



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 106929112 A

(43) 申请公布日 2017. 07. 07

(21) 申请号 201511020850. 9

(22) 申请日 2015. 12. 30

(71) 申请人 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

申请人 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 王祥 蔺建民 张建荣 李宝石

(51) Int. Cl.

C10L 1/19(2006. 01)

C10L 10/08(2006. 01)

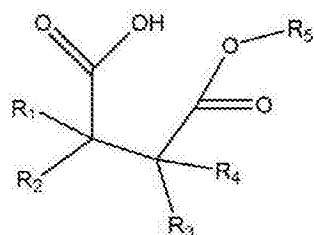
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

一种改善低硫柴油抗磨性的方法

(57) 摘要

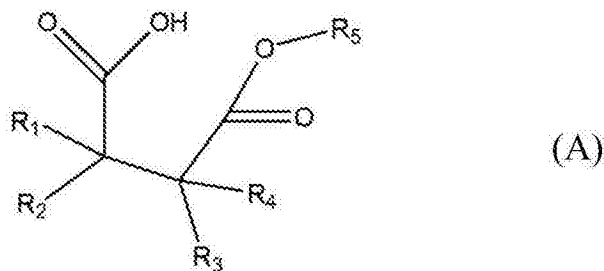
一种改善低硫柴油抗磨性的方法, 包括: 将选自通式 (A) 中的至少一种单一元醇酯化合物加入到低硫柴油中, 以柴油重量为基准, 所述单一元醇酯化合物在柴油中的含量是 50 ~ 500mg/kg, 通式 (A) 为:



(A) 本发

明方法不仅能改善低硫柴油的润滑性, 而且对柴油的锈蚀有很大的改善作用。

1. 一种改善低硫柴油抗磨性的方法,包括:将选自通式(A)中的至少一种单一元醇酯化合物加入到低硫柴油中,以柴油重量为基准,所述单一元醇酯化合物在柴油中的含量是50~500mg/kg,通式(A)为:



其中R1、R2、R3、R4为氢或者来自于C₂~C₄单烯烃的共聚物或均聚物且碳数在1~50之间的烃基,R5为含有1~16个碳的烃基。

2. 按照权利要求1所述的方法,其中,R1、R2、R3、R4至少一个是碳数在4~20之间的烃基,R5为含有1~8个碳的烃基。

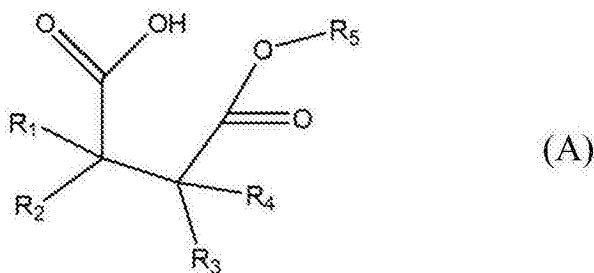
3. 按照权利要求1所述的方法,其中,以柴油重量为基准,所述单一元醇酯化合物在柴油中的含量是100~300mg/kg。

4. 按照权利要求1所述的方法,其中,所述单一元醇酯化合物的制备方法包括:使烃基取代的丁二酸酐与一元醇发生反应,反应温度0~200℃,反应时间1~36小时,烃基取代的丁二酸酐与一元醇的摩尔比为1:0.5~5。

5. 按照权利要求1所述的方法,其中,烃基取代的丁二酸酐中的烃基来自于C₂~C₄单烯烃的共聚物或均聚物的烃基,碳数在1~50之间。

6. 按照权利要求1所述的方法,其中,所说的一元醇为含有1~16个碳的一元醇。

7. 一种单一元醇酯化合物的用途,其特征在于,将具有通式(A)结构的单一元醇酯化合物加入到低硫柴油中用作低硫柴油抗磨添加剂,通式(A)为:



其中R1、R2、R3、R4为氢或者来自于C₂~C₄单烯烃的共聚物或均聚物且碳数在1~50之间的烃基,R5为含有1~16个碳的烃基。

8. 按照权利要求7所述的用途,其中,R1、R2、R3、R4至少一个是碳数在4~20之间的烃基,R5为含有1~8个碳的烃基。

9. 按照权利要求7所述的用途,其中所述单一元醇酯化合物在柴油中的含量是50~500mg/kg。

10. 按照权利要求7所述的用途,其中所述单一元醇酯化合物在柴油中的含量100~300mg/kg。

一种改善低硫柴油抗磨性的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种改善低硫柴油抗磨性的方法。

技术背景

[0002] 随着世界各国对环保问题的日益重视,为了减少柴油排气污染,生产高质量的清洁柴油,已成为现代炼油工业的发展方向。这种柴油一般具有含硫量低,含芳烃低,十六烷值高,馏分轻等特点。研究表明,硫是增加柴油发动机排放物中CH、CO,特别是可吸入颗粒物(PM)的最有害元素,所以降低柴油中硫含量对改善大气污染尤为重要。现在美国、加拿大、西欧各国的柴油规格,都规定柴油含S量小于0.05%,有些国家甚至已经到小于0.0015%;芳烃含量也较低。由于它们普遍采用了较苛刻的加氢工艺,柴油中的极性含氧、含氮化合物的含量都很低,多环、双环芳烃的含量也较少,因而降低了柴油的自然润滑性能,引起了一些依靠柴油本身来进行润滑的喷油泵,如旋转泵(rotary pumps)、分配泵(distributor pumps)出现了磨损,降低了它们的使用寿命。

[0003] 上述问题可以通过向柴油中加入添加剂来缓解。一般认为,柴油抗磨剂可弥补因柴油经加氢处理而造成油中起润滑成分的流失,改善柴油润滑性。

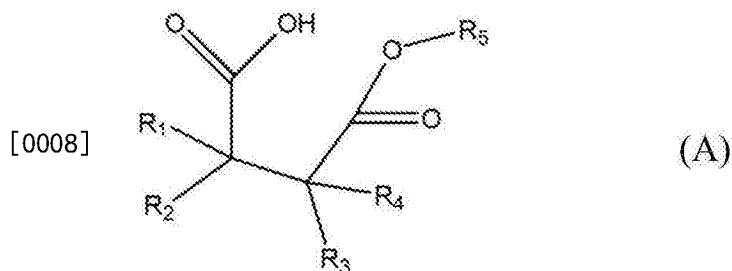
[0004] 喷气燃料所用的脂肪酸抗磨剂,如二聚酸类的酸性添加剂,由于与润滑油的复合性能不好,不能应用于柴油,因此柴油抗磨剂多为脂肪酸酯、酰胺或盐的衍生物。US588236公开了用带有不饱和链的单羧酸与多元醇反应制备的羧酸酯作为柴油抗磨剂。US4242099公开了用带支链的琥珀酸酐或酸、C₁~C₅的一元醇、硝酸盐混合后的混合物用作柴油添加剂可以提高然后润滑性和点火性能。CN1766067公开了一种聚烯烷基丁二酸酐和多元醇、多元胺、氨基醇中的一种或多种反应后的产物作为柴油抗磨剂。W09915607公开了二聚脂肪酸与环氧化物的反应产物作为柴油抗磨剂。

发明内容

[0005] 本发明提供一种能改善低硫柴油抗磨性的方法。

[0006] 本发明还提供一种单一元醇酯化化合物的用途。

[0007] 本发明提供的改善低硫柴油抗磨性的方法,包括:将选自通式(A)中的至少一种单一元醇酯化合物加入到低硫柴油中,以柴油重量为基准,所述单一元醇酯化合物在柴油中的含量一般是50~500mg/kg,优选100~300mg/kg,通式(A)为:



[0009] 其中R₁、R₂、R₃、R₄为氢或者来自于C₂~C₄单烯烃的共聚物或均聚物的烃基,优选至

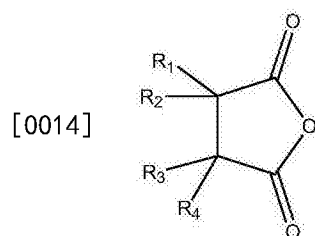
少一个是烃基,其可以是聚异丁烯、无规聚丙烯或乙丙共聚物,碳数在1~50、优选4-20、更优选8-16之间。 R_5 为含有1~16个碳、优选1-8个碳的烃基,例如甲基、乙基、烯丙基、苯基、苄基、叔丁基等等,优选甲基和乙基。

[0010] 所述低硫柴油中,还可以含有少量有机溶剂,所述溶剂是在反应时加入的,反应完成后会脱除,也可以不脱除或部分脱除。所述溶剂是柴油中允许存在的有机物,例如:甲苯、二甲苯、乙苯、正己烷、环己烷、石油醚、溶剂汽油、甲醇、乙醇、异丙醇、正丁醇等,也可以是馏程为159~185℃芳烃稀释油。

[0011] 所述单一元醇酯化化合物的制备方法包括:使烃基取代的丁二酸酐与一元醇发生反应,反应温度0~200℃,优选80~150℃,反应时间1~36小时,优选5~10小时。

[0012] 烃基取代的丁二酸酐与一元醇的摩尔比为1:0.5~5,优选1:0.8~1.5。为了使反应尽可能多生成单一元醇酯而少生成或不生成双酯,反应过程中还可加入抑制剂如三乙胺、吡啶等来抑制双酯的生成。

[0013] 所说的烃基取代的丁二酸酐的结构通式为:



[0015] 其中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 为氢或者来自于 $C_2 \sim C_4$ 单烯烃的共聚物或均聚物的烃基,优选至少一个是烃基,其可以是聚异丁烯、无规聚丙烯或乙丙共聚物,碳数在1~50、优选4-20、更优选8-16之间

[0016] 所说的一元醇为含有1~16个碳,优选1-8个碳的一元醇,例如甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、苄醇、叔丁醇,优选甲醇和乙醇。

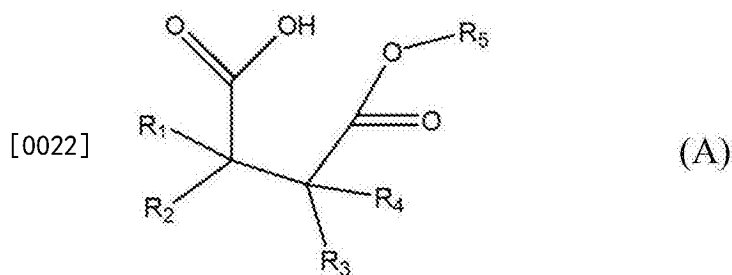
[0017] 该反应在常压容器中进行,也可在高压釜中进行。反应既可以不加催化剂,也可视反应的性质而加入酸性或碱性催化剂以加速反应。酸性催化剂如硫酸、对甲苯磺酸、盐酸、酸性离子交换树脂,固体超强酸等,碱性催化剂如氢氧化钠、甲醇钠等。反应可以加溶剂,也可以不加溶剂,反应完之后,可以脱除溶剂,也可以不脱除溶剂或部分脱除溶剂。反应可以用溶剂回流分水,也可以用氮气流吹扫除水。溶剂可以是甲苯、二甲苯、乙苯、正己烷、环己烷、石油醚、溶剂汽油、乙醇、异丙醇、正丁醇等,也可以是馏程为159~185℃芳烃稀释油。

[0018] 为了便于后序操作和储存,最后的产物可用稀释油配成质量浓度约50%,优选30%~60%的稀释液,所述稀释油优选馏程为159~185℃的芳烃稀释油。

[0019] 所述低硫柴油中的硫含量为0~100mg/kg。

[0020] 根据使用需要,所述低硫柴油中还可以含有其它添加剂,如十六烷值改进剂、流动改进剂、金属减活剂、防腐剂等同时使用。

[0021] 一种单一元醇酯化化合物的用途,其特征在于,将选自通式(A)中的至少一种单一元醇酯化合物加入到低硫柴油中作为抗磨剂使用,通式(A)为:



[0023] 其中R1、R2、R3、R4为氢或者来自于C₂~C₄单烯烃的共聚物或均聚物,可以是聚异丁烯、无规聚丙烯或乙丙共聚物,碳数在1~50优选8-20之间的烃基。R5含有1~30个碳的烃基,优选甲基、乙基、烯丙基、苯基、苄基、叔丁基,等等。

[0024] 以柴油重量为基准,所述单一元醇酯化合物在柴油中的含量一般是50~500mg/kg,优选100~300mg/kg。

[0025] 本发明提供的改善柴油抗磨性的方法,不仅能改善低流柴油的润滑性,还对柴油的锈蚀有很大的改善作用。

附图说明

[0026] 图1为实施例1合成的单一元醇酯质谱图。

[0027] 对应的其中R1、R2、R3、R4中只有一个为烯基,其余为氢,即是原料中基团。R5、R6为氢。质谱图中:m/z=298,312,326为所属十一烯基、十二烯基、十三烯基取代的单一元醇酯的分子离子峰,m/z=299,300,313,314,327,328分别对应为三种单一元醇酯的同位素峰。

具体实施方式

[0028] 下面通过实施例对本发明作进一步的说明。

[0029] 在这些实施例中,柴油的润滑性按照CEC-F-06-A-96或ISO/FDIS 12156-1所述方法(美国方法为ASTM D-6079-97)在高频往复试验机(High-Frequency Reciprocating Rig, HFRR)上(英国PCS仪器公司生产)测定60℃时的磨痕直径(Wear Scar Diameter, WSD),通过对温度和湿度的影响进行校正得报告结果WS_{1.4}。

[0030] 以下实施例反应时未加所述之外其他物质作为溶剂。

[0031] 实例1

[0032] 本实例为烃基取代的单一元醇酯的制备。

[0033] 将50g(0.19mol)十二烯基丁二酸酐、10g(0.22mol)无水乙醇置于一装有电动搅拌器、温度计、回流分水器及氮气导入管的三口烧瓶反应器中,通入氮气加热搅拌温度回流,用氮气吹扫反应12小时,即生成为产品。

[0034] 实例2

[0035] 本实例为烃基取代的单一元醇酯的制备。

[0036] 将50g(0.19mol)十二烯基丁二酸酐、30g(0.66mol)无水甲醇、50g(0.50mol)三乙胺、0.3g(2.5mmol)4-二甲氨基吡啶置于一装有电动搅拌器、温度计、回流分水器及氮气导入管的三口烧瓶反应器中,通入氮气加热搅拌回流,用氮气吹扫反应5小时,后处理去除多余甲醇以及三乙胺即生成为产品。

[0037] 实例3

[0038] 本实例为烃基取代的单一元醇酯的制备。

[0039] 将50g(0.22mol)壬烯基丁二酸酐、30g(0.66mol)无水甲醇、50g(0.50mol)三乙胺、0.3g(2.5mmol)4-二甲氨基吡啶置于一装有电动搅拌器、温度计、回流分水器及氮气导入管的三口烧瓶反应器中,通入氮气加热搅拌回流,用氮气吹扫反应5小时,后处理去除多余甲醇以及三乙胺即生成为产品。

[0040] 对比例1

[0041] 选用柴油中常用的酸性抗磨剂妥尔油脂肪酸,具体选用Arizonal公司生产的商品代号为2LT的妥尔油脂肪酸,其规格满足中国石化企业采购标准Q/SHCG 57-2014。

[0042] 对比例2

[0043] 选用油酸与甲醇的反应产物,制备方法是50g(0.18mol)油酸、5.7g(0.18mol)无水甲醇置于一装有电动搅拌器、温度计、回流分水器及氮气导入管的三口烧瓶反应器中,通入氮气加热搅拌回流,用氮气吹扫反应8小时,即生成为产品。

[0044] 对比例3

[0045] 本对比例为烃基取代的双酯的制备。

[0046] 将50g(0.19mol)十二烯基丁二酸酐、30g(0.66mol)无水乙醇置于一装有电动搅拌器、温度计、回流分水器及氮气导入管的三口烧瓶反应器中,通入氮气加热搅拌120℃回流,用氮气吹扫反应20小时,即生成为产品。

[0047] 实例4

[0048] 本实例为实例1、2、3制得的添加剂在柴油中使用的润滑性效果。DF-06调和油,其理化性质见表1,加剂后柴油的HFRR法(ISO12156-1)磨痕直径WS_{1.4}见表2,当磨痕直径小于420μm时(60℃),则柴油的润滑性合格。

[0049] 表1柴油的理化性能

项 目	数 值
密度(20℃)/g·cm ⁻³	0.8298
粘度(20℃)/mm ² ·s ⁻¹	3.229
S含量/mg·kg ⁻¹	0.5
链烷烃/m%	44.8
总环烷烃/m%	31.6
总单环芳烃/m%	21.9
[0050] 总双环芳烃/m%	1.7
三环芳烃/m%	0
初馏点/℃	193
20%馏点/℃	226
50%馏点/℃	249
90%馏点/℃	276
干点/℃	286
WS _{1.4} /μm	619

[0051] 表2添加剂对柴油润滑性的改善

[0052]

添 加 剂	加剂量 /mg.kg ⁻¹	WS1.4/ μ m	平均油膜形成率 (film) /%	平均摩擦系数 (friction)
/	/	619	27	0.536
聚异丁烯丁 二酸酐	200	522	32	0.250
实例 1 产品	200	369	66	0.209
实例 2 产品	200	380	65	0.210
实例 3 产品	200	386	63	0.210
对比例 1 产品	200	444	40	0.234
对比例 2 产品	200	597	33	0.245
对比例 3 产品	200	474	35	0.240

[0053] 实施例4

[0054] 本实例为实例和对比例制得的添加剂在柴油中使用的腐蚀性效果。见表3。加入200mg/kg实施例和对比例的添加剂,试验方法GB/T11143。

[0055] 表3腐蚀试验结果

[0056]	添加剂	腐蚀情况
	/	4 小时内 100% 腐蚀
	实施例 1	24 小时无腐蚀
	实施例 2	24 小时无腐蚀
	实施例 3	24 小时无腐蚀
	对比例 1	4 小时内 20% 腐蚀
	对比例 2	4 小时内 13% 腐蚀
	对比例 3	4 小时内 5% 腐蚀

[0057] 通过表2可以看出,聚异丁烯丁二酸酐能改善柴油的润滑性,但效果不理想。本发明提供的添加剂(实例1、实施例2、实施例3)能大大改善柴油的润滑性。

[0058] 通过表3可见,加入本发明提供的添加剂(实施例1、实施例2、实施例3)对柴油的锈蚀有很大的改善作用,效果好于现用的妥尔油脂肪酸型抗磨剂(对比例1),好于脂肪酸与一元醇的反应产物(对比例2)好于烯酐与两分子一元醇的反应产物(对比例3)。

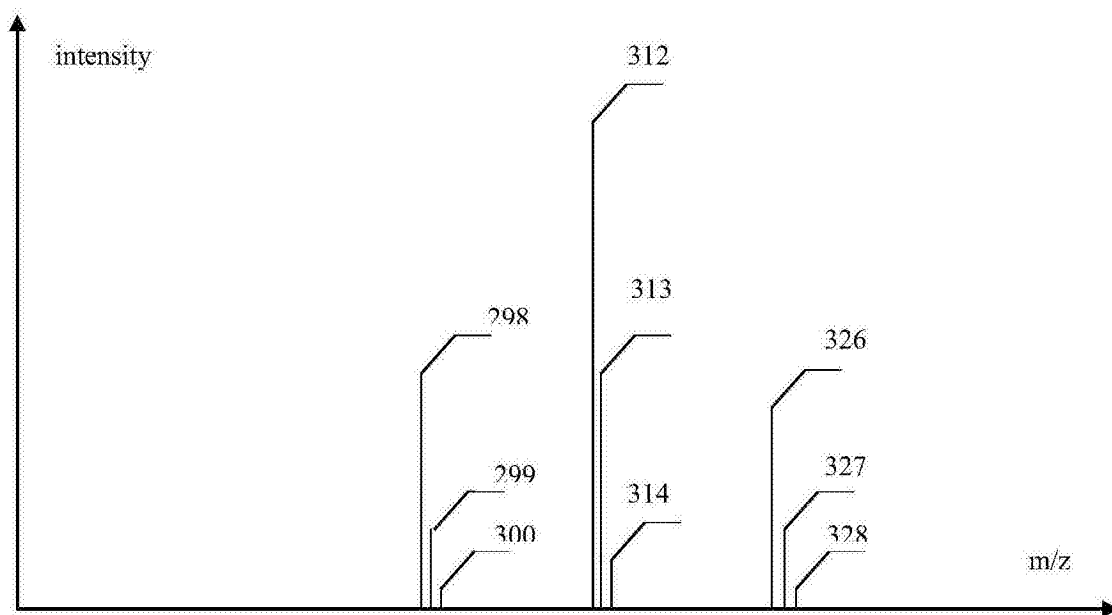


图1