



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109477032 A

(43)申请公布日 2019.03.15

(21)申请号 201780036810.4

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

(22)申请日 2017.04.13

代理人 王琳 杨思捷

(30)优先权数据

1606317.4 2016.04.13 GB

(51)Int.Cl.

C10M 175/00(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2018.12.13

C10G 25/00(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2017/058949 2017.04.13

(87)PCT国际申请的公布数据

W02017/178593 EN 2017.10.19

(71)申请人 卡斯特罗尔有限公司

地址 英国雷丁

(72)发明人 P.科马克 T.麦凯布 J.E.莫斯

R.皮尔逊 J.M.雷德肖

K.R.韦斯特

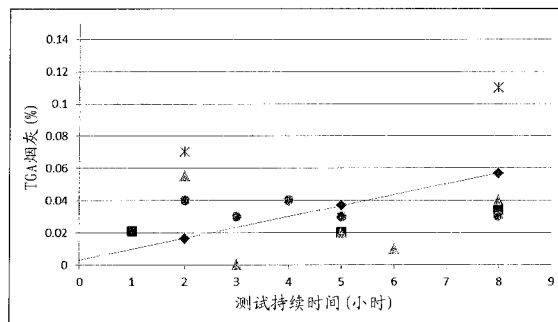
权利要求书2页 说明书14页 附图5页

(54)发明名称

从烃流体中除去芳族化合物

(57)摘要

从烃流体中除去芳族化合物的方法包括使烃流体与固相聚合物材料接触。所述固相聚合物材料包含含芳基的交联聚合物。该方法可以用于防止淤泥和烟灰在内燃机中的润滑剂系统中累积。还提供了包含固相聚合材料的聚合物珠粒。



1. 一种从润滑剂中除去芳族化合物的方法,该方法包括使烃流体与固相聚合材料接触,该固相聚合材料包含交联聚合物,该交联聚合物包含芳基。
2. 权利要求1所述的方法,其中所述固相聚合材料可通过包含芳基的单体和交联剂之间的聚合反应获得。
3. 权利要求2所述的方法,其中所述包含芳基的单体包含乙烯基芳基。
4. 权利要求1至3任一项所述的方法,其中所述芳基选自乙烯基苯基、乙烯基吡啶基、乙烯基吡嗪基、乙烯基咪唑基、乙烯基吡唑基、乙烯基噁唑基、乙烯基噻吩基、乙烯基萘基、乙烯基蒽基、乙烯基菲基、乙烯基四唑基、乙烯基氮化硼基和其衍生物。
5. 权利要求1至4任一项所述的方法,其中所述交联剂选自二乙烯基苯和二甲基丙烯酸乙二醇酯。
6. 权利要求1至5任一项所述的方法,其中所述固相聚合材料包含超交联的聚合物。
7. 权利要求1至6任一项所述的方法,其中所述固相聚合材料为聚合物珠粒形式。
8. 权利要求7所述的方法,其中所述聚合材料为具有0.1至1500 μm 的平均直径的聚合物珠粒形式。
9. 权利要求1至6任一项所述的方法,其中所述聚合材料为片材形式。
10. 权利要求1至9任一项所述的方法,其中所述交联聚合物具有50至3000 m^2/g 的比表面积。
11. 权利要求1至9任一项所述的方法,其中所述交联聚合物包含中孔。
12. 权利要求1至9任一项所述的方法,其中所述交联聚合物具有0.1至100 nm的平均孔径。
13. 权利要求1至9任一项所述的方法,其中所述交联聚合物具有0.01至5 cm^3/g 的孔体积。
14. 权利要求1至13任一项所述的方法,其中所述固相聚合材料进一步包含接枝在其上的官能团。
15. 权利要求15所述的方法,其中所述官能团赋予抗氧化性。
16. 权利要求14所述的方法,其中所述方法包括从润滑剂系统中除去润滑剂,使润滑剂与固相聚合材料接触,从润滑剂中除去固相聚合材料,并将该润滑剂再次引入润滑剂系统中。
17. 权利要求15所述的方法,其中所述固相聚合材料以流化床的形式存在于润滑剂系统中或包含在麻袋中,所述麻袋对于润滑剂是可渗透的。
18. 权利要求15所述的方法,其中所述固相聚合材料存在于润滑剂系统内的过滤器上。
19. 权利要求1至18任一项所述的方法,其中所述芳族化合物为多环芳烃。
20. 权利要求19所述的方法,其中所述多环芳烃为多核芳烃。
21. 一种防止烟灰或淤泥在包含润滑剂的系统中累积的方法,所述方法包括使固相聚合材料与润滑剂接触,该固相聚合材料包含交联聚合物,该聚合物含有芳基,并操作该系统。
22. 包含润滑剂组合物和固相聚合材料的套件,所述固相聚合材料包含含芳基的交联聚合物。
23. 固相聚合材料用于从烃流体中除去芳族化合物的用途,所述固相聚合材料包含含

芳基的交联聚合物。

24. 固相聚合材料用于防止烟灰或淤泥在包含润滑剂的系统中累积的用途,所述固相聚合材料包含含芳基的交联聚合物。

25. 包含固相聚合材料的聚合物珠粒或聚合物片材,所述固相聚合材料包含交联聚合物,该交联聚合物包含芳基,其中在接触润滑剂时,聚合物珠粒从润滑剂中除去芳族化合物。

26. 权利要求25所述的聚合物珠粒或聚合物片材,其中所述固相聚合材料可通过包含芳基的单体和交联剂之间的聚合反应获得。

27. 权利要求26所述的聚合物珠粒或聚合物片材,其中包含芳基的单体包含乙烯基芳基。

28. 权利要求25至27任一项所述的聚合物珠粒或聚合物片材,其中所述芳基选自乙烯基苯基、乙烯基吡啶基、乙烯基吡嗪基、乙烯基咪唑基、乙烯基吡唑基、乙烯基噁唑基、乙烯基噻吩基、乙烯基萘基、乙烯基蒽基、乙烯基菲基、乙烯基四唑基、乙烯基氮化硼基和其衍生物。

29. 权利要求25至28任一项所述的聚合物珠粒或聚合物片材,其中所述交联剂选自二乙烯基苯和二甲基丙烯酸乙二醇酯。

30. 权利要求25至28任一项所述的聚合物珠粒或聚合物片材,其中所述固相聚合材料包含超交联的聚合物。

31. 权利要求25所述的聚合物珠粒或聚合物片材,其中所述聚合物珠粒具有0.1至1500 μm 的平均直径。

32. 权利要求25至31任一项所述的聚合物珠粒或聚合物片材,其中所述交联聚合物具有50至3000 m^2/g 的比表面积。

33. 权利要求25至31任一项所述的聚合物珠粒或聚合物片材,其中所述交联聚合物包含中孔。

34. 权利要求25至31任一项所述的聚合物珠粒或聚合物片材,其中所述交联聚合物具有0.1至100 nm的平均孔径。

35. 权利要求25至31任一项所述的聚合物珠粒或聚合物片材,其中所述交联聚合物具有0.01至5 cm^3/g 的孔体积。

36. 权利要求25至35任一项所述的聚合物珠粒或聚合物片材,其中所述固相聚合材料进一步包含接枝在其上的官能团。

37. 权利要求36所述的聚合物珠粒或聚合物片材,其中所述官能团赋予抗氧化性。

38. 权利要求25至37任一项所述的聚合物珠粒或聚合物片材,其中所述芳族化合物为多环芳烃。

39. 权利要求38所述的聚合物珠粒或聚合物片材,其中所述多环芳烃为多核芳烃。

从烃流体中除去芳族化合物

技术领域

[0001] 本发明涉及用于从烃流体中除去芳族化合物的方法、用途和套件。具体地,本发明涉及用于从烃流体中除去多环芳烃,例如多核芳烃的方法、用途和套件。所述方法、用途和套件可以用于防止烟灰和淤泥在内燃机的润滑剂系统中累积。

背景技术

[0002] 发动机润滑油具有很多功能。一些主要功能包括磨损防护、发动机冷却和污染物分散。然而,烟灰和淤泥在油中的累积可能阻碍油在其这些主要任务中的功能。

[0003] 广泛地认为烟灰是碳质结构在发动机润滑油中的凝聚,其可能为石墨性质的。据信这些碳质结构为多环芳烃 (PAH),即包含至少2个芳环的分子,其可能稠合在一起形成一个更大的芳族系统或不稠合在一起。所述分子可能还进一步包含官能团例如醇、酮和羧酸,以及各种含氮官能团,例如硝基。

[0004] PAH可能在内燃机中在局部富含燃料的燃烧区域中在燃烧过程中形成。PAH可能通过引入通过发动机的活塞环和缸套区域的漏气 (blow-by gas) 转移至润滑剂中。

[0005] 据信烟灰在多个阶段中形成,起始于PAH成核并导致获得具有20至100 nm的尺寸的颗粒。这些颗粒典型地包含约1百万个碳原子,并具有约8:2至约9:1的C:H比率。这些烟灰颗粒然后能够从添加另外的芳族样品生长成颗粒(定义为表面生长)或通过凝聚机制与其他颗粒结合。通过进一步凝聚,能够形成烟灰颗粒网络,其能够将油的截面固定成最高达25 μm 。

[0006] 润滑剂中存在烟灰展现出几个挑战。首先,烟灰颗粒可能是磨蚀性的,并因此未分散的烟灰可能导致发动机内大量磨损,大幅降低发动机寿命。第二,烟灰可能增稠润滑剂。这可能导致几个问题,例如通过堵塞机油过滤器(其被设计成除去金属磨损颗粒)造成的缺油或通过降低油流动造成的发动机冷却减少。烟灰诱发的油增稠还可能导致发动机中燃料消耗的提高。

[0007] 淤泥定义为发动机润滑油中的粘胶相,广泛地被认为是包含氧化和硝化的部分烧焦的燃料以及润滑剂降解产物和极性润滑添加剂的油包水乳剂。一些研究已经示出水在发动机淤泥中的广泛存在以及硝化物质的广泛存在。据信多环芳烃 (PAH) 参与到淤泥形成机制中。

[0008] 发动机淤泥的形成能够出于几个原因对发动机造成危害。首先,可以将添加剂隔离至水相中,从而耗尽添加剂的油并由于降低的添加剂浓度和放油间隔导致很多问题。这个问题可能采取多种形式,包括增加磨损、增加酸累积和增加油氧化。第二,淤泥可能导致油变稠,大幅提高了车辆的燃料消耗。第三,淤泥可能发展成堵塞油过滤器的程度,导致整个发动机缺油,从而需要立即维修发动机。另外,水在淤泥中的广泛存在可能导致整个发动机内金属腐蚀提高,从而降低车辆寿命。

[0009] 为了降低烟灰和淤泥二者的负面影响,向发动机润滑油中添加分散剂。分散剂一般基于聚异丁烯多胺或聚异丁烯琥珀酸酐多胺。然而,在发动机润滑剂中使用分散剂可能

具有不想要的后果。例如,分散剂可能负面地与在汽车发动机中存在的弹性体材料相互作用。此外,分散剂可能大幅提高发动机润滑剂的粘度,特别是低温粘度。这可能影响发动机的燃料效率。

[0010] 分散剂没有从润滑剂中除去烟灰颗粒或淤泥。它们却通过将烟灰稳定化成较小的具有降低的凝聚倾向的可分散颗粒减缓了与烟灰和淤泥相关联的很多问题。然而,分散剂只能在它们被覆盖 (overwhelmed) 之前处理有限量的烟灰或淤泥,能够使烟灰凝聚和淤泥形成在很多程度上伴随很多负面影响发生。此外,由于上文所述的弹性体不相容性和润滑剂增稠的不想要的效果,可能添加至润滑剂中的分散剂的量受到限制。

[0011] 因此,需要控制润滑油中烟灰和淤泥水平的方法,其不依赖于物理上有活性的过滤器介质或添加额外分散剂。

[0012] US 4,977,871记载从用过的润滑油中除去多核芳族化合物的方法。该方法涉及使用吸附剂,优选活性炭除去多核芳族化合物。

[0013] US 5,225,081还记载从用过的润滑油中除去多核芳族化合物的方法。该方法涉及使用包含热塑性粘合剂例如尼龙和化学上有活性的过滤器介质、物理上有活性的过滤器介质或其混合物的过滤器系统。物理上有活性的过滤器介质,与US 4,977,871相同,优选为活性炭,并被公开为适合除去多核芳族化合物。化学上有活性的过滤器介质可能包含强碱,例如氧化镁、氢氧化钠、氧化锌或其混合物,并被公开为适合除去烟灰。

[0014] 在US 5,042,617中公开了活性炭用于从用过的润滑油中除去多核芳族化合物的用途。

发明内容

[0015] 目前理解为特定的固相聚合物可用于将芳族化合物,例如多环芳烃与润滑剂和其他烃流体分离。

[0016] 因此,本发明提供一种从烃流体中除去芳族化合物的方法,该方法包括使烃流体与固相聚合材料接触,该固相聚合材料包含含芳基的交联聚合物。

[0017] 还提供防止烟灰或淤泥在包含润滑剂的系统中累积的方法,所述方法包括向该润滑剂添加固相聚合材料,所述固相聚合材料包含含芳基的交联聚合物,并操作该系统。

[0018] 还提供包含润滑剂组合物和固相聚合材料的套件,该固相聚合材料包含含芳基的交联聚合物。

[0019] 还提供固相聚合材料—包含含芳基的交联聚合物的固相聚合材料用于从烃流体中除去芳族化合物和用于防止烟灰或淤泥在包含润滑剂的系统中累积的用途。

[0020] 还提供包含固相聚合材料的聚合物珠粒,该固相聚合材料包含交联聚合物,该交联聚合物包含芳基,其中在接触润滑剂时,聚合物珠粒从所述润滑剂中除去芳族化合物。

[0021] 本发明现在只通过示例性实施例并参照附图进行描述,其中:

图1为示出针对一定数量的对照润滑剂组合物和使用聚合物珠粒的润滑剂组合物通过TGA获得的百分比烟灰随时间变化的图;

图2a为示出在暴露于润滑剂系统中的烟灰之前组合物A的聚合物珠粒表面的透射电子显微镜(TEM)显微图;

图2b为示出在暴露于润滑剂系统中的烟灰之后组合物A的聚合物珠粒表面的透射电子

显微镜 (TEM) 显微图;

图3a为示出在暴露于润滑剂系统中的烟灰之前组合物B的聚合物珠粒表面的透射电子显微镜 (TEM) 显微图;

图3b为示出在暴露于润滑剂系统中的烟灰之后组合物B的聚合物珠粒表面的透射电子显微镜 (TEM) 显微图;

图4为示出在暴露于润滑剂系统中烟灰之后组合物B的聚合物珠粒表面上碳层的透射电子显微镜 (TEM) 显微图;

图5为示出在暴露于润滑剂系统中烟灰之前组合物A的聚合物珠粒的表面和表面上圈出区域的扫描电子显微镜 (TEM) 显微图;

图6为示出暴露于润滑剂系统中的烟灰之后组合物B的聚合物珠粒表面的扫描电子显微镜 (TEM) 显微图;和

图7为示出聚合物表面放大部分的图5中圈出区域的扫描电子显微镜 (TEM) 显微图。

具体实施方式

[0022] 聚合物

理解为可以使用包含含芳基的交联合聚合物的固相聚合材料从烃流体中除去芳族化合物。因此,所述聚合材料可以用于将来自液相(例如来自烃流体例如润滑剂)的芳族化合物吸附至固相(聚合材料)。

[0023] 固相聚合材料优选为聚合物珠粒形式。所述聚合物珠粒一般为球形的,但可以各种形状存在,例如卵形体。所述聚合材料还可以其他形式(包括片材)使用。由于所述聚合物珠粒的形状可以不同于理想的球形,各珠粒具有某一平均直径,即对应于珠粒最宽点处取得的平均直径的值。对于理想球形,这个直径是相同的,无论在哪里测量。对于非理想球形,最大直径反而可以用作平均直径。

[0024] 聚合物珠粒可能的平均直径为至少 $0.1\ \mu\text{m}$,但小于 $1500\ \mu\text{m}$,为 $10\ \mu\text{m}$ 至 $1000\ \mu\text{m}$ 或 $100\ \mu\text{m}$ 至 $500\ \mu\text{m}$ 。

[0025] 可以使用扫描电子显微镜测定聚合物珠粒的平均直径。例如,可以通过用金溅射涂布聚合物珠粒,使用扫描电子显微镜例如使用Cambridge Instruments Stereoscan 90产生颗粒图像和使用图像分析软件例如ImageJ分析图像来测定平均直径从而确定平均直径。

[0026] 交联聚合物为链结合在一起形成三维网络的聚合物。由于是交联的,聚合材料在它们干燥状态下和/或当用于三维聚合物网络可能在其中溶胀的烃流体中时一般展现出一定的孔隙率。在优选的实施方案中,聚合物在其干燥状态下为多孔的。

[0027] 据信较大的孔径优选用于除去较大颗粒形式的芳族化合物,如烟灰,而据信较小孔径优选用于除去分子芳族化合物。

[0028] 交联聚合物可能具有 50 至 $3000\ \text{m}^2/\text{g}$ 、 200 至 $1500\ \text{m}^2/\text{g}$ 或 400 至 $1500\ \text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积。

[0029] 可以使用气体吸收技术,例如根据ISO 9277: 2010测量交联合聚合物的比表面积。优选地,使用真空脱气技术(参见第6.1节);饱和蒸气压 p_0 的直接测定,使用氮蒸气压温度计进行(参见第6.2节);和用于评价吸附多少气体的静态容量法(参见第6.3节,特别是第

6.3.1节)进行该方法。

[0030] 所述交联聚合物可能具有0.1至100 nm、1至50 nm或2至20 nm的平均孔径。

[0031] 可以使用压汞法和气体吸附技术,例如根据ISO 15901-2:2006(针对中孔和大孔)测量交联聚合物的平均孔径。优选地,使用用以获得孔径数据的分段静态法(参见第5.2节);真空脱气技术(参见第8节);静态容量法,其中在样品浸入液氮中之前采用氦气测量自由空间(参见第9.3.5节,特别是第9.3.5.1节;和第9.4.2节,特别是第9.4.2.1节);对于曲线的吸附和脱附部分至少20个点,优选地,对于吸附部分32个点和对于脱附部分23个点(参见第9.3.8节);根据用于计算孔径分布的t-plot法的对照等温线(参见第14.1节);从用于计算孔体积和孔径分布的吸附分支(adsorption branch)获得的数据(参见第14.3节,特别是第14.3.1节);和用于计算孔径分布的BJH法(参见第14.3.2节)进行该方法。用于测量交联聚合物的平均孔径的其他技术包括ISO 15901 - 3:2006(针对微孔)。

[0032] 在本领域中一般理解为微孔具有直径小于2 nm的尺寸,中孔具有2至50 nm的尺寸,大孔具有大于50 nm的尺寸(参见例如IUPAC Gold Book,第2.3.3版)。因此,所使用的交联聚合物可能具有中孔孔径。

[0033] 交联聚合物可能具有0.01至5 cm³/g、0.05至1 cm³/g、0.1至0.5 cm³/g的孔体积。

[0034] 可以使用压汞法和气体吸附技术,例如根据ISO 15901-2:2006(针对中孔和大孔,优选如上所述进行)或根据15901 - 3:2006(针对微孔)测量交联聚合物的孔体积。

[0035] 在一些实施方案中,所述聚合材料包含超交联聚合物。可通过将交联键引入处于溶胀状态的聚合物中获得超交联的聚合物。超交联产生具有高孔密度并因此高比表面积的聚合物。例如,尽管使用标准技术例如通过悬浮聚合制备的交联聚合物可能具有最高达约1000 m²/g的比表面积,但超交联的聚合物可能具有大得多的比表面积,例如最高达3000 m²/g,或甚至更高。

[0036] 可以通过包含芳基的单体和交联剂之间的聚合反应获得所述聚合材料。

[0037] 芳族单体

在不希望受到理论束缚的情况下,据信芳基帮助吸引并结合芳族化合物至聚合材料。

[0038] 包含芳基的单体优选为包含乙烯基芳基的单体。

[0039] 在实施方案中,包含芳基的单体选自乙烯基苯、乙烯基吡啶、乙烯基吡嗪、乙烯基咪唑、乙烯基吡唑、乙烯基噁唑、乙烯基噻吩、乙烯基萘、乙烯基蒽、乙烯基菲、乙烯基四唑和乙烯基氮化硼。优选地,包含芳基的单体选自二乙烯基苯、乙烯基吡啶和乙烯基苄氯。例如,所述单体可以选自1,3-或1,4-二乙烯基苯(优选1,4-二乙烯基苯)、4-乙烯基吡啶和4-乙烯基苄氯。乙烯基苄氯特别适合用于超交联的聚合物。

[0040] 理解为芳族单体的组合可以用于制备交联聚合物。

[0041] 包含芳基的单体可以具有小于400 g/mol、小于300 g/mol或小于200 g/mol的摩尔质量。一般而言,所述单体具有大于100 g/mol的摩尔质量。

[0042] 交联剂

据信所述交联剂导致在聚合材料中形成孔。

[0043] 合适的交联剂为包含至少两个能够在两个聚合物链之间成键的官能团(例如两个非芳族乙烯基)的分子。可以使用宽范围的交联剂。然而,为了易于合成,一般优选交联剂为水不溶性的。

[0044] 优选地,所述交联剂选自二乙烯基苯和二甲基丙烯酸乙二醇酯。例如,所述交联剂可以选自1,3-或1,4-二乙烯基苯(优选1,4-二乙烯基苯)和二甲基丙烯酸乙二醇酯。其他合适的交联剂包括但不限于三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯(TRIM)、季戊四醇四丙烯酸酯(PETRA)和基于丙烯酰胺的交联剂。这些交联剂全部适合于超交联的聚合材料。

[0045] 尽管交联剂和芳族单体在一些情况下可能是相同的(例如它们可能都为二乙烯基苯),但一般优选它们不相同。

[0046] 交联剂可以具有大于70 g/mol并小于500 g/mol的摩尔质量。所述摩尔质量可以为大于70 g/mol并小于400 g/mol,或大于70 g/mol并小于300 g/mol。

[0047] 聚合物的制备

如上所述,可以通过包含芳基的单体和交联剂之间的聚合反应获得聚合材料。

[0048] 可以使用沉淀聚合、悬浮聚合或非水分散聚合获得聚合材料。用于制备聚合物的方法是技术人员熟知的。

[0049] 可以通过对生产交联聚合物的方法进行改变来改变交联聚合物的性能。例如,当采用乳液聚合制备技术时一般形成较小珠粒(纳米级珠粒)。一般使用悬浮聚合形成较大珠粒(微米至毫米尺寸珠粒)。甚至可以使用上升聚合(ascension polymerization)或沉降聚合(sedimentation polymerization)形成甚至更大的珠粒。可以通过改变用于聚合物合成的溶剂系统(溶剂性质和量)改变孔径和体积。沉淀聚合倾向于提供具有相对小(几纳米级)孔径的聚合物。

[0050] 可以通过合并芳族单体和交联剂以及引发剂的溶液的方法制备通过沉淀聚合制成的交联聚合材料。该聚合反应提供聚合物颗粒的乳状悬浮液。

[0051] 可以通过在引发剂存在下将一部分芳族单体溶解于溶剂中的方法制备通过非水分散聚合制成的交联聚合材料。在一段时间之后,将交联剂和其余芳族单体添加至该混合物。

[0052] 可以通过将包含芳族单体和交联剂的非水相添加至水相并以液滴形式保留在水相中的方法制备通过悬浮聚合制成的交联聚合材料。

[0053] 可以通过形成、溶胀并超交联交联聚合物的方法制备超交联的聚合材料。因此,可以通过使交联聚合材料(由上文公开的任何方法获得的那些)在溶剂中溶胀的方法制备超交联的聚合物。合适的溶剂包括用于高溶胀聚合物的1,2-二氯乙烷和用于较低溶胀聚合物的庚烷。然后,可以将催化剂(例如Friedel-Craft催化剂,如氯化铁)添加至溶胀的聚合物颗粒以产生超交联的聚合物。任何残余催化剂都优选通过采用适当溶剂(其中此类溶剂包括但不限于极性溶剂,例如甲醇、乙醇、二甲醚或二乙醚)洗涤从聚合材料中除去。可以通过使用少量催化剂(聚合物中小于1:2的催化剂对反应性基团例如氯原子的摩尔比)进行部分超交联。或者,可以通过使用较大量催化剂(交联聚合物中至少1:1的催化剂对反应性基团例如氯原子的摩尔比)进行完全超交联。部分超交联之后可以进行完全超交联。

[0054] 所述聚合物可以通过以500:1至1:50的重量比使用包含芳基的单体和交联剂的聚合反应获得。这个比率可以为300:1至1:10或200:1至1:2,按重量计。

[0055] 可以500:1至20:1,或300:1至30:1或200:1至50:1的重量比使用芳族单体和交联剂。据信这些比率能够在制备超交联的聚合物期间获得良好的溶胀度。或者,可以10:1至1:50,或5:1至1:10,2:1至1:2的重量比使用芳族单体和交联剂。据信这些比率为包含非超交

联的聚合物的聚合材料提供良好的孔隙率。

[0056] 所述芳族单体和交联剂优选占用于获得聚合材料的单体的至少80重量%，有时至少90重量%并偶尔至少95重量%。

[0057] 其他官能团

所述聚合材料可以包含其他官能团，任选为接枝在其上的官能团的形式。

[0058] 例如，可以通过在其上接枝碱性官能团将酸中和官能团添加至该材料。可以例如通过在其上接枝适当官能团添加至聚合材料的其他官能团包括抗氧化性的。

[0059] 所述碱性官能团优选包括胺，例如无环胺、芳胺或含氮杂环。优选的碱性官能团包括无环胺。

[0060] 无环胺的实例包括伯胺和仲胺。伯胺，例如烷基碳酸铵一般是优选的。芳胺的优选实例包括二苯二胺和苯胺。含氮杂环的优选实例包括咪唑、吡啶、吡嗪、吡唑、噁唑和哌啶基团。

[0061] 官能团的接枝

可以使用已知方法将官能团接枝到聚合物上。例如，可以通过与聚合物中存在的离去基例如卤素原子的取代反应将官能团接枝到聚合材料上。

[0062] 芳族化合物

所述芳族化合物优选具有在烃流体中的低溶解度。使用本文中公开的方法除去的芳族化合物优选为污染物，即在烃流体中不期望的组分。

[0063] 所述芳族化合物优选为多环芳烃 (PAH)，更优选为多核芳烃 (PNA)，它们是包含稠合芳环的多环芳烃。所述PAH和PNA包含两个或更多个芳环，优选三个或更多个芳环。

[0064] 在一些实施方案中，从上述烃液体中除去芳族化合物的方法可以用于除去非聚集的PAH形式，例如分子PAH，或聚集的PAH (烟灰形式) 的PAH (和PNA)。非聚集的PAH典型地具有1至500 nm的尺寸。聚集的PAH典型地具有大于500 nm的尺寸。

[0065] 本发明的方法还可能用于除去淤泥形式的PAH。

[0066] 烃流体

烃流体可以为润滑剂或燃料，优选为润滑剂。在优选的实施方案中，所述烃流体用于内燃机中，例如压燃式发动机或火花点火式发动机中。

[0067] 所述润滑剂可以包含主要量的具有润滑粘性的油和次要量的至少一种润滑剂添加剂。主要量是指大于50重量%，次要量是指小于50重量%。

[0068] 基础油

在至少一些实施例中，所述润滑剂包含基础油。基础油包含至少一种原基油 (base stock)。所述润滑剂可以包含大于50重量%至约99.5重量%或约85重量%至约95重量%的量的基础油。

[0069] 原基油可以根据API标准1509，“ENGINE OIL LICENSING AND CERTIFICATION SYSTEM”，第17版，Annex E (2013年10月，含2015年3月勘误表) 如表1中所示分类成组I、II、III、IV和V原基油。

[0070] 表1

组	饱和烃含量 (重量%) ASTM D2007		硫含量(重量%) ASTM D2622、D4294、 D4927、D3120 或 D1552		粘度指数 ASTM D2270
I	< 90	和/或	> 0.03	和	≥ 80 且 < 120
II	≥ 90	和	≤ 0.03	和	≥ 80 且 < 120
III	≥ 90	和	≤ 0.03	和	≥ 120
IV	聚 α 烯烃				
V	不在组 I、II、III 或 IV 中的全部原基油				

[0071] 组I、组II和组III原基油可能衍生自矿物油。组I原基油典型地通过已知方法制成,所述已知方法包括溶剂提取和溶剂脱蜡、或溶剂提取和催化脱蜡。组II和组III原基油典型地通过已知方法制备,所述已知方法包括催化加氢和/或催化加氢裂化、和催化加氢异构化。组I原基油的实例包括获自ExxonMobil的AP/E CORE 150。组II原基油的实例包括获自ExxonMobil的EHC 50和EHC 110。组III原基油的实例包括例如可获自SK Lubricants的Yubase 4和Yubase 6。组IV原基油的实例包括α烯烃的氢化低聚物。用于制备低聚物的方法的实例包括自由基法、齐格勒催化法和阳离子Friedel-Crafts催化法。合适的聚α烯烃原基油例如衍生自C₈、C₁₀、C₁₂、C₁₄烯烃和其一种或多种的混合物。组V原基油的实例包括酯原基油,例如可获自Croda International plc的Priolube 3970。

[0072] 润滑剂添加剂

润滑剂还可以包含润滑剂添加剂。所述润滑剂可以包含单一润滑剂添加剂,不过其典型地包含润滑剂添加剂组合。所述润滑剂添加剂典型地以约5重量%至约40重量%或约10重量%至约30重量%的量存在于所述润滑剂中。

[0073] 合适的润滑剂添加剂包含去垢剂(包括金属和非金属去垢剂)、摩擦改性剂、分散剂(包括金属和非金属分散剂)、粘度改性剂、分散剂粘度改性剂(dispersant viscosity modifier)、粘度指数改进剂、降凝剂、耐磨添加剂、防锈剂、缓蚀剂、抗氧化剂(有时也称为氧化抑制剂)、防沫剂(有时也称为消泡剂)、密封膨胀剂(有时也称为密封适应剂)、极压添加剂(包括金属、非金属、含磷、不含磷、含硫和不含硫的极压添加剂)、表面活性剂、反乳化剂、抗咬合剂(anti-seizure agent)、蜡改性剂、润滑性试剂(lubricity agent)、防沾色剂、发色剂(chromophoric agent)、金属钝化剂和其两种或更多种的混合物。

[0074] 在一些实施方案中,所述润滑剂包含去垢剂。去垢剂的实例包括无灰去垢剂(不含金属的去垢剂)和含金属的去垢剂。合适的不含金属的去垢剂例如记载于US 7,622,431中。含金属的去垢剂包括至少一种有机酸的至少一种金属盐,其也称为皂或表面活性剂。合适的有机酸包括例如磺酸、酚(适当地硫化,并包括例如具有多于一个羟基的酚、具有稠合芳环的酚、已经改性的酚(例如亚烷基桥联的酚)和曼尼希碱缩合的酚和水杨苷型酚,例如通过酚和醛在碱性条件下的反应产生)和其硫化衍生物;和羧酸,包括例如芳族羧酸(例如烷基取代的水杨酸和其衍生物,例如烷基取代的水杨酸和其硫化衍生物)。

[0075] 在一些实施方案中,所述润滑剂包含摩擦改性剂。合适的摩擦改性剂包括例如产生灰分的添加剂和无灰(不含金属)的添加剂。合适的摩擦改性剂的实例包括脂肪酸衍生物,包括例如脂肪酸酯、酰胺、胺和乙氧基化胺。合适的酯摩擦改性剂的实例包括甘油酯,例如单-、二-和三-油酸酯、单-棕榈酸酯和单-豆蔻酸酯。特别合适的脂肪酸酯摩擦改性剂为

甘油单油酸酯。合适的摩擦改性剂的实例还包括钼化合物,例如有机钼化合物、二烷基二硫代氨基甲酸钼、二烷基硫代磷酸钼、二硫化钼、二烷基二硫代氨基甲酸三钼簇、非硫钼化合物等。合适的含钼化合物例如记载在EP 1533362 A1的例如第[0101]至[0117]段中。

[0076] 在一些实施方案中,所述润滑剂包含分散剂。合适的无灰(不含金属)的分散剂的实例包括长链烃取代的一元和多元羧酸或其酸酐的油溶性盐、酯、氨基-酯、酰胺、酰亚胺和噁唑啉;长链烃的硫代羧酸衍生物;包含直接连接在其上的多胺部分的长链脂族烃;通过长链取代酚与甲醛和多亚烷基多胺缩合形成的曼尼希缩合产物;Koch反应产物等。

[0077] 在一些实施方案中,所述润滑剂包含分散剂粘度改性剂。合适的分散剂粘度改性剂的实例和制备它们的方法记载于WO 99/21902、WO 2003/099890和WO 2006/099250中。

[0078] 在一些实施方案中,所述润滑剂包含粘度指数改进剂。合适的粘度改性剂的实例包括高分子量烃聚合物(例如聚异丁烯、乙烯和丙烯和更高级 α 烯烃的共聚物);聚酯(例如聚甲基丙烯酸酯);氢化聚(苯乙烯-共-丁二烯或异戊二烯)聚合物和变体(如星形聚合物);和酯化聚(苯乙烯-共-马来酸酐)聚合物。油溶性粘度改性聚合物一般展现出至少约15000至约1000000,例如约20000至约600000的数均分子量,其通过凝胶渗透色谱或光散射法测定。

[0079] 在一些实施方案中,所述润滑剂包含降凝剂。合适的降凝剂的实例包括延胡索酸C₈至C₁₈二烷基酯/乙酸乙烯酯共聚物、甲基丙烯酸酯、聚丙烯酸酯、聚芳基酰胺、聚甲基丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸烷基酯、延胡索酸乙烯酯、苯乙烯酯、卤代石蜡和芳族化合物的缩合产物、羧酸乙烯酯聚合物、延胡索酸二烷基酯的三元共聚物、脂肪酸的乙烯酯和烯丙基乙烯基醚、萘蜡(wax naphthalene)等。

[0080] 在至少一些实例中,所述润滑剂添加剂包含至少一种耐磨添加剂。合适的耐磨添加剂的实例包括不含磷添加剂,例如硫化烯烃。合适的耐磨添加剂的实例还包括含磷耐磨添加剂。合适的无灰(不含金属)的含磷耐磨添加剂的实例包括亚磷酸三月桂酯和硫代磷酸三苯酯和在US 2005/0198894的第[0036]段中公开的那些。合适的产生灰分的含磷耐磨添加剂的实例包括二硫代磷酸二烃酯金属盐。合适的二硫代磷酸二烃酯金属盐的合适的金属的实例包括碱金属和碱土金属、铝、铅、锡、钼、锰、镍、铜和锌。特别合适的二硫代磷酸二烃酯金属盐为二硫代磷酸二烃酯锌(ZDDP)。

[0081] 在一些实施方案中,所述润滑剂包含防锈剂。合适的防锈剂的实例包括非离子聚氧基亚烷基多元醇和其酯、聚氧基亚烷基酚、聚氧基亚烷基多元醇、阴离子烷基磺酸(anionic alky sulphonic acid)、二硫代磷酸锌、酚金属盐、磺酸碱性金属盐(basic metal sulphonate)、脂肪酸和胺。

[0082] 在一些实施方案中,所述润滑剂包含缓蚀剂。合适的缓蚀剂的实例包括磷硫化烃和通过磷硫化烃与碱土金属氧化物或氢氧化物的反应获得的产物、非离子聚氧基亚烷基多元醇和其酯、聚氧基亚烷基酚、噁二唑类、三唑类和阴离子烷基磺酸。合适的环氧化酯缓蚀剂的实例记载于US 2006/0090393中。

[0083] 在一些实施方案中,所述润滑剂包含抗氧化剂。合适的抗氧化剂的实例包括烷基化二苯基胺、N-烷基化的苯二胺、苯基-a-萘胺、烷基化苯基-a-萘胺、二甲基喹啉、三甲基二氢喹啉和从其衍生的低聚物组合物、位阻酚醛树脂(包括无灰(不含金属)酚化合物和某些酚化合物的中性和碱性金属盐)、芳胺(包括烷基化和非烷基化芳胺)、硫化烷基酚及其碱金

属和碱土金属盐、烷基化氢醌、羟基化硫代二苯基醚、烷叉基双酚、硫代丙酸酯、二硫代氨基甲酸金属盐、1,3,4-二巯基噻二唑和衍生物、油溶性铜化合物(例如硫杂-或硫代磷酸二烃酯铜、合成或天然羧酸,例如C₈至C₁₈脂肪酸、不饱和酸或支化羧酸的铜盐,例如衍生自烯基琥珀酸或酸酐的碱性、中性或酸性Cu(I)和/或Cu(II)盐)、烷基酚硫代酯的碱土金属盐,其适当地含有C₅至C₁₂烷基侧链、壬基酚硫化钙、叔辛基苯基硫化钡、二辛基苯胺、磷硫化或硫化烃、油溶性酚盐、油溶性硫化酚盐、十二烷基酚硫化钙、磷硫化烃、硫化烃、含磷酯、低硫过氧化物分解剂等。

[0084] 在一些实施方案中,所述润滑剂包含防沫剂。合适的防沫剂的实例包括硅酮、有机聚合物、硅氧烷(包括聚硅氧烷和(聚)二甲基硅氧烷、苯基甲基硅氧烷)、丙烯酸酯等。

[0085] 在一些实施方案中,所述润滑剂包含密封膨胀剂。合适的密封膨胀剂的实例包括长链有机酸、有机磷酸酯/盐、芳族酯、芳烃、酯(例如邻苯二甲酸丁基苄酯)和聚丁烯基琥珀酸酐。

[0086] 所述润滑剂可以表2中示出的量包含润滑剂添加剂。

[0087] 表2

添加剂类型	润滑剂	
	合适量(活性物), 如果存在的话, 按重量计	优选量(活性物), 如果存在的话, 按重量计
含磷耐磨添加剂	对应于约 10 至约 6000 ppm P	对应于约 10 至约 1000 ppm P
含钼耐磨添加剂	对应于约 10 至约 1000 ppm Mo	对应于约 40 至约 600 ppm Mo
含硼耐磨添加剂	对应于约 10 至约 500 ppm B	对应于约 50 至约 100 ppm B
摩擦改性剂	约 0.01 至约 5 %	约 0.01 至约 1.5 %
含钼添加剂	对应于约 10 至约 1000 ppm Mo	对应于约 50 至约 600 ppm Mo
分散剂	约 0.1 至约 20 %	约 0.1 至约 8 %
去垢剂	约 0.01 至约 6 %	约 0.01 至约 4 %
粘度指数改进剂	约 0.01 至约 20 %	约 0.01 至约 15 %
降凝剂	约 0.01 至约 5 %	约 0.01 至约 1.5 %
缓蚀剂和/或防锈剂	约 0.01 至约 5 %	约 0.01 至约 1.5 %
抗氧化剂	约 0.01 至约 10 %	约 0.5 至约 5 %
含硅防沫剂	对应于约 1 至约 20 ppm Si	对应于约 1 至约 10 ppm Si

[0088] 固相聚合材料(当用于润滑剂系统中时)的优点为它们提供通常由其他润滑剂添加剂例如分散剂添加剂赋予的功能。因此,在一些实施方案中,通过使用聚合物聚合材料,润滑剂组合物中添加剂的量,例如分散剂的量,可能低于典型的润滑剂组合物,而没有性能损失。此外,与分散剂添加剂不同,不认为聚合材料提高润滑剂粘度或导致在润滑剂系统中存在的密封问题。

[0089] 在润滑剂系统中使用固相聚合材料还可能意味着可能降低润滑剂中含金属添加剂的含量。在实施方案中,所述润滑剂不含二硫代磷酸二烃酯锌。在其他实施方案中,所述润滑剂甚至可能基本上只包含氮、碳、氧和氢。使用固相聚合材料可能还意味着可以改性过滤系统。

[0090] 其中使用烃流体的系统

所述固相聚合材料优选用于形成内燃机中一部分润滑剂系统的润滑剂中。一旦芳族化

合物与润滑剂分离,它们不能例如导致油稠化或磨损。此外,使用固相聚合物材料能够在润滑剂中使用较低浓度的分散剂添加剂并使用过的润滑剂更容易再次精炼。

[0091] 在一些实施方案中,所述润滑剂可以从润滑剂系统中除去,使用固相聚合物材料清洗并重新引入润滑剂系统中。

[0092] 然而,以最大化可利用的表面积的方式(例如以珠粒形式)将固相聚合物材料引入润滑剂系统中是优选的。所述固相聚合物材料可以用于润滑剂系统的任何区域中,不过其不损失润滑剂循环是高度优选的。固相聚合物材料优选保持在润滑剂系统中从而其不离开润滑剂系统,例如进入燃烧室。用以保持固相聚合物的合适位置包括在发动机油底壳底部、在油底壳放油塞中、在油冷却器中或在过滤器后面。还可以将固相聚合物材料引入过滤器中。所述固相聚合物材料还可以保持在与润滑剂系统相连的发动机外的室中。

[0093] 优选地,在其上方润滑剂能够自由流动的流化床中使用聚合物珠粒形式的固相聚合物材料。例如,固相聚合物材料可以包含在麻袋(sack)中,用于防止其绕发动机移动但对于润滑剂是可渗透的。固相聚合物材料还可以模塑成复合材料或固定在基质,例如包含固相聚合物的多孔基质中。

[0094] 可以周期性地用未经使用的材料或用再生材料(例如已经再生的材料从而能够进一步除去芳族化合物)替代固相聚合物材料。

[0095] 芳族化合物的除去

本发明提供从烃流体中除去芳族化合物的方法。本发明还提供固相聚合物材料用于从烃中除去芳族化合物的用途。

[0096] 固相聚合物材料可以至少1 g/L烃流体,优选大于1 g/L烃流体的量使用。

[0097] 在一些实施方案中,当芳族化合物存在于烃流体中时,换言之当芳族化合物从燃烧室转移至润滑剂系统中时,所述固相聚合物材料用于除去芳族化合物。这些实施方案代表固相聚合物的“保持清洁”用途。在其他实施方案中,所述固相聚合物材料用于从其中已经累积了芳族化合物的流体中除去芳族化合物。这些实施方案代表固相聚合物的“清洁”用途。

[0098] 由于固相聚合物材料可以用于从烃流体中除去烟灰前体和/或初级烟灰颗粒形式的PAH,本发明还提供防止烟灰和/或淤泥在润滑剂中累积的方法,以及固相聚合物材料用于防止烟灰和/或淤泥累积的用途。在这些实施方案中,可以供应包含润滑剂组合物和固相聚合物的套件以待使用。

[0099] 可以使用实验室方法测试固相聚合物材料从烃流体中除去芳族化合物的能力。该方法可以包括在环境温度下将固相聚合物材料浸渍(例如通过浸渍25 g聚合物珠粒)在包含芳族化合物(例如二氢萘(acenaphthene)、蒽、芘、1-硝基芘和2-甲基萘的每一种,量为30 µg/ml)的烃流体(例如庚烷,量例如为500 µL)中24小时。用过的固相聚合物材料(聚合物珠粒)可以通过过滤从溶液中除去。

[0100] 可以例如使用热重分析(TGA)通过在测试前后比较烃流体中芳族化合物的含量测定从烃流体中除去芳族化合物的比例。优选地,根据在ASTM D5967-15a的Annex A4中公开的方法进行热重分析。

[0101] 本发明参照下文的非限定性实施例进行描述。

实施例

[0102] 实施例1:固相聚合材料的制备

P2, 轻度交联的聚(苯乙烯-共-VBC-共-EGDMA)的制备

向装配顶部搅拌器(2-叶片Teflon™ 搅拌器)、冷凝器和气体进口的150 mL的三颈烧瓶中添加稳定剂(PVP 360, 1 g)、助稳定剂(Triton X-405, 0.35 g)、全部单体苯乙烯(5.025 g, 48.3 mmol)、一半官能共聚单体VBC(2.51 g, 13.2 mmol)、全部溶剂乙醇的一半(18.75 g, 23.8 mL)和全部抑制剂AIBN(相对于总单体质量的2 wt%, 0.201 g, 1.9 mmol)。以100 rpm搅拌烧瓶的内容物,一旦均匀,在N₂下通过氮气鼓泡通过所得溶液30分钟将该溶液脱气(之后在氮气覆盖层下进行该反应)。然后将该反应物加热至70°C持续1小时。然后,添加加热至70°C的溶解于剩余官能共聚单体VBC(2.51 g, 13.2 mmol)和剩余溶剂乙醇(18.75 g, 23.8 mL)中的交联剂EGDMA(相对于总单体质量1 wt%, 0.10 g, 0.5 mmol)的溶液。然后,聚合继续进行23小时。以9,000 rpm将所得颗粒离心10分钟。然后,除去上清液并将颗粒再次悬浮在乙醇中并再次离心。在乙醇中再重复这个过程一次并在甲醇中再重复两次。最终,在0.45 μm尼龙膜过滤器上通过真空过滤颗粒,然后在真空炉中(60 mbar, 40°C)干燥过夜至恒定质量。

[0103] 收率:7.1 g, 72%。

[0104] *P11, 超交联的聚(苯乙烯-共-VBC-共-EGDMA)的制备*

向装配顶部搅拌器、冷凝器和气体进口的150 mL的三颈烧瓶添加前体聚合物颗粒聚(苯乙烯-共-VBC-共-EGDMA)、TM11(2 g)和1,2-二氯乙烷(60 mL)。在室温下使颗粒溶胀1小时,同时用N₂吹扫该系统。添加溶解于1,2-二氯乙烷(60 mL)中的氯化铁(1.03 g, 6.4 mmol)(相对于存在于前体颗粒中的氯甲基侧基,1:1摩尔比;该前体颗粒具有11.3%的期望的氯含量)至溶胀的聚合物颗粒中,并加热反应物至80°C持续18小时。通过在0.45 μm尼龙膜过滤器上真空过滤产物,并用甲醇和HNO₃水溶液(2 M)洗涤。然后,在Soxhlet提取器中采用丙酮提取所述颗粒过夜。在0.45 μm尼龙膜上再次过滤颗粒并用甲醇和二乙醚洗涤,然后在真空炉中(60 mbar, 40°C)干燥至恒定质量。

[0105] 收率:1.6 g, 89%。

[0106] *P5, 轻度交联的聚(VBC-共-4-VP-共-EGDMA)的制备*

向装配顶部搅拌器(2-叶片Teflon™ 搅拌器)、冷凝器和气体进口的150 mL的三颈烧瓶添加稳定剂(PVP 360, 1 g)、助稳定剂(Triton X-405, 0.35 g)、全部单体VBC(9.36 g, 61.3 mmol)、一半官能共聚单体4-乙烯基吡啶(0.32 g, 3 mmol)、全部溶剂乙醇的一半(18.75 g, 23.8 mL)和全部引发剂AIBN(相对于总单体质量2 wt%, 0.2 g, 1.9 mmol)。以100 rpm搅拌烧瓶的内容物,并且一旦均匀,在N₂下通过氮气鼓泡通过所得溶液30分钟将该溶液脱气(之后在氮气覆盖层下进行该反应)。然后,将反应物加热至70°C持续1小时。然后,添加加热至70°C的溶解于剩余官能共聚单体4-乙烯基吡啶(0.32 g, 3 mmol)和剩余溶剂乙醇(18.75 g, 23.8 mL)中的交联剂EGDMA(相对于总单体质量1 wt%, 0.1 g, 0.5 mmol)的溶液。之后,使聚合再进行23小时。以9,000 rpm将所得颗粒离心10分钟。然后,除去上清液并将颗粒再悬浮于乙醇中并再次离心。在乙醇中,再重复这个过程一次并在甲醇中再重复两次。最终,在0.22 μm尼龙膜过滤器上通过真空过滤颗粒,之后在真空炉中(60 mbar, 40°C)干燥过夜成恒定质量。

[0107] 收率:8.2 g, 82%。

[0108] P13,超交联的聚 (VBC-共-4-VP-共-EGDMA)的制备

向装配顶部搅拌器、冷凝器和气体进口的150 mL的三颈烧瓶中添加前体聚合物颗粒聚 (VBC-共-4-VP-共-EGDMA)、TM19 (1.5 g)和1,2-二氯乙烷 (40 mL)。在室温下使颗粒溶胀1小时,同时用N₂吹扫该系统。添加溶解于1,2-二氯乙烷 (40 mL)中的氯化铁 (1.45 g, 9 mmol) (相对于前体颗粒中存在的氯甲基侧基,1:1摩尔比;该前体颗粒具有21.2%的期望的氯含量)至溶胀的聚合物颗粒,并将反应物加热至80℃持续18小时。在0.45 μm尼龙膜过滤器上真空过滤产物并用甲醇和HNO₃ 水溶液 (2 M)洗涤。然后,在Soxhlet提取器中用丙酮将颗粒提取过夜。在0.45 μm尼龙膜上再次过滤颗粒并用甲醇和二乙醚洗涤,然后在真空炉中 (60 mbar, 40℃)干燥至恒定质量。

[0109] 收率:1.2 g, 96%。

[0110] 实施例2:使用固相聚合材料除去芳族化合物

将25 mg聚合物珠粒添加至包含30 μg/ml的不同PAH(二氢萘、蒽、芘、1-硝基芘和2-甲基萘)的在庚烷中的500 μL溶液中。在室温下孵育样品24小时。通过过滤从溶液中除去聚合物珠粒。测量溶液中剩余的PAH的浓度。在下表中总结除去的PAH的百分比:

表3

聚合物		从溶液中除去的% PAH				
		二氢萘	蒽	芘	1-硝基-芘	2-甲基萘
对照物	无	0	0	0	0	0
轻度交联的聚合物	P1 聚(苯乙烯-共-EGDMA)	6	5	15	37	7
	P2 聚(苯乙烯-共-VBC-共-EGDMA)	7	5	21	50	0
	P3 聚(苯乙烯-共-4-VP-共-EGDMA)	8	3	20	43	3
	P4 聚(DVB-80-共-4-VP)	3	11	5	13	7
	P5 聚(VBC-共-4-VP-共-EGDMA)	10	30	40	80	3
重度交联的聚合物	P6 聚(DVB-80)	17	16	34	70	13
	P7 聚(DVB-80-共-4-VP) ²	22	26	40	73	20
	P8 聚(DVB-80-共-4-VP) ²	21	27	43	73	20
	P9 聚(DVB-80-共-4-VP) ²	22	27	43	73	10
超交联的聚合物	P10 聚(DVB-80-共-VBC)	30	39	58	77	23
	P11 聚(苯乙烯-共-VBC-共-EGDMA)	21	19	43	73	17
	P12 聚(苯乙烯-共-VBC-共-EGDMA) ¹	20	23	40	70	17
	P13 聚(VBC-共-4-VP-共-EGDMA)	49	74	87	100	40
	P14 聚(VBC-共-4-VP-共-EGDMA) ¹	52	68	86	97	43

¹通过部分超交联,然后完全超交联产生

²用于制备聚合物的不同的自由基引发剂。

[0111] 可以看出本文公开的聚合材料可以用于从庚烷中除去PAH。使用更多孔的聚合物(非超交联和超交联二者)获得特别有效的结果。

[0112] 为了测定定量方式的方法的效力和聚合材料能够从烃流体分离芳族化合物的机制,结合上述TGA分析进行发动机测试、TEM(透射电子显微镜)和SEM(扫描电子显微镜)分析。

[0113] 实施例3. 点燃式发动机测试 将0.5升单缸柴油发动机用于进行点燃式发动机测试。该发动机配备了两个平行的油过滤器以能够添加聚合物珠粒。两个油过滤器是平行的从而容易彼此转换,在线路1中为标准过滤器,在线路2中为装载聚合物珠粒的过滤器。两个油过滤器通过一系列阀连接至发动机,从而润滑剂从过滤器流动至冷却器,然后进入发动机并通过连续环路中的油泵泵回过滤器。

[0114] 为了进行测试,在线路2中的油过滤器的弹簧侧用2.5g聚合物珠粒预装载备用润滑剂,从而离开发动机的润滑剂在流过过滤器之前经过珠粒。这使聚合物珠粒与润滑剂在不需要聚合物珠粒进入发动机本身的情况下充分接触。使用两种不同的聚合物珠粒组合物:

聚合物珠粒样品	组合物
A	二乙烯基苯80wt%、4-乙烯基吡啶20wt%
B	苯乙烯49.5wt%、乙烯基苄氯49.5wt%、二甲基丙烯酸乙二醇酯 1wt%

[0115] 一旦装载至线路2中,除去第一个100 ml润滑剂样品用于分析。之后,发动机加热器和油泵启动发动机启动程序。然后,发动机保持在稳态条件下1小时,然后停止补给燃料,此时从线路2除去100 ml润滑剂样品用于分析,重启发动机并在稳态条件下操作发动机。这个过程重复8小时,之后除去最终的100 ml润滑剂用于分析。稳态发动机点校准为:

- 自然吸气的进气压力;
- 1800 bar喷射压力;
- 单次喷射;
- 10.5°C BTDC(上止点前)主喷射的起点;
- 0.5ms主喷射持续时间。

[0116] 由于过度加燃料越过活塞环并进入润滑剂中,这形成甚至刚好越过TDC的过度加燃料的高缸内压力峰值燃烧以从燃烧推动尽可能多的烟灰。在测试持续期间,排烟读数不超过20%。在各测试中,冷却剂温度保持在55°C。

[0117] 五次测试运行进行如下:在下表中示出的两种对照润滑剂和三种含聚合物珠粒的润滑剂。根据上述ASTM D5967使用TGA分析各样品。

测试编号	样品	图符号(图1)
1	对照样品1	◆
2	样品1聚合物A	■
3	样品2聚合物A (双倍测试时间)	▲
4	对照样品2 ³	✱
5	样品3聚合物B	●

³基础燃料变化。

[0118] 图1为示出针对一定数量的对照润滑剂组合物和使用聚合物珠粒的润滑剂组合物

的通过TGA获得的百分比烟灰随时间变化的图。使用对对照样品1的数据的线性拟合能够检测聚合物珠粒的效果。最初,对于包含聚合物珠粒的样品,润滑剂中烟灰的量在两个对照样品之间。随时间变化,各对照样品中烟灰的量提高,而在各含聚合物珠粒的样品中烟灰的量降低或保持大致恒定。

[0119] 为了测定聚合物珠粒如何从用过的润滑剂中分离烟灰,获得各种放大倍数的一系列TEM(透射电子显微镜)和SEM(扫描电子显微镜)图像。各样品的直径大致为100 μm ,并准备用于使用目录栅极(folder grid)以200kV操作的JEOL透射电子显微镜的TEM。图2a为示出暴露于润滑剂系统中的烟灰之前的组合物A的聚合物珠粒的表面的透射电子显微镜(TEM)显微图,图2b为示出暴露于润滑剂系统中的烟灰之后的组合物A的聚合物珠粒的表面的透射电子显微镜(TEM)显微图。在图2a中的聚合物珠粒的表面相对光滑,而在图2b中,在其表面上具有不同材料的沉淀物。图3a为示出暴露于润滑剂系统中的烟灰之前的组合物B的聚合物珠粒的表面的透射电子显微镜(TEM)显微图,图3b为示出暴露于润滑剂系统中的烟灰之后的组合物B的聚合物珠粒的表面的透射电子显微镜(TEM)显微图。再次,在图3a中的聚合物珠粒的表面相对光滑,而在图3b中,在其表面上具有不同材料的沉淀物。图4为示出暴露于润滑剂系统中的烟灰之后的组合物B的聚合物珠粒的表面的透射电子显微镜(TEM)显微图。在这个图像中,聚合物珠粒表面的放大示出厚度为大约400 - 500nm的由碳形成的无序层。没有观察到石墨化的证据。测定这个材料为无序碳,表明聚合物珠粒实际上使烟灰与用过的润滑剂分离并保持这种烟灰在其表面上。

[0120] 为了理解表面层如何分布在聚合物珠粒表面上,使用扫描电子显微镜检测暴露于用过的润滑剂和烟灰之前和之后的表面。图5为示出在暴露于润滑剂系统中的烟灰之前组合物A的聚合物珠粒表面和表面上的圈出区域的扫描电子显微镜(SEM)显微图,图6为示出暴露于润滑剂系统中的烟灰之后组合物B的聚合物珠粒的表面的扫描电子显微镜(SEM)显微图。图5中聚合物珠粒的表面相对平坦并且不含任何沉淀物,而图6中示出碳沉积物的一系列大致圆形区域,表明在聚合物珠粒表面上存在烟灰。

[0121] 图7为示出图5中拍摄的聚合物珠粒的表面的放大部分的扫描电子显微镜(SEM)显微图。上文讨论的聚合物珠粒的一个有益特征为高比表面积,其在使烟灰与润滑剂分离中起到正面作用。在图7中示出的放大区域提供这是如何发生的一些指示,其中尽管聚合物珠粒表面在低放大倍数下显示平坦,但在更靠近的观测下,表面是高度纹理化的。

[0122] 本发明的其他优选实施方案从所附的权利要求书变得明显。

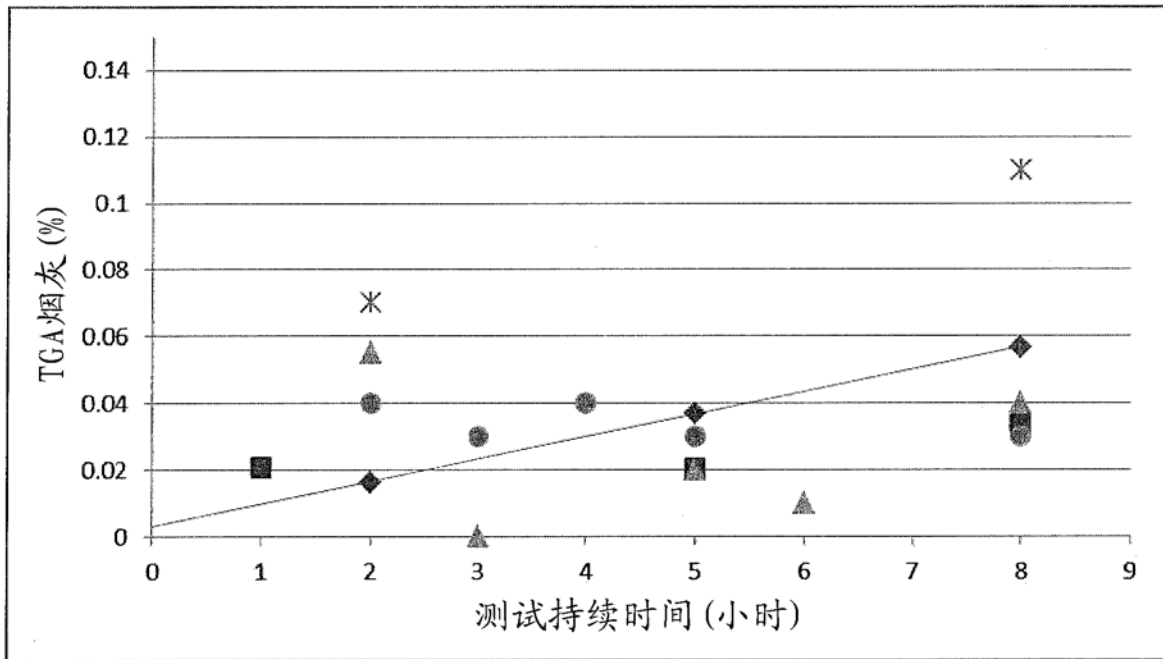


图 1

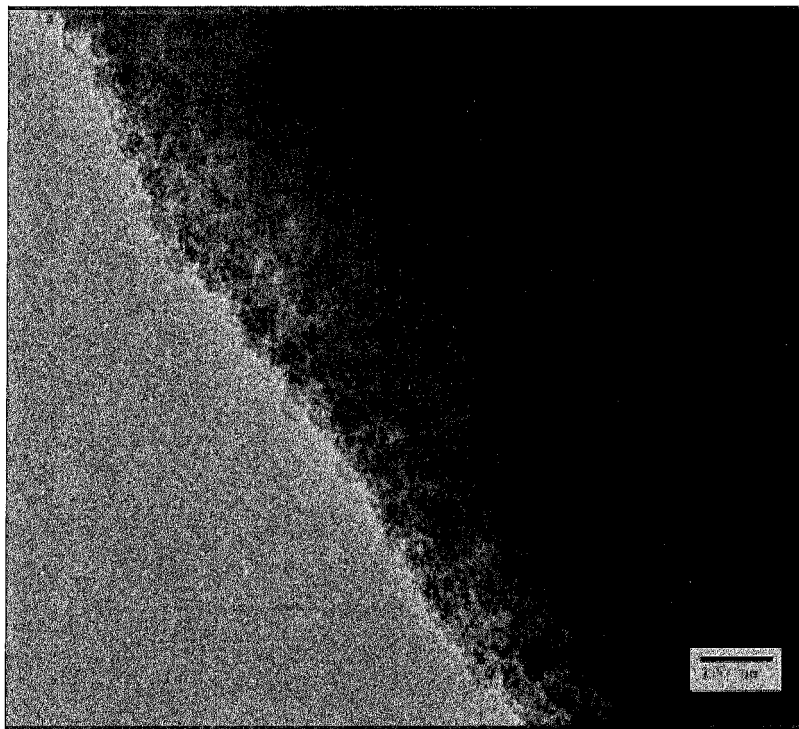


图 2a

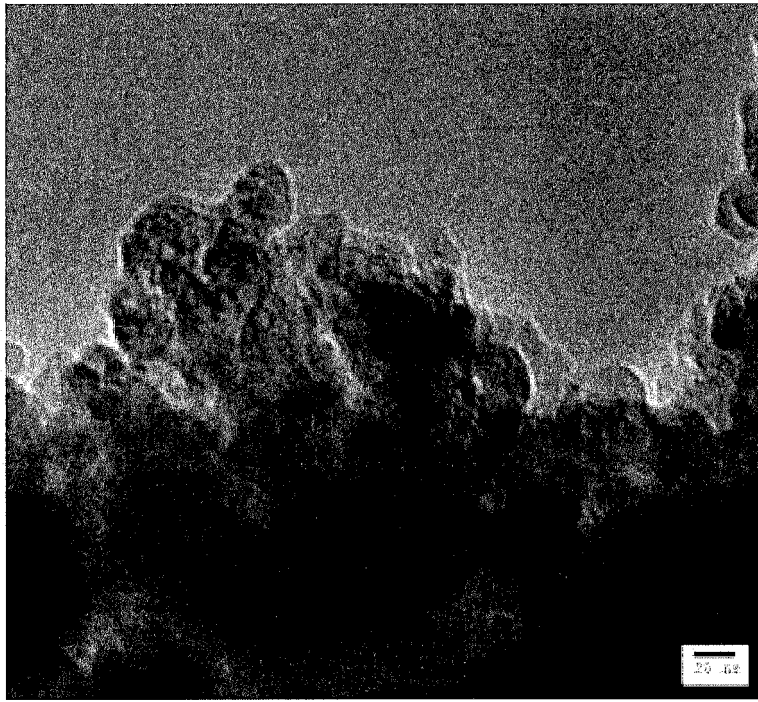


图 2b

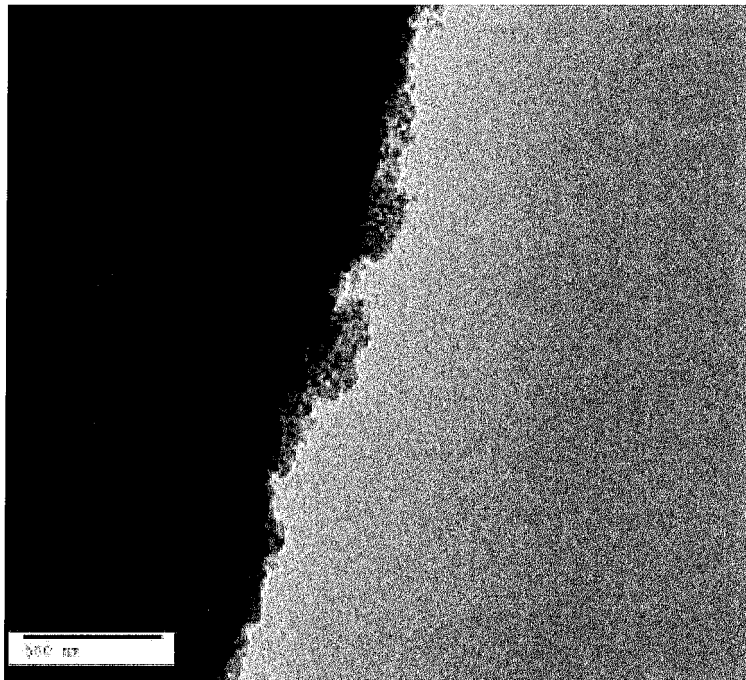


图 3a

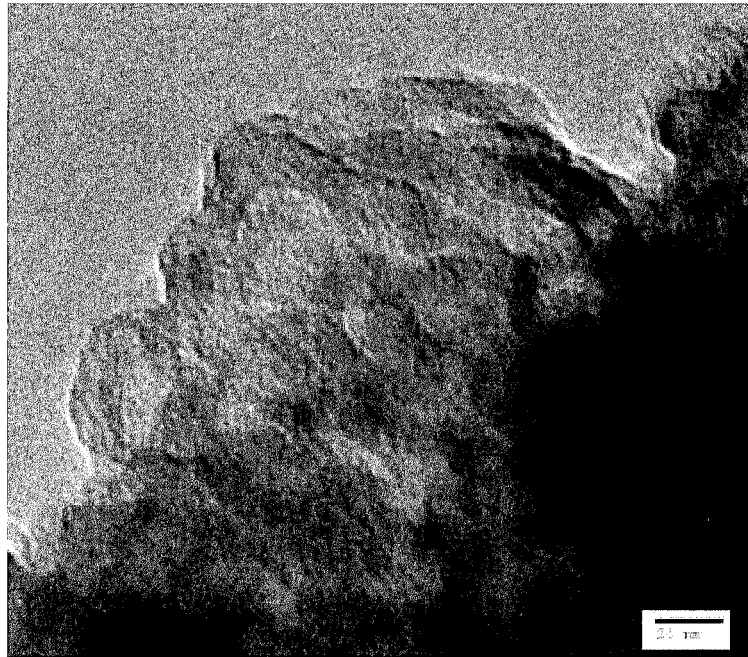


图 3b

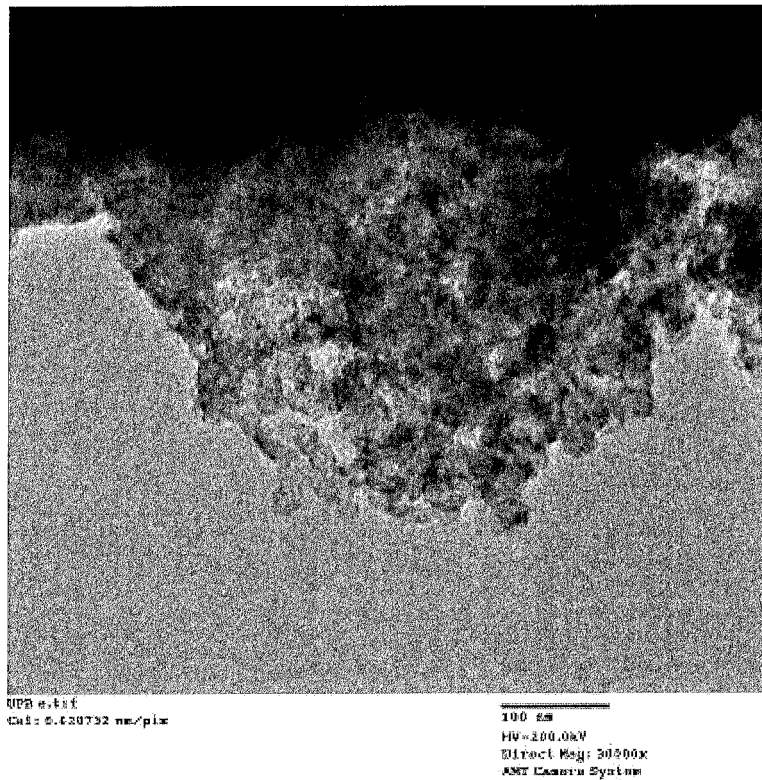


图 4

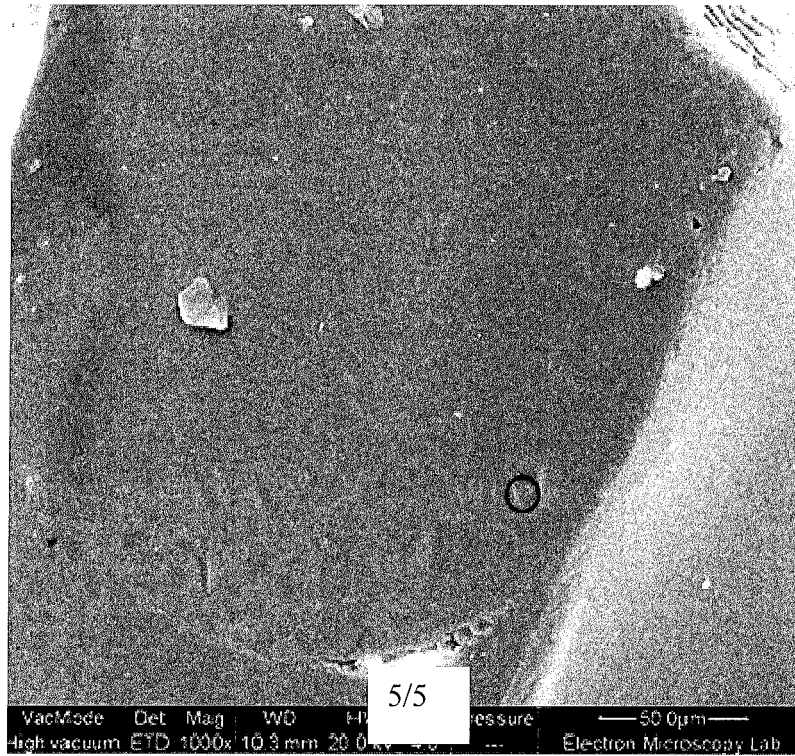


图 5

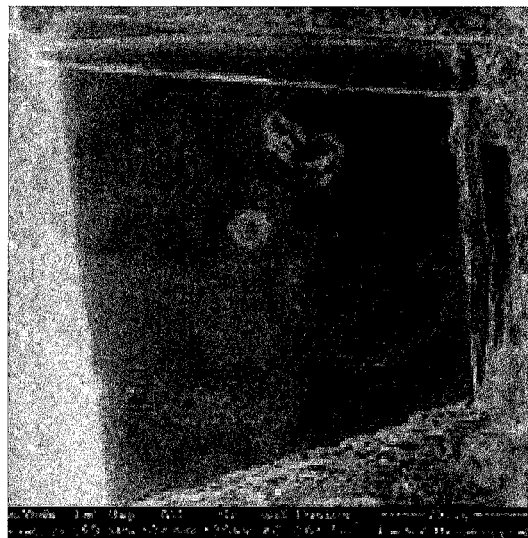


图 6

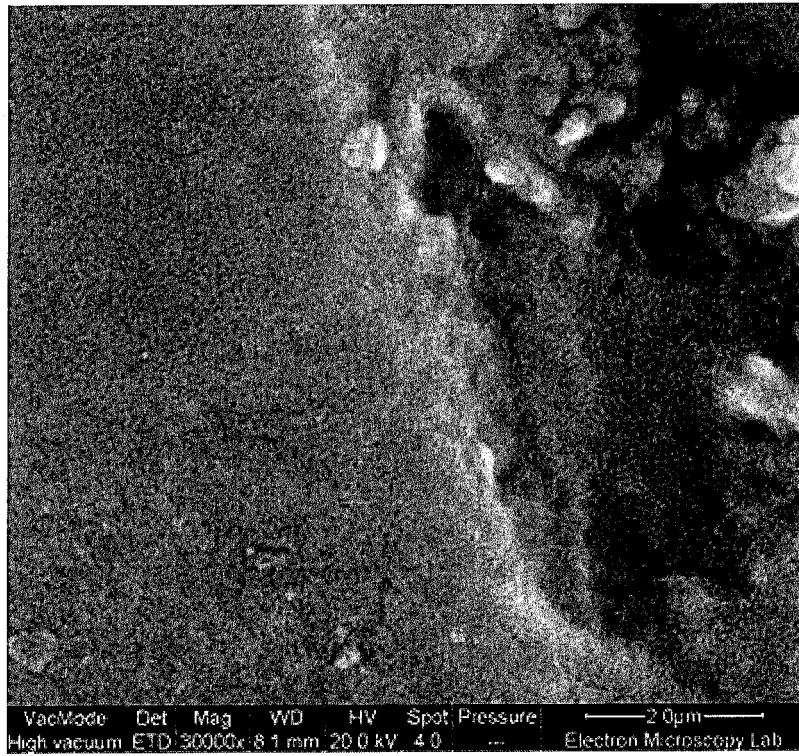


图 7