



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101177643 B

(45) 授权公告日 2012.09.05

(21) 申请号 200710175413.3

(22) 申请日 2007.09.29

(73) 专利权人 北京福润联石化科技开发有限公司

地址 100083 北京市海淀区志新东路5号鸿基世业商务酒店A613室

(72) 发明人 汪孟言

(74) 专利代理机构 北京润平知识产权代理有限公司 11283

代理人 王凤桐 周建秋

(51) Int. Cl.

C10M 107/02 (2006.01)

C10G 50/02 (2006.01)

C10N 40/30 (2006.01)

(56) 对比文件

US 2006/0019843 A1, 2006.01.26,

CN 1054154 C, 2000.07.05,

审查员 王涛

权利要求书 2 页 说明书 9 页

(54) 发明名称

一种冷冻机油组合物及其制备方法

(57) 摘要

一种冷冻机油组合物,该组合物含有作为基础油的混合 α 烯炔聚合油和添加剂,其中,所述混合 α 烯炔聚合油在40℃的粘度为3至小于6平方毫米/秒,所述混合 α 烯炔聚合油为 C_{15} - C_{22} 混合异构烯炔、 C_{15} - C_{22} 混合异构烷炔、 C_{10} - C_{14} 混合烯炔的芳烷基化产物或者它们的混合物,且所述 C_{10} - C_{14} 混合烯炔的芳烷基化产物的碳原子数为16-22。本发明提供的冷冻机油组合物具有如下优点:(1)与R600A制冷剂具有优良的溶解性,絮凝点可低至-70℃以下;(2)具有优良的低温流动性,其倾点低至-70℃,-40℃的运动粘度小于500平方毫米/秒;(4)具有较明显的节能效果,比在40℃粘度为22平方毫米/秒的冷冻机油节能14%,比在40℃粘度为10平方毫米/秒的冷冻机油节能4%。

1. 一种冷冻机油组合物,该组合物含有作为基础油的混合 α 烯烃聚合油和添加剂,其特征在于,所述混合 α 烯烃聚合油在 40°C 的粘度为 3 至小于 6 平方毫米 / 秒,所述混合 α 烯烃聚合油为 C_{15} - C_{22} 混合异构烯烃、 C_{15} - C_{22} 混合异构烷烃、 C_{10} - C_{14} 混合烯烃的芳烷基化产物或者它们的混合物,且所述 C_{10} - C_{14} 混合烯烃的芳烷基化产物的碳原子数为 16-22,所述 C_{15} - C_{22} 混合异构烷烃为 C_{15} - C_{22} 混合异构烯烃的加氢产物。

2. 根据权利要求 1 所述的组合物,其中,以组合物的总量为基准,混合 α 烯烃聚合油的含量为 70-99.5 重量%,添加剂的含量为 0.5-30 重量%。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的组合物,其中,所述混合 α 烯烃聚合油在 40°C 的粘度为 4-5.9 平方毫米 / 秒。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的组合物,其中,所述混合 α 烯烃聚合油为 C_{15} - C_{22} 混合异构烯烃与 C_{15} - C_{22} 混合异构烷烃和 / 或 C_{10} - C_{14} 混合烯烃的芳烷基化产物的混合物,所述混合物中,所述 C_{15} - C_{22} 混合异构烯烃与 C_{15} - C_{22} 混合异构烷烃和 C_{10} - C_{14} 混合烯烃的芳烷基化产物总量的重量比为 2 : 8-3 : 7。

5. 根据权利要求 1 所述的组合物,其中,所述 C_{15} - C_{22} 混合异构烯烃的制备方法包括在烯烃聚合条件下,将 C_5 - C_7 混合 α 烯烃与烯烃聚合催化剂接触,接触的温度为 130-160°C,接触的压力为 0.1-0.2 兆帕,烯烃聚合催化剂的用量为 C_5 - C_7 混合 α 烯烃重量的 0.2-3 重量%,所述烯烃聚合催化剂为超强酸催化剂、杂多酸催化剂或路易斯酸络合催化剂。

6. 根据权利要求 1 所述的组合物,其中,所述 C_{15} - C_{22} 混合异构烯烃的加氢产物的制备方法包括,在加氢条件下和加氢催化剂存在下,将 C_{15} - C_{22} 混合异构烯烃与氢气接触;所述加氢条件包括温度为 260-280°C、氢分压为 3-7 兆帕、氢与 C_{15} - C_{22} 混合异构烯烃的体积比为 8-16;所述加氢催化剂为 Ni-W-Mo-F、Pt- α Al_2O_3 和雷尼镍中的一种或几种。

7. 根据权利要求 1 所述的组合物,其中,所述 C_{10} - C_{14} 混合烯烃的芳烷基化产物的制备方法包括,在烷基化条件下,在烷基化催化剂存在下,将 C_{10} - C_{14} 混合烯烃与 C_6 - C_8 芳烃接触;所述烷基化条件包括催化剂的用量为 C_{10} - C_{14} 混合烯烃和 C_6 - C_8 芳烃总重量的 0.2-2 重量%, C_{10} - C_{14} 混合烯烃和 C_6 - C_8 芳烃的重量比为 1 : 1-1 : 1.2,接触的温度为 60-90°C;所述烷基化催化剂为 HF、 BF_3 、 $AlCl_3$ 、超强酸催化剂和杂多酸催化剂中的一种或几种。

8. 根据权利要求 7 所述的组合物,其中,所述 C_{10} - C_{14} 混合烯烃为 C_{10} - C_{14} 的 α 烯烃、 C_{10} - C_{14} 的蜡裂解烯烃、 C_{10} - C_{14} 的正构烷烃脱氢烯烃中的一种或几种;所述的 C_6 - C_8 芳烃为苯、甲苯、二甲苯、乙苯中的一种或几种。

9. 根据权利要求 1 所述的组合物,其中,所述混合 α 烯烃聚合油的馏程为 270 至小于 300°C。

10. 根据权利要求 9 所述的组合物,其中,所述混合 α 烯烃聚合油中馏程为 270-290°C 的馏分占 60-100 重量%,馏程大于 290°C 至小于 300°C 的馏分占 0-40 重量%。

11. 根据权利要求 1 或 2 所述的组合物,其中,所述添加剂选自润滑剂、减摩剂、抗氧剂、抗腐蚀剂、抗泡剂中的一种或几种。

12. 一种冷冻机油组合物的制备方法,该方法包括将作为基础油的混合 α 烯烃聚合油和添加剂混合均匀,其特征在于,所述混合 α 烯烃聚合油在 40°C 的粘度为 3 至小于 6 平方毫米 / 秒,所述混合 α 烯烃聚合油为 C_{15} - C_{20} 混合异构烯烃、 C_{15} - C_{22} 混合异构烷烃、 C_{10} - C_{14} 混合烯烃的芳烷基化产物或者它们的混合物,且所述 C_{10} - C_{14} 混合烯烃的芳烷基化产物的碳原

子数为 16-22,所述 C_{15} - C_{22} 混合异构烷烃为 C_{15} - C_{22} 混合异构烯烃的加氢产物。

13. 根据权利要求 12 所述的方法,其中,以组合物的总量为基准,混合 α 烯烃聚合油的加入量为 70-99.5 重量%,添加剂的加入量为 0.5-30 重量%。

14. 根据权利要求 12 或 13 所述的方法,其中,所述混合 α 烯烃聚合油在 40°C 的粘度为 4-5.9 平方毫米 / 秒。

15. 根据权利要求 12 所述的方法,其中,所述混合 α 烯烃聚合油为 C_{15} - C_{22} 混合异构烯烃与 C_{15} - C_{22} 混合异构烷烃和 / 或 C_{10} - C_{14} 混合烯烃的芳烷基化产物的混合物,所述混合物中,所述 C_{15} - C_{22} 混合异构烯烃与 C_{15} - C_{22} 混合异构烷烃和 C_{10} - C_{14} 混合烯烃的芳烷基化产物总量的重量比为 0.5-1。

16. 根据权利要求 12 所述的方法,其中,所述 C_{15} - C_{22} 混合异构烯烃的加氢产物的制备方法包括,在加氢条件下和加氢催化剂存在下,将 C_{15} - C_{22} 混合异构烯烃与氢气接触;所述加氢条件包括温度为 260-280°C、氢分压为 3-7 兆帕、氢与 C_{15} - C_{22} 混合异构烯烃的体积比为 8-16;所述加氢催化剂为 Ni-W-Mo-F、Pt- α Al_2O_3 和雷尼镍中的一种或几种。

17. 根据权利要求 12 所述的方法,其中,所述 C_{10} - C_{14} 混合烯烃的芳烷基化产物的制备方法包括,在烷基化条件下,在烷基化催化剂存在下,将 C_{10} - C_{14} 混合烯烃与 C_6 - C_8 芳烃接触;所述烷基化条件包括催化剂的用量为 C_{10} - C_{14} 混合烯烃和 C_6 - C_8 芳烃总重量的 0.2-2 重量%, C_{10} - C_{14} 混合烯烃和 C_6 - C_8 芳烃的重量比为 1 : 1-1 : 1.2,接触的温度为 60-90°C;所述烷基化催化剂为 HF、 BF_3 、 $AlCl_3$ 、超强酸催化剂和杂多酸催化剂中的一种或几种。

一种冷冻机油组合物及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明是关于一种冷冻机油组合物及其制备方法。

背景技术

[0002] 压缩式制冷系统由制冷压缩机、冷凝器、膨胀阀、蒸发器等构成,工作原理是利用制冷剂气化挥发时,吸收周围介质的热量,使温度降低进行冷却,然后通过压缩机将制冷剂复原为液体,再重新气化,如此循环往复。这种制冷系统大量用于冰箱、空调等家用电器,冷库、冷藏室等工业设备和陈列柜、饮料、冰淇淋机等商用设备。压缩机是这种制冷系统的核心,而在压缩机内起润滑、散热、密封和防腐等作用的冷冻机油则对压缩机和制冷系统的性能发挥及寿命有着十分重要的影响,尤其是对压缩制冷系统的节能与否关系密切,因此选择性能优异的冷冻机油对压缩制冷系统来说是十分重要的。

[0003] 过去,压缩式制冷系统一般采用氟里昂,包括二氯二氟甲烷(R12)、一氟三氯甲烷(R11)、二氟一氯甲烷(R22)等作制冷剂。但是,氟里昂物质中的氯原子会与臭氧发生连锁反应,对地球表面的臭氧层造成严重的破坏,使得南北极区出现臭氧空洞。众所周知,没有臭氧层,太阳紫外线将直射地球从而导致人类患皮肤癌的几率增加和有益微生物死亡等环境问题。为了保护与人类生活密切相关的大气臭氧层,世界各国政府于1987年签订了蒙特利尔议定书、1992年签发了里约热内卢宣言,共同制订了限制和禁止氟里昂物质生产和使用的时间表。我国从2005年开始全面禁用R12制冷剂。

[0004] 为了配合限制和禁用氟里昂物质的规定,从上个世纪90年代开始,世界各国对不含氯的新型制冷剂和与之配套的冷冻机油进行了大量研究。美国杜邦公司率先开发出了无氯制冷剂四氟乙烷(R134A),该制冷剂不破坏臭氧层,且主要性能与R12十分接近,因此得到了广泛应用。但是后来发现,R134A的温室效应指数太高;另外该制冷剂对制冷系统的要求十分苛刻,使其使用面受到了很大限制。低分子烃制冷剂如R600A由于具有不破坏臭氧层、温室效应指数小、能效比高而且又不会产生环境问题的优点,因此备受青睐,近期得到了广泛推广,目前已成为替代制冷剂的主流。不同的制冷剂与冷冻机油有不同的溶解性和稳定性,因此,必须选择与R600A制冷剂有良好溶解性和稳定性的冷冻机油。

[0005] 冷冻机油一般包括基础油和各种用于改善冷冻机油其它性能的添加剂,如润滑剂、减摩剂、抗氧剂、抗腐蚀剂、抗泡剂。冷冻机油的主要性能如流变性、粘温性能、低温流动性、闪点、倾点以及与制冷剂的互溶性等都是由基础油的性质决定的。因此,冷冻机油的选择主要集中在基础油的选择上。R600A是一种轻烃,根据相似相溶原理,烃类油与R600A具有良好的互溶性。作为R600A制冷剂的冷冻机油,日本特许公开公报平JP 10-130685建议用环烷烃矿油和深度脱蜡的石蜡基矿油、支链烷基苯、聚醚、酯类油和氟油等合成油作基础油。但是,聚醚、酯类油和氟油等合成油的价格高,而且与R600A中的溶解性不够好;深度脱蜡的石蜡基矿油的低温流动性差;深度脱蜡或加氢异构脱蜡的环烷基油以及支链烷基苯虽具有优良的低温性能和良好的与R600A的溶解性,但其粘度指数和闪点较低、润滑性能较差,不利于低粘度油品的减摩、节能。

[0006] CN 1470626A 公开了一种冷冻机油组合物,该冷冻机油组合物利用气相色谱法的蒸馏实验方法测得沸点在 300℃ 以下的馏分占 5-35 重量%,沸点在 500℃ 以上的馏分占 5-35 重量%,且利用相同的方法,测得馏出温度在 250℃ 以上的占 20%,n-d-M 环分析的% C_p 在 35% 以上、含氮量在 10ppm 以下、流动点在 -20℃ 以下、40℃ 粘度为 7-150 平方毫米/秒。该油虽然有较好的抗磨性能和抑制在压缩机排气阀处生成油泥的优点,但本领域技术人员知道,300℃ 以下的馏分其实是一种柴油馏分,因此该方法其实是通过加入柴油以降低冷冻机油组合物的粘度,而加入柴油无疑导致了冷冻机油组合物闪点太低、安全性差。而且当柴油挥发后或者含量降低后,剩余的馏分尤其是沸点在 500℃ 以上的馏分的粘度非常高,导致能耗较高。另外,这种冷冻机油组合物还存在与 R600A 的相溶性差、低温流动性差的缺点。

[0007] CN 1054154A 公开了一种冷冻机油组合物,以组合物的总量为基准,冷冻机油组合物含有 0.1-5 重量%的环氧化物稳定剂、0.1-5 重量%的磷酸酯类润滑剂、0.1-3 重量%的酚型抗氧剂以及余量的粘度为 30-100 平方毫米/秒的软蜡裂解的 C₅-C₁₈ 的混合 α 烯烃聚合油。软蜡裂解的 C₅-C₁₈ 的混合 α 烯烃制备的混合 α 烯烃聚合油能够使含有该聚合油的冷冻机油组合物具有优良的与 R600A 的相溶性和热化学稳定性、较高的粘度指数、较高的闪点,而且原料成本低。但是节能率仅为 3% 以下。对于能源紧缺的当今世界,显然节能率越高的产品越具有竞争力。

[0008] CN 1099454A 公开了一种含烃冷冻机油组合物,该组合物含有烃类油作为基础油,所述烃类油选自矿油、烯烃聚合物、萘化合物和烷基苯中的至少一种。所述烯烃聚合物包括 C₁₆-C₂₀ 的 α 烯烃低聚物,所述 α 烯烃低聚物通过以乙烯为原料采用齐格勒催化剂法、自由基聚合法、氯化铝法、氟化硼法等公知的聚合方法齐聚得到。采用这种方法获得的 α 烯烃聚合物在 40℃ 时的粘度一般大于 6 平方毫米/秒,为 6.5-8.0 平方毫米/秒,难以得到更低粘度的油品。

[0009] 一般地,冷冻机油的粘度越低、低温流动性越好,节能效果就越好。因此,为了达到节能的目的,有人试图用环烷基矿油切割适宜的馏分生产低粘度冷冻机油。尽管这种油品在 40℃ 的粘度能达到 5 平方毫米/秒的低粘度,然而这种油品的闪点、燃点太低,安全性差,难以达到制冷压缩机对冷冻机油最低闪点(大于 130℃)的要求,再加上这种油品的馏分宽、挥发性大,容易在压缩机中发生携油问题,另外这种油品的粘度指数低、润滑性稍差,不能满足常规压缩制冷系统的使用要求。

[0010] 总之,目前市场上还没有真正节能且与 R600A 有良好相溶性的低粘度冷冻机油供使用。因此,迫切需要开发一种能够进一步提高节能率且与 R600A 有良好相溶性的低粘度冷冻机油组合物产品。

[0011] 发明内容

[0012] 本发明的目的是为了克服现有技术的冷冻机油组合物节能效果低或者与 R600A 的相溶性差的缺点,提供一种节能效果好且与 R600A 的相溶性好的冷冻机油组合物。

[0013] 本发明的发明人意外地发现,通过 C₅-C₇ 混合 α 烯烃发生聚合或者通过 C₁₀-C₁₄ 混合烯烃发生芳烷基化反应得到的 C₁₅-C₂₂ 的混合烯烃聚合油或 C₁₆-C₂₂ 在的芳烷基化产物在 40℃ 时的粘度为 3 至小于 6 平方毫米/秒,而且闪点高、低温流动性好、与 R600A 的相溶性好,既能满足节能的要求,又能满足冷冻机油对安全性、低温流动性和与 R600A 的相溶性好

的要求。

[0014] 本发明提供的冷冻机油组合物含有作为基础油的混合 α 烯烃聚合油和添加剂, 其中, 所述混合 α 烯烃聚合油在 40°C 的粘度为 3 至小于 6 平方毫米 / 秒, 所述混合 α 烯烃聚合油为 C_{15} - C_{22} 混合异构烯烃、 C_{15} - C_{22} 混合异构烷烃、 C_{10} - C_{14} 混合烯烃的芳烷基化产物或者它们的混合物, 且所述 C_{10} - C_{14} 混合烯烃的芳烷基化产物的碳原子数为 16-22, 所述 C_{15} - C_{22} 混合异构烷烃为 C_{15} - C_{22} 混合异构烯烃的加氢产物。

[0015] 本发明提供的冷冻机油组合物的制备方法包括将作为基础油的混合 α 烯烃聚合油和添加剂混合均匀, 其中, 所述混合 α 烯烃聚合油在 40°C 的粘度为 3 至小于 6 平方毫米 / 秒, 所述混合 α 烯烃聚合油为 C_{15} - C_{22} 混合异构烯烃、 C_{15} - C_{22} 混合异构烷烃、 C_{10} - C_{14} 混合烯烃的芳烷基化产物或者它们的混合物, 且所述 C_{10} - C_{14} 混合烯烃的芳烷基化产物的碳原子数为 16-22, 所述 C_{15} - C_{22} 混合异构烷烃为 C_{15} - C_{22} 混合异构烯烃的加氢产物。

[0016] 本发明提供的冷冻机油组合物具有如下优点: (1) 与 R600A 制冷剂具有优良的溶解性, 絮凝点可低至 -70°C 以下; (2) 具有较高的闪点和燃点, 其闪点可高达 160°C, 燃点可高达 170°C; (3) 具有优良的低温流动性, 其倾点低至 -70°C, -40°C 的运动粘度小于 500 平方毫米 / 秒; (4) 具有较明显的节能效果, 本发明提供的冷冻机油组合物比在 40°C 的粘度为 22 平方毫米 / 秒的冷冻机油节能 12%, 比在 40°C 的粘度为 10 平方毫米 / 秒的冷冻机油节能 4%; (5) 具有较高的粘度指数, 比环烷基型冷冻机油高 20-40; (6) 具有较低的在弹性流体润滑区 (EHL) 的摩擦系数, 比环烷基型冷冻机油低 0.02-0.03; (7) 具有良好的热化学稳定性。本发明提供的冷冻机油特别适合作为以 R600A 为制冷剂的冷冻机油, 也可用于以多元混合工质和氟氯氢烃为制冷剂的冷冻机油。

具体实施方式

[0017] 根据本发明, 所述基础油和添加剂在冷冻机油组合物中的含量为本领域常规含量即可, 例如, 以组合物的总量为基准, 基础油的含量可以为 70-99.5 重量%, 优选为 75-97 重量%; 添加剂的含量可以为 0.5-30 重量%, 优选为 3-25 重量%。

[0018] 根据本发明, 只要由烯烃聚合得到的混合 α 烯烃聚合油的 40°C 粘度为 3 至小于 6 平方毫米 / 秒即可实现本发明的目的, 例如所述混合 α 烯烃聚合油的 40°C 粘度可以是 3-5.9 平方毫米 / 秒, 优选为 4-5.9 平方毫米 / 秒。

[0019] 虽然满足上述条件的任何混合 α 烯烃聚合油均能达到本发明的目的, 但是优选情况下, 所述混合 α 烯烃聚合油的气相色谱馏程测定法测得的馏程为 250-310°C, 优选为 270 至小于 300°C。更优选其中馏程为 250-290°C 的馏分占 60-100 重量%, 馏程大于 290°C 至 300°C 的馏分占 0-40 重量%。进一步优选其中 270-290°C 的馏分占 60-100 重量%, 馏程大于 290°C 至小于 300°C 的馏分占 0-40 重量%。

[0020] 本发明的发明人发现, 当所述混合 α 烯烃聚合油为 C_{15} - C_{22} 混合异构烯烃与 C_{15} - C_{22} 混合异构烷烃和 / 或 C_{10} - C_{14} 混合烯烃的芳烷基化产物的混合物时, 使用该混合物作为基础油得到的冷冻机油在低温流动性、润滑性和极压性方面比所述混合 α 烯烃聚合油 C_{15} - C_{22} 混合烯烃或 C_{15} - C_{22} 混合异构烷烃作为基础油得到的冷冻机油要好, 因此, 本发明优选所述混合 α 烯烃聚合油为 C_{15} - C_{22} 混合异构烯烃与 C_{15} - C_{22} 混合异构烷烃和 / 或 C_{10} - C_{14} 混合烯烃的芳烷基化产物的混合物。尽管所述 C_{15} - C_{22} 混合烯烃与 C_{15} - C_{22} 混合异构烷烃和 / 或 C_{10} - C_{14}

混合烯烃的芳烷基化产物的混合物中,所述 $C_{15}-C_{22}$ 混合烯烃与 $C_{15}-C_{22}$ 混合异构烷烃和 / 或 $C_{10}-C_{14}$ 混合烯烃的芳烷基化产物为任意比例均可,但优选情况下,所述 $C_{15}-C_{22}$ 混合烯烃与 $C_{15}-C_{22}$ 混合异构烷烃和 $C_{10}-C_{14}$ 混合烯烃的芳烷基化产物总量的重量比为 2 : 8-3 : 7。这可能是混合烯烃能够增加分子的不对称性,改善油品的低温性能;还能提高分子的极性,增加油品的极压性能。当 $C_{15}-C_{22}$ 混合烯烃与 $C_{15}-C_{22}$ 混合异构烷烃以重量比为 2 : 8-3 : 7 混合时显示了“协和效应”,取得了最佳效果。

[0021] 本发明的发明人研究发现,虽然 $C_{15}-C_{22}$ 混合烯烃可以通过不同方式获得,例如除了下述由 C_5-C_7 α 烯烃三聚得到外,还可以通过前述乙烯齐聚得到,或者通过 C_8-C_{12} α 烯烃二聚得到,或者通过 C_3-C_5 α 烯烃五聚得到,但是通过 C_8-C_{12} α 烯烃二聚得到的混合 α 烯烃聚合油其 40°C 时的粘度一般大于 6 平方毫米 / 秒。用 C_3-C_5 混合烯烃的五聚体,则粘度指数太小,闪点低,安全性太差,也不适于用作低粘度冷冻机油的基础油。而通过由 C_5-C_7 α 烯烃三聚反应得到的 $C_{15}-C_{22}$ 混合烯烃大部分是 C_5-C_7 α 烯烃的三聚体,这种三聚体具有适中的非对称性、较高的闪点、优良的低温流动性以及适宜的低粘度(一般在 3 至小于 6 平方毫米 / 秒的范围内)。

[0022] 因此,根据本发明,所述 $C_{15}-C_{22}$ 混合烯烃通过 C_5-C_7 α 烯烃三聚反应得到,具体地,所述 $C_{15}-C_{22}$ 混合烯烃的制备方法包括在烯烃聚合条件下,将 C_5-C_7 混合 α 烯烃与和烯烃聚合催化剂接触,接触的温度为 130-160°C,接触的压力为 0.1-0.2 兆帕,烯烃聚合催化剂为 C_5-C_7 混合 α 烯烃重量的 0.2-3 重量%,所述烯烃聚合催化剂为超强酸催化剂、杂多酸催化剂或路易斯酸络合催化剂。所述催化剂的种类、组成和制备方法已经在各种专利和非专利文献中做了详细报道。其中,所述超强酸催化剂可以是固体超强酸催化剂或者液体超强酸催化剂,所述固体超强酸催化剂例如可以选自 SO_4^{2-} 、 ClO_4^- 或 NO_3^- 负载在金属氧化物上的固体超强酸,所述金属氧化物选自元素周期表第 IIB、IVB、VB、VIB、VIIB、VII、VIII 和 IIIA 族中的金属元素的氧化物,优选所述氧化物为锌、钛、锆、钒、铬、钼、钨、锰、铁、钴、镍、铝、镓的氧化物,更优选为锆的氧化物。其中 SO_4^{2-} 、 ClO_4^- 、 NO_3^- 与金属氧化物的比例为本领域的常规比例即可,例如,以固体超强酸的总量为基准, NO_3^- 的含量为 0.1-10 重量%,金属氧化物的重量为 90-99.9 重量%。超强酸的制备方法已为本领域技术人员所公知,在此不再赘述。所述杂多酸可以是磷钨杂多酸、钼钒磷杂多酸、钨硅杂多酸、磷钼杂多酸、钨磷杂多酸。所述路易斯酸络合催化剂可以是 $BF_3 \cdot ROH$ 、 $AlCl_3 \cdot NaCl$ 、 $AlCl_3 \cdot EtO$ 、 $AlCl_3 \cdot ROH$ 、 $AlCl_3 \cdot RC = O$, R 优选为碳原子数为 1-6 的烷基。所述烯烃聚合可以是连续式或间歇式,所述连续式例如可以是固定床的形式。对于一般的实验室试验,通常采用间歇式方法进行烯烃聚合;而对于工业化生产,则一般采用连续式方法进行烯烃聚合。当采用间歇式方法进行烯烃聚合时,所述接触的时间可以是 1-4 小时。

[0023] 根据本发明,所述 $C_{15}-C_{22}$ 混合烯烃的制备方法还包括在 C_5-C_7 混合 α 烯烃与和烯烃聚合催化剂接触完毕后加入碱性物质和助滤剂,于 70-80°C 下反应 0.5-2 小时后蒸馏,切取粘度为 3 至小于 6 平方毫米 / 秒的馏分,即为本发明所需的作为混合 α 烯烃聚合油的 $C_{15}-C_{22}$ 混合烯烃。其中,所述碱性物质可以是碱土金属氧化物、碱土金属氢氧化物、碱金属氧化物或碱金属氢氧化物,例如 CaO 、 $Ca(OH)_2$ 、氧化镁、氢氧化钠,优选使用 $Ca(OH)_2$ 。所述助滤剂例如可以是活性白土、氧化铝,优选活性白土。所述碱性物质如 $Ca(OH)_2$ 和助滤剂如活性白土的加入量分别为 C_5-C_7 混合 α 烯烃和催化剂总量的 1-5 重量%即可,优选为 2-3 重

量%。

[0024] 所述 $C_{15}-C_{21}$ 混合异构烷烃可以为所述 $C_{15}-C_{21}$ 混合烯烃的加氢产物或者 $C_{10}-C_{14}$ 混合 α 烯烃的芳烷基化产物。所述 $C_{15}-C_{22}$ 混合烯烃的加氢产物可以通过本领域公知的各种方法得到, 优选所述 $C_{15}-C_{22}$ 混合烯烃的加氢产物的制备方法包括, 在加氢条件下和加氢催化剂存在下, 将 $C_{15}-C_{22}$ 混合烯烃与氢气接触; 所述加氢条件包括温度为 $260-280^{\circ}\text{C}$ 、氢分压为 $3-7$ 兆帕、氢与 $C_{15}-C_{22}$ 混合烯烃的体积比为 $8-16$; 所述加氢催化剂为 Ni-W-Mo-F 、 $\text{Pt-}\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、雷尼 (Raney Ni) 镍和非晶态镍中的一种或几种。所述加氢优选为二段加氢, 其中一段加氢优选在温度为 $270-280^{\circ}\text{C}$ 、氢分压为 $3-7$ 兆帕、氢与油的体积比为 $8-16$ 、催化剂为 Ni-W-Mo-F 条件下进行; 二段加氢优选在温度为 $260-270^{\circ}\text{C}$ 、氢分压为 $3-7$ 兆帕、氢与油的体积比为 $8-16$ 、催化剂为 $\text{Pt-}\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 条件下进行。所述加氢操作已为本领域技术人员所公知, 在此不再赘述。所述 $C_{15}-C_{22}$ 混合烯烃与氢气接触的方式可以是连续式或间歇式, 所述连续式可以采用固定床进行。当采用间歇式方法进行烯烃加氢时, 所述接触的时间可以是 $2-12$ 小时; 当采用间歇式方法进行烯烃聚合时, 体积空速可以为 $5-24$ 小时⁻¹。

[0025] 当上述加氢与 $C_{15}-C_{22}$ 混合烯烃的制备相结合时, 所述加氢可以在上述与碱性物质和助滤剂接触后蒸馏前进行, 也可以在蒸馏后进行。

[0026] 所述 $C_{10}-C_{14}$ 混合 α 烯烃的芳烷基化产物可以通过本领域公知的各种方法进行, 本发明优选所述 $C_{10}-C_{14}$ 混合烯烃的芳烷基化产物的制备方法包括, 在烷基化条件下, 在烷基化催化剂存在下, 将 $C_{10}-C_{14}$ 混合 α 烯烃与 C_6-C_8 芳烃接触; 所述烷基化条件包括催化剂的加入量为 $C_{10}-C_{14}$ 混合烯烃和 C_6-C_8 芳烃总重量的 $0.2-2$ 重量%, $C_{10}-C_{14}$ 混合 α 烯烃和 C_6-C_8 芳烃的重量比为 $1:1-1:1.2$, 接触的温度为 $60-90^{\circ}\text{C}$; 所述烷基化催化剂为 HF 、 BF_3 、 AlCl_3 、固体超强酸催化剂和杂多酸催化剂中的一种或几种。所述 $C_{10}-C_{14}$ 混合 α 烯烃与 C_6-C_8 芳烃接触的方式可以是连续式或间歇式, 所述连续式可以采用固定床进行。当采用间歇式方法进行芳烷基化时, 所述接触的时间可以是 $1-3$ 小时。所述 $C_{10}-C_{14}$ 混合烯烃为 $C_{10}-C_{14}$ 的 α 烯烃、 $C_{10}-C_{14}$ 的蜡裂解烯烃、 $C_{10}-C_{14}$ 的正构烷烃脱氢烯烃中的一种或几种; 所述的 C_6-C_8 芳烃为苯、甲苯、二甲苯、乙苯中的一种或几种。

[0027] 根据本发明提供的冷冻机油组合物, 所述添加剂及其含量可以是用于冷冻机油组合物的各种常规添加剂及其常规含量。例如, 所述添加剂可以是用于改善冷冻机油润滑性能的润滑剂、提高减摩性能的减摩剂和改善热氧化安定性的抗氧剂、抗腐蚀剂、抗泡剂等。

[0028] 所述润滑剂可以是本领域通用的磷酸酯类润滑剂, 如三甲苯基磷酸酯、三苯基磷酸酯、辛基二苯基磷酸酯、苄基二苯基磷酸酯、苯基硫代磷酸酯中的一种或几种。以组合物的总量为基准, 润滑剂的含量可以为 $0-6.0$ 重量%, 优选为 $1.0-3.5$ 重量%。

[0029] 所述减摩剂可以是本领域通用的长链脂肪酸、长链脂肪醇、长链脂肪酯、酰胺、磷酸酯和市售的节能减摩剂中的一种或几种, 具体地可以是油酸、二聚亚油酸、十二醇、硬脂酸丁酯、油酸乙二醇酯、油酸酰胺、苯三唑十二胺盐等、二异辛基磷酸酯和共晶滚球中的一种或几种。以组合物的总量为基准, 减摩剂的含量可以为 $0-0.8$ 重量%, 优选为 $0.02-0.6$ 重量%。

[0030] 所述抗氧剂可以是本领域通用的各种酚型抗氧剂, 如 $2,6-$ 二叔丁基对甲酚、 $2,3-$ 二叔丁基- $4-$ 甲酚、 $2,6-$ 二叔丁基酚、 $4,4'$ -四甲基二(2,6-二叔丁基酚)、对苯二酚、 β -萘酚中的一种或几种。以组合物的总量为基准, 抗氧剂的含量可以为 $0-3$ 重量%, 优选

为 0.2-0.8 重量%。

[0031] 所述抗腐蚀剂可以为本领域通用的苯三唑衍生物和噻二唑衍生物类抗腐蚀剂,如 N, N- 二烷基氨基亚甲基苯三唑、2,5- 二巯基 -1,3,4- 噻二唑衍生物、二巯基 - 苯并噻二唑、二巯基噻二唑钠中的一种或几种。以组合物的总量为基准,所述抗腐蚀剂的含量可以为 0-0.1 重量%,优选为 0.02-0.05 重量%。

[0032] 所述抗泡剂可以为本领域通用的抗泡剂,如二甲基硅油、丙烯酸酯的均聚物或共聚物中的一种或几种。以组合物的总量为基准,所述抗泡剂的含量可以是 0-0.01 重量%,优选为 0.001-0.005 重量%。

[0033] 除非特别说明,本发明所述原料和试剂均为市售商品。

[0034] 由于本发明只涉及对冷冻机油组合物组分的改进,对冷冻机油组合物的制备方法没有特别的限定,采用常规的操作方法即可,例如,包括将基础油和各种添加剂混合均匀。其中,所述基础油可以采用本发明上述方法制备。

[0035] 本发明中,所述馏程采用 ASTM D 2887 标准方法测定,该方法为采用气相色谱法的石油产品馏分分布测定法;所述粘度采用 GB/T 265 方法测定。

[0036] 下面通过实施例对本发明作进一步说明。

[0037] 实施例 1

[0038] 本实施例用于说明本发明提供的冷冻机油组合物及其制备方法。

[0039] 将 1000 重量份 C₅-C₇ 混合 α 烯烃(兰州石化总厂提供)和 10 重量份磷钨杂多酸在 140℃、0.1 兆帕下反应 1.5 小时,冷却沉降分去沉渣后,在产物中加入 20 重量份 Ca(OH)₂、30 重量份活性白土,于 75℃下反应 0.5 小时,过滤除去白土,在减压下切割,得到 600 重量份 ISO VG5 馏分,测得该馏分的粘度为 4 平方毫米/秒、其中馏程为 272-288℃的占 80 重量%、馏程大于 288℃至 300℃的占 20 重量%。从中取出 100 重量份上述馏分与 0.5 重量份 2,6- 二叔丁基对甲酚、3 重量份三甲苯基磷酸酯、0.2 重量份油酸乙二醇酯和 0.03 重量份 N, N- 二烷基氨基亚甲基苯三唑混合均匀,调配成冷冻机油组合物 S1,其理化性质见表 1。

[0040] 实施例 2

[0041] 本实施例用于说明本发明提供的冷冻机油组合物及其制备方法。

[0042] 将 1000 重量份白蜡裂解的 C₆-C₇ 混合 α 烯烃(抚顺石油一厂提供)和 5 重量份 AlCl₃·NaCl 在 150℃、0.2 兆帕下反应 1.5 小时,冷却沉降分去沉渣后,在产物中加入 30 重量份 Ca(OH)₂、20 重量份活性白土,于 75℃下反应 0.5 小时,过滤除去白土,在减压下切割,得到 700 重量份 ISO VG5 馏分,测得该馏分的粘度为 5 平方毫米/秒、馏程为 271-290℃的占 68 重量%、馏程为 290℃以上至 300℃的占 32 重量%。从中取出 100 重量份上述馏分与 0.3 重量份 4,4'- 四甲基二(2,6- 二叔丁基酚)、2 重量份苯基硫代磷酸酯、1 重量份共晶滚球、0.03 重量份二巯基 - 苯并噻二唑混合均匀,调配成冷冻机油组合物 S2,其理化性质见表 1。

[0043] 实施例 3

[0044] 本实施例用于说明本发明提供的冷冻机油组合物及其制备方法。

[0045] 将 1000 重量份皂蜡裂解的 C₅-C₇ 混合 α 烯烃(抚顺石油一厂提供)和 12 重量份 BF₃·CH₃CH₂OH 在 140℃、0.15 兆帕下反应 1.5 小时,冷却沉降分去沉渣后,在产物中加入 30 重量份 Ca(OH)₂、20 重量份活性白土,于 75℃下反应 0.5 小时,过滤除去白土,在减

压下切割,得到 500 重量份 ISO VG5 馏分,测得该馏分的粘度为 3.6 平方毫米 / 秒、馏程为 262-280℃的占 81 重量%、馏程为 280-300℃的占 19 重量%。从中取出 100 重量份上述馏分与 0.3 重量份 4,4'-四甲基二(2,6-二叔丁基酚)、2 重量份苯基硫代磷酸酯、1 重量份共晶滚球、0.03 重量份二巯基苯并噻二唑混合均匀,调配成冷冻机油组合物 S3,其理化性质见表 1。

[0046] 实施例 4

[0047] 本实施例用于说明本发明提供的冷冻机油组合物及其制备方法。

[0048] 将 1000 重量份软蜡(含油量 20%)裂解的 C₅-C₆ 混合 α 烯烃(抚顺石油一厂提供)和 10 重量份 SO₄²⁻/ZrO₂ 催化剂在 135℃、0.11 兆帕下反应 1.0 小时,冷却沉降分去沉渣后,在产物中加入 30 重量份 Ca(OH)₂、20 重量份活性白土,于 75℃下反应 0.5 小时,过滤除去白土,在减压下切割,得到 680 重量份 ISO VG5 馏分,测得该馏分的粘度为 4.5 平方毫米 / 秒、馏程为 270-290℃的占 63 重量%,馏程为 290℃以上至 310℃的占 37 重量%。从中取出 100 重量份上述馏分与 0.3 重量份 4,4'-四甲基二(2,6-二叔丁基酚)、2 重量份苯基硫代磷酸酯、1 重量份共晶滚球、0.05 重量份苯三唑十二胺盐和 0.03 重量份 2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑混合均匀,调配成冷冻机油组合物 S4,其理化性质见表 1。

[0049] 实施例 5

[0050] 本实施例用于说明本发明提供的冷冻机油组合物及其制备方法。

[0051] 将 200 重量份白蜡裂解的 C₁₀-C₁₄ 混合 α 烯烃(抚顺石油一厂提供)和 100 重量份苯在 3 重量份 ClO₄⁻/ZrO₂ 催化剂在 65℃、0.1 兆帕下反应 3 小时,冷却沉降分去沉渣后,在产物中加入 10 重量份 Ca(OH)₂、10 重量份活性白土,于 75℃下反应 0.5 小时,过滤除去白土,在减压下切割,得到 560 重量份 ISO VG5 馏分,测得该馏分的粘度为 4.6 平方毫米 / 秒、馏程为 272-290℃的占 88 重量%,馏程为 290-300℃的占 12 重量%。从中取出 100 重量份上述馏分与 0.3 重量份 4,4'-四甲基二(2,6-二叔丁基酚)、2 重量份苯基硫代磷酸酯、1 重量份共晶滚球、0.05 重量份苯三唑十二胺盐和 0.03 重量份 2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑混合均匀,调配成冷冻机油组合物 S5,其理化性质见表 1。

[0052] 实施例 6

[0053] 本实施例用于说明本发明提供的冷冻机油组合物及其制备方法。

[0054] 将 1000 重量份 C₅-C₇ 混合 α 烯烃(兰州石化总厂提供)和 10 重量份磷钨杂多酸在 140℃、0.12 兆帕下反应 1.5 小时,冷却沉降分去沉渣后,在产物中加入 20 重量份 Ca(OH)₂、30 重量份活性白土,于 75℃下反应 0.5 小时,过滤除去白土,在减压下切割,得到 600 重量份 ISO VG5 馏分,测得该馏分的粘度为 4.8 平方毫米 / 秒、其中馏程为 272-288℃的占 80 重量%、馏程大于 288℃至 300℃的占 20 重量%。

[0055] 将 1000 重量份 C₅-C₇ 混合 α 烯烃(兰州石化总厂提供)和 10 重量份磷钨杂多酸在 140℃、0.2 兆帕下反应 1.5 小时,冷却沉降分去沉渣后,在产物中加入 20 重量份 Ca(OH)₂、30 重量份活性白土,于 75℃下反应 0.5 小时,然后将所得产物进行二段加氢,其中一段加氢的温度为 270-280℃、氢分压为 3-7 兆帕、氢与油的体积比为 8-16、催化剂为 Ni-W-Mo-F 条件下进行;二段加氢的温度为 260-270℃、氢分压为 3-7 兆帕、氢与油的体积比为 8-16、催化剂为 Pt-α Al₂O₃,加氢完毕后过滤除去白土,在减压下切割,得到 600 重量份 ISO VG5 馏分,测得该馏分的粘度为 4.3 平方毫米 / 秒、其中馏程为 272-288℃的占 70 重量%、馏程大于

288℃至 300℃的占 30 重量%。

[0056] 从上述两种馏分中各取出 50 重量份与 0.5 重量份 2,6-二叔丁基对甲酚、3 重量份三甲苯基磷酸酯、0.2 重量份油酸乙二醇酯和 0.03 重量份 N,N-二烷基氨基亚甲基苯三唑混合均匀,调配成冷冻机油组合物 S6,其理化性质见表 1。

[0057] 对比例 1

[0058] 将 1000 重量份乙烯齐聚法得到的 C₁₀ α 烯烃(吉林石化公司提供)和 10 重量份磷钨杂多酸在 140℃下反应 1.5 小时,冷却沉降分去沉渣后,在产物中加入 20 重量份 Ca(OH)₂、30 重量份活性白土,于 75℃下反应 0.5 小时,过滤除去白土,在减压下切割,得到 200 重量份 ISO VG7 馏分,测得该馏分的粘度为 6.5 平方毫米/秒、其中馏程为 270-288℃的占 20 重量%、馏程大于 288℃至 300℃的占 80 重量%。从中取出 100 重量份上述馏分与 0.5 重量份 2,6-二叔丁基对甲酚、3 重量份三甲苯基磷酸酯、0.2 重量份油酸乙二醇酯和 0.03 重量份 N,N-二烷基氨基亚甲基苯三唑混合均匀,调配成参比冷冻机油组合物 CS1,其理化性质见表 1。

[0059] 对比例 2

[0060] 将 1000 重量份 C₈-C₁₂ 混合 α 烯烃(兰州石化总厂提供)和 10 重量份磷钨杂多酸在 140℃下反应 1.5 小时,冷却沉降分去沉渣后,在产物中加入 20 重量份 Ca(OH)₂、30 重量份活性白土,于 75℃下反应 0.5 小时,过滤除去白土,在减压下切割,得到 300 重量份 ISO VG7 馏分,测得该馏分的粘度为 7.5 平方毫米/秒、其中馏程为 270-290℃的占 20 重量%、馏程大于 290℃至 340℃的占 80 重量%。从中取出 100 重量份上述馏分与 0.5 重量份 2,6-二叔丁基对甲酚、3 重量份三甲苯基磷酸酯、0.2 重量份油酸乙二醇酯和 0.03 重量份 N,N-二烷基氨基亚甲基苯三唑混合均匀,调配成参比冷冻机油组合物 CS2,其理化性质见表 1。

[0061] 对比例 3

[0062] 将 1000 重量份 C₃-C₅ 混合 α 烯烃(兰州石化总厂提供)和 10 重量份磷钨杂多酸在 40℃下反应 1.5 小时,冷却沉降分去沉渣后,在产物中加入 20 重量份 Ca(OH)₂、30 重量份活性白土,于 75℃下反应 0.5 小时,过滤除去白土,在减压下切割,得到 200 重量份 ISO VG10 馏分,测得该馏分的粘度为 9.5 平方毫米/秒、其中馏程为 275-288℃的占 15 重量%、馏程大于 288℃至 360℃的占 85 重量%。从中取出 100 重量份上述馏分与 0.5 重量份 2,6-二叔丁基对甲酚、3 重量份三甲苯基磷酸酯、0.2 重量份油酸乙二醇酯和 0.03 重量份 N,N-二烷基氨基亚甲基苯三唑混合均匀,调配成参比冷冻机油组合物 CS3,其理化性质见表 1。

[0063] 对比例 4

[0064] 对目前市场上使用最广的以 R600A 为制冷剂的烃基冷冻机油 CS4(商品名 sunisol GS Aj sun oil Co. 生产)进行同样的理化性质评价,结果见表 1。

[0065] 对比例 5

[0066] 切取 N7 环烷基基础油 260-330℃的馏分(克拉玛依石油公司提供),进行同样的理化性质评价,结果见表 1。

[0067] 表 1

[0068]

样品 编号	运动粘度 (平方毫米/秒)		粘度 指数	倾点 (°C)	闪点 (°C)	絮凝点 (°C)	Falex 极压 负荷(磅)	密封管试验 (175°C, 14D)	摩擦 系数	摩擦系数 (T), (EHL)
	40°C	100°C								
S1	4.15	1.56	/	-58	138	<-60	500	通过	0.4770	0.085
S2	5.45	1.81	/	-58	152	<-60	600	通过	0.4805	0.086
S3	3.82	1.48	/	-60	130	<-60	500	通过	0.4765	0.080
S4	4.62	1.60	/	-60	138	<-60	600	通过	0.4785	0.085
S5	4.58	1.70	/	<-60	140	<-60	620	通过	0.4783	0.082
S6	4.38	1.58	/	-58	168	<-60	650	通过	0.4833	0.084
CS1	6.2	1.92	/	-50	165	-50	400	通过	0.5002	0.090
CS2	7.45	2.12	75	-50	170	-50	400	通过	0.5108	0.092
CS3	9.78	2.32	16	-50	135	-50	400	通过	0.7623	0.110
CS4	11.96	2.64	19	-46	150	-50	600	通过	0.7745	0.115
CS5	5.38	1.66	25	-54	120	-50	300	通过	0.7813	0.120
方法	GB/T265		GB/ T254 1	GB/T 3535	GB/T 3536	GB/T 12577	ASTM D323	JISK2221	注 1	注 2

[0069] 注 1 :SRV 摩擦磨损试验机测定, 试验条件 : 室温, 1500 r / 分钟, 50 牛, 60 分钟。

[0070] 注 2 :用微牵引仪 (MTM) 测定, 试验条件为 :1.25 吉帕, 40°C, 10% 滚滑比。

[0071] 压缩机性能试验

[0072] 将实施例 1-6 和对比例 1-5 制备的冷冻机油样品各取 300 毫升注入冰箱压缩机中, 用 30 克 R600A 作制冷剂, 在压缩机性能试验台上进行性能试验, 测定它们的 COP 值, 并通过 COP 值推算出它们的节能效果, 结果见表 2。

[0073] 表 2

[0074]

样品编号	S1	S2	S3	S4	S5	S6	CS1	CS2	CS3	CS4	CS5
节能率 (%)	12.1	10.5	11.0	12.0	12.8	12.6	8.1	6.5	5.1	4.0	8.4

[0075] 从上表 1 和表 2 的结果可以看出, 本发明提供的冷冻机油组合物具有优良的与 R600A 制冷剂的相容性和热化学稳定性, 并具有较高粘度指数、较高闪点、优良的低温流动性和良好的润滑性及较低的摩擦系数, 显示了较明显的节能效果。