



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510054850.0

[43] 公开日 2005年9月7日

[11] 公开号 CN 1664076A

[22] 申请日 2001.2.13

[21] 申请号 200510054850.0

分案原申请号 01805007.7

[30] 优先权

[32] 2000.2.14 [33] US [31] 60/182382

[71] 申请人 宝洁公司

地址 美国俄亥俄州

[72] 发明人 D·S·康诺尔

J·C·T·R·博克特 - 圣劳伦特

T·A·克里佩

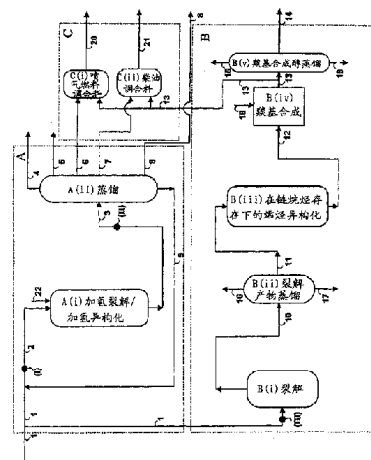
[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司  
代理人 段晓玲

权利要求书1页 说明书37页 附图7页

[54] 发明名称 制造燃料组合物方法

[57] 摘要

本发明公开了包含选定的非线性长链饱和伯一元/二元醇和它们的混合物的新型清洁燃料；新型二醇；和制造清洁合成喷气燃料和/或清洁合成柴油的方法，特别是制造燃料组合物方法，以及与制造洗涤剂工业使用的非线性醇同时制造清洁合成喷气燃料和/或清洁合成柴油燃料的方法。



ISSN 1008-4274

1. 一种制造燃料组合物的方法，所述方法包括一种混合以下物质的步骤：

(a) 约 90% - 约 99.9% 含有约 9 - 约 20 个碳原子的燃料烃；

和

(b) 约 100 ppm - 约 10% 的非线性脂肪族羰基合成伯醇，其中，所述醇由以下阶段生产：

(I) 第一个阶段，其包括：提供选自以下的成分：

(A) F. T. 蜡；

(B) 传统的石油蜡

(C) 在喷气燃料/柴油燃料范围内的燃料烃蒸馏馏分，所述蒸馏馏分含有至少约 0.8 重量分数的直链链烷烃；一个、二个或三个  $C_1 - C_3$  支链的非环状链烷烃，或它们的混合物；

(D) 它们的混合物；

(II) 预羰基合成阶段，包括依次或同时非线性化和制备第一阶段的产物以用于羰基合成反应，所述阶段包括两个或多个任意顺序的选自能进行 (i) 链破坏、(ii) 支链形成和 (iii) 烯烃形成的步骤；和

(III) 羰基化/羰基化后的阶段，包括把预羰基化阶段的产物转化成所述醇，所述阶段包括至少一个羰基化步骤并且还任选包含羰基化醛到醇的转化步骤和/或残余烯烃到链烷烃的氢化步骤。

## 制造燃料组合物的方法

本申请是申请号为01805007.7、申请日为2001年2月13日的进入中国国家阶段的PCT申请的分案申请。

## 5 发明领域

本发明涉及合成燃料领域，尤其是合成喷气燃料和/或合成柴油燃料，及其制造方法。更特别地，本发明涉及低硫或无硫燃料领域，所述燃料含有补偿硫的去除添加剂。

## 发明背景

10 清洁且基本不含硫、氮或芳香族化合物的喷气燃料或柴油燃料预计面临需求的急剧增长，例如为了满足全球标准的汽车制造商的紧迫需求。见由 James A. Spearot, Director, Chemical and Environmental Sciences Laboratory, General Motors 代表 Partnership for a New Generation of Vehicles Advanced Fuels Group 的 U.S. Congress of October 5, 1999 的证词。但是，存在  
15 与这样的开发相关的大量未解决的技术问题。

某些最近开发的燃料组合物是清洁的，但是严重缺乏某些燃料希望的技术品质。这些明显是与硫和/或氮的去除有关。因此，存在新的紧迫的需求，和与其相关的需要解决的明显技术问题。即：如何保证改进的清洁喷气燃料或柴油燃料更有效地补偿硫和/或氮和/或芳香族  
20 化合物的去除，尤其是硫的去除。

这样的新型燃料会符合越来越严格的规定标准并且用户会更加寻求其改进的环境可接受性和其没有在效力方面的损害，特别是在现代发动机中的喷射器和燃料系的燃料系统润滑。

25 在低硫喷气燃料/柴油燃料(一般包括无硫型)领域的另一个不断增长的需求是对于普通的或“可替换的”，即可经济地互换的，燃料/添加剂或燃料添加剂“浓缩物”的需求。这样的共同性允许少量的专门化设备如费-托法设备用作“浓缩物”供应源，所述浓缩物可以在任何炼油厂与所有方式的喷气燃料/柴油燃料，特别是低硫燃料，包括加氢脱硫的和/或生物脱硫的传统石油燃料以及费-托法获得的燃料混  
30 合。因此，添加剂的益处遍及所有主要超低硫喷气/柴油燃料，并且为它们解决所有由于硫去除导致的问题。这样的益处实际上是在传统炼油中保护整个投资基础的实质。而且，如果添加剂是浓缩物，可以更

容易且更经济地满足上述需求。

遗憾的是，制造所需的较长链型燃料润滑添加剂的已知方法本质上产生太低的有效添加剂含量，所述有效添加剂被烃稀释，这在运输或移动方面是不经济的。而且，对于这样的添加剂的性能改进，存在着明显的空间。

例如已知的方法包括在费-托法获得的油中产生所谓“自然”醇的方法；这样的方法目前在自然醇中缺少足够的支化类型和含量。而且，当混入到高冲淡物中，用于现代的喷气发动机/柴油机燃料润滑时，这样的“自然”醇的总量不足。此外，在这样的方法的产品中，与共存的燃料烃相比，在所述醇中没有独立的支化/重原子数的可变性，因此没有同时优化(a)润滑性和(b)其它重要参数的可能性，其它重要参数例如十六烷值或烟点(smoke point)。(烃的重原子数=碳原子总数；醇的重原子数=碳和氧原子的总数)。

已经试验了低硫燃料用添加剂的无醇法，并且发现了缺点。例如，由 WO 96/25473、WO 98/21293、WO 98/28383、WO 99/00467 和 US 5,488,191 代表的现有技术。这样的添加剂有一种或多种缺点，例如它们含有氮、芳环，具有过高的分子量，或者较不经济。

因此，特别希望的是一种润滑性更好的通用的、浓缩的、可生物降解的、经济的添加剂。理想的是，这样的添加剂是极性较小的，并且比目前在商业规模上以浓缩形式可以获得的任何已知添加剂熔点明显更低。而且，特别希望的添加剂是没有诸如过高分子量等缺点并且完全且清洁地燃烧而没有任何困难。包含这样的添加剂的组合物可以独立控制醇的结构和燃料烃的结构，以便进行含有二者的混合物的燃料性能的总体优化。

因此，本发明的一个目的是获得这样的浓缩添加剂、含有它的派生低硫或无硫燃料，并获得其制造方法。

制造喷气燃料和/或柴油燃料的方法近年来已经明显改进。这样的方法包括原油的深度加氢处理以及进来改进的费-托法浆料床反应，以便把合成气转变成蜡，然后进行加氢裂解/加氢异构和蒸馏，以分离希望的燃料蒸汽。产品相对于喷气发动机/柴油机进行优化。

本发明主要改进了这样的方法和组合物，提供了新型燃料组合物，包括希望的浓缩添加剂，并解决了上述技术问题。

本发明的组合物有许多优点，例如为生产成品油或浓缩的添加剂调合料的配方设计师提供了明显更大的灵活性，所述浓缩添加剂调合料是清洁的、高度可生物降解的、具有优异的润滑性能、并且可以在室温甚至寒冷温度(例如 30°F，甚至更低)下以液体形式管道输送或装船运输。

本发明的燃料和方法可以独立地优化燃料烃和醇的性能，以获得总体优异的结果。

一种特别重要的优点是，本发明的浓缩添加剂或“浓缩物”在低温下更不容易与稀释的调合料和/或成品油分离。这使它们在许多重要应用中是非常理想的，包括用于喷气燃料。另外，在优选的实施方案中，所述组合物基本是无烯烃和无羧化物的，因此基本消除了过氧化物形成的趋势并减少腐蚀/胶的形成。

通过不仅对燃料制造商和用户有用的优点，而且对于洗涤剂的制造商和用户有用的优点，实现了本发明，例如，通过促进用于燃料用途所选的醇的制造，重要的规模经济将制造洗涤剂应用更能买得起的类似的醇。

#### 背景技术

与醇结合使用的术语“短链”是指碳含量为 1 个碳原子到约 10 个碳原子的醇、以这样的醇为主的醇混合物、或其中最长可能的直链不超过约 9 个碳原子的支链醇，如 2-乙基己醇或 2-丙基庚醇。“短链”醇通常包括塑化剂用醇，但是不包括通常称为洗涤剂用醇的类型的醇。

本文与醇结合使用的术语“长链”是指碳含量为约 11 个碳原子到约 21 个碳原子的醇，尽管一般当存在长链的分布时，在分布的尾部的微小比例可能在该范围之外，当存在支链时，一般可以存在 20 个以上的碳原子。术语“长链”可以合适地应用于本文的必需醇(NLA 醇)。

现有技术的醇可以具有非常大量的不同结构并且包括天然型和合成型；直链、支链或环状脂肪一元醇、二醇和多元醇；和芳香醇或杂环醇，包括天然醇如糖；和/或杂原子官能脂肪醇如氨基醇。还存在各种商品醇，如购自 Shell 的 NEODOL®型、购自 Exxon 的 EXXAL®型、购自 Condea 的 ISOFOL®型、Ziegler 醇、Guerbet 醇等。一般来说，醇可以是饱和或不饱和的并且可以是直链的，或者具有大量现有技术

已知类型的支链，这取决于支化部分的大小和位置，或换言之，取决于其分析表征(例如由 n. m. r. 进行)、其性能或其制造方法。

与醇的情况一样，烃已知有许多种不同的结构和取代形式。烃包括油和润滑油。例如，在短语“燃料调合料”或“成品燃料组合物”或“燃料烃”中，本文所用的术语“燃料”是远比(无条件的)“烃”更专业的术语，并且指适用于在涡轮机或非涡轮发动机包括内燃机或表面燃烧发动机的含烃流体，所述内燃机型特别包括喷气发动机和柴油机。

限制或允许选择烃作为燃料的性质被广泛地记载在技术文献中，例如参见 Kirk Othmer's Encyclopedia of Chemical Technology, 第4版, Wiley, NY., 第3卷, 1992, 第788 - 812页和 Kirk Othmer's Encyclopedia of Chemical Technology, 第4版, Wiley, NY., 第12卷, 1994, 第373 - 388页, 并且这些性质中的一些性质, 非技术人员也容易理解。

例如, 众所周知, 使用不合适的烃例如润滑油作为燃料, 至少伴随着烟并且通常对于不合适地供给的发动机产生灾难性后果。类似地, 糖是一类较低分子量的多元醇。如果加入到燃料中, 它们是恶作剧者熟知的剪草机发动机损坏源。从这一点应该相当清楚, 当各种醇与燃料的实用性相关时, 在各种醇的性质方面, 存在许多可能的变化, 包括从非常有用的到非常有害的。

对于大量有用的目的, 已经以与烃的混合物形式描述了一些醇。例如, 短链醇如甲醇或乙醇已经与汽油混合用于汽车, 或者已经与其它燃料混合。这样的短链醇的应用是作为非烃燃料或作为燃料的氧合剂(oxygenate)的。更广泛地, 氧合剂包括其它物质, 如 MTBE 或甲基四氢呋喃, 例如参见 Pure Energy Co. 的开发。

术语“氧合剂”在本领域中的应用并不总是一致的, 有时使非常低分子量的物质如用于改善燃料燃烧的短链醇与任何其它非特定的含氧分子(希望的或不希望的)混淆, 这些非特定的含氧分子中的一些有时具有非常不同的技术作用, 例如润滑或溶解性能, 并且它们通常可以存在于燃料中。

从香料和清洗或脱脂组合物到提高采收率法采油的用途中, 某些醇已经与其它醇混合或与烃或其它非醇氧合剂混合。这样的应用和组

合物与本发明的应用和组合物明显不同，首先，一般的烃如原油不能直接适用于柴油燃料或喷气燃料；其次，所述醇为了不同的技术效果而选择并且对于本发明的目的是较差的。

还参见：US 5,621,155、US 5,645,613、US 5,324,335、US 5,506,272、US 5,504,118、US 5,500,449、US 5,689,031、US 5,766,274、US 5,814,109、US 5,895,506 和 WO 98/34999。

因此，存在不断的创新并且对进一步改进存在尚未满足的需求。另一方面，存在许多种醇，并且需要许多试验来评价它们在燃料中的有益作用。

在加氢裂解/加氢异构化方面的技术是广泛的；例如参见“Hydrocracking Science and Technology”，J. Scherzer and A. J. Gruia, Marcel Dekker, NY., 1996, ISBN 0-8274-9760-4，特别是参见第10章和第13章。

不加氢进行的蜡的裂解反应或工艺步骤参考 GB 843,385、US 2,945,076 和 US 2,172,228。

总之，与燃料中的醇相关的各种现有技术的方法和组合物有一种或多种缺点，如：

- 直链醇的应用，低温性能不足；
- 调合醇和燃料的平衡的自由度有限；
- 明显缺少制备具有高含量希望的醇的添加剂的可能性，所述醇具有良好定义的结构，适用于改善润滑性，并且然后可以调合到各种燃料中；
- 依赖于所谓“自然”醇，即作为费-托法的副产品的醇，并且所述醇不能以可控的量获得且不能具有最佳结构；
- 缺少提供浓缩物并且在室温或寒冷温度下以液体形式装船运输或管道运输的可能性；和
- 没有从烃的支化独立地控制醇中的支化的能力。

#### 附图简述

本发明的简单的方法实施方案有两个工艺组列，例如 A 和 B。这两个组列在图 1a 和 1b 的每一个中都存在。输入料流 1 在图 1a 和图 1b 中不同。在图 1a 中，输入料流合适的是石油蜡，并且在图 1b 中，输入料流合适的是费-托法蜡。这样的工艺料流 1 优选的是得自现代费-

托法浆料-相技术。

在图 1a 和 1b 的每一个中，第一个组列 A 是大规模燃料制造组列，它包括用体积表示的最大的工艺料流。在图 1a 和 1b 的每一个图中，蜡状料流 1 被分开，并且一部分送入组列 B，在组列 B 中在一个或多个如 B(i) 所示的步骤中在基本没有加氢的条件下裂解成长链 $\alpha$ -烯烃和链烷烃，这与料流 1 的主要部分不同，料流 1 的主要部分在加入的氢气存在下在如 A(i) 所示的一个或多个步骤中加氢裂解/加氢异构化(料流 22)。应该注意，B(i) 使用旧的洗涤剂工艺(在现代的炼油厂中以这样的长链长度根本不是常规的)。

一旦获得来自工艺单元 B(i) 的料流 10，根据本发明，把它转变成非线性脂肪族羰基合成伯醇，例如通过在图 2、3 和 5 中的工艺单元或部分 B(iii) 中异构化，借助在图 2、3 和 5 中的工艺单元或部分 B(iv) 中的至少一个羰基合成步骤，并进一步把这些醇以各种不同方式与燃料烃混合，例如图 3 的混合组列 C 中所示。

另一种优选的方法实施方案非限制性地表示于图 4 中，它不同于其它图，其中，来自组列 A 到组列 B 的出口来自产品蒸馏塔 A(ii)，即在组列 A 的后端。

更详细地参见图 2，该图表示一种布局，其中，裂解产物料流 10 在单元 B(ii) 中被蒸馏成窄馏分料流 11，它在单元 B(iii) 中进行主链异构化(例如参见使用 Pt-SAPO 作为催化剂的 US 5,589,442 或使用 US 5,510,306 的 Pd/镁碱沸石作为催化剂的 US 5,849,960)，并且流出物料流 12 包含直链链烷烃和链中间甲基支化的内烯烃，其包含一个或多个在其中(多个)加氢甲酰基化反应优选在端部碳原子处发生的条件下的羰基合成步骤((多个)单元 B(iv))。B(iv) 以包含包括用于把中间产物醛还原成醇的装置，在图中未示出。

根据本发明的一种实施方案，所得的富醇料流 13 包含富含非线性脂肪族羰基合成伯醇的混合物并且其还含有费-托法羰基合成烃：所述醇可以直接用作喷气燃料和/或柴油燃料的添加剂，或者可以蒸馏，例如分出链中间甲基支化的洗涤剂伯醇 14，其可以销售给洗涤剂制造商。应该注意，在上文中，在富醇料流 13 中存在的费-托法羰基合成烃可以通过蒸馏分离，产生脱烃的富醇料流 14 和富含费-托法羰基合成烃料流 15。由于与烃相比，所述醇获得一个碳和一个氧原子，因此

极大地促进了这种分离。还应该注意，料流如 15 或 19 可以简单地送回到主燃料蒸馏柱中，例如在 (II) 点进入组列 A 或在 (I) 点进入组列 A，或者直接混入蒸馏产物料流如 4-8 中，其中，料流 19 还可以包含烯烃二聚物和/或二醇。类似地，裂解产物废料流 16 和 17 可以送回到组列 A 的 (II) 点，用于蒸馏。

图 3 与图 2 不同，图 3 还非限制地说明混合组列 C 的细节，其中，富含非线性脂肪族羰基合成伯醇的料流 13 与喷气燃料和/或柴油机馏分共混产生调合料。调合料可以进一步用得自本发明方法或得自其它方法的燃料烃稀释，以提供本发明的其它组合物，如下文更详细描述

的。

在图 4 中，与再循环料流 10 结合的原料 F. T. 蜡 1 作为料流 2 通入加氢裂解/加氢异构化反应器，料流 23 是氢气。含有宽范围的链烷烃混合物形式的加氢裂化、加氢异构化的烃（例如  $C_4 - C_{30}$ ，包括甲基支化的化合物）的料流 3 通到设备的蒸馏部分 A(ii)。来自该设备部分的蒸馏馏分包括适用于喷气发动机的料流 6 和适用于柴油机的料流 8。取在  $C_{10} - C_{20}$ ，优选的是高于  $C_{11}$ （例如  $C_{13} - C_{16}$ ）的总体沸腾范围内的馏分作为支流 7，并且通入到组列 B 中用于加工成非线性脂肪族伯醇 (NLA's)，如本文其它地方进一步定义的。在组列 B 的第一个阶段是获得具有明确沸点起点和截止点的较窄（两碳 - 四碳）的中心馏分。顶部和底部料流 16 和 17 混合回到组列 A 中的合适混合点 (I、II、III 和 IV)。富含随机甲基-支化的链烷烃的中心馏分料流 11 在 B(iii) 中脱氢，获得大于传统转化率（通常约 35%）的烯烃以及一些二烯烃（最高约 10%）。对于本发明的目的，这是可以称为“深度脱氢”的举例说明。排气流 18 带走氢气和所产生的任何低沸点裂解产物。富含甲基支化的烯烃的料流 12 任选通过二烯到烯烃的氢化器（如商品 DEFINE® 型单元）进一步加工。料流 12 或 13 带走脱氢器的输出物，任选通过 DEFINE® 加氢器，到达设备的羰基合成反应器单元或部分 B(iv)。在羰基合成反应器单元或部分 B(iv) 中，存在的内烯烃的双键优先异构化，变成端基并且加氢甲酰基化，获得料流 14，料流 14 含有下文进一步定义的非线性脂肪伯醇，和作为主要成分的适合于用作燃料 F. T. 羰基合成烃的甲基支化链烷烃，该过程已经通过所述方法进行。如果需要，在羰基合成反应器阶段 B(iv) 中未示出但是包括的是固有的中间产物醛到醇的

最终氢化步骤。料流 20 是一氧化碳/氢气。原料料流 14 适用于浓缩的燃料添加剂 (“可替换的” 润滑剂添加剂浓缩物 - 即作为可经济地互换的商业 “标准物质” 的润滑剂添加剂浓缩物) 或 (任选地如图 4 中由虚线表示的) 用于回混到组列 A 的喷气燃料/柴油燃料料流中, 以形成可替换的调合料或成品燃油。如果希望, 并且如图 4 所示, 可以使用另一个蒸馏步骤 B(v) 来获得基本不含燃料烃的非线性脂肪族羰基合成伯醇, 即料流 15, 其例如对于洗涤剂或其它产品的制造商是有用的。回收的烃 21 可以再循环, 并且底流 22 含有非线性二醇, 这种二醇可以用在燃料润滑剂中并且其本身作为燃料润滑剂, 并且可以加入到合适的共混料流中, 或者可以用于其它目的, 例如洗涤剂。

图 5 表示一种与结合图 2 所述的方法相当类似的方法, 但是例外或变化是存在附加的设备部分或阶段 B(vi), 它是一种烯烃/链烷烃分离器, 例如取决于在沸石上的吸附分离的分离器, 例如 OLEX® 单元。该单元用来提高在进入羰基合成反应器部分 B(iv) 的料流中的烯烃/链烷烃比例。因此, 具体地, 图 5 中的料流 12 在进入羰基合成部分 B(iv) 中时比在图 2 中的料流 12 进入羰基合成部分 B(iv) 时具有更高的烯烃/链烷烃比例。

图 6 表示一种具有与在结合图 2 所述的方法类似的特征的方法, 但是也有一些重要的差别。主要的差别是与蜡一样进行异构化。这要求附加的蜡异构化单元 B(i), 其输出料流 10b 可以在 B(ii) 中裂解, 形成在料流 11 中的高度支化的  $\alpha$  烯烃。这些对于在单元或部分 B(iv) 中所用的非异构化羰基合成催化剂进行的羰基合成反应是理想的。而在图 2 中, 组列 A 的加氢裂解/加氢异构化部分在图 6 中表示为一个框图 A(i), 并且 A(ii) 表示单独的蜡加氢异构化和加氢裂解。

## 25 发明概述

在其组合物实施方案中, 本发明包括用于内燃机如喷气发动机、柴油机或最新开发的发动机包括新型小型柴油机的燃料组合物。对于要求低硫含量的应用, 所述燃料组合物具有共同优化的燃烧和燃料润滑性/输送/储存性能。

30 广义上讲, 该新型燃料组合物包含至少约 5% 的燃料烃和至少约 10 ppm 的特别选择的非线性脂肪醇 (NLA), 优选的是其含有至少 11 个碳原子。在本文所有的优先组合物实施方案中, NLA 醇作为所述组合物的

成分包含并且优选基本由至少两种具有不同碳原子数的醇的混合物组成。在本发明方法中，尤其是工艺物料，NLA 实际上通常进一步与费-托法羰基合成烃混合。在本文的方法或组合物中，某些二醇和其它任选的助剂也可以存在。在组成方面，优选的 NLA 醇包括特别选择的非线性伯醇，这些物质是饱和的、无环的并且是一元醇，并且其包含那些具有下文特别描述的选定结构的非线性醇（无论是羰基合成获得的还是非羰基合成获得的，但是优选的是羰基合成获得的）。高度优选的非线性醇（NLA）是某些羰基合成型的饱和无环醇，它们具有特定的支化，如下文进一步详细描述。在一种优选的实施方案中，所述醇是几乎完全无环的，存在低达 0% 到最多 1% 的环状醇；在该实施方案中，所述醇一般限制短链含量并且碳原子数为 13 - 21，优选的是 14 - 17。

本发明的燃料组合物包括我们称为“浓缩物”型的组合物，以及我们称为“调合料”型和我们称为“成品燃料”型的组合物。本文中的“浓缩物”或“浓缩添加剂”可以包括富含非线性羰基合成醇的混合物，其具有可变含量的费-托法（F. T.）羰基合成烃，并且富含非线性羰基合成醇的混合物含有在上述烃组分范围之外的非羰基合成的燃料烃。本文所定义的“浓缩物”或“浓缩添加剂”是成品油组合物或调合料组合物的前驱体，并且可以用于多种用途。例如，所述浓缩物甚至在极低的温度下可以以液体形式储存，并且可以泵送或运输到其它希望所述浓缩物中的非线性醇的润滑优点的炼油厂，所有这些都不存在大量烃的运输费用。任选地用进一步蒸馏，所述浓缩物可以作为洗涤剂制造商非常希望的醇的高浓缩源。而且，所述浓缩物可以以富含醇的料流用在设备中，用于进一步共混和稀释成润滑性的低硫燃料。本文所定义的浓缩物是一种适合于通过与附加成分混合转变成燃料调合料或转变成成品油组合物的组合物。

本文中的燃料组合物还包括我们称为“调合料”的类型。这些与“浓缩物”不同，在调合料中，与在上述浓缩物中存在的一样，希望的非线性醇与某些烃混合，从而获得在燃料润滑性和选自燃料无焰燃烧高度和燃料十六烷值的第二参数的共同调节中的完全独立性。这种独立性包括该第二参数的向上和向下调节性能。本文所定义的优选的“调合料”包括至少两种燃料烃类型，具体地包括 F. T. 羰基合成型和至少一种 F. T. 非羰基合成型，其中，后者是全部燃料烃的主要部分。

调合料是特别有用的，因为它们可以使用全部 F. T. 设备输出物，向其中混入显著含量的 NLA 醇。在装运到传统的炼油厂时，通过混合约 5% - 约 25% 的该调合料且其余为传统的精炼低硫燃料可以制造成品燃料。在该最终混合前，所述调合料可以分批地用管道输送，交替输

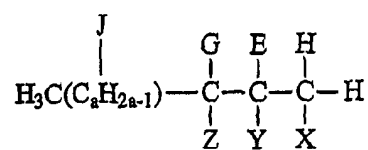
5 送其它石油制品或原料。例如，Trans Mountain Pipeline Co. Ltd., Vancouver 成功地通过普通的管道分批输送各种精炼制品和原料越过 Canadian Rockies，从 Edmonton 到 Vancouver 至少 1100 千米。参见 Oil & Gas Journal, Vol. 96, No. 40, 1998 年 10 月 5 日，第 49 - 55 页。

10 本文的燃料组合物还包含我们称为“成品燃料”的类型。这些与“浓缩物”和“调合料”不同，因为它们仅包含低含量的润滑用 NLA，例如约 10 ppm - 约 1%，而在调合料和浓缩物中的 NLA 量通常高得多，一般变化范围很大但是与其预定用途保持一致。由于经济方面的原因，本文中的“成品燃料”在希望时包括稀释量的精炼的石油烃。这

15 些与 F. T. 烃不同并且特别是通常包含明显含量的环状烃，但是，某些环状烃希望含量的上限将在下文中规定。

本文优选的 NLA 包括非线性饱和脂肪族无环羰基合成的伯一元醇，这些醇的至少 60% 在从羰基合成醇的羟基 (-OH) 计算的第三个或更高的碳原子上包含至少一个 C<sub>1</sub> - C<sub>3</sub> 烷基支链。高度优选的 NLA 包括下

20 式的那些 NLA:



其中，X 和 Y 和 Z 之一是 CH<sub>2</sub>OH；优选 X 和 Y 之一是 CH<sub>2</sub>OH；更优选 X 是 CH<sub>2</sub>OH；不是 CH<sub>2</sub>OH 的 X 和 Y 和 Z 的任一个是 H；E、G 和 J 选自 H 和

25 甲基，条件是 E、G 和 J 的至少一个是甲基，更优选的是 G 和 J 的至少一个是甲基；再更优选的是 J 是甲基且 E 和 G 是 H；基团 C<sub>a</sub>H<sub>2a-1</sub> 是直链饱和烷基；a 是一个整数，其选择使得所述 NLA 的总碳含量约为 11 - 约 21。应当注意，上述确定的结构优选的是不允许含有任何季化的碳原子并且是高度可生物降解的醇。

30 在其方法实施方案中，本发明改进了至今为止公开的制造喷气燃

料和/或柴油燃料调合料的方法，以提供制造 NLA 作为喷气燃料和/或柴油燃料浓缩物和/或调合料和/或成品燃料的分段控制 (piggyback) 能力。

5 在一种实施方案中，本发明的方法使用蜡裂解的分段控制布局而没有来自费-托法 (F. T.) 蜡的支流的氢气，同时进行主料流的传统加氢裂解/加氢异构化(即用氢气)。支流处理减小分子量、建立合适的支化并加成一元不饱和键，因此然后可以通过羰基合成反应形成合适的 NLA，并且 NLA 可以在燃料生产中非常灵活地使用，以及使得料流可以用于洗涤剂工业。

10 在这些图中未示出的另一种变化的方法中，来自加氢裂解的、加氢异构化的链烷烃，例如来自主料流 F. T. 处理的早期或中间的合适的蒸馏馏分用作支流。这是例如使用 PACOL® 工艺步骤进行脱氢的。所得的烯烃用在羰基合成过程中，该羰基合成过程引导加氢甲酰基化到末端或靠近末端的位置上。这样的加氢甲酰基化涉及引导到末端或靠近  
15 末端的位置上，无论在说明书中的任何地方提及，都可以方便地使用在 US 3, 239, 569、US 3, 239, 570、或 US 3, 239, 571 中所公开的方法实现，这些专利引入本文作为参考。尽管也可以使用具有等同效果的候选方法。

20 在另一种变化的方法中，用于制造 NLA 的合适的烃馏分由没有先进行裂解/加氢裂解的 F. T. 蜡通过蒸馏和加氢异构化的任何顺序的组合获得。这是例如使用 PACOL® 工艺步骤进行脱氢的。所得的烯烃用于羰基合成过程中，该羰基合成过程引导加氢甲酰基化到末端或靠近末端的位置上，如前面所提及的。

25 在其组合物实施方案中，本发明还包括通过所述方法制造的清洁的合成喷气燃料、清洁的合成柴油和/或调合料。

除非另外说明，本文所有的百分比和比例用重量表示；所有参考文献包括对国会的证词副本，都整体引入本文。缩写“ppm”是指按重量计的百万分之一份。合适的转换为：0.01%=100 ppm。缩写“F. T.”表示“费-托法”。首字母缩写词“NLA”表示“非线性醇”，即一种  
30 特别选择类型的醇，其是本发明的组合物的必需成分。优选类型的 NLA 是如下文进一步描述的具有特定类型支化的“非线性脂肪族羰基合成伯醇”。除非另外说明，缩写“deg.”或术语“度”是指用于测量温度

的度数。温度可以用摄氏温标测量，并且因此称为“℃”；或者温度可以用华氏温标测量，因此称为“°F”。当温标没有具体说明时，温度应该理解为华氏温度。当符号(+或-)没有具体指明时，应该理解温度为正值，即高于温标的零点。符号(-)表示低于温标零点的温度。温度可以是相对的，例如倾点可以确定为低于指定温度的某一度数。在这种情况下，通过从参考温度中减去所述度数获得所述温度。合适的温度转换因子是： $^{\circ}\text{C}=(^{\circ}\text{F}-32)\times 5/9$  且  $^{\circ}\text{F}=(9/5\times^{\circ}\text{C})+32$ 。

### 发明详述

#### 非线性长链饱和脂肪族羰基合成伯醇

10 本发明的组合物和本发明方法的产品的一种必需成分是一种所选择的非线性醇(NLA)。这种醇通常是具有特别选定结构的化合物的混合物，如下文进一步所述。NLA本身还可以与含有它的工艺料流区别，例如图2和3中的料流13、图4中的料流14、图5和6中的料流13。这些料流是NLA和F.T.羰基合成烃的混合物。后者占优势地(即基本全部的，不计算任何杂质)是链烷烃形式的(即完全氢化的)。

更详细地，NLA醇的非羟基部分通常称为烃基部分，其具有本文中由术语“非线性”表达的允许支化的特定形式。本文优选的NLA是饱和的并且基本是无环的，(通常不大于约1%，优选的是<0.01%的环状脂肪醇作为杂质)。术语“非线性”排除了“仅为线性的”和“基本是线性的”，并且意欲对偏离线性的类型严格限制(例如参见下文的结构式)。因此，例如包括明显季碳含量的现有商品EXXAL®醇不适合于作为本文的NLA。许多其它族的醇包括改变支化类型如Guerbet型以及称为直链型例如Ziegler或基本直链的NEODOL®不适合于作为NLA。

25 本文中NLA一般包含至少约0.3重量分数，优选至少约0.6重量分数，更优选至少约0.8-1.0重量分数的必需的非线性长链饱和脂肪族伯醇。NLA成分的其余部分可以是任何其它的醇，例如直链醇，并且特别是与制造NLA的方法一致的那些醇。所以，NLA可以包含各种比例的直链羰基合成醇、二羟基醇、多羟基醇、不饱和醇、环状醇等，条件是必须总是存在必需的最小量的特定非线性醇。

30 在本文优选的组合物中，NLA醇是特定的非线性羰基合成醇，所述羰基合成醇至少60%在从羰基合成醇的羟基计算的第三个或更高的碳

原子上含有至少一个  $C_1 - C_3$  烷基支链。

在本文的一组重要的优选的组合物中，NLA 醇是一羟基的。

但是，在另一组优选的组合物中，NLA 醇包含非线性二醇或一羟基醇/二羟基醇的混合物。这些非线性的二醇下文还将进一步说明，其含有二羟基成分，该成分的结构与所述一羟基类型具有某些共同的特征。但是，本文所包括的组合物中还包括其中所述非线性脂肪族羰基合成伯醇（NLA）基本不含二醇的那些组合物。

在功能方面，本文的 NLA 表示对于可生物降解性和润滑性、倾点降低性能所选择的醇，如下文进一步定义的。因此，可生物降解性接近或等于线性或基本线性的长链醇的可生物降解性，并且润滑性、倾点降低性能同时明显更优。

本发明包括其中所述非线性脂肪族羰基合成伯醇选自润滑、降低倾点的非线性脂肪族羰基合成伯醇（NLA）的燃料组合物。“润滑”是指在混入喷气燃料或柴油燃料中时，NLA 是按 BOCLE 或 HFRR 试验测定能够释放润滑性的，其程度按质量基准至少与 US 5,766,274（喷气发动机）或 US 5,814,109（柴油机）中所公开的一般类型的直链醇相同。“倾点降低”定性地指所述 NLA 具有至少比含有大约相同碳原子数的直链伯醇的倾点低约  $10^\circ\text{C}$  的倾点。所以，本发明还包括其中所述非线性脂肪族羰基合成伯醇在成分（b）（必需的醇成分）中的含量按重量分数计足以使成分（b）的添加倾点  $APP_1$  降低到比参考醇组合物的添加倾点  $APP_r$  至少低  $10^\circ\text{C}$ ，优选的是至少低  $50^\circ\text{C}$ ，所述参考醇组合物基本由相应的直链脂肪族伯醇组成。例如，基本由 1-十八烷醇组成的参考醇在约  $+60^\circ\text{C}$  融化（或者添加倾点  $APP_r$  为约  $+60^\circ\text{C}$ ）。相反， $C_{18}$  NLA 的加和熔点低于  $-30^\circ\text{C}$ 。因此，参考上述定义，这种 NLA 在用于本发明中代替 1-十八烷醇时，将产生至少约  $90^\circ\text{C}$  的倾点降低，这是一种非常优异的结果。实际上，本文中更通常的是使用两种或多种 NLA 醇的混合物，并具有更好的结果。

除了在商品级 NLA 中对于不饱和醇、环状醇等的比例的某些限制以外，本发明的组合物还可以包含常规的直链羰基合成醇，但是不能作为单一的必需的醇成分。这样的组合物包括把基础原料燃料和用所述基础原料燃料的成分非整体地合成的 NLA 成分混合的产品，从而获得比通过制造氧合燃料已知的费-托蜡法更高的 NLA 与直链羰基合成醇

的比例，例如至少 10:1。

在本文更高度优选的组合物中，NLA 醇基本不含甲基丁醇、乙基己醇、丙基庚醇、天然醇混合物、氨基醇、芳香醇、含有直链烷链的二元醇、含有醛的丁间醇醛缩合产物的醇、含有季碳并且由酸催化丙烯/

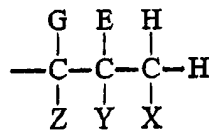
5 丁烯的低聚合反应的羰基合成产物组成的醇。

#### NLA 结构

本发明还包括其中 NLA，更具体的是非线性脂肪族伯醇，特别是羰基合成醇，具有下式的燃料组合物：



其中， $\text{C}_b\text{H}_{2b-2}$  是直链饱和烷基并且 K、L、Q 和 R 是取代基；(K 和 L 优选的是位于所述直链饱和烷基端部)；K 是  $\text{CH}_3$ ，L 是基团：



15 其中，X 和 Y 和 Z 之一是  $\text{CH}_2\text{OH}$ ；优选 X 和 Y 之一是  $\text{CH}_2\text{OH}$ ；更优选 X 是  $\text{CH}_2\text{OH}$ ；并且不是  $\text{CH}_2\text{OH}$  的 X 和 Y 和 Z 的任一个是 H；b 是整数，其选择使得所述非线性脂肪族羰基合成伯醇的总碳含量(碳原子数的范围)约为 11 - 约 21；E、G 和 Q 选自 H、甲基、乙基、丙基和丁基，条件是 E、G 和 Q 的至少一个不是 H，更优选 G 和 Q 的至少一个不是 H；

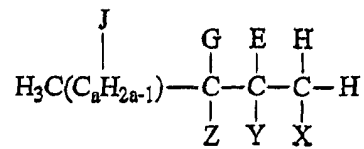
20 仍然更优选的是 Q 是甲基并且 E 和 G 是 H；R 选自 H、甲基、乙基、丙基和丁基；优选 R 是 H。在优选的上式的 NLA 中，当 Q 和 R 二者都不是 H 时，Q 和 R 连接到所述直链饱和烷基的不同碳原子上。优选的是没有碳是季碳，即例如，E 和 Y 不是同时含碳的。在这样的 NLA 的优选的实例中，Q 和 R 不是氢，并且 Q 和 R 连接到所述直链饱和烷基的不同碳原子上。

25

应当注意，在整个说明书中的结构式中，-H 总是氢。

本文还包括其中所述非线性脂肪族羰基合成醇(NLA)具有下式的

燃料组合物:



其中, X 和 Y 和 Z 之一是 CH<sub>2</sub>OH; 优选 X 和 Y 之一是 CH<sub>2</sub>OH; 更优选 X  
 5 是 CH<sub>2</sub>OH; 并且不是 CH<sub>2</sub>OH 的 X 和 Y 和 Z 的任一个是 H; E、G 和 J 选  
 自 H 和甲基, 条件是 E、G 和 J 的至少一个是甲基, 更优选 G 和 J 的至  
 少一个是甲基; 仍然更优选的是 J 是甲基并且 E 和 G 是 H; 基团 C<sub>a</sub>H<sub>2a-1</sub>  
 是直链饱和烃基; 优选的是没有碳原子是季碳, 即例如取代基 E 和 Y  
 10 对不是同时含碳的, 取代基 G 和 Z 对不是同时含碳的; 并且 a 是选定  
 的整数, 其使得所述非线性脂肪族羰基合成伯醇的总碳含量约为 11 -  
 21。

本文的 NLA 非限制性地进一步由以下说明:

(I) 在共同授权的专利公开 WO 97/38956、WO 97/38957、WO  
 9738972、WO 97/39087、WO 97/39088、WO 97/39089、WO 97/39090、  
 15 WO 97/39091 中公开的 NLA, 尤其是其中称为链中间支化或轻度支化醇  
 的那些长链醇;

(II) 在 Shell 的 WO 98/23566 和 US 5, 849, 960 中公开的 NLA。  
 如用光谱方法表征的, 这些所述的特定醇都含有甲基和乙基支链;

(III) 在 Shell 的 US 5, 780, 694 中公开的 NLA。这些醇通过以  
 20 下过程获得: 使含有 C<sub>6</sub> - C<sub>10</sub> 直链烯烃的烯烃原料二聚以获得 C<sub>12</sub> - C<sub>20</sub>  
 烯烃, 后者通过加氢甲酰基化转变成特定的羰基合成醇;

(IV) 在 Shell 的 AU 8939394 A 中公开的 NLA, 这些醇由某些  
 加氢甲酰基化、乙基化的烯烃获得。

(V) 在 Sasol 的 WO 97/01521 中公开的 NLA, 该专利公开了一  
 25 种由 Sasol's 费-托法(例如合成燃料(Synthol), 烯烃/链烷烃混合物)  
 生产费-托法醇的方法。这些可以具有变化范围宽的链长, 并且包括一  
 些非线性长链饱和脂肪族伯醇, 其是适当长链化的;

(VI) 在 Sasol 的 US H 0001818 中公开的 NLA, 该专利公开了  
 由其烯烃制造的洗涤剂用醇及其用于制造洗涤剂的应用。所述醇包含

一些非线性饱和脂肪族伯醇(C<sub>9</sub>-C<sub>15</sub>), 这些包括长链(例如 C<sub>11</sub> 或更长)的非线性饱和脂肪族伯醇。所述醇包含直链和甲基支化物质的混合物;

- (VII) 不太希望的是, 得自 Enichem 的称为 LIAL® 醇的 NLA。  
5 LIAL® 醇在本文其它地方称为“包含直链内烯烃的羰基合成产物的醇”。

应当注意, 一般来说, 对于包含燃料烃的本发明的燃料组合物的目的, 上述物质可以可以互换。另外, 它们在本领域中都是独立的并且明显区分的, 因此一般不能互换, 例如在洗涤剂中。

- 10 在(I) - (VII)中优选的 NLA 包括 NLA(I)、(II)、(V)、(VI)和它们的任何混合物。

在(I) - (VII)中特别优选的 NLA 包括 NLA(I)、(II)和它们所有或任意比例的混合物。

#### 必需的燃料烃

- 15 本文的必需燃料烃一般要求至少一种选定的燃料烃, 使得其在与上述确定的非线性脂肪族伯醇组合中, 产生清洁燃烧并且是润滑性的燃料。一般来说, 燃料烃的变化范围非常宽。但是, 在所有优选的组合物中, 存在至少一种被定义为 F. T. 羰基合成烃的燃料烃, 即得自通过包括费-托法阶段和至少一个羰基合成反应阶段(后者主要用于制造  
20 醇)的方法的两个阶段的燃料烃。

本文优选的组合物包括下列变化之一中的燃料烃:

- F. T. 羰基合成烃和至少一种 F. T. 非羰基合成烃;
- F. T. 羰基合成烃和至少一种非 F. T. 非羰基合成烃; 和
- F. T. 羰基合成烃、F. T. 非羰基合成烃和非 F. T. 非羰基合成烃。

- 25 一般来说, 上述烃的任何一种在氢化程度方面都可以变化, 尤其是就工艺料流来说, 包括烯烃的、链烷烃的和烯烃/链烷烃的变体。但是, 本文的在组合物实施方案和方法的优选输出料流中优选的是所述 F. T. 羰基合成的烃和 F. T. 非羰基合成的烃基本完全被氢化, 即除了在组合物中单独计算的杂质以外, 这些燃料烃是链烷烃。非 F. T. 非羰基  
30 合成的烃在组合物和方法实施方案可以更宽范围地变化, 但是与其它类型的情况一样, 包括其中这种烃基本是链烷烃的实施方案。

更详细地, 在本发明的组合物中的不同类型燃料烃之间的差别可

以举例说明或表示在以下的表格中。我们首先引入“参考烃”，因为这样的烃是与以上确定并且完全公开的非线性醇(NLA)相关的，因为它是其氢解作用的产物。例如关于合适的微氢解法，见 R.G. Brownlee 和 R.M. Silverstein, Anal. Chem., Vol. 40 (13), 2077 - 9 页, 5 (1968) 或 M. Beroza 和 R. Sarmiento, Anal. Chem., Vol. 37, 1042 页 (1965)。然后，其它类型的燃料烃容易与参考烃比较。还应该注意，本文的 NLA 可以通过任何已知的技术与燃料烃分离，例如硅胶吸附色谱法 (HPLC)。

表 1

	RH
烃:	参考烃(分析标准)
	准确对应于所述非线性醇的烃(NLA)减去 OH 基
方法/来源	通过指定的过程即微氢解得自 NLA (参见文本)
线性度或支化	与 NLA 相同的支化类型和程度; 没有季碳
碳的范围和分布	通过 G.C. 测定为窄碳范围; 两碳或四碳的范围, 优选的是包含在 14-17 范围内的至少一种碳数; 优选的范围不会低于 11
环状(环状脂肪族化合物)	<5%, 通常<1%
芳香族化合物	<=1%

表 2

	燃料烃 (a) (i)
烃:	F. T. 羰基合成烃
方法/来源	通过 F. T. 获得并且形成和/或通过羰基合成反应器
线性度或支化	比 NLA 的支化更少; 没有季碳
碳的范围和分布	通过 G. C. 测定为窄碳范围; 两碳或四碳的范围, 优选的是包含在 13-16 范围内的至少一种碳数; 优选的范围不会低于 10
环状 (环状脂肪族化合物)	<5%, 通常 <1%
芳香族化合物	<=1%

表 3

	燃料烃 (a) (ii)
烃:	F. T. 非羰基合成的烃
方法/来源	通过 F. T. 获得并且没有在羰基合成反应器中形成或通过羰基合成反应器
线性度或支化	比 RH 和 NLA 的支化更少; 没有季碳
碳的范围和分布	通过 G. C. 测定比 RH 的碳分布宽; 现有商品喷气燃料烃和/或柴油燃料烃的典型分布
环状 (环状脂肪族化合物)	<5%, 通常 <1%
芳香族化合物	<=1%

表 4

	燃料烃 (a) (iii)
烃:	除了 (a) (i) 或 (a) (ii) 以外的烃
方法/来源	通过石油精炼获得; 不是得自 F. T. 并且不是在羰基合成反应器中形成或通过羰基合成反应器
线性度或支化	比 RH 的支化更多; 常常含有季碳
碳的范围和分布	通过 G. C. 测定比 RH 的碳分布宽; 现有商品喷气燃料烃和/或柴油燃料烃的典型分布
环状(环状脂肪族化合物)	>=10%
芳香族化合物	通常>5%

对于用作柴油燃料的本发明的组合物, 本文的燃料烃成分例如一般可以是满足在“瑞典城市柴油机一级 (Swedish city diesel class one)”, 参见 “The Chemical Engineer”, Issue 632, 1997 年 4 月, 第 28 - 32 页; 或者如 US 5,689,031 中举例说明的, 参见第 4 栏中的技术要求的燃料烃, 但是在同时存在 F. T. 羰基合成烃和 F. T. 非羰基合成烃的情况下不同。

对于用作喷气燃料的本发明的组合物, 本文的燃料烃成分例如一般是满足在 US 5,766,274, 第 2 栏中说明的技术要求的燃料烃, 但是在同时存在 F. T. 羰基合成的烃和 F. T. 非羰基合成的烃的情况下不同。

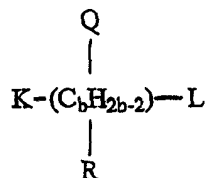
实际上, 本文的燃料烃不仅必须满足诸如上述参考的技术要求, 而且必须具有更详细描述的特定制成, 例如在下文中称为“组合物”的小节中。

术语“馏分”、“两-碳馏分”和“四碳馏分”在本文中可以用于指燃料烃、羰基合成醇或工艺料流。“馏分”是实际上可以获得的燃料烃的蒸馏馏分或醇的蒸馏馏分。例如“烯烃/链烷烃”馏分是在特定的温度范围内蒸馏时以混合物形式获得的烯烃和链烷烃混合物。“喷气燃料/柴油馏分”是沸腾温度与喷气燃料和柴油燃料一致的范围内的燃料烃混合物。“两碳馏分”(例如 C<sub>14</sub> - C<sub>15</sub> 馏分)是含有含第一个指

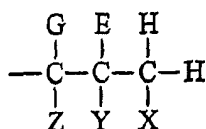
5 定的总碳原子数(例如 14)的所有化合物和含第二个指定的总碳原子数(例如 15)的所有化合物的蒸馏馏分。“四碳馏分”，例如 C<sub>14</sub> - C<sub>17</sub> 馏分，是含有第一种指定的总碳原子数(例如 14)和直到第二个指定的总碳原子数(例如 17)范围内(例如 C<sub>15</sub> 或 C<sub>16</sub> 或 C<sub>17</sub>)的所有化合物的蒸馏馏分。非常有用地，观察到在优选的碳原子数范围内的 NLA 醇的两碳馏分可以通过蒸馏例如图 3，单元 B(v)的料流 14 与其它成分(例如二醇，料流 19 和烃，料流 15)分离。

### 二醇

10 本发明还可以利用某些二醇，具体地是在结构上与上述 NLA 有某些共性的二醇。但是，本文中的二醇不能算作必需 NLA 成分的一部分。因此，本文中还包括的是包含下式的非线性二醇的燃料组合物：



15 其中，C<sub>b</sub>H<sub>2b-2</sub> 是直链饱和烃基并且 K、L、Q 和 R 是取代基；K 和 L 独自地选自：



20 其中，X 和 Y 和 Z 之一是 CH<sub>2</sub>OH；优选 X 和 Y 之一是 CH<sub>2</sub>OH；更优选 X 是 CH<sub>2</sub>OH；并且不是 CH<sub>2</sub>OH 的 X 和 Y 和 Z 的任一个是 H；b 是选定的整数，其使得所述非线性二醇的总碳含量约为 12 - 约 22；E、G 和 Q 选自 H、甲基、乙基、丙基和丁基，条件是 E、G 和 Q 的至少一个不是 H，更优选 G 和 Q 的至少一个不是 H；仍然更优选的是 Q 是甲基并且 E 和 G 是 H；R 选自 H、甲基、乙基、丙基和丁基；优选 R 是 H。在包含非线性二醇的优选的燃料组合物中，所述非线性二醇是非线性的羰基合成醇，并且其中，当 Q 和 R 二者都不是 H 时，Q 和 R 连接到所述直链饱和烃基的不同碳原子上。当本发明的组合物中存在非线性二醇时，在所有优选的实施方案中也存在的非线性脂肪族羰基合成伯醇 (b) 和所述

25

非线性二醇 (d) 在所述组合物中的比例 (b): (d) 按重量计约为 1000:1 - 约 2:1。非线性二醇在本发明的组合物中存在时的含量一般约为燃料组合物重量的约 0.001 ppm - 约 30%。在这样的范围内, 上述非线性二醇是新型的, 本发明本质上还包括上述确定的非线性二醇。

#### 5 非必需的醇

一般来说, 除了上述确定的非线性醇以外的其它醇, 例如任何其它 C<sub>10</sub> - C<sub>20</sub> 伯醇或仲醇或伯二醇/仲二醇, 可以加入到本发明的燃料组合物中, 例如为了除润滑以外的目的, 但是在所有优选的实施方案中应避免这种添加。其它醇的实例尤其包括:

10 直链醇: 直链的长链伯醇在 Exxon 的 US 5,689,031、US 5,766,274、US 5,814,109 和 WO 98/34999 中公开。

高度支化的醇: Exxon 还在商业上公开了高度支化的一些长链醇; 这些醇可以按 EXXAL®醇获得, 其由丙烯和/或丁烯通过酸催化的低聚反应成为一些单烯烃而获得, 这些烯烃的平均数为 C<sub>13</sub>, 但是除了 C<sub>13</sub>  
15 以外, 还含有一些 C<sub>10</sub> - C<sub>15</sub>, 随后使用羰基合成过程进行加氢甲酰基化。例如已经报道 EXXAL® 13 为 3 - 4 甲基支化的十三烷基醇, 已知其用于润滑剂和不需要快速生物降解的洗涤剂中。EXXAL 醇在本文其它地方称为“包含季碳并由酸催化的丙烯/丁烯低聚反应的羰基合成产物组成的醇”。虽然本发明在优选的实施方案中避免这样的醇, 但是可  
20 以预期它们至少部分与本文所定义的 NLA 成分结合使用, 例如实施人并不要求在仅使用 NLA 醇时可能获得的最大生物降解水平。

#### 其它醇

本领域还知道的醇是与某些十六烷增强剂有关的醇如戊醇, 和它的醇, 如 2-乙基己醇, 包括某些醛的丁间醇醛缩合产物。这些醛通  
25 过低分子量烯烃的羰基合成反应形成。更详细地, 这些醛是丁间醇醛-缩合的、脱水的和氢化的。类似地, 这些醇可以在丁间醇醛缩合催化剂的存在下, 在脱氢/氢化条件下进行二聚反应; 这些被称为 Guerbet 醇, 并且是可购得的, 例如从 Condea 以 ISOFOL®购得。

各种各样的 Ziegler 醇在本领域中是已知的; 这些醇基本是直链的, 并且在本文的非线性羰基合成伯醇 (NLA) 的定义范围之外。  
30

如本领域所熟知的, 在 NEODOL®醇的制造过程中, 例如参见 US 5,780,694 的背景, 通过在特定羰基合成催化剂的存在下, 使一氧化

碳和氢气在烯烃上反应，使主要为直链的烯烃原料经过加氢甲酰基化；通常在所得的醇组合物中的醇分子数的80%或更多是直链伯醇。还应当说明，在组合物中支化的伯醇如果不是全部，也是基本全部的支化是在相对于带有羟基的碳原子的C<sub>2</sub>碳原子上。对于本发明的目的，

5 目前的商品 NEODOL®醇在本文定义本发明的必需成分中所用的非线性羰基合成伯醇定义范围外。这种排除是基于 NEODOL®的80%以上的直链含量且支化位置几乎唯一地位于C<sub>2</sub>碳原子上。

#### 除 NLA 以外的醇的含量

除 NLA 以外的醇的合适含量通过以下内容进一步说明：这些组合物还包含：(c) 约 0.001 ppm - 约 30% 的直链 C<sub>11</sub> - C<sub>21</sub> 醇；这些组合物还包含：(d) 约 0.01 ppm - 约 30% 的 C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub> 非线性脂肪族伯二醇；这些组合物还包含：(e) 约 0.0001 ppm - 约 3% 的 C<sub>12</sub> - C<sub>22</sub> 直链脂肪族伯二醇。

10

本发明还包括还包含以下成分的组合物：(f) 约 0.001 ppm - 约 30% 的选自以下的成分的混合物：直链 C<sub>11</sub> - C<sub>21</sub> 醇；C<sub>12</sub> - C<sub>22</sub> 非线性脂肪族伯二醇；和 C<sub>12</sub> - C<sub>22</sub> 直链脂肪族伯二醇。

15

#### 组合物

更详细地，本发明包括包含 NLA 和一些燃料烃的燃料组合物。这些组合物包括基本由这些成分组成的组合物。所包含的组合物包括其中所述燃料烃包含至少两种不同类型的燃料烃并且其中至少 0.6 重量分数(到 1.0 重量分数)的所述非线性脂肪族伯醇为非线性脂肪族羰基合成伯醇的那些组合物，所述非线性脂肪族羰基合成伯醇在从羰基合成醇的羟基计算的第 3 个或更高的碳原子上包含至少一个 C<sub>1</sub> - C<sub>3</sub> 烷基取代基；并且不超过约 0.02 重量分数，优选的是不超过约 0.001 重量分数的所述非线性脂肪族羰基合成伯醇包含四元取代的碳原子。

20

25

在这类优选的组合物中，所述至少两种燃料烃的区别在于存在第一类燃料烃，其选自费-托法羰基合成烃并且存在第二类燃料烃，其是除所述第一类燃料烃以外的燃料烃。

本发明还包括包含：约 5% - 约 99.9990%，优选的是 10% - 约 99.990% 的所述燃料烃和约 10 ppm - 约 95%，优选的是 100 ppm - 约 90% 的所述非线性脂肪族羰基合成伯醇的燃料组合物；其中，所述燃料烃包含费-托法羰基合成烃；并且所述非线性脂肪族羰基合成伯醇平均

30

含有约 11 - 21 个碳原子；所述组合物还包含选自以下的成分：(c) 直链长链 ( $C_{11} - C_{21}$ ) 一元醇，优选的是直链长链 ( $C_{11} - C_{21}$ ) 羰基合成一元醇；(d) 非线性 ( $C_{12} - C_{22}$ ) 二醇，优选的是非线性 ( $C_{12} - C_{22}$ ) 羰基合成二醇；(e) 直链 ( $C_{12} - C_{22}$ ) 二醇，优选的是直链 ( $C_{12} - C_{22}$ ) 羰基合成二醇，以及 (c) - (e) 的两种或多种的混合物。

本文还包括的是一种组合物，其中所述成分 (b) (即 NLA) 和 (c) (即直链长链醇) 的比例 (b): (c) 按重量计至少约为 2:1，优选的是 10:1，更优选的是至少 100:1。当存在二醇时，重量比 (b): (d) 通常约 2:1，更优选的是 10:1。比例 (d): (e) 通常约为 10:1，优选更高。优选的是选择直链醇的含量，即 (c)、(c) 或 (e) 或 (c)+(e) 的总量，使得当碳数增加到 12 以上时其接近 0。

本发明的重要实施方案包括其中存在很少或没有二醇的那些实施方案，特别是当二醇为直链时。优选的是选择非线性二醇并避免直链的二醇。

#### 15 浓缩物 (例如 NLA 和 F. T. 羰基合成烃)

还包括含有约 20% - 约 95%，通常为 30% - 约 60% 所述非线性脂肪族羰基合成伯醇的组合物；并且其中所述燃料烃 (a) 含有：约 5% - 约 80%，通常为约 40% - 约 70% 的第一类燃料烃，其选自费-托法羰基合成的烃；并且其中至少 0.8 重量分数 (最多 0.1 重量分数) 的所述非线性脂肪族羰基合成伯醇在从羰基合成醇的羟基计算的第 3 个或更高的碳原子上包含至少一个  $C_1 - C_3$  烷基取代基；并且没有或不超过约 0.01 重量分数的所述非线性脂肪族羰基合成伯醇包含四元取代的碳原子。

包含 NLA、F. T. 羰基合成烃和 F. T. 非羰基合成烃的调合料

本发明的组合物包括那些具有调合料形式的组合物，其同时包含 F. T. 羰基合成烃和 F. T. 非羰基合成烃。这些由包含约 0.1% - 约 19% 所述非线性脂肪族羰基合成伯醇的燃料组合物说明，并且其中所述燃料烃 (a) 包含：(i) 约 0.05% - 约 18% 的选自费-托法羰基合成烃的第一类燃料烃，和 (ii) 约 80% - 约 99% 的选自费-托法非羰基合成烃的第二类燃料烃；且其中至少 0.8 重量分数 (最多 0.1 重量分数) 的所述非线性脂肪族羰基合成伯醇包含在从羰基合成醇的羟基计算的第 3 个或更高的碳原子上的至少一个  $C_1 - C_3$  烷基取代基；并且不超过约 0.001 重量分数的所述非线性脂肪族羰基合成伯醇包含四元取代的碳原子。

当存在两种类型的燃料烃，例如 F. T. 羰基合成烃和 F. T. 非羰基合成烃时，这些组合物的所述第二类燃料烃与所述第一类燃料烃的重量比可以适当地为至少约 10:1 (到例如 100:1 或更高)。

本发明组合物还包括上文定义的“浓缩物”形式的组合物，例如，  
5 包含约 0.2 - 约 19% 的所述非线性脂肪族羰基合成伯醇和约 81% - 99.8% 的所述燃料烃的浓缩燃料添加剂；并且其中，所述非线性脂肪族羰基合成伯醇具有独立可变的支化度  $DOB_s$ ，其大于所述燃料烃的支化度  $DOB_f$ ，符合  $DOB_s = DOB_f + 0.3$ 。在这种类型的特别重要的实施方案中，燃料烃基本由 F. T. 羰基合成烃和 F. T. 非羰基合成烃组成，并且后者是  
10 主要成分。 $DOB$  或支化度是在一个分子中的支链数量。例如在实用上，当处理支化的燃料烃化合物的混合物时， $DOB_f$  是甲基部分的  $1H$  nmr 整数减 2。当处理 NLA 醇混合物时， $DOB_s$  是甲基部分的整数减 1。

本发明的其它燃料组合物可以具有调合物或成品燃料的形式，并且包含约 0.01% - 约 10%，优选的是不超过约 1% 的所述非线性脂肪族  
15 羰基合成伯醇；并且其中，所述燃料烃 (a) 包含：(i) 约 0.005% - 12% 的第一类燃料烃，其选自费-托法羰基合成烃；和 (ii) 约 0% - 约 99.8% 的第二类燃料烃，其选自费-托法非羰基合成的烃；和 (iii) 约 0.1%，优选的是至少 5%，到约 99.995% 的至少一种其它类型的燃料烃，选自除了 (i) 和 (ii) 的燃料烃；并且其中，至少 0.6 重量分数 (优选约 0.8 -  
20 1.0 重量分数) 的所述非线性脂肪族羰基合成伯醇 (b) 包含至少一个位于从羰基合成醇的羟基计算第 3 个或更高的碳原子上的  $C_1 - C_3$  烷基取代基。这样的组合物包括其中所述第三类燃料烃 (iii) 含量为 0 的那些组合物，这样的组合物例如包含至少 0.1 重量分数的饱和环状烃；并且其中存在的所有其它类型燃料烃包含小于约 0.05 重量分数的饱和环状烃。当存在三者类型的燃料时，例如 (i) F. T. 羰基合成的烃，(ii) F. T. 非羰基合成的烃和 (iii) 不是费-托法产生的一类燃料烃，所述组合物可以适当地具有按重量计至少约 10:1 (到例如 50,000:1) 的所述其它  
25 类型 (iii) 燃料烃与所述第一类 (i) 燃料烃的比例。

#### 成品燃料 - 柴油机

30 在本发明的柴油燃料实施方案中，包括一种其中所述内燃机是柴油机并且其中所述燃料烃包含约 10 - 约 20 个碳原子的组合物；所述组合物具有：

- 倾点为-25℃或更低；任选但是优选的是
- 十六烷值至少约为45，优选的是约50或更高；
- 硫含量小于50 ppm，优选的是小于5 ppm；和
- 芳香族化合物的含量小于约10重量%，优选的是小于5%，更优选的是小于约1重量%。实用上，芳香族化合物的含量常常按体积%测量，在这种情况下，在重量%与体积%之间的差异较小。

适用于柴油燃料的优选的组合物包含：(a)至少约90%的所述燃料烃；和(b)约100 ppm - 5%，优选的是约500 ppm - 约3%含有11 - 21个碳原子，优选的是12 - 17个碳原子的所述非线性脂肪族羰基合成伯醇。

应当注意，在上述柴油燃料实施方案中，燃料烃组分的碳原子含量分布通常比相同组合物中的非线性醇的碳原子含量分布更宽。

#### 成品燃料 - 喷气发动机

在本发明的喷气燃料实施方案中，包括一种其中所述燃烧发动机是喷气发动机所述燃料烃包含约9 - 约14个碳原子的组合物；并且所述组合物具有-47℃或更低的倾点，和至少18 mm灯芯的烟点，后一毫米长度的灯芯测量在工业上是众所周知的。这样的喷气燃料的硫含量为0 ppm - 小于50 ppm，优选的是小于5 ppm。

适用于喷气燃料的优选的组合物包含(a)至少约90%的所述燃料烃；和(b)约100 ppm，优选的是约500 ppm，到约5%的所述非线性脂肪族羰基合成伯醇，其含有11-17个碳原子，优选的是12-17个碳原子。这些喷气燃料组合物包括其中非线性脂肪族羰基合成伯醇含有比燃料烃更多碳原子的组合物。为了说明，具体包括的是其中燃料烃含有9 - 14个碳原子并且非线性脂肪族羰基合成伯醇含有总碳原子数为14 - 17个的烃链的喷气燃料组合物。

#### 成品燃料-新型发动机

在本发明的用于新型发动机的实施方案的燃料中，包含一种其中所述内燃机是新型小型柴油机或其它非传统的发动机且所述燃料烃包含约5个碳原子到约14个碳原子的组合物；并且所述组合物具有-25℃或更低，优选的是-47℃或更低的倾点；并且优选的是具有至少约45，优选的是约50或更高，更优选的是至少约60或更高的十六烷值；小于约50 ppm，优选的是小于约5 ppm的硫含量；和小于约10体积%，

优选的是小于1重量%的芳香族化合物含量。在这样的组合物中优选的是以下化合物，即包含(a)至少约90%-约99.9%的所述燃料烃；和(b)约100 ppm - 约10%的所述非线性脂肪族羰基合成伯醇。新型非传统柴油燃料的技术要求例如一般根据US 5,807,413的技术要求范围。

5 这些用于新型发动机的燃料组合物包括其中非线性脂肪族羰基合成伯醇含有比燃料烃更多的碳原子的组合物。为了说明，具体包括的是其中燃料烃含有7-12个碳原子，或9-14个碳原子，并且非线性脂肪族羰基合成伯醇含有总碳原子数为14-17的烃链的燃料组合物。

#### 10 浓缩物

本文特别希望的“浓缩物”包括具有浓缩燃料添加剂形式的燃料组合物，其包含：约5%-约90%的所述燃料烃和约10%-约95%的所述非线性脂肪族羰基合成伯醇；其中，所述燃料烃得自F.T.蜡、石油蜡和它们的混合物，优选的是其中所述燃料烃得自F.T.蜡，所述燃料  
15 烃包含所述费-托法-羰基合成烃；并且所述非线性脂肪族羰基合成伯醇是选自C<sub>12</sub>-C<sub>13</sub>馏分、C<sub>14</sub>-C<sub>15</sub>馏分和C<sub>16</sub>-C<sub>17</sub>馏分的两碳醇馏分形式的。

#### 其它浓缩物

本文还特别希望的“浓缩物”包括具有浓缩燃料添加剂形式的燃料  
20 料组合物，其包含：约5%-约90%的所述燃料烃和约10%-约95%的所述非线性脂肪族羰基合成伯醇；其中，所述燃料烃得自F.T.蜡、石油蜡和它们的混合物，优选的是其中所述燃料烃得自F.T.蜡并且所述燃料烃包含所述费-托法-羰基合成烃；且所述非线性脂肪族羰基合成伯醇是选自C<sub>14</sub>-C<sub>17</sub>馏分的四碳醇馏分形式的。

#### 25 优选的成品燃料

在成品燃料实施方案中，本发明包括用于内燃机的燃料组合物，所述燃料组合物对于要求低硫含量的用途具有共同优化的燃烧和燃料  
30 润滑性/运输/储存性能，所述燃料组合物包含：(a)至少约5%的燃料烃(实际上，成品燃料更典型的是包含95重量%或更多的燃料烃)；所述燃料烃包含：(i)按全部组合物的重量计约1 ppm - 约10重量%含有约10-约20个碳原子的选自费-托法羰基合成烃的第一类燃料烃；和至少一种其它类型的至少含有约5(优选的是到约20个)碳原子的燃

料烃。这种其它类型的燃料烃是选自：(ii) 0% - 约 99%的选自费-托法非羰基合成烃的第二类燃料烃和(iii) 0% - 约 99%的至少一种除了(a) (i)和(a) (ii)以外的燃料烃；条件是(a) (ii)和(a) (iii)的总量至少约为 80%。所述组合物还包含(b)至少约 10 ppm 的非线性脂肪族羰基合成伯醇，其含有至少 11 个(优选的是到约 20 个)碳原子，其中至少 0.6 重量分数的所述非线性脂肪族羰基合成的伯醇包含至少一种位于从羰基合成的醇的羟基计算第三个或更高的碳原子上的  $C_1 - C_3$  烷基取代基；并且不超过约 0.01 重量分数，优选的是不超过约 0.001 重量份数的所述非线性脂肪族羰基合成伯醇包含四元取代的碳原子；和(c)至少约 0.001 ppm 的含有至少 11 个碳原子的直链羰基合成伯醇；其中，所述燃料的{(a) (ii)+(a) (iii)}:(a) (i)重量比至少约为 10:1；(b):(c)重量比至少约为 1:10，优选的是至少 1:2，更优选的是至少 2:1，仍然更优选的是至少 10:1；并具有 0 ppm - 不大于约 50 ppm，优选的是不大于约 5 ppm 的低硫含量。在这样的组合物中优选的是与{(a) (i)+(a) (ii)+(a) (iii)}相比，组分(b)的碳原子平均数独立的那些组合物；并且其中所述组合物通过一种包含至少一个以下步骤的方法生产：把包含至少所述组分(a) (i)、(b)和(c)的预先形成的浓缩燃料添加剂与一部分所述燃料烃混合，所述部分选自(a) (ii)、a (iii)和(a) (ii)+(a) (iii)。在上文中，独立是指由于以下事实：尽管组分(b)的平均碳原子数和组分(a) (i)的平均碳原子数相关，但是总和{(a) (i)+(a) (ii)+(a) (iii)}主要由除了(a) (i)以外的组分决定，允许(a) (i)的平均碳原子数对于所有实用目的独立地变化。另外，优选地，所述组分(a) (iii)包含至少 0.1 重量分数的饱和环状烃，例如环己烷、环戊烷或其它包含两个或多个环的饱和环状烃，所述环选自六元碳环和五元碳环；而所述组分(a) (i)和(a) (ii)各自包含小于 0.05 重量分数的饱和环状烃。

#### 方法和所述方法的产品

本发明还包括制造所述组合物的方法，和通过特别优选的方法获得的组合物形式。在其最简单的形式中，这些方法包括一个或多个混合步骤。因此，在其调合料或成品燃料的实施方案中，本发明包括通过使上面确定的 NLA 和第一类烃(F. T. 羰基合成烃)的混合物的任一种与不包含所述第一类燃料烃的任何燃料烃、燃料调合料或燃料混合制

备的具有燃料调合料或成品燃料组合物形式的燃料组合物。

本文优选的燃料组合物还包括其中共同合成所述组分(a)和(b)，(或至少部分(a)和所有的(b))即 F. T. 羰基合成的烃 a(i)和 NLA 的那些燃料组合物。“共同合成”是指通过至少一步在羰基合成反应器中  
5 反应制备 NLA 并且 F. T. 羰基合成烃也存在于该反应器中。应该注意，通过我们的定义，羰基合成烃必须存在于醇合成反应器中，但是其不必在该反应器中化学形成或变化。

本文其它优选的组合物是使所述燃料烃和不是与所述燃料烃的组分整体合成的所述非线性脂肪族羰基合成伯醇的组分混合的产品，由此获得了比制造氧合燃料的已知费-托蜡法获得的更高的所述非线性  
10 脂肪族羰基合成伯醇与直链羰基合成醇的比例(b):(c)。术语“非整体合成”是指所提及的非线性脂肪族羰基合成伯醇不是 F. T. “自然”醇(参见本文其它地方的“自然”F. T. 醇的讨论)。

在可以进行其制造的方法方面，本文的燃料组合物，例如用作喷  
15 气燃料或柴油燃料的燃料组合物，包括可以描述为以下成分的混合产物的燃料组合物：(a)约90% - 约99.9%的含有约9个碳原子到约20个碳原子的燃料烃；和(b)约100 ppm - 约10%的非线性脂肪族羰基合成伯醇(NLA)，其中，所述(NLA)醇是一种方法的产品，该方法优选的是与形成所述组分(a)的方法不是整体的方法，其中，所述方法包括：  
20 (I)第一个阶段，其包括：提供选自下列的成分：(A)F. T. 蜡；(B)传统的石油蜡；(C)在喷气燃料/柴油范围内的燃料烃蒸馏馏分，所述馏分包含至少约0.8重量分数 - 1.0重量分数的直链链烷烃；一个、二个或三个C<sub>1</sub> - C<sub>3</sub>支化的非环状链烷烃，或其混合物；(D)其混合物；(优选的是根据需要在阶段(I)和(II)之间蒸馏)；(II)预羰基合成阶段，  
25 其包括依次或同时使第一阶段的产物非线性化并制备用于羰基合成反应，所述阶段包括两个或多个任意顺序的选自以下步骤的步骤，这些步骤能进行(i)链的破坏，(ii)支链形成和(iii)烯烃形成；和(III)羰基合成/羰基合成后阶段，其包括把预羰基合成阶段的产物转变成所述醇(NLA)，所述阶段包括至少一个羰基合成步骤并且还任选地包含  
30 一个选自从羰基合成醛向醇转变的步骤、加氢的残余烯烃向链烷烃转化的步骤，以及它们的组合的步骤。任选地，在步骤(III)中，任何残留的烯烃可以加氢转化成链烷烃。相应的方法如同由其产品区分的一

样，同样在本发明的实质和范围内。

优选的方法包括以下方法：其中，上述阶段(I)包括提供 F. T. 蜡并且使其加氢异构化/加氢裂解，如图 2、3 和 4 的组列 A 所示。类似地，优选的方法包括以下方法：其中上述阶段(III)如图 2、3 和 4 的组列 B 的布局中所示地进行。特别应当注意羰基合成反应器 B(iv)。关于在上述方法中的非线性化(II)，例如参见图 2 或 3。可以看出，这些图表示在组列 B 的单元 B(i) 中在没有加氢的条件下裂解的预羰基化步骤。这有效地产生了链的破坏并且同时形成 $\alpha$ -烯烃。烯烃的异构化获得必要的支化度，即非线性化，在图 2 和 3 中的单元 B(iii) 中发生。在 B(i) 中裂解的总量、在 B(ii) 中的裂解产物的蒸馏、和在 B(iii) 中的烯烃异构化满足了上述阶段(II)的所有要求，并且使第一阶段的产物准备用于在单元 B(iv) 中的羰基合成反应。在以上讨论中，应当注意，这些阶段中，如阶段(II)，没有一个阶段限制于一种特定的顺序，例如图 2 或 3 的顺序。其它变化，如图 4 和 6 所示，也有效地实现了所要求的非线性化并使第一阶段的产物准备用于羰基合成反应，涉及链的破坏、支链形成和烯烃形成的化学反应步骤。

本发明不限于一种或另一种优选的方法，但是为了进一步说明，本发明还包括一种如图 3 所示的方法，用于制造一种燃料组合物，所述方法包括一个混合步骤：其混合(a)约 90%-约 99.9%的含有约 9-约 20 个碳原子的燃料烃(例如由图 3 的组列 A 的料流 6 或 7 与组列 B 的料流 13 中存在的 F. T. 羰基合成烃组合生产)；和(b)约 100 ppm-约 10%的非线性脂肪族羰基合成伯醇(NLA)(例如由图 3 的组列 B 的料流 13 生产的)，其中，所述(NLA)醇由下列阶段生产：

(I) 第一个阶段，包括提供 F. T. 蜡(图 3 的料流 1)，  
(II) 预羰基合成阶段，包括裂解所述 F. T. 蜡(在图 3 的单元 B(i) 中)，形成 $\alpha$ -烯烃/链烷烃混合物(图 3 的料流 10)并蒸馏裂解产物(图 3 的 B(ii) 单元中)，以生产两碳到四碳的烯烃/链烷烃馏分(图 3 的料流 11)并且使所述烯烃/链烷烃馏分的烯烃异构化(在图 3 的单元 B(iii) 中)，以形成  $C_1 - C_3$  烷基支化的，优选的是甲基支化的烯烃和链烷烃(图 3 的料流 12)；和

(III) 羰基合成/羰基合成后阶段，包括把预羰基合成阶段的产物(图 3 的料流 12)转换成所述醇，所述阶段包括至少一个羰基合成步

骤并完整引入羰基合成醛到醇的转化步骤(全部在图 3 的 B(iv)中)。来自 B(iv)的产物(图 3 的料流 13)包括非线性脂肪族羰基合成伯醇和最终燃料的组分之一,既 F.T.羰基合成烃,它是与通过异构化的烯烃在单元 B(iv)中还原产生的有限量的链烷烃组合的前面提及的链烷烃。

与本文其它方法一样,一种用于获得本发明的组合物的供选择的方法也涉及在 F.T.设备上“分段控制”。例如参见来自图 2 中的组列 A 的料流 4。这些组合物通过使用这样的富含丙烯/丁烯的料流制备。因此,本文的燃料组合物,例如用作喷气燃料或柴油燃料的,包括可以描述为包含混合以下组分的产物的那些组合物:(a)约 90% - 约 99.9%的含有约 9 - 约 20 个碳原子的燃料烃;和(b)非线性脂肪族羰基合成伯醇(NLA),其中,所述醇是以下方法的产物:(I)第一个阶段,包括提供选自每个链上有 0.5 - 2.0 个甲基的丙烯/丁烯单烯烃低聚物(任选还含有乙烯)的成分,所述低聚物使用选自 ZSM-23 和功能等同物(在图 2 中未示出的组列中)和(II)羰基合成/羰基合成后的阶段,其包含至少一个羰基合成步骤并且还任选地包含醛到醇的转化步骤。应当注意,在这种情况下,形成所述组分(b)(NLA)的过程不是与形成所述组分(a)的过程合并的。参见图 2,应当注意,组分(a)的生产不在组列 A 和 B 中:它是在这些组列之外制备的,而不是与它们之一或二者集成在一起。

其它组分的范围; 杂质

结合各种组分的范围进一步描述本发明的组合物,包括对不希望的组分或杂质的限制。除非另外说明,以成品燃料为基准描述组分的范围。

因此,本发明包括一种燃料组合物,其含有非零含量(例如至少 1 ppm)的至少下列组分之一:

- 0% - 不大于约 3%的烯烃: 这些烯烃通常包括单烯、二烯等;
- 0% - 不大于约 15%的单环芳香族化合物;
- 0% - 不大于约 2%的 C<sub>1</sub> - C<sub>9</sub>羧化物; 和
- 0% - 不大于约 0.5%的醛。

所有这些通过公知的方法测量,例如羧酸杂质如 C<sub>1</sub> - C<sub>9</sub>羧化物可以通过 ASTM D130 Cu 带腐蚀试验或其变化方式测量,例如参见 US

5, 895, 506.

还包括一种组合物, 其中:

- 所述第一类燃料烃 (i) 包含 0% - 不大于约 10%, 优选的是小于, 例如最高约 5% 的环状非芳香族化合物;
- 5      • 所述第二类燃料烃 (ii) 包含 0% - 不大于约 10%, 优选的是小于例如最高约 5% 的环状非芳香族化合物; 和
- 所述其它类型的燃料烃 (iii) 包含至少 5% - 20%, 更常见的是至少 10% 的环状芳香族化合物。

10 本发明还包括其中所述非线性脂肪族羰基合成伯醇 (NLA) 基本不含甲基丁醇、乙基己醇、丙基庚醇、自然醇混合物、取代和未取代的环戊基甲醇、取代和未取代的环己基甲醇、氨基醇、芳香醇、含有直链烃链的二元醇、包含醛的丁间醇醛缩合产物的醇、包含直链内烯烃的羰基合成产物的醇、包含季碳并且由酸催化的丙烯/丁烯低聚作用的羰基合成产物组成的醇的燃料组合物 (尤其是我们的浓缩物)。另一方面, 取决于非线性醇的来源, 为了除保证 NLA 醇的基本润滑性优点以外的目的, 可以存在各种比例的这些类型的杂质化合物例如环己基甲  
15 醇。在上文中, 术语“基本不含”是指在该实施方案中的 NLA 醇包含小于约 2 重量% 的上述杂质醇的总量。更一般地, 用于成分或杂质量的术语“基本不含”是指该成分或杂质在组合物中的量既不是有用的也  
20 不是有害的。

本文的燃料组合物优选的是最多含有低含量或零含量的硫和/或氮和/或多环芳香族化合物, 按成品燃料为基准进行分析。优选地, 所述硫含量不大于约 10 ppm, 更优选的是 0 ppm - 5 ppm, 按成品燃料计。优选地, 所述氮量不大于约 50 ppm, 更优选的是 0 ppm - 最多  
25 20 ppm, 按成品燃料计。典型地, 这些组合物的多环芳香族化合物 (例如烷基萘) 总量为 0 ppm - 不大于约 50 ppm, 按成品燃料计。某些更优选的组合物基本不含烯烃和羰化物。

其它任选的助剂

30 本发明还包括进一步含有以下成分的组合物: (g) 约 0.001 ppm - 约 10%, 更典型的是最多约 5% 的燃料助剂, 选自 (I) 包括柴油点火促进剂、柴油稳定性促进剂、柴油腐蚀抑制剂、柴油洗涤剂添加剂、柴油冷流促进剂、柴油燃烧促进剂、其它传统的柴油助剂和它们的混合物

的柴油助剂；(II)包括喷气燃料点火促进剂、喷气燃料稳定性促进剂、喷气燃料腐蚀抑制剂、喷气燃料洗涤剂添加剂、喷气燃料冷流促进剂、喷气燃料燃烧促进剂、喷气燃料发光度降低剂/辐射猝灭剂，喷气燃料抗菌/抗真菌助剂、喷气燃料抗静电剂、其它常规喷气燃料助剂和它们的混合物的航空燃料助剂。这样的助剂在燃料制造领域中是公知的，例如参见 Kirk Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Wiley, N.Y., 第四版, 第3卷, 第788 - 812页(1992)和第12卷, 第373 - 388页(1994)和其中的参考文献。可以在配方师熟知的范围内调节百分比和比例。

10 其它实施方案和派生的实施方案

本发明包括浓缩的燃料添加剂，即“浓缩物”，其中，所述燃料烃基本不含除费-托法羰基合成烃以外的烃。

本发明还包括其基本不含自然 F.T. 醇的组合物。“自然” F.T. 醇是一种在 F.T. 阶段中没有羰基合成步骤所形成的醇，而不是在本发明类型的 F.T. 然后通过羰基合成过程在羰基合成阶段形成的醇：例如参见背景技术部分。一些技术描述的方法的问题是不能制造与所述烃组合物独立的高含量的非线性醇。

本发明还包括其中所述非线性脂肪族羰基合成伯醇基本是唯一的润滑性改进组分的组合物。

20 本发明也包括基本不含二醇的组合物。

更详细的该方法的产品

本发明包括新型的混合物，如料流 13 (参见图 2、3、5) 的富含 NLA 组合物。例如，该组合物可以包含约 20 - 约 65 重量%的上文定义的 NLA 醇；优选的是它们是在羰基合成阶段中基本全部端基加氢甲酰基化的产物。根据在裂解产物蒸馏 B(i) (参见图 2、3、5) 中所取的馏分并且回想羰基合成过程添加一个碳，当料流 13 用在喷气燃料中时，料流 13 的醇例如可以是 C<sub>12</sub> - C<sub>15</sub> 的羰基合成伯醇，或者当料流 13 用在柴油燃料中时，料流 13 的醇可以是 C<sub>14</sub> - C<sub>17</sub> 的羰基合成伯醇。非常优选的 NLA 醇具有高比例的链中间的甲基支链，例如基本所有的支链可以是甲基并且不是乙基或更高的支链。所述组合物还包含小于约 10% 的二醇，更典型的是 1 ppm - 约 1% 的二醇；通常这些二醇是如上文定义的支化的  $\alpha$ -、 $\omega$ -羰基合成伯二醇，它们含有比用于获得它们的二烯烃中

间体多两个碳原子。所述组合物还可以包含例如约 0% - 约 5%的羰基合成直链伯醇；小于约 0.1%，通常为 0 - 0.01% (或更低，例如 0.001% 或更少) 的醛；约 35% - 约 65% 的链烷烃形式的 F. T. 羰基合成烃；0% - 1% 的烯烃形式的 F. T. 羰基合成烃；0% - 约 1% 的芳香族化合物；小于约 10 ppm - 低至不可检测量的硫；和小于约 20 ppm 的氮。

料流 6 是相当传统的料流，但是其组成需要描述，以便进一步定义本文的另一种新型组合物，即调合料 20。因此，说明性而非限制性地，料流 6 是燃料烃，更具地的是 F. T. 非羰基合成烃，为在约 320°F - 约 550°F 沸腾的喷气燃料馏分的形式并且包含至少 95 重量%的链烷烃形式的烃。料流 6 具有约 0.3 - 3.0 的异构与正常的比例，并且例如包含最多 10 ppm S 和最多 20 ppm N (优选的是各自小于 10 ppm)；料流 6 包含最多 1% 的不饱和化合物。新型调合料 20 包含料流 13 和 6 的混合物，其重量比约为 1:1 - 约 1:50。

本文的另一种新型组合物是得自料流 13 和 6 的喷气燃料，具有料流 13 和 6 的混合物形式并且包含总量约 0.1% - 约 5%，更典型约 0.1% - 约 0.5% 的醇；优选的是在这样的组合物中，在最终的燃料组合物中存在的料流 13 的任何直链醇的最大量约为 (13 中的) 一元醇总量的 1/10。因此，该燃料非常富含希望的链中间支化的长链羰基合成伯醇 (NLA 醇) 和非常少的直链羰基合成醇。

本文的另一种示例性的新型燃料组合物基本不含直链羰基合成伯醇。料流 7 也是相当传统的料流，但是其组成必须描述，以便进一步定义本文的另一种新型组合物，即调合料 21。因此，举例说明且非限制性地，料流 7 是燃料烃，更具地的是 F. T. 非羰基合成烃，为在约 320°F - 约 700°F 沸腾的柴油馏分形式，并且包含至少 95 重量%的链烷烃。料流 7 具有约 0.3 - 约 3.0 的异构与正常的比例，并且包含最多 10 ppm S 和最多 20 ppm N (优选的是各自小于 10 ppm)；料流 7 包含最多 1% 的不饱和化合物，并且具有大于或等于约 70 的十六烷值。新型调合料 21 包含料流 13 和 7 的调合物，重量比约为 1:1 - 约 1:50。本发明的另一种新型组合物是得自料流 13 和 7 的柴油燃料，具有料流 13 和 7 的混合物形式，并且含有总量约 0.1% - 约 1%，更典型约 0.1% - 约 0.5% 的醇；优选的是在这样的组合物中，在最终的燃料组合物中存在的料流 13 的任何直链醇的最大量约为一元醇总量 (13 中的 (a) 和 (c))

的 1/5。因此，该柴油燃料富含希望的链中间支化的长链羰基合成伯醇 (NLA 醇) 和非常少的直链羰基合成醇。

另一种示例性的柴油燃料组合物基本不含直链羰基合成伯醇。应该理解并清楚，上面给出的最终喷气燃料和/或柴油燃料组合物是示例性的，因此，尽管在图中未示出，但是同样可以把料流 13 或调合料 20 或 21 与得自其它方法的烃混合以完成燃料制造，产生喷气发动机和/或柴油机和/或涡轮机燃料。这样的组合物也被认为是新型的并且包含例如总量为 0.1% - 约 5%，更典型约 0.1% - 约 0.5% 的料流 13 的醇，和作为燃料的烃来源的润滑性差 (例如在磨损 BLCLE 测试 (例如参见 US 5, 814, 109) 中小于约 2500 克) 的加氢脱硫并且优选的是至少部分生物脱硫的烃形式的非 F. T. 非羰基合成燃料烃。对于燃料烃的加氢脱硫/生物脱硫，参见例如 US 5, 510, 265, Oil & Gas Journal, 1999 年 2 月 22 日，第 45 - 48 页和 Oil & Gas Journal, 1997 年 4 月 28 日，第 56 页以后。非 F. T. 非羰基合成燃料烃的其它主要来源变化很大，并且例如可以包括得自由环己基和/或环戊基部分的开环产生的重原料的烃。

同样包括其中所述非线性脂肪族羰基合成伯醇 (NLA) 和所述第二类燃料烃具有独立变化的碳原子数和支化度的组合物。支化度在上文已经定义并讨论过。另外，为了更好地理解本发明的这个方面，参见图 2。在图 2 中，第二类燃料烃的支化度在工艺部分 A (i) 中决定。这些燃料烃在工艺部分 A (ii) 中通过沸点分离。这可以控制碳原子数。对于 NLA 醇，其支化度由工艺部分 B (iii) 和 B (iv) 的总作用决定。它们的沸点是工艺部分 B (ii) 的结果。

还包括其中所述第二类燃料烃的碳原子数范围比所述非线性脂肪族羰基合成伯醇的碳原子数范围更宽的组合物。本发明的这个方面类似地通过参考附图中的非限制性实例理解。这方面是选择的问题，可以通过组列 A 和 B 的独立性进行。例如，出于经济方面的原因，从而使得宽范围的选择成为可能。

在一些优选的组合物中，所述第二类燃料烃的支化度比所述非线性脂肪族羰基合成伯醇的支化度更小，优选的是至少小 0.2 摩尔分数。例如，为了获得其中十六烷值最大化并且与本领域使用的直链醇相比低温流动性优异的柴油燃料组合物，人们将会使燃料烃中的支化度最

小化，因为直链链烷烃比相应的支链链烷烃具有更高的十六烷值。所以，使用我们的发明，燃料烃的组列 A 生产使得可以分离希望的直链(低支化的)链烷烃，而组列 B 可以向醇中引入足够的并且略高(与相应的链烷烃相比)的支化，以获得优异的低温性能。对于喷气燃料，获得了

5 类似的情况，除了烟点代替十六烷值作为第二个控制参数以外。

方法和应用实施方案 本发明有许多方法和应用实施方案，它们取决于或者独立于制造所述组合物的方法。因此，本发明包括支化的长链羰基合成伯醇作为低温和/或改进润滑性的燃料添加剂，更特别的是喷气发动机、柴油机或涡轮机燃料的所有应用，优选的类型是如上

10 所述的优选的 NLA；支化的长链羰基合成伯醇在用于这样的燃料的中间组合物或调合料中的应用；和各种更具体的应用，例如支化的长链羰基合成伯醇在用于汽车柴油发动机(尤其是正在开发的新型小型柴油发动机)的燃料中的应用。类似地包括定义为本发明的方法的产品的组合物如料流 13 的相应应用。

15 在本发明的应用实施方案中，本文包括本文确定的组合物的任一种作为双用途喷气发动机/柴油机浓缩添加剂或调合料的一种应用方法。

还包括的是所述组合物的任一种在喷气发动机或压缩点火的发动机如柴油发动机中的燃料的一种应用方法，其包括燃烧所述组合物的

20 步骤。

还包括所确定的组合物的任一种作为在具有由 10,000 psi 或更大的直接喷射柴油发动机的动力系统或者包含所述发动机和电动机的混合动力系统的交通工具(优选的是普通轨道型)中的燃料的一种应用方法。在一种优选的方法中，所述方法还包括在油罐中储存所述组合物的

25 步骤和使所述组合物从所述油罐送入所述发动机的步骤，在所述方法中，所述组合物可以在低至约-25℃或更低的温度下是可泵送的。

此外，本发明包括本发明的组合物的一种应用方法，其包括使所述组合物在低至约-47℃或更低的温度下从油罐送入喷气发动机的步骤，然后进行在所述喷气发动机中在较高的海拔高度和/或在低环境温度

30 度下燃烧所述组合物的步骤。

本文的方法还包括一种生物降解一种燃料的方法，其包括(i)选择本发明组合物；和(ii)任选在泥土和/或微生物的存在下处理所述组合

本发明组合物；和(ii)任选在泥土和/或微生物的存在下处理所述组合物。在使用本发明的人们可能偶然或意外地溢出、渗漏等和/或希望利用环境服务公司等以废弃不想要的或者至少不可能回收的根据本发明的燃料方面，这种方法是期望的。本发明的燃料可以方便地用任何允许的方式或在可以进行不希望的组合物的生物降解的地点方便地废弃。与诸如MTBE的氧合产物不同，本发明的NLA醇的水溶解度低并且是可生物降解的。而且，本发明的NLA醇具有优异的低毒性。这些性质在广泛应用的燃料中是有帮助的。

另外，本发明预期使用本发明的燃料组合物作为选自压缩比为5:1 - 40:1的两冲程和四冲程发动机的发动机燃料；或者作为利用火焰或表面燃烧的喷气发动机或涡轮剂的燃料。

本发明还包括一种运输本发明的组合物的方法，其包括在低环境温度条件下，例如非常寒冷的条件下，在管道中泵送所述组合物。

本发明还有许多其它的实施方案和派生的实施方案，包括不必在性能方面最佳的组合物。例如，本发明的NLA组分可以包含与一种或多种与其它NLA醇组合的C<sub>18</sub>NLA，例如得自包括C<sub>16</sub>NLA或C<sub>17</sub>NLA的四碳馏分。

**优点** 本发明有许多优点。它允许以可泵送均匀液体形式从新的特制设备输送浓缩浓缩物，以满足世界范围内的清洁喷气发动机/柴油机需要。由于本文的某些工艺料流还可以用于洗涤剂，本发明具有制造所有形式的清洗组合物的可能性，使用用户更能负担得起的来自这些料流的衍生物。

本文的新方法简单并且可以使用已知的工艺设备，仅需要用本文说明的新方式连接或构造它们。因此，这些方法需要最少的其它新工艺开发并且是非常实用的。本文中意外的工艺单元包括在具有现代的加氢裂解/加氢异构化的方法(基于最近的润滑剂制造技术，例如参见S. J. Miller, Microporous Materials, Vol. 2(1994), 第439 - 449页)上包括分段控制裂解(基于非常陈旧的洗涤剂技术)。

本发明方法利用可能是链中间的甲基支化的链烷烃的全世界最好的商业源，并且灵活地提供用于制造主料流的主要边缘技术的应用。存在很少或根本没有浪费，因为来自支流的所有副产品可以用来以等于或大于收入的价值返回到燃料设备的主料流中。

本发明方法的优选实施方案包括在燃料设备的主料流中的 F-T 链烷烃制造,具有可以主要使用与 F. T. 链烷烃制造相同的合成气或 H<sub>2</sub>/CO 比。所生产的组合物具有许多优点。本发明方法的产品用于改善低温性能和染料润滑性是意外优越的,可以使清洁(低 S、N)燃料在燃料喷射器和泵的润滑中是有效的。在本发明组合物中的 NLA 醇实际上在内燃机部件的金属表面上具有优异的表面性质,尤其是在受摩擦影响的情况下。

更重要的是,本文所生产的特定长链支化羰基合成伯醇具有优异的低温性质且明显提高喷气发动机、柴油机和涡轮发动机燃料的润滑性,优于已知作为燃料添加剂的直链醇。在除去原有的用于这些燃料的硫基、氨基和芳香族化合物基润滑性改进剂的各种技术和环境压力下,这是非常重要的。

此外,本发明的长链支化羰基合成伯醇对于在正在开发用于汽车的新型、更清洁的、小型柴油发动机中的应用是特别有用的。因此,不仅在其方法实施方案中,而且在其组合物和如下所述的应用实施方案的方法中,本发明具有高且显著的价值。

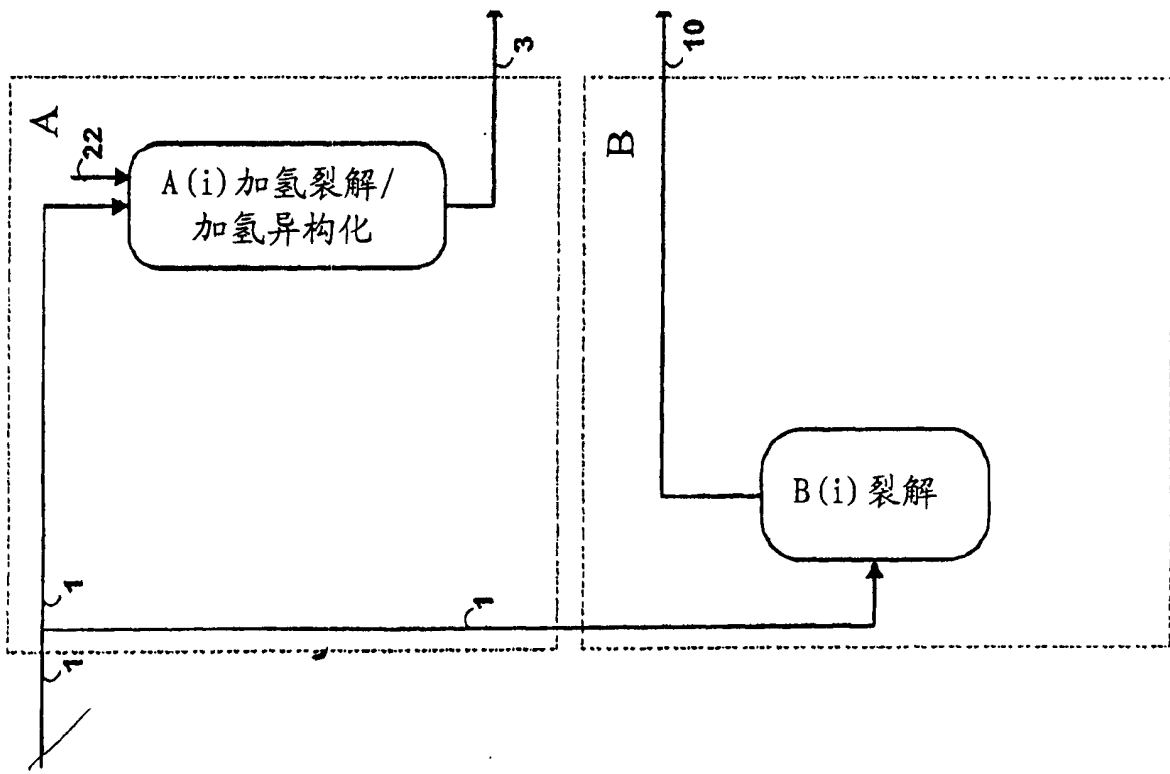


图 1a

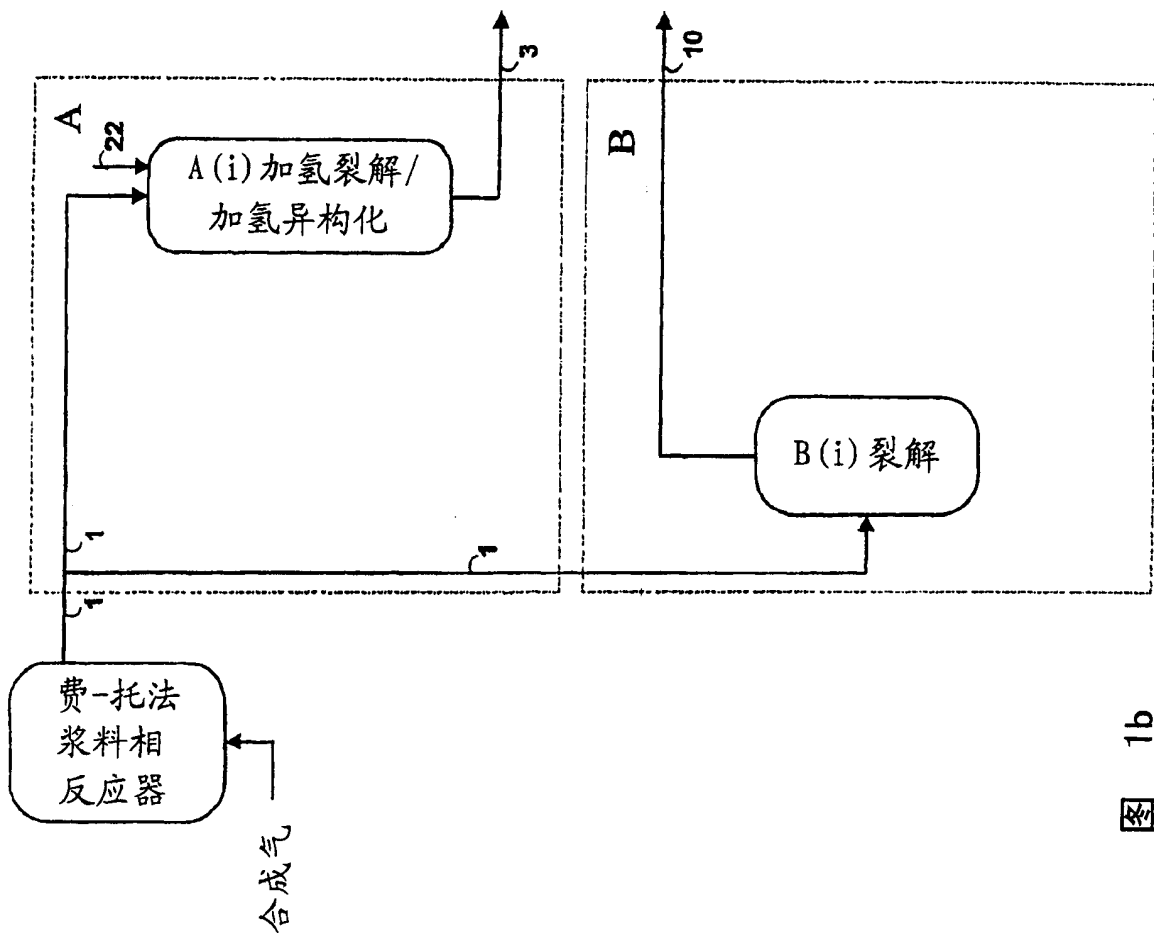


图 1b

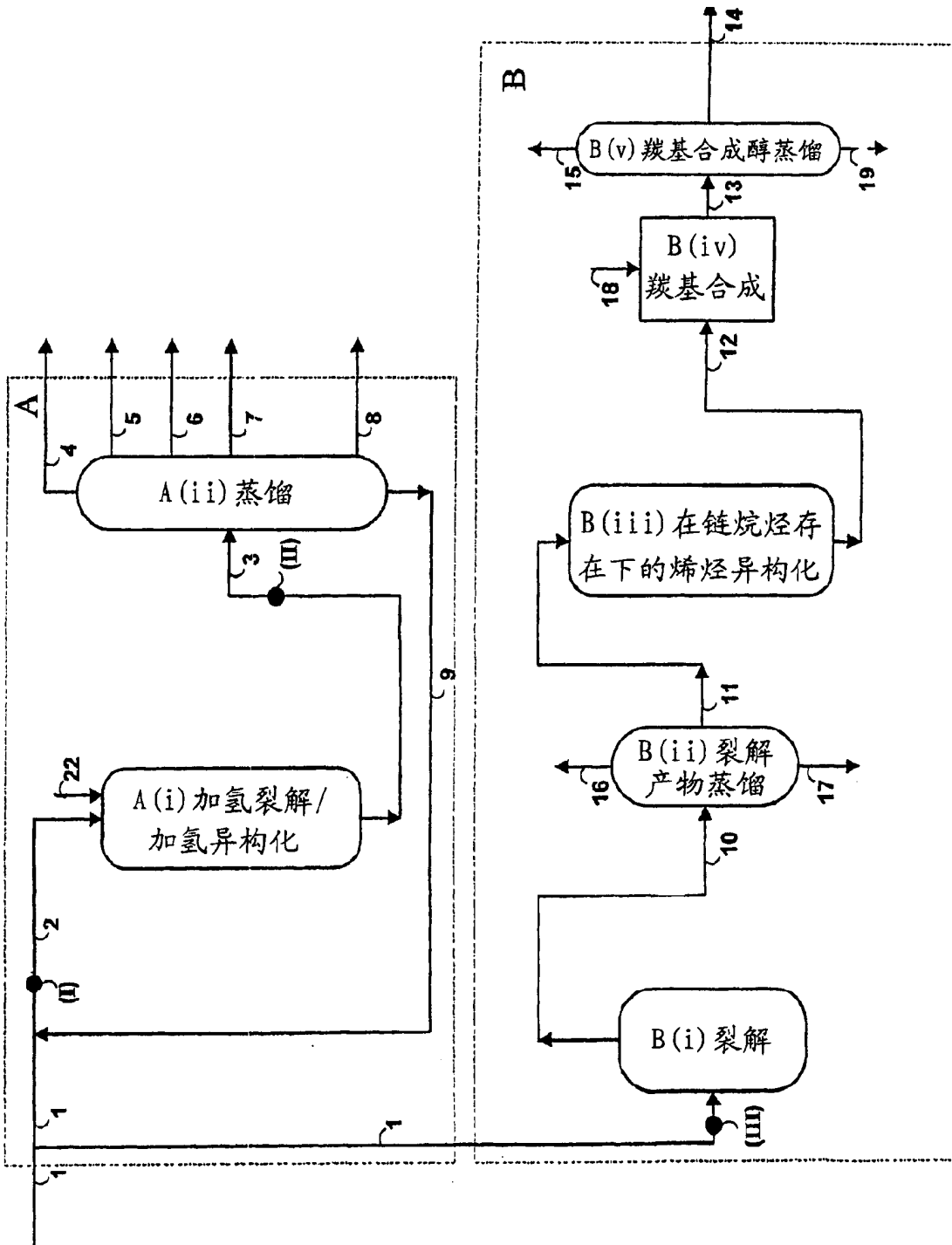


图 2

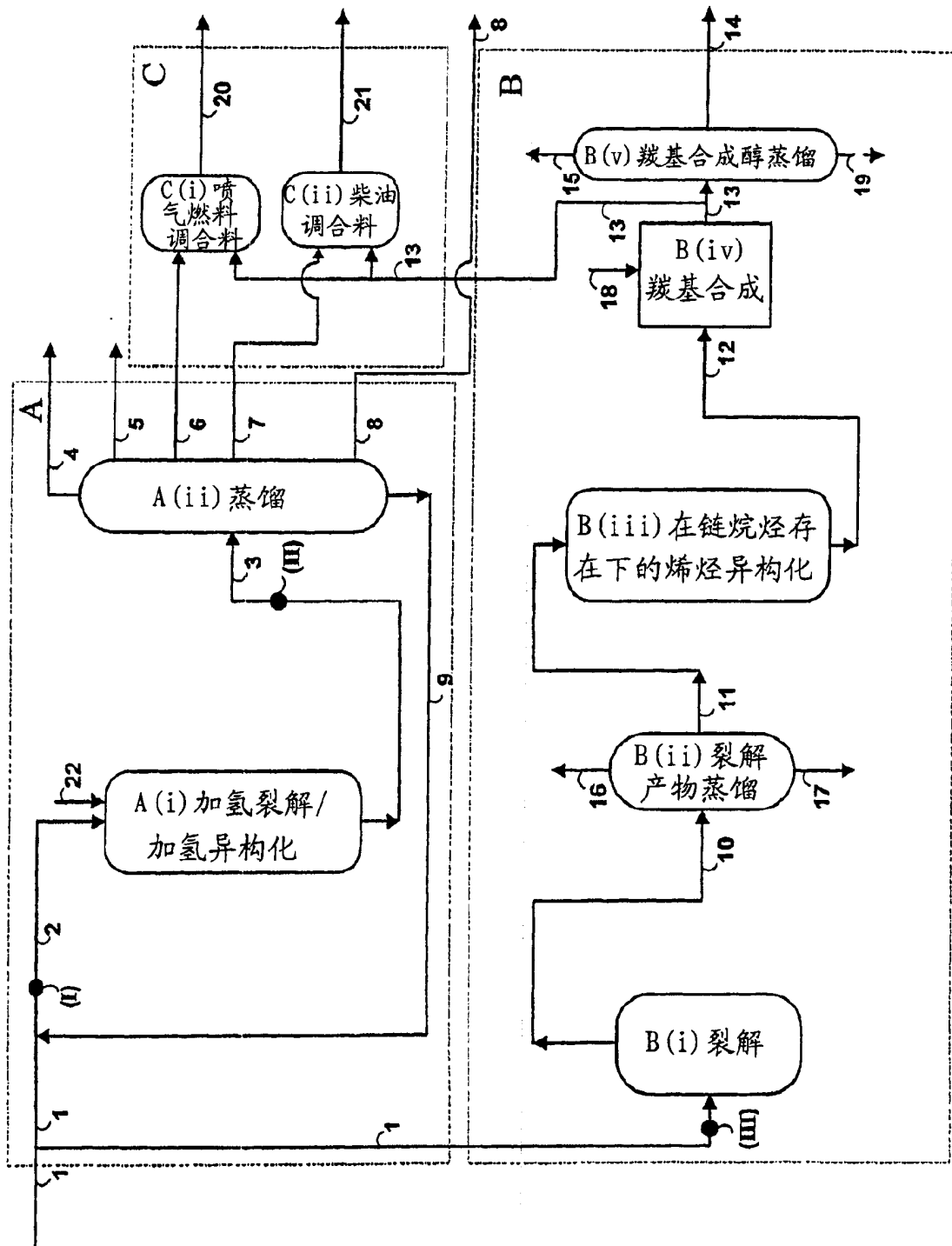


图 3

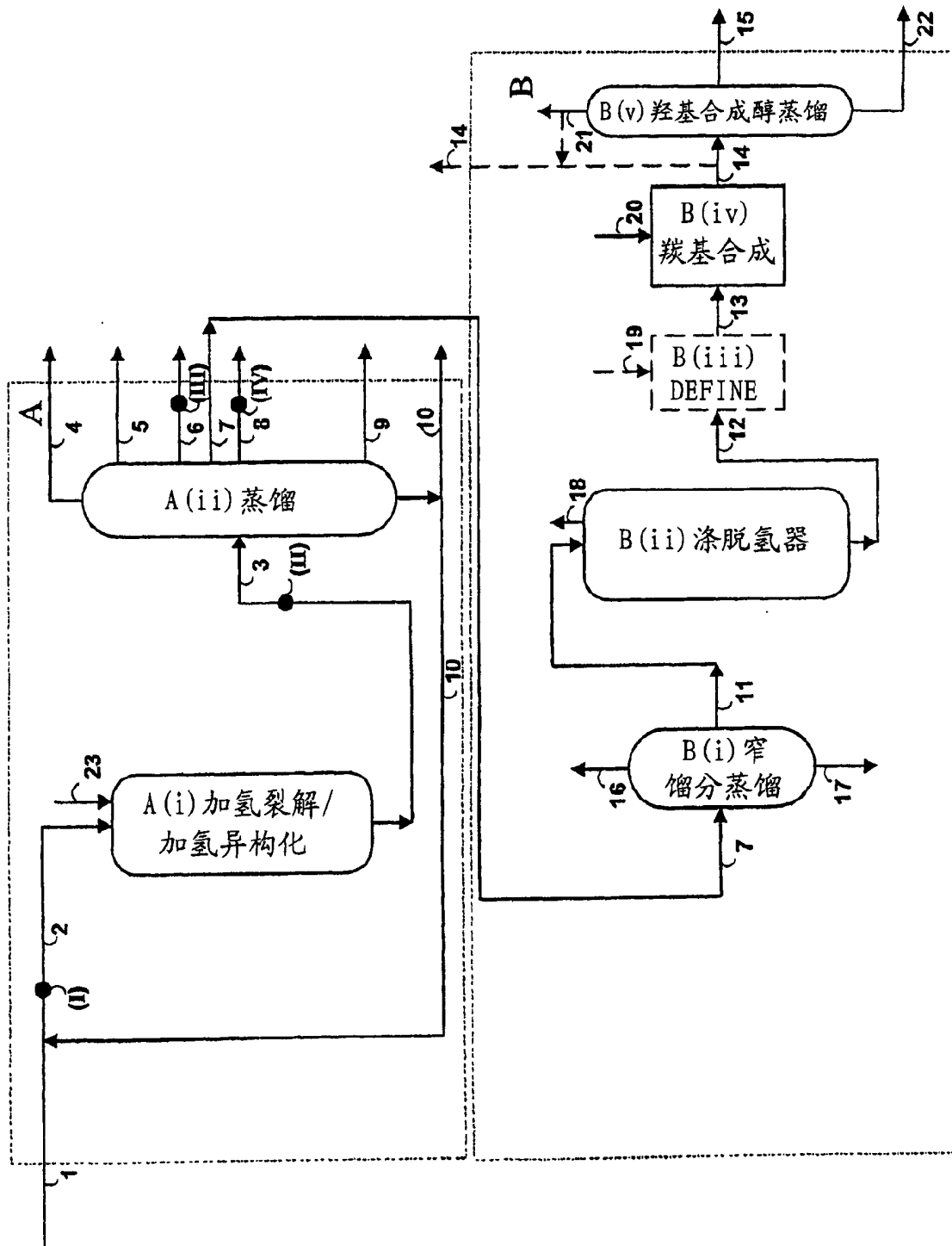


图 4

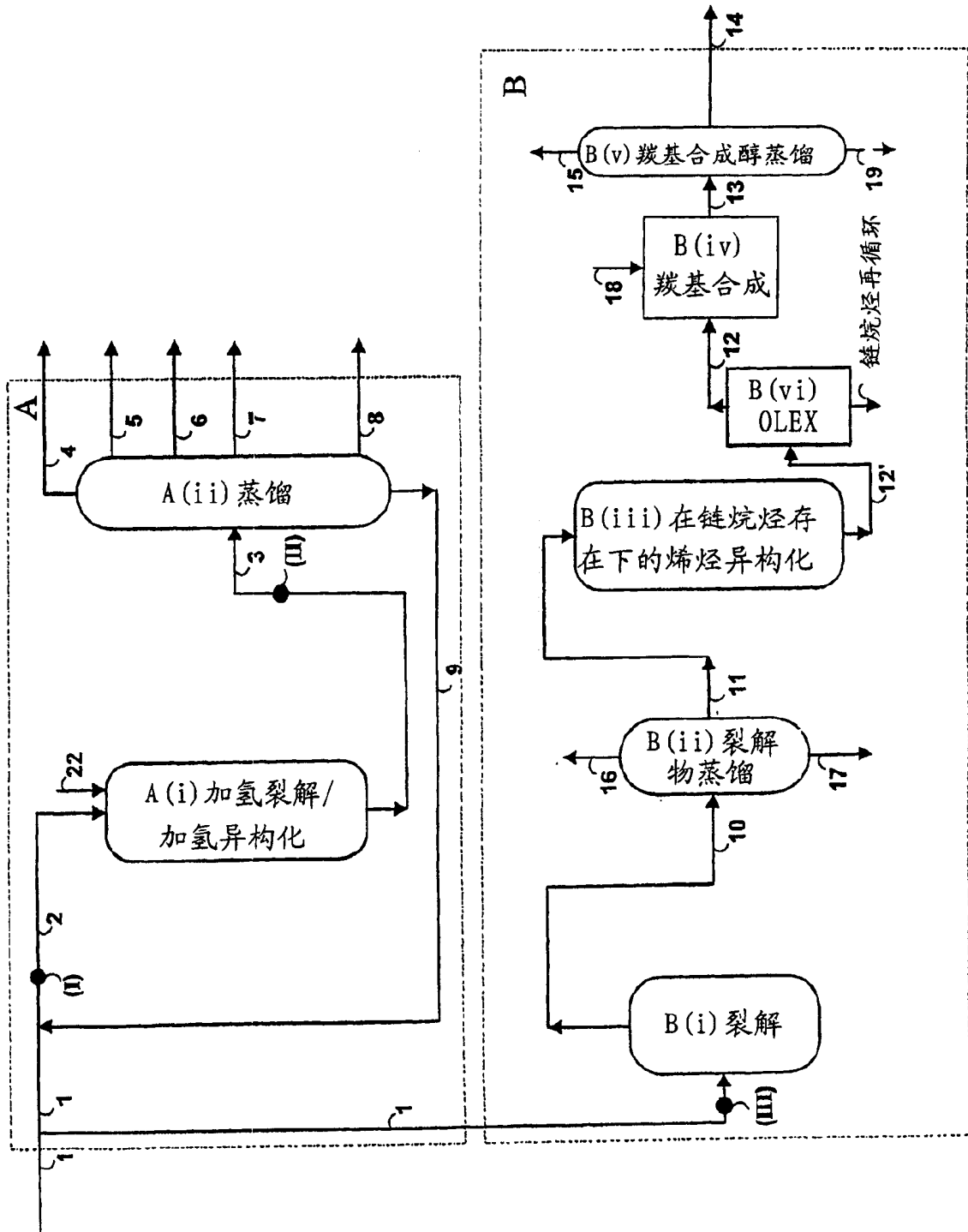


图 5

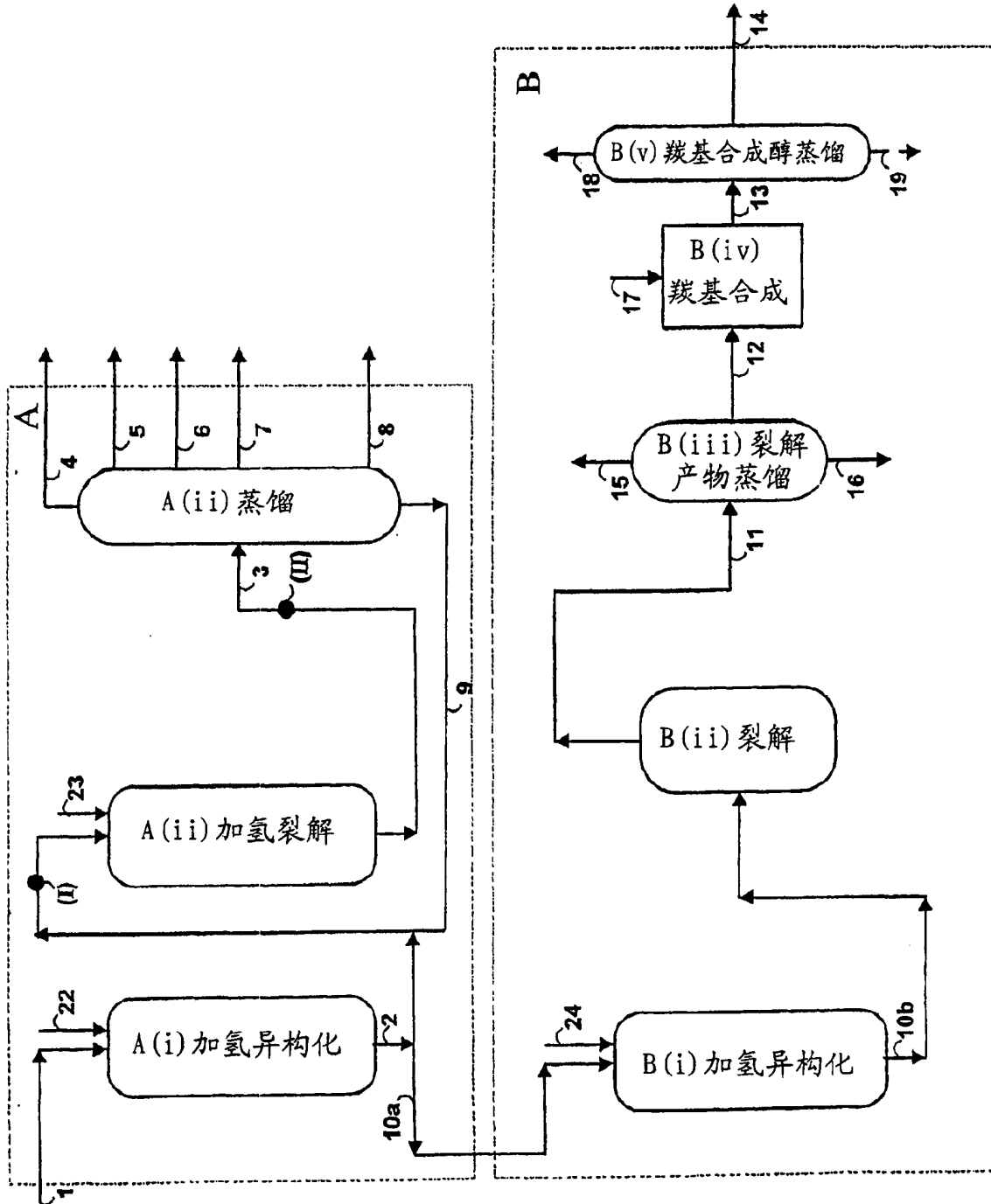


图 6