[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C10G 65/12 (2006.01)
C10G 65/04 (2006.01)
C10G 67/04 (2006.01)

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02807266.9

[45] 授权公告日 2006 年 4 月 5 日

[11] 授权公告号 CN 1249206C

[22] 申请日 2002.3.4 [21] 申请号 02807266.9

[30] 优先权

[32] 2001. 3. 5 [33] EP [31] 01400562.3

[32] 2001. 8.16 [33] EP [31] 01402181.0

[86] 国际申请 PCT/EP2002/002366 2002.3.4

[87] 国际公布 WO2002/070629 英 2002.9.12

[85] 进入国家阶段日期 2003.9.25

[71] 专利权人 国际壳牌研究有限公司

地址 荷兰海牙

[72] 发明人 G·R·B·杰迈恩

审查员 王素燕

[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

代理人 龙传红

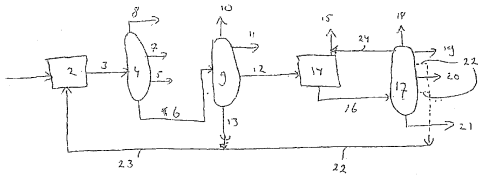
权利要求书 3 页 说明书 15 页 附图 1 页

[54] 发明名称

制备润滑基础油和粗柴油的方法

[57] 摘要

一种制备润滑基础油和粗柴油的方法，所述方法通过(a)加氢裂化/加氢异构化费－托产品，其中在费－托产品中具有至少 60 个或更多碳原子的化合物与具有至少 30 个碳原子的化合物之间的重量比为至少 0.2，并且其中在费－托产品中至少有 30wt% 化合物具有至少 30 个碳原子，(b)将步骤(a)的产品分离成一种或多种粗柴油馏分、一种基础油前体馏分和一种沸点较高的馏分，以及，(c)对步骤(b)中得到的基础油前体馏分进行倾点降低步骤。



1. 一种制备润滑基础油和粗柴油的方法，所述方法通过如下步骤进行:

(a) 加氢裂化/加氢异构化费-托产品，其中在费-托产品中具有至少 60 个或更多碳原子的化合物与具有至少 30 个碳原子的化合物之间的重量比为至少 0.4，并且其中在费-托产品中至少有 30wt%的化合物具有至少 30 个碳原子，并且其中加氢裂化/加氢异构化是在氢和催化剂存在下进行的，所述催化剂具有酸性官能团和加氢/脱氢官能团，

(b) 将步骤(a)的产品分离成一种或多种粗柴油馏分、一种基础油前体馏分和一种沸点较高的馏分，其中所述基础油前体馏分的T10wt%沸点为 200-450℃、T90wt%沸点为 400-550℃，以及，

(c) 通过催化脱蜡对步骤(b)中得到的基础油前体馏分进行倾点降低步骤。

2. 权利要求 1 的方法，其中在费-托产品中至少有 50wt%化合物具有至少 30 个碳原子。

3. 权利要求 1 或 2 的方法，其中步骤(a)的转化率为 25-70wt%。

4. 权利要求 1 或 2 的方法，其中步骤(a)中的催化剂的酸性官能团为耐熔的金属氧化物。

5. 权利要求 1 或 2 的方法，其中步骤(a)中的催化剂的加氢/脱氢官能团为 VIII 族贵金属。

6. 权利要求 4 的方法，其中在步骤(a)中应用的催化剂包括载带在二氧化硅-氧化铝载体上的铂。

7. 权利要求 1 或 2 的方法，其中在步骤(a)中的费-托产品的初始沸点低于 200℃。

8. 权利要求 1 或 2 的方法，其中在步骤(b)中所得到的沸点较高的馏分的部分或全部被循环回到步骤(a)。

9. 权利要求 1 或 2 的方法，其中所述基础油前体馏分在 100℃时的运动粘度为 3-10cSt。

10. 权利要求 1 或 2 的方法，其中在步骤(c)中得到的基础油的倾点低于-40℃。

11. 权利要求 1 或 2 的方法，其中在步骤(c)中在催化剂存在时进行催化脱蜡，所述催化剂包括第 VIII 族金属、孔径为 0.35-0.8nm 的中孔径沸石、以及基本不含氧化铝的低酸度耐熔粘结剂。

12. 权利要求 1 或 2 的方法，其中由两种或多种相应的基础油前体馏分制备两种或多种基础油级分，其中所述基础油级分在 100℃时的运动粘度差低于 2cSt，并且其中实施步骤(b)，从而在一段时间内一个接一个地制备各基础油前体馏分。

13. 权利要求 1 或 2 的方法，其中具有所希望规格的基础油为由步骤(c)的产品仅脱除沸点较低馏分直接得到的。

14. 权利要求 1 或 2 的方法，其中在步骤(c)中通过对步骤(b)中得到的在 100℃时运动粘度为 3.2-4.4 cSt 的基础油前体馏分催化脱蜡，制备在 100℃时运动粘度为 3.5-4.5 cSt、Noack 挥发度低于 14 wt %、并且倾点为-15℃至-60℃的基础油。

15. 权利要求 1 或 2 的方法，其中在步骤(c)中通过对步骤(b)中得到的在 100℃时运动粘度为 4.2-5.4 cSt 的基础油前体馏分催化脱蜡，制备在 100℃时运动粘度为 4.5-5.5 cSt、Noack 挥发度低于 10 wt %、并且倾点为-15℃至-60℃的基础油。

16. 权利要求 1 或 2 的方法，其中由步骤(c)中得到的脱蜡产品得到在 100℃时运动粘度为 2-3cSt 的基础油、在 100℃时运动粘度为 4-6cSt 的基础油以及在 100℃时运动粘度为 7-10cSt 的基础油。

17. 权利要求 16 的方法，其中在步骤(c)中得到的脱蜡馏分通过真空精馏步骤被分离为基础油，并且其中通过分离沸点刚好低于至少一个所述级分的馏分而满足所要求的基础油的挥发特性。

18. 权利要求 17 的方法，其中所述沸点刚好低于基础油级分且初始沸点高于 340℃的馏分被循环回到步骤(a)。

19. 权利要求 17 或 18 的方法，其中在配有侧线气提塔的真空精馏塔中进行真空精馏步骤。

20. 权利要求 1 或 2 的方法，其中得到在 100℃时运动粘度为 2-9cSt 且倾点低于-40℃的基础油，并且该基础油与一种或多种添加剂混合，得到 0W-30 汽油发动机润滑油，该润滑油在 100℃时的运动粘度为 9.3-12.5cSt、在-35℃时的运动粘度最大为 62cP、以及 MRV 测试最大为 60000cP、且不产生应力。

制备润滑基础油和粗柴油的方法

本发明涉及一种由费-托（Fischer-Tropsch）产品制备润滑基础油和粗柴油的方法。

在 EP-A-776959 中描述了这种方法。在所公开的方法中，为了降低其倾点，对费-托蜡的窄沸程馏分进行加氢裂化/加氢异构化并且随后进行脱蜡。费-托蜡通常具有约 370℃的初始沸点。其实施例描述了可以制备粘度指数为 151、倾点为-27℃、在 100℃时运动粘度为 5 cSt 且 Noack 挥发度为 8.8%的基础油。在这个试验中基于费-托蜡的基础油产率为 62.4%。该方法的主要产品是基础油。

在费-托反应中得到的费-托产品除了费-托蜡以外还含有沸点低于 370℃的馏分。另外希望的是由除了基础油产品以外的费-托产品制备燃料产品，例如粗柴油。因此希望有一种简单的方法，该方法可以由费-托产品得到燃料产品和基础油。

下述过程提供一种简单的方法，该方法得到粗柴油和基础油，同时使处理步骤数量最小。该方法通过如下步骤来制备润滑基础油和粗柴油:

(a) 加氢裂化/加氢异构化费-托产品，其中在费-托产品中具有至少 60 个或更多碳原子的化合物和具有至少 30 个碳原子的化合物之间的重量比为至少 0.2，并且其中在费-托产品中至少 30wt%的化合物具有至少 30 个碳原子，

(b) 将步骤(a)的产品分离成一种或多种粗柴油馏分、一种基础油前体馏分和一种沸点较高的馏分，和，

(c) 对步骤(b)中得到的基础油前体馏分进行倾点降低步骤。

本申请人发现通过应用相对重的原料进行加氢裂化/加氢异构化步骤，可以得到按步骤(a)的进料计算的较高的粗柴油产率。另一优点是在一个加氢裂化/加氢异构化处理步骤中可以同时制备燃料如粗

柴油和适于制备基础油的材料。这种生产路线比在如 WO-A-0014179 中所描述的对沸点主要在 370℃以上的费-托蜡进行的专用于基础油的加氢裂化/加氢异构化步骤的生产路线来说要更简单。在本发明的一种优选实施方案中，在步骤(b)中得到的沸点较高馏分的全部或部分被循环回到步骤(a)。

另一优点是制备了环烷烃含量相对高的基础油，而这对实现希望的溶解特性来说是有利的。已经发现在所得到的基础油的饱和馏分中环烷烃含量为 5-40wt%。另外还发现对于配制发动机润滑油来说饱和馏分中环烷烃含量为 12-20wt%的基础油是很好的基础原料。

本发明的方法还产生具有非常好的冷流动特性的中间馏分。这些非常好的冷流动特性或许可以由相对高的异/正化合物特别是相对高的二和/或三甲基化合物的量来解释。但柴油馏分的十六烷值在远超过 60 的值时是更好的，经常得到的值为 70 或更高。另外，硫含量非常低，总是低于 50ppmw，通常低于 5ppmw，并且在大多数情况下硫含量为零。另外，柴油馏分的密度具体低于 800 kg/m^3，在大多数情况下所观察到的密度值为 765-790 kg/m^3，通常在 780 kg/m^3 左右(这种样品在 100℃时的粘度为约 3.0 cSt)。芳族化合物几乎没有即低于 50ppmw，从而导致非常低的颗粒排放。聚芳族化合物含量比芳族化合物含量甚至更低，通常低于 1ppmw。与上述特性相组合的 T95 低于 380℃，通常低于 350℃。

上述方法产生具有极好的冷流动特性的中间馏分。例如任何柴油馏分的浊点通常低于-18℃，甚至经常低于-24℃。CFPP 通常低于-20℃，经常为-28℃或更低。倾点通常低于-18℃，经常低于-24℃。

用于步骤(a)的相对重的费-托产品具有至少 30wt%，优选至少 50wt%，并且更优选至少 55wt%的化合物具有至少 30 个碳原子。另外，费-托产品的具有至少 60 个或更多碳原子的化合物与具有至少 30 个碳原子的化合物之间的重量比为至少 0.2，优选为至少 0.4，并且更优选为至少 0.55。费-托产品优选包括 ASF-α 值(Anderson-Schulz-Flory 链生长因子)为至少 0.925 的 C_{20}^+馏分，优选为至少

0.935，更优选为至少 0.945，甚至进一步优选为至少 0.955。

费-托产品的初始沸点可以高达 400℃，但是优选低于 200℃。在将费-托合成产品用于步骤(a)之前，优选将任何具有 4 个或更少碳原子的化合物和沸点在该范围内的任何化合物从费-托合成产品中分离出来。上面详细描述的费-托产品是没有进行本发明所定义的加氢转化步骤的费-托产品。因此在费-托产品中非支链化合物的含量将超过 80wt%。除了费-托产品外，在步骤(a)中也可以附加地处理其它馏分。其它可能的馏分可以适当地为在步骤(b)中得到的沸点较高的馏分或所述馏分的一部分和/或在步骤(c)得到的不合格基础油馏分。

这种费-托产品可以通过任何得到相对重的费-托产品的方法得到。并不是所有的费-托方法都得到这种重的产品。在 WO-A-9934917 和 AU-A-698392 中描述了合适的费-托方法的例子。这些方法可以得到上述费-托产品。

费-托产品将不含或含有非常少的含硫和含氮化合物。这对于由应用几乎不含杂质的合成气的费-托反应得到的产品来说是常见的。硫和氮的含量通常低于检测限，所述检测限对硫来说通常为 5ppm，对氮为 1ppm。

为了脱除在费-托反应的反应产品中存在的任何氧化物和使任何烯属化合物饱和，费-托产品可以任选进行适度的加氢处理步骤。在 EP-B-668342 中描述了这种加氢处理。所述加氢步骤的适度程度优选表示为该步骤的转化程度低于 20wt%，并且更优选低于 10wt%。转化率在这里被定义为沸点高于 370℃的进料的重量百分比，这些进料反应生成沸点低于 370℃的馏分。经过这样一个适度的加氢处理后，在步骤(a)中应用之前，具有四个或更少碳原子的化合物以及沸点在该范围内的其它化合物优选从流出物中脱除。

步骤(a)的加氢裂化/加氢异构化反应优选在氢和催化剂存在时进行，而所述催化剂可以从本领域熟练技术人员已知的适合于该反应过程的催化剂中选择。用于步骤(a)中的催化剂通常具有酸性官能团和加氢/脱氢官能团。优选的酸性官能团为耐熔的金属氧化物载体。合

适的载体材料包括二氧化硅、氧化铝、二氧化硅-氧化铝、氧化锆、二氧化钛及其混合物。在本发明方法中应用的催化剂中包括的优选载体材料为二氧化硅、氧化铝和二氧化硅-氧化铝。特别优选的催化剂包括载带在二氧化硅-氧化铝载体上的铂。如果需要，向载体上施加卤素部分具体为氟或磷部分，可以提高催化剂载体的酸度。在 WO-A-0014179、EP-A-532118、EP-A-666894 和更早参考的 EP-A-776959 中描述了合适的加氢裂化/加氢异构化方法的例子和合适的催化剂的例子。

优选的加氢/脱氢官能团为 VIII 族贵金属，例如钯，更优选为铂。以每 100 重量份载体材料为基准，催化剂可以包括其量为 0.005-5 重量份的加氢/脱氢活性组分，优选为 0.02-2 重量份。以每 100 重量份载体材料为基准，用于加氢转化阶段的特别优选的催化剂包括其量为 0.05-2 重量份的铂，更优选为 0.1-1 重量份。所述催化剂还可以含有粘结剂以提高催化剂的强度。所述粘结剂可以为非酸性的。其例子包括本领域熟练技术人员已知的粘土和其它粘结剂。

在步骤(a)中所述进料在催化剂存在时在升高的温度和压力下与氢接触。其温度范围通常为 175-380℃，优选高于 250℃，更优选为 300-370℃。其压力范围通常为 10-250 bar，优选为 20-80 bar。氢可以按气体小时空速为 100-10000 Nl/l/hr 供给，优选为 500-5000 Nl/l/hr。烃进料可以按重量小时空速为 0.1-5 kg/l/hr 供给，优选高于 0.5 kg/l/hr，更优选低于 2 kg/l/hr。氢与烃进料的比的范围可以为 100-5000 Nl/kg，并且优选为 250-2500 Nl/kg。

按单程反应生成沸点低于 370℃的馏分的沸点高于 370℃的进料的重量百分比定义，步骤(a)中的转化率为至少 20wt%，优选为至少 25wt%，但优选不超过 80wt%，更优选不超过 70wt%。上面定义中所应用的进料为进料至步骤(a)的全部烃进料，因此还包括任选循环的在步骤(b)中得到的沸点较高的馏分。

在步骤(b)中，步骤(a)的产品被分离为一种或多种粗柴油馏分、一种基础油前体馏分以及一种沸点较高的馏分，其中所述基础油前体

馏分的 T10 wt%沸点优选为 200-450℃，T90 wt%沸点为 300 至 550℃，优选为 400 至 550℃。通过对步骤(b)中得到的优选的窄沸程基础油前体馏分实施步骤(c)，可以得到其它质量特性也非常优秀的无雾基础油级分。所述分离优选在约为大气压的条件下通过第一精馏进行，所述压力优选为 1.2-2 bara，其中步骤(a)产品中的粗柴油产品和沸点较低的馏分如石脑油和煤油馏分与沸点较高的馏分分离。沸点较高的馏分即其中至少 95wt%适当地在 370℃以上沸腾的馏分，随后在一个真空精馏步骤中进一步分离，从而得到真空粗柴油馏分、基础油前体馏分和沸点较高的馏分。所述真空精馏适当地在压力为 0.001-0.05 bara 下实施。

基础油前体馏分可以另外或可替换地为沸程在大气精馏步骤中得到的粗柴油范围内的馏分。已经发现从这种馏分中可以得到在 100℃时运动粘度为约 2 至约 3 cSt 的基础油，特别是当倾点降低步骤(c)通过如下文更为详细描述的催化脱蜡过程进行时。

优选操作步骤(b)中的真空精馏，从而得到所希望的基础油前体馏分，该馏分的沸点在规定范围内且具有与基础油最终产品规格相关的运动粘度。在 100℃时所述基础油前体馏分的运动粘度优选为 3-10cSt。

在本发明的第一种实施方案中，每次由基础油前体馏分制备一种基础油级分。例如，在这种实施方案中，如果需要制备在 100℃时具有不同运动粘度的两种或多种基础油级分，则步骤(b)适当地按如下过程进行。单独的基础油级分按流程图所给出的模式由基础油前体馏分制备，其中所述基础油前体馏分的特性对应于所希望的基础油级分。所述基础油前体馏分是在真空精馏中在一段时间内一个接一个地制备的。已经发现通过对每一种想要的基础油级分依次进行真空精馏，可以达到各基础油的高的产率。当各种级分在 100℃时的运动粘度差别很小即小于 2cSt 时，更是这种情况。按这种方式在 100℃时运动粘度为 3.5-4.5 cSt 的基础油级分和在 100℃时运动粘度为 4.5-5.5 cSt 的第二基础油级分可以有利地通过进行真空精馏而高产率地

制备，所述真空精馏按第一种模式(V1)得到在 100℃时运动粘度与第一基础油级分相对应的基础油前体馏分，并且按第二种模式(V2)得到在 100℃时运动粘度与第二基础油级分相对应的基础油前体馏分。通过对第一和第二基础油前体馏分分别进行倾点降低步骤(c)，可以得到高质量的基础油。

进行催化脱蜡步骤(c)之后或在任选的加氢步骤(d)(参见下文)之后，优选通过精馏方法，并任选与初始闪蒸步骤组合，脱除在催化脱蜡过程中形成的沸点较低的化合物。在步骤(b)的另一种真空精馏模式(v)中，通过选择适当的精馏馏分，有可能直接在催化脱蜡步骤(c)之后或任选的步骤(d)之后得到单独的基础油，而不必从最终基础油级分中脱除任何沸点较高的化合物。在一种优选实施方案中，在步骤(b)中通过催化脱蜡在步骤(a)中得到的在 100℃时运动粘度为 3.2-4.4 cSt 的精馏馏分，可以制备第一基础油(级分-4)，所述第一基础油(级分-4)在 100℃时运动粘度为 3.5-4.5 cSt(按照 ASTM D 445)，Noack 挥发度低于 20 wt %，优选低于 14 wt %(按照 CEC L40 T87)，并且倾点为-15 至-60℃，优选为-25 至-60℃(按照 ASTM D 97)，而在步骤(b) 中通过催化脱蜡在步骤(a)中得到的在 100℃时运动粘度(vk@100)为 4.2-5.4 cSt 的精馏馏分，可以制备第二基础油(级分-5)，所述第二基础油(级分-5)在 100℃时运动粘度为 4.5-5.5 cSt， Noack 挥发度低于 14 wt %，优选低于 10 wt %，并且倾点为-15 至-60℃，优选为-25 至-60℃。

在本发明的第二种实施方案中，由基础油前体馏分开始每次可以制备一个以上粘度级的基础油。按这种模式，步骤(c)或任选的步骤(d)的流出物被分离成为包括两种或多种基础油级分的各种精馏馏分。为了满足各种基础油级分所希望的粘度级别和挥发度要求，其沸点在所希望的基础油级分之间、之上和/或之下的不合格馏分也作为单独的馏分得到。这些初始沸点高于 340℃的馏分可以有利地循环回到步骤(a)。所得到的沸点在粗柴油范围内或低于此范围的任何馏分可以适当循环回到步骤(b)，或者另外用作混合组分从而制备粗柴油

燃料组合物。分离为各种馏分的操作可以适当地在配有侧线气提塔的真空精馏塔中进行，所述气提塔用于分离来自所述塔的馏分。按这种模式，已经发现可以由单个基础油前体馏分(粘度为在 100℃时的运动粘度)同时得到例如粘度为 2-3 cSt 的基础油、粘度为 4-6 cSt 的基础油和粘度为 7-10 cSt 的基础油产品。具有上述特性的级分-4 和/或级分-5 基础油可以有利地作为 4-6 cSt 的基础油产品而得到。

在步骤(c)中，对步骤(b)中得到的基础油前体馏分进行倾点降低处理。对于倾点降低处理理解为在每种方法中基础油的倾点被降低 10℃以上，优选为 20℃以上，更优选为 25℃以上。

倾点降低处理可以通过所谓的溶剂脱蜡过程或催化脱蜡过程进行。对本领域熟练技术人员来说，溶剂脱蜡是公知的，并且包括一种或多种溶剂和/或蜡沉淀剂与基础油前体馏分的混合物，并且冷却混合物至温度范围为-10℃至-40℃，优选为-20℃至-35℃，从而从油中分离出蜡。含有蜡的油通常通过滤布过滤，而所述滤布可以由织物纤维如棉布、多孔金属布、或由合成材料制成的布制成。在溶剂脱蜡过程中可以应用的溶剂的例子有 C_3-C_6 酮(例如甲基乙基酮、甲基异丁基酮及其混合物)、C_6-C_{10} 芳烃(例如甲苯)、酮和芳烃的混合物(例如甲基乙基酮和甲苯)、自冷性溶剂如液化的、通常为气相的 C_2-C_4 烃如丙烷、丙烯、丁烷、丁烯及其混合物。甲基乙基酮和甲苯或甲基乙基酮和甲基异丁基酮的混合物通常是优选的。这些和其它合适的溶剂脱蜡过程的例子在 Lubricant Base Oil and Wax Processing, Avilino Sequeira, Jr, Marcel Dekker Inc., New York, 1994, Chapter 7 中进行了描述。

步骤(c)优选通过催化脱蜡过程进行。已经发现利用这种过程当由本方法的步骤(b)中得到的基础油前体馏分开始时，可以制备倾点甚至低于-40℃的基础油。

催化脱蜡过程可以通过任何过程来进行，其中在催化剂和氢存在时按上面所规定的降低基础油前体馏分的倾点。合适的脱蜡催化剂为非均相催化剂，所述催化剂包括分子筛，并任选与具有加氢功能的金

属如第 VIII 族金属组合。分子筛以及更适当的中孔径的沸石，已经表现出很好的催化能力，从而在催化脱蜡条件下降低基础油前体馏分的倾点。优选的中孔径的沸石具有 0.35-0.8nm 的孔径。合适的中孔径的沸石为丝光沸石、ZSM-5、ZSM-12、ZSM-22、ZSM-23、SSZ-32、ZSM-35 和 ZSM-48。优选的另一组分子筛为二氧化硅-氧化铝磷酸盐(SAPO)材料，其中在 US-A-4859311 中所描述的 SAPO-11 是最优选的。ZSM-5 可以任选在不存在任何第 VIII 族金属的情况下以其 HZSM-5 的形式应用。其它分子筛优选与所加入的第 VIII 族金属组合应用。适合的第 VIII 族金属为镍、钴、铂和钯。其可能组合的例子为 Pt/ZSM-35、Ni/ZSM-5、Pt/ZSM-23、Pd/ZSM-23、Pt/ZSM-48 和 Pt/SAPO-11。合适分子筛和脱蜡条件的进一步细节及其例子在 WO-A-9718278、US-A-4343692、US-A-5053373、US-A-5252527 和 US-A-4574043 中有述。

脱蜡催化剂还适当地包括粘结剂。所述粘结剂可以为合成的或天然存在的(无机)物质，例如粘土、二氧化硅和/或金属氧化物。天然存在的粘土例如有蒙脱土和高岭土系列。所述粘结剂优选为多孔粘结剂材料，例如耐熔的氧化物，其例子有氧化铝、二氧化硅-氧化铝、二氧化硅-氧化镁、二氧化硅-氧化锆、二氧化硅-氧化钍、二氧化硅-氧化铍、二氧化硅-二氧化钛、以及三元组合物例如二氧化硅-氧化铝-氧化钍、二氧化硅-氧化铝-氧化锆、二氧化硅-氧化铝-氧化镁和二氧化硅-氧化镁-氧化锆。更优选应用基本不含氧化铝的低酸度的耐熔氧化物粘合剂材料。这些粘结剂材料的例子有二氧化硅、氧化锆、二氧化钛、二氧化锗、氧化硼(boria)和上面所列的例子的两种或多种的混合物。最优选的粘结剂是二氧化硅。

优选的一类脱蜡催化剂包括如上文所述的中间沸石晶体以及上述的基本不含氧化铝的低酸度耐熔氧化物粘结剂材料，其中铝硅酸盐沸石晶体的表面已经通过使铝硅酸盐沸石晶体进行表面脱铝处理而进行了改性。优选的脱铝处理通过使粘结剂的挤出物和沸石与氟硅酸盐的水溶液接触来进行，正如 US-A-5157191 或 WO-A-0029511 中所述。上

述合适的脱蜡催化剂的例子为粘结二氧化硅且脱铝的 Pt/ZSM-5、粘结二氧化硅且脱铝的 Pt/ZSM-23、粘结二氧化硅且脱铝的 Pt/ZSM-12、粘结二氧化硅且脱铝的 Pt/ZSM-22，正如 WO-A-0029511 和 EP-B-832171 中所述。

催化脱蜡条件在本领域是已知的，并且通常包括范围为 200-500℃的操作温度，适当地为 250-400℃，氢的压力范围为 10 至 200 bar，优选为 40 至 70 bar，重量小时空速(WHSV)的范围为 0.1-10 kg 油每升催化剂每小时(kg/l/hr)，适当地为 0.2-5 kg/l/hr，更适当地为 0.5-3 kg/l/hr，并且氢油比的范围为 100-2,000 升氢每升油。通过在催化脱蜡步骤中在 40-70 bar 下在 275-375℃内且适当在 315-375℃内改变温度，有可能制备具有不同倾点规格的基础油，所述倾点适当地在-10 至-60℃之间变化。

如果流出物含有烯烃或者当产品对氧化敏感时，步骤(c)的流出物任选进行附加的加氢步骤(d)，该步骤也称为加氢精制步骤。该步骤适当地在温度为 180-380℃下，总压为 10-250 bar 且优选高于 100 bar 并且更优选在 120-250 bar 下进行。WHSV(重量小时空速)范围为 0.3-2 kg 油每升催化剂每小时(kg/l.h)。

所述加氢催化剂适当为含有分散的第 VIII 族金属的载带催化剂。可能的第 VIII 族金属有钴、镍、钯和铂。含有钴和镍的催化剂也可以包括第 VIB 族金属，适当地为钼和钨。合适的载体或载体材料为低酸度的无定形耐熔氧化物。合适的无定形耐熔氧化物的例子包括无机氧化物，例如氧化铝、二氧化硅、二氧化钛、氧化锆、氧化硼(boria)、二氧化硅-氧化铝、氟化的氧化铝、氟化的二氧化硅-氧化铝以及这些物质中两种或多种的混合物。

合适的加氢催化剂的例子为含有镍-钼的催化剂，如 KF-847 和 KF-8010(AKZO Nobel) M-8-24 和 M-8-25(BASF)，以及 C-424、DN-190、HDS-3 和 HDS-4(Criterion)；含镍-钨的催化剂如 NI-4342 和 NI-4352 (Engelhard)和 C-454 (Criterion)；含钴-钼的催化剂如 KF-330 (AKZO-Nobel) 、 HDS-22(Criterion) 和 HPC-

601(Engelhard)。优选应用含有铂的催化剂，更优选应用含有铂和钯的催化剂。对于这些含有钯和/或铂的催化剂的优选载体为无定形二氧化硅-氧化铝。合适的二氧化硅-氧化铝载体的例子在 WO-A-9410263 中公开。一种优选的催化剂包括优选载带在无定形二氧化硅-氧化铝载体上的钯和铂合金，其中从 Criterion Catalyst Company (Houston, TX)可商购得到的 C-624 催化剂是一个例子。

图 1 给出了本发明方法的一种优选实施方案。向加氢裂化反应器(2)中进料费-托产品(1)。分离气相产品后，流出物(3)被分离为石脑油馏分(8)、煤油馏分(7)、粗柴油馏分(5)和残余物(6)。随后残余物(6)进一步在真空精馏塔(9)中分离为塔顶产物(10)、真空粗柴油馏分(11)、基础油前体馏分(12)和沸点较高的馏分(13)。沸点较高的馏分(13)通过(23)循环回到反应器(2)。基础油前体馏分用作催化脱蜡反应器(14)的进料，反应器(14)通常为填料床反应器。

通过从反应器(14)的流出物中分离气相馏分和部分粗柴油馏分以及那些在催化脱蜡过程中形成的沸点在所述范围内的化合物(15)，可以得到中间产品(16)。将中间产品(16)进料至真空精馏塔(17)中，该塔(17)配有设备如侧线汽提塔，从而沿塔的高度排放沸点在塔顶和塔底精馏产品之间的不同馏分。在图 1 中，作为塔(17)的精馏产品，得到塔顶产品(18)、粗柴油馏分(24)、轻基础油级分(19)、中间基础油级分(20)和重基础油级分(21)。为了满足级分(20)和(21)的挥发度要求，中间馏分(22)从塔中采出并通过(23)循环回到到加氢裂化器(2)中。作为(24)和(15)得到的粗柴油馏分可以循环回到精馏塔(4)中(图中未画出)。另外也有可能的是塔(17)的塔底精馏产品不能用作基础油级分。在这种情况下塔底精馏产品适当地循环回到反应器(2)中(图中未画出)。

上述基础油级分-4 可以适当地用作自动输送流体(ATF)的基础油。如果 ATF 的希望 vK@100 为 3-3.5 cSt，则基础油级分-4 适当地与 vK@100 为约 2 cSt 的级分混合。在 100℃时运动粘度为约 2-3 cSt 的基础油可以适当通过催化脱蜡适当的粗柴油馏分得到，其中所述粗

柴油馏分在上述步骤(b)中的大气压和/或真空精馏中得到。自动输送流体将包括上述基础油，优选为 vK@100 为 3-6cSt 的基础油，以及一种或多种性能添加剂。这类性能添加剂的例子为耐磨剂、抗氧化剂、无灰分散剂、倾点抑制剂、消泡剂、摩擦调节剂、防腐剂和粘度调节剂。

其优选的级分上面已经进行了描述的由本方法得到的中间 vK@100 值为 2-9cSt 的基础油，优选在配制品中用作基础油，所述配制品例如汽车(汽油或柴油)发动机油、电器用油或变压器用油和冷冻机油。当这种基础油特别是倾点低于-40℃的级分被用于混合这种配制品时，在电器用油和冷冻机油中的应用是有利的，这是因为其天然的低倾点。这一点是有利的，因为与低倾点的环烷类基础油相比，较高的异-链烷烃类基础油具有较高的天然抗氧化性。特别是具有非常低的倾点适当地如低于-40℃的基础油已经发现非常适合用于润滑油配制品，如按照 SAE J-300 粘度分类中的 0W-xx 规格的汽车发动机油，其中 xx 为 20、30、40、50 或 60。已经发现这些高级润滑油配制品可以利用通过本发明方法得到的基础油来制备。其它可能的发动机油应用为 5W-xx 和 10W-xx 配制品，其中 xx 如上面所述。发动机油配制品适当地包括上述基础油和一种或多种添加剂。可以形成部分组成的添加剂类型的例子有无灰分散剂、优选为过碱性类型的清洁剂、粘度调节聚合物、优选为二烷基二硫代磷酸锌类(ZDTP)的极压/耐磨添加剂、优选为受阻酚或胺(aminic)类的抗氧化剂、倾点抑制剂、乳化剂、脱乳剂、防腐剂、防锈剂、防污添加剂和/或摩擦调节剂。这些添加剂的具体例子例如在 Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology，第三版，第 14 卷，第 477-526 页中进行了描述。

下面将通过下列非限定性实施例描述本发明。

实施例 1

向加氢裂化步骤(步骤(a))中连续进料应用 WO-A-9934917 的实施例 III 的催化剂在实施例 VII 中得到的费-托产品的 C5-C750℃$^+$馏

分。所述进料中含有约 60wt%的 C_{30}^{+}产品。C_{60}^{+}/C_{30}^{+}比为 0.55。在加氢裂化步骤中使所述馏分与 EP-A-532118 中实施例 1 的加氢裂化催化剂接触。

连续精馏步骤(a)的流出物，从而得到轻组分、燃料和沸点为 370℃及更高的残余物 “R”。基于加氢裂化步骤的新鲜进料的粗柴油馏分的产率为 43wt%。残余物 “R”的主要部分循环回到步骤(a)，而剩余部分通过真空精馏被分离为具有表 1 中所列特性的基础油前体馏分和沸点高于 510℃的馏分。

在加氢裂化步骤(a)中的条件为：新鲜进料的重量小时空速(WHSV)为 0.8 kg/l.h，循环原料的 WHSV 为 0.2 kg/l.h，氢气流量=1000 Nl/kg，总压力=40 bar，并且反应器温度为 335℃。

表 1

在 70℃时的密度(kg/m^3)	779.2
vk@100(cSt)	3.818
倾点(℃)	+18
为温度函数的沸点数据，在所述温度下回收 wt%	5% 355℃ 10% 370℃ 50% 419℃ 90% 492℃ 95% 504℃

在脱蜡步骤中，使表 1 的馏分与 WO-A-0029511 的实施例 9 中所描述的含有 0.7wt% Pt 和 30 wt% ZSM-5 的脱铝的二氧化硅粘结 ZSM-5 催化剂接触。脱蜡条件为 40 bar 氢，WHSV=1 kg/l.h，以及温度为 340℃。

脱蜡油被精馏为三个基础油馏分：沸点范围分别为 378-424℃(基于脱蜡步骤的进料的产率为 14.2wt%)、418-455℃(基于脱蜡步骤的进料的产率为 16.3wt%)和沸点超过 455℃的馏分(基于脱蜡步骤的进料的产率为 21.6wt%)。更详细的内容参见表 2。

表 2

	轻级分	中间级分	重级分
在 20℃时的密度	805.8	814.6	822.4
倾点(℃)	<-63	<-51	-45
在 40℃时的运动粘度(cSt)		19.06	35.0
在 100℃时的运动粘度(cSt)	3.16	4.144	6.347
VI	n.a.	121	134
Noack 挥发度(wt%)	n.a.	10.8	2.24
硫含量(ppm)	< 1ppm	< 1ppm	< 5ppm
饱和物(%w)	n.a.	99.9	n.a.
环烷烃含量(wt%)(*)	n.a.	18.5	n.a.
在-40℃由 CCS 测量的运动粘度	n.a.	3900 cP	n.a.

(*)通过对所述基础油的饱和馏分利用配有现场解吸附/现场电离界面的 Finnigan MAT90 质谱仪确定。

n.a.: 不可应用

n.d.: 未确定

实施例 2

重复实施例 1，只是脱蜡油被精馏成为其特性如表 3 中所列的三种不同的基础油产品。

表 3

	轻级分	中间级分	重级分
在 20℃时的密度	809.1	817.2	825.1
倾点(℃)	<-63	<-51	-39
在 40℃时的运动粘度(cSt)		23.32	43.01
在 100℃时的运动粘度(cSt)	3.181	4.778	7.349
VI	n.a.	128	135
Noack 挥发度(wt%)	n.a.	7.7	n.a.
硫含量(ppm)	<5ppm	<5ppm	<5ppm
饱和物(%w)		99.0	
在-40℃由 CCS 测量的运动粘度		5500 cP	
基于催化脱蜡步骤进料的产率(wt%)	15.3	27.4	8.9

实施例 3

重复实施例 1，只是脱蜡油被精馏成为其特性如表 4 中所列的三种不同的基础油产品和一个中间残油液 (I.R.)。

表 4

	轻级分	I.R.	中间级分	重级分
在 20℃时的密度	806	811.3	817.5	824.5
倾点(℃)	<-63	-57	<-51	-39
在 40℃时的运动粘度(cSt)	10.4		23.51	42.23
在 100℃时的运动粘度(cSt)	2.746	3.501	4.79	7.24
VI	103		127	135
Noack 挥发度	n.a.		6.8	1.14
硫含量(ppm)	<5ppm		<5ppm	<5ppm
饱和物(%w)	n.d.		99.5	
在-40℃由 CCS 测量的运动粘度			5500 cP	
基于 CDW 进料的产率	22.6	8.9	22.6	11.1

n.a.： 不可应用

n.d.： 未确定

实施例 4

将 74.6 重量份基础油与 14.6 重量份标准的清剂洁抑制剂添加剂包、0.25 重量份防腐剂和 10.56 重量份粘度调节剂混合，其中所述基础油具有如表 5 所列的特性，并且其应用实施例 1-3 所述的相同进料和过程通过对加氢异构化/加氢裂化的费-托产品催化脱蜡得到。所形成的组合物的特性列于表 6。表 6 还给出了汽油发动机润滑油的 0W-30 规格。很清楚的是在本实施例中得到的组合物符合 0W30 汽油发动机规格的要求。

比较实验 A

将具有如表 5 所列特性的 54.65 重量份的聚-α 烯烃-4(PAO-4)和 19.94 重量份的聚-α 烯烃-5(PAO-5)与实施例 3 中相同数量和质量的添加剂混合。所形成的组合物的特性列于表 6。

本实验和实施例 4 表明当应用添加剂时，由本发明得到的基础油

可以成功地用于配制 0W-30 汽油发动机润滑油，其中所述添加剂与配制基于聚-α 烯烃的级分时所应用的添加剂相同。

表 5

	PAO-4	PAO-5	实施例 4 的基础油
在 100℃时的运动粘度(1)	3.934	5.149	4.234
在 40℃时的运动粘度(2)	17.53	24.31	19.35
粘度指数(3)	121	148	125
VDCCS @ -35℃(P)(4)	13.63	23.08	21.17
VDCCS @ -30℃(P)(5)	10.3	16	14.1
MRV cP @ -40℃ (6)	2350	4070	3786
倾点 ℃ (7)	低于-66	-45	-45
Noack (wt%) (8)	13.4	6.6	10.6
环烷烃含量(wt%)(**)	n.a. (*)	n.a.	14wt%

(*)未分析，但根据其中制备聚-α 烯烃的方式被假定为 0。

(**)含量以整个基础油组合物为基准。

(1)在 100℃时的运动粘度按 ASTM D 445 确定，(2)在 40℃时的运动粘度按 ASTM D 445 确定，(3)粘度指数按 ASTM D 2270 确定，(4)VDCCS @ -35℃(P)表示在-35℃时的运动粘度并按 ASTM D 5293 测量，(5)VDCCS @ -35℃(P)表示在-35℃时的运动粘度并按 ASTM D 5293 测量，(6)MRV cP @ -40℃表示最小旋转粘度计实验并按 ASTM D 4684 测量，(7) 倾点按照 ASTM D 97，(8)Noack 挥发度按 ASTM D 5800 确定(表 1-6)。

表 6

	0W-30 规格	实施例 4	比较实验 A
在 100℃时的运动粘度(cSt)	9.3-12.5	9.69	9.77
VDCCS @ -35℃(cP)	62.0 最大	61.2	48.3
MRV cP @ -40℃(cP)	60000 最大	17500	12900
产生应力	无	无	无
倾点(℃)	-	-60	-60
Noack (wt%)	-	11.7	11.2

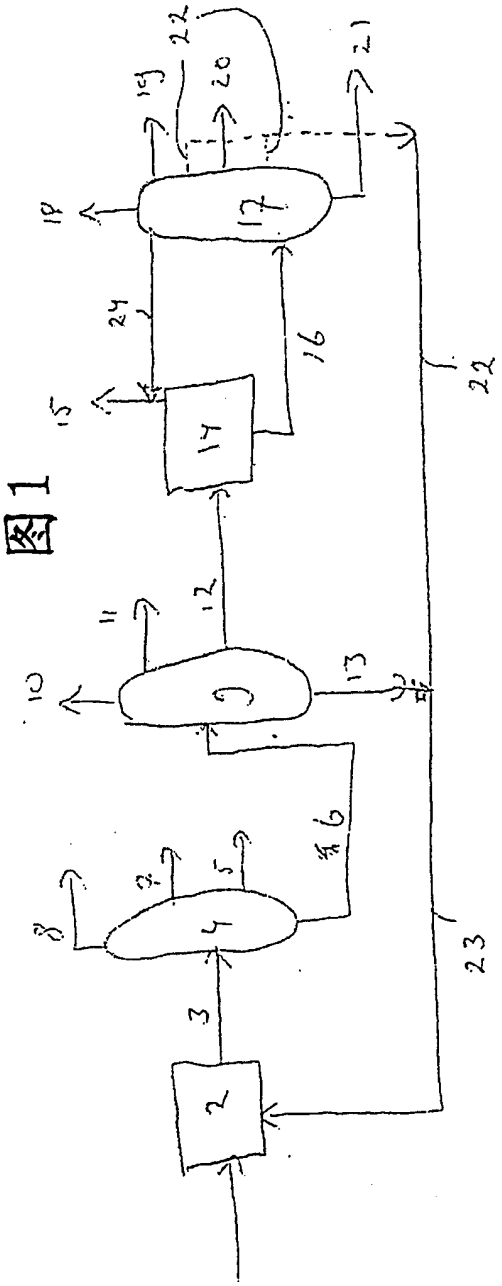


图1