



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101484552 B

(45) 授权公告日 2012.08.22

(21) 申请号 200780025649.7 *C07C 67/08* (2006.01)  
(22) 申请日 2007.06.14 *C07C 29/149* (2006.01)  
(30) 优先权数据 *C07C 1/20* (2006.01)  
20065404 2006.06.14 FI  
(85) PCT申请进入国家阶段日 (56) 对比文件  
2009.01.06 CN 1688673 A, 2005.10.26, 全文.  
(86) PCT申请的申请数据 审查员 李健  
PCT/FI2007/050354 2007.06.14  
(87) PCT申请的公布数据  
W02007/144473 EN 2007.12.21  
(73) 专利权人 耐思特石油公司  
地址 芬兰埃斯波  
(72) 发明人 E·科伊武萨尔米  
(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专  
利商标事务所 11038  
代理人 任宗华  
(51) Int. Cl.  
*C10G 3/00* (2006.01)  
*C07C 2/04* (2006.01)  
*C07C 9/16* (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 14 页 附图 1 页

(54) 发明名称  
制造基础油的方法

(57) 摘要  
通过将脂肪酸转化为烯烃,随后将烯烃低聚,来源于可再生来源的原料转化为在基础油馏程中没有杂原子的支化和饱和烃。

1. 制造支化饱和烃的方法,其特征在于在第一步中,包括至少一种脂肪酸的原料与至少一种脂肪醇酯化形成酯,在第二步中,获得的酯氢化为脂肪醇,在第三步中,获得的脂肪醇脱水为  $\alpha$ -烯烃,在第四步中, $\alpha$ -烯烃低聚为低聚物,和在第五步中,氢化该低聚物。

2. 根据权利要求 1 的方法,其特征在于脂肪酸具有 8-26 的总碳数。

3. 根据权利要求 1 的方法,其特征在于脂肪酸具有 12-20 的总碳数。

4. 根据权利要求 1 的方法,其特征在于原料来源于生物原材料。

5. 根据权利要求 1 的方法,其特征在于在第一步中,至少一种脂肪酸在 0-0.1MPa 压力和 120-320°C 温度下,与 1-2 摩尔过量的总碳数为 8-26 的脂肪醇一起酯化。

6. 根据权利要求 1 的方法,其特征在于在第一步中,至少一种脂肪酸在 0-0.1MPa 压力和 120-320°C 温度下,与 1-2 摩尔过量的总碳数为 12-20 的脂肪醇一起酯化。

7. 根据权利要求 1 的方法,其特征在于在第二步中,一种或多种酯在氢气存在下,在 100-350°C 温度和 10-40MPa 压力下,在选自铜催化剂和亚铬酸铜催化剂的氢化催化剂存在下氢化为脂肪醇。

8. 根据权利要求 1 的方法,其特征在于将第二步中获得的部分脂肪醇再循环至第一步。

9. 根据权利要求 1 的方法,其特征在于在第三步中,第二步中获得的脂肪醇,在 0-10MPa 压力和 250-400°C 温度下,在选自活性氧化铝催化剂、 $\gamma$ -氧化铝催化剂、 $\theta$ -氧化铝催化剂和包含负载在氧化铝上的氧化锆的催化剂的催化剂存在下脱水为  $\alpha$ -烯烃。

10. 根据权利要求 1 的方法,其特征在于在第四步中, $\alpha$ -烯烃在 25-300°C 温度和 0.01-10MPa 压力下,在包括多相或均相催化剂的低聚催化剂存在下低聚。

11. 根据权利要求 10 的方法,其特征在于低聚催化剂为酸性微孔或中孔催化剂。

12. 根据权利要求 1 的方法,其特征在于在第五步中,低聚物在选自钨碳催化剂、负载在硅藻土上的镍催化剂和加氢精制催化剂存在下,在 25-400°C 温度和 0.01-10MPa 氢压下氢化。

13. 根据权利要求 1-12 任一项的方法,其特征在于制造基础油或基础油组分。

14. 根据权利要求 1-12 任一项的方法,其特征在于制造聚  $\alpha$ -烯烃。

15. 聚烯烃基础油或基础油组分,其具有 26-52 的碳数和化学结构  $R' -CH(R_a) -CH(R_b) -R''$ ,其中  $R'$ 、 $R''$ 、 $R_a$  和  $R_b$  的每一个为具有 1-28 个碳原子的线性或支化烷基,并且该聚烯烃基础油或基础油组分由以下方法获得,其中在第一步中,包括至少一种脂肪酸的原料与至少一种脂肪醇酯化形成酯,在第二步中,获得的酯氢化为脂肪醇,在第三步中,获得的脂肪醇脱水为  $\alpha$ -烯烃,在第四步中, $\alpha$ -烯烃低聚为低聚物,和在第五步中,氢化该低聚物。

16. 根据权利要求 15 的聚烯烃基础油或基础油组分,其特征在于  $R'$ 、 $R''$ 、 $R_a$  和  $R_b$  的每一个为具有 1-16 个碳原子的线性或支化烷基。

17. 根据权利要求 15 或 16 的聚烯烃基础油或基础油组分,其特征在于其具有低于 -15°C 的倾点和高于 120 的粘度指数。

## 制造基础油的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及制造烃的方法，特别是由可再生来源制造支化饱和烃的方法，并且涉及制造适用于基础油的烃和特别是聚  $\alpha$ -烯烃的方法。所述方法包括烯烃制备步骤，随后的烯烃低聚步骤和氢化步骤。

[0002] 发明背景

[0003] 基础油用于制造汽车润滑油，例如发动机油和传动油，和工业应用润滑油，例如润滑脂油、操作油、白油和金属加工油。润滑剂为通常含有添加剂来增强其用于特殊应用的性能的基础油配制料。润滑剂配制料中更通常使用的添加剂为氧化抑制剂、防锈剂、金属减活剂、耐磨剂、耐极压添加剂、倾点下降剂、去垢-分散剂、粘度指数改进剂、泡沫抑制剂等。基础油为润滑剂产品中的主要成分，并且显著有助于精制的润滑剂产品的性能。

[0004] 通过提供具有改进工艺性能的烃基础油来改进润滑剂性能的努力，已经是石油工业中科研工作多年的目标。这一点是因为新的发动机技术需要比基于常规矿物油的那些更加耐用的润滑剂。就润滑剂和由此基础油性能改善而言，已经对在很宽的温度范围内显示有用粘度，即粘度指数 (VI) 改善，同时还显示等于或超过矿物油的润滑性、热和氧化稳定性和倾点的流体进行工业研究。这些合成润滑剂在很大的操作条件范围内显示比常规矿物油润滑剂更低的摩擦特性，因此它们能够提高各类设备，包括发动机、传动装置、蜗轮和牵引驱动装置的机械效率。

[0005] 除发动机工艺之外，严格的环保要求同样使得工业研发更复杂的基础油。需要无硫燃料和基础油，以便得到现代车辆中新的和高效的防污染技术的全部效果，和中断氮氧化物、挥发性烃和颗粒的排放，以及实现废气中的二氧化硫的直接还原。欧盟已经规定这些燃料应从 2005 年用于市场，并且它们必须从 2009 年成为销售的唯一形式。常规矿物油基础油含有硫、氮、芳烃化合物，以及通常还含有挥发性化合物。与新的无硫和无芳烃基础油相比，它们较不适用于新的发动机，并且因此在环境方面也是更加有害的。

[0006] 假定使用基于生物原材料的基础油将导致二氧化碳排放物明显减少。这一点应归于可再生基础油的封闭的碳循环。当基础油在其生命周期末端燃烧时或由于在发动机内燃烧的油耗，释放进空气中的  $\text{CO}_2$  由生长的植物再循环，随后被加工成为基础油。因此，基于生物材料的基础油的增加的应用代表一个重要步骤，以满足与《京都议定书》一致的减排目标。

[0007] 对高性能润滑剂的增加的需求特别需要高质量基础油。American Petroleum Institute (美国石油学会) (API) 根据表 1 中所示特性分级基础油。类似的分类还由 Association Technique de L' Industrie Européenne des Lubrifiants (或 Technical Association of the European Lubricants Industry, ATIEL) 使用，所述分类还包括 VI 组：聚内烯烃 (Polyinternalolefin) (PIO)。在该分类中，术语“饱和”包括链烷和环烷化合物，但不包括芳烃化合物。

[0008] API 1509 定义基础油料如下：“基础油料为由单一制造商按照相同规格（与原料来源或制造商场地无关）生产的润滑剂组分；其满足相同的制造商规范；并由唯一的化学

式、产品识别号或者两者来标识。基础油料可以使用各种不同的操作制造,包括但不限于蒸馏、溶剂精制、氢加工、低聚、酯化和再精制。再精制原料应基本上没有经由制造、污染或前述应用引入的材料”。基础油为用于 API 特许油的基础油料或基础油料共混物。

[0009] 通常润滑基础油为运动粘度在 100℃ (KV100, 测量于 100℃ 的运动粘度) 为约 3mm<sup>2</sup>/s 或更高;倾点 (PP) 为约 -12℃ 或更低;和粘度指数 (VI) 为约 120 或更高的基础油。III 组中的油为极高粘度指数 (VHVI) 基础油,其由原油通过氢化裂解和催化脱蜡或溶剂脱蜡制成。III 组基础油也可以由来源于原油精炼的粗蜡的催化脱蜡制造,或由来源于由天然气或煤基原材料费-托合成的蜡的催化脱蜡制造。IV 组基础油为聚  $\alpha$ - 烯烃 (PAO) 基础油。

[0010] 表 1. 基础油的 API- 分级

[0011]

组	饱和物/wt% (ASTM D 007)	硫/wt% (ASTM D 1552/D 2622/ D 3120/D 4294/D 4927)	粘度指数(VI) (ASTM D 2270)
I	< 90 和/或	> 0.03	80 ≤ VI < 120
II	≥ 90	≤ 0.03	80 ≤ VI < 120
III	≥ 90	≤ 0.03	120 ≤ VI
IV	所有聚 $\alpha$ - 烯烃 (PAO)		
V	未包括在 I- IV 组中的所有其他基础油		

[0012] 脂肪酸已经在化学工业中的各种应用中用作原材料,通常用于制造从润滑剂、聚合物、燃料和溶剂到化妆品的产品。脂肪酸通常由木浆工艺或由蔬菜或动物来源的甘油三酸酯水解获得。天然甘油三酸酯通常为丙三醇与具有 10-26 个碳原子的直链偶碳原子数羧酸的酯。最普通的脂肪酸含有 16、18、20 或 22 个碳原子。脂肪酸可以是饱和的,或它们可以含有一个或多个不饱和键。不饱和脂肪酸通常为具有顺式构型的具有碳-碳双键的烯烃族。不饱和中心出现在碳链中的优先位置。最普通的位置为  $\omega$ 9,例如油酸 (C18:1) 和芥酸 (C22:1) 中。多不饱和酸通常具有顺式-烯属双键的亚甲基-中断的排列。

[0013] 常规的生物来源的基础油包括酯,它们的用途限于特殊应用,例如制冷压缩机润滑剂\生物液压油和金属加工油。作为极性化合物,当用作发动机油时,酯经受比烃更大的密封-溶胀倾向。在液压应用中,酯不适合于与软管弹性体一起使用。另外,发动机油配制料中使用的酯不可与未进行新的发动机测试的其他酯互换。作为替代,由纯烃结构构成的基础油可部分彼此互换。当用作发动机油时,酯基础油容易水解产生酸,腐蚀润滑系统。此外,酯的更大缺点是为非极性烃基油开发的添加剂对酯基础油无效。合成酯的另一个主要缺点是它们固有地比高质量矿物基础油更加昂贵。

[0014] 高质量基础油的需求已经导致采用由  $\alpha$ - 烯烃 (1- 烯烃) 低聚产生的许多聚  $\alpha$ - 烯烷基合成润滑剂。可用作合成基础油的聚  $\alpha$ - 烯烃可以由均相弗里德尔-克拉夫茨催化剂,例如 BF<sub>3</sub> 或 AlCl<sub>3</sub> 合成,典型地随后氢化以使低聚物相对于氧化和降解而稳定化。在典型的聚  $\alpha$ - 烯烃生产方法中,1- 癸烯用作起始原料。1- 癸烯的聚合物和 1- 癸烯与 1- 辛烯和 / 或 1- 十二碳烯的混合物通常产生具有高粘度指数 (VI) 和低倾点的基础油。聚  $\alpha$ - 烯

烃可用作润滑剂、传动液和转换器流体的基础油。

[0015] 典型地,高度饱和的聚  $\alpha$ - 烯烃基础油含有极低水平的环烷,高度饱和的 VHVI 基础油含有高水平的多环烷。一定量单环烷烃在基础油是必要的,以提供适当的添加剂溶解性和弹性体相容性。相比单环烷烃,多环烷是较不合乎需要的,因为它们粘度指数较差,氧化稳定性较低以及 Noack 挥发性提高。

[0016] 具有约 5 到约 20 个碳原子的烯烃由许多方法制备,包括石油馏分热和催化裂化、石蜡热裂化、一氯化链烷烃脱氯化氢、低分子量烯烃由齐格勒法聚合、脂肪酸氢化至醇,以及随后醇脱水至烯烃,脂肪酸酯或甘油三酸酯氢化至链烷烃,以及随后链烷烃脱氢至烯烃。

[0017] 脂肪醇可以通过氢解,或换言之之脂肪酯、脂肪酸或甘油三酸酯的氢化以商业规模产生。在脂肪酯路径中,使用中间体甲酯或蜡酯产物的制备。US 5,608,122 公开一种制备蜡酯(或脂肪酯)和随后蜡酯氢化至脂肪醇的方法。在酯化步骤中,脂肪酸和脂肪醇在没有催化剂下,在过量的循环脂肪醇中在 120-320°C 酯化。在 100-300°C,在 20-40MPa 压力下使用常规亚铬酸铜或铜催化剂氢化中间体蜡酯产物产生脂肪醇。

[0018] 在很大程度上不使用脂肪酸直接氢化产生脂肪醇,因为较高反应温度的需求导致低产量,以及因为脂肪酸对催化剂的破坏作用。在甘油三酸酯至脂肪醇的直接加氢法中,除了脂肪醇和丙三醇之外,作为丙三醇的过度还原产物,还获得丙二醇和丙醇。US 6,683,224 教导一种方法,通过在至少化学当量氢气存在下,在 5-30MPa 压力、160-320°C 温度下,在固定床反应器中氢化天然脂肪、油和脂肪衍生物连续生产脂肪醇。在该方法中,酯基以及碳双键在含铜催化剂上氢化,形成饱和脂肪醇,即使是在其中不饱和酯用作原料的情况下。

[0019] 醇脱水形成烯烃是一种最古老的催化反应,许多氧化物是这种反应的适合催化剂。活性氧化铝是主要工业催化剂,典型条件为大气压,250-400°C,每  $\text{h}/\text{m}^3$  催化剂,1-5 $\text{m}^3$  液体。DE 3,915,493 公开一种在常压和 280-300°C 下在汽相中脂肪醇脱水的方法。WO 01/44145 描述一种脱水方法,通过负载在氧化铝上的氧化锆催化剂,将 C4-C40 醇转化为烯烃。

[0020] US 4,554,397 公开一种方法,使用包括镍和至少一种选自铅、锡和锆的金属的催化体系,通过脱羧由饱和脂肪酸或酯制造线性烯烃。可以在上述催化剂中包括添加剂,例如可以添加硫衍生物来减少镍的氢化能量和改进烯烃形成反应的选择率。必须存在氢气以保持催化剂活性。反应在 300-380°C 下进行,压力为大气压或更高。这种反应特别适用于具有 6-30 个碳原子的饱和线性羧酸,以及适用于由所述酸和单或多元醇形成的酯。

[0021] US 5,597,944 公开一种方法,通过在作为催化剂的氧化锰八面体分子筛存在下脱氢,C5- 约 C20 正链烷烃脱氢产生正烯烃。必须存在氢气以防止催化剂焦化。正链烷烃催化脱氢的反应温度为约 100°C - 约 750°C。因为脱氢反应吸热,所以必须向反应不断补充热量以便维持反应。

[0022] 制备 1- 癸烯和其他线性  $\alpha$ - 烯烃的常规路径为通过使用烷基化金属催化剂的乙烯低聚,还产生大范围的具有偶数碳链长度的产物。乙烯聚合通常产生各种  $\alpha$ - 烯烃,从 1- 丁烯至 1-C20 和更高级  $\alpha$ - 烯烃,产物分布取决于聚合度。高级  $\alpha$ - 烯烃,例如 C14 或更高的,通常不用作聚  $\alpha$ - 烯烃的起始原料,因为所得聚合物通常具有不合要求的性能,例如高倾点和高挥发性,使得它们不适合用作高性能基础油。

[0023] US 4,218,330 提供一种用均相阳离子催化剂,例如三氟化硼,使高级烯烃,例如

C12-C18 低聚形成润滑剂产品的方法。使用均相催化剂的聚  $\alpha$ - 烯烃法总是包括复杂的和冗长的催化剂分离步骤。

[0024] US 3, 322, 848 公开一种方法, 使用通过具有 6-15 埃单位的孔隙开口的结晶碱金属硅铝酸盐与可电离金属化合物, 例如稀土金属碱交换制备的微孔催化剂, 由 C10-C18 的  $\alpha$ - 烯烃制造润滑油。这种方法通常导致润滑油产率低和形成大量焦炭。此外, 由 1- 十二碳烯或 1- 十四碳烯制备的产物具有较高的倾点。

[0025] US 5, 453, 556 提供一种低聚方法, 其中使用包括用 VIB 族金属, 例如钨的氧离子改性的 IVB 族金属氧化物, 例如氧化锆的酸性固体的催化剂。C6-C20 的  $\alpha$ - 烯烃原料在 20°C -250°C 反应温度下与低聚催化剂接触。

[0026] US 6, 703, 356 公开高级烯烃的转化, 使用具有在很大程度上开放结构和具有高聚合活性的高活性结晶沸石催化剂。另外, 也可以使用混合氧化物催化剂, 例如  $WO_x/ZrO_2$ , 和酸性粘土催化剂。当与由 C8-C12 烯烃形成的常规聚  $\alpha$ - 烯烃相比, 根据该方法产生的聚烯烃具有低的粘度、挥发性和倾点特性。

[0027] 基于以上所述, 可见需要一种由可再生来源制备适合作为高质量基础油的饱和和支化烃的新的替代方法。

[0028] 发明目的

[0029] 本发明的一个目的为一种由可再生来源制造支化饱和烃的替代方法。

[0030] 本发明的另一个目的为一种制造适合于 IV 组基础油的支化饱和烃的替代方法。

[0031] 本发明的另一个目的为制造聚  $\alpha$ - 烯烃的替代方法。

[0032] 本发明的另一个目的为可由本发明的方法得到的聚  $\alpha$ - 烯烃产品。

[0033] 在权利要求中提供本发明的方法和聚  $\alpha$ - 烯烃产品的特征。

## 发明内容

[0034] 本发明涉及一种制造适用于基础油或基础油组分的支化饱和烃的方法。根据本发明, 已经找到用于由烯烃, 特别是由例如 C12 和更高的高级脂肪酸获得的  $\alpha$ - 烯烃生产聚  $\alpha$ - 烯烃的新的替代方法。烯烃在该方法中用作低聚物制造的中间体, 由此减少对高价 1- 癸烯和其他原油或合成气基烯烃作为原料的需要。在优选实施方案中, 本发明的方法使用可再生原材料用于烯烃生产的来源和使这些烯烃低聚的多相酸性微孔或中孔催化剂。原料适当地包括由可再生来源, 例如植物、蔬菜、动物和鱼脂肪和油获得的脂肪酸。所得低聚物具有优良的倾点、挥发性和粘度特性以及添加剂溶解性。

[0035] 本发明的方法包括多个步骤, 其中在第一步中, 包括脂肪酸的原料转化为酯, 在第二步中, 酯转化为脂肪醇, 在第三步中, 脂肪醇进而转化为  $\alpha$ - 烯烃, 在第四步中, 通过使获得的  $\alpha$ - 烯烃与均相或多相低聚催化剂接触, 将它们转化为支化烃, 和在第五步中, 获得的低聚物氢化产生热稳定的基础油或基础油组分。

[0036] 通过使用来自生物来源的包括杂原子的原料, 获得具有优良的低温性能和高粘度指数的高质量烃产品。

[0037] 附图 1 中给出本发明的方法的优选实施方案。

[0038] 图 1。

[0039] 图 1 中, 加热的脂肪酸原料 1 与 1-2 摩尔过量的再循环脂肪醇 21 一起进入酯化反

反应器 10 中形成蜡酯 11。反应在没有催化剂情况下,约大气压和 150-250°C 温度下进行。通过喷射惰性气体 2,例如氮气排出反应中释出的水 12。将蜡酯 11 和氢气 3 加入到加氢反应器 20 中,其中酯氢化为脂肪醇 21。氢化反应在亚铬酸铜催化剂存在下,在 20-30MPa 压力和 150-250°C 温度下进行。冷却反应器排出产物(图中不存在)并分成再循环的氢气 3 和液体粗脂肪醇 21。将部分脂肪醇 21 引入脱水反应器 30 加工为  $\alpha$ -烯烃 31,部分脂肪醇 21 再循环至酯化反应器 10。脱水反应在负载在  $\gamma$ -氧化铝上的氧化钴催化剂存在下,在约大气压和 280-330°C 温度下进行。 $\alpha$ -烯烃 31 被加入到低聚反应器 40 中,其中它们发生低聚。反应在约 0.01-约 2MPa 压力和 50-200°C 温度下进行。可以由惰性气体 2 加压,优选氮气维持所需压力。低聚中的催化剂优选为中孔材料、沸石或其混合物。将未反应的单体 41 从低聚物混合物中去除并再循环至低聚反应器 40。去除单体之后,聚  $\alpha$ -烯烃混合物 42 由二聚物、三聚物、四聚物和其他高级低聚物组成。将聚  $\alpha$ -烯烃混合物 42 和氢气 3 加入到加氢反应器 50 中,在氢化催化剂,如钨碳催化剂,或负载在硅藻土上的镍催化剂存在下,氢化聚  $\alpha$ -烯烃混合物 42。反应在约 150-200°C 温度和 1-3MPa 氢压下进行。将氢化的聚  $\alpha$ -烯烃产物 51 加入到蒸馏装置 60 中,其可以蒸馏至主要包括二聚物 61、三聚物 62 和 / 或高级低聚物 63 的馏分。

[0040] 定义

[0041] 脂肪酸表示由生物原材料获得的羧酸。所述脂肪酸的碳数高于 C1,优选至少为 C4。

[0042] 饱和基础油或基础油组分包括饱和烃。饱和烃包括链烷烃和脂环烃化合物,但不包括芳烃。链烷烃化合物可以为支化或直链化合物。脂环烃化合物为环状饱和烃,即环烷烃。脂环烃化合物可以含有一个环结构(单环烷烃)或两个环(双环烷烃)或若干环(多环烷烃)。

[0043] 烯烃在此定义为一类具有一个或多个双键的不饱和脂肪烃。这些烯烃可以为直链烯烃或支链烯烃。烯烃可以为  $\alpha$ -烯烃、内烯烃、亚乙烯基烯烃,或其混合物。根据本发明制造的烯烃优选为由生物原材料获得的  $\alpha$ -烯烃。

[0044] 碳数范围的宽度这里表示最大分子和最小分子的碳数之间的差值加一。

[0045] 发明详述

[0046] 令人惊讶地发现可以通过原料化合物结构重整为烯烃化合物,然后低聚,由来源于可再生来源的含杂原子原料获得适合作为基础油或基础油组分的饱和和支化烃。

[0047] 现在提供一种新的方法,由来源于由脂肪酸,优选由高级脂肪酸,例如至少 C12 脂肪酸获得的烯烃生产饱和和支化聚  $\alpha$ -烯烃。原料通过脱羧转化为烯烃,或氢化为链烷烃,随后链烷烃脱氢为烯烃。优选,原料转化为具有与脂肪酸原料碳数相应的链长的脂肪醇,并且进一步脱水为  $\alpha$ -烯烃。优选生物来源的可再生原材料用于烯烃生产来源。 $\alpha$ -烯烃低聚并氢化产生支化烃基础油,其中烯烃低聚在均相或多相低聚催化剂存在下进行。优选使用多相酸性微孔或中孔催化剂。所得聚  $\alpha$ -烯烃具有优良的倾点、挥发性和粘度特性以及添加剂溶解性。

[0048] 本发明的方法包括多步,其中在第一步中,包括至少一种羧酸,优选脂肪酸的原料与至少一种脂肪醇酯化,在第二步中,得到的酯氢化为脂肪醇,在第三步中,该脂肪醇进而脱氢为  $\alpha$ -烯烃,在第四步中,得到的  $\alpha$ -烯烃通过与均相或多相低聚催化剂接触而低聚为

支化烃,以及在第五步中,产生的低聚物被氢化产生热稳定的基础油或基础油组分,特别是聚  $\alpha$ -烯烃。

#### [0049] 原料

[0050] 原料包括至少一种脂肪酸或脂肪酸混合物。原料优选来源于生物原材料,例如植物、蔬菜、动物和鱼油和脂肪,也可以来源于循环的和用过的食品油和脂肪及其组合。可以使用本领域中公知的任何预处理或提纯方法处理生物原材料,获得可用作原料的脂肪酸,例如经由高压脂肪分解的水解、蒸馏和分馏。

[0051] 可用作原料的脂肪酸具有 8-26, 优选 12-20 和特别是优选 12-18 的总碳数。可以使用饱和和不饱和脂肪酸。这些脂肪酸可以为直链或支链脂肪酸。可以由单一脂肪酸或两种或多种脂肪酸的混合物制备低聚物。例如, C16 脂肪酸本身为合适的起始原料,而 C14、C16、C18 和 / 或 C12-C18 脂肪酸以任何比例的混合物也是合适的起始原料。通常,由具有大于约 26 个碳原子的最小脂肪酸产生的二聚物是优选的低聚产物并具有优良的挥发性和粘度特性。二聚物产物的碳数优选为 16-52, 特别是优选为 26-50。

#### [0052] 方法

[0053] 本发明的方法包括五个步骤。在方法的第一步中,包括至少一种脂肪酸的原料被加热并与 1-2 摩尔过量的由随后的反应器体系中的氢化步骤获得的总碳数为 8-26, 优选 12-20 的再循环脂肪醇一起酯化,形成蜡酯。酯化在 0-0.1MPa 压力、120-320°C, 优选 150-250°C 温度下,在没有催化剂存在下发生。通过喷射惰性气体,例如氮气排出酯化反应中释出的水。

[0054] 在第二步中,第一步中获得的蜡酯在选自铜催化剂和亚铬酸铜催化剂和氢气存在下,在 100-350°C, 优选 150-250°C 温度和 10-40MPa, 优选 20-30MPa 压力下在间歇或固定床加氢反应器中氢化获得脂肪醇。冷却反应器排出产物并分成再循环氢气和液体粗脂肪醇。部分脂肪醇再循环至先前的酯化反应阶段。

[0055] 在第三步中,  $\alpha$ -烯烃通过吸热脱水反应,由获得的脂肪醇产生。第二步中获得的脂肪醇在反应器中,在 0-10, 优选 0.01-0.5MPa 压力和 250-400°C, 优选 280-330°C 温度下,在选自活性氧化铝催化剂、 $\gamma$ -氧化铝催化剂、 $\theta$ -氧化铝催化剂和包含负载在氧化铝上的氧化锆的催化剂存在下脱水为  $\alpha$ -烯烃。优选催化剂为负载在  $\gamma$ -氧化铝上的氧化锆。氧化铝催化剂可以进一步包括碱金属或碱土金属,以便提高  $\alpha$ -烯烃产率。脱水反应器为间歇式反应器或固定床反应器,优选为固定床反应器。在固定床反应器中,液时空速 (LHSV) 为每小时 0.5-5m<sup>3</sup> 液体 /m<sup>3</sup> 催化剂, 优选 0.5-2h<sup>-1</sup>。第三步的产物主要为具有与脂肪醇原料链长分布相应的碳数的  $\alpha$ -烯烃。

[0056] 在第四步中,第三步中获得的  $\alpha$ -烯烃在反应器中在 25-300°C, 优选 50-200°C 反应温度和约 0.01-约 10MPa, 优选约 0.01-约 2MPa 压力下,在包括多相或均相催化剂的低聚催化剂存在下低聚。可以由惰性气体加压,优选氮气维持所需压力。较高的低聚温度通常产生较低粘度低聚物产物,而较低温度倾向于产生较高粘度产物。因此,低聚物产物的粘度将取决于低聚方法中使用的温度。

[0057] 低聚反应可以在浆料反应器中用反应混合物的 0.1-15wt% 的催化剂填充量进行。较低的催化剂装载量可能引起反应时间较长,较高的催化剂装载量对于操作可能是不经济的,在催化剂去除步骤期间引起过滤器堵塞。优选,催化剂装载量为约 0.2wt% - 约 10wt%。



在间歇式反应器中,典型的反应时间为约 0.5-约 100 小时,优选约 1-约 50 小时。反应时间取决于方法中使用的温度和催化剂量。通常,较高的反应温度和较高的催化剂装载量促进反应速率更快。在操作末端,通过过滤分离产物去除催化剂。

[0058] 低聚反应也可以在固定床反应器中进行,其中催化剂为颗粒或挤出形式,以及装填进加热至所需温度的管式反应器中。在固定床式操作中,原料可以以约 0.1g/g 的催化剂/h-约 20g/g 的催化剂/h 引入。优选的速率为 0.2g/g 的催化剂/h-约 10g/g 的催化剂/h。此外,用过的催化剂可以重复使用。如果催化剂例如由于反应期间形成焦炭而老化,其可以通过在 500°C 或更高的空气或氮气中热处理加以再生。

[0059] 多相催化剂包括适用于烯烃低聚的酸性微孔或中孔催化剂材料。优选催化剂材料选自中孔材料、沸石及其混合物,特别优选中孔材料。

[0060] 微孔材料可以为孔隙超过 0.5nm 直径,比表面积为 200-600m<sup>2</sup>/g 的沸石。可用于本发明的沸石的实例包括 ZSM-3、ZSM-4、ZSM-18、ZSM-20、ZSM-38、ZSM-50、丝光沸石、沸石 Y 和沸石 β。优选,沸石为大孔隙沸石,大孔隙沸石组中特别优选的沸石为 Y 或 β-沸石。另外,本发明中也可以使用具有由 10-元氧环形成的孔隙开口的层状沸石。这种沸石的实例包括 MCM-36、MCM-22、MCM-49 和 MCM-56。

[0061] 中孔催化剂材料可以为具有有规则排列的均匀中孔(直径为 2nm-50nm)的无定形材料。中孔催化剂材料也可以具有不规则的中孔骨架。它们具有超过 300m<sup>2</sup>/g 的比表面积。可以用于本发明的具有规则排列的中孔的酸性中孔材料的实例包括 MCM-41。具有不规则中孔的酸性中孔材料的实例包括无定形二氧化硅-氧化铝。中孔材料也可以为酸性粘土。酸性粘土的实例为钙蒙脱石。

[0062] 催化剂通常为质子形式。催化剂可以由各种常规方法,例如铵离子交换和煅烧或酸洗转化为质子形式。催化剂也可以包括提高材料机械稳定性和成型性的载体。载体通常为无机氧化物,例如氧化铝或二氧化硅,优选载体为氧化铝。

[0063] 均相阳离子催化剂,例如 BF<sub>3</sub> 或 AlCl<sub>3</sub> 也可以在 -10 至 150°C,优选 40-80°C 的温度下用于 α-烯烃低聚。优选的是使用固体和可再生催化剂,其可以容易地从产物分离并再生用于重复使用。

[0064] 未反应的单体通常适当地通过蒸馏从低聚物混合物中去除,并且它们可以在低聚步骤中再循环或重复使用。例如通过汽提(stripping)去除单体之后,低聚物混合物包括起始烯烃或烯烃混合物的二聚物、三聚物、四聚物和其他高级低聚物。根据聚 α-烯烃的所需应用,某些聚 α-烯烃,例如二聚物可能是优选的,并且它们可以经由蒸馏分离。在这种情况下,产物主要包括二聚物产物。在低聚条件下,几乎所有的原料单体转化成支化单体化合物,在随后的氢化之后可以用作柴油组分,因此赋予本发明方法更多的商业价值。

[0065] 在第五步中,第四步中获得的低聚物在氢化催化剂,例如钨碳催化剂、负载在硅藻土上的镍催化剂,或其他已知加氢精制催化剂存在下,在间歇加氢反应器中,使用常规氢化方法氢化。氢化条件包括约 25°C - 约 400°C 的温度。优选负载在硅藻土上的镍催化剂在约 150°C - 约 200°C 下使用,钨碳催化剂在约 100°C - 约 200°C 下使用。在两种情况下,施加约 0.01-约 10MPa,优选 1-3MPa 的氢压。

[0066] 产物

[0067] 本发明的方法提供一种产物,其中氢化二聚物的化学结构为:

[0068]  $R' -CH(R_a) -CH(R_b) -R''$ , 其中  $R'$ 、 $R''$ 、 $R_a$  和  $R_b$  的每一个为具有约 1- 约 28 个碳原子, 通常 1- 约 16 个碳原子的烷基。烷基可以为线性或支化的。优选产物的总碳数为 16-52, 特别优选 26-50。

[0069] 本领域技术人员将认识到二聚物或共二聚物中的碳总数将是起始的一种或多种单体或其总和中的碳原子数目的两倍。

[0070] 为了对比, 现有技术的方法提供低聚产物, 其中氢化二聚物的化学结构为:

[0071] A)  $R' -CH(CH_3) -R''$ , 当由使用常规碳阳离子机理的阳离子低聚产生时, 其中  $R'$  和  $R''$  为具有约 7- 约 27 个碳原子的烷基 (US 4, 282, 392); 或

[0072] B)  $R' -CH(R_a) - (CH_2)_z -CH(R_b) -R''$ , 当由结晶酸性催化剂获得时, 其中  $R'$ 、 $R''$ 、 $R_a$  和  $R_b$  的每一个为具有约 1- 约 28 个碳原子, 通常 1- 约 16 个碳原子的烷基; 和  $z$  为约 1- 约 10 的整数 (US 6, 703, 356)。

[0073] 如果使用碳数为 12 或以上的单体, 结构 A) 具有高倾点。结构 B) 是更为支化的, 并且因此倾点较低。

[0074] 在本发明的方法中, 固态酸性低聚催化剂引起  $\alpha$ - 烯烃原料的双键异构化, 形成内烯烃。在低聚中, 形成的内烯烃形成有益支化结构, 其进而导致低倾点。另外, 形成一些单环链烷烃结构和支链结构。

[0075] 获得的低聚液态聚  $\alpha$ - 烯烃产物含有大于 50wt%, 优选大于 80wt% 的二聚物和 / 或共二聚物。

[0076] 低聚液态聚  $\alpha$ - 烯烃产物也可以包括高级低聚物 (或共低聚物), 例如起始烯烃的三聚物, 通常约 10- 约 30wt% 三聚物和约 0- 约 10wt% 四聚物或更高。

[0077] 低聚液态产物优选包括 C26-C50 烃和具有低于  $-15^\circ\text{C}$  的倾点。产物的粘度指数高于 120。特别地, 具有高二聚物和 / 或三聚物内含物的低聚物产物通常具有低粘度, 并且它们可以在用于宽等级发动机润滑剂的配制料中使用。

[0078] 另一方面, 具有高四聚物和 / 或五聚物内含物的低聚物产物通常具有高粘度, 并且它们可以在工业用油和发动机油中使用。

[0079] 饱和烃, 例如正链烷烃、异链烷烃和环烷烃在本发明基础油中的分布由场致电离质谱分析 (FIMS) 测定。FIMS 根据饱和烃的碳和氢原子将其分类为以下组:

[0080]  $1C(n) \cdot H(2n+2)$  链烷烃

[0081]  $2C(n) \cdot H(2n)$  单环烷烃

[0082]  $3C(n) \cdot H(2n-2)$  二环烷烃

[0083]  $4C(n) \cdot H(2n-4)$  三环烷烃

[0084]  $5C(n) \cdot H(2n-6)$  四环烷烃

[0085]  $6C(n) \cdot H(2n-8)$  五环烷烃。

[0086] 产物包括充足的支化和单环烷烃以产生低倾点和浊点, 以及充足的线性链烷烃特性以保持较高的粘度指数。产物也可以用作非常规的基础油, 其具有比通常用于工业的那些高的多的粘度指数。

[0087] 本发明的低聚物显示大于约 120, 更优选大于约 130 的粘度指数 (ASTM D445)。通常, 粘度指数为约 120- 约 140。

[0088] 典型地, 本发明的低聚物在  $100^\circ\text{C}$  下具有约  $3\text{mm}^2/\text{s}$ - 约  $10\text{mm}^2/\text{s}$ , 更优选约  $4\text{mm}^2/\text{s}$ 。

s- 约  $8\text{mm}^2/\text{s}$  的粘度 (ASTM D445)。

[0089] 如表 2 和实施例中表明的, 在相同粘度范围内, 低聚物还保持与现有技术相比较低的挥发性。通常, 现有技术的聚  $\alpha$ - 烯烃具有约 2- 约 25wt% 的 Noack 挥发性。挥发性与运动粘度有关: 粘度越低, 挥发性越高。本发明的低聚物通常具有低于约 15wt%, 更优选低于约 10wt% 的 Noack 挥发性。

[0090] 本发明的支化饱和烃产物含有大于 80vol%, 通常大于 99vol% 的链烷烃。

[0091] 本发明的支化饱和烃产物含有环烷烃, 即脂环烃: 通常为单环烷烃约 10-40wt%, 二环烷烃约 1-10wt%, 优选脂环烃不是多环链烷烃。

[0092] 根据 IP-391 法, 支化饱和烃产物含有小于 1vol%, 通常小于 0.2vol% 的芳香烃。

[0093] 本发明的基础油或基础油组分由含有  $^{14}\text{C}$ - 同位素的可再生来源制成, 其可以作为基础油的生物来源的证明。与 1950 年一年中空气的放射性碳含量相比, 基于放射性碳含量, 典型的支化饱和烃产物的  $^{14}\text{C}$  含量为 100%。

[0094] 通过仔细选择起始原料、反应条件和催化剂, 可以控制所得低聚物的性能。同样优选的是以最终产物中最轻的二聚物具有大于约 26 个碳原子的方式调整中间体烯烃的分子大小。中间体烯烃的尺寸也对低聚的二聚物、三聚物等的运动粘度有影响。较高碳数单体倾向于低聚为高粘度产物, 以及低碳数单体倾向于低聚为低粘度产物。

[0095] 所得产物包括润滑基础油料分类中的烃, 其可以任选进一步被加工。产物可以与本领域中已知的各种添加剂结合提供最终的润滑油组合物。氢化低聚物可以用作溶胶基础油料或其他基础油料共混。所得氢化低聚物可以用于高性能功能性流体, 例如汽车曲轴箱润滑剂、各种发动机润滑剂, 以及用作工业润滑剂。

[0096] 优点

[0097] 本发明的方法具有若干优点。利用该方法, 由可再生来源获得可以根据  $^{14}\text{C}$  同位素含量测定的适用于基础油的支化饱和烃产物。就降低全球变暖影响、减少排放和对农业的积极影响而言, 这种来源于生物材料的基础油具有显著的环境效益。

[0098] 轿车发动机油应用中的一个主要趋势为换油周期的延长。因此, 对显示低 Noack 挥发性, 以便减少使用期间发动机油损失的低粘度 PAO 存在需求。在现有技术的方法中, 低聚 1- 癸烯或 1- 十二碳烯或它们的混合物, 随后蒸馏反应混合物去除未反应的单体和二聚物质。所得产物然后氢化为饱和低聚物, 并获得具有约  $5\text{mm}^2/\text{s}$  的粘度的氢化产物。蒸馏产物形成不同粘度等级的 PAO。  $4\text{mm}^2/\text{s}$  PAO 主要由三聚物和四聚物组成, 而  $6\text{mm}^2/\text{s}$  产物由三聚物、四聚物和五聚物组成。

[0099] 特殊等级的 PAO 的性能极大地取决于用于制造该产物的  $\alpha$ - 烯烃。典型产物包括基于  $\text{C}_{10}$  的  $\alpha$ - 烯烃的 PAO 2、PAO 4、PAO 6 和 PAO 8, 以及基于  $\text{C}_{12}$  的  $\alpha$ - 烯烃的 PAO 2.5、PAO 5、PAO 7 和 PAO 9。通常,  $\alpha$ - 烯烃的碳数越高导致产物的 Noack 挥发性更低和倾点更高。粘度为  $4\text{mm}^2/\text{s}$  的 PAO 通常由 1- 癸烯制造, 并且具有 13-14% 的 Noack 挥发性和  $< -60^\circ\text{C}$  的倾点。粘度为  $6\text{mm}^2/\text{s}$  的 PAO 通常由 1- 癸烯或  $\alpha$ - 烯烃的共混物制备, 并且具有约 7.0% 的 Noack 挥发性和约  $-60^\circ\text{C}$  的倾点。

[0100] 如以下表 2 所示, 与根据已知技术产生的 PAOs 相比, 根据本发明产生的 PAOs 具有较低或相等的 Noack 挥发性。另外, 具有约  $4\text{mm}^2/\text{s}$  的低运动粘度的基础油可以由本发明的方法获得, 而由已知方法, 可以由  $\text{C}_{16}$  的  $\alpha$ - 烯烃产生约  $5\text{mm}^2/\text{s}$  的 PAO 低聚物, 以及可以由

C16 内烯烃产生约  $4\text{mm}^2/\text{s}$  的 PIO 低聚物。

[0101] 表 2. IV 组和 VI 组基础油的典型性能

[0102]

基础油	原料%*和 C 数**	KV100 $\text{mm}^2/\text{s}$	VI	Noack 挥发性 wt%	倾点 $^{\circ}\text{C}$
对照 1	100C10	3.9	124	13.0	-73
对照 2	100C10	4.10	122	13.5	< -60
对照 3	100C10	4.0	123	13.5	-69
对照 4	50C10 : 50C12	4.15	134	9.9	-60
对照 5	PIO	4.3	121	13.4	-48
本发明 1	100C16	4.3	121	9.3	-39
对照 5	100C10	5.05	135	8.9	< -56
对照 6	50C10 : 50C12	5.00	140	6.4	-
对照 7	100C12	5.25	148	4.8	-45
对照 8	100C12	5.20	145	5.5	-50
对照 9	100C16	4.47	123	7.5	-35
对照 10	100C16	5.33	130	8.3	-37
对照 11	100C16	5.57	129	6.9	-36
对照 12	100C10	5.9	138	6.8	-59
对照 13	100C10	5.8	135	6.5	-61
对照 14	100C10	5.8	138	6.5	-63
对照 15	50C10 : 50C12	5.86	143	4.3	-
对照 16	100C12	6.20	146	4.0	-42
对照 17	100C12	7.0	145	2.3	-43
对照 18	PIO	5.8	132	9.2	-45

本发明 2	100C16	6.7	139	3.7	-30
对照 19	100 : 0	7.9	137	3.2	-60
对照 20	100 : 0	7.8	138	3.0	-60

[0103] \* = 原料%表示方法中原料烯烃的百分比,

[0104] \*\* = C 数表示原料烯烃的碳数。

[0105] 本发明 1 和 2 为由实施例 4 中所述方法获得的产物。不同粘度分类中的对照产物 1-20 可商购自 PAO 和 PIO 基础油产物。

[0106] 根据本发明,基础油或基础油组分具有高粘度指数,使得高价粘度指数改进剂(VII)或其他称为粘度调节剂(VM)的需求显著降低。通常已知的是 VII 为添加剂,在车用发动机中产生最高量的沉积物。

[0107] 支化饱和烃产物不含硫。因此,在废气的预处理中,可以轻易地调整催化剂和颗粒过滤器,使用本发明的碳氢化合物制造无硫燃料和润滑油。催化剂中毒被降低,催化剂使用寿命显著地延长。同样,因为基础油或基础油组分无毒、不含通常存在于常规矿物油基产物中的硫、氮或芳香族化合物,其可以更安全地用于其中最终用户暴露于油或油雾的应用。

[0108] 获得的基础油或基础油组分不含石油。由于基础油的非极性,其可以与其他烃基基础油共混。进一步地,其与弹性体相容,并因此其可以用于没有改进的现代车用发动机。

[0109] 本发明基础油或基础油组分对于抗氧化剂和倾点下降剂的响应非常高,并因此相比基于常规基础油的润滑剂,该润滑油的寿命更长,且它们可以用于更冷的环境。

[0110] 链烷烃碳链中的支链增强低温性能,例如倾点、低温过滤堵塞点,以及低温和高剪切下的粘滞性能,或换言之低温曲柄粘度。极优良的低温性能使得使用支化饱和烃产物作为极地环境中的基础油或基础油组分成为可能。

[0111] 由本发明方法获得的基础油或基础油组分中的环烷烃为单环链烷烃,即单环烷烃。通常已知的是单环链烷烃是较优良的基础油化合物,因为它们的倾点低和粘度指数优良。另外,基础油中的单环链烷烃结构使添加剂溶解性增强。这一点是有利的,因为在最终的润滑剂中,可以添加若干添加剂,例如粘度调节剂、去垢剂、分散剂、防锈剂、防磨剂、抗氧化剂、耐极压添加剂、摩擦改性剂、倾点或浊点降低剂、破乳剂、防腐剂 and 泡沫抑制剂来进一步增强产品性能。

[0112] 尽管由饱和和不饱和的天然脂肪酸生产的支化、饱和烃产物,其不含氧,并因此其水解稳定性比合成酯基础油的水解稳定性高的多。由于没有酯键,酸性降解产物的形成同样被减到最少。另外,饱和基础油或基础油组分的氧化稳定性比含不饱和脂肪酸结构单元的酯基础油高。

[0113] 根据本发明,基础油或基础油组分的另外的优点为其满足 API 的 IV 组基础油规范。因此其可以在无需进行新的发动机测试的基础上,根据相同的互换规则,用于发动机油配制料,例如其他 IV 组基础油。

[0114] 润滑基础油生产装置通常与原油精制厂或费-托合成装置集成,产生原料的链烷烃蜡。作为替代,现在不必以传统方式将本发明的生产装置与精制厂集成,由此减轻对

1-癸烯和其他原油基烯烃作为原料的需求,并且使得可以使用更高级的生物来源烯烃作为新的起始原料用于聚烯烃制造。另外,生物原料的价格明显低于合成原料的价格。

[0115] 以下实施例用一些优选实施方案说明本发明的方法,并提供典型产物的物理性能。此外,实施例说明使用本发明方法由来自生物来源的  $\alpha$ -烯烃生产具有高VI、低倾点和低挥发性的基础油料的优点。但是,对本领域技术人员显而易见的是并不意图将本发明的范围限制到这些实施例。

[0116] 实施例

[0117] 实施例 1

[0118] 由脂肪酸制造  $\alpha$ -烯烃

[0119] 由蒸馏的 C16 脂肪酸原料生产  $\alpha$ -烯烃。通过将 200g 脂肪酸与 1.5 摩尔过量的 C16 脂肪醇一起进料至搅拌下的反应釜中,经由酯化反应形成蜡酯。在大气压、250°C 下进行酯化。反应时间为 3 小时。不使用催化剂。用 6l/h 的氮气流吹扫反应中释出的水。

[0120] 其后将获得的蜡酯和氢气加入到固定床加氢反应器中,其中它们与亚铬酸铜催化剂在 230°C 和 30MPa 压力下接触形成 C16 脂肪醇。冷却产物,分离液态粗脂肪醇。一部分制备的脂肪醇用于酯化。

[0121] 以上获得的脂肪醇在具有氧化锆 /  $\gamma$ -氧化铝催化剂的连续反应器中脱水,其中氧化锆由四氯化锆和水在氧化铝上用原子层取向生长法制备。脂肪醇原料到保持在 300°C 以及重量空间速率为约 6l/h 的反应器产生 1-十六碳烯。

[0122] 以上制备的  $\alpha$ -烯烃适合作为低聚中的原料。

[0123] 实施例 2

[0124]  $\alpha$ -烯烃在间歇式反应器中的低聚

[0125] 50g 1-十六碳烯和 2g 催化剂在反应釜反应器中混合。使用的催化剂在以下表 3 中示出。在氮气氛下将混合物加热到 200°C 持续 24 小时。压力为 2.0MPa。按照除 C16 以外的所有产物计算反应的转化率。

[0126] 表 3. 1-十六碳烯低聚

[0127]

催化剂	$\beta$ 1	$\beta$ 2	Y	H-MCM-41
C16 转化率 (%)	62	77	77	74
<u>产品分布 (wt%) :</u>				
< C16	11	11	1	3
支化 C16 =	33	20	9	23
n-C16 =	5	3	14	3
C17-C31	17	18	3	6
C32	28	39	61	42
C48	5	8	11	20
> C48	1	2	1	3

[0128] 使用的催化剂为 Y-沸石 (TOSOH Co.),  $\beta$ -沸石 1 (TOSOH Co.) 和  $\beta$ -沸石 2 (TOSOH Co.), 根据 Catalysis Letters 36(1996)103 制备中孔材料 MCM-41。

[0129] 如可以在表 3 中看到的, 获得高产率的 C32 二聚物和 C48 三聚物。C16 单体残余物主要为支化烯烃, 并且在氢化之后, 其可以适当地用作柴油。

[0130] 实施例 3

[0131] 固定床反应器中的低聚

[0132] 将 1-十六碳烯原料到具有以比率 1 : 3 用碳化硅稀释的 5g 催化剂的固定床管式反应器中。使用的催化剂为实施例 2 中所述的中孔材料 MCM-41, 其铝含量为 2.5wt%, 酸性位点的量为 150  $\mu\text{mol/g}$ , 中孔的表面积  $> 800\text{m}^2$ 。反应器温度为 200  $^{\circ}\text{C}$ , 压力为 2.0MPa, 进料速率为 10g/h。反应之后进行 GC 分析。在表 4 中, 给出流程中不同时间下的低聚产物的转化率和组成。

[0133] 表 4. 固定床反应器中的 1-十六碳烯低聚

[0134]

TOS (h) (流程中的时间)	6	24	30	48	54	72	78	96
C16 转化率 (%)	78	71	68	64	61	54	52	47
<u>产品分布 (wt%) :</u>								
< C16	3	2	2	1	1	1	1	1
支化 C16 =	20	24	24	24	23	24	23	21
n-C16 =	2	5	8	12	16	22	25	32
C17-C31	5	2	1	1	1	1	1	1
C32	43	51	51	50	49	45	44	40
C48	21	15	14	11	10	7	6	5
> C48	6	1	0	1	0	0	0	0

[0135] 实施例 4

[0136] 低聚物产物的氢化和基础油组分的性能

[0137] 蒸馏来自实施例 3 中的固定床低聚的低聚物产物以分离单体馏分、十六碳烯二聚物馏分和高级低聚物部分。然后在 200  $^{\circ}\text{C}$  和 5MPa 氢压下, 使用多相氧化镍催化剂在独立的批料中氢化二聚物和重馏分。反应时间为 2h。获得的产物的性能在表 5 中总结。获得具有优良的低 Noack 挥发性、倾点和优良粘度指数的基础油。

[0138] 表 5. 本发明的基础油的性能

[0139]

分析	C16 二聚物	C16 > 二聚物	方法
KV100 ( $\text{mm}^2/\text{s}$ )	4.3	6.7	ASTM D445
KV40 ( $\text{mm}^2/\text{s}$ )	20.2	37.2	ASTM D445
VI	121	139	ASTM D2270
倾点 ( $^{\circ}\text{C}$ )	-39	-30	ASTM D97

挥发性 Noack(wt%)	9.3	3.7	CECL-40-93-B
分子分布 (wt%)			
芳烃	< 0.02	0.18	ASTM D2549
链烷烃	63.6	50.0	FI-MS
单环烷烃	33.3	36.6	FI-MS
二环烷烃	3.3	9.5	FI-MS
其他环烷烃	0.4	5.0	FI-MS



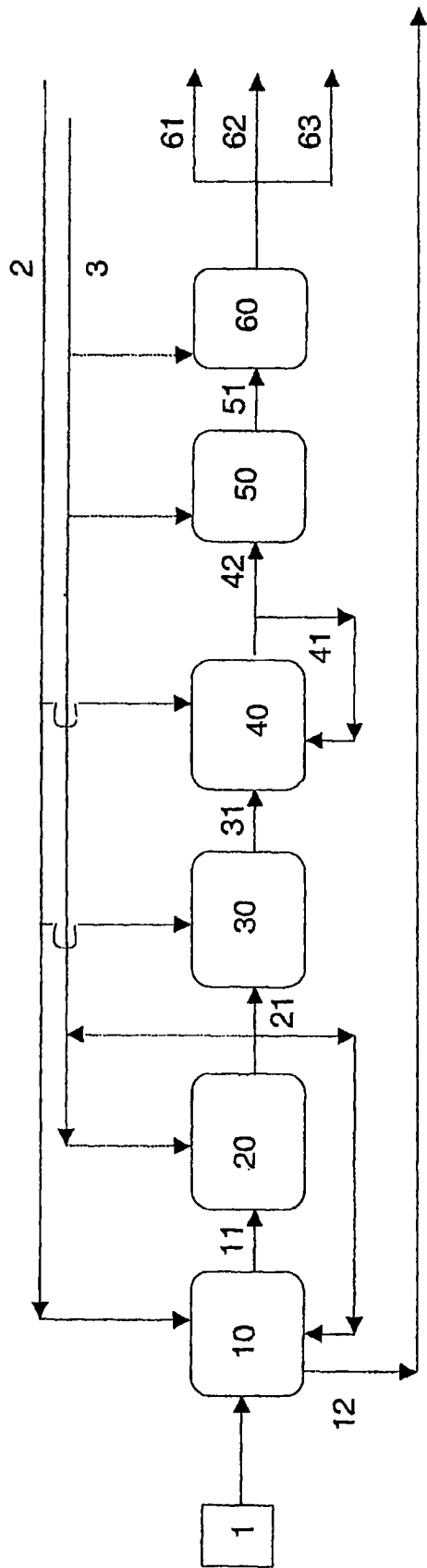


图1