



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102031178 B

(45) 授权公告日 2013. 07. 03

(21) 申请号 201010604350. 0

(22) 申请日 2010. 12. 24

(73) 专利权人 淄博润博化工销售有限公司

地址 256400 山东省淄博市桓台县周荆路田庄路段 62 号

(72) 发明人 颜如和 梁寒冰 甄美静 卞晓红

(74) 专利代理机构 青岛发思特专利商标代理有限公司 37212

代理人 耿霞

(51) Int. Cl.

C10L 10/08 (2006. 01)

C10L 1/185 (2006. 01)

C07C 43/11 (2006. 01)

C07C 43/13 (2006. 01)

C07C 41/26 (2006. 01)

审查员 张华

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

低硫柴油润滑性添加剂及其制备方法

(57) 摘要

一种低硫柴油润滑性添加剂,属于有机合成领域,其特征在于为烷氧基聚乙二醇单甘油醚,其结构式为:RO(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>CH<sub>2</sub>CHOHCH<sub>2</sub>OH,其中R为C<sub>6</sub>~C<sub>20</sub>的直链烷烃及其异构烷烃,n值为1,2,3,4。本发明的添加剂添加在柴油中的添加量一般范围在10~1000 μg/g,优选100~200 μg/g,能明显改善柴油的润滑性指标,使柴油的润滑性指标(HFRR)符合国家柴油标准的要求,即柴油的HFRR磨斑直径不大于460微米。本发明同时提供了其制备方法。

1. 一种低硫柴油润滑性添加剂,其特征在于为烷氧基聚乙二醇单甘油醚,其结构式为: $RO(CH_2CH_2O)_nCH_2CHOHCH_2OH$ ,其中R为 $C_6 \sim C_{20}$ 的直链烷烃及其异构烷烃,n值为1,2,3,4;该添加剂在柴油中的添加量为 $10 \sim 1000 \mu g/g$ 。

2. 根据权利要求1所述的低硫柴油润滑性添加剂,其特征在于所述结构式中n值为2或3。

3. 根据权利要求1所述的低硫柴油润滑性添加剂,其特征在于所述结构式中R为 $C_6 \sim C_{18}$ 的直链烷烃及其异构烷烃。

4. 一种权利要求1所述的低硫柴油润滑性添加剂的制备方法,其特征在于是由聚乙二醇单烷基醚与环氧氯丙烷在催化剂的催化下进行醚化反应生成醚,然后在碱作用下闭环得到聚乙二醇单烷基醚缩水甘油醚,再经稀酸水解,得目标产物;

所述催化剂为质量含量为47%的三氟化硼-乙醚溶液,以三氟化硼计,为聚乙二醇单烷基醚摩尔数的1%,所述碱采用NaOH或KOH,所述的稀酸为20%的硫酸溶液。

## 低硫柴油润滑性添加剂及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于有机合成领域,具体涉及一种低硫柴油润滑性添加剂及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 随着人们对环保的日益关注,对柴油机尾气排放中污染物的排放控制日益严格,柴油中的含硫化合物在燃烧过程中生成的  $\text{SO}_2$  是尾气排放的重要污染物。因此,近年来,对柴油中硫含量的控制日益严格,许多国家和地区将柴油中硫含量控制在  $500 \mu\text{g/g}$  以下,有些西欧国家将柴油中硫含量控制在  $10 \mu\text{g/g}$  的水平,2009 年,我国制定和颁布了车用柴油标准,要求将柴油中硫含量控制在  $350 \mu\text{g/g}$ 。

[0003] 在除硫过程中,为了达到低硫柴油中硫含量的标准要求,采取一些手段精炼柴油,虽然使柴油中硫含量降到标准要求的范围内,但同时也使一些具有润滑性的极性物质失去,造成柴油润滑性下降或消失,引起柴油发动机的喷油泵等部件过度磨损,失效。

[0004] 从二十世纪九十年代开始,人们开始对低硫柴油的润滑性进行了大量的研究。往柴油中添加一些极性化合物使柴油具有润滑特性,使之适应柴油机的要求。Anastopaulos. G 等对含氧和含氮化合物在低硫柴油中的润滑性进行了研究,主要对醇,醚,脂肪胺及酰胺,脂肪酸单酯和多酯进行了润滑性测试。Exxou 公司的专利 wo9618706 (1996) 指出,在低硫柴油中添加邻苯二甲酸酐和二氢化牛脂胺反应制得的酰胺盐,以提高低硫柴油的润滑性,EP798364 用脂肪酸和脂肪胺反应制备酰胺和盐,用作柴油润滑性添加剂。US5882364 (1999) wo2001019941,用一元酸和多元酸合成的酯作为柴油润滑性添加剂,专利 US4920691 (1990) 用两种直链的脂肪酸酯作为柴油润滑性添加剂,wo2002100987 (2002) 用脂肪酸-脂肪酸酯-脂肪酸胺混合作为柴油润滑性添加剂,专利 DE19955354 (2001) 则用甘油三酯和二元酸酰胺的混合物作为燃料润滑的改进剂。国内也有许多柴油润滑性添加剂和抗磨剂方面的研究。专利 CN1552826 公开有羟基芳酸,烯基丁二酰亚胺和天然油脂与醇,胺的反应物或产物混合物,不仅具有改善低硫柴油的润滑性还有较好的抗氧化能力和清净分散性能。CN1552827, CN1552828 公开了一种低硫柴油多效添加剂组合物由曼尼西碱与羟基芳酸的反应产物和天然油脂与胺或醇的反应产物或产物混合物构成,或者  $\text{C}_6 \sim \text{C}_{40}$  有机酸与醇、胺、醇胺或环氧化物中的一种或多种的反应产物或产物混合物,该添加剂组合物作为柴油抗磨剂。CN1552829 和 CN1766063 公开了一种适用于低硫柴油的抗磨分散添加剂,是由曼尼西碱与  $\text{C}_6 \sim \text{C}_{50}$  有机酸反应生成的产物,作为柴油润滑性添加剂。CN1743435 公开了一种能改善柴油颜色稳定性的抗磨添加剂,由  $\text{C}_6 \sim \text{C}_{40}$  脂肪酸和  $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$  醛以及  $\text{C}_2 \sim \text{C}_{20}$  有机胺反应得到,用于改善低硫柴油能润滑性,CN1766067 公开了一种具有分散性能的柴油抗磨添加剂,由聚烯基丁二酸酐和  $\text{C}_6 \sim \text{C}_{50}$  有机酸的醇,胺反应物构成,改善低硫柴油的润滑性。CN1335375 公开了一种柴油添加剂,由清净分散剂甲基丙烯酸十二烷基酯和二乙基氨基丙烯酸乙基酯的共聚物,抗氧与金属钝化剂,十六烷值改进剂,润滑抗磨剂等构成,用于柴油发动机的润滑改善。CN101245278 和 CN101265431 公开了一种具有提高的抗磨特性的添加剂和润滑配制剂,以及一种经润滑的表面、一种减小运动部件间磨损的方法及涉及包含

磨损减少剂的润滑添加剂浓缩液。是可溶于烃的钛化合物、至少一种可溶于烃的镁化合物构成。CN1871329 公开了从多元醇  $C_{12} \sim C_{28}$  支链脂肪酸和 / 或  $C_{12} \sim C_{28}$  环状脂肪酸形成的酯可以用作润滑剂的摩擦改性剂。CN1210135 公开了一种在汽油、柴油或煤油中加入少量的琥珀酰亚胺、胺氧化物类、合成酯、Paradyne、二烷基二苯胺、磷酸甲酚二苯酯、甲基苯二胺、二烷基二硫代硫酸锌等化合物构成的液体燃料添加剂,用于汽油车、柴油车以及一切使用汽油、柴油等液体燃料的机械,既可防止污染,又能节油,增加机动车的功率,延长发动机的寿命。

[0005] 以上各专利公开的润滑剂是用酸类、胺类、酯类等构成,产品的粘性较大,凝固点较高,有的是较为昂贵的物质,其中酸类,胺类还存在着堵塞柴油过滤网的缺点。

### 发明内容

[0006] 本发明所要解决的技术问题是制备烷基聚乙二醇的单甘油醚作为低硫柴油的润滑性添加剂,烷基聚乙二醇单甘油醚的分子结构有一个亲油性的酯基和两个极性基团羟基构成,更容易吸附于金属表面,而其分子结构更有利于生成紧密单层吸附膜,另外,分子中含有多个氧原子,有助于燃油的充分燃烧,改善燃油的燃烧性能,也同时提供了低硫柴油润滑性添加剂的制备方法。

[0007] 一种低硫柴油润滑性添加剂,其特征在于为烷氧基聚乙二醇单甘油醚,其结构式为:  $RO(CH_2CH_2O)_nCH_2CHOHCH_2OH$ ,其中 R 为  $C_6 \sim C_{20}$  的直链烷烃及其异构烷烃, n 值为 1, 2, 3, 4。

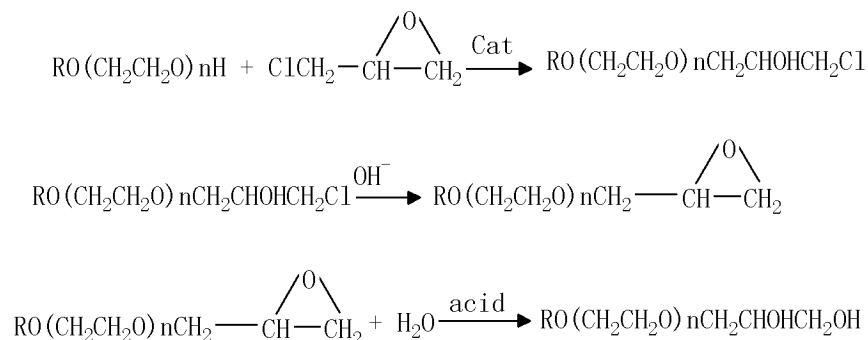
[0008] 其中 R 优选  $C_6 \sim C_{18}$  的直链烷烃及其异构烷烃, n 优选 2 或 3, 作为柴油润滑性添加剂可以是其中一种或几种的混合物。

[0009] 本发明的添加剂添加在柴油中的添加量一般范围在  $10 \sim 1000 \mu g/g$ , 优选  $100 \sim 200 \mu g/g$ , 能明显改善柴油的润滑性指标,使柴油的润滑性指标 (HFRR) 符合国家柴油标准的要求,即柴油的 HFRR 磨斑直径不大于 460 微米。

[0010] 聚乙二醇单烷基醚与缩水甘油反应可以在碱性催化剂作用下直接开环缩合制得。但缩水甘油原料不易得到而且价格较高,我们选用环氧氯丙烷作为原料,在催化剂的催化下经醚化反应,碱作用下闭环得到聚乙二醇单烷基醚缩水甘油醚,再经稀酸水解,得目标产物。

[0011] 反应方程式:

[0012]



[0013] 所述催化剂为质量含量为 47% 的三氟化硼 - 乙醚溶液,以三氟化硼计,为聚乙二醇单烷基醚摩尔数的 1%,所述碱采用 NaOH 或 KOH,所述的稀酸为 20% (质量浓度) 的硫酸

溶液。

[0014] 与现有技术相比,本发明有如下有益效果:

[0015] 本发明的目的是制备烷氧基聚乙二醇的单甘油醚作为低硫柴油的润滑性添加剂,烷氧基聚乙二醇单甘油醚的分子结构有一个亲油性的酯基和两个极性基团羟基构成,更容易吸附于金属比表面,而其分子结构更有利于生成紧密单层吸附膜,另外,分子中含有多个氧原子,有助于燃油的充分燃烧,改善了燃油的燃烧性能。

### 具体实施方式

[0016] 实施例 1

[0017] 在装有搅拌,温度计的 500ml 四口反应瓶中依次加入辛氧基二乙二醇 1mol,环氧氯丙烷 1.4mol, BF<sub>3</sub> 乙醚溶液 0.5ml 升温于 60℃ 反应 2 小时,反应结束后,减压回收多余的环氧氯丙烷,残液加入 50% 的氢氧化钠溶液 1.5mol 于 50~60℃ 反应 2 小时后,减压蒸水于 50~60℃ 边反应边蒸水,3 小时完成。得辛氧基二乙二醇缩水甘油醚 265g,收率 96.8%。

[0018] 将 265g 辛氧基二乙二醇缩水甘油醚,500ml 2N 的硫酸溶液,100ml 乙醇加入到装有搅拌,温度计的 1000ml 四口反应瓶中加热回流 2 小时,加收乙醇,残液用乙酸乙酯萃取,无水硫酸钠干燥,加收溶剂,得产品辛氧基二乙二醇单甘油醚 262g 收率 93.1% 两步总收率 90.12%。

[0019] 实施例 2~12

[0020] 用同实施例 1 的方法分别制备了以下产品用于低硫柴油添加剂。

[0021] 表 1

[0022]

序号	中文名	分子式	收率 (%)
实施例 1	辛氧基二乙二醇单甘油醚	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub> O <sub>5</sub>	90.12
实施例 2	己氧基乙二醇单甘油醚	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub> O <sub>4</sub>	93.4
实施例 3	己氧基二乙二醇单甘油醚	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub> O <sub>5</sub>	92.8
实施例 4	己氧基三乙二醇单甘油醚	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub> O <sub>6</sub>	89.7
实施例 5	辛氧基乙二醇单甘油醚	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub> O <sub>4</sub>	92.2
实施例 6	辛氧基三乙二醇单甘油醚	C <sub>17</sub> H <sub>36</sub> O <sub>6</sub>	90.1
实施例 7	十二烷氧基乙二醇单甘油醚	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>4</sub>	89.8
实施例 8	十二烷氧基二乙二醇单甘油醚	C <sub>19</sub> H <sub>38</sub> O <sub>5</sub>	88.5
实施例 9	十六烷氧基乙二醇单甘油醚	C <sub>21</sub> H <sub>44</sub> O <sub>4</sub>	89.4
实施例 10	十六烷氧基二乙二醇单甘油醚	C <sub>23</sub> H <sub>48</sub> O <sub>5</sub>	87.9

实施例 11	十八烷氧基乙二醇单甘油醚	$C_{23}H_{48}O_4$	88.3
实施例 12	十八烷氧基乙二醇单甘油醚	$C_{25}H_{52}O_5$	86.0

[0023] 表 2 所用低硫柴油的理化性能

项目	分析数据	试验方法
色度, 号	0.5	GB/T6540
氧化安定性, mg/100mL	<0.3	SH/T0175
硫含量, mg/kg	46	SH/T0689
酸度, mgKOH/100mL	0.7	GB/T258
10%蒸余物残炭, %(质量分数)	<0.05	GB/T268
灰分, %(质量分数)	0.002	GB/T508
铜片腐蚀 (50°C/3h), 级	1a	GB/T5096
水分, %(体积分数)	痕迹	GB/T260
机械杂质	无	GB/T511
运动粘度 (40°C), $mm^2/s$	3.5	GB/T265
凝点, °C	-23	GB/T510
冷滤点, °C	-11	SH/T0248
闪点 (闭口) °C	68	GB/T261
十六烷值	54.7	GB/T386
馏程:		GB/T6536
初馏点, °C	213.5	
05%馏出温度, °C	225.8	
10%馏出温度, °C	243.9	
30%馏出温度, °C	256.7	
50%馏出温度, °C	280.5	
70%馏出温度, °C	294.3	
90%馏出温度, °C	315.8	
95%馏出温度, °C	322.5	
终馏点, °C	326.1	
润滑性磨斑直径 $\mu m$	570	SH/T0765
密度 (20°C) $kg/m^3$	0.8406	GB/T1884

[0025] 将实施例中制备的添加剂按 150mg/kg 的添加量加入到以上的柴油中, 检测润滑性见表 3。

[0026] 表 3 润滑性能检测表

[0027]

添加剂名称	WSD/ $\mu m$
低硫柴油 (空白)	570
己氧基乙二醇单甘油醚	390

己氧基二乙二醇单甘油醚	378
己氧基三乙二醇单甘油醚	371
辛氧基乙二醇单甘油醚	376
辛氧基二乙二醇单甘油醚	355
辛氧基三乙二醇单甘油醚	347
十二烷氧基乙二醇单甘油醚	358
十二烷氧基二乙二醇单甘油醚	352
十六烷氧基乙二醇单甘油醚	338
十六烷氧基二乙二醇单甘油醚	326
十八烷氧基乙二醇单甘油醚	343
十八烷氧基二乙二醇单甘油醚	317

[0028] 从以上的结果,我们可知:烷氧基聚乙二醇单甘油醚可以作为一种性能优良的低硫柴添加剂,且烷基的C链越长,润滑性添加剂的粘性增大,润滑效果更佳。