。

[0015] 式I的n、m和p的选择可以是，其中n为13或15；m和p彼此独立地为15或17。

[0016] 即，本发明的发明人在本发明的第一方面中发现，这些具有星形取向且具有良好润滑性，如高粘度指数的新型化合物可以由一个或多个三聚反应形成，例如通过一种反应方案，其中两种脂肪酸在酮化条件下反应产生酮和缩合反应，其中酮的α-碳原子中的一个与脂肪酸反应形成式II的中间体化合物，

[0017] 

(II)

[0018] 其中n、m和p彼此独立地为9至41的整数值，并且其中式II的总碳数为31至65。

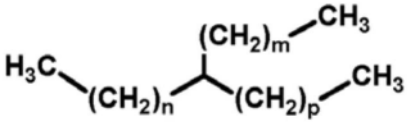
[0019] 式II的n、m和p的选择可以是，其中n为13或15；m和p彼此独立地为15或17。

[0020] 式II可以经受加氢反应，如双键加氢和加氢脱氧以产生式I。

[0021] 用于制备式I或II的化合物的脂肪酸可以例如是$C_{16}$脂肪酸、$C_{18}$脂肪酸或其混合物。式II化合物，其中n为13；m和p均为15，可以仅由$C_{16}$脂肪酸制备，并且式I的化合物，其中n为13；m和p均为15，可以仅由$C_{16}$脂肪酸制备。

[0022] 可以将式I的化合物异构化以产生异构化的星形化合物，其可通过使一种或多种式I的化合物经历异构化步骤而获得。由使星形化合物异构化的方法获得的异构化星形化合物可以包含一个或多个甲基支链，如1至5个甲基支链。提供避免或减少裂化至形成星形聚合物的三个支链之一丢失或还原为甲基、乙基或丙基支链的程度异构化条件是有利的。

[0023] 式I的化合物可以存在于包含一种或多种式I的化合物的基础油混合物中，其中n、m和p彼此独立地为整数值，例如9至41的奇数整数值，且其中式I的总碳数为31至65。

[0024] 

(I)

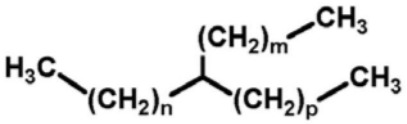
[0025] 基础油混合物可由包含一种或多种式I的化合物，其中n为13或15；m和p彼此独立地为15或17。

[0026] 基础油混合物可以包含式I的化合物，其中n为13；m和p均为15。

[0027] 基础油混合物的沸点可以是380℃或更高，或者例如450℃或更高。

[0028] 基础油混合物可以包含至少2%,如至少5%,如至少10%或更多的一种或多种式I的化合物。

[0029] 基础油可以通过用于基础油生产的方法来生产,包括:a)使包含至少一种脂肪酸的进料三聚以提供三聚产物,其中获得脂肪酸三聚物的混合物;和b)加氢处理至少一部分三聚产物以提供基础油产物;其中加氢处理的基础油产物包含一种或多种式I的化合物,其中n、m和p彼此独立地为9至41的整数值,并且其中式I的总碳数为31至65;

[0030]  (I)

[0031] 该方法可以特征在于加氢处理的基础油产品的倾点低于5℃。

[0032] 该方法可以特征在于一种或多种式I的化合物的碳原子仅来自单羧酸脂肪酸。

[0033] 该方法还可以特征在于进行三聚直至至少一种脂肪酸的99.5%已被转化。

[0034] 该方法还可以特征在于,三聚以进料中的至少一种脂肪酸的至少99.5%的转化率进行。

[0035] 该方法还可以特征在于进行三聚直至形成至少5%的三聚产物。

[0036] 该方法还可以特征在于其中基础油至少部分地包含式I的三聚产物。

[0037] 该方法还可以特征在于其包括或不包括使三聚产物异构化的步骤。

[0038] 该方法可以进一步在步骤a)下包括在三聚条件下,在三聚区中使至少一种脂肪酸与三聚催化剂接触以提供脂肪酸三聚物的混合物;和步骤b)包括在加氢处理条件下在加氢处理区中在氢气存在下使脂肪酸三聚物的混合物与加氢处理催化剂接触以提供基础油产物。

[0039] 三聚条件可以包括300至400℃范围内的温度,5至100barg范围内的压力和0.1-5$h^{-1}$范围内的WHSV,并且三聚催化剂包括金属氧化物催化剂。

[0040] 三聚催化剂可以包括选自由以下组成的列表的一种或多种的催化剂:含有Ti、Mn、Mg、Ca的金属氧化物催化剂;优选地,三聚催化剂是含Ti的金属氧化物催化剂。例如,三聚催化剂可以包含$TiO_2$和一种或多种碱金属氧化物,优选地其中一种或多种碱金属氧化物选自由以下组成的列表的一种或多种:含Li、Na、K的金属氧化物。

[0041] 在该方法的步骤a)下进行三聚可以包括由两种脂肪酸之间的反应形成酮,然后酮与另一种脂肪酸之间的缩合反应以产生α-取代的和α-不饱和的酮。

[0042] 在该方法中,至少一种脂肪酸可以选自$C_9$至$C_{22}$脂肪酸。

[0043] 在该方法中,包含至少一种脂肪酸的进料可以选自由以下组成的列表的一种或多种:棕榈油、芥花油(canola oil)、菜籽油、橄榄油、葵花油、牛脂肪、猪油、椰子油、玉米油、大豆油、麻疯果油、妥尔油、粗妥尔油、妥尔油沥青、妥尔油脂肪酸、妥尔油头(tall oil head)。

[0044] 在该方法中,包含至少一种脂肪酸的进料可以用烃的流稀释,或者其中三聚产物用烃的流稀释。烃的流可以是该方法的再循环产物,例如包含至少一种脂肪酸的进料与该方法的再循环产物的比例为1:9至9:1。包含至少一种脂肪酸的进料也可以用从该方法中抽出的产物流稀释,例如从三聚区或加氢处理区中抽出。

[0045] 在三聚区中可以存在气体进料,其中气体可以选自由以下组成的列表:氮气、二氧

化碳、水蒸气、甲烷和/或氢气;如氮气、二氧化碳或氢气,优选为氢气。

[0046] 在该过程中,可以将三聚产物分离成沸点大于380℃(如大于450℃)的馏分。该方法可以进一步包括步骤c)使加氢处理的基础油产物异构化。根据描述的方法可以获得基础油组合物。

[0047] 本文描述的基础油组合物可以用于改善基础油的润滑性能。

## 附图说明

[0048] 图1示出了1-癸烯的聚α-烯烃的实例。

[0049] 图2示出了用于生产三聚物的示例性反应方案。

[0050] 图3示出了三聚的棕榈酸,棕榈酸为饱和的$C_{16}$脂肪酸。

[0051] 图4示出了三聚的棕榈脂肪酸馏出物(PFAD),棕榈脂肪酸馏出物为包含饱和$C_{16}$和$C_{18}$脂肪酸的混合物。

[0052] 图5示出了三聚物作为脂肪酸转化率的函数。可以看出,棕榈酸进料(C16FA)的转化率越高,三聚物含量增加越多。

[0053] 图6是图5的放大图,其中可以看到,对于每个单独的反应条件,产物的三聚物含量随脂肪酸转化率的增加而增加,并且当确保脂肪酸转化率为99.5%或更高时,可以形成大于5wt%的三聚物。

[0054] 图7示出了在450℃以上沸腾的三聚棕榈酸的馏分,其中可以看出主要产物是$C_{47}$链烷烃产物,通过分析确定为式I的化合物。

[0055] 图8示出了在380至450℃沸腾的三聚棕榈酸馏分,其中可以看出主要产物是$C_{31}$链烷烃产物,通过分析确定是通过酮化从脂肪酸二聚化产生的产物。

[0056] 图9示出了以%表示的三聚产物的量(x轴)对粘度指数(y轴)的改善的影响。

## 具体实施方式

[0057] 在描述本发明的实施方式时,为了清楚起见,将采用特定的术语。然而,本发明并不旨在限于如此选择的特定术语,并且应理解,每个特定术语包括以相似方式操作以实现相似目的的所有技术等同物。

[0058] 为了简化讨论,虽然在某些情况下已经参照发动机油描述了本发明的益处,但是本发明的益处不限于发动机油。

[0059] 乘用车发动机的基础油可以包括例如85-90%的基础油和10-15%的性能增强添加剂组合。由于基础油通常是乘用车发动机中最大的成分,因此其对流体的性能产生显著影响。基础油影响许多参数,如粘度、氧化稳定性、挥发性、粘度指数,以及低温流动性能,例如倾点和/或浊点。

[0060] 性能增强添加剂组合可以包括不同的添加剂,例如摩擦改性剂、粘度改性剂和倾点下降剂。

[0061] 美国石油协会(API)将基础油分为五个主要组别。第I-III组是不同质量的石油基础油。

[0062] 表1-API基本原料类别

[0063]

| 分组 | 硫，wt-% | | 饱和烃，% | 粘度指数 (VI) |
|---|---|---|---|---|
| I | > 0.03 | 和/或 | <90 | 80 – 119 |
| II | ≤ 0.03 | 和 | ≥ 90 | 80 – 119 |
| III | ≤ 0.03 | 和 | ≥ 90 | ≥ 120 |
| IV | 合成聚 α-烯烃 (PAO) | | | |
| V | 第 I-IV 组以外的任何其他类型的基础油 | | | |

[0064] API仅在粘度指数(VI)方面定义了第II组和第III组之间的差异，且第III组基础油也称为极高粘度基础油(VHVI)。然而，低温流动性能以及Noack挥发性数值也是基础油的重要特征。

[0065] 通常使用Noack挥发性测试(例如ASTM D5800或CECL-40-93-B)来测量油挥发性。在Noack测试之前，使用润滑剂的闪点来估计油的挥发性。在Noack测试中，将油样品称重并加热到250℃一小时(250℃旨在模拟发动机最高温度)。干燥空气通过样品，携带汽化的油蒸气并将其沉积在烧杯中。取出原始样品并重新称重。重量的任何减少报告为原始重量损失的百分比。使用ASTM D5800测量的以％重量损失(g/100g)计的Noack挥发性限值必须符合标准。例如，对于所有粘度等级的机油，API SN性能分类要求由于挥发性引起的重量损失不大于15％。Noack数越低越好，因为其是衡量油中的轻重量分子的蒸发的量度，其在暴露于高温时蒸发更容易，这会降低油水平。当用作发动机油时，具有更好的抗挥发性的低Noack数的油可以减少油消耗，从而最大化发动机性能。2016年大多数常规乘用车发动机油通常具有>13％的Noack值，而合成乘用车发动机油可为约9-11％。全合成重负荷机油的Noack值可低至8-9％。

[0066] 对于基础油，通常观察到沸程温度越高，粘度越高，并且油挥发性越低。相反，通常还观察到较低的粘度与较高的油挥发性相关。

[0067] 油挥发性越高，则发动机油蒸发越多，从而使油变得越重。更重，粘性更大的油循环不佳，这会影响燃料经济性、油消耗量和排放量。

[0068] 低温启动是通过冷启动模拟机(CCS)在低温(例如-30℃)下测量的，值以厘泊(cP)给出，其与毫帕斯卡-秒(mPa*s)相同。该测试模拟了启动电动机在发动机上的作用。该测试是重要的，因为其与电池和启动电动机在低温下产生足够的启动速度时遇到的阻力有关，例如在冬季启动发动机时。

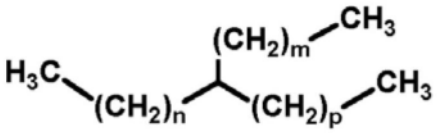
[0069] 与启动有关的SAE低温粘度要求规定，对于0W SAE粘度等级，在-30℃下最大允许启动为3250cP(数值越低越好)。

[0070] 由包含脂肪酸的可再生油或包含脂肪酸的衍生物制备多种具有星形构型(S)的不同的支链烃化合物(式I)。支链烃化合物可以单独或以混合物分离，并且可以用作基础油，特别是可再生基础油(RBO)的部分。制备式I的支链烃化合物的方法涉及有利于三聚反应的条件，然后是加氢处理条件。式I的化合物可通过在过程中催化处理含有某种形式的脂肪酸(例如，游离脂肪酸或含有脂肪酸的衍生物，如甘油三酯或其他酯)的可再生材料来制备，并且该化合物具有与润滑有关的期望的品质，低温流动以及具有低Noack挥发性。

[0071] 基础油化合物

[0072] 已经制造出具有星形构型(S)的聚α-烯烃型(PAO)的新基础油化合物。式I的化合物可以单独或以混合物分离。新的基础油化合物可以由含有脂肪酸的可再生进料制备，因此新的基础油化合物可被认为是可再生的基础油化合物。根据本发明的方法制造的具有星形构型(S)的聚α-烯烃类型(PAO)的基础油化合物产生选自良好的润滑性(如高粘度指数)、良好的低温流动性能(如低浊点和/或倾点)以及低Noack挥发性的一种或多种性能。

[0073] 基础油化合物具有式I的化合物的结构

[0074] 

(I)

[0075] 马库什式I的化合物是烃，并且在式I中，n、m和p可以彼此独立地为7或更高的整数值，如7至41。例如，n、m和p的整数值可为9至41，以强调与例如高度支化的(HB)化合物或直链(L)化合物(见图1)，以及已异构化的直链化合物(其主要产生甲基支链)相比，支化为星形构型(S)。本发明的化合物可以从含脂肪酸的物质的三聚反应获得，并且n、m和p的整数值可以彼此独立地为25或更小，以更多地集中于可再生油中经常遇到的脂肪酸的长度。例如，n、m和p的整数值可以为7至41，例如7至25，例如9至41，例如9至25。

[0076] 式I的总碳数为26或以上。在矿物油精制中，通常是将具有26至40个碳原子的化合物的馏分用于润滑油的生产。采用碳数超过40的最重且最大的烃类，并通常用于沥青类产品中。式I的化合物可具有至少40个碳原子，例如多于40个碳原子，如45个碳原子或更多，如47个碳原子或更多。例如，可以使用本文描述的方法分别从$C_{16}$-、$C_{18}$-或$C_{22}$-脂肪酸开始制备具有47、53或甚至65个碳原子的式I的化合物。式I的碳原子数的上限没有精确限定。碳数的上限可以是65，其对应于芥酸($C_{22}$脂肪酸)的三聚物，其可以在许多可再生油中发现，例如菜籽油，特别是在高芥酸菜籽油中。

[0077] 式I的总碳数可为31或以上，其对应于由例如可在许多可再生油(如椰子油)中发现的月桂酸、癸酸和辛酸($C_{12}$、$C_{10}$和$C_8$脂肪酸)的混合物获得的三聚物化合物，其通常含有大量的月桂酸。

[0078] 例如，式I的总碳数可以例如为31至65。

[0079] 马库什式I的化合物可以有利地获自含有脂肪酸、其酯或甘油三酯的可再生油。可再生油被认为是从资源中收集的油，与化石油相反，其是在人类时间范围内自然补充的。大多数植物或动物来源的脂肪酸是直链化合物，其最常包含偶数个碳原子，且通常不包含或仅包含痕量的奇数脂肪酸。关于式I的化合物，如果它们由从具有偶数碳原子数的脂肪酸的可再生油获得的脂肪酸制备，则n、m和p的整数值为奇数整数。例如7、9、11、13、15、17、19、21、23、25、27、29、31、33、35、37、39、41；例如9、11、13、15、17、19、21、23、25、27、29、31、33、35、37、39、41；例如9、11、13、15、17、19、21、23、25。

[0080] 式I的n、m和p的选择可以服从一个或多个条件，例如下面所述的一个或多个条件，结合n、m和p的整数值为如上所述的奇数整数值。

[0081] 一个或多个条件可选自以下条件的1、2或3个。

[0082] • 条件是当n和m均是7时，则p不是9；

[0083] • 条件是当n和m均是9时，则p不是9或11；

[0084] • 条件是n、m和p不都是11。

[0085] 可以选择其他条件以更清楚地集中于根据本发明的方法并使用本文所述的可再生油制备的式I的化合物。

[0086] 例如，n、m和p可以彼此独立地为7至41的奇数整数值，其中式I的总碳数为26至65，条件是当n和m都是7时，则p不是9；条件是当n和m都是9时，则p不是9或11，并且条件是n、m和p不都是11。

[0087] 例如，n、m和p可以彼此独立地为9至41的奇数整数值，其中式I的总碳数为31至65，条件是当n和m都为9时，则p不是9或11，并且条件是n、m和p不都是11。

[0088] 例如，n、m和p可以彼此独立地为7至25的奇数整数值，其中式I的总碳数为31至65，条件是当n和m都是7时，则p不是9；条件是当n和m都是9时，则p不是9或11，并且条件是n、m和p不都是11。

[0089] 式I的n、m和p的选择可以是，其中n为13或15；m和p彼此独立地为15或17。这些式I的化合物可以例如，通过使用本发明的方法三聚包含$C_{16}$和$C_{18}$脂肪酸的混合物来获得，参见下表2的化合物1-6。

[0090] 式I的化合物也可以为，其中n为13；m和p均为15。该化合物可以仅由$C^{16}$脂肪酸制备(参见下表2的化合物1)。

[0091] 以相同的方式，式I的化合物也可以为，其中n为15；m和p均为17。该化合物可以仅由$C^{18}$脂肪酸制备(参见下表2的化合物2)。

[0092] 表2中的以下特定化合物可以例如根据本发明制备。还参考图4，其显示了包含$C_{47}$-$C_{53}$碳产物的三聚产物的峰。

[0093] 表2-式I的化合物

[0094]

| 化合物 | *n* | *m* | *p* | 可以由以下制备 |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 13 | 15 | 15 | $C_{16}$-脂肪酸 |
| 2 | 15 | 17 | 17 | $C_{18}$-脂肪酸 |
| 3 | 13 | 17 | 17 | $C_{16}$-和 $C_{18}$-脂肪酸的混合物 |
| 4 | 15 | 15 | 17 | $C_{16}$-和 $C_{18}$-脂肪酸的混合物 |

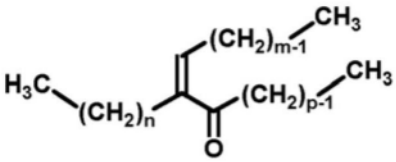
[0095]

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 5 | 13 | 15 | 17 | $C_{16}$-和 $C_{18}$-脂肪酸的混合物 |
| 6 | 15 | 15 | 15 | $C_{16}$-和 $C_{18}$-脂肪酸的混合物 |

[0096] 上述具有星形取向的新型化合物具有良好的润滑性能，包括高粘度指数。另外，发现可以制备式II的新型中间体化合物。

[0097] 式II的中间体化合物以及式I的化合物可由一个或多个三聚反应形成(见图2)。

[0098] 例如，式II可以通过一种这样的三聚反应方案来制备，其中两种脂肪酸在至少两个步骤中反应以形成式II的化合物。两个步骤中的一个这样的顺序可能涉及使两种脂肪酸在酮化条件下反应，导致酮和缩合反应，其中酮的α-碳原子之一与脂肪酸反应以形成式II的中间体化合物，

[0099] 

(II)

[0100] 其中n、m和p彼此独立地为7或更高的整数值，例如7至41，例如9至41或9至25，并且其中式II的总碳数为26或以上，例如31或以上，例如31至65。

[0101] 例如，式II的中间体化合物可以是其中n、m和p彼此独立地为9至41的整数值，并且其中式I的总碳数为31至65。

[0102] 除了具体提及的式II的n、m和p值以外，还可以如式I描述的选择式II的n、m和p。

[0103] 式II的n、m和p的选择可以是，其中n为13或15；m和p彼此独立地为15或17。

[0104] 表3-式II的化合物

[0105]

| 化合物 | *n* | *m* | *p* | 可以由以下制备 |
|---|---|---|---|---|
| 7 | 13 | 15 | 15 | $C_{16}$-脂肪酸 |
| 8 | 15 | 17 | 17 | $C_{18}$-脂肪酸 |
| 9 | 15 | 15 | 17 | $C_{16}$-和 $C_{18}$-脂肪酸的混合物 |
| 10 | 13 | 17 | 17 | $C_{16}$-和 $C_{18}$-脂肪酸的混合物 |

[0106]

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 11 | 15 | 17 | 15 | $C_{16}$-和 $C_{18}$-脂肪酸的混合物 |
| 12 | 17 | 13 | 15 | $C_{16}$-和 $C_{18}$-脂肪酸的混合物 |
| 13 | 15 | 15 | 15 | $C_{16}$-和 $C_{18}$-脂肪酸的混合物 |
| 14 | 13 | 15 | 17 | $C_{16}$-和 $C_{18}$-脂肪酸的混合物 |

[0107] 式II的中间体化合物可以经受加氢反应的形式的加氢处理，如双键氢化和加氢脱氧，以产生式I的化合物。

[0108] 用于制备式I或II的化合物的脂肪酸可以例如是$C_{16}$脂肪酸、$C_{18}$脂肪酸或其混合物或含有$C_{16}$脂肪酸、$C_{18}$脂肪酸或两者的混合物。式II的化合物(其中n为13；m和p均为15)可以仅由$C_{16}$脂肪酸制备，并且式I的化合物(其中n为13；m和p均为15)可以仅由$C_{16}$脂肪酸制备(参见表3的化合物7)。

[0109] 以相同的方式，式II的化合物也可以为其中n为15；m和p均为17。该化合物可以仅由$C^{18}$脂肪酸制备(参见表3的化合物8)。

[0110] 可以将式I的化合物异构化以产生异构化的星形化合物，其可通过使一种或多种式I的化合物经历异构化步骤而获得。在获得包含1至5个甲基支链的异构化星形化合物的过程中，为了避免或减少裂化(可能包括使式I的化合物呈星形构型(S)的支链的裂化)的量，可以采用异构化步骤期间较不剧烈的条件，例如异构化步骤期间较低的温度和/或酸性较低的催化剂材料。参考实施例3和表6，其示出了示例性的异构化催化剂和示例性的异构化条件。

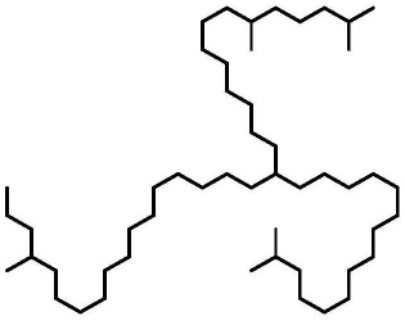
[0111] 如图5和图6所示，当确保脂肪酸转化率为99.5％或更高时，形成至少2wt％的三聚物，并且如图6描述的，当确保脂肪酸转化率为99.5％或更高时，可以形成大于5wt％的三聚

物。因此，异构化步骤的进料可以包含至少2wt％，优选至少5wt％的一种或多种式I的化合物。

[0112] 异构化步骤的进料可以包含至少80wt％的烃，例如其可以基本上由烃组成。

[0113] 可以将式I的化合物与其他组分分离，例如通过分馏以将更高浓度的式I的化合物提供给异构化步骤。例如，进料可由至少80wt％的烃组成并且包含至少15wt％，至少20wt％，至少32wt％，如至少50wt％或甚至至少80wt％的式I的化合物，如一种或多种式I的化合物，其中n、m和p彼此独立地为9至41的奇数整数，并且其中式I的总碳数为31至65，条件是当n和m均为9时，则p不是9或11，并且条件是n、m和p不都是11。

[0114] 异构化的星形化合物可以包含至少一个甲基支链，如至少两个或至少三个甲基支链，例如1至5个甲基支链。提供避免或减少如上所述的裂化的异构化条件是有利的。也可以存在乙基或更高级的支链。以下是当式I的化合物进行异构化以生成四个甲基支链时，异构化的星形化合物看上去如何的图示。支链通常紧邻星形化合物的碳链的末端定位。

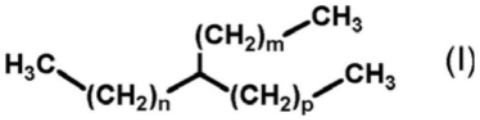
[0115] 

[0116] 基础油混合物

[0117] 如上所述的一种或多种式I的化合物和/或异构化的式I的星形化合物可以存在于基础油混合物中。

[0118] n、m和p的值可以彼此独立地是7至41的整数，并且式I的总碳数可以为31至65，或者40至65，例如45至65，例如47至65。碳数以及n、m和p的值和范围可以如以上对式I的描述选择。

[0119] 例如，基础油混合物可以包含一种或多种式I的化合物，其中n、m和p是如以上对式I描述的。例如，彼此独立地整数值，如9至41的奇数整数值，且其中式I的总碳数为31至65，或如上所述的式I的异构化星形聚合物。

[0120]  (I)

[0121] 基础油混合物可以包含多于两种的式I的化合物和/或其异构化的星形化合物，例如多于四种或多于六种化合物。这样的基础油混合物可以包含表2的化合物1-6中的一种或多种。

[0122] 例如，基础油混合物可以包含一种或多种式I的化合物，其中n为13或15；m和p彼此独立地为15或17，其为上表2的化合物1-6。基础油混合物可以包含式I的化合物，其中n为13；m和p均为15，其为上表2的化合物1，或基础油混合物可以包含式I的化合物，其中n为15；且m和p均为17，其为上表2的化合物2。

[0123] 如表1所示，基础油混合物具有根据API基础原料类别的第I-V组中的一种的质量。

基础油混合物可以具有90％或更多的饱和烃和80或更高的粘度指数，例如120或更高。基础油混合物可以具有0.03wt％或更低的硫含量。基础油混合物的含氧化合物含量可以为5wt％或更低，例如1wt％或更低或低于0.1wt％。之后添加到根据本发明制备的基础油混合物中的添加剂可以包含含氧化合物。

[0124] 基础油混合物可以是基础油原料，并且其可以例如与其他基础油原料共混使用，以提供具有期望的性能的基础油原料。基础油混合物也可以是可以直接使用(例如作为发动机油)的成品基础油。当基础油混合物是成品基础油时，通常将添加剂组合添加到基础油原料中以改性基础油原料，并赋予成品基础油期望的性能。

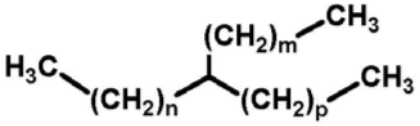
[0125] 基础油混合物的沸点可以为350℃或更大，例如380℃或更大，例如400℃或更大，例如450℃或更大，例如460℃或更大，例如470℃或更大。沸点可以至多达730℃，例如至多达650℃，例如至多达620℃，例如至多达600℃，例如至多达550℃。例如，在实施例4的表8中发现380℃至730℃的沸点范围包括包含式I的化合物的基础油混合物，例如高于380℃的沸点范围，例如380℃至730℃，和380℃至620℃或至550℃的沸点范围，特别是高于450℃的沸点范围，例如470℃至730℃，和460℃至620℃或至550℃的沸点范围。

[0126] 初始沸点(IBP/SP)和最终沸点(FBP/EP)可以基于ASTM D6352或D2887，通过蒸馏或模拟蒸馏(Sim Dist)确定。沸点的范围可以计算为在初始沸点(IBP/SP)和最终沸点(FBP/EP)之间或在初始沸点(IBP/Sp)和95％蒸发沸点之间。

[0127] 如使用GC作为面积％测量的，基础油混合物可以包含至少2％，例如至少5％，例如至少10％或更多的一种或多种式I的化合物。

[0128] 用于基础油生产的方法

[0129] 基础油可以通过用于基础油生产的方法来生产，该方法包括：a)使包含至少一种脂肪酸的进料三聚以提供三聚产物，其中获得脂肪酸三聚物的混合物；和b)加氢处理至少一部分的三聚产物以提供基础油产物；其中加氢处理的基础油产物包含一种或多种式I的化合物，其中n、m和p彼此独立地为5至41的整数值，并且其中式I的总碳数为19至65；

[0130]  (I)

[0131] 用于基础油生产的方法涉及一个或多个三聚反应，然后是加氢处理步骤。该方法产生基础油，如本文例如在“基础油混合物”标题下所述的基础油混合物。由于加氢处理步骤，根据本发明的方法生产的基础油可以具有非常少的含氧化合物和饱和烃。含氧化合物和饱和烃的量在本文中描述，例如在“基础油混合物”标题下。用于基础油生产的方法可以包括以下步骤：提供在基础油沸点范围内的馏出物，例如提供沸点为380℃或以上的馏出物，例如以上“基础油混合物”标题下描述的。

[0132] 该方法包括使包含至少一种脂肪酸的进料三聚的步骤。图2示出了通过三聚包含至少一种脂肪酸的进料来生产三聚物的示例性方案，其中脂肪酸是棕榈酸(C16:0)。不希望受任何理论的束缚，发明人发现，进料的三聚可以通过几种可能的反应发生，其中一个实例在图2中给出。已经发现，从棕榈酸作为模型进料开始，可以通过酮化反应获得酮产物。进一步发现，在三聚反应下，加工的进料中存在醛。醛和二聚的酮可能反应以形成式II的羟醛缩合产物-三聚产物。获得式II的中间产物的其他机理也是可能的，例如羟醇缩合反应随后酮

化反应。三聚产物可以包含一种或多种式II的化合物，其中n、m和p彼此独立地为5至41的整数，并且其中式II的总碳数为25至65，或其中n、m和p以及总碳数如以上在“基础油化合物”或“基础油混合物”的标题下描述的选择。

[0133] 该方法使用包含至少一种脂肪酸的进料。至少一种脂肪酸可以选自$C_6$或更高级的脂肪酸，例如$C_7$或更高级，例如$C_8$或更高级，例如$C_9$或更高级。例如，其可以是$C_{30}$或更低级的脂肪酸，例如$C_{26}$或更低级的脂肪酸或$C_{22}$或更低级的脂肪酸，例如一种或多种脂肪酸可以具有$C_7$至$C_{22}$脂肪酸的脂肪酸。至少一种脂肪酸包括具有不同碳数的脂肪酸的混合物，并且还包括作为具有羧酸部分的脂肪酸衍生物的脂肪酸，例如脂肪酸酯或脂肪酸的甘油酸酯。至少一种脂肪酸不必是直链的，并且可以是支链的或包括环结构。优选的是，至少一种脂肪酸包含部分直链/非支链脂肪酸，因为这样的结构将更容易反应以提供用于式I的化合物。可再生油中包含的大多数脂肪酸包括直链/非支链脂肪酸，通常作为游离脂肪酸或作为脂肪酸的甘油酸酯，并且还作为游离脂肪酸。与化石油相反，可再生油是在人类时间范围内可以补充的油。如上所述，进料可以包含至少一种脂肪酸。可再生油可以是植物来源的油或脂肪、动物油或脂肪、鱼油或脂肪或废油或脂肪。例如，进料可以选自由以下组成的列表的一种或多种：棕榈油、芥花油、菜籽油、橄榄油、葵花油、牛脂肪、猪油、椰子油、玉米油、大豆油、麻疯果油、妥尔油、粗妥尔油、妥尔油沥青、妥尔油头、妥尔油脂肪酸或其不同馏分，例如棕榈油脂肪酸馏出物(PFAD)或废油，例如用过的食用油。进料可以包含任何含妥尔油馏分的脂肪酸，并且术语脂肪酸还包括例如妥尔油的树脂酸，其可以具有支链和环状结构。当该方法包括两种游离脂肪酸之间的反应时，含游离脂肪酸的进料是特别合适的。

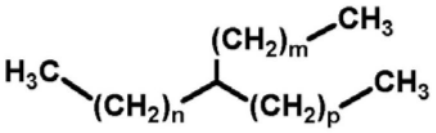
[0134] 在包含不饱和脂肪酸的进料的情况下，可以在三聚步骤之前使用预加氢步骤以使任何不饱和度饱和，例如不饱和脂肪酸。如图1所示，用饱和进料进行三聚反应可以避免或至少显着减少将形成高度支化(HB)的产物的双键异构化反应。

[0135] 从三聚步骤获得的三聚产物可以包含具有以上在标题“基础油化合物”下描述的式II的中间产物。其可以与其他脂肪酸三聚物一起存在于脂肪酸三聚物的混合物中。

[0136] 三聚产物可以被分离，或者其可以经历三聚反应之外的其他反应。

[0137] 该方法涉及加氢处理至少一部分三聚产物以获得基础油产物。加氢处理是催化加氢反应，其中三聚产物与加氢处理催化剂和氢气接触。这导致多种加氢反应，包括双键加氢和加氢脱氧反应以产生加氢处理的烃基础油产物。

[0138] 加氢处理的基础油产物包含一种或多种式I的化合物，其中n、m和p彼此独立地为5至41的整数，并且其中式I的总碳数为25至65，或其中n、m和p以及总碳数如以上在“基础油化合物”或“基础油混合物”的标题下描述的选择。

[0139]  (I)

[0140] 该方法的特征可以在于加氢处理的基础油产物的倾点低于5℃。该方法的特征还可以在于，基础油至少部分地包含式I的三聚产物。也就是说，当进行三聚反应然后进行加氢处理反应时，将制备包含式I的星形化合物的基础油混合物，其改善了烃混合物如获得的基础油混合物的倾点。参照例如仅可以通过酮化反应获得的直链烃(L)，倾点得到改善。

[0141] 该方法可以进一步包括涉及使加氢处理的基础油产物异构化的步骤。在使基础油

混合物进行可选的异构化步骤之前(该异构化步骤可能存在或可能不存在于过程中)之前获得的倾点为5℃或更低,例如0℃或更低,例如-5℃或更低。取决于异构化步骤的剧烈度,异构化步骤将加氢处理的基础油产物的倾点进一步提高至-10℃或更低,例如-20℃或更低,例如-30℃或更低。

[0142] 异构化的星形化合物也可以结合加氢处理和异构化的步骤使用合适的催化剂和合适的条件获得,例如使用NiW催化剂,例如在载体如氧化铝上的NiW,或在载体例如氧化铝上的NiW/沸石。也就是说,方法可以包括三聚步骤,然后是组合的加氢处理和异构化步骤,其中加氢处理和异构化反应均发生。

[0143] 该方法可以特征在于一种或多种式I的化合物的碳原子仅来自单羧酸脂肪酸。单羧酸脂肪酸可以是游离脂肪酸或含有该羧酸部分的脂肪酸衍生物的形式,例如脂肪酸酯,例如甘油三酯。

[0144] 该方法的特征还可以在于进行三聚直至至少一种脂肪酸的99.5%已被转化。例如,该方法可以进一步特征在于三聚以进料的至少一种脂肪酸的至少99.5%的转化率水平进行,即转化率保持在高水平,例如使用GC以面积%测量的99.6%,甚至99.8%或99.9%的至少一种脂肪酸已被转化。在现有技术的酮化反应过程中,其中脂肪酸被二聚并加氢脱氧为直链烃基础油(L),这种酮化步骤通常以约97%或更低的转化率进行,因为这被认为是更有效的。不需要将脂肪酸完全转化为酮化产物,因为剩余的脂肪酸将被加氢处理为正链烷烃,并且可以被分馏和用作例如柴油产品。此外,要求对于给定的进料酮化参数进行修改以得到更高的转化率。

[0145] 例如,通过特别地控制温度和进料流速(WHSV),以及一定程度地控制压力,可以在连续固定床反应器中将转化率控制在99.5%或更高的水平。通常,反应温度提高反应速率。较低的进料速率会增加停留时间,这通常带来更高的转化率。压力的影响取决于反应化学。例如,如果在反应期间形成气态产物或比进料轻的产物,则在某些情况下较低的压力可能是有利的,使得这些轻产物可以从催化剂活性位点解吸到气相。

[0146] 没有单独的单个参数(温度、压力、WHSV、气体类型或气体量)显着促进三聚产物的形成,而是三聚产物的形成是合适的反应条件参数组合的结果。需要保持高的棕榈酸转化率,并且可以通过本文所述的反应条件参数来实现。如实施例2所示,只有当转化率保持在99.5%以上时,三聚产物的形成才出乎意料地增加。

[0147] 特别地,高于97%的转化率可能需要修改酮化参数,如氢气量、WHSV、温度和压力。

[0148] 发明人发现,提供确保至少一种脂肪酸的转化率为99.5%或以上的酮化条件导致三聚产物的量为2wt%或更多,如图5和6所示。

[0149] 该方法的特征还可以在于进行三聚直至已经形成至少2wt%的三聚物产物,例如至少5wt%的三聚物产物。调节如氢气量、WHSV、温度和压力的参数允许生产2wt%至20wt%的三聚产物。

[0150] 如实施例中描述的,可以使用GC监测至少一种脂肪酸的转化以及2wt%或更大的三聚产物的形成。

[0151] 该方法可以进一步在三聚步骤a)中包括:在三聚条件下,在三聚区中使至少一种脂肪酸与三聚催化剂接触以提供脂肪酸三聚物的混合物;和步骤b)包括在加氢处理条件下在加氢处理区中在氢气存在下使脂肪酸三聚物的混合物与加氢处理催化剂接触以提供基

础油产物。

[0152] 在方法的步骤a)下的三聚可以包括由两种脂肪酸之间的反应形成酮,随后酮与另一种脂肪酸之间的缩合反应以产生α-取代的和α-不饱和的酮。

[0153] 三聚催化剂可以包括选自由以下组成的列表的一种或多种的催化剂:含Ti、Mn、Mg、Ca的金属氧化物催化剂;优选地,三聚催化剂是含Ti的金属氧化物催化剂。Ti、Mn、Mg和Ca的金属氧化物可以是氧化钛、氧化锰、氧化镁或氧化钙。可以将该初级金属氧化物与其他金属氧化物,例如碱金属如Na、Li、K的金属氧化物组合。当希望生产三聚产物时,催化剂二氧化钛与碱金属的金属氧化物一起是优选的,例如$TiO_2$和$K_2O$。将金属氧化物制备为催化剂金属氧化物是有利的。这可以包括特定的BET表面积、特定的平均孔径和结晶度。例如,BET表面积可以高于40$m^2$/g,例如40至200$m^2$/g,例如45至100$m^2$/g。平均孔径可以为100至200 Å。金属氧化物的结晶度可以例如为50至100%。

[0154] 三聚区可以是反应器或固定床反应器中的一个或多个催化剂床,其可以容纳三聚催化剂。

[0155] 如果进料包含甘油三酯或脂肪酸的其他酯,发现三聚催化剂与一定量的加氢处理催化剂的组合可以有助于酯键的断裂,但同时在它们可以进行三聚反应之前不能完全转化脂肪酸为正链烷烃。可以将三聚催化剂与本领域中的加氢处理催化剂混合,例如钼或钨催化剂,通常在载体例如$Al_2O_3$上,可以是促进的或可以不是促进的。典型的促进剂是Ni和/或Co。促进的加氢处理催化剂可以例如是NiMo、CoMo、NiW、CoW、NiCoMo。加氢处理催化剂可以以催化剂总量的至多达50wt%,例如25wt%或更少的量存在。从表8可以看出,包含80%的二氧化钛催化剂和20%的NiMo的进料有效地转化了30%的棕榈脂肪酸馏出物(PFAD)和70%的纯化的棕榈油的进料,其包含甘油三酯。

[0156] 三聚反应条件可以包括300至400℃范围内的温度,5至100barg范围内的压力和0.1-5$h^{-1}$范围内的WHSV,并且其中三聚催化剂包括金属氧化物催化剂。在这些范围内调节这些参数允许生产2wt%至20wt%的三聚产物。

[0157] 例如,温度范围可能是340℃或更高。例如,其可以在300℃至370℃之间,例如340℃至365℃之间,345℃至365℃之间或345℃至355℃之间。

[0158] 例如,压力范围可以是5至100barg,例如5至30barg。WHSV可以在0.1-5$h^{-1}$的范围内,例如0.5-2.5$h^{-1}$,例如0.5-1.5$h^{-1}$。

[0159] 在三聚区中可以存在气体进料,其中气体可以选自由以下组成的列表:氮气、二氧化碳、水蒸汽、甲烷或氢气,优选为氢气。发现与没有气体相比,氮气添加增加了含脂肪酸进料的转化率。还发现氮气为氢气进一步提高了含脂肪酸进料的转化率,同时也增加了三聚物形成,参见实施例2。

[0160] 例如,通过选择4至6l/h的量的氢气作为气体进料,在反应温度340至360℃,反应压力8至15barg且WHSV 0.5至1.2$h^{-1}$下,同时将含$C_{16}$脂肪酸的进料(如棕榈酸)进料到反应器中,可以将连续操作的固定催化剂床管反应器中的转化率水平保持高于99.5,例如约99.7%。获得的三聚物产物的量高于2wt%,优选高于4wt%。

[0161] 将脂肪酸三聚物的混合物与加氢处理催化剂接触。加氢处理催化剂可以是本领域中典型的加氢处理催化剂,例如其可以包含在载体上的加氢金属,例如选自由Pd、Pt、Ni、Co、Mo、Ru、Rh、W或这些的任何组合组成的组的催化剂。加氢处理步骤在加氢处理条件下进

行以提供基础油产物。加氢处理步骤可以例如在100-500℃的温度和0-150barg的压力下进行。加氢处理条件的实例可以参见实施例3和表6。加氢处理步骤可以例如在250-350℃的温度，在30至80barg的压力，0.5-2$h^{-1}$的WHSV以及500-1500nl/l的$H_2$/油比率的条件下进行。此外，在该方法中，包含至少一种脂肪酸的进料可以用烃的流稀释。在加氢处理步骤之前，一旦生产了三聚产物也可以进行稀释。稀释可以是30wt％的烃和70wt％的三聚产物，例如30-85wt％的烃和15-70wt％的三聚产物。用于稀释的烃的流可以部分或全部为产物再循环。

[0162] 烃的流可以是过程的再循环产物，例如包含至少一种脂肪酸的进料与过程的再循环产物的比例可以为1:9至9:1。产物再循环可以在再循环之前进行分馏，例如其可以是再循环的沸点高于380℃的馏分，或本文描述的基础油混合物的任何其他馏分。当使用产物再循环作为用于稀释(新鲜)进料的烃的流时，通过本发明的方法获得的基础油混合物中的式I的量可以增加。例如，产物再循环可以将基础油混合物中的式I的化合物的量增加至5wt％或更大，例如15wt％或更大，例如至多达32wt％或更大。当三聚区包括多于一个催化剂床时，产物再循环可以再循环至任一个催化剂床，例如，产物再循环可以再循环至三聚区的第一催化剂床，三聚区的最后的床，或三聚区的中间床。

[0163] 从该方法中取出的任何产物都可以上述方式再循环，例如，取出的产物可以再循环到三聚区的第一催化剂床、三聚区的最后的床或三聚区的中间床。例如，包含至少一种脂肪酸的进料与从该方法中取出的任何产物的比例可以为1:9至9:1。例如，可以从三聚区或加氢处理区取出产物。当这些区域包含催化剂床时，可以在这些区域的第一个催化剂床之后、最后一个床之后或中间床之后取出产物。

[0164] 加氢处理催化剂可以例如是，通常在载体如$Al_2O_3$上的钼或钨催化剂。催化剂可以是促进的或可以不是促进的。典型的助催化剂是Ni和/或Co。促进的加氢处理催化剂可以例如是NiMo、CoMo、NiW、CoW、NiCoMo。当使用基于钨的催化剂，例如NiW催化剂时，其进一步的优点在于其还可以催化异构化反应。加氢处理在加氢处理区中在氢气存在下进行，该加氢处理区可以是固定床反应器中的催化剂床。

[0165] 该方法的特征还可以在于其包括或不包括使三聚产物异构化的步骤。

[0166] 加氢处理步骤的产物可以在氢气和异构化催化剂的存在下进行异构化步骤。加氢处理步骤和异构化步骤可以在相同的反应器中，甚至在相同的反应器床中进行。

[0167] 加氢异构化反应可以在异构化催化剂的存在下进行，例如包含第VIII族金属(优选为Pt)和可选的在载体上的分子筛的催化剂。载体可以例如选自二氧化硅、氧化铝、粘土、氧化钛、氧化硼、氧化锆，其可以单独使用或作为混合物使用，优选为二氧化硅和/或氧化铝。分子筛可以例如是，沸石，例如ZSM或磷酸铝分子筛，例如SAPO，例如SAPO-11、MeAPO、MeAPSO，其中Me是例如Fe、Mg、Mn、Co或Zn或其他元素(El)分子筛ElAPO或ElAPSO，例如二氧化硅-氧化铝、Y沸石、SAPO-11、SAPO-41、ZSM-22、镁碱沸石、ZSM-23、ZSM-48、ZBM-30、IZM-1、COK-7。适用于加氢异构化应用的合适的分子筛和分子筛的特性是技术人员已知的并且已经在文献中描述，例如Handbook of heterogeneous catalysis，VCH Verlagsgesellschaft mbH，编辑Ertl，Knözinger和Weitkamp，第4卷，2036-2037页，其通过引证并入本文。

[0168] 异构化催化剂可以是包含贵金属(例如，Pt或Pd)或可替代地非贵金属或金属组合(例如，NiW)以及分子筛的双官能催化剂。分子筛可以是具有中孔(10环)或大孔(12环)尺寸

的沸石，例如SAPO分子筛、ZSM-5、ZSM-11、ZSM-12、ZSM-22、ZSM-23、ZSM-35、沸石Y、沸石β。异构化催化剂可以是贵金属双官能催化剂，例如含Pt的市售催化剂，例如Pt和中和/或大孔径的分子筛或沸石；Pd和中和/或大孔径的分子筛或沸石。例如，Pt-SAPO或Pt-ZSM-催化剂或例如非贵族催化剂，例如单独的NiW或与如上述的分子筛一起，并且可选地在载体上。例如，NiW/$Al_2O_3$或NiW/沸石/$Al_2O_3$。加氢处理和异构化步骤可以在相同的催化剂床上进行，例如在加氢处理和异构化步骤中均使用NiW催化剂。异构化步骤可以例如在200-400℃的温度和20-150巴的压力下进行。如本说明书中其他地方所解释的，期望降低异构化反应的剧烈度以避免或减少星形化合物的裂化的量，特别是星形化合物的裂化，其可能完全去除构成星形的一部分的侧支。裂化副反应在加氢异构化反应中是众所周知的。减少裂化的条件将取决于星形化合物的结构。本领域技术人员知道如何通过调节一种或多种反应条件(例如温度、压力、停留时间和氢气与油的比例)来改变异构化反应的剧烈度，从而获得异构化并减少和/或避免不希望的裂化。例如，异构化步骤可以在氢气和异构化催化剂例如贵金属或非贵金属异构化催化剂的存在下，在250至400℃范围内的温度，10至60barg范围内的压力，和0.1-5$h^{-1}$范围内的WHSV和100-800nl $H_2$/l进料的$H_2$流下进行。异构化条件的实例可以参见实施例3和表6。异构化步骤可以例如在280-330℃的温度，30至80barg的压力，0.5-2$h^{-1}$的WHSV以及600-1200nl/l的$H_2$/油比率的条件下进行。异构化催化剂可以负载在或在载体如$Al_2O_3$、$TiO_2$、$SiO_2$或其组合上。

[0169] 方法可以进一步包括三聚产物的分离。例如，可以将三聚产物与二聚产物分离并分离为包含非常少的二聚产物的馏分，例如其中二聚产物小于5wt％，例如小于1wt％。通过使用本领域中的各种技术，例如场电离质谱法，参见实施例3和图7和图8，可以分析任何特定馏分是否包含二聚或三聚产物。例如，三聚产物可以分离成沸点大于380℃，例如大于450℃，例如大于460℃或更大，例如470℃或更大，例如480℃或更大，或例如500℃或更大的馏分，例如上述标题“基础油混合物”下描述的范围。

[0170] 根据本文描述的方法，获得基础油组合物。

[0171] 本文所述的基础油组合物可以用于改善基础油的润滑性能，例如改善粘度指数。根据该方法，来自三聚反应和加氢处理反应的沸点高于450℃的馏分包含由棕榈酸的三聚获得的三聚产物。与粘度指数为155的380-450℃的基础油馏分相比，其具有164的高粘度指数。如图9所示，仅将10％的三聚产物混入380-450℃的基础油馏分中，粘度指数增加到160。这表明含三聚物的馏分对粘度指数的影响不是线性的。

[0172] 在实施例中可以看到显示不同反应条件对进料和所得的式I的星形化合物的转化率的影响的其他具体实施例。

[0173] 当描述本发明的实施例时，没有明确描述所有可能实施方式的组合和排列。然而，某些措施在互不相同的从属权利要求中叙述或在不同的实施方式中进行描述的纯粹事实并不意味着不能利用这些措施的组合获得优点。本发明设想了所描述的实施方式的所有可能的组合和排列。

[0174] 发明人希望在本文中的术语“包括(comprising)”、“包括(comprise)”和“包括(comprises)”在每种情况下分别可以选地可以替换为术语“由...组成(consisting of)”、“由...组成(consist of)”和“由...组成(consists of)”。

[0175] 实施例

[0176] 反应器

[0177] 使用的催化反应器是具有固定催化剂床的连续流管反应器。反应器系统有两个加热的加压(1-2巴)进料室,其重量可以测量。这些进料室可以用于同时进料两种进料或分别进料。可以将加压气体如$H_2$、$N_2$、$CH_4$、水蒸汽或$CO_2$进料到反应器中。使用三个电加热块可以实现反应器的加热。反应器加热精度为1℃。通过测量变化的温度点来确定催化剂平均温度。压力由自动压力调节器控制。气/液分离发生在大气压下的加热产物室中。

[0178] GC测量参数(面积%)和设备的描述

[0179] 通过气相色谱、GC分析(Agilent Technology 7890)测量脂肪酸的转化率(面积%)。使用的检测器是火焰离子化检测器(FID)。GC柱是具有以下尺寸的CP/SIL5柱:10m x 250μm x 0.12μm。色谱图的峰通过GC-MS鉴定。GC-FID分析的准确性为至少0.01面积%,许多情况下甚至为0.001面积%。使用面积%值(其通常接近wt%值)分析烃类。

[0180] 脂肪酸(X)的转化率可以通过产物(脂肪酸峰面积%)和进料(脂肪酸峰面积%)的GC分析来计算。转化率是量度,其表明了多少百分比的起始原料(即,进料)转化为其他物质,通常是产物分子。

[0181] X=[进料中的脂肪酸(面积%)-产物中的脂肪酸(面积%)]/[进料中的脂肪酸(面积%)]

[0182] 实施例1-使用棕榈酸进料制备包含三聚物的基础油

[0183] 以连续模式运行的固定床反应器包含装有20g的催化剂材料($K_2O/TiO_2$;BET 50-54$m^2/g$;平均孔径100-200 Å;结晶度50-100%)的催化剂床,用于三聚化反应,其中改变进料的温度、稀释度和转化率。

[0184] 进行这些实验是为了观察稀释剂对三聚化合物形成的影响。最初得出的结论是稀释有利于三聚物的形成,但是当转化率降至87.1%,远低于99.5%时,可以看出三聚物的形成为低于2%的典型水平。

[0185] 从表4(下表)中可以看出,当棕榈酸转化率保持高于99.5面积%(如通过GC测量的)时,根据式II的三聚物化合物的量为8至15面积%(参见表4,第4A、4B和4C列)。

[0186] 比较第4A列与第4B列,可以看出在特定转化条件下稀释剂将三聚物产物的形成从9.9%降低到8.2%。

[0187] 比较第4B列与第4C列,可以看出较低的温度和较低的WHSV也会导致99.5%的脂肪酸转化率,并将三聚物产物的产率从8.2%提高到14.7%。

[0188] 比较第4C列与第4D列,可以看出较低的温度也需要较低的WHSV,以获得满意的转化率和大于2.0%的三聚产物。

[0189] 三聚棕榈酸的GC蒸馏显示$C_{47}$峰,如图3所示。

[0190] 表4-含有来自棕榈酸的三聚物产物的基础油混合物

[0191]

| 进料 | | 4A | 4B | 4C | 4D |
|---|---|---|---|---|---|
| 氢气 | l/h | 5.5 | 5.5 | 5.5 | 5.5 |
| 压力 | barg | 9.8 | 10.2 | 10.1 | 9.9 |
| 温度 | °C | 360 | **360** | **350** | 350 |
| WHSV | $h^{-1}$ | 1.0 | 1.0 | **0.5** | **1.0** |
| 稀释 | | **0** | **1:1** | 1:1 | 1:1 |
| 脂肪酸转化率 | 面积-% | 99.6 % | 99.9 % | 99.9 % | **87.1 %** |

[0192]

| 质量平衡 | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 气相 | wt-% | 8.7 % | 3.9 % | 5.7 % | 2.8 % |
| 水相 | wt-% | 3.3 % | 3.0 % | 2.9 % | 1.7 % |
| 有机相 | wt-% | 88.0 % | 93.1 % | 91.4 % | 95.5 % |

[0193]

| 有机相的组成 | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 未转化的脂肪酸 | 面积% | 0.4 % | 0.1 % | 0.1 % | 12.9 % |
| 其他 | 面积% | 4.2 % | 9.6 % | 10.5 % | 12.5 % |
| 酮二聚物 | 面积% | 72.5 % | 73.8 % | 61.5% | 68.4 % |
| 三聚物产物 ($C_{47}$) | 面积% | **9.9 %** | **8.2 %** | **14.7 %** | 1.2 % |
| 重馏分 | 面积% | 1.0 % | 1.4 % | 4.6 % | 0.5 % |

[0194] 进料为棕榈酸(C16:0脂肪酸)。使用从动物脂肪的加氢脱氧获得的$C_{15}$-$C_{18}$正链烷烃进行稀释。将水相与有机相分离,并将两相分别称重。气相计算为进料重量减去水相和有机相的重量。使用GC测量有机相的组成,并将有机相的面积%的总和归一化为有机相的重量百分比。

[0195] 实施例2-各种参数对三聚产物产率的影响

[0196] 使标题为“反应器”下的具有棕榈酸进料的固定床反应器经受各种参数以评估对三聚产物产率的影响。在表5中,如实施例1中描述的测量和计算有机相的质量平衡和组成。

[0197] 比较第5A列和第5B列,可以看出较低的WHSV(0.5相比1.0$h^{-1}$)将棕榈酸转化率提高到99.9%,同时将三聚产物的形成率提高到2.2%。

[0198] 比较第5A列和第5C列,可以看出,与没有气体添加相比,通过氮气添加显着提高了棕榈酸的转化率。在88%的转化率下,三聚物的形成仅在一定程度上受到影响。

[0199] 比较第5C列和第5D列,可以看出压力从25barg降至10barg显着提高了棕榈酸的转化率。然而,三聚物产物的形成在97.5%的转化率水平下不受影响。

[0200] 比较第5D列和第5E列,可以看出将氮气改变为氢气将棕榈酸的转化率从97.5%提高到99.9%,并显着影响了三聚物的形成(0.5%至5.6%)。

[0201] 比较第5E列和第5F列,可以看出当WHSV从1.0$h^{-1}$增加到2.0$h^{-1}$时,转化率显着下

降,三聚物的形成也下降回到1.2%的水平。

[0202] 比较第5F列和第5G列,可以看出当压力从10barg降至2barg时,转化率再次显着提高。然而,三聚物的形成仅在一定程度上受到影响。

[0203] 比较第5D列和第5H列,可以看出温度从360℃降至350℃显着降低了转化率,从97.5%至74.6%。同时三聚产物的形成从0.5%显着增加到0.9%(增加80%),然而三聚产物保持低于1%。

[0204] 比较第5D列和第5I列,可以看出从氮气改变为$CO_2$在一定程度上提高了棕榈酸的转化率(从97.5%到99.4%),并显着增加了三聚产物的形成(从0.5%到1.6%)。然而,三聚产物保持低于2.0%。

[0205] 比较第5E列和第5I列,可以看出氢气到$CO_2$的变化在一定程度上影响棕榈酸的转化率(从99.9%到99.4%),但显着降低了三聚物的形成(从5.6%到1.6%)。

[0206] 比较第5J列、第5K列和第5L列,可以看出添加的气体量从5.0l/h变为2.5l/h和变为7.5l/h不会显着影响三聚产物的形成,但会影响转化率,在于转化率随加入的气体量的减少而降低。

[0207] 比较第5L列和第5M列,可以看出压力从10barg变为18barg在一定程度上降低了棕榈酸的转化率,但对三聚物的形成没有太大改变。

[0208] 比较第5M列和第5N列,可以看出WHSV从1.1$h^{-1}$下降到0.6$h^{-1}$在一定程度上提高了转化率(从96.1%到99.7%),同时三聚物的形成从0.7%显着增加到9.1%。

[0209] 从表5中的结果可以得出结论,没有单独的单个参数(温度、压力、WHSV、气体类型或气体量)显着地促进三聚物的形成,而其是适当的反应条件参数的组合的结果。需要保持高的棕榈酸转化率,并且可以通过这些反应条件参数来实现。如图5和6所示,只有当转化率保持在高于99.5%时,三聚产物的形成才出乎意料地增加。

[0210]

表5-气体和气体类型的影响

| 进料 | | 5A | 5B | 5C | 5D | 5E | 5F | 5G |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 气体量 | l/h | 无 | 无 | $N_2$, 5 | $N_2$, 5 | $H_2$, 5 | $H_2$, 5 | $H_2$, 5 |
| 压力 | barg | 25 | 25 | 25 | 10 | 10 | **10** | **2** |
| 温度 | °C | 360 | 360 | 360 | 360 | 360 | 360 | 360 |
| WHSV | $h^{-1}$ | 1.0 | 0.5 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 2.0 | 2.0 |
| 稀释 | | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 脂肪酸转化率 | 面积% | 68.4 % | **99.9** % | 88.0 % | 97.5 % | **99.9** % | 69.6 % | 89.3 % |
| 质量平衡 | | | | | | | | |
| 气相 | wt-% | 4.5 % | 8.5 % | 6.4 % | 8.6 % | 7.8 % | 4.9 % | 5.2 % |
| 水相 | wt-% | 1.9 % | 2.0 % | 1.9 % | 2.5 % | 3.4 % | 1.3 % | 2.7 % |
| 有机相 | wt-% | 93.6 % | 89.5 % | 91.7 % | 88.9 % | 88.8 % | 93.8 % | 92.1 % |
| 有机相的组成 | | | | | | | | |
| 未转化的脂肪酸 | 面积% | 31.6 % | 0.1 % | 12.0 % | 2.5 % | 0.1 % | 30.4 % | 10.7 % |
| 其他 | 面积% | 3.5 % | 6.5 % | 3.5 % | 3.0 % | 2.9 % | 4.3 % | 3.2 % |
| 酮二聚物 | 面积% | 58.2 % | 80.6 % | 75.6 % | 82.8 % | 79.9 % | 57.8 % | 76.6 % |
| 三聚物产物($C_{47}$) | 面积% | 0.3 % | **2.2** % | 0.5 % | 0.5 % | **5.6** % | 1.2 % | 1.3 % |
| 重馏分 | 面积% | 0.0 % | 0.1 % | 0.1 % | 0.1 % | 0.3 % | 0.1 % | 0.3 % |
| 二聚物/三聚物比率 | | 225 | 36 | 148 | 162 | 14 | 49 | 59 |

[0211]

表5续-气体和气体类型的影响

| 进料 | | 5H | 5I | 5J | 5K | 5L | 5M | 5N |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 气体量 | l/h | $N_2$, 5 | $CO_2$, 5 | $CO_2$, 5 | $CO_2$, **2.5** | $CO_2$, **7.5** | $CO_2$, 7.5 | $CO_2$, 7.5 |
| 压力 | barg | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 18 | **18** |
| 温度 | °C | **350** | **360** | 360 | 360 | 360 | 360 | 360 |
| WHSV | $h^{-1}$ | 1.0 | 1.0 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 0.6 |
| 稀释 | | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 脂肪酸转化率 | 面积% | 74.6 % | 99.4 % | 95.8 % | 88.1 % | 98.6 % | 96.1 % | **99.7 %** |
| 质量平衡 | | | | | | | | |
| 气相 | wt-% | 6.0 % | 8.2 % | 5.7 % | 7.1 % | 7.5 % | 7.3 % | 7.4 % |
| 水相 | wt-% | 2.1 % | 3.4 % | 4.9 % | 2.2 % | 3.1 % | 3.0 % | 2.1 % |
| 有机相 | wt-% | 91.9 % | 88.4 % | 89.4 % | 90.7 % | 89.4 % | 89.7 % | 90.5 % |
| 有机相的组成 | | | | | | | | |
| 未转化的脂肪酸 | 面积% | 25.4 % | 0.6 % | 4.2 % | 11.9 % | 1.5 % | 3.9 % | 0.3 % |
| 其他 | 面积% | 2.0 % | 2.8 % | 2.4 % | 2.5 % | 2.8 % | 3.0 % | 4.8 % |
| 酮二聚物 | 面积% | 63.1 % | 83.3 % | 82.0 % | 75.5 % | 84.2 % | 82.0 % | 74.6 % |
| 三聚物产物($C_{47}$) | 面积% | 0.9 % | 1.6 % | 0.7 % | 0.6 % | 0.8 % | 0.7 % | **9.1 %** |
| 重馏分 | 面积% | 0.5 % | 0.1 % | 0.1 % | 0.2 % | 0.1 % | 0.1 % | 1.7 % |
| 二聚物/三聚物比率 | | 225 | 36 | 148 | 162 | 14 | 49 | 59 |

[0212] 实施例3-生产可再生基础油(RBO)

[0213] 在表6所示的条件下,在三个单独的单元中通过三聚、加氢处理和异构化获得可再生基础油产品。进料为棕榈酸,并且在三聚化单元中进料的转化率为100%。使用$C_{15}$-$C_{18}$正链烷烃进行稀释。在加氢处理后,在异构化步骤之前通过蒸馏除去稀释剂。

[0214] 表6-可再生基础油(RBO)生产条件

[0215]

| | | 三聚化 | 加氢处理 | 异构化 |
|---|---|---|---|---|
| 温度 | °C | 360 | 290 | 312 和 318 |
| 压力 | barg | 25 | 40 | 50 |
| WHSV | $h^{-1}$ | 1 | 1 | 1 |
| $H_2$:油 | nl/l | 1000 | 1000 | 800 |
| 稀释 | | 50:50 | 50:50 | 没有 |
| 催化剂 | | $K_2O/TiO_2$ | $NiMo/Al_2O_3$ | 市售 Pt 蜡异构化催化剂 |

[0216]

| | 基于未稀释进料的 wt%的基础油产率 | | | |
|---|---|---|---|---|
| | >450°C | 380-450°C | >380°C | 倾点 (>380°C 馏分) |
| 异构化 (312°C) | 8 | 48 | 56 | -18°C |
| 异构化 (318°C) | 8 | 38 | 46 | - 39°C |

[0217] 基于脂肪酸的初始进料(未稀释的进料)显示了不同馏分(380-450℃馏分和>450℃馏分)的产率。可以看出,取决于异构化步骤的剧烈度,倾点可以更改为例如-18℃或-39℃,这对于未添加的基础油产品(基础油原料)是优异的倾点。还可以看出,可以选择异构化条件,使得不会不利地降低含有星形化合物的馏分(>450℃馏分)的产率。

[0218] 从场电离质谱(FIMS)分析可以看出,>450℃的馏分包含三聚物产物(参见表7和图7)大于30wt%,而380-450℃的馏分包含$C_{31}$二聚物产物(参见图8)。

[0219] 表7-基于棕榈酸的三聚产物馏分(>450℃)的FIMS分析

[0220]

| | 总馏分($C_{31}$-$C_{51}$) | $C_{47}$馏分 |
|---|---|---|
| 链烷烃 | 49.3% | 34.6% |
| 单环烷烃 | 43.6% | 23.1% |
| 双环烷烃 | 6.6% | 3.5% |
| 三环烷烃 | 0.5% | 0.4% |
| 总计 | 100.0% | 61.6% |

[0221] 实施例4-最终产物的性质

[0222] 测量了包含基础油馏分的三聚物的不同性质,并在下表8中示出。从包含三聚产物(>450℃)的柱中可以看出,使用棕榈酸作为进料时的粘度指数(VI)为164,其明显高于第III组基础油的120的最小VI。

[0223] 组合的二聚物和三聚物馏分(>380℃=380-450℃+>450℃)保持160的非常高的粘度指数,同时保持-18℃的良好倾点。上表6中所述的更剧烈的异构化条件导致组合的二聚物和三聚物馏分(>380℃*)将倾点改善至-18℃,并且仍具有147的非常高的粘度指数。

[0224] 在表8中(下表),在312℃下异构化的棕榈酸中,>450℃的馏分包含约90%的三聚产物和少量的二聚物产物杂质。380-450℃的馏分不含任何三聚产物。>380℃的馏分包含约10%的三聚产物(参见表6)。在图9中在x轴上绘制以百分比计的估计的三聚产物量,在y轴

上绘制粘度指数，可以看出，通过仅添加10％的三聚产物，三聚产物将粘度指数从155提高到160，并且在约90％的三聚产物(>450℃馏分)下粘度指数为164。因此，当将三聚产物添加到不含三聚产物的基础原料中时，没有线性关系，并且低至10％的三聚产物可以具有显着的粘度指数增加。

[0225] 表8-基础油最终产物的性能

[0226]

| | | >380°C | 380-450°C | >450°C | >380°C * | >450°C** |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **密度** | $kJ/m^3$ | 818 | 816 | 832 | 818 | |
| **浊点** | °C | 1 | 0 | 12 | -16 | |
| **倾点** | °C | -18 | -21 | 0 | -39 | -18 |

[0227]

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **粘度 (40°C)** | $mm^2/s$ | 19.6 | 17.6 | 45.8 | 18.4 | 88.9 |
| **粘度 (100 °C)** | $mm^2/s$ | 4.6 | 4.3 | 8.5 | 4.3 | 13.0 |
| **粘度指数** | | 160 | 155 | 164 | 147 | 144 |
| **CCS -30°C** | mPas | 1310 | 1010 | | 980 | |
| **Noack** | wt-% | 6 | 7 | <6 | 7 | <7 |
| **SimDist SP** | °C | 384 | 381 | 447 | 373 | 458 |
| **5** | °C | 420 | 414 | 462 | 391 | 483 |
| **10** | °C | 431 | 427 | 494 | 400 | 505 |
| **30** | °C | 442 | 437 | 545 | 428 | 543 |
| **50** | °C | 448 | 441 | 551 | 440 | 561 |
| **70** | °C | 451 | 445 | 556 | 446 | 579 |
| **90** | °C | 528 | 448 | 593 | 494 | 622 |
| **95** | °C | 544 | 450 | 607 | 540 | 643 |
| **EP** | °C | 612 | 461 | 719 | 674 | 696 |

*实施例 3 的基础油馏分在 318°C 异构化；其他三列是在 312°C 下异构化的基础油馏分。

**经过三聚、加氢处理和异构化（312°C 在上述表 6 中所述的条件下，除了三聚催化剂是 80 wt%的 $TiO_2$ 和 20 wt%的 $NiMo/Al_2O_3$ 之外）的进料（30%棕榈油脂肪酸馏出物和 70%精炼、漂白和除臭的棕榈油）的基础油馏分。*

[0228] 密度使用EN ISO 12185测量;浊点使用ASTM D7689;倾点使用ASTM D7346;粘度使用EN ISO 3104;粘度指数使用ASTM D2270;CCS使用ASTM D5293;Noack数使用CECL-40-93-B;并且SimDist AC750使用EN 15199-2。

来自1-癸烯的聚α烯烃的实例

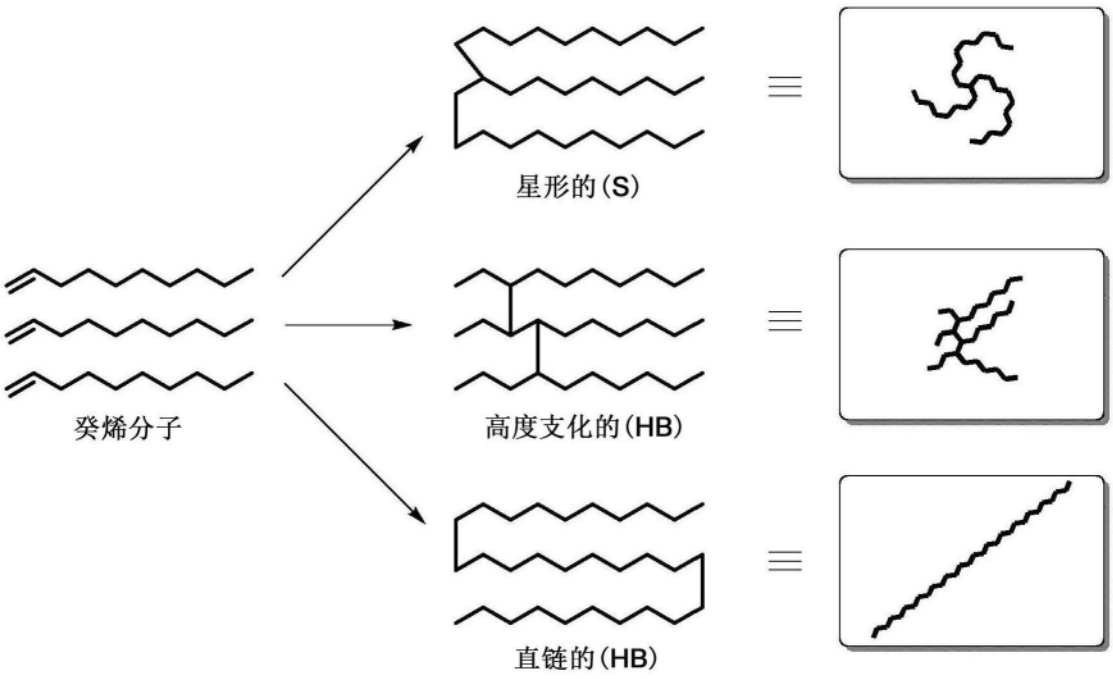



图1

用于制备三聚物的方案

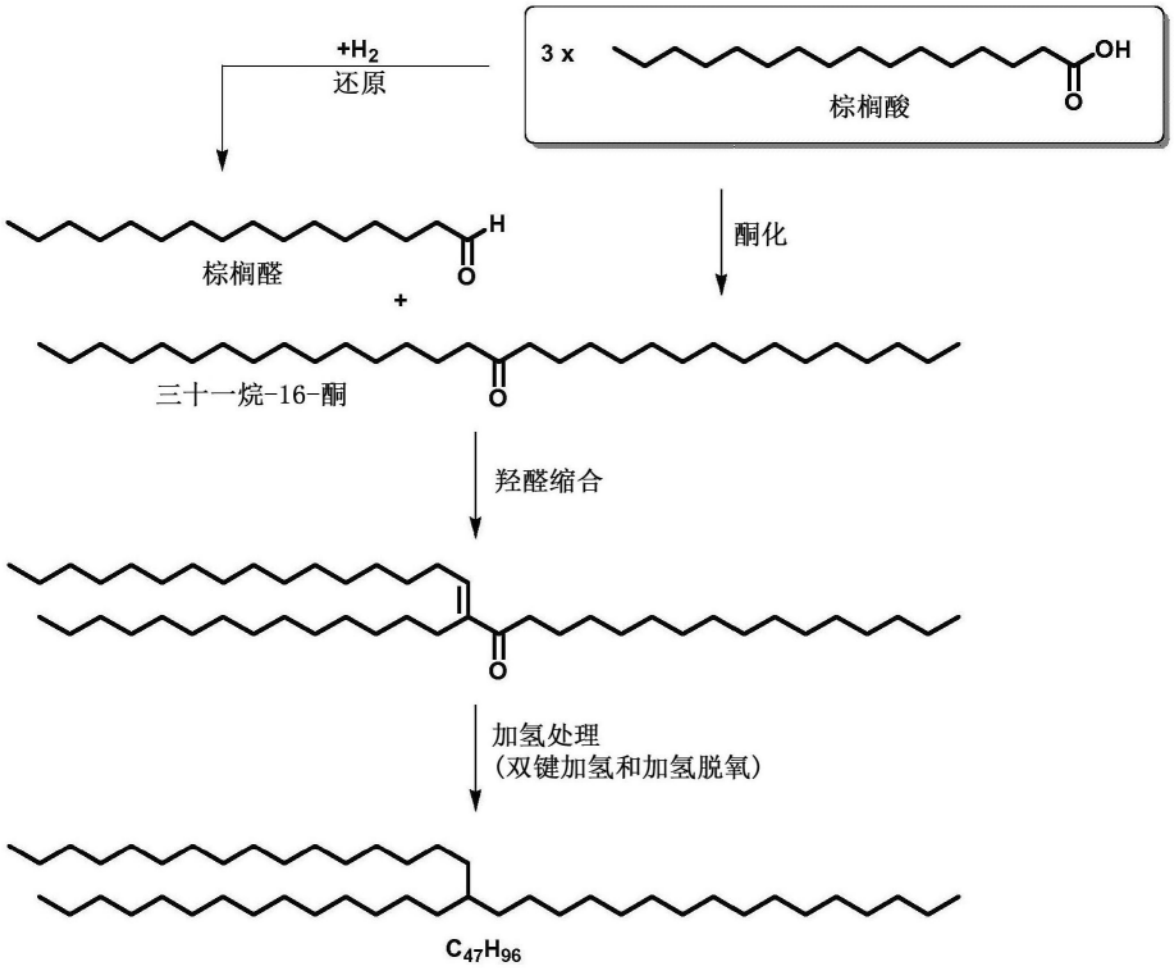



图2

三聚的棕榈酸(C16:0脂肪酸)

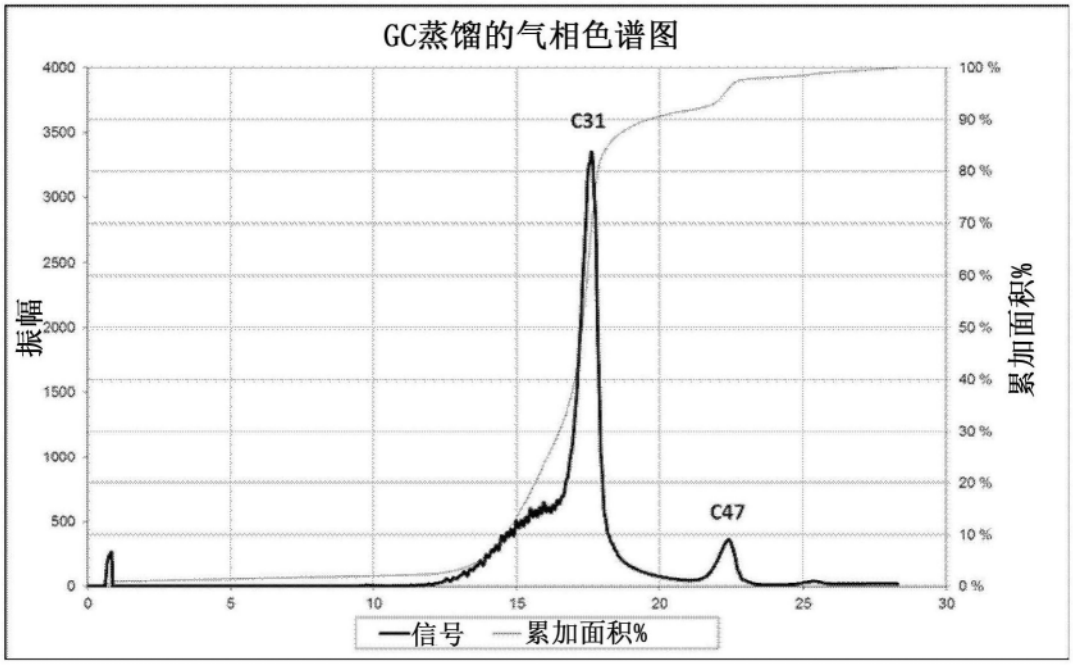



图3

三聚的棕榈脂肪酸蒸馏物(PFAD)(C16/C18 脂肪酸)

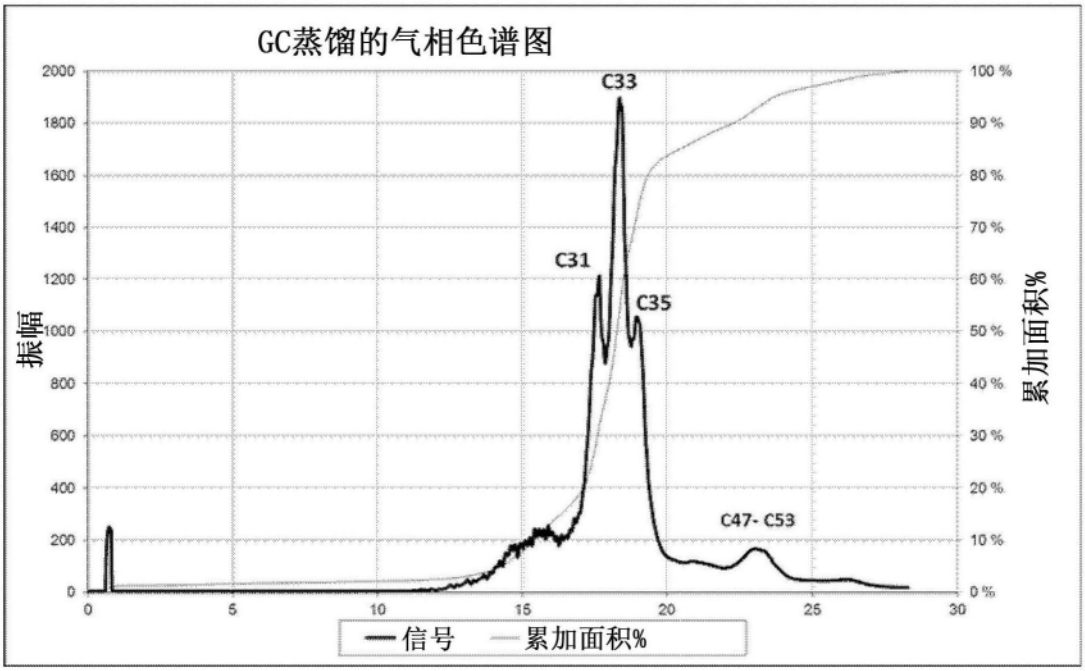



图4

三聚物作为脂肪酸转化率的函数

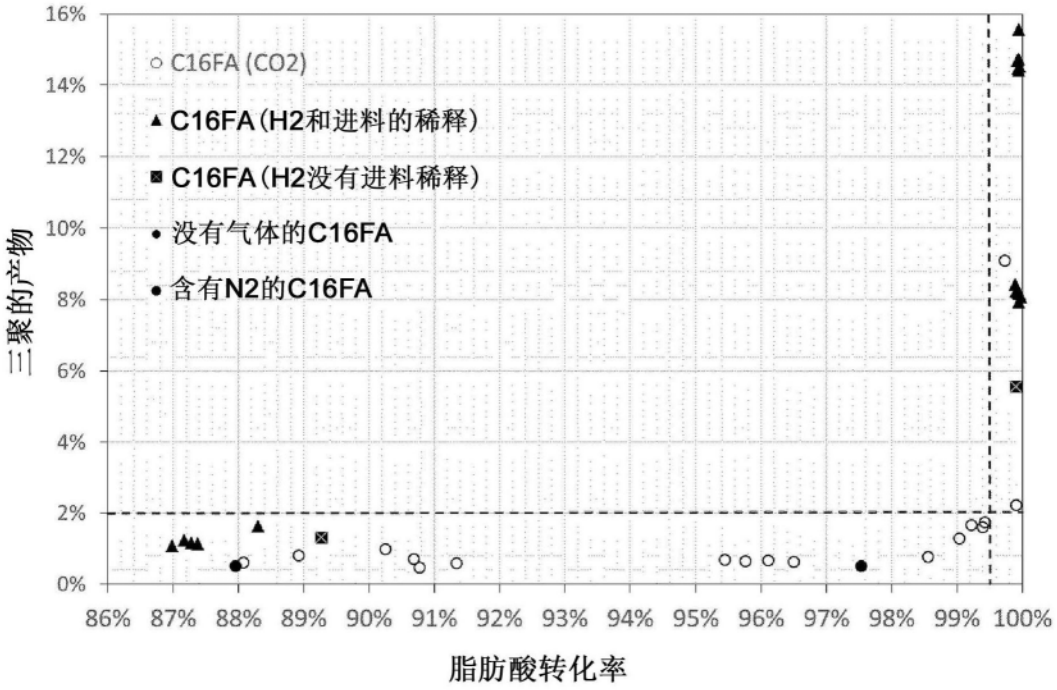



图5

图5的放大

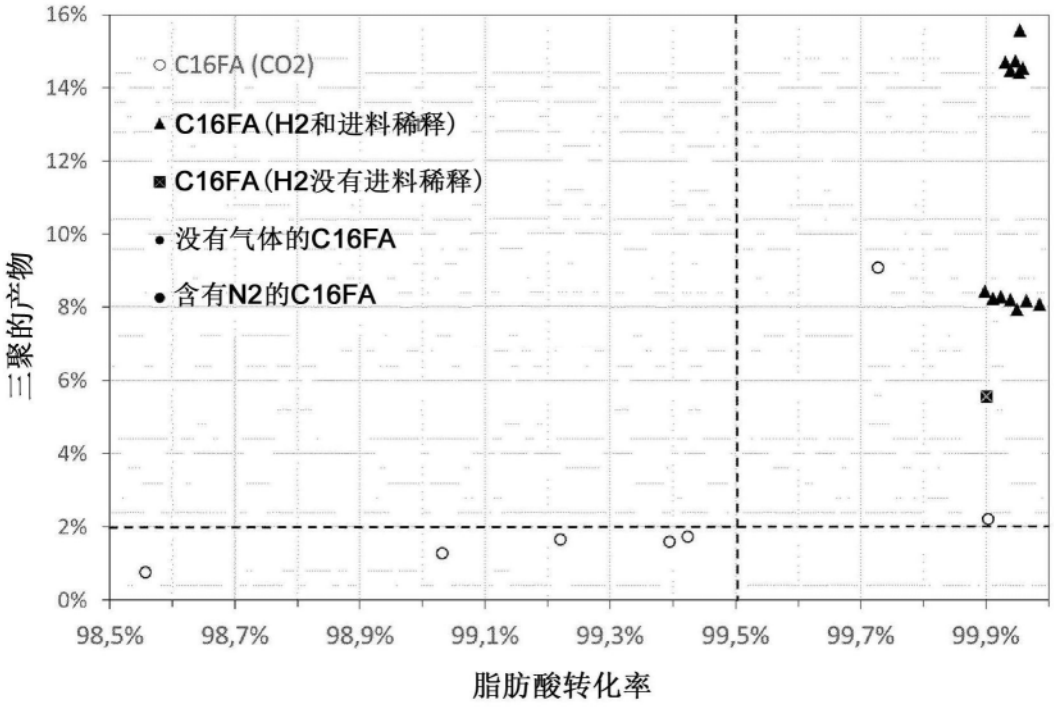



图6

沸点超过450℃的三聚的棕榈酸(C16:0)馏分

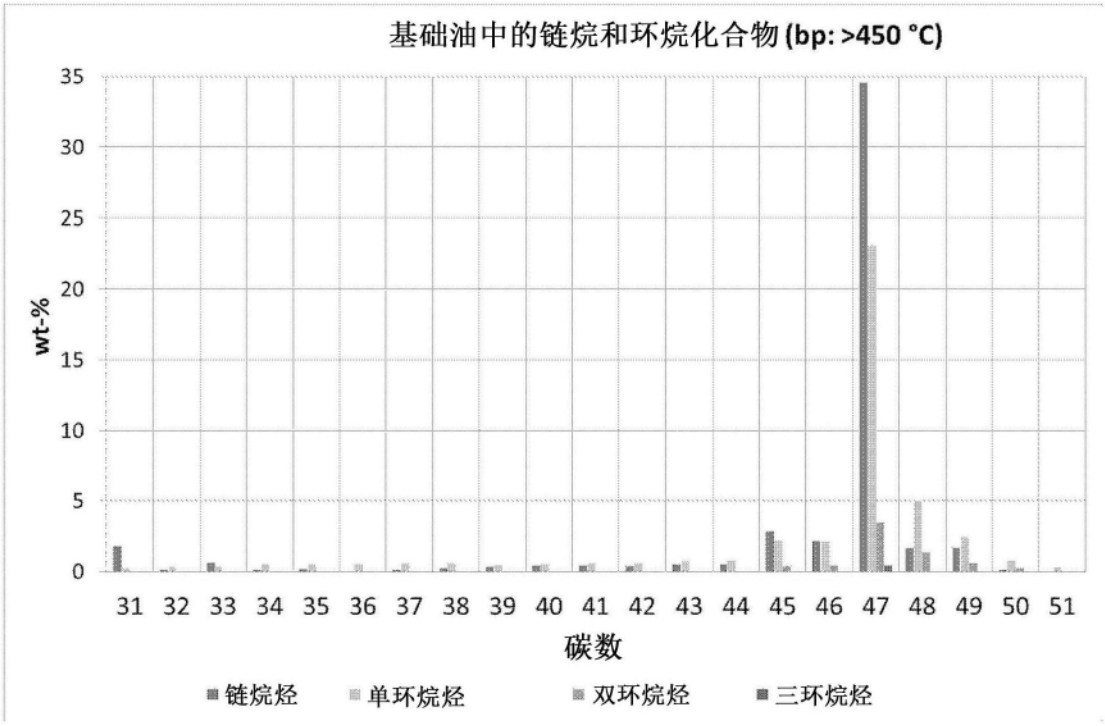



图7

沸点380-450℃的三聚的棕榈酸(C16:0)馏分

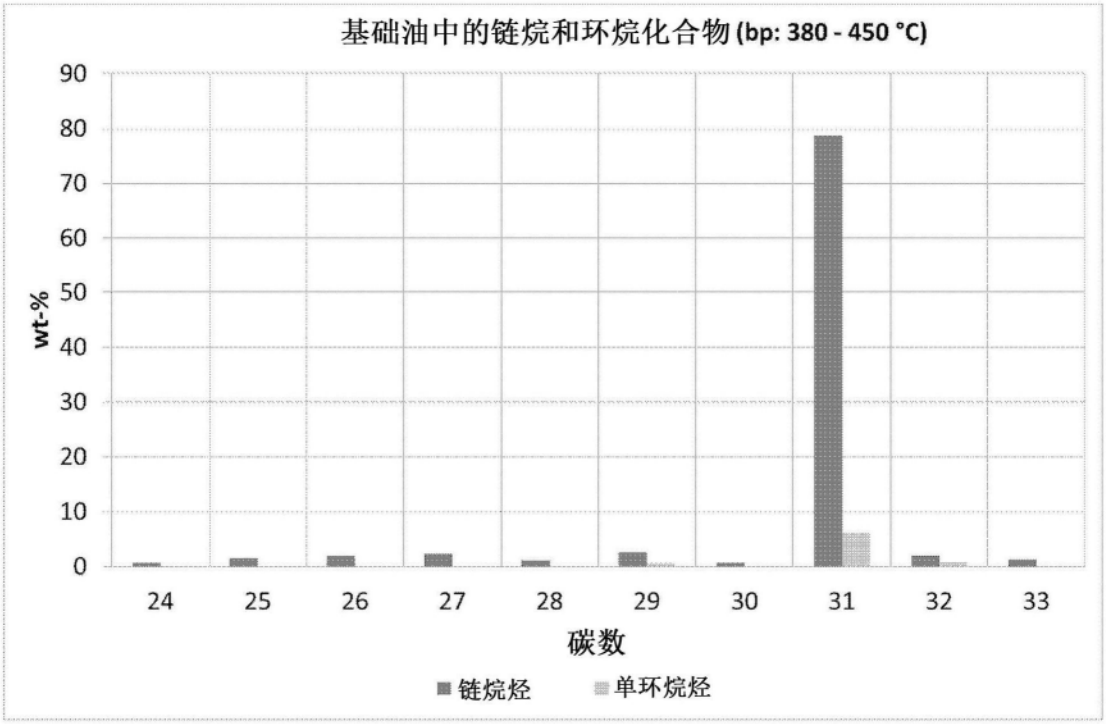



图8

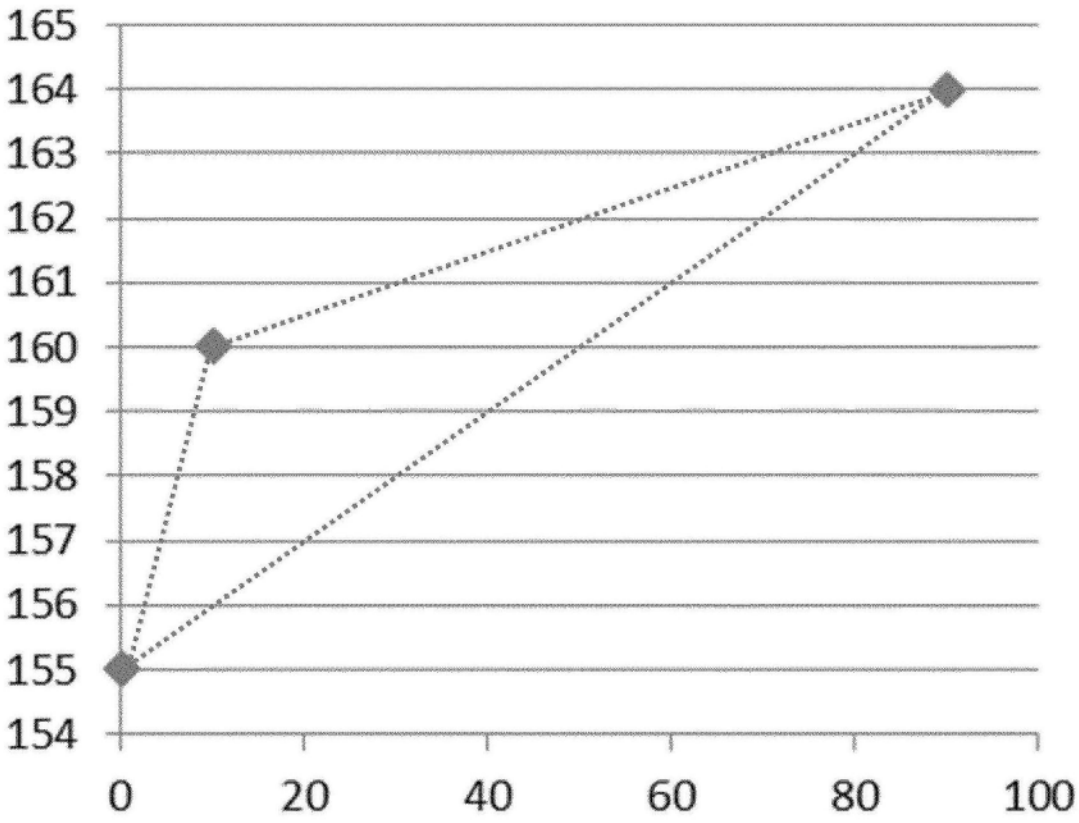

在312℃下异构化的表6和8的基础油的粘度指数
165
164
163
162
161
160
159
158
157
156
155
154
0
20
40
60
80
100

图9