



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106957672 A

(43)申请公布日 2017. 07. 18

(21)申请号 201710245639.X

(22)申请日 2017.04.14

(71)申请人 上海欧勒奋生物科技有限公司

地址 200235 上海市徐汇区钦州路100号1
号楼709室

(72)发明人 陈佩文 戴力 刘晨斌

(74)专利代理机构 上海精晟知识产权代理有限
公司 31253

代理人 杜蔚琼

(51)Int.Cl.

C10G 3/00(2006.01)

C10G 67/10(2006.01)

C10G 67/14(2006.01)

权利要求书2页 说明书4页

(54)发明名称

一种回收利用生物法制备长碳链 α 烯烃过程中蒸馏残留物制备PAO20基础油的方法

(57)摘要

本发明提供了一种回收利用生物法制备长碳链 α 烯烃过程中蒸馏残留物的方法,其特征在于:在聚合长碳链 α 烯烃过程中,以三氯化铝为催化剂,以生物法制备长碳链 α 烯烃过程中蒸馏残留物作为引发剂,进行聚合反应。本发明实现了蒸馏残留物的废物利用,且通过该残留物制备的PAO基础油品质较好,收率较高。

1. 一种回收利用生物法制备长碳链 α 烯烃过程中蒸馏残留物的方法,其特征在于:在聚合长碳链 α 烯烃过程中,以三氯化铝为催化剂,以生物法制备长碳链 α 烯烃过程中蒸馏残留物作为引发剂,进行聚合反应。

2. 如权利要求1所述的一种回收利用生物法制备长碳链 α 烯烃过程中蒸馏残留物的方法,其特征在于:

所述长碳链 α 烯烃为碳原子大于10的 α 烯烃。

3. 如权利要求1所述的一种回收利用生物法制备长碳链 α 烯烃过程中蒸馏残留物的方法,其特征在于:

所述长碳链 α 烯烃为纯度大于90%的 α 烯烃。

4. 如权利要求1所述的一种回收利用生物法制备长碳链 α 烯烃过程中蒸馏残留物的方法,其特征在于:

所述三氯化铝的使用量为长碳链 α 烯的总质量的2-10%。

5. 如权利要求1所述的一种回收利用生物法制备长碳链 α 烯烃过程中蒸馏残留物的方法,其特征在于:

所述生物法制备长碳链 α 烯烃过程中蒸馏残留物的使用量为长碳链 α 烯的总质量的5-20%。

6. 如权利要求1所述的一种回收利用生物法制备长碳链 α 烯烃过程中蒸馏残留物的方法,其特征在于:

所述生物法制备长碳链 α 烯烃过程中蒸馏残留物包含有如下质量百分比的组分中的一种或几种:

1-癸烯及其同分异构体	1-20%;
正癸醚及其同分异构体	30-60%;
正癸醇及其同分异构体	30-60%。

7. 如权利要求1所述的一种回收利用生物法制备长碳链 α 烯烃过程中蒸馏残留物的方法,其特征在于:

所述聚合反应的反应温度为40℃-150℃。

8. 如权利要求1-7任一所述的一种回收利用生物法制备长碳链 α 烯烃过程中蒸馏残留物的方法,其特征在于,具体工艺方法如下所示:

将催化剂、引发剂和长碳链 α 烯,投入聚合釜后,于40℃-150℃的反应温度下,聚合反应0.5-4个小时,得到中粘度粗产品;

所述中粘度粗产品经后处理和催化氢化反应获得目标中粘度PAO20-30的基础油。

9. 如权利要求8所述的一种回收利用生物法制备长碳链 α 烯烃过程中蒸馏残留物的方法,其特征在于:

所述催化剂为溶液形式;

所述催化剂的质量浓度>50%;

其中,所述催化剂分散或溶解于烃溶剂中;

所述烃溶剂选自沸点大于60℃的脂肪烃或芳香烃。

10. 如权利要求8所述的一种回收利用生物法制备长碳链 α 烯烃过程中蒸馏残留物的方法,其特征在于:

所述后处理为：中粘度粗产品经过滤去除固体杂质，经碱洗，中和反应体系的pH为中性后，通过减压蒸馏的方式分离得到减压蒸馏产品；

所述催化氢化的过程为：减压蒸馏产品经与氢气混合加压，直接进入装有加氢催化剂的装置，进料温度140-280℃、氢气分压15-18MPa，体积空速约0.5-1h⁻¹、氢油体积比400-800:1，经加氢催化除杂得到目标基础油。

一种回收利用生物法制备长碳链 α 烯烃过程中蒸馏残留物制备PAO20基础油的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及化学品合成领域,具体地,涉及一种回收利用生物法制备长碳链 α 烯烃过程中蒸馏残留物的方法以及一种基础油的制备方法,更具体地,涉及一种回收利用生物法制备长碳链 α 烯烃过程中蒸馏残留物制备PAO20基础油的方法。

技术背景

[0002] 从原油中提炼出的基础油包含大量的化学物质。这些混合物中的大部分是芳烃化合物和石蜡烃碳化合物(润滑油中粘度随温度急变的成分)结构,这些物质降低了基础油的性质,而且其中的多环芳烃是致癌物质,并且对环境有害。

[0003] 而全合成PAO基础油具有杰出的氧化稳定性,因为他们是完全的异构石蜡,而且没有芳族化合物和石蜡烃碳化合物(润滑油中粘度随温度急变的组分)结构。由于PAO具有优秀的氧化性及热稳定性,它被广泛的应用于精细工业品制造的领域。

[0004] 在工业方面,PAO根据润滑容器的使用寿命,延长了换油周期,因此,减少了停工的损失,此外,PAO在非常低的温度下仍能保持良好的流动性,所以PAO引擎润滑油具有良好的冷启动性能。使用以PAO为基础油的润滑油,引擎能快速启动,润滑油能够在瞬间到位等等有点。

[0005] 而PAO基础油往往通过长碳链 α 烯烃作为原料聚合反应而成,在目前工业生产中,通过生物法制备长碳链 α 烯烃过程中,往往将蒸馏后的残留物收集后进行焚烧处理,浪费资源,增加成本。

发明内容

[0006] 本发明旨在克服上述缺陷,回收使用生物法制备长碳链 α 烯烃过程中蒸馏的残留物,来进行PAO基础油的制备。

[0007] 本发明提供了一种回收利用生物法制备长碳链 α 烯烃过程中蒸馏残留物的方法,其特征在于:在聚合长碳链 α 烯烃过程中,以三氯化铝为催化剂,以生物法制备长碳链 α 烯烃过程中蒸馏残留物作为引发剂,进行聚合反应。

[0008] 进一步地,本发明提供的一种回收利用生物法制备长碳链 α 烯烃过程中蒸馏残留物的方法,还具有这样的特点:即、上述长碳链 α 烯烃为碳原子大于10的 α 烯烃。

[0009] 进一步地,本发明提供的一种回收利用生物法制备长碳链 α 烯烃过程中蒸馏残留物的方法,还具有这样的特点:即、上述长碳链 α 烯烃为纯度大于90%的 α 烯烃。

[0010] 进一步地,本发明提供的一种回收利用生物法制备长碳链 α 烯烃过程中蒸馏残留物的方法,还具有这样的特点:即、上述三氯化铝的使用量为长碳链 α 烯的总质量的2-10%。

[0011] 进一步地,本发明提供的一种回收利用生物法制备长碳链 α 烯烃过程中蒸馏残留物的方法,还具有这样的特点:即、上述生物法制备长碳链 α 烯烃过程中蒸馏残留物的使用量为长碳链 α 烯的总质量的5-20%。

[0012] 进一步地,本发明提供一种回收利用生物法制备长碳链 α 烯烃过程中蒸馏残留物的方法,还具有这样的特点:即、上述生物法制备长碳链 α 烯烃过程中蒸馏残留物包含有如下质量百分比的组分中的一种或几种:

[0013] 1-癸烯及其同分异构体 1-20%;

[0014] 正癸醚及其同分异构体 30-60%;

[0015] 正癸醇及其同分异构体 30-60%。

[0016] 进一步地,本发明提供一种回收利用生物法制备长碳链 α 烯烃过程中蒸馏残留物的方法,还具有这样的特点:即、上述聚合反应的反应温度为40℃-150℃。

[0017] 进一步地,本发明提供一种回收利用生物法制备长碳链 α 烯烃过程中蒸馏残留物的方法,还具有这样的特点:即、具体工艺方法如下所示:

[0018] 将催化剂、引发剂和长碳链 α 烯,投入聚合釜后,于40℃-150℃的反应温度下,聚合反应0.5-4个小时,得到中粘度粗产品;

[0019] 上述中粘度粗产品经后处理和催化氢化反应获得目标中粘度PAO20-30的基础油。

[0020] 进一步地,本发明提供一种回收利用生物法制备长碳链 α 烯烃过程中蒸馏残留物的方法,还具有这样的特点:即、上述催化剂为溶液形式;

[0021] 上述催化剂的质量浓度>50%;

[0022] 其中,上述催化剂分散或溶解于烃溶剂中;

[0023] 上述烃溶剂选自沸点大于60℃的脂肪烃或芳香烃。

[0024] 进一步地,本发明提供一种回收利用生物法制备长碳链 α 烯烃过程中蒸馏残留物的方法,还具有这样的特点:即、上述后处理为:中粘度粗产品经过滤去除固体杂质,经碱洗,中和反应体系的pH为中性后,通过减压蒸馏的方式分离得到减压蒸馏产品;

[0025] 上述催化氢化的过程为:减压蒸馏产品经与氢气混合加压,直接进入装有加氢催化剂的装置,进料温度140-280℃、氢气分压15-18MPa,体积空速约0.5-1h⁻¹、氢油体积比400-800:1,经加氢催化除杂得到目标基础油。

[0026] 本发明的作用和效果:

[0027] 本发明提供了一种回收利用生物法制备长碳链 α 烯烃过程中蒸馏残留物制备PAO中粘度基础油的方法。

[0028] 在生物法制备长碳链 α 烯烃的过程中,在其完成了成烯反应后,在后处理的阶段往往通过分馏、精馏或蒸馏的方式来提取高纯度的长碳链 α 烯烃产物,在此过程中,前馏分和蒸馏后的残留物往往会通过焚烧、生物化学降解等处理的方式进行消除。一方面成本高,另一方面还造成大量的物料和能效的浪费。通过研究发现,通过生物法制备长碳链 α 烯烃的残留物往往富含 α 烯烃、醚、醇等物质。故而,在本发明中,选用该残留物作为引发剂来进行PAO的制备。

[0029] 通过实验发现,当选用此类残留物制备PAO时,一方面能使残留物被重新利用起来,既经济又环保,此外,在本发明的方法中还发现,由于醚和醇均具有与长碳链 α 烯烃相近的母体结构,且长碳链 α 烯烃也源于相同的反应条件,在其制备PAO的过程中,物质之间的相容性更佳,反应更为稳定安全,且基于该方法获得的PAO的分子结构较传统醚醇催化获得产物,结构更为流顺,当其被应用到润滑油或润滑调和油的领域中时,可延长机械的使用寿命0.5-1.2倍(如实施例1-4的产品直接作为润滑油使用),且其适应的工作温度的区间更为宽

泛,可降低工作最低温度约30-50℃和可提高最高工作温度约40-80℃(如实施例1-4的产品直接作为润滑油使用)。

[0030] 此外,在本发明的优选方案中, α 烯烃优选纯度>90%的 α 烯烃,由于高纯度的 α 烯烃分子结构流顺,支链产物较少,在本发明的低温低压反应条件下,其聚合反应后,所生成的POA产品粘度易控,稳定性好,润滑性能极佳,如实施例中所涉及的多款油品均可作为高档润滑油来使用。如选用纯度不高,分支较多的癸烯作为原料的情况下,由于支链烯烃的存在,在聚合的过程中,容易发生同分异构结构的单体之间无序聚合的问题,其所产生的聚合物,往往结构混乱,从而影响反应过程中,对粘度,闪点,倾点的控制,进而会导致产品润滑性能降低。

具体实施方式

[0031] 下述实施例均选用生物法制备长碳链 α 烯烃过程中的蒸馏残留物:其主要成分为癸烯低于20%、正癸醇30-60%、正癸醚30-60%及它们的同分异构体。

[0032] 实施例1

[0033] 将100g三氯化铝、250g蒸馏残留物(含有癸烯及其同分异构体15%、正癸醇及其同分异构体40%、正癸醚及其同分异构体40%)、5000g1-癸烯投入聚合釜内,调节釜内反应温度为60℃;发生聚合反应,反应时间3h,得到中粘度粗产品。

[0034] 经过滤去除部分催化剂,经过60%的氢氧化钠水溶液碱洗,中和三氯化铝至溶液pH为中性,剩余进入旋转蒸发器进行减压蒸馏。

[0035] 将减压蒸馏产品经加压与氢气混合,直接进入装有加氢催化剂的装置,进料温度160℃、氢气分压15MPa,体积空速约 0.5h^{-1} 、氢油体积比500:1,经加氢催化除杂得到新的PAO20-25基础油,收率91%。

[0036] 实施例2

[0037] 将150g三氯化铝、500g蒸馏残留物(含有癸烯及其同分异构体12%、正癸醇及其同分异构体51%、正癸醚及其同分异构体35%)、5000g1-癸烯投入聚合釜内,调节釜内反应温度为40℃;发生聚合反应,反应时间4h,得到中粘度粗产品。

[0038] 经过滤去除部分催化剂,经过40%的氢氧化钠水溶液碱洗,中和三氯化铝至溶液pH为中性,剩余进入旋转蒸发器进行减压蒸馏。

[0039] 将减压蒸馏产品经加压与氢气混合,直接进入装有加氢催化剂的装置,进料温度140℃、氢气分压18MPa,体积空速约 0.5h^{-1} 、氢油体积比600:1,经加氢催化除杂得到新的PAO20-25基础油,收率81%。

[0040] 实施例3

[0041] 将500g三氯化铝、500g蒸馏残留物(含有癸烯及其同分异构体8%、正癸醇及其同分异构体60%、正癸醚及其同分异构体30%)、5000g1-癸烯投入聚合釜内,调节釜内反应温度为40℃;发生聚合反应,反应时间1h,得到中粘度粗产品。

[0042] 经过滤去除部分催化剂,经过60%的氢氧化钠水溶液碱洗,中和三氯化铝至溶液pH为中性,剩余进入旋转蒸发器进行减压蒸馏。

[0043] 将减压蒸馏产品经加压与氢气混合,直接进入装有加氢催化剂的装置,进料温度160℃、氢气分压18MPa,体积空速约 0.5h^{-1} 、氢油体积比800:1,经加氢催化除杂得到新的

PA020-30基础油,收率82%。

[0044] 实施例4

[0045] 将150g三氯化铝、300g蒸馏残留物(含有癸烯及其同分异构体15%、正癸醇及其同分异构体40%、正癸醚及其同分异构体40%)、5000g 1-癸烯投入聚合釜内,调节釜内反应温度为150℃;发生聚合反应,反应时间0.5h,得到中粘度粗产品。

[0046] 经过滤去除部分催化剂,经过氢氧化钠碱洗,中和三氯化铝至溶液pH为中性,剩余进入旋转蒸发器进行减压蒸馏。

[0047] 将减压蒸馏产品经加压与氢气混合,直接进入装有加氢催化剂的装置,进料温度220℃、氢气分压18MPa,体积空速约 0.5h^{-1} 、氢油体积比600:1,经加氢催化除杂得到新的PA030基础油,收率80%。