

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C10L 1/08 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480014020.9

[45] 授权公告日 2009年10月28日

[11] 授权公告号 CN 100554384C

[22] 申请日 2004.5.19

[21] 申请号 200480014020.9

[30] 优先权

[32] 2003.5.19 [33] ZA [31] 2003/3844

[86] 国际申请 PCT/ZA2004/000054 2004.5.19

[87] 国际公布 WO2004/101715 英 2004.11.25

[85] 进入国家阶段日期 2005.11.21

[73] 专利权人 SASOL 技术股份有限公司

地址 南非约翰内斯堡

[72] 发明人 路易斯·巴勃罗·菲德尔·丹库阿特·科勒

萨比特·布利 德拉尼·兰普雷克特

[56] 参考文献

US2003085153A1 2003.5.8

WO0183406A2 2001.11.8

WO0020534A1 2000.4.13

审查员 刘 磊

[74] 专利代理机构 北京邦信阳专利商标代理有限公司

代理人 黄泽雄 崔 华

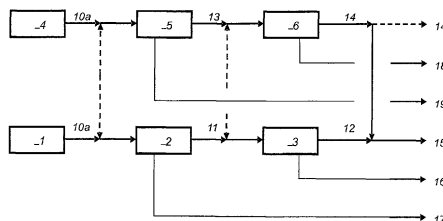
权利要求书 3 页 说明书 15 页 附图 8 页

[54] 发明名称

用于压燃式发动机的烃组合物

[57] 摘要

本发明提供一种用于压燃式发动机的烃组合物，该组合物包括一种由 LTFT 过程得到的烃与由 HTFT 过程得到的烃的调合物，所述由 LTFT 得到的烃与由 HTFT 得到的烃按照 1 : 20 至 20 : 1 的体积比进行调合。本发明还提供了一种生产该烃组合物的方法和一种燃料油组合物，所述燃料油组合物除了包括所述烃组合物外，还包括选自：由原油中得到的柴油燃料、由原油中得到的石脑油、润滑剂和轻循环油(LCO)中的一种或多种组分。



1. 一种用于 CI 发动机的烃组合物，其特征在于：所述组合物包括一种由 LTFT 得到的烃与由 HTFT 得到的烃的调合物，所述由 LTFT 得到的烃与由 HTFT 得到的烃按照 1: 20 至 20: 1 的体积比进行调合，其中，所述烃组合物的硫含量小于 5ppm，且芳烃含量大于 1 质量%，所述 CI 发动机即压燃式发动机，所述 LTFT 即低温费-托过程，所述 HTFT 即高温费-托过程。

2. 按照权利要求 1 所述的烃组合物，其中，所述调合的体积比 LTFT:HTFT 为 1: 8 至 8: 1，且所述烃组合物的芳烃含量大于 3 质量%。

3. 按照权利要求 2 所述的烃组合物，其中，所述调合的体积比 LTFT:HTFT 为 1: 4 至 4: 1。

4. 按照权利要求 3 所述的烃组合物，其中，所述调合的体积比 LTFT:HTFT 为 1:2 至 2:1，且所述烃组合物在 15℃ 时的密度大于 0.78kg/l。

5. 按照权利要求 4 所述的烃组合物，其中，所述调合的体积比 LTFT:HTFT 为 1: 1。

6. 按照前述权利要求中的任意一项所述的烃组合物，按照 ASTM D86 方法测得的所述烃组合物的初馏点大于 150℃，其 T95 点低于 360℃。

7. 按照前述权利要求 1-5 中的任意一项所述的烃组合物，按照 ASTM D86 方法测得的所述烃组合物的终馏点低于 390℃。

8. 按照前述权利要求 1-5 中的任意一项所述的烃组合物，所述烃组合物的溴值小于 10.0gBr/100g。

9. 按照前述权利要求 1-5 中的任意一项所述的烃组合物，所述烃组合物具有所形成的总不溶物低于 0.7mg/100ml 的氧化安定性。

10. 按照前述权利要求 1-5 中的任意一项所述的烃组合物，所述烃组合物具有即所形成的总不溶物低于 1.35mg/100ml 的长期储存安定性。

11. 一种燃料组合物，其特征在于：所述燃料组合物包括 1 体积% 至 99 体积% 的按照前述权利要求中的任意一项所述的烃组合物。

12. 按照权利要求 11 所述的燃料组合物，所述燃料组合物是一种用于压燃式发动机的燃料组合物。

13. 一种燃料组合物，包括按照权利要求 1 至 10 中任意一项所述的烃

组合物，以及选自：由原油中得到的柴油燃料、由原油中得到的石脑油、润滑油和 LCO 中的一种或多种组分，其中，所述 LCO 即轻循环油。

14. HTFT 得到的烃作为用于 CI 发动机的烃组合物的调合组分的用途，所述组合物的芳烃含量大于 1 质量%，其硫含量小于 5ppm，并且还包括由 LTFT 得到的烃，其中由 LTFT 过程得到的烃与由 HTFT 过程得到的烃的体积比为 1: 20 至 20: 1，其中，所述 HTFT 即高温费-托过程，所述 CI 发动机即压燃式发动机，所述 LTFT 即低温费-托过程。

15. 一种生产用于压燃式发动机的燃料组合物的方法，该方法包括以下步骤：

a. 通过一种或多种合成气生产方法，由固态、液态或气态的含碳原料中生产一种或多种合成气产品；

b. 任选地，将两种或多种合成气产品混合为一种用于合成气反应过程的合成气混合物；

c. 通过 HTFT 处理所述合成气产品或合成气的混合物，以生产合成烃和水，其中，所述 HTFT 即高温费-托过程；

d. 通过 LTFT 处理所述合成气产品或合成气的混合物，以生产合成烃和水，其中，所述 LTFT 即低温费-托过程；

e. 对至少一部分步骤 c 所制备的合成烃进行加氢转化，以生产一种或多种由 HTFT 方法制备的馏程范围为 150°C 至 390°C 的烃；

f. 对至少一部分步骤 d 所制备的合成烃进行加氢转化，以生产一种或多种由 LTFT 方法制备的馏程范围为 150°C 至 390°C 的烃；以及

g. 对步骤 e 和步骤 f 制备的烃进行调合，以得到所述的烃组合物。

16. 按照权利要求 15 所述的方法，其中，所述步骤 e 和步骤 f 制备的烃按照 1: 100 至 100: 1 的体积比进行调合。

17. 按照权利要求 16 所述的方法，其中，所述步骤 e 和步骤 f 制备的烃按照 1: 40 至 40: 1 的体积比进行调合。

18. 按照权利要求 17 所述的方法，其中，所述步骤 e 和步骤 f 制备的烃按照 1: 20 至 20: 1 的体积比进行调合。

19. 按照权利要求 15 至 18 中任意一项所述的方法，其中，在加氢转化之前，由所述步骤 d 通过 LTFT 制备的合成烃与由所述步骤 c 通过 HTFT

制备的合成烃按照 1: 100 至 100: 1 的体积比混合。

20. 按照权利要求 19 所述的方法, 其中, 在加氢转化之前, 由所述步骤 d 通过 LTFT 制备的合成烃与由所述步骤 c 通过 HTFT 制备的合成烃按照 1: 40 至 40: 1 的体积比混合。

用于压燃式发动机的烃组合物

技术领域

本发明涉及一种用于压燃式(CI)发动机的烃组合物及其制备方法。

背景技术

自八十年代后期以来,为了改善空气质量在欧盟内开展了相当多的有关策略和计划的讨论。随后,欧盟汽车排放标准和燃料规范变得更加严格,现行的欧III排放标准对于客车的一氧化碳(CO)、碳氢化合物(HC)+氮氧化物(NO_x)以及颗粒物(PM)的限制分别为 0.64g/km、0.56 g/km 和 0.05 g/km。硫和芳烃含量低的燃料有利于减少颗粒物的排放。虽然燃料中的硫不会直接影响 NO_x的排放,但燃料脱硫后就可以在新的交通工具中使用 NO_x后处理方法。加利福尼亚空气资源委员会(CARB)柴油和瑞典环境一级(EC1)柴油是市场上能够买到的硫含量低且多环芳烃(PAH)含量低的燃料油样本。

萨索尔淤浆蒸馏(Sasol SPD™)低温费-托合成(LTFT)柴油,也就是众所周知的气转液(GTL)合成的柴油,具有与其高烷烃含量有关的性质,例如,高氢碳比、高十六烷值、低密度、几乎不含硫以及极低的芳烃含量,这些性质使得 Sasol SPD™柴油与由原油中得到的柴油相比具有非常好的排放性能方面的优势。与 CARB 柴油和瑞典 EC1 柴油相比,Sasol SPD™柴油具有最低的已控制和尚未控制的废气排放。

LTFT 工艺是一个众所周知的工艺过程,在该工艺中,合成气,即包括一氧化碳和氢气在内的气体混合物,在含铁、钴、镍或钨的催化剂的作用下进行反应,以生成从甲烷至分子量在 1400 以上的蜡的直链烃和支链烃以及更少量含氧化合物的混合物。LTFT 工艺的原料可以由煤、天然气、生物质或重油中得到。但是,术语气转液合成(GTL)工艺是指基于天然气,即甲烷,以得到合成气的方案,当合成条件和产品升级过

程确定后，合成产品的质量基本上是相同的。作为参考，Sasol SPD™ 工艺是一个众所周知的 LTFT 工艺，也是最重要的 GTL 转化技术之一。

一些采用 LTFT 工艺生产重质烃的反应器为淤浆床反应器或管式固定床反应器，而一般情况下操作条件在 160 - 280℃ 的范围内，在一些情况下在 210 - 260℃ 的范围内，压力为 18 - 50 巴，在一些情况下在 20 - 30 巴之间。在合成气中氢气与一氧化碳的摩尔比可以在 1.0 - 3.0 之间，通常在 1.5 - 2.4 之间。

LTFT 工艺的催化剂可包含活性金属，例如，铁、钴、镍或钨。而每一种催化剂都具有其独特的产品分布，在所有情况下，产品中都包括一些蜡状的、烷烃含量高的物质，这些物质需再进行改质，以得到可用的产品。费-托 (FT) 产品通常加氢转化为一定馏分的最终产品，例如，中间馏分油、石脑油、溶剂、润滑油基础油等。这种加氢转化过程可被称为 FT 产品升级过程，它通常由一系列的工艺过程组成，例如，加氢裂化、加氢处理以及蒸馏。

完整的工艺包括利用已有的改质技术将天然气转化为合成气 (H_2 和 CO) 的气体转化。可选择地，合成气也可以通过煤的汽化或适合的含碳氢化合物的原料，如，原油中得到的重质燃料油的汽化而得到。从该操作单元得到的其它产品包括一由轻烃组成的气体物流、少量未转化的合成气以及一水物流。随后，在第三个步骤中蜡状的烃物流改质为中间馏分燃料，例如，柴油、煤油以及石脑油。重质馏分经过加氢裂化，烯烃和含氧化合物经过加氢，以得到高烷烃含量的最终产物。

与 LTFT 工艺相同，高温费-托 (HTFT) 工艺也是利用 FT 反应，只是在较高的温度下进行。用于 HTFT 工艺的典型的催化剂以及以下所述的催化剂均为铁基催化剂。

已知的利用 HTFT 工艺生产重质烃的反应器为循环床系统或固定流化床系统，在文献中常称为合成醇法 (Synthol processes)。这些系统在温度为 290 - 360℃ 的范围内操作，通常为 310 - 340℃，压力为 18 - 50 巴，在一些情况下，压力为 20 - 30 巴。在合成气中，氢气和一氧化碳的摩尔比基本上为 1.0 - 3.0，一般为 1.5 - 2.4。

与 LTFT 工艺相比,由 HTFT 工艺所得到的产品相对稍轻,另一个区别是,含有更高比例的不饱和烃。

完成 LTFT 工艺需通过不同的步骤,其中包括天然气的转化,或者煤的汽化或适合的含碳氢化合物的原料,如由原油中得到的重质燃料油的汽化,以生成合成气(H_2 和 CO)。随后,合成气在一反应器系统中,如,萨索尔 Synthol 反应器或改进的萨索尔 Synthol 反应器,进行 HTFT 转化。该合成过程所得到的产品之一是一含烯烃的馏分,也就是 Synthol 轻质油(SLO)。这种 SLO 可分馏为石脑油和馏分油。所述 SLO 馏分油再经加氢处理和蒸馏后生成馏程在柴油馏分内的至少两个馏分:一轻质产品和一重质产品。前者就是公知的加氢处理馏分柴油(DHT),后者是馏分选择性裂化(DSC)重柴油。

由 HTFT 工艺得到的 DHT 柴油的硫含量也是极低的,其十六烷值大于 50,其密度符合对于特殊的低硫、低芳烃级别柴油燃料的现行欧洲国家规范。该规范要求单环芳烃的含量为 ± 25 体积%。

对于这两种 FT 工艺,即 LTFT 和 HTFT 的描述可参见 Appl Ind Catalysis 第二卷第五章第 167-213 页(1983)。

只要燃料油的组成改变,就需要关注燃油系统中材质的适用性。将浸在高芳烃含量燃料油中的一弹性体置于低芳烃含量且经深度加氢的燃料油中,可使得弹性体已吸收的芳烃沥滤出来,导致弹性体的收缩。如果弹性体仍是柔韧的,这种收缩将不会导致渗漏。但被老化的弹性体将失去弹性,因而可导致渗漏。因此,并不是低芳烃含量的柴油导致燃油系统渗漏,而是燃料由高芳烃含量至低芳烃含量的组成变化导致了燃油系统渗漏。未经预处理的丁腈橡胶和 Viton 氟化橡胶在由 LTFT 工艺得到的柴油和美国 No. 2-D 柴油中的老化证实了上述观点。

发明内容

因此,根据本发明的第一方面,提供一种用于压燃式发动机的烃组合物,该组合物包括由 LTFT 工艺得到的烃和由 HTFT 工艺得到的烃的混合。所述的由 LTFT 工艺得到的烃与由 HTFT 工艺得到的烃以 1: 20 至

20: 1 的体积比混合。

所述 LTFT: HTFT 的比率可以是 1: 8 至 8: 1。

所述 LTFT: HTFT 的比率可以是 1: 4 至 4: 1。

所述 LTFT: HTFT 的比率可以是 1: 2 至 2: 1。

所述 LTFT: HTFT 的比率可以是 1: 1。

所述烃组合物中的芳烃含量可大于 1 质量%，典型地是大于 3 质量%。

所述芳烃含量包括大部分的危害最小的单环芳烃，所述单环芳烃主要来自于混合物中的 HTFT 组分。

所述烃组合物的密度可大于 0.78kg/l (在 15°C 时)。

所述烃组合物的净热值以质量为基准可为 43.0 至 44.0MJ/kg，或者以体积为基准可为 33.5 至 35.0MJ/l。

氢含量可为 13.5 质量% - 15 质量%。

所述烃组合物的氢碳比可为 1.8mol/mol 至 2.2mol/mol。

按照 ASTM D86 方法测定的所述烃组合物的初馏点大于 150°C，其 T95 点低于 360°C。

按照 ASTM D86 方法测定的所述烃组合物的终馏点低于 390°C。

所述烃组合物的溴值低于 10.0gBr/100g。

所述烃组合物的酸值低于 0.006mg KOH/g。

所述烃组合物具有所形成的不溶物低于 0.7mg/100ml 的氧化安定性。

所述烃组合物可以稳定存储超过两年，所形成的不溶物的总量低于 1.35mg/100ml，其酸值低于 0.02mgKOH/g。

所述烃组合物的水含量以体积为基准可低于 0.005%。

对用于压燃式发动机内且接触由原油中得到的柴油燃料的弹性体而言，所述烃组合物对于弹性体无不良影响。

本发明延伸至一种含有 1 体积% 至 99 体积% 的如上所述的烃组合物的燃料油组合物。

所述燃料油组合物可含有 15 体积% 如上所述的烃组合物。

所述燃料油组合物可以是一种压燃式发动机燃料油组合物。

根据本发明的另一个方面，除了所述烃组合物外，所述燃料油组合物还可以包括选自：由原油中得到的柴油燃料、由原油中得到的石脑油、润滑剂或轻循环油(LCO)中的一种或多种组分。

根据本发明的又一个方面，提供一种用于压燃式发动机的烃组合物的制备方法，该方法包括以下步骤：

- 通过一种或多种合成气生产方法，利用固态、液态或气态的含碳原料生产一种或多种合成气产品；

- 任选地，混合一种或多种合成气产品以得到用于合成气反应过程的合成气混合物；

- 通过选自 HTFT 和 LTFT 的一种或多种合成方法处理一种或多种合成气或合成气的混合物，以生产合成烃和水；以及

- 对一种或多种合成烃的至少一部分进行加氢转化，以生产一种或多种馏程在 150℃ 至 390℃ 范围内的烃，所述烃经调合后制备用作压燃式发动机燃料的烃组合物。

所述方法可包括两种或更多种馏程在 150℃ 至 390℃ 范围内的烃的调合步骤，以制备用于压燃式发动机的烃组合物。

所述合成气可通过转化天然气来制备。

所述合成气可通过汽化适合的含碳氢化合物的原料来制备，例如，煤。

所述的将合成气合成为合成烃和水的方法可以是一种 HTFT 方法。

所述的将合成气合成为合成烃和水的方法可以是一种 LTFT 方法。

所述的合成烃可以是一种含烯烃的烃类。

所述的合成烃可以是一种适于转化为馏分油的烃。

两种通过所述方法制备的烃可以是 DHT 柴油和 Sasol SPD™ 柴油。

DHT 柴油和 Sasol SPD™ 柴油可以用 1:100 至 100:1 的体积比调合。

DHT 柴油和 Sasol SPD™ 柴油可以用 1:40 至 40:1 的体积比调合。

DHT 柴油和 Sasol SPD™ 柴油可以用 1:20 至 20:1 的体积比调合。

在合成气进行反应之前，通过天然气转化得到的合成气原料与通过

汽化得到的合成气原料可按照 1: 100 至 100: 1 的体积比混合。

在合成气进行反应之前,通过天然气转化得到的合成气原料与通过汽化得到的合成气原料可按照 1: 40 至 40: 1 的体积比混合。

在加氢转化之前,分别由 LTFT 合成气反应过程和 HTFT 合成气反应过程得到的 LTFT 合成烃和 HTFT 合成烃可以按照 1: 100 至 100: 1 的体积比混合。

在加氢转化之前,分别由 LTFT 合成气反应过程和 HTFT 合成气反应过程得到的 LTFT 合成烃和 HTFT 合成烃可以按照 1: 40 至 40: 1 的体积比混合。

具体实施方式

通过调合由 LTFT 过程得到的烃与由 HTFT 过程得到的烃制备本发明所述的烃组合物。

在下述实施例中,采用以下缩写:

DHT - 是指主要用于对 HTFT SLO 中所含有的馏分进行改质的加氢转化过程。

DHT 柴油 - 是指由 HTFT 过程得到的且已经过加氢处理的烃。

GTL - 是基于天然气的 LTFT 过程,任选地,该过程也可利用可选择的含碳氢化合物的原料制备合成气。

萨索尔淤浆蒸馏(Sasol SPD™)柴油或 GTL 柴油 - 是指由 LTFT 过程得到的且已经过充分地加氢处理的烃。

为了进行研究,采用两种基础的燃料油制备五种烃组合物。这两种基础燃料油包括 Sasol SPD™ 柴油和 DHT 柴油。

实验的调合油包括分别为 15 体积%、30 体积%、50 体积%、70 体积%和 85 体积%的 Sasol SPD™ 柴油与 DHT 柴油调合所得到的混合物。纯的 Sasol SPD™ 柴油和 DHT 柴油以及它们的调合油的性质概括于表 1、2、3 和 4 中。本发明所述费-托烃组合物以及与由原油中得到的柴油(US 2-D 柴油)的调合物的燃料性质的实施例列于表 5 中。

表 1: Sasol SPD™ - DHT 烃组合物的性质

分析	单位	方法	DHT 柴油	15% Sasol SPD™	30% Sasol SPD™	50% Sasol SPD™	70% Sasol SPD™	85% Sasol SPD™	Sasol SPD™ diesel
颜色		ASTM D1500	1	1	1	1	1	<1	<1
外观		Caltex CMM76	1	1	1	1	1	1	1
密度 15°C	kg/l	ASTM D4052	0.809	0.803	0.797	0.789	0.781	0.775	0.769
馏程		ASTM D86							
IBP	°C		184	180	166	159	153	152	151
T10	°C		208	205	200	195	189	184	182
T50	°C		239	242	242	243	245	246	249
T95	°C		363	359	351	343	336	330	325
FBP	°C		385	385	379	367	358	345	334
闪点	°C	ASTM D93	78	74	72	66	63	60	58
粘度 40°C	cSt	ASTM D445	2.14	2.11	2.10	2.07	2.03	2.01	1.97
CFPP	°C	IP 309	0	-1	-3	-6	-11	-20	-19
水	体积%	ASTM D1744	0.003	0.003	0.004	0.003	0.003	0.003	0.003
硫	质量%	ASTM D5453	0.0003	0.0002	0.0002	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001
酸值	mgKOH/g	ASTM D664	0.004	0.005	0.003	0.004	0.002	0.002	0.001
总芳烃 (HPLC)	质量%		23.88	20.32	16.76	12.01	7.26	3.70	0.14
十六烷 值		ASTM D613	57	59	61	66	67	69	73
氧化安 定性	mg/100ml	ASTM D2274	0.5	0.5	0.5	0.4	0.3	0.3	0.6

分析	单位	方法	DHT 柴油	15% Sasol SPD™	30% Sasol SPD™	50% Sasol SPD™	70% Sasol SPD™	85% Sasol SPD™	Sasol SPD™ diesel
溴值	gBr/100g	IP 129	9.4	8.2	6.7	5.4	3.2	1.9	0.6
长期储 存安定 性		ASTM D4625							
酸值	mgKOH/g		0.008	0.007	0.008	0.008	0.006	0.009	0.013
总不溶 物	mg/100ml		0.68	0.63	0.45	0.96	1.31	0.53	0.35

表 2: DHT-Sasol SPD™ 烃组合物的热值

	DHT 柴油	15% Sasol SPD™	30% Sasol SPD™	50% Sasol SPD™	70% Sasol SPD™	85% Sasol SPD™	Sasol SPD™ 柴油
总热值 (MJ/kg)	46.037	46.248	46.331	46.816	46.845	46.954	46.964
净热值 (MJ/kg)	43.164	43.368	43.422	43.775	43.774	43.818	43.787
氢含量 (质量%)	13.54	13.57	13.71	14.33	14.47	14.78	14.97
密度 15°C (kg/l)	0.8092	0.8031	0.7971	0.7888	0.7806	0.7747	0.7685
净热值 (MJ/l)	34.928	34.829	34.611	34.530	34.170	33.946	33.651
H: C (mol/mol)	1.87	1.87	1.90	1.98	2.01	2.06	2.10

表 3: 通过高频往复运动装置 (HFRR) 和磨损负载球圆柱体润滑性能评价仪 (SL BOCLE) 评价 Sasol SPD™-DHT 烃组合物的润滑性能

	DHT 柴油	15% Sasol SPD™	30% Sasol SPD™	50% Sasol SPD™	70% Sasol SPD™	85% Sasol SPD™	Sasol SPD™ 柴油
HFRR (WSD μm)	547	549	552	556	560	612	617
SL BOCLE 负载 (g)	4400	2800	2800	2800	2500	1700	1500

另一个需要考虑的性质是烃组合物的热值。有两个热值通常会被提到，总热值(或高热值)和净热值(或低热值)，它们依据燃烧产物中水的含量是以液相考虑还是以气相考虑而不同。Sasol SPD™ 柴油 - DHT 柴油调和物的总热值 (Q_{gross}) 按照美国材料试验学会 (ASTM) D240 试验方法测定。单位质量的净热值 (Q_{nett}) 按照下式计算:

$$Q_{nett}^{25^{\circ}\text{C}} = Q_{gross}^{25^{\circ}\text{C}} - 0.2122 \times H (\text{质量}\%)$$

其中，这两个值的差值是水的冷凝潜热和组合物氢含量的函数。有关测试结果参见表 2。

当采用深度加氢处理低硫柴油时就会涉及到润滑性能问题。评价润滑性能有两个通用的方法，即，磨损负载下球圆柱体润滑性能评价法 (SL BOCLE) 和 HFRR 法。不同烃组合物的润滑性能评价试验结果见表 3，所述试验是按照 ASTM D6078 和 ASTM D6079 的方法进行的。

最后，按照 ASTM D4625 试验方法对纯的 Sasol SPD™ 柴油和 DHT 柴油以及包括它们的调合物在内的烃组合物进行了长期储存安定性试验。在 43℃ 下经过 24 周，测定油品的酸值和所形成的不溶物总量，测定结果分别为小于 0.02mgKOH/g 和 1.35mg/100ml。

还对所述燃料和所提出的调合物的溴值 (IP 129 程序)、酸值 (ASTM D694 试验方法)、氧化安定性 (ASTM D2274) 和水含量 (ASTM

D1744 试验方法)进行了测试,结果见表 1。在所有的 Sasol SPD™ 柴油和 DHT 柴油的调合物的测试结果中,明显具有以下品质特性:

1 - 溴值低于 10.0gBr/100g。这是产品中残留烯烃的指标。含烯烃的化合物易于形成胶质,且不够稳定。

2 - 酸值低于 0.004mg KOH/g。酸值主要是产品中残留的有机酸和醇的指标,并且显示燃料腐蚀性倾向。

3 - 氧化安定性低于 0.6mg/100ml。氧化安定性是通过计算在氧气的存在下所形成的不溶物的数量来进行测试的。氧化安定性是当燃料处于标准储存条件下且暴露于大气的氧气环境中的性能指标,也显示了燃料的抗降级性能。

4 - 水含量低于 0.004 体积%。水含量是最终经分馏所得到产品品质的指标。所夹带的水可形成稳定的乳化液和悬浮物质,这些物质会像云雾一样覆盖塞阀过滤器。

通过荧光指示剂吸收法 (FIA) 和高效液相色谱法 (HPLC) 测定纯的 Sasol SPD™ 柴油和 DHT 柴油的特性和量化组成 (见表 4)。

表 4: Sasol SPD™ 柴油 and DHT 柴油的族组成

组成	Sasol SPD™	DHT
总芳烃 (体积%)	<1	24
单环芳烃 (质量%)	0.1439	23.658
双环芳烃 (质量%)	<0.0001	0.118
多环芳烃 (质量%)	<0.0001	0.104
烯烃 (体积%)	2	1
烷烃 (体积%)	98	75

柴油的性质包括:十六烷值、芳烃含量、密度、热值、蒸馏曲线、硫含量、粘度和低温流动特性,这些性质对于确保良好的发动机性能是非常重要的,它们也影响着尾气排放。烃组合物的这些性质将在下面进行讨论。

密度 - 柴油密度的规范趋于更加严格。这是由于以下矛盾的需求所导致的:为了减少颗粒物的排放,需要较低密度的燃料;同时,为

了确保足够的热含量，需要保持一最低的密度。这种矛盾的需求与燃料的经济性有关。提高 DHT 柴油相对于 Sasol SPD™ 柴油的比率可提高烃组合物的密度，甚至超出 0.800kg/l 的最低要求，但并未超过规定的上限 0.845kg/l (15℃) (见图 1)。

图 1 显示了燃料的密度与不同的 Sasol SPD™ 柴油和 DHT 柴油调合油之间的一种线性关系。

热值 - 与由原油中得到的经深度加氢处理的柴油相比，费 - 托合成燃料具有高得多的重量热值和低得多的体积净热值。与相同碳数的环烷烃和链烷烃相比，芳烃化合物具有高得多的密度和体积热值。随着 DHT 柴油含量的增加，烃组合物的体积净热值增加。含有相同数量的 Sasol SPD™ 柴油和 DHT 柴油的烃组合物的体积净热值为 34.5MJ/l (见图 2)。

图 2 显示了本发明所述烃组合物的重量和体积净热值。

粘度 - 燃料粘度过低会使得喷射出的雾状燃料不能穿过足够远的距离进入到汽缸中，从而导致空转和热启动问题；反之，高粘度会降低燃料的流动速率。上述的所有烃组合物的粘度都在 EN590:1999 柴油规范所要求的粘度范围内。

蒸馏曲线 - 与 Sasol SPD™ 柴油相比，DHT 柴油具有高得多的初馏点 (IBP)，参见图 3 中的 DHT 柴油蒸馏曲线，因而，DHT 柴油的闪点也比 Sasol SPD™ 柴油要高。本发明所述烃组合物都符合 EN590:1999 T95 点柴油规范的要求。与具有较低的终馏点的燃料相比，具有较高终馏点的燃料的低温流动性能一般较差，因此，对于在极圈地区使用的柴油有低的最高 T95 点的限制。另一方面，Sasol SPD™ 柴油具有良好的低温流动性能和较高的十六烷值，因为 Sasol SPD™ 柴油中主要含有单甲基支链的链烷烃，而双甲基支链的链烷烃含量较少 (the predominately mono- and to a lesser extent di-methyl branching of the paraffins)。Sasol SPD™ 柴油可改进 DHT 柴油的低温流动性能，使其较高的 T95 点满足欧洲夏季级别的 CFPP 值 -5℃ 和 -10℃ 的要求。

图 3 是 Sasol SPD™ 柴油和 DHT 柴油的蒸馏曲线。

十六烷值 - Sasol SPD™ 柴油的十六烷值为 72，可线性地提高十六烷值为 57 的 DHT 柴油的十六烷值 (见图 4)。具有较高十六烷值的燃料点火迅速，因所用的燃料量比较少，所以表现出更少的无控制燃烧。无控制燃烧的减少意味着受控制燃烧的增加，这样可使空气/燃料混合得更好，燃烧更加充分，同时减少 NO_x 的排放，并表现出更好的低温启动性能。点火滞后时间较短意味着较低的压力升高速率、较低的温度上升和较少的机械应力。本发明所述烃组合物的十六烷值远高于所有规范的要求。

图 4 是本发明所述烃组合物的十六烷值的线性关系。

本发明所述烃组合物的其它优异的性能包括：超低的硫含量 (小于 5ppm)、无不饱和烃或多环芳烃、低溴值。依据测试所得到的极低的酸值和水含量，本发明所述烃组合物引起腐蚀的可能性是极低的。

表 5: Sasol SPD™ - DHT 烃组合物与 US 2-D 柴油调合油的选定性质

分析	单位	方法	US2-D	Sasol SPD™:DHT: US 2-D 体积混合比			
				0.3:0.7:1	0.7:0.3:1	1:1:1	2:2:1
密度 15 ° C	kg/l	ASTM D4052	0.861	0.8293	0.8210	0.813	0.8033
馏程		ASTM D86					
IBP	° C		147	167	155	156	154
T10	° C		215	206	200	200	198
T50	° C		268	256	257	252	249
T95	° C		340	344	339	342	343
FBP	° C		353	372	355	362	363
闪点	° C	ASTM D93	69	66	60	67	59
粘度 40 ° C	cSt	ASTM D445	2.60	2.34	2.30	2.24	2.17
CFPP	° C	IP 309	-14	-7	-12	-8	-7
硫含量	质量%	ASTM D5453	0.04	0.021	0.021	0.014	0.0086
十六烷值		ASTM D613	41	52	56	59	62
润滑性能 (HFRR)	(WSD μm)	ASTM D6079	293	423	427	468	503
总芳烃	质量%		34.44	25.93	21.48	19.88	16.77

弹性体的适用性 - 采用一种含有 50 体积 % DHT 柴油和 50 体积 % Sasol SPD™ 柴油 (FT 调合油) 的烃组合物研究 Sasol SPD™ 柴油中单环芳烃对于密封件的物理性质的影响。以未经处理的弹性体的物理性质作为比较基准。将置于所述烃组合物中的经预处理的标准丁腈橡胶在质量、厚度、抗拉强度和硬度方面的总变化与置于基准燃料中的丁腈橡胶进行比较。所述丁腈橡胶, 即丙烯腈丁二烯共聚物, 在高芳烃含量的 US NO. 2-D 柴油中预处理 166 个小时, 所述预处理过程分别按照以下 ASTM 试验方法进行: 关于橡胶性能—液体的影响 (ASTM D471)、硫化橡胶与热塑性弹性体—拉伸性能 (ASTM D412) 以及计示硬度 (ASTM D2240)。五个新的哑铃状丁腈橡胶试样经预处理以及其后置于 US NO. 2-D 柴油中、费-托柴油中以及它们的调合油中所测得的平均质量变化、厚度变化、抗拉强度变化和硬度变化列于表 6。

表 6: 新的丁腈橡胶在 US NO. 2-D 柴油中预处理以及进一步置于烃组合物中的样品的物理性质变化的百分数

燃料	US No. 2-D	DHT 柴油	Sasol SPD™ 柴油	FT 调合油
质量	10.01	0.60	-4.12	-1.50
厚度	6.98	1.89	1.24	0.75
抗拉强度	-38.81	-35.88	-25.80	-26.04
硬度	-10.20	-5.77	-2.68	-4.70

质量和尺寸的变化 - 在 Sasol SPD™ 柴油中丁腈橡胶的老化使得膨胀的预处理哑铃状试样收缩且重量减轻 (见图 5)。采用 DHT 柴油和 Sasol SPD™ 柴油的调合油时这种影响减弱, 使得丁腈橡胶恢复其原有的厚度, 且质量与其原有质量相差不超过 1.5%。再将预处理后的丁腈橡胶置于 US NO. 2-D 柴油中 166 个小时, 与新的哑铃状试样相比, 质量总共增加了 10%。按照关于弹性体 II 的化学稳定性指南, 如果从 30 天至 1 年, 在尺寸方面的损失小于 15%, 这种腐蚀仍然可认为是优异的且具有较轻微的表面消耗。

图 5 显示了在 US NO. 2-D 柴油中预处理以及随后在包含 DHT/Sasol SPD™ 柴油和 US NO. 2-D 柴油的烃混合物中进一步老化的新的哑铃状丁腈橡胶试样在质量和厚度方面变化的百分数。

抗拉强度 - 所有的柴油样品都可以软化新的弹性体。Sasol SPD™ 柴油使预处理后的哑铃状丁腈橡胶试样变硬，因而提高了它的抗拉强度(见图 6)。与 US NO. 2-D 柴油相比，DHT 柴油中的单环芳烃含量对丁腈橡胶的抗拉强度的降低程度略小一些。

图 6 显示了在 US NO. 2-D 柴油中预处理以及随后再在本发明所述烃组合物中和 US NO. 2-D 柴油中进一步老化的丁腈橡胶哑铃状试样的抗拉强度变化的百分数。

硬度 - 将丁腈橡胶置于本发明所述的烃组合物中会使得压痕更加困难，并使预处理后的哑铃状试样硬化。持续地将预处理后的哑铃状试样置于 US NO. 2-D 柴油中，可使其进一步软化。在 Sasol SPD™ 柴油中，DHT 柴油的存在降低其对于哑铃状试样的硬化作用。

图 7 显示了在 US NO. 2-D 柴油中预处理、随后再在本发明所述烃组合物和 US NO. 2-D 柴油中进一步老化的丁腈橡胶的哑铃状试样在硬度方面变化的百分数。

本发明所述烃组合物具有极为稳定的品质，极低的硫含量和高的十六烷值。这些组合物以与现有的基础设施和技术相兼容的形式，提供符合未来燃料要求的特性。

工艺方案

所述工艺在图 8 中进行说明。

采用天然气转化 4 或适合的碳氢化合物原料汽化 1 生产合成气。第一个方法选项得到合成气 10a，后者得到 10b。两股物流可能是可互换的和/或操控为所需的初次混合物(primary composition)。这种情况通过图 8 中连接 10a 和 10b 的虚线进行说明。

合成气或其混合物送至 HTFT 合成步骤 2，得到合成烃和水的混合物。该混合物至少分离为两股物流：物流 11 是含烯烃的馏分；为了

便于说明，物流 17 聚集所有非馏分范围的烃，对它们可进行再处理，在该说明书中未进行说明。物流 11 送至加氢转化单元 3，以得到 DHT 柴油 12 以及其它副产品 16。所述副产品在本发明中未具体限定，但为本领域技术人员所熟知。

平行地，另一部分的合成气或其混合物被送至 LTFT 合成步骤 5，也得到了合成烃和水的混合物。该混合物分离为至少两股物流。物流 13 包括适合在加氢转化单元 6 中进行加氢转化的合成烃，经加氢转化后生成 Sasol SPD™ 柴油馏分 14 和其它产物。为了便于说明，所述其它产物归集于物流 18。来自 LTFT 单元 5 的物流 19 包括所有不送至加氢转化单元 6 的合成产品。对于本领域技术人员而言，可对这部分产品进行再处理是显而易见的，未超出本发明所述范围。

物流 12 - DHT 柴油和物流 14 - Sasol SPD™ 柴油可进行调合，得到本发明所述的压燃式发动机燃料，即物流 15。这两种合成燃料的调合比例(以体积为基准)可以为 1: 100 至 100: 1，优选 1: 40 至 40: 1，进一步优选 1: 20 至 20: 1。

为了得到合成的馏分油的加氢处理可在如上所述的平行的单元内进行，或者为了优化该工艺过程，使其在一单独的单元内进行。在后一种情况下，在图 8 中通过连接物流 11 和 13 的虚线进行说明。两种合成原料的调合比例(以体积为基准)可以为 1: 100 至 100: 1，优选 1: 40 至 40: 1，进一步优选 1: 20 至 20: 1。

值得注意的是，虽然两个 FT 步骤可以各自在不同的地点进行操作，在同一地点共同运行这两个 FT 步骤可获得一些显著的协同效应。这些效应包括：更好地利用合成气、公用设施的一体化以及本发明所述的来自于产品调合的好处。

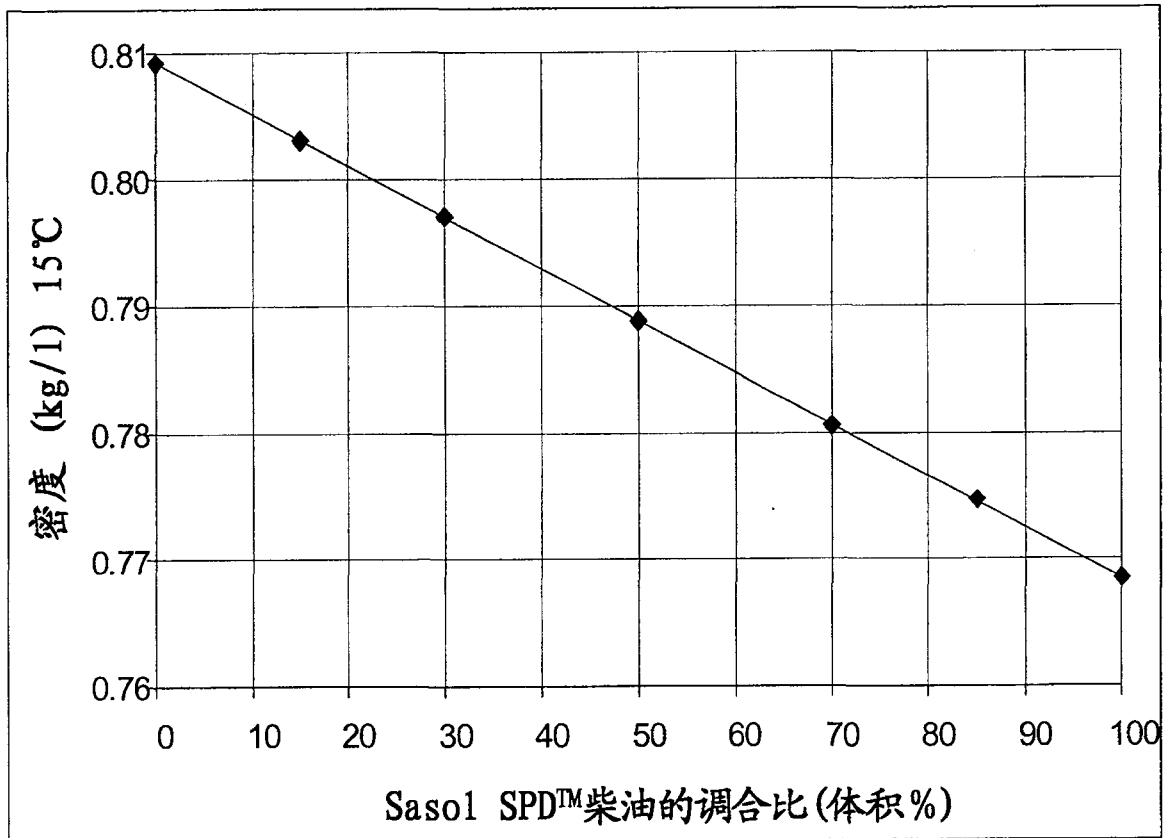


图 1

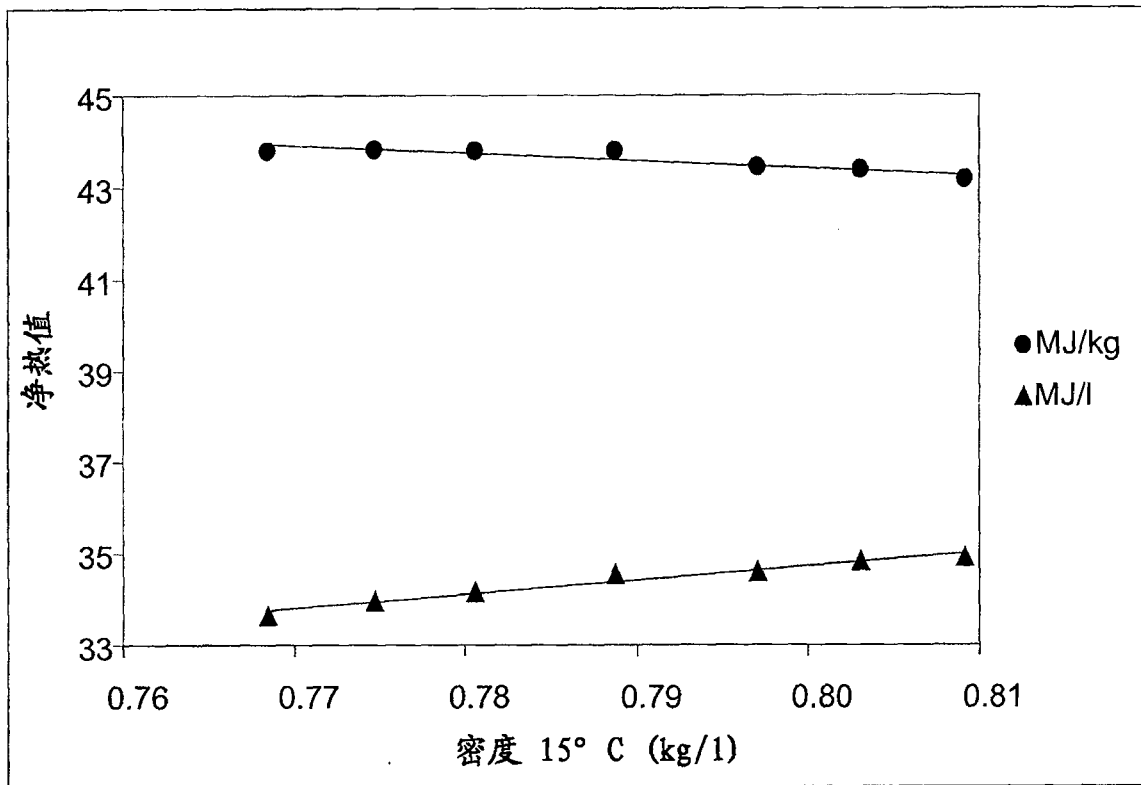


图 2

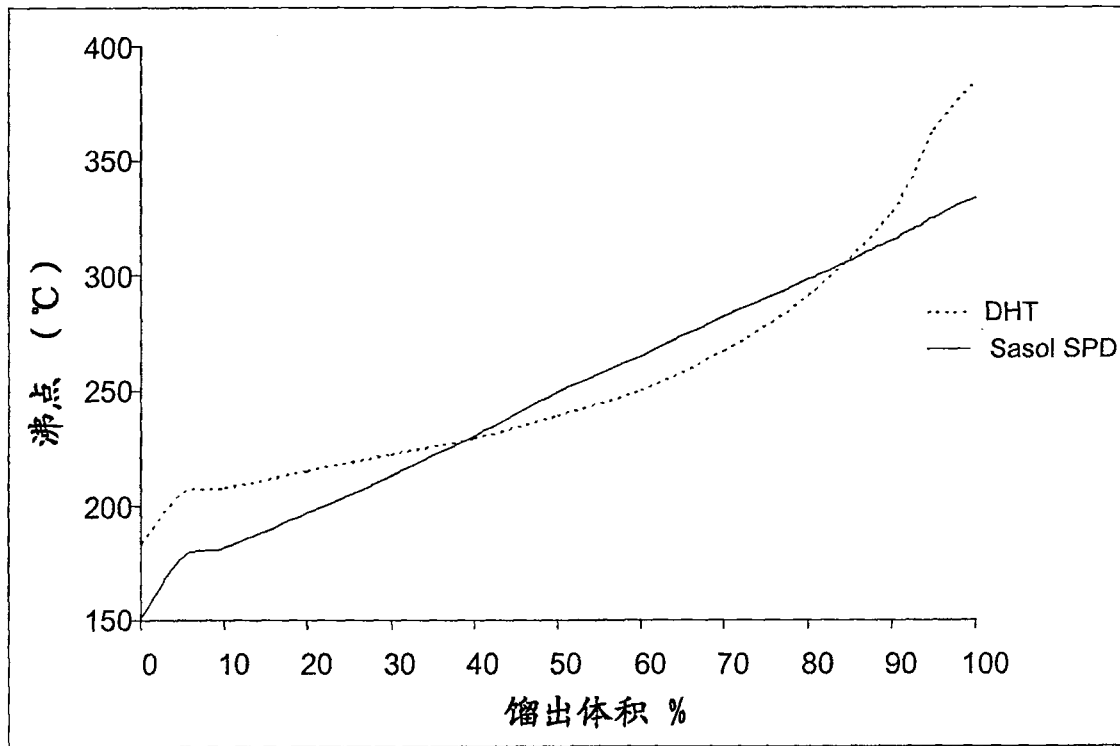


图 3

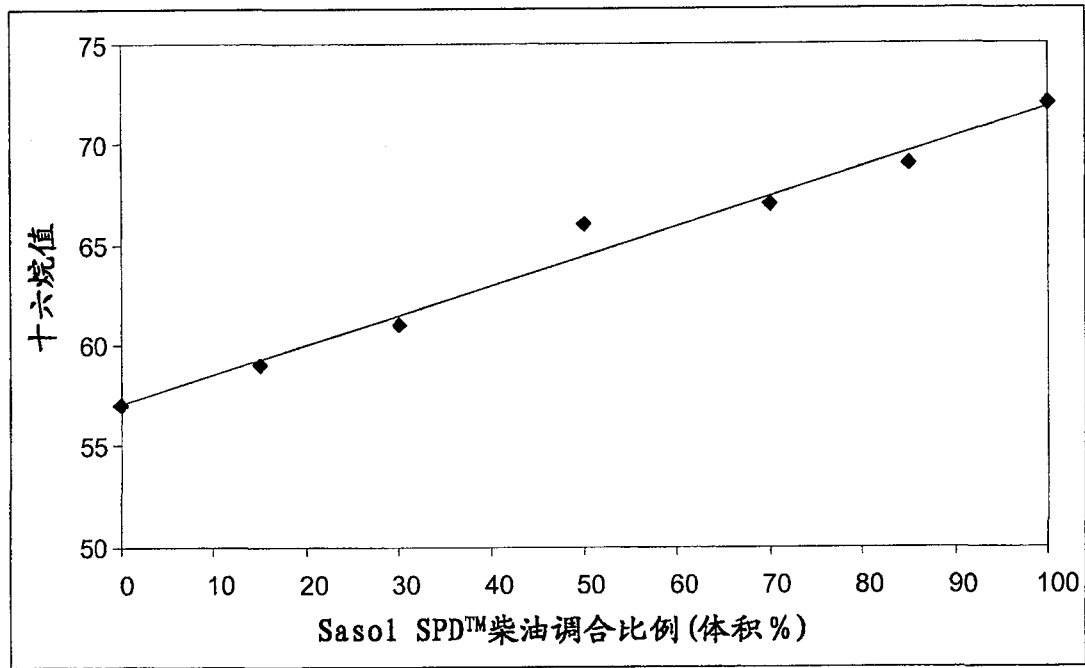


图 4

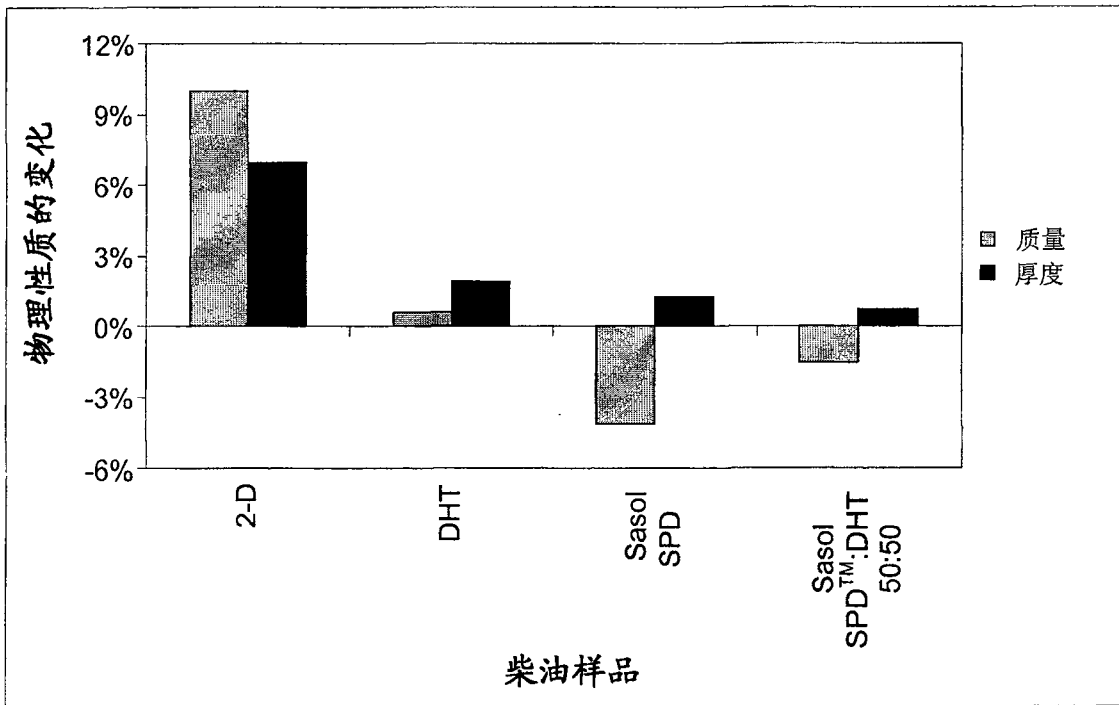


图 5

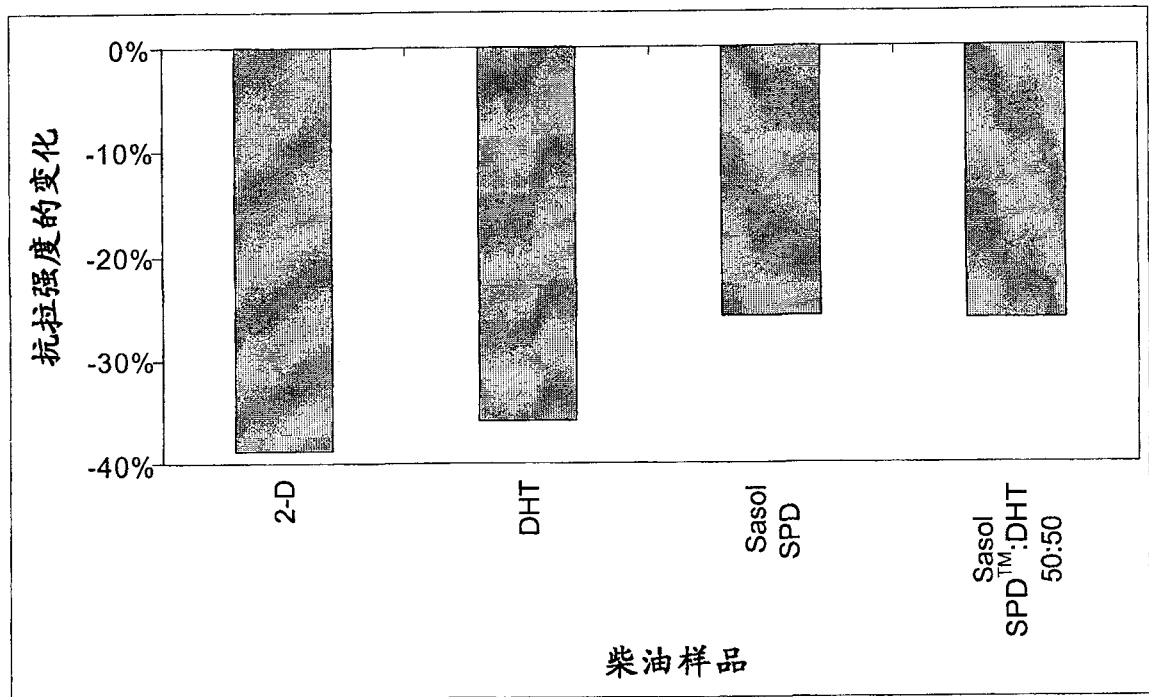


图 6

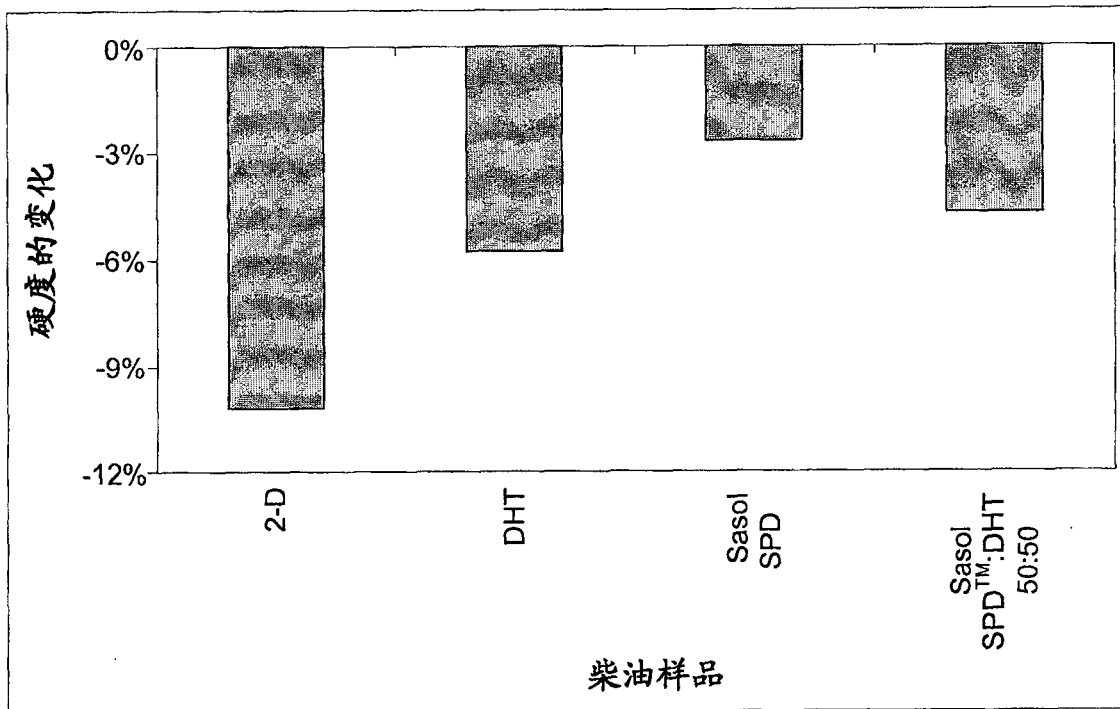


图 7

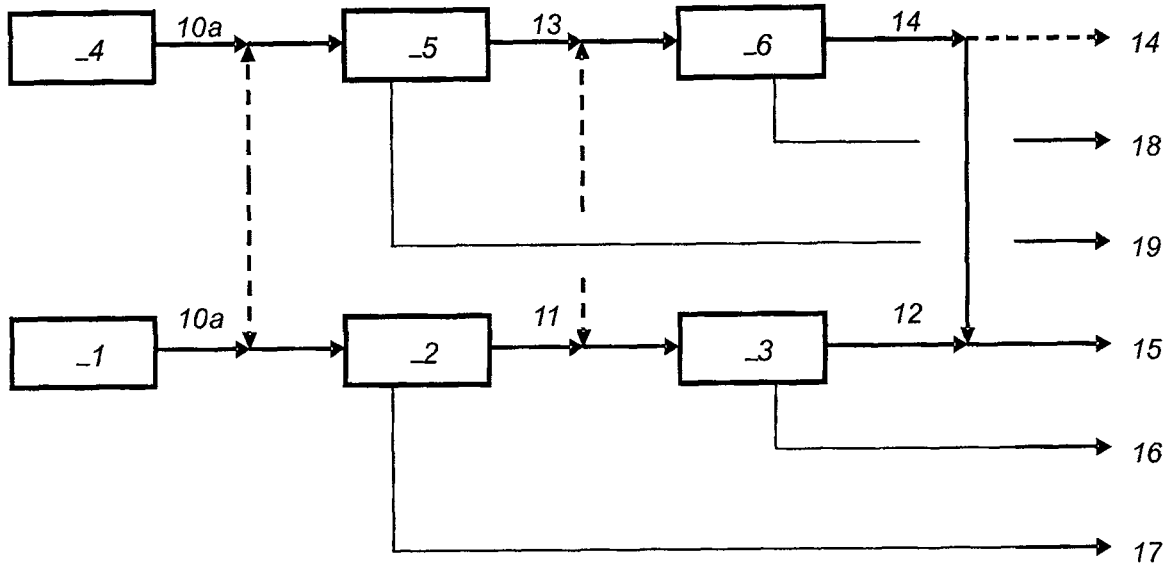


图 8