



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1856562 B

(45) 授权公告日 2010.06.23

(21) 申请号 200480027500.9

C10L 1/28(2006.01)

(22) 申请日 2004.09.02

C10L 10/00(2006.01)

(30) 优先权数据

03255486.7 2003.09.03 EP

(56) 对比文件

CN 1348979 A, 2002.05.15, 全文.

WO 0061707 A, 2000.10.19, 全文.

US H1849 H, 2000.05.02, 全文.

(85) PCT申请进入国家阶段日

2006.03.23

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2004/052017 2004.09.02

审查员 王素燕

(87) PCT申请的公布数据

W02005/021689 EN 2005.03.10

(73) 专利权人 国际壳牌研究有限公司

地址 荷兰海牙

(72) 发明人 R·F·克拉克内尔 T·史蒂芬森

(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 龙传红

(51) Int. Cl.

C10L 1/04(2006.01)

C10L 1/08(2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 18 页

(54) 发明名称

燃料组合物及其制备方法和用途

(57) 摘要

费-托衍生燃料在燃料组合物内的用途,其用于在催化驱动或含有催化剂的系统内减少催化剂降解,所述系统正在或将要利用所述组合物或其产物运行,其中使用费-托衍生燃料,例如通过降低燃料组合物内含硅消泡添加剂的浓度,从而降低燃料组合物内硅的含量。其也可用于降低在燃料消耗系统内燃料雾化和/或燃烧的效率损失,和/或降低硅沉积物的累积,其中所述系统正在或将要利用该燃料组合物运行。

1. 费 - 托衍生燃料在燃料组合物内的用途, 其用于在催化驱动或含有催化剂的系统内减少催化剂降解, 其中所述系统正在或将要利用所述燃料组合物或其产物运行, 其中使用费 - 托衍生燃料降低燃料组合物内硅的含量。

2. 权利要求 1 的用途, 其中使用费 - 托衍生燃料降低燃料组合物内含硅消泡添加剂的浓度。

3. 权利要求 1 或 2 的用途, 其中作为使用费 - 托衍生燃料的结果, 所述燃料组合物含有 1000ppbw 或更少的硅。

4. 权利要求 3 的用途, 其中所述燃料组合物不含硅。

5. 权利要求 1 或 2 的用途, 其还用于下述目的:

(a) 在燃料消耗系统内减少燃料雾化和 / 或燃烧的效率损失, 其中所述系统正在或将要利用该燃料组合物运行, 和 / 或

(b) 减少硅沉积物在燃料消耗系统内的累积, 其中所述系统正在或将要利用该燃料组合物运行。

6. 权利要求 1 或 2 的用途, 其中所述系统是燃料重整器。

7. 权利要求 1 或 2 的用途, 其中所述系统是车辆的废气后处理系统。

8. 权利要求 1 或 2 的用途, 其中所述燃料组合物是柴油燃料组合物。

9. 运行燃料消耗系统的方法, 该方法包括向所述系统内引入 (i) 含费 - 托衍生燃料的燃料组合物, 或者 (ii) 这种燃料组合物的产物, 以至少降低所述燃料组合物内的硅含量。

10. 权利要求 9 的方法, 其中所述系统是燃料重整器。

11. 权利要求 9 的方法, 其中所述系统是车辆的废气后处理系统。

12. 权利要求 9 的方法, 其中所述燃料组合物是柴油燃料组合物。

13. 制备燃料组合物方法, 该方法包括共混费 - 托衍生燃料与一种或多种其它燃料组分和 / 或一种或多种燃料添加剂, 以至少降低所述燃料组合物内的硅含量。

14. 权利要求 13 的方法, 其中所述燃料组合物是柴油燃料组合物。

燃料组合物及其制备方法和用途

技术领域

[0001] 本发明涉及燃料组合物、其制备方法和用途、以及一定类型的燃料在燃料组合物中用于新目的的用途。

背景技术

[0002] 许多燃料消耗系统是催化驱动的。这些系统包括燃料重整器,例如用于燃料氧化或部分氧化。

[0003] 与燃料或燃料消耗(尤其是燃料燃烧)副产物接触的其它催化系统包括机动车的废气后处理系统。

[0004] 在这类系统中,尤其是当燃料含有能在这里充当催化剂“毒物”的试剂时,燃料的含量可影响催化剂性能。但尤其在废气后处理系统的情况下,为了独立于废气系统的运行,流经该系统的燃料和燃料副产物可含有包括在燃料内的所有的各种添加剂。

[0005] 例如在典型的当前柴油(压缩点火)发动机中使用的燃料组合物倾向于包括一种或多种添加剂以提高其性质和性能。这种添加剂包括消泡剂以降低在发动机加注燃料过程中的发泡。在柴油燃料中通常优选使用的消泡剂是硅氧烷基的。

[0006] 可包含在燃料添加剂内的硅,当存在于催化驱动的燃料处理器的燃料原料内时,会引起催化剂效率降低。因此,可认为在其它催化驱动系统中,其中包括利用类似添加剂化的燃料运行的柴油车辆的废气后处理系统,至少一定程度上牺牲了催化剂效率。

[0007] 此外,在柴油发动机中的燃料注入器内累积的沉积物中还发现了硅的沉积物。高含量的这种沉积物可损害燃料的雾化和燃烧,并因此损害总的发动机效率。

[0008] 发明人因此确定了燃料组合物的客观需要,其中包括机动车燃料组合物,例如柴油燃料,其对与之接触的催化驱动的系统内的催化剂效率具有降低的有害影响或者没有有害影响,和还希望对使用所述燃料供给动力的燃料燃烧系统内燃料的雾化或燃烧性能具有降低的有害影响或者没有有害影响。

[0009] 现已发现,可使用一些燃料组分完全或至少部分替代燃料添加剂,尤其如含硅的消泡添加剂,该组分本身单独和当与其它燃料组分共混时均具有消泡性能。因此可使用它们降低在燃料和燃料组合物内的硅含量。

发明内容

[0010] 根据本发明的第一方面,提供费-托衍生燃料在燃料组合物内的用途,为的是在催化驱动或含有催化剂的系统(其中所述系统正在或将要利用该燃料组合物或其产物运行)中降低催化剂的降解,其中使用费-托衍生燃料降低燃料组合物内硅的含量。

[0011] 该系统可以是燃料消耗(该术语包括由燃料供给动力的)系统。例如它可以是燃料处理系统,所述燃料处理系统催化改性(例如通过完全或部分氧化、裂化、异构化或其它物质反应)燃料或燃料衍生的产物,例如燃烧产物。特别地,它可以是或者包括燃料重整器,例如氧化燃料和可用于产生“合成气”(一氧化碳和氢气的混合物)和可与其它下游处

理器如变换反应器和合适的选择氧化催化剂结合产生例如在燃料电池车辆中使用的氢气的一类燃料重整器。

[0012] 该系统可以是作用于以一定方式例如通过燃烧处理之后的燃料组合物的产物的系统。这种系统包括与燃烧发动机,尤其是内燃机发动机如柴油发动机有关的废气后处理系统,其中催化剂的作用是改良发动机赖以运行的燃料或组合物的燃烧副产物。废气后处理系统的催化驱动组件包括例如氧化系统和颗粒捕集器(trap)。

[0013] 该系统内的催化剂可以是任何类型的催化剂,例如氧化催化剂或在重型车辆的废气后处理系统中使用的脱 NO_x 的催化剂。它尤其可以是或者可以包括铂族金属。

[0014] 合适地通过行使所述添加剂的至少部分常见和/或所打算的功能,可使用费-托衍生燃料至少部分替代这些燃料添加剂,尤其是含硅(例如硅基)消泡添加剂,否则所述含硅的消泡添加剂将存在于燃料或组合物内。

[0015] 在本发明的上下文中,费-托衍生燃料在燃料组合物内的“用途”是指将费-托燃料通常作为与一种或多种其它燃料组分和/或燃料添加剂的共混物(即物理混合物)掺入到组合物内,之后方便地将该组合物引入到要利用该燃料组合物运行的系统内。“用途”还包括使用费-托衍生燃料本身作为燃料组合物。替代地或另外地,它可包括使用这种燃料组合物运行催化驱动的或含催化剂的系统。

[0016] 术语“降低”和“减少”包括降低到0。

[0017] 可通过使用相关的燃料组合物作为原料物流,使含催化剂的系统运行规定的时间段,并测量在该运行时间段的开始和结束之间催化剂效率的变化,从而估计催化剂降解的程度。通过参考系统中一种或多种产物产率的变化,也可估计催化剂降解的程度。通过在运行时间段内产率较小的负值变化(即较低的产率损失),证明催化剂降解的下降。

[0018] 优选地,在本发明有关费-托衍生燃料用途的上下文中,以足以实现在相同时间段内和在相同的试验条件下,通过利用非费-托衍生燃料运行相同的系统,和/或通过在不含或者含较少(合适地为5% v/v或更少,更合适地为1% v/v或更少)的费-托衍生燃料的相同燃料组合物运行该系统,和/或通过根据本发明包括费-托衍生燃料或者较高含量的费-托衍生燃料以降低硅含量之前,利用相同燃料组合物运行该系统引起的产率损失下降至少15%,更优选至少25%,仍更优选至少50%,最优选至少65%或80%或85%或90%或95%,甚至高达99%或更高和理想地100%的用量使用所述费-托衍生燃料。

[0019] 优选地,足量地使用使用费-托衍生燃料,在有关其用途的上下文中,使之引起的催化剂效率(例如产率)下降不大于10%,理想地不大于8%或5%。更优选地,在这一点上,该用量足以实现没有显著的催化剂降解。

[0020] 可在任何合适的试验时间段内,例如10或更多的运行小时,合适地为100或200或500或更多的运行小时内估计催化剂效率的这种变化。可在该系统的寿命或预期寿命内,例如对于典型的客车来说最多5000运行小时,或者对于商业车辆或静态系统来说最多50000运行小时内估计催化剂效率的这种变化。

[0021] 可通过在通常运行条件下运行该系统,理想地寻求最大初始产率,从而进行这种测量。相关的运行时间段可以是1小时或更多,合适地为3或5小时或更多,可能最多为10小时或更多。

[0022] 硅的下降含量可与为了实现在其打算的用途中所要求和/或所需的性能和性质

而掺入到燃料组合物内的硅含量相比。这可以是例如以通过本发明提供的方式实现硅含量下降之前存在于燃料组合物内的硅含量,和 / 或存在于打算用于类似用途(例如市售)的类似燃料或组合物内的硅含量。

[0023] 使用费-托衍生燃料的结果是,燃料组合物优选含有 1000 或 800ppbw 或更少的硅,更优选 500ppbw 或更少,仍更优选 250ppbw 或更少,最优选 100ppbw 或更少。理想地,基本上不含硅,术语“基本上不含”拟包括 50ppbw 或更少的硅,优选 20 或 10ppbw 或更少。如果可能的话,它根本不含硅,或者至少只是痕量的硅,例如可归因于环境污染(灰尘)的痕量硅。

[0024] 已发现,费-托衍生燃料本身可用于至少部分实现使用消泡添加剂(尤其是含硅的消泡添加剂)在燃料组合物内通常所实现的效果。所得组合物可含有较低含量的这种添加剂,且没有损失或没有过度损失消泡性能,优选甚至改进消泡性能。

[0025] 较低含量的添加剂可与为了实现在其打算的用途中所要求和 / 或所需的性能和性质而掺入到燃料组合物内的添加剂含量相比。这可以是例如可以以本发明提供的方式使用费-托衍生燃料实现之前,存在于燃料组合物内的添加剂含量,和或在它所包含的费-托衍生燃料含量增加之前,存在于打算用于类似用途(例如市售)的类似燃料组合物内的添加剂含量。

[0026] 优选地,使用费-托衍生燃料,降低燃料组合物内消泡添加剂的 w/w 浓度至少 10%,更优选至少 20%或 30%,更优选至少 50%或 70%或 80%或甚至 90%。可使用费-托衍生燃料完全替代这种添加剂,从而得到这些添加剂在组合物内的浓度为 0% w/w,即燃料组合物不含这些添加剂。

[0027] 可使用费-托衍生燃料,其程度使得残留在燃料组合物内的消泡添加剂的浓度为 10ppmw(份数 / 百万重量份),或者更低,优选小于 10ppmw,更优选 5ppmw 或更低,仍更优选小于 5ppmw,仍更优选 4ppmw 或甚至 3ppmw 或更低。最优选使用费-托衍生燃料以基本上完全替代消泡添加剂,该燃料组合物几乎或基本上不含这种添加剂,且含有例如 2ppmw 或更低的消泡添加剂,优选 1ppmw 或更低,更优选 0.5ppmw 或更低。

[0028] (在本说明书中所指的所有添加剂浓度均指活性物质浓度,另有说明除外)。

[0029] “消泡添加剂”是指适合于包括在燃料组合物(例如柴油燃料组合物)内且具有例如以下所述的方式改进该组合物的消泡性能的试剂或含有该试剂的配方。已知的硅氧烷基消泡燃料添加剂包括以 TEGOPREN™5851(ex Goldschmidt)、Q 25907(ex Dow Corning)、SAG™TP-325(ex OSi) 和 RHODORSIL™(ex Rhone Poulenc) 商购的聚醚改性的聚硅氧烷。

[0030] 可参考当将组合物样品注入到合适的容器内生成的泡沫体积,和 / 或如此生成的泡沫消散的速度,估计燃料组合物的消泡性能。可使用标准的试验工序估计这些参数,例如 Association Francais deNormalisation(AFNOR) 工序 NF M 07-075 和 / 或基于这种工序的试验,如在以下实施例 3 和 4 中使用的方法。

[0031] 因此,当按照这一方式测试燃料组合物时,可通过泡沫体积降低和 / 或减少泡沫消散时间或者泡沫塌落时间(其等于泡沫消散速度的增加)减少,证明消泡性能的改进。优选地,在燃料组合物中以足够的用量使用费-托衍生燃料,以实现与在相同的试验条件下通过相同的燃料组合物,但不含或者含较少(合适地为 5% v/v 或更少,更合适地为 1% v/v 或更少)费-托衍生燃料情况下生成的泡沫体积,和 / 或在相同的试验条件下,在根据本

发明用费-托衍生燃料替代部分或全部消泡添加剂之前,通过相同的燃料组合物生成的泡沫体积相比,泡沫体积下降至少 2%,更优选至少 4%,仍更优选至少 6%或 10%,最优选至少 12%或 15%或 20%,甚至最多 22%或 25%或更多。

[0032] 优选地,以足够的用量使用费-托衍生燃料,以实现与在相同的试验条件下通过相同的燃料组合物,但不含或者含较少(合适地为 5% v/v 或更少,更合适地为 1% v/v 或更少)费-托衍生燃料情况下显示的泡沫消散时间,和/或在相同的试验条件下,在根据本发明用费-托衍生燃料替代部分或全部消泡添加剂之前,通过相同的燃料组合物显示的泡沫消散时间相比,泡沫消散时间下降至少 15%,更优选至少 18%,最优选至少 20%或 30%或 40%,甚至最多 50%或 60%或 70%或 75%或更高。

[0033] 优选地,当根据 Association Francais de Normalisation (AFNOR) 工序 NF M 07-075 和/或基于例如在以下实施例 3 和 4 中的工序的试验,测试 100ml 所得燃料组合物样品时,以足够的用量使用费-托衍生燃料,以实现 105ml 或更低的泡沫体积,更优选 100ml 或 90ml 或更低。优选地,在相同试验条件下,以足够的用量使用费-托衍生燃料,以实现 50 秒或更低的泡沫消散时间,更优选 40 或 35 秒或更低,仍更优选 30 或 25 或 20 或 15 秒或更低。

[0034] 可使用费-托衍生燃料降低燃料组合物内含硅添加剂的浓度通常到 10ppmw 或更低,优选 5ppmw 或更低,更优选 4ppmw 或更低,仍更优选 3 或 2ppmw 或更低。再者,合适地使用费-托衍生燃料基本上完全替代这种含硅添加剂,该燃料组合物几乎或基本上不含这种添加剂和含有例如 1ppmw 或更低的含硅添加剂,优选 0.8ppmw 或更低,更优选 0.5 或甚至 0.1ppmw 或更低。最优选燃料组合物不含有(即 0% w/w)含硅添加剂,尤其是含硅的消泡添加剂。

[0035] 根据本发明,费-托衍生燃料可以是瓦斯油、石脑油燃料或煤油燃料。在环境条件下,它合适地为液体形式。

[0036] 该燃料组合物可以是机动车燃料组合物,更优选用于内燃机中,仍更优选为柴油燃料组合物。

[0037] 替代地,燃料组合物可以用于燃料处理系统中,例如可用于由烃产生例如用于燃料电池的氢气,或者产生在不同应用范围内使用的“合成气”(一氧化碳和氢气)的燃料重整器。

[0038] 在实施本发明的过程中,为了实现所需目的,燃料组合物可以基本上由费-托衍生燃料组成,换句话说,它可含有大部分(该术语是指优选 99% v/v 或更多的燃料组合物,更优选 99.5% v/v 或更多,最优选 99.8% v/v 或更多,甚至最多 100%)费-托衍生燃料,和任选少量的一种或多种合适的燃料添加剂,例如本领域已知的燃料添加剂(但理想地不含消泡添加剂),但不存在其它燃料组分。

[0039] 替代地,该燃料组合物除了含有费-托衍生燃料以外,还可含有一种或多种常规类型的其它燃料组分,例如柴油燃料组分如柴油基础燃料(它本身可以包括两种或多种燃料组分的共混物)。

[0040] 选择费-托衍生燃料在费-托衍生燃料的组合物内的浓度,以便实现所需的硅含量,和还可受总组合物所要求的其它性能(例如密度、沸点范围和/或消泡性能)影响。

[0041] 费-托衍生燃料在组合物内的浓度优选为总组合物的 15% v/v 或更多,更优选

20%或 25% v/v 或更多, 仍更优选 30%或 40%或 50% v/v 或更多。它可以是总组合物的最多 40%或 50%或 60%或 70%或 80%或 90%或 95%或 98% v/v。合适的浓度可以是例如 20-90% v/v 或 25-80% v/v 或 25-50% v/v 或 30-70% v/v 或 30-60% v/v 或 30-50% v/v。

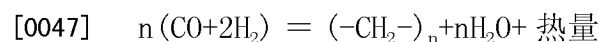
[0042] 在组合物内的任何附加的燃料组分可以是常规类型的燃料。对于在柴油燃料组合物内的应用来说, 例如典型的柴油燃料组分可包括液体烃中间馏分燃料油, 例如石油衍生瓦斯油。它们可以是有机或合成衍生得到的, 但不是费-托法衍生得到的。取决于等级和用途, 这种燃料的沸点通常在 150-400°C 的常见柴油范围内。

[0043] 这些燃料组分和理想地总燃料组合物优选具有低或超低的硫含量, 或不含硫, 例如含有最多 500ppmw 的硫, 优选不大于 350ppmw, 最优选不大于 100 或 50ppmw, 或甚至 10ppmw 或更低。在其打算的应用中, 它们优选不含或基本上不含或者只含有低含量的能充当催化剂毒物的物质。

[0044] 当在柴油组合物内使用时, 燃料组分在 15°C 下密度通常为 0.75-0.9g/cm³, 优选 0.8-0.86g/cm³ (例如 ASTM D4502 或 IP 365), 和十六烷值 (ASTM D613) 为 35-80, 更优选 40-75。它们的初始沸点通常在 150-230°C 范围内, 和最终沸点在 290-400°C 范围内。其在 40°C 下的运动粘度 (ASTM D445) 可能合适地为 1.5-4.5 厘沱 (mm²/s)。

[0045] 在费-托衍生燃料是瓦斯油的情况下, 优选它合适地用作柴油燃料。因此其组分 (或其大部分, 例如 95% w/w 或更多) 应当具有在典型的柴油燃料 (“瓦斯油”) 范围内的沸点, 即约 150-400°C 或 170-370°C。它合适地具有 300-370°C 的 90% w/w 蒸馏温度。

[0046] “费-托衍生的”是指该燃料是或者衍生于费-托缩合工艺的合成产物。在合适的催化剂存在下, 和通常在升高的温度 (例如 125-300°C, 优选 175-250°C) 和 / 或压力 (例如 5-100bar, 优选 12-50bar) 下, 费-托反应将一氧化碳和氢气转化成较长链的烃, 通常为链烷烃:



[0048] 视需要, 可使用非 2 : 1 的氢气 : 一氧化碳之比。

[0049] 一氧化碳和氢气本身可衍生于有机或无机的天然或合成来源, 通常衍生于天然气或者有机衍生的甲烷。

[0050] 可直接由费-托反应, 或者间接例如通过精馏费-托合成产物, 或者来自加氢处理的费-托合成产物, 获得瓦斯油、石脑油和煤油产物。加氢处理可包括加氢裂化以调节沸程 (参见, 例如 GB-B-2077289 和 EP-A-0147873) 和 / 或加氢异构化, 所述加氢异构化可通过增加支化链烷烃的比例来改进冷流动性能。EP-A-0583836 公开了一个两步加氢处理工艺, 其中首先在基本上不经历异构化或加氢裂化的条件下, 对费-托合成产物进行加氢转化 (这使烯烃和含氧组分加氢), 然后在加氢裂化和异构化的条件下加氢转化至少一部分所得产物, 以便得到基本上为链烷烃的燃料。所需的瓦斯油馏分随后可例如通过蒸馏分离。

[0051] 可使用其它合成后处理工艺, 例如聚合、烷基化、蒸馏、裂化-脱羧化、异构化和加氢重整, 以调整费-托缩合产物的性能, 正如例如在 US-A-4125566 和 US-A-4478955 中所述。

[0052] 用于费-托合成链烷烃的典型的催化剂包括周期表第 VIII 族金属作为催化活性组分, 尤其是钨、铁、钴或镍。例如在 EP-A-0583836 中描述了合适的这类催化剂 (第 3 和 4

页)。

[0053] 费-托基工艺的一个实例是在 van der Burgt 等 (“壳牌中间馏分合成工艺 (The Shell Middle Distillate Synthesis Process)”, 在第 5 届合成燃料国际年会中提交的论文, Washington DC, 1985 年 11 月; 还参见 Shell International Petroleum Company Ltd, London, UK 的相同标题的 1989 年 11 月的出版物) 中所述的“壳牌中间馏分合成工艺 (The Shell Middle Distillate Synthesis Process)”中公开的壳牌中间馏分合成工艺 (SMDS (Shell Middle Distillate Synthesis))。这一方法 (有时也称为 Shell™ “气液转化” 或 “GtL” 技术) 通过将天然气 (主要是甲烷) 衍生的合成气转化成重质长链烃 (链烷烃) 蜡, 产生中间馏分范围的产物, 然后可将其加氢转化并精馏, 以产生液体输送燃料, 例如可用于柴油燃料组合物中的瓦斯油。使用固定床反应器用于催化转化步骤的 SMDS 工艺的变通方案, 目前在 Bintulu, Malaysia 使用, 并将其产物与石油衍生瓦斯油在可商购的机动车燃料中共混。

[0054] 通过 SMDS 工艺制备的瓦斯油、石脑油燃料和煤油可例如商购于 Royal Dutch/Shell 联合企业。在 EP-A-0583836、EP-A-1101813、WO-A-97/14768、WO-A-97/14769、WO-A-00/20534、WO-A-00/20535、WO-A-00/11116、WO-A-00/11117、WO-A-01/83406、WO-A-01/83641、WO-A-01/83647、WO-A-01/83648 和 US-A-6204426 中公开了费-托衍生的瓦斯油的进一步的实例。

[0055] 合适地, 根据本发明, 费-托衍生的瓦斯油由至少 70% w/w, 优选至少 80% w/w, 更优选至少 90% w/w, 最优选至少 95% w/w 的链烷烃组分, 优选异链烷烃和直链链烷烃组成。异链烷烃与正链烷烃的重量比合适地大于 0.3, 和可以最多为 12; 合适地为 2-6。这一比值的真实数值部分地通过用于由费托-合成产品制备瓦斯油的加氢转化工艺测定。也可存在一些环状的链烷烃。

[0056] 通过费-托工艺, 费-托衍生燃料基本上不含或者含有不可检测量的硫和氮。含有这些杂原子的化合物倾向于充当费-托催化剂的毒物, 因此要从合成气原料中除去。在根据本发明制备的燃料组合物中, 在对催化剂性能的影响方面, 这可得到附加的益处。

[0057] 此外, 通常运行的费-托工艺不产生或者基本上不产生芳族组分。费-托衍生燃料中芳烃的含量 (合适地通过 ASTM D4629 测定) 通常低于 1% w/w, 优选低于 0.5% w/w 和更优选低于 0.1% w/w。

[0058] 一般来说, 例如与石油衍生燃料相比, 费-托衍生燃料具有相对低的极性组分含量, 尤其是极性表面活性剂。据认为这有助于其改进的消泡和除雾性能。这种极性组分可包括例如含氧化合物以及含硫和氮的化合物。在费-托衍生燃料中低的硫含量通常是含氧化合物和含氮化合物二者含量均低的表示, 这是因为它们都通过相同的处理工艺除去。

[0059] 可用于本发明的费-托衍生的瓦斯油在 15°C 下密度通常为 0.76-0.79g/cm³; 十六烷值 (ASTM D613) 大于 70, 合适地为 74-85; 在 40°C 下的运动粘度 (ASTM D445) 为 2-4.5, 优选 2.5-4.0, 更优选 2.9-3.7 厘沱 (mm²/s); 和硫含量 (ASTM D2622) 为 5ppmw 或更低, 优选 2ppmw 或更低。

[0060] 优选地, 它是通过费-托甲烷缩合反应, 使用小于 2.5, 优选小于 1.75, 更优选 0.4-1.5 的氢气/一氧化碳之比, 和理想地使用含钴的催化剂制备的产物。合适地, 其由加氢裂化的费-托合成产物获得 (例如如 GB-B-2077289 和 / 或 EP-A-0147873 中所述), 或

者更优选为来自两阶段加氢转化工艺的产物,例如如 EP-A-0583836 中所述(参见上述)。在后一情况下,加氢转化工艺的优选特征可如 EP-A-0583836 的第 4-6 页和在实施例中所披露。

[0061] 在费-托衍生燃料是石脑油燃料的情况下,它将是最终沸点通常为最多 220°C 或优选 180°C 或更低的液体烃中间馏分燃料。其初始沸点优选高于 25°C,更优选高于 35°C。其组分(或其大多数,例如 95% w/w 或更多)通常是具有 5 或更多个碳原子的烃;它们通常是链烷烃。

[0062] 这种石脑油燃料的蒸馏性能倾向于与汽油相当。关于对应的瓦斯油,费-托衍生的石脑油燃料倾向于非所需的燃料组分例如硫、氮和芳烃含量低。

[0063] 在本发明的上下文中,费-托衍生的石脑油燃料优选地在 15°C 下的密度为 0.67-0.73g/cm³;和/或硫含量为 5ppmw 或更低,优选 2ppmw 或更低。它优选含有 95% w/w 或更多的异-和正链烷烃,优选 20-98% w/w 或更多的正链烷烃。它优选是 SMDS 工艺的产物,其优选特征可以如上面针对费-托瓦斯油所述。

[0064] 在费-托衍生燃料是煤油燃料的情况下,它将是蒸馏范围合适地为约 150-250°C 或约 150-200°C 的液体烃中间馏分燃料。它的最终沸点通常为 190-260°C,例如对于典型的“窄馏分”煤油馏分来说为 190-210°C,或者对于典型的“全馏分”馏分来说为 240-260°C。其初始沸点优选为 140-160°C。再者,费-托衍生的煤油倾向于非所需的燃料组分例如硫、氮和芳烃含量低。

[0065] 费-托衍生的煤油燃料优选在 15°C 下的密度为 0.730-0.760g/cm³,例如对于窄馏分馏分来说,为 0.730-0.745g/cm³,和对于全馏分馏分来说,为 0.735-0.760g/cm³,和/或硫含量为 5ppmw 或更低。它优选是 SMDS 工艺的产物,其优选特征可以如上面针对费-托瓦斯油所述。

[0066] 当使用费-托衍生燃料实施本发明时,它方便地为以下的实施例 3 和 4 中使用的瓦斯油,或者在实施例 1 中使用的石脑油燃料,或者对催化剂性能具有相同或类似影响和/或具有相同或类似密度和/或沸点范围的燃料。

[0067] 根据本发明,可在燃料组合物中使用一种以上上述类型的费-托衍生燃料。

[0068] 本发明可用于其中燃料组合物适用于和/或打算用于可通过燃料组合物供给动力或消耗燃料组合物的任何系统,尤其是柴油燃料。特别地,它可适合于和/或打算用于内或外(优选内)燃机,更特别地用作机动车燃料和最特别地用于压缩点火(柴油)类型的内燃机。这种柴油发动机可以是直接注射类型,例如旋转泵、在线泵、单元泵、电子单元注射器或常见的导轨(rail)类型或间接注射类型。它可以是重型或轻型柴油发动机。

[0069] 在燃料组合物是这种机动车柴油燃料组合物的情况下,它优选落在可适用的当前标准技术规格,例如 EN590:99 内。它在 15°C 下的密度合适地为 0.82-0.845g/cm³;最终沸点(ASTM D86)为 360°C 或更低;十六烷值(ASTM D613)为 51 或更多;在 40°C 下的运动粘度(ASTM D 445)为 2-4.5 厘沱(mm²/s);硫含量(ASTM D2622)为 350ppmw 或更低;和/或总的芳烃含量(IP391(mod))小于 11。

[0070] 该燃料组合物可适合于和/或打算用于催化驱动或者含有催化剂的燃料处理系统内,例如以上所述类型的系统内。它确实可适合于和/或打算用于涉及催化改性燃料或燃料衍生产物如燃烧产物的任何系统内。其中硅含量的下降或者更优选不含硅可有助于减

少对处理器的催化剂的损坏。进一步在下游也可存在益处,因为含有催化剂的系统的产物本身可含有较低含量的硅,因此,例如由于合成气(其可利用燃料重整器产生)可用作燃料,以再生在车辆废气系统内,特别是在柴油供给动力的车辆内的一些类型的催化剂,由本发明的燃料或组合物生产的合成气中降低的硅含量可有助于保护废气系统的催化剂。

[0071] 一般来说,如果希望通过使用费-托衍生燃料降低一些添加剂的含量,则在本发明的上下文中,可对任何燃料组分或燃料组合物添加添加剂(含有添加剂)或者不添加添加剂(不含添加剂)。可在生产燃料组合物过程中的各个阶段添加这些添加剂;在机动车燃料的情况下,在炼油厂添加到基础燃料中的那些添加剂例如可选自抗静电剂、管线摩擦降低剂、流动改进剂(例如乙烯/乙酸乙烯酯共聚物或丙烯酸酯/马来酸酐共聚物)和石蜡抗沉降剂(例如以商品名“PARAFLOW”商购的那些,(例如 PARAFLOW™450, ex Infineum))、“OCTEL”(例如 OCTEL™ W 5000, ex Octel)和“DODIFLOW”(例如 DODIFLOW™ v 3958, ex Hoechst)。

[0072] 因此,若燃料组合物含有添加剂,则不管是在炼油厂处还是其下游,它们通常(尽管不一定)与一种或多种组成燃料组分(其中包括费托衍生的组分)一起掺入。但合适地,组合物将含有只是小比例(优选小于 1% w/w,更优选小于 0.5% w/w(5000ppmw)和最优选小于 0.2% w/w(2000ppmw))的任何这类燃料添加剂。

[0073] 可掺入到燃料添加剂内,尤其是可用于柴油燃料内的组分,包括润滑性能提高剂,例如 EC 832 和 PARADYNE™ 655(ex Infineum)、HITEC™E580(ex Ethyl Corporation)和 VEKTRON™ 6010(ex Infineum)和酰胺基添加剂,例如获自于 Lubrizol Chemical Company 的那些,例如 LZ539C;点火改进剂(十六烷改进剂)(例如硝酸 2-乙基己酯(EHN)、硝酸环己酯、二叔丁基过氧化物,和在 US-A-4208190 的第 2 栏第 27 行到第 3 栏第 21 行披露的那些);防锈剂(例如由 RheinChemie, Mannheim, Germany 以“RC 4801”商业销售的防锈剂,即四丙烯基琥珀酸的丙烷-1,2-二醇半酯,或者琥珀酸衍生物的多元醇酯,在至少一个 α 碳原子上具有含 20-500 个碳原子的未取代或取代的脂族烃基的琥珀酸衍生物,例如聚异丁烯取代的琥珀酸的季戊四醇的二酯);腐蚀抑制剂;除臭剂;耐磨添加剂;抗氧化剂(例如酚类,例如 2,6-二叔丁基苯酚,或苯二胺,例如 N,N'-二仲丁基对苯二胺);和金属失活剂。

[0074] 燃料添加剂可包括清洁剂,所述清洁剂是指可起到除去和/或防止与燃烧有关的沉积物在燃料燃烧系统内,尤其是在发动机的燃料注射系统内,例如在注射器的喷嘴内累积的试剂(合适地为表面活性剂)。这种物质有时被称为分散添加剂。已知的清洁剂的实例包括多胺的聚烯烃取代的琥珀酰亚胺或琥珀酰胺,例如聚异丁烯琥珀酰亚胺或聚异丁烯胺琥珀酰胺、脂族胺、曼尼希碱或胺与聚烯烃(例如聚异丁烯)马来酸酐的反应产物。例如在 GB-A-960493、EP-A-0147240、EP-A-0482253、EP-A-0613938、EP-A-0557516 和 WO-A-98/42808 中公开了琥珀酰亚胺分散添加剂。含清洁剂的柴油燃料添加剂是已知的,和例如可商购于 Infineum(例如 F7661 和 F7685)、Octel(例如 OMA4130D)和 Lubrizol(例如 Lz8043 系列)。

[0075] 在实施本发明中,在燃料组合物含有任何添加剂的情况下,和尤其当它是柴油燃料组合物时,特别是当所述燃料或组合物具有低的硫含量(例如 500ppmw 或更低)时,它可特别优选包括至少一种润滑性能提高剂。基于总的燃料或组合物,任何这种润滑性能提高

剂方便地以 50-1000ppmw, 优选 100-1000ppmw 的浓度存在。

[0076] 所存在的任何点火改进剂的(活性物质)浓度优选 600ppmw 或更低, 更优选 500ppmw 或更低, 方便地为 300-500ppmw。

[0077] 在其中燃料组合物包括清洁剂的情况下, 基于总的组合物, 典型浓度范围为 20-500ppmw 活性物质清洁剂, 更优选 40-500ppmw, 最优选 40-300ppmw 或 100-300ppmw 或 150-300ppmw。但在本发明的上下文中, 基于总的燃料组合物, 可优选使用较低的清洁剂浓度, 例如 400ppmw 或更低, 更优选 300ppmw 或更低, 仍更优选 200 或 100ppmw 或更低, 最优选 50ppmw 或 20ppmw 或更低, 例如 10-100ppmw 或 10-50ppmw 的活性物质清洁剂。优选地, 所存在的任何清洁添加剂以不高于(优选低于)其标准的推荐单次处理量的含量掺入, 更优选 0.8 倍或更低, 仍更优选 0.5 倍或更低。仍更优选的是, 燃料组合物不含清洁剂, 这是因为已知费-托衍生燃料本身具有清洁性能。

[0078] 另有说明除外, 和如果还希望通过使用费-托衍生燃料降低一些添加剂的含量, 则在总的燃料组合物中任何其它类型添加剂的(活性物质)的浓度优选最多 1% w/w, 更优选在 5-1000ppmw 范围内, 有利地为 75-300ppmw, 例如 95-150ppmw。

[0079] 根据本发明, 降低燃料中硅含量的附加益处可以是在包含燃料燃烧的系统内, 其中当系统利用含硅燃料运行时发现硅的沉积物累积, 正如以下的实施例 2 所述。因此, 例如在机动车车辆利用按照本发明制备的燃料组合物运行的情况下, 益处可不仅来自于其催化驱动的废气后处理系统, 而且来自于其燃料燃烧系统的上游。

[0080] 因此, 根据本发明, 可使用费-托衍生燃料降低燃料消耗系统(所述系统正在或者将要利用该燃料组合物运行)内燃料雾化和/或燃烧的效率损失。可使用费-托衍生燃料降低在燃料消耗系统(所述系统正在或者将要利用该燃料组合物运行)内的沉积物, 尤其是硅的沉积物的累积。在这两种情况下, 系统优选是燃料燃烧系统或者燃料燃烧系统的一部分, 通常为用于机动车车辆的内燃机例如柴油发动机的一部分; 特别地, 它可以是这种燃烧系统内部的燃料注射系统。所讨论的沉积物可能在其燃料注射系统内, 例如在注射器的喷嘴内和周围累积。

[0081] 用于这一目的的费-托衍生燃料的“用途”可包括将其掺入到燃料组合物内, 通常作为与一种或多种其它燃料组分和/或燃料添加剂的共混物(即物理混合物)掺入, 将该组合物引入到燃料消耗系统内和/或使用该燃料组合物运行该系统。或者, 其用途可包括将费-托衍生燃料单独引入到系统内, 和合适地还使用它运行该系统。

[0082] 可参考流体流经雾化喷嘴的效率, 从而估计在燃料驱动(通常为燃料燃烧)的系统内燃料雾化和/或燃烧的效率, 其中所述流体流经雾化喷嘴的效率可与喷嘴结垢的程度有关, 这是因为在喷嘴内累积的任何沉积物会降低流体可从中流过的面积并因此降低雾化和燃烧效率。可用许多方式估计喷嘴结垢的程度, 例如视觉观察、通过测量在结垢喷嘴内沉积物的质量, 或者通过测量相对于清洁喷嘴的结垢喷嘴的流体的流动(例如燃料流动, 或更优选空气流动)性能, 从而估计喷嘴的结垢程度。

[0083] 合适的试验可以是例如在稳态条件下, 在合适的发动机, 例如柴油发动机内, 例如基于使用待测试的燃料组合物导致的流经一个或多个燃料注射器喷嘴的空气流量的变化, 测定喷嘴的结垢程度(方便地为注射器的结垢指数的百分数形式)。方便地, 结果是发动机中所有注射器喷嘴的平均。包括注射器喷嘴空气流动测量的 CEC 标准试验方法 F-23-T-00

可例如用于估计发动机的结垢。

[0084] 测量空气流经燃料注射器喷嘴的另一合适的方法是 ISO 4010-1977。

[0085] 优选地,与利用相同燃料组合物(在相同或相当条件下,和对于相同的时间长度来说)在不含或者含较少(合适地为 5% v/v 或更少,更合适地 1% v/v 或更少)的费-托衍生燃料下运行该系统,和/或在根据本发明用费-托衍生燃料替代部分或全部其消泡添加剂之前使用相同的燃料组合物时引起的发动机结垢相比,以足够的用量使用费-托衍生燃料,以实现发动机结垢(例如如上所述测量)下降至少 5%,优选至少 8%,更优选至少 10%,最优选至少 20%。

[0086] 更优选地,在使用另一机动车燃料(通常为不存在或存在很少(合适地为 5% v/v 或更少,更合适地为 1% v/v 或更少)的费-托衍生燃料),和/或在根据本发明用费-托衍生燃料替代部分或全部其消泡添加剂之前使用相同的燃料组合物时运行的前一时间段期间,费-托衍生燃料的用量足以至少部分除去在发动机的燃料注射系统内,尤其在注射器喷嘴内累积的与燃烧有关的沉积物。这一浓度优选足够低,以除去至少 5% 以前招致的注射器沉积物(例如根据以上所述测量),更优选至少 10%,最优选至少 15 或 20 或 25%。

[0087] 这种下降可与在相同或相当条件下,对于相同的时间长度来说,在利用具有较高(例如 100ppbw 或更多,可能 500 或 1000ppbw 或更多)的硅含量的相同燃料组合物运行该系统,和/或通过根据本发明降低其硅含量之前利用相同燃料组合物运行该系统时相当。

[0088] 可通过方便地在相当条件下,利用本发明的燃料组合物运行发动机,例如与沉积物累积相同的时间段,或者更优选为沉积物累积时间段的 75%,仍更优选 50% 或甚至 40% 或 30% 的时间段,从而除去与燃烧有关的沉积物。理想地,通过利用本发明的燃料组合物运行发动机 5 小时或更少,优选 3 小时或更少,更优选 2 小时或更少,从而实现至少部分除去与燃烧有关的沉积物。

[0089] 可通过功率输出值的损失,和/或通过从系统中,例如在通过燃烧发动机驱动的车辆内非所需排放物的增加,从而证明燃料雾化和/或燃烧效率的下降。

[0090] 如上所述,优选的雾化和燃烧效率下降程度与喷嘴的结垢有关。

[0091] 优选地,使用费-托衍生燃料,其用量足以实现燃料雾化和/或燃烧效率的下降比在相同的时间段内和在相同的试验条件下通过利用非费-托衍生燃料运行该系统,和/或通过利用不含或者含较少(合适地为 5% v/v 或更少,更合适地为 1% v/v 或更少)费-托衍生燃料的相同的燃料组合物运行该系统,和/或通过根据本发明用费-托衍生燃料替代部分或全部其消泡添加剂之前利用相同的燃料组合物运行该系统所引起的燃料雾化和/或燃烧效率的降低至少 2%,更优选低至少 5% 或 8% 或 10%。这种下降也可与在相同的时间段内和在相同的试验条件下,通过利用具有较高(例如 100ppbw 或更多,可能 500 或 1000ppbw 或更多)的硅含量的相同燃料组合物运行该系统,和/或通过根据本发明降低其硅含量之前利用相同燃料组合物运行该系统时引起的下降相比。

[0092] 可例如利用所讨论的燃料或燃料组合物运行该系统的时间段内,使用扫描电子显微镜和/或 X-射线或其它分光光度分析系统部件(尤其是燃料注射器喷嘴),估计在燃料消耗系统内的沉积物含量。

[0093] 优选地,费-托衍生燃料在组合物中的用量应足够低,以便实现在相同的时间段内

和在相同的试验条件下,通过利用非费-托衍生燃料运行该系统,和/或通过利用不含或者含较少(合适地为 5% v/v 或更少,更合适地为 1% v/v 或更少)费-托衍生燃料的相同的燃料组合物运行该系统,和/或在根据本发明包含费-托衍生燃料或者更高含量的费-托衍生燃料例如替代其部分或全部消泡添加剂之前利用相同的燃料组合物运行该系统时引起的硅沉积物含量的下降。这种下降也可与在相同的时间段内和在相同的试验条件下,通过利用具有较高(例如 100ppbw 或更多,可能 500 或 1000ppbw 或更多)的硅含量的相同燃料或组合物运行该系统,和/或通过根据本发明降低其硅含量之前利用相同的燃料或组合物运行该系统时引起的下降相比。

[0094] 在可任何合适的试验时间段内,例如 10 运行小时或更高,合适地 100 或 200 或 500 运行小时或更高内估计这种下降。可在该系统的寿命或预期寿命内,例如对于典型的客车来说最多 5000 运行小时,或者对于商业车辆或静态发生器来说最多 50000 运行小时内估计这种下降。

[0095] 根据本发明的第二方面,提供一种运行燃料消耗系统的方法,该方法包括向该系统内引入(i)含费-托衍生燃料的燃料组合物,或者(ii)这种燃料组合物的产物,为的是与本发明第一方面有关的以上所述的一个或多个目的。另外,该系统(与废气后处理系统一样)可以是消耗燃料组合物的产物,例如其燃烧产物的系统。

[0096] 本发明的第二方面包括运行通过燃料消耗(尤其是燃料燃烧)系统供给动力的机器的方法,特别是通过燃烧发动机驱动的车辆,例如柴油供给动力的车辆的方法。

[0097] 本发明第三方面提供制备燃料组合物的方法,该方法包括共混费-托衍生燃料与一种或多种其它燃料组分和/或一种或多种燃料添加剂,为的是针对本发明第一和第二方面所述的一个或多个目的,这些目的与燃料组合物的性能有关和/或与其对组合物被引入或打算引入其中的系统的影响有关。

[0098] 本发明第二和第三方面的优选特征,尤其是关于燃料中硅含量的下降程度,如何实现它,费-托衍生燃料的性质和浓度以及存在于燃料组合物内的任何其它燃料组分和添加剂的性质和浓度,和关于任何所打算目的实现的程度,均如上面针对本发明的第一方面所述。

[0099] 本发明的第四方面提供运行燃料消耗系统(其中包括消耗燃料产物的系统)的方法,该方法包括将通过实施本发明的第一到第三方面任何一个而制备的燃料组合物引入到系统内,和优选利用通过实施本发明的第一到第三方面任何一个而制备的燃料组合物运行所述系统。

具体实施方式

[0100] 根据下述实施例,进一步理解本发明,所述实施例阐述燃料中硅含量对催化驱动的系统的影响,和费-托衍生燃料降低硅含量的用途。

[0101] 实施例 1

[0102] 这一实施例评估在催化部分氧化(CPO)的反应器内,尤其由于存在硅氧烷基消泡添加剂时,燃料硅含量对催化剂效率的影响。可使用这种系统氧化燃料原料成一氧化碳和氢气(“合成气”),例如产生在燃料电池中使用的氢气或者用作其它化学合成或转化工艺的原料。在此情况下反应器使用铂族催化剂。

[0103] 所测试的添加剂是硅氧烷基添加剂且含有 11% w/w 的硅。其活性成分包括用聚醚侧链改性的聚硅氧烷主链；它类似于可商购的产品 SAGTP325(OSi Specialities)。以各种含量添加该添加剂到来自于 RoyalDutch/Shell 联合企业且具有表 A 所列性能的费-托(SMDS) 衍生的石脑油燃料 F1 中。

[0104] 表 A

[0105]

燃料性能	试验方法	F1
15°C 下的密度 (g/cm ³)	IP365/ASTMD4052	0.6786
蒸馏	IP123/ASTMD86	
IBP(°C)		33.7
10%		61.4
20%		71.3
30%		79.7
40%		87.2
50%		94.8
60%		102
70%		109.4
80%		116.8
90%		124.6
95%		129.6
FBP		138.5
碳(每一分子的平均原子数)	气相色谱	6.57
氢气(每一分子的平均原子数)	气相色谱	15.12
氧气(每一分子的平均原子数)	气相色谱	0
链烷烃(% v/v):	气相色谱	74.11
异-		25.14
异-+正-		99.25
烯烃(% v/v)	气相色谱	0
环烷烃(% v/v)	气相色谱	0.71
HPLC 芳烃(% w/w)	IP391(mod)	0.01
含氧化合物(% w/w)		0
硫(WDXRF)(ppmw)	ASTMD2622	< 5
燃烧焓(MJ/kg)(气体)		-44.953
燃烧焓(MJ/kg)(液体)		-44.591

[0106] 将添加剂(A1)溶解在溶剂甲基叔丁基醚(MTBE)内,这是因为它不容易直接溶解在石脑油燃料内。

[0107] 在相对高的空速下,使用蒸汽、氧气和相关燃料的混合物作为其原料物流运行CPO,其中蒸汽:碳之比为1.0,和在每种情况下,调节氧:碳之比(介于约0.4至0.5),以得到最大的合成气产率用于待测试的特定燃料。每一试验持续约5-6小时,所不同的是单独使用石脑油燃料F1(实验1.2)时,其持续30小时。

[0108] 通过在每次运行开始和最后,测量合成气产率(每摩尔燃料原料产生合成气的摩尔数),并计算该时间段内产率的损失,从而估计 CPO 催化剂的失活速度。

[0109] 最初进行两个“空白”实验,一个只使用 MTBE 作为反应器原料,和另一个只使用燃料 F1。这些证明催化剂的失活速度非常低,得到每小时约 0.005 的损失。

[0110] 然后使用硅含量分别为 500、1000 和 5000ppbw 的三种添加剂 /MTBE- 示踪石脑油燃料样品作为原料,测试 CPO 运行。对于该添加剂来说,正常推荐的处理速度为 5-10mg/kg,这对应于数量级为 1000ppbw 的燃料硅含量。

[0111] 同样使用硅含量分别为 0、5500 和 14000ppbw 的三种不同样品 1- 己烯、H1-H3 作为原料,测试 CPO 运行。

[0112] 表 1 概述了在所有这些试验中对催化剂失活速度的影响。

[0113] 表 1

[0114]

实验编号	CPO 原料	原料硅含量 (ppbw)	催化剂失活速度 (损失产率 /hr)
1. 1	MTBE	0	0.005
1. 2	F1	0	0.005
1. 3	F1+MTBE+A1	500	0.073
1. 4	F1+MTBE+A1	1000	0.09
1. 5	F1+MTBE+A1	5000	0.52
1. 6	H1	0	~ 0
1. 7	H2	5500	0.55
1. 8	H3	14000	1.4

[0115] 这些数据表明原料硅含量与催化剂失活速度之间明显存在关联(实际上是线性相关),后者约等于 0.0001 倍以 ppbw 计的硅含量。因此,显而易见的是,硅明显有害于催化剂的功能。尽管我们不希望受这一理论束缚,但据认为硅可能化学阻碍催化活性位点。当硅存在于原料物流内时,在含有其它类型催化剂例如银基催化剂的系统中发现了类似的效果。因此硅可能有害于许多类型的催化剂。

[0116] 随着车辆排放物标准变得更加苛刻,可能会增加在柴油供给动力和其它机动车中废气后处理催化剂的应用。因此,尽管硅目前可能不是机动车柴油燃料中的担心问题(在废气处理系统内的任何情况下,活性催化剂含量通常高于燃料重整器内的含量),但其对催化剂效率的有害影响在将来可能会变得更加显著。因此,将来可能需要硅含量降低的,优选不含硅的机动车柴油燃料。显然,在包括催化剂的其它燃料消耗系统-燃料重整器内,例如 CPO 只是一个实例,从这些实验结果考虑,还希望降低或优选消除硅含量。

[0117] 实施例 2

[0118] 还在柴油发动机内观察含硅添加剂在柴油燃料组合物内的潜在影响。

[0119] 利用标准的可商购 (UK) 的柴油燃料运行正常使用的时间段之后,使用扫描电子显微镜 (SEM) 检测 Volvo™ D16A 柴油发动机中的燃料注射器。这种燃料极可能含有硅剂消泡添加剂。

[0120] 在燃料注射器的小孔内检测硅沉积物,这通过同时进行的注射器表面的 SEM 照片以及 X-射线分析得到证实。在燃料接触没有受到影响的区域内,注射器金属的基本组成显示出 0.34% w/w 的硅含量。相反,在喷嘴喷雾孔的外端,硅含量为 8.16% w/w,从而表明这种元素大量地沉积,据认为在这些含量下的沉积物来自于流过注射器的燃料添加剂以及简单的环境污染(灰尘、砂子和类似物)。

[0121] 在长期使用中,这种沉积物当然可能会降低燃料的雾化和/或燃烧的效率。另外,随着这类发动机内燃料注射孔越发变小,这种沉积物的累积可能变为更加严重的问题。因此,尤其在机动车柴油发动机中,而且在包括燃料注射系统的任何燃料驱动的系统内,希望能使用硅含量降低,优选不含硅的燃料。以下的实施例 3 和 4 证明可使用费-托衍生燃料至少部分替代常规的含硅添加剂,得到这种燃料。

[0122] 实施例 3

[0123] 以各种比例共混费-托 (SMDS) 衍生瓦斯油燃料 F2 与常规的石油衍生超低硫柴油燃料 F3,和对于该共混物以及对于纯 F2 和 F3 评估消泡性能。

[0124] 这两种燃料可商购且来源于 Royal Dutch/Shell 联合企业。表 B 示出了其性能。

[0125] 表 B

[0126]

燃料性能	试验方法	F2	F3
15℃下的密度 (g/cm ³)	IP365/ASTMD4052	0.7852	0.8328
蒸馏	IP123/ASTMD86		
IBP(℃)		211.5	169.0
10%		249.0	209.0
20%		262.0	231.0
30%		274.0	249.0
40%		286.0	262.5
50%		298.0	274.5
60%		307.5	285.5
70%		317.0	296.5
80%		326.5	309.0
90%		339.0	327.0
95%		349.0	342.0
FBP		354.5	357.0
十六烷值	ASTMD613	> 74.8	54.8
十六烷指数	IP364/84/ASTMD976	77.2	54.6
40℃下的运动粘度 (厘沲)(mm ² /s)	IP71/ASTMD445	3.606	
浊点(℃)	IP219	+2	-7
硫(WDXRF)(ppmw)	ASTMD2622	< 5	38
HPLC 芳烃(% w/w)	IP391(mod)		
单		0.1	19
二		< 0.1	3.3
三		< 0.1	0.5
总计		0.1	22.8

[0127] 通过类似于 EP-A-0583836 中所述的两步加氢转化工艺,由费-托(SMDS)合成产物获得瓦斯油 F2。

[0128] 使用基于 Association Francais de Normalisation(AFNOR) 工序 NF M 07-075 的试验工序,评估每一燃料或共混物的消泡性能。在受控条件下将 100ml 燃料或共混物的样品泵送到如 NF M 07-075 中一样安装的量筒内,并测量所产生的泡沫体积。然后使泡沫塌落并记录其消散时间。

[0129] 表 2 示出了结果。

[0130] 表 2

[0131]

实验编号	F2%体积	F3%体积	泡沫体积 (ml)	消散时间 (s)
3.1	0(即单独的燃料 F3)	100	107	41
3.2	10	90	108	41
3.3	30	70	104	33
3.4	50	50	102	33
3.5	70	30	94	25
3.6	90	10	84	22
3.7	100	0(即单独的燃料 F2)	82	14

[0132] 可以看出,与单独的石油衍生柴油燃料 F3 相比,掺入费-托衍生燃料 F2 得到显著的消泡益处,特别是在降低泡沫消散时间方面。F2 的消泡性能明显优于 F3。

[0133] 实施例 4

[0134] 比较 F2 的消泡性能与其它可商购的石油衍生柴油燃料 F4-F8。表 C 概述了这些燃料的性能;选择它们以代表一系列不同的柴油燃料质量。F4、F5、F6 和 F8 来自于 Royal Dutch/Shell 联合企业。F7 来自于阿根廷,其对应于该国的典型生产质量。

[0135] 表 C

[0136]

燃料性能	试验方法	F4	F5	F6	F7	F8
地区来源		德国	法国	土耳其	阿根廷	德国
15°C下的密度 (g/cm ³)	IP365/ASTMD4052	0.8403	0.8348	0.8334	0.8377	0.8477
蒸馏	IP123/ASTMD86					
IBP(°C)		180.0	173.5	188.0	184.5	198.0
10%		220.0	203.1	221.5	222.0	238.5
20%		237.0	221.8	237.5	240.5	254.5
30%		251.5	239.6	250.5	259.0	266.0
40%		264.0	255.3	263.5	275.0	276.0
50%		276.0	270.2	275.5	290.5	286.0
60%		288.0	284.6	288.5	305.5	296.5
70%		301.0	300.5	301.0	321.0	308.5
80%		316.5	318.6	316.5	339.0	323.5
90%		338.0	340.9	335.5	363.5	346.0
95%		355.0	359.9	351.0	383.5	364.5
FBP		364.5	367.4	362.0	388.0	377.0
十六烷值	ASTMD613	52.9		55.5	58.5	51.1
十六烷指数	IP364/84	52.3	53.0	54.6	55.8	51.7
40°C下的运动粘度 (厘沲) (mm ² /s)	IP71/ASTMD445	3.020	2.660	3.2	3.9	3.608
浊点 (°C)	IP219	-9		-4	4	0
硫 (WDXRF) (ppmw)	ASTMD2622	280	269	4200	479	412

[0137] 以与实施例 3 相同的方式测试这些燃料中每一种的消泡性能,并且还测试 F2 的性能。表 3 示出了结果。

[0138] 表 3

[0139]

实验编号	燃料	泡沫体积 (ml)	消散时间 (s)
4.1	F2	81	13
4.2	F3	107	41
4.3	F4	111	59
4.4	F5	109	45

实验编号	燃料	泡沫体积 (ml)	消散时间 (s)
4.5	F6	105	27
4.6	F7	88	58
4.7	F8	87	60

[0140] 在消泡性能方面,就初始泡沫体积以及更具体的泡沫消散速度二者来说,费-托衍生燃料 F2 显然优于所有其它可商购的石油衍生柴油燃料。此外,实施例 3 表明,与单独的基础燃料相比,掺入少至 30% v/v 的 F2 到石油衍生柴油基础燃料内,可导致共混物消泡性能的显著改进。

[0141] 因此,根据本发明,可在柴油燃料组合物内,使用费-托衍生燃料组分至少部分替代常规的消泡添加剂,例如硅氧烷基添加剂。这潜在地使完全不含消泡剂且仍具有可接受的总体消泡性能的组合物成为可能,这反过来提供具有降低(如果不是 0 的话)或可忽略不计的硅含量的燃料组合物,其益处如上面针对实施例 1 和 2 所述。