



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 90104269.2

[51]Int.Cl⁵

C10L 1/22

[45]授权公告日 1995年2月15日

[24]颁证日 94.8.24

[21]申请号 90104269.2

[22]申请日 90.5.17

[73]专利权人 日本油脂株式会社

地址 日本东京都

[72]发明人 石崎孝治 浦野泰雄 西尾伸也

小野寺由美子

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 杨丽琴

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 控制正构烷烃结晶的添加剂

[57]摘要

本发明涉及一种控制正构烷烃结晶的添加剂,其必要成分是(A)含羟基的含氮化合物与直链饱和脂肪酸酯化反应的生成物和(B)乙烯含量为61-75摩尔%、特性粘度为0.2-1.3dl/g及浊点为15℃以下10%己烷溶液的乙烯-丙烯共聚物。所述含羟基的含氮化合物为醇胺、醇胺的环氧化物加成物、烷基胺的环氧化物加成物、多胺环氧化物加成物、烷基醇酰胺、烷基醇酰胺环氧化物加成物。

权利要求书

1.一种控制烃油中析出的正构烷烃结晶的添加剂,所述添加剂由(A)组分和(B)组分组成,所述(A)组分为,具有羟基的含氮化合物与含10-30个碳原子的直链饱和脂肪酸进行酯化反应的生成物,所述(B)组分为乙烯含量为61-75摩尔%、特性粘度为0.2-1.3dl/g、10%己烷溶液的浊点为15℃以下的乙烯-丙烯共聚物,而且(A)组分和(B)组分的重量比为1:99-99:1。

2.根据权利要求1所述的控制烃油中析出的正构烷烃结晶的添加剂,其中所述有羟基的含氮化合物为醇胺、醇胺的环氧化物加成物、烷基胺的环氧化物加成物、多胺环氧化物加成物、烷基醇酰胺,烷基醇酰胺环氧化物加成物。

本发明是关于控制烃油中析出的正构烷烃结晶的产生与生长,并维持结晶细微的添加剂。

众所周知,对于含正构烷烃的烃油,如果温度下降,会引起正构烷烃析出、流动性降低等,这就引起各种故障。

为了防止这些故障产生,最好是防患于未然。在润滑油中除去正构烷烃,这对于附加费很高的润滑油还可以,但对于用作燃料的烃油来说,就不经济了,其不适用于大量制造~大量消费。

在特开昭53-108297号文献中,叙述了使烃油浊点降低的添加剂。按照所规定的简易测试方法,在所测定的条件下,烃油中加入添加剂,烃油的浊点会降低;而在自然条件下,要让烃油的浊点下降是有困难的,基本上不能抑制正构烷烃的析出。

从以上可以看出,为防止由正构烷烃析出而造成的危害,要控制析出结晶,使结晶的大小及形状不能构成危害,即使结晶呈微细状,以提高其流动性及通过过滤器的流通性,这是最现实的解决办法。

关于这样的添加剂,从很早以前就考虑了很多的化合物,并提出了方案。

本发明人进行了各种研究,发现在冷过滤堵塞点试验IP309中,可显示良好改善效果的物质是具有以氮为中心,通过靠近氮位置的酯键连接直链

饱和羟基的酯化合物对降低冷过滤堵塞点是非常有效的。本发明人申请过的日本专利有特公昭61-41956号、特公昭62-59756号、特公昭62-60439号、特公昭62-61240号、特开昭60-166389号。

该冷过滤堵塞点的定义是将烃油急冷,温度每降低1℃使其通过过滤器引起过滤器堵塞的最高温度。其可作为预测所析出的正构烷烃结晶大小及形状的指标。但是,在冷过滤堵塞点试验中,冷却是迅速的(约1℃/分),而在自然条件下的冷却是慢慢的冷却(1℃/小时),因此,两种冷却所析出的结晶极不相同,这就成为问题。根据本发明人的研究结果,特别是对于添加了添加剂的烃油,随着冷却速度的不同,添加剂对析出结晶的过渡性及作用的强度就明显不同。在冷过滤堵塞点试验中,有良好的改善效果,但在自然条件下,对控制正构烷烃结晶的效果就很难反映出来。

基于上述观点,本发明人又进行了更深入的研究,由于采用了特定的含氮酯与特定的乙烯-丙烯共聚物,就可以成功地控制所析出的正构烷烃结晶微粒的大小及形状,从而完成了本发明。

本发明是将(A)含羟基的含氮化合物与直链饱和脂肪酸酯化反应的生成物和(B)乙烯含量为61-75摩尔%,特性粘度为0.2-1.3dl/g及浊点为15℃以下的10%己烷溶液的乙烯-丙烯共聚物作为控制正构烷烃结晶的添加剂的必要组分。

本发明中,构成所使用的含氮酯的含羟基的含氮化合物包括醇胺、醇胺的环氧化物加成物、烷基胺的环氧化物加成物、多胺的环氧化物加成物、脂肪酸烷基醇酰胺、脂肪酸烷基醇酰胺的环氧化物加成物,与这些化合物交联的化合物,进而,这些交联化合物的环氧化物加成物。

所说的醇胺,是指连接一种或二种以上的羟乙基、单羟基丙基、二羟基丙基等醇基的醇胺,如乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、异丙醇胺、二异丙醇胺、三异丙醇胺、二羟基丙基胺、双(二羟基丙基)胺、三(二羟基丙基)胺、二异丙醇乙醇胺、二羟基丙基乙醇胺等。

醇胺环氧化物加成物,就是在上述醇胺中加成烯化氧、氧化苯乙烯、缩水甘油等环氧化物物质。在此处所用的烯化氧还包括环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷等。

烷基胺环氧化物加成物,就是在甲胺、乙胺、丁胺、辛胺、十二烷胺、硬脂酰胺、二十二(碳)烷胺、二甲胺、二乙胺、二丁胺、二辛胺、二(十二)烷胺、二硬脂酰胺、二(二十二)胺、十二(烷)基甲胺、硬脂基乙胺、二十二(碳)烷基辛胺等烷基胺中加入上述环氧化物的物质。

多胺环氧化物加成物,就是在乙二胺、丙二胺、己二胺、苯二甲胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、四亚乙基五胺、五亚乙基六胺、烷基氨基丙胺、聚乙烯亚胺或上述的烷基胺、苯酚、硫化氢、硫醇、苯硫酚等的吡丙啶可进行开环加成反应的各种化合物的吡丙啶加成物的多胺上加入上述环氧化物。或者在用乙酸、丙酸、丁酸、己酸辛酸、壬酸、癸酸、十二(烷)酸、十四(烷)酸、十六烷酸、十八烷酸、廿(碳)烷酸、二十二碳烷酸、廿四烷酸、苯(甲)酸等羧酸将一部分多胺酰胺化所得的物质中加成上述环氧化物。

烷基醇酰胺,就是用乙酸、丙酸、丁酸、己酸、辛酸、壬酸、癸酸、十二烷酸、十四烷酸、十六烷酸、十八烷酸、廿(碳)烷酸、二十二(碳)烷酸、廿四烷酸、二十六烷酸、廿九酸、三十碳烷酸、油酸、苯甲酸等羧酸酰胺化了的乙醇酰胺、二乙醇酰胺、异丙醇酰胺、二异丙醇酰胺、二羟基丙酰胺、双(二羟基丙基)酰胺等。

烷基醇酰胺环氧化物加成物,就是在上述烷基醇酰胺中加成上述环氧化物化合物。

含羟基的含氮化合物的交联方法包括:使1个分子中具有2个以上的环氧基、异氰酸酯基、羧基等的方法、福尔马林缩合方法、用磷酸酯化的方法。

环氧化物的加成方法如下:一种环氧化物单独加成、二种以上的环氧化物混合后,任意地加成或使二种以上的环氧化物每一种单独按顺序反应,进行嵌状加成。

环氧化物加成的摩尔数,对于含氮化合物中与环氧化物具有反应性能的一个活性氢而言,最好是1-50摩尔。

构成本发明所使用的含氮酯直链饱和脂肪酸是碳原子数为10-30的脂肪酸,包括,癸酸、十二烷酸、十四烷酸、十六烷酸、十八烷酸、廿烷酸、二十二烷酸、廿四烷酸、廿六烷酸、廿九烷酸、三十烷酸等。还可以使用含有上述脂肪酸的硬化牛脂脂

肪酸、硬化棕榈油脂肪酸、硬化菜籽油脂肪酸、椰油脂肪酸、硬化鱼油脂肪酸或将这些物质蒸馏、分离而得到的脂肪酸,或从 α -烯烃衍生的直链饱和性和性很高的合成脂肪酸。

本发明所使用的含氮酯,是用通常的办法将上述含有羟基的含氮化合物与上述直链饱和脂肪酸进行酯化反应而获得的。在有或没有惰性溶剂的条件下,必要时在减压下,在搅拌的同时,在50-300℃,最好是100-200℃的范围内加热,一边除去酯化缩合水,一边进行反应,很容易就可以得到。在这种情况下,为使反应顺利进行,可以使用普通的酯化反应催化剂。

本发明所使用的乙烯-丙烯共聚物,必须是特性粘度为0.2-1.3dl/g、浊点为15℃以下的10%己烷溶液共聚物,同时构成共聚物的单体乙烯为61-75摩尔%,丙烯为39-25摩尔%。还可以使用少量与乙烯-丙烯共聚物有共聚性的第三种单体。

与乙烯及丙烯有共聚性的第三种单体包括烯烃、乙烯不饱和羧酸烷基酯、羧酸乙烯酯。

第三种单体烯烃是碳原子数为3-30的烯烃,包括1-丁烯、异丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、二异丁烯、1-十二(碳)烯、1-十八碳烯、1-二十碳烯、1-二十四碳烯、1-三十碳烯。

第三种单体乙烯不饱和羧酸烷基酯包括丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、丁烯酸、顺丁烯二酸、反式丁烯二酸等具有乙烯双键的单羧酸或二羧酸和碳原子数为1-30的醇的酯。

第三种单体羧酸乙烯酯包括甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、己酸、2-乙基己酸、辛酸、癸酸、十二烷酸、十四烷酸、十六烷酸、十八烷酸、异硬脂酸、油酸、二十(碳)烷酸、二十二碳烷酸、芥酸、二十四烷酸、三十碳烷酸、苯(甲)酸等碳原子数为1-30的羧酸和乙烯醇的酯。

另外,特性粘度是在135℃条件下,测定乙烯-丙烯共聚物苯烷溶液流过玻璃毛细管粘度计的时间,由计算求得的。此特性粘度通常用作判断分子量大小的指标。所说的特性粘度在0.2-1.3dl/g的条件下,分子量是在对应于此特性粘度范围内的分子量。

另外,10%己烷溶液的浊点确定是将20ml 10

重量%乙烯-丙烯共聚物己烷溶液装入带有螺旋盖的 25ml 的采样瓶中, 密封后静止放置在恒温的水槽中, 以 1℃ / 5 分的速度冷却, 观察每下降 1℃ 溶液是否变混浊, 由此求出混浊的最高温度。在共聚物中, 乙烯单体的量有偏差, 发生异常连续部分, 会使己烷的溶解性能显著变坏, 以此指标判定共聚物中各单体的均匀程度。因此, 浊点为 15℃ 以下的条件, 是指在单体中, 乙烯单体的量偏差少, 即没有异常的乙烯连续部分。

本发明所使用的乙烯-丙烯共聚物, 能够按照公知的方法, 例如, 特开昭 57-123205 号所述的高压溶液聚合方法, 很容易地制造出来。另外还可以采用嵌状聚合方法, 制出高分子量的共聚物后, 按照热的机械解聚作用来制造。更进一步, 为了满足与 10% 己烷溶液浊点相关的苛刻条件, 用适当的溶剂精制所获得的乙烯-丙烯共聚物也是一种重要的手段。

特别是对于特性粘度很大的乙烯-丙烯共聚物, 要获得本发明的效果, 就有必要用溶剂精制。最好是将反应所得的共聚物在己烷等中溶解, 并在 15℃ 以下的低温下静置, 然后除去沉淀的白色混浊层。

本发明的控制正构烷烃结晶的添加剂, 含氮酯与乙烯-丙烯共聚物的比例(重量比)最好是 1:99-99:1, 在此范围以外, 对正构烷烃结晶的控制就不好了。

本发明所涉及的烃油, 是含有较多正构烷烃的烃油, 包括用常压和减压由原油蒸馏出的馏分油和残渣油、经过流化床接触裂解等各种裂解过程得到的烃油, 经过加氢脱硫等各种加氢过程得到的烃油, 或是这些烃油的混合物。

本发明的控制正构烷烃结晶的添加剂在烃油中的添加量, 依烃油中所含正构烷烃的量及质的不同而极不相同, 限定起来十分困难, 一般重量为 1-5000ppm, 如果添加量不足 1ppm 以上的话, 就不能获得好的添加效果, 最好是 5-1000ppm

本发明的控制正构烷烃结晶的添加剂, 通常可以与添加到烃油中的抗氧化剂、防腐剂、助燃剂、防渣剂、防垢剂、流动性改进剂等一起使用。

在烃油中添加本发明的控制正构烷烃结晶的添加剂, 就可以控制烃油中正构烷烃结晶的析出与生长, 并使析出的结晶成为精细颗粒。因此, 烃油在

非常低的温度下, 即使正构烷烃析出, 也可以确保其流动性。由于析出的结晶为精细颗粒, 不会堵塞各种过滤器, 就可以维持通常的过滤器的过滤性能, 所以不会产生堵塞的问题。

实施例:

用以下控制正构烷烃结晶的试验结果说明本发明。

试验所用的烃油是具有下列特性的石油系的馏出油。

比重(15℃ / 4℃ 水)	0.8423
运动粘度(厘斯, 30℃)	4.459
蒸馏特性:	
初馏点(℃)	213
10% 馏出点(℃)	256
50% 馏出点(℃)	287
90% 馏出点(℃)	330
终馏点 (℃)	352
浊点 (℃)	-6
冷过滤堵塞点(℃)	-6
倾点 (℃)	-10

表 1 表示在使用了各种含氮酯及乙烯-丙烯共聚物的情况下, 对试验烃油流动性及析出的正构烷烃结晶的大小所观察的结果。

作为含氮酯, 使用了以下化合物:

No.1 三乙醇胺 / 二十(碳)烷酸¹⁾三酯

No.2 6 摩尔三乙醇胺环氧乙烷加成物 / 二十二(碳)烷酸²⁾

三酯

No.3 4 摩尔乙二胺环氧乙烷加成物 / 二十(碳)烷酸¹⁾

四酯

No.4 2 摩尔硬脂酰胺缩水甘油加成物 / 二十二(碳)烷酸²⁾

三酯

No.5 十六烷酸二乙醇胺的酰胺 / 二十二(碳)烷酸²⁾二酯

No.6 2 摩尔十八酸二乙醇胺的酰胺环氧丙烷加成物 / 合成脂肪酸³⁾三酯

No.7 3 摩尔三乙醇胺环氧乙烷 1 摩尔加成物 / 二摩尔二

十(碳)烷酸¹⁾ / 0.5 摩尔己二酸的酯化反应生成物

注：1)：二十(碳)烷酸： C_{14} 1%、 C_{16} 2%、 C_{18} 5%、 C_{20} 54%、

C_{22} 36%及 C_{24} 2%的混合直链饱和脂肪酸。

2)：二十二(碳)烷酸： C_{16} 1%、 C_{18} 2%、 C_{20} 10%、 C_{22} 85%及

C_{24} 2%的混合直链饱和脂肪酸。

3) 合成脂肪酸： C_{21} - C_{29} 、酸值 140、熔点 63℃。

另外，乙烯-丙烯共聚物采用了表 1 所示的乙烯含量、特性粘度及 10%己烷溶液的浊点的物质，并且第 26、27 及 28 号共聚物是除了使用乙烯-丙烯以外，并用以下的第三种单体而制成的。括号内表示各共聚物中的第三种单体的摩尔%量。

No.26 1-丁烯(5 摩尔%)

No.27 甲基丙烯酸酯(3 摩尔%)

No.28 醋酸乙烯酯(4 摩尔%)

再者，对试验烃油的流动性及析出的正构烷烃结晶大小的观察，试验者可以进入到室内操作，用显微镜进行观察，实验室是温度能以一定速度变化的恒温低温室。试验是将 100ml 烃油放入 125ml 带有螺旋盖的采样瓶中，密封静置于恒温低温室中，以 1℃/小时的速度，将恒温低温室的温度从 5℃降到 -20℃，然后维持在 -20℃，将采样瓶稍微倾斜，观察其中烃油的流动性，然后将烃油采样，用显微镜观察析出的正构烷烃结晶的大小。

试验油流动性评价：

○：有流动性 X：无流动性

析出的正构烷烃结晶的大小：

○：微细 ○：较微细

△：小 X：大

由表 1 的结果可以看出，在添加本发明的控制正构烷烃结晶的添加剂的情况下，即在添加 (A) 含羟基的含氮化合物与直链饱和脂肪酸的含氮酯和 (B) 乙烯含量为 61-75 摩尔%、特性粘度 0.2-1.3dl/g 及浊点为 15℃以下的 10%己烷溶液乙烯-丙烯共聚物的混合物的情况下，即使在 -20℃，烃油也具有流动性，析出的正构烷烃结晶也很微细，在逐渐冷却的条件下，有效地控制了正构烷烃结晶。

另一方面，如果乙烯-丙烯共聚物不属于本发明的范围，在添加了它与含氮酯的混合物的条件

下，冷过滤堵塞点和/或倾点就会下降，所析出的正构烷烃结晶都很大，看不出在逐渐冷却的条件下对正构烷烃结晶在控制效果，很明显与本发明的控制正构烷烃结晶的添加剂的效果是不相同的。

如前所述，由于急冷和渐冷是不同的，在自然条件下为了控制渐冷析出的正构烷烃结晶，显然就有必要使用符合本发明条件的乙烯-丙烯共聚物与含氮酯的组合物。

表1 控制正构烷烃结晶的试验结果

试验号	含氮酯		乙烯-丙烯共聚物				冷过滤 堵塞点 (IP309) (℃)	倾点 (JISK 2269) (℃)	渐冷试验-20℃		
	号	添加量 (ppm)	号	乙烯 含量 (摩尔%)	特性 粘度 (dl/g)	10%已烷 油点 ℃			添加 量 (ppm)	试验 油流 动性	结晶的 大小
1	1	200	1	65.4	1.22	13	150	-11	-18	○	△
2	2	150	2	63.7	0.74	-4	250	-11	-21	○	○
3	3	200	3	63.3	0.43	10	100	-12	-15	○	△
4	4	100	4	65.0	0.94	12	150	-10	-16	○	△
5	5	200	5	70.9	0.75	9	150	-9	-16	○	○
6	6	200	6	64.6	0.67	-2	200	-11	-19	○	○
7	7	100	7	59.4	0.34	-8	200	-13	-13	×	×
8	3	200	8	60.1	0.51	0	100	-14	-15	×	×
9	2	250	9	62.5	0.75	10	150	-13	-18	○	△
10	5	200	10	71.9	0.91	18	150	-9	-16	○	×
11	1	300	11	69.3	0.97	21	150	-9	-15	○	×
12	1	200	12	68.1	1.22	28	150	-10	-16	○	×
13	2	150	13	63.9	0.81	18	250	-10	-17	○	×
14	2	250	14	61.3	0.79	10	150	-16	-15	○	△
15	3	200	15	55.0	0.50	-15	100	-15	-12	×	×
16	7	100	16	56.8	0.28	-13	200	-14	-12	×	×
17	7	100	17	54.5	0.45	-17	200	-16	-11	×	×
18	2	250	18	56.1	0.74	-12	150	-14	-13	×	×
19	2	250	19	60.6	0.60	4	150	-14	-15	○	×
20	4	100	20	66.3	0.81	19	150	-9	-14	○	×
21	3	200	21	60.5	0.44	-3	100	-13	-14	×	×
22	6	200	22	66.0	0.53	4	200	-12	-17	○	○
23	5	200	23	71.0	0.63	7	150	-10	-18	○	○
24	5	200	24	69.8	0.64	2	150	-10	-18	○	○
25	1	300	25	68.8	0.61	0	150	-11	-17	○	○
26	6	200	26	66.8	0.57	6	200	-12	-19	○	○
27	6	200	27	64.7	0.65	5	200	-12	-18	○	○
28	7	150	28	72.0	0.23	6	150	-11	-16	○	○
29	4	200	29	73.0	0.23	8	150	-10	-16	○	○
30	3	100	30	75.0	0.44	12	100	-9	-15	○	○
31	3	100	31	73.0	0.39	9	100	-11	-17	○	○
32	4	200	32	76.0	0.24	18	150	-9	-15	○	×
33	7	150	33	80.0	0.19	36	150	-8	-18	○	×
34	4	200	34	77.0	0.14	19	150	-8	-14	○	×
35	6	200	35	67.0	0.44	18	200	-12	-18	○	×
36	7	100	36	62.0	0.25	7	200	-9	-13	○	○
37	3	100	37	74.0	0.75	13	100	-8	-18	○	○
38	3	200	38	58.0	0.51	-10	100	-15	-14	×	×
39	7	150	39	73.0	0.18	6	150	-19	-12	○	×
40	3	100	40	77.0	0.45	27	100	-8	-13	○	×