

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200380101102.2

[51] Int. Cl.

*B01J 29/06 (2006.01)*

*B01J 37/18 (2006.01)*

*C10G 2/00 (2006.01)*

*C10G 45/64 (2006.01)*

[45] 授权公告日 2009年10月14日

[11] 授权公告号 CN 100548485C

[22] 申请日 2003.10.7

[21] 申请号 200380101102.2

[30] 优先权

[32] 2002.10.8 [33] US [31] 60/416,950

[32] 2003.8.29 [33] US [31] 10/652,390

[86] 国际申请 PCT/US2003/032096 2003.10.7

[87] 国际公布 WO2004/033586 英 2004.4.22

[85] 进入国家阶段日期 2005.4.8

[73] 专利权人 埃克森美孚研究工程公司

地址 美国新泽西州

[72] 发明人 阿迪那·里谢勒·毕晓普

威廉·柏林·吉尼提

杰克·韦恩·约翰逊

洛伦·利昂·安赛尔

南西·玛丽·佩奇

[56] 参考文献

US4097364A 1978.6.27

WO9603359A1 1996.2.8

EP0512635A2 1992.11.11

WO0107538A1 2002.2.1

CN1364188A 2002.8.14

审查员 董斌琦

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责  
任公司

代理人 郭国清 樊卫民

权利要求书 3 页 说明书 18 页 附图 4 页

[54] 发明名称

含氧化合物处理脱蜡催化剂以提高脱蜡产物的产率

[57] 摘要

使用非钴催化剂的费-托烃合成用于从源于天然气的合成气制备蜡质燃料和润滑油烃。在氢存在下，通过使蜡质烃与未硫化加氢脱蜡催化剂接触使蜡质烃加氢脱蜡，从而减少转化成低沸点烃，该未硫化加氢脱蜡催化剂被还原，然后通过使其与含有一种或多种含氧化合物的物流处理。

1. 一种使通过非钴催化剂制备的蜡质费-托烃加氢脱蜡以制备加氢脱蜡烃的方法，其包括在包括第 VIII 族金属成分和 ZSM-48 分子筛的处理的未硫化加氢脱蜡催化剂存在下，在可有效使所述蜡质烃加氢脱蜡并降低其倾点和浊点的反应条件下，使所述烃与氢接触，其中在所述加氢脱蜡之前所述催化剂被还原，然后用含有一种或多种含氧化合物的烃物流处理，所述含氧化合物的量按氧计至少为 100 wppm，以增大所述催化剂的加氢脱蜡选择性。

2. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述蜡质费-托烃通过如下方法合成，该方法包括在含非钴催化成分的非变换费-托烃合成催化剂存在下，在可有效形成蜡质烃的反应条件下使  $H_2$  和 CO 反应。

3. 根据权利要求 1 所述的方法，其中至少部分所述一种或多种含氧化合物是所述处理烃物流固有的，并且其含量按氧计至少为 200 wppm。

4. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述含有一种或多种含氧化合物的烃物流包括蜡质费-托烃，所述蜡质费-托烃在非钴费-托催化剂上产生。

5. 根据权利要求 2 所述的方法，其中所述非钴催化剂是 Fe、Ni、Ru、Re 或 Rh 中的至少一种。

6. 根据权利要求 3 所述的方法，其中所述非钴催化剂是 Fe 或 Ru。

7. 根据权利要求 4 所述的方法，其中所述含氧化合物包括一种或多种含氧分子。

8. 根据权利要求 5 所述的方法，其中所述含氧化合物包括一种或多种含氧分子。

9. 根据权利要求 8 所述的方法，其中所述一种或多种含氧分子是水。

10. 根据权利要求 8 所述的方法，其中所述一种或多种含氧分子包括单或多元醇、酯、醚、酮、醛、羧酸及其混合物

11. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述一种或多种含氧化合物的含量按氧计至少为 200 wppm。

12. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述加氢脱蜡烃包括至少一种(a)燃料原料和(b)润滑剂基础原料。

13. 根据权利要求 12 所述的方法，其中所述原料被加氢精制。

14. 根据权利要求 12 所述的方法，其中所述原料被加氢精制并且被去油。

15. 根据权利要求 13 或 14 所述的方法，其中所述原料包括润滑剂基础原料，其中所述润滑剂基础原料与一种或多种润滑剂添加剂结合以形成润滑剂。

16. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述烃包括一种或多种燃料和润滑剂基础原料，并且其中所述一种或多种原料被加氢精制。

17. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述烃包括一种或多种燃料和润滑剂基础原料，并且其中所述一种或多种原料被加氢精制并且被去油。

18. 根据权利要求 16 或 17 所述的方法，其中所述原料包括润滑剂基础原料，其中所述润滑剂基础原料与一种或多种润滑剂添加剂结合以形成润滑剂。

19. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述可有效加氢脱蜡的反应条件包括温度为 232-399°C，压力为 170-13891 kPa，液时空速为 0.1-5.0hr<sup>-1</sup>，按小时计处理气速率为 89-1789 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>。

20. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述加氢脱蜡催化剂还包括氧化铝或含氧化铝的金属氧化物粘合剂。

21. 根据权利要求 1 所述的方法，其中在加氢脱蜡蜡质费-托烃之前，用含有一种或多种含氧化合物的烃物流处理所述催化剂，所述含氧化合物的量按氧计至少为 100 wppm，在低于加氢脱蜡温度的温度下启动。

## 含氧化合物处理脱蜡催化剂以提高脱蜡产物的产率

### 发明领域

本发明涉及用含氧化合物处理的未硫化脱蜡催化剂使烃加氢脱蜡。更特别地，本发明涉及催化剂，也涉及通过从在费-托(费-托合成)催化剂存在下使从天然气制得的  $H_2$  和  $CO$  反应而合成的蜡质烃，通过经与含氧化合物接触被处理的未硫化脱蜡催化剂使蜡质烃加氢脱蜡来制备脱蜡的燃料和润滑油馏份。

### 发明背景

通过将各种添加剂加到基础原料中可制备燃料和润滑剂，其通常包括源于在目标燃料和润滑油的沸程内的蜡质烃的脱蜡烃馏份。脱蜡可将蜡质烃的倾点和浊点降至可接受水平。通过费-托方法合成的相对纯的蜡质烃和链烷烃对于制备具有低硫、氮和芳香物含量的柴油燃料、喷气燃料和高级润滑油是优异的物料。这些蜡质烃的硫、氮及芳香物含量基本上为 0，因此粗烃可进行升级操作，不需要预先加氢处理。在费-托方法中， $H_2$  和  $CO$  在烃合成催化剂存在下反应以形成蜡质烃。在环境条件下是固体的那些蜡质烃馏份被称为费-托蜡，通常包括在燃料和润滑油沸程式内的烃。然而，其浊点和倾点过高不能用作燃料和润滑油，因此必须进一步处理(例如脱蜡)以使浊点和倾点具有可接受的低水平。由于在蒸馏物燃料沸程内的脱蜡烃的产率基本上被降低，且包括润滑油馏份的较高分子量(例如  $C_{16+}$ )烃通常在环境温度下为固体，所以不能使用溶剂脱蜡。已经公开了用于使蜡质烃催化脱蜡的各种方法。许多方法如使用 ZSM-5 催化剂的那些通过加氢裂解使蜡质烃脱蜡成在低于燃料和润滑油沸程内的产物。其他方法包括加氢处理以除去杂原子、芳香物和其他不饱和物。示例性但非限制的各种催化脱蜡过程实例公开于例如美国专利 6,179,994; 6,090,989; 6,080,301; 6,051,129; 5,689,031; 5,075,269 和 EP 0 668 342 B1 中。

近来，已经公开了主要通过异构化来脱蜡的催化剂(例如公开于美国专利 5,075,269 中)，并且由于裂解较低这些催化剂使脱蜡产物具有较大产率。然而，即使这些最好的催化剂也有一些裂解活性和伴随的脱蜡产物损失。具有高裂解活性的催化剂对于使不含有大量蜡的烃脱蜡而言尤其是不需要的，这是由于它们使用非钴费-托催化剂制得。硫化脱蜡催化剂可以降低其裂解活性，这在本领域是公知的，但硫化会污染脱蜡产物和通过脱蜡反应器的氢反应气体。如果能够发现不需要硫化但即使对不含有大量蜡的蜡质烃仍能得到良好加氢脱蜡结果的催化剂处理，那么可以对本领域作出改进。此外，在使通过非钴费-托烃合成制得的烃加氢脱蜡的过程中催化剂应该具有较低的裂解活性，从而提高其异构化脱蜡活性和杂质脱蜡产物的产率。

#### 发明概述

已经发现使用非钴催化剂从费-托烃合成方法制得的蜡质烃包括燃料和润滑剂馏份，并可使用已被还原然后与含含氧化合物烃接触的未硫化催化剂可通过加氢脱蜡较低地转化成低沸点烃。

在一个实施方案中，本发明涉及(a)从天然气制备合成气，(b)在非钴费-托催化剂存在下在可有效合成包括在燃料和润滑油沸程内的馏份的蜡质烃的反应条件下使气体中的  $H_2$  和  $CO$  反应，及(c) 使至少部分蜡质烃通过升级设备，其中用氢和已与含含氧化合物烃接触的未硫化催化剂使其加氢脱蜡。其中天然气转化成合成气，然后再转化成烃的方法称为气体转化法。因此，本实施方案涉及气体转化方法加上通过加氢脱蜡升级产物。

加氢脱蜡方法包括使蜡质烃与氢和使催化剂与含有一种或多种含氧化合物的烃接触而处理的脱蜡催化剂接触。可任选，待加氢脱蜡并含有一种或多种含氧化合物的蜡质烃可以与脱蜡催化剂接触。脱蜡催化剂可以被还原并保持未硫化，优选还原和未硫化。由于通过降低脱

蜡催化剂的裂解活性，物料转化成低沸点烃，所以这种处理降低加氢脱蜡产物的损失，并在原位或异位加氢脱蜡反应器中进行。实验表明含氧化合物处理的加氢脱蜡催化剂例如 ZSM-48 加氢脱蜡催化剂等效于已被硫化的催化剂，物料转化成低沸点烃和低甲烷。本文中，ZSM-48 包括 EU-2、EU-11 和 ZBM-30，其结构等效于 ZSM-48。

非钴费-托催化剂指其中活性催化剂成分是除了钴之外包括 Fe、Ni、Ru、Re 和 Rh 中的至少一种金属的催化剂。

处理用的含有一种或多种含氧化合物烃包括至少部分用费-托催化剂合成的蜡质烃，可以包括待加氢脱蜡的蜡质烃物料不包括。术语"含氧化合物"指水和含氧化合物，其在加氢脱蜡条件下形成水。在处理中所用的含氧化合物可以包括水或一种或多种含氧分子，所述含氧化合物优选包括单或多元醇、酯、醚、酮、醛、羧酸及其混合物，优选包括一种或多种醇。其可以是在费-托烃合成反应器中用催化剂合成的蜡质烃固有的，和/或其可以加到蜡质烃上用于处理。当含氧化合物处理使用水作含氧化合物时，在脱蜡催化剂被还原后加入水。处理后，处理含氧化合物持续存在于被加氢脱蜡的物料中，对催化剂、加氢脱蜡反应或加氢脱蜡的产物没有不利影响。因此，通过催化的费-托烃合成反应制得的含含氧化合物的蜡质烃馏份可以用于催化剂处理，然后加氢脱蜡，没有不利影响，从而含氧化合物持续存在于蜡中。在下面的实施例中，优选的加氢脱蜡催化剂 ZSM-48 持续用含含氧化合物的粗费-托蜡处理，也用终端沸点约为 525°F(274°C)的含含氧化合物的费-托轻质油处理，每一种都是使用非变换钴烃合成催化剂合成的。

#### 附图简述

图 1 表明本发明处理的催化剂与未处理的催化剂相比氢解与 $\beta$ 断裂比。

图 2 比较对处理的和未处理的催化剂而言，气体生成作为物料转化的函数。

图 3 比较对处理的和未处理的催化剂而言, 700°F+(371°C)加氢脱蜡的油产率作为倾点的函数。

图 4 在处理的和硫化催化剂间氢解与 $\beta$ 断裂比相似。

图 5 表明对处理的和硫化催化剂而言气体生成相似。

图 6 是比较在给定倾点时处理的和硫化催化剂的 700°F(371°C)转化程度的图。

图 7 表明含氧化合物轻质油和蜡处理的催化剂在各种 700°F(371°C)转化水平时的气体生成。

图 8 表明含氧化合物轻质油和蜡处理的催化剂在各种 700°F(371°C)转化水平时的倾点。

#### 详细说明

脱蜡催化剂可以是晶体或无定形体。结晶材料是含有至少一个 10 或 12 元环通道并可以基于铝硅酸盐(沸石)或可以基于磷酸铝的分子筛。用于含氧化合物处理的沸石可以含有至少一个 10 或 12 通道。这种沸石的例子包括 ZSM-5、ZSM-11、ZSM-22、ZSM-23、ZSM-35、ZSM-48、ZSM-57、镁碱沸石、EU-1、NU-87、ITQ-13 和 MCM-71。含有 12 元环通道的分子筛的例子包括 $\beta$ 沸石、ZSM-12、MCM-68、ZSM-18、丝光沸石、八面沸石和硅铝钾沸石。应该注意到, 如在美国专利 6,294,077 中所述, 通过调节催化剂性能可使脱蜡催化剂如 ZSM-5 具有变化的脱蜡性能, 如酸度、金属分散性催化剂粒径。分子筛公开于美国专利 5,246,566、5,282,958、4,975,177、4,397,827、4,585,747 和 5,075,269 中。MCM-68 公开于美国专利 6,310,265 中。MCM-71 和 ITQ-13 公开于 PCT 公布申请 WO 0242207 和 WO 0078677 中。优选的催化剂包括 ZSM-48、ZSM-22 和 ZSM-23。特别优选的是 ZSM-48。分子筛优选在氢气中。在脱蜡步骤中还原可原位进行或在其他容器中异位进行。

无定形脱蜡催化剂包括用第 3 族金属掺杂的氧化铝、氟化氧化铝、二氧化硅-氧化铝、氟化二氧化硅-氧化铝和二氧化硅-氧化铝。这



种催化剂公开于例如美国专利 4,900,707 和 6,383,366 中。

脱蜡催化剂是双功能的，即它们装填有金属加氢成分，该成分至少一种第 VI 族金属、至少一种第 VIII 族金属或其混合物。优选的金属是第 VIII 族金属。特别优选的是 Pt、Pd 或其混合物。这些金属以按催化剂计 0.1~30wt.% 的比装填。催化剂制备和金属装填方法公开于例如美国专利 6,294,077 中，包括例如使用可分解的金属盐进行离子交换和浸渍。金属分散性和催化剂粒径控制公开于美国专利 5,282,958 中。具有较小粒径和良好分散的金属的催化剂是优选的。

分子筛通常与粘合剂原料混合(粘合剂耐性较高并可在脱蜡条件下使用以形成精制的脱蜡催化剂)或可不含有粘合剂(自粘合)。粘合剂原料通常是无机氧化物，如二氧化硅、氧化铝、二氧化硅-氧化铝、二氧化硅与其他金属氧化物如二氧化钛、氧化镁、氧化钪、氧化锆等的二元组合物及这些氧化物的三元组合物如二氧化硅-氧化铝-氧化钪和二氧化硅-氧化铝-氧化镁。在精制的脱蜡催化剂中分子筛的量按催化剂计为 10~100，优选 35~100wt.%。这种催化剂可以通过诸如喷溅干燥、挤压等方法来形成。脱蜡催化剂可以以非硫化物的形式使用。脱蜡催化剂也优选是还原形式。

对脱蜡催化剂的进一步说明可通过优选实施方案中的 ZSM-48 沸石的制备和使用来阐明。包括 ZSM-48 沸石成分和加氢成分的脱蜡催化剂是公知的，并公开于例如美国专利 4,397,827; 4,585,747; 5,075,269 和 EP 0 142 317 中，其公开内容在此引入作为参考。ZSM-48 沸石是中间孔径的酸性晶体二氧化硅-氧化铝分子筛，其具有 10 侧环孔结构，并可用有机导向剂制备。制备后，其通过离子交换和煅烧转化成氢形式。在制备用于本发明方法中的催化剂时，氢形式 ZSM-48 沸石与粘合剂和/或基质成分，及需要时一种或多种额外的多孔催化剂载体成分复合，该多孔催化剂载体成分优选对其异构化活性没有不利影响或可提高其裂解活性。这种成分可以包括例如二氧化硅、氧化铝并优选非

酸性 $\gamma$ 氧化铝、无定形和晶体二氧化硅-氧化铝的非酸性形式、粘土如斑脱土和高岭石等。加氢成分可以包括至少一种第 VIII 族金属成分并优选至少一种第 VIII 族贵金属成分，如 Pt 和 Pd。贵金属浓度按催化剂总重计约为 0.1-5wt.%的金属，更通常约为 0.2-1wt.%，包括 ZSM-48 沸石成分和任何粘合剂或用于催化剂复合体中的其他载体或基质成分。第 VIII 族指在 Sargent-Welch 元素周期表(由 Sargent-Welch Scientific Company 于 1968 年出版)中的第 VIII 族。一种或多种加氢成分可以通过适合的方法沉积在 ZSM-48 或其他成分或其复合体上，与其复合体或与其离子交换。这种方法是公知的，包括例如浸渍或离子交换。下面实施例中所用的 ZSM-48 催化剂包括 ZSM-48 的氢形式、氧化铝粘合剂和作为加氢成分的贵金属。将金属的可分解盐的水溶液浸渍在 ZSM-48 沸石/氧化铝复合体上，然后烧结使盐分解成金属。然后在本发明的含氧化合物处理前在氢中还原生成的催化剂。还原和/或随后的处理可在异构化反应器中原位进行或在分离容器中异位进行。

在含氧化合物处理前优选氢还原 ZSM-48 催化剂。用于处理催化剂的一种或多种含氧化合物可以在烃中输送，处理包括使还原的催化剂与含有一种或多种含氧化合物的烃物流接触。在本发明实施方案中是通过费-托烃合成反应合成的至少部分烃产物的烃载体可以包括待脱蜡的物料或不包括。处理所用的全部或部分含氧化合物可以加到烃中，或其可以是烃固有的。例如粗未处理的费-托轻质油和蜡因合成反应的结果通常含有固有的含氧化合物。这种轻质油或蜡可用于处理催化剂，然后蜡通过处理的催化剂被加氢脱蜡。

本发明的一个方面表明使用粗(未处理的)含有约固有的含氧化合物形式的 400-1500 wppm 氧的费-托蜡进行处理，然后使用处理的催化剂使蜡质物料脱蜡。因此，处理所用的含氧化合物在随后的加氢脱蜡中存在。还表明使用粗(未处理的)费-托合成的轻质油馏份，按含氧分子总重计其含有 15wt.%的含氧化合物。在加氢脱蜡的烃产物中没有发现含氧化合物。在处理中发生加氢脱蜡，但在催化剂被处理足够长失

活后，最初没有得到较高的加氢脱蜡的产物产率。这在下面阐明。用非变换钴催化剂通过费-托烃合成反应形成蜡和轻质油。

如果固有的含氧化合物存在量不足，那么额外的含氧化合物可简单地加到物料中用于处理。在另一个实施方案中，除了待加氢脱蜡的物料的烃可以用作含氧化合物处理的载体。为进行处理，含氧化合物存在量至少为按氧计为处理所用的烃的 100 wppm，优选至少为 200 wppm，更优选至少为 400 wppm。含氧化合物(例如  $\geq 3,000$  wppm)过量存在不会对催化剂、方法或加氢脱蜡的产物有不利影响。优选的含氧化合物是含氧分子，所述含氧分子包括醇、酯、醚、酮、醛、羧酸及其混合物，更优选包括一种或多种醇。另一种优选的含氧化合物是水，其可在加氢脱蜡条件下从其他含氧化合物生成。如果一种或多种含氧化合物被加到处理所用的烃物流中，那么在催化剂失活后它们可以废弃，这可能需要两周至一个月。然而，将它们留在待加氢脱蜡的物料中对加氢脱蜡反应或催化剂没有不利影响。可通过观察裂解活性测定失活，其反应是气体制备物料转化成低沸点烃的程度或二者的降低。当裂解活性降低至或多或少的常数时，催化剂被认为失活。

加氢脱蜡除去含氧化合物，因此通常在加氢脱蜡的产物中没有被发现。处理催化剂后，含氧化合物处理在与随后的加氢脱蜡相同或不同条件下进行。在下面的实施例中，在温度低于随后的加氢脱蜡温度为  $300^{\circ}\text{F}(167^{\circ}\text{C})$  下启动催化剂处理。加氢脱蜡反应条件包括温度、氢分压、液时空速、氢处理气速率分别为  $450\text{-}850^{\circ}\text{F}(232\text{-}454^{\circ}\text{C})$ 、 $10\text{-}2,000$  psig ( $170\text{-}13891$  kPa)、 $0.1\text{-}5.0$  LHSV、 $500\text{-}10000$  scf/B ( $89\text{-}1780$   $\text{m}^3/\text{m}^3$ )。这些条件通常可变为  $500\text{-}750^{\circ}\text{F}(260\text{-}399^{\circ}\text{C})$ 、 $100\text{-}1,000$  psig ( $791\text{-}6996$  kPa)、 $0.5\text{-}3.0$  LHSV、 $1000\text{-}5000$  scf/B( $178\text{-}890$   $\text{m}^3/\text{m}^3$ )，压力优选为  $200\text{-}700$  psig ( $1480\text{-}4928$  kPa)。

通过费-托反应制得的蜡或蜡质烃使用本发明处理的催化剂进行

加氢脱蜡以制备倾点降低的脱蜡产物，其包括至少一种(i) 蒸馏物燃料馏份和(ii) 润滑剂馏份。通常，加氢脱蜡将加氢脱蜡的产物的倾点降低至所需规格，以形成一种或多种(a)用于掺混的一种或多种蒸馏物燃料，及(b)一种或多种润滑剂基础原料。一种或多种润滑剂基础原料可以包括重质润滑剂基础原料或不包括。在优选的实施方案中，加氢脱蜡的润滑剂产物包括一种或多种润滑剂基础原料，更优选是重质润滑剂基础原料。蒸馏物燃料指加氢脱蜡的烃馏份，沸点从约 C<sub>5</sub> 直到约 550-730°F(288-388°C)，包括石脑油、柴油和喷气燃料。在本发明中，重质馏份包括重质润滑油馏份，当被加氢脱蜡时，其包括重质润滑剂基础原料。润滑剂基础原料指最初沸点高于 600°F(316°C)且更通常至少约 700-750°F(371-399°C)的润滑油，其已被加氢脱蜡至目标倾点和浊点。重质润滑剂基础原料的初始沸点约为 850-1000°F(454-538°C)，终端沸点高于 1000°F，优选高于 1050°F(566°C)。初始和终端沸点值是额定的，指使用下述方法通过气相色谱蒸馏(GCD)得到的 T5 和 T95 馏份。

根据本发明制备的蒸馏物燃料和润滑剂基础原料通常在温和条件下加氢精制，并可任选脱混浊，以提高颜色和稳定性，以形成精制的燃料和润滑剂基础原料。公知的是，混浊是指阴暗或不清晰，是一种外观因素。通常通过催化或吸附方法除去这些引起混浊的要素可实现脱混浊。加氢精制是极温和、相对冷的加氢方法，其使用催化剂、氢和温各反应条件以除去痕量原子化合物、芳香物和烯烃，以提高氧化稳定性和颜色。加氢精制反应条件包括温度为 302~662°F(150~350°C)并优选为 302~482°F(150~250°C)，总压力为 400~3000 psig (2859~20786 kPa)，液时空速为 0.1~5 LHSV(hr<sup>-1</sup>)并优选为 0.5~3 hr<sup>-1</sup>。氢按小时计处理气速率为 250~10000 scf/B (44.5~1780 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>)。催化剂包括载体成分和至少一种催化金属成分，金属为第 VIB 族(Mo, W, Cr)和/或铁族(Ni, Co)和第 VIII 族的贵金属(Pt, Pd)。第 VIB 族和第 VIII 族指在 Sargent-Welch 元素周期表(由 Sargent-Welch Scientific Company 于 1968 年出版)中的第 VIB 族和第 VIII 族。对于贵金属而言金属可为催化剂

组合物的 0.1wt.%, 对非贵金属而言可为 30wt.%. 优选的载体材料是低酸度的, 包括例如无定形或晶体金属氧化物如氧化铝、二氧化硅、二氧化硅氧化铝和被称为介孔晶体材料的超大孔晶体材料, 其中 MCM-41 是优选的载体成分。MCM-41 的制备和用途是公知的, 并公开于例如美国专利 5,098,684、5,227,353 和 5,573,657 中。

燃料和润滑剂基础原料分别包括在蒸馏物燃料和润滑油沸程内的加氢脱蜡的燃料和润滑剂馏份, 其具有低温性能, 包括倾点和浊点, 在加氢脱蜡之前足够低, 使各馏份可以满足所需的规格或要求。通过各自原料和有效量的至少一种添加剂或更通常含有多于一种添加剂的添加剂组来形成混合物而制备燃料或润滑剂。用于精制的润滑剂(润滑剂)的这种添加剂示例性但非限制实例包括一种或多种洗涤剂、分散剂、抗氧化剂、抗磨添加剂、极压添加剂、倾点下降剂、VI 改进剂、摩擦改性剂、脱乳剂、抗氧化剂、消泡剂、腐蚀抑制剂及密封溶胀控制添加剂。形成混合物中用的原料通常是加氢脱蜡后经过温和加氢精制和/或脱混浊以提高其颜色、外观和稳定性的原料。低温性能要求可以变化, 并且部分取决于其中所用的燃料或润滑剂的地理位置。例如, 喷气燃料的凝固点不高于 $-47^{\circ}\text{C}$ 。柴油燃料在夏季和冬季的浊点在全球变化, 为 $-15\sim+5^{\circ}\text{C}$  及 $-35\sim-5^{\circ}\text{C}$ 。常规轻质和中间重润滑剂基础原料的低温性能可以包括倾点约为 $-20^{\circ}\text{C}$ , 浊点通常不超过 $15^{\circ}\text{C}+$ 。在室温 $75^{\circ}\text{F}(24^{\circ}\text{C})$ 和 1 个大气压(101 kPa)的压力条件下重质润滑剂基础原料通常是透明的。然而, 在某些情况下浊点可以高于 $75^{\circ}\text{F}(24^{\circ}\text{C})$ 。

待加氢脱蜡的蜡质物料或蜡包括全部或部分在费-托烃合成反应器中制备的蜡质烃馏份, 其在反应条件下是液体。公知的是在费-托烃合成方法中, 液体和气态烃产物通过包括 $\text{H}_2$ 和 $\text{CO}$ 的混合物的合成气与费-托催化剂接触而形成, 其中 $\text{H}_2$ 和 $\text{CO}$ 反应以形成烃。合成气通常含有小于 0.1 vppm 和优选小于 50 vppb 的硫或氮, 其是一种或多种含硫和含氮化合物的形成。从合成气中除去氮和硫以将这些降至极低水平的方法是公知的并公开于例如美国专利 6,284,807; 6,168,768;

6,107,353 和 5,882,614 中。

在本发明方法中，非钴费-托催化剂包括在适合的无机载体材料上的催化有效量的至少一种 Fe、Ni、Ru、Re 或 Rh，优选 Fe 和 Ru，及可任选一种或多种助催化剂如 Mn、Ti、Mg、Cr、Ca、Si、Al、Cu、Th、Zr、Hf、U、Mg 和 La，优选包括一种或多种难熔金属氧化物的催化剂。有用的催化剂及其制备是公知的，其示例性但非限制性实例可以例如公开于美国专利 4,568,663；4,663,305；4,542,122；4,621,072、5,545,674 和美国公布申请 20020128331 中。

固定床，流化床和浆料烃合成过程是公知的并记载于文献中。在所有这些过程中，合成气在适合的费-托型烃合成催化剂存在下、在可有效形成烃的反应条件下发生反应。在标准室温条件下(温度为 25°C 和压力为 1 大气压(101 kPa))这些烃中的一些是液体，一些是固体(例如蜡)，一些是气体。浆料费-托烃合成过程通常是优选的，因为它们可以制备用于润滑剂和重质润滑剂基础原料的更高分子量的链烷烃。在本发明中，蜡质烃或蜡物料可以在浆料中、固定床或流化床费-托反应器中制备。

费-托蜡含有固有的含氧化合物。例如，下面表 A 列出了使用包括镱助催化的钴催化成分的非变换催化剂合成的蜡制得的固有含氧化合物按氧计作为沸程的函数的范围。在表 A 中，氧从含氧有机化合物或含氧化合物得到，以氧为单位，不以含氧化合物分子本身的 wppm 或 wt.% 为单位。例如当蜡被称为按氧计含有 400-600 wppm 含氧化合物时，是指在蜡的含氧化合物中氧量被确定为 400-600 wppm。表中的反应器蜡其沸程约为 500°F(260°C)，最多大于 1,000°F(538°C)，而热分离器蜡沸点约为 350-700°F(177-371°C)。

表 A

	醇 wppm	醚 wppm	酯 wppm	总氧 wt.%
反应器蜡	67-1259	86-270	67-109	0.06-0.2
热分离器蜡	1519-3394			0.17-0.39

下面表 B 列出了在同种费-托蜡中三种类型含氧化合物在三个不同分子碳原子时的浓度，这代表了三个不同分子量范围。

表 B

碳原子数	含氧化合物, wppm		
	醇	醚	酯
10	510	5	-
15	240	6	-
31	105	10	12

在下面示例性但非限制性实例中，在含有非变换铈助催化的钴催化剂(包括二氧化钛载体成分，初始沸点约为 450°F(232°C))的浆料费-托反应器中制备蜡。这种蜡通常包括 90 或更大重量百分比的链烷烃，达到 2-4wt.%的含氧化合物和达到 2-5wt.%的烯烃；芳香物不能用 NMR 分析来检测，蜡含有小于 1 wppm 的硫和小于 1 wppm 的氮。总氧 wt.% 通过中性活化来测定。如果水含量小于约 200 ppm，总氧含量可通过使用碳化钙(以形成乙炔)测量然后 GC-MS 按无水计确定总氧含量。对于水含量大于 200 ppm，可用 ASTM 标准 D4928 中的 Karl-Fischer 方法。总含氧化合物含量可由高分辨率 NMR 来确定，而伯醇、酮和醛可由 GC-MS 确定。酸、酯和其他二含氧化合物通过 IR 或 GC-FID 和 GC-MS 测定。芳香物通过公开于 ASTM 标准 D-2622 中的 X-射线荧光(XRF)确定，而烯烃可根据 ASTM 标准 D2710 使用经库化分析确定的溴指数测定。根据 ASTM 标准 D-2622 由 XRF 测定硫，根据 ASTM 标准 D4629 通过注射/进入氧化燃烧及化学发光检测来测定氮。

在用于合成蜡质烃并使其脱蜡的集成方法实施方案中，该方法包括在费-托烃合成催化剂存在下在可有效形成蜡质烃的反应条件下使  $H_2$  和 CO 反应，在反应条件下蜡质烃部分是液体，在氢和未硫化催化剂(包括加氢成分和脱蜡成分)存在下使至少部分这些蜡质烃加氢脱蜡，其中在加氢脱蜡之前催化剂已被还原，然后用含有一种或多种含氧化合物烃物流处理，从而(i)提高催化剂对加氢脱蜡的选择性，(ii)降低在加氢脱蜡中产生的气体，及(iii) 制备倾点和浊点下降的脱蜡烃。氢是指如下的氢：包括至少为 60、优选至少为 80%氢的氢按小时计处理气或富氢尾气，其余相对于加氢脱蜡催化剂和烃合成催化剂是惰性的。低硫水平的氢或氢处理气可从各种来源得到，包括但不限于处理的合成气少量物流(例如甲烷转化器或迁移反应器，TSA，PSA，甲烷分离等，这些公开于例如美国专利 6,147,126 中)，用于从合成气中除去 CO，并制备高质量氢气。

结合下面实施例可进一步理解本发明。

### 实施例

在实施例 1 中，用于处理还原的 ZSM-48 加氢脱蜡催化剂的含氧化合物烃是费-托蜡，而在实施例 2 中其是含氧化合物的轻质油，其也在费-托烃合成反应器中制备。二者都是在浆料费-托反应器中制备，其中  $H_2$  和 CO 在二氧化钛支撑的镍助催化的钴催化剂存在下反应以形成烃，其中大多数在反应条件下是液体。在蜡和轻质油中的含氧化合物作为次序合成反应的结果也在烃合成反应器中形成，因此是蜡和油固有的。这些含氧化合物大部分是醇，少量是酯和醚。在环境条件是固体的蜡包括下述  $450^{\circ}F+(232^{\circ}C)$  蜡质馏份，并含有按氧计 400-600 wppm 的含氧化合物。在环境条件下是液体的轻质油包括约  $C_5-C_{20}$  分子，其沸程约为  $97-526^{\circ}F(36-274^{\circ}C)$ ，并含有按总氧含量计约 7010 wppm 的含氧化合物，如醇、酯和有机酸。约 5.2wt.%的轻质油包括常用醇，如乙醇、丙醇、己醇、庚醇、辛醇、壬醇、癸醇、十一醇、十二醇、十三醇、戊醇和十六醇。



费-托反应器中蜡质物料的 Wt.% 沸点分布	
450+(232°C+)	98
700°F+(371°C+)	71.5
1000°F+(538°C+)	26.2

除了用于处理还原脱蜡催化剂的含含氧化合物蜡和轻质油之外，320°F+(160°C+)和 700°F+(371°C+)蜡质异构物被用于(i) 接触还原的催化剂，与本发明的含氧化合物处理作比较，及(ii)作为实施例 1 中加氢脱蜡的蜡质物料。蜡质异构物不含有含氧化合物，实施例 1 中所用的蜡通过用在无定形二氧化硅氧化铝载体上包括 0.3wt.% Pd 的催化剂使含含氧化合物 450°F+(232°C+) 费-托蜡加氢脱蜡得到。对于实施例 2 而言，使用沸程约为 700-950°F(371-510°C)的轻质异构物。异构化从蜡中除去所有的含氧化合物。使用 ZSM-48 催化剂得到轻质异构物。在异构化后三种异构物馏份仍含有一些蜡。例如，轻质异构物倾点为 +14°C，当用 MIBK 在 -18°C 溶剂脱蜡时得到 22wt.%的蜡。

在下面所有的实施例中，用颗粒 ZSM-48 催化剂使蜡质物料加氢脱蜡，氢处理气是纯氢。在氢形式的 ZSM-48 沸石和氧化铝粘合剂复合体上的 ZSM-48 催化剂包括 0.6wt.%的 Pt 作为加氢成分。根据美国专利 5,075,269 中的方法制备催化剂的氢形式 ZSM-48 沸石成分，该专利内容在此引入作为参考。通过浸渍然后煅烧加入 Pt 成分。烧结的颗粒装填到固定床试验反应器中，并用流动氢在反应器中原位还原。然后降低温度，缓慢处理还原的催化剂(避免放热)，在约 6 小时内将热液体蜡加到反应器中，以确保所有的还原催化剂颗粒浸渍在蜡质液体中，因此与含氧化合物接触。此后，反应器中的温度升高到加氢脱蜡温度，待脱蜡的物料从中通过。在处理 and 随后的加氢脱蜡中保持氢流进反应器中。通常在约 30 天关闭反应器后，收集附图中的倾点和转化数据。

附图中的 700°F+(371°C+)产率和倾点指加氢脱蜡的(异构化的)700°F+(371°C+)馏份的产率和倾点。CH<sub>4</sub>/异 C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> 比是摩尔比,是从氢解(CH<sub>4</sub>)与β断裂(异 C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>)测得。气体是转化成 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烃的物料重量百分比。700°F(371°C)转化是转化成沸点低于 700°F(700°F-(371-°C))的烃的 700°F+(371°C+)物料的重量百分比。700°F+(371°C+)产率对倾点指沸点高于 700°F(371°C)的异构化的烃的重量百分比产率,物料转化水平相应于图中的倾点。700°F+(371°C+)转化计算如下:

$$700^{\circ}\text{F}+\text{转化}=[1-(\text{产物中的 wt.\% } 700^{\circ}\text{F}+\text{馏份})/(\text{物料中的 wt.\% } 700^{\circ}\text{F}+)]\times 100$$

使用 ASTM D-5307 的高温 GCD 方法的改进进行气相色谱蒸馏(GCD)。柱由具有薄液体相的单毛细管柱构成,小于 0.2 微米。使用外部标准,由 5~100 个碳的沸点校准组成。使用温度控制的注射器,在注射前样品用热水温和加热。使用该方法及 T5 和 T95 GCD 结果测定沸程。使用 ASTM D-5773 通过 Phase Two Tec Instruments 按润滑剂过程方法测量浊点值。根据 ASTM D-5950 对 ISL 自动倾点的测量测定倾点。分别根据 ASTM 协议 D-445 和 D-2270 测定粘度和粘度指数。

#### 实施例 1-处理的催化剂

在流动氢中、在温度为 500°F(260°C)和压力为 500 psig (3549 kPa)下还原 ZSM-48 催化剂 6 小时。氢流速是气体按小时计空速(GHSV),为 445。还原后,保持氢流动和压力,温度降低至 350°F(177°C),然后 6 小时内向反应器中缓慢加入费-托 450°F+(232°C)含含氧化合物液体蜡,以处理催化剂。保持反应器中的压力、氢和含含氧化合物蜡流速为 1 LHSV 下,将温度升至加氢脱蜡温度范围,为 610-630°F(321-332°C),使脱蜡持续 50 天。然后,物料切换至 320°F+(160°C)和 700°F+(371°C+)蜡质异构物达 45 天。这些异构物此前已部分加氢脱蜡,不含有含氧化合物,并通过使含含氧化合物费-托蜡加氢脱蜡得到。处理的催化剂的结果表明在图 1-6 中。

图 1 表明在加氢脱蜡中对本发明处理的催化剂而言，极低氢解对  $\beta$  断裂比( $\text{CH}_4/\text{异 C}_4\text{H}_{10}$ )，使用比较例 A 的未处理的催化剂得到更大的比。在第 60 天的正方形相应于处理的催化剂在含含氧化合物蜡物料上的开始。加氢脱蜡仅约 6 天后， $\beta$  断裂比小于 0.5。在第 115 天的固体圆相应于比较例 A 的未处理的催化剂的开始。在未处理的催化剂开始的同时，用于处理的催化剂的物料被切换至非含氧化合物蜡质异构物物料。在约第 115 天物料切换未改变本发明处理的催化剂的失活性能。相反，未处理的催化剂的性能在开始时极不相同。 $\beta$  断裂比较高，超过 6，并且随时间下降的更慢。对比较例 A 的未处理的催化剂观察到数据分散，这是由于温度的变化。然而，本发明处理的催化剂此时发生相同的温度变化，但没有表现出分散。

图 2 比较生成的气体作为两种催化剂使  $700^\circ\text{F}+(371^\circ\text{C}+)$  物料转化成低沸点烃( $700^\circ\text{F}-(371^\circ\text{C}-)$ )的函数。在全部转化范围内，比较例 A 的未处理的催化剂生成的气体(用圆表示)比本发明处理的催化剂高(用正方形)。

图 3 比较  $700^\circ\text{F}+(371^\circ\text{C}+)$  脱蜡的油产率作为倾点的函数。对于给定倾点目标而言，表明使用本发明处理的催化剂的脱蜡油的产率基本上较高。

#### 比较例 A-未处理的催化剂

本实施例与实施例 1 相似，除了还原的催化剂的处理。在本实验中，代替用含含氧化合物的费-托蜡处理还原的催化剂，还原的催化剂浸渍在  $320^\circ\text{F}+(160^\circ\text{C}+)$  无含氧化合物的蜡质异构物中达 6 小时。然后，按实施例 1 中将温度升至加氢脱蜡范围，为  $570-620^\circ\text{F}(299-327^\circ\text{C})$ 。加氢脱蜡反应进行 45 天，在此期间物料从  $320^\circ\text{F}+(160^\circ\text{C}+)$  异构物切换至  $700^\circ\text{F}+(371^\circ\text{C}+)$  异构物(也不含含氧化合物)。结果表明在图 1-3 中，并在上面实施例 1 中讨论过。

### 比较例 B-硫化催化剂

在本实验中，按实施例 1 还原烧结的催化剂，然后用 2%二硫化氢在氢中在 700°F(371°C+)和 500 psig (3549 kPa)下处理 4 小时来硫化。硫化后，在 540-580°F(282-304°C)的温度下，使用 2500 SCF/B 和 500 psig (3549 kPa)的纯氢，放置在不含氧化合物的 320°F+(160°C+)蜡质异构物物流上约 20 天。蜡质异构物物料速率是 1 LHSV。然后物料切换至 450°F+(232°C)含氧化合物费-托蜡，并在相同条件下再进行 84 天。结果表明在图 4、图 5 和图 6 中，并与实施例 1 的本发明处理的催化剂比较。

氢解与 $\beta$ 断裂的比的结果表明在图 4 中。硫化催化剂表示为封闭的菱形，实施例 1 的本发明含氧化合物处理的催化剂表示为正方形。硫化催化剂在比小于 0.5 时几乎立即失活，而本发明处理的催化剂需要几天到达相同比。然而，失活后，两种催化剂大约相同。

图 5 表明两种催化剂生成的总气体在失活后相似。在第 60 天，两种催化剂都在含氧化合物物料上，都经历一系列温度变化。然而，两种催化剂在失活后在实验上不可区分。图 6 表明两种催化剂的倾点-转化数据在实验误差差内在视觉上不可区分。

### 实施例 2-处理的催化剂

本实验在各方面与实施例 1 相似，除了(i)处理后，粗蜡在 600°F(316°C)和 500 psig (3549kPa)氢下脱蜡仅 6 天，然后(ii)在物料从粗蜡切换至上述的轻质异构物之前，其在 600°F(316°C)和 250 psig (1724 kPa)下脱蜡，压力降低至 250 psig (1825 kPa)，并再持续脱蜡 25 天。轻质异构物的脱蜡结果表明于图 7 和图 8 中。

### 实施例 3-处理的催化剂

本实验与实施例 1 和实施例 2 的相似，除了在加氢脱蜡之前催化剂在 250°F(121°C)和 250 psig (1825 kPa)下还原，代替在 500°F(260°C)

和 500 psig (3549 kPa)下还原, 代替含含氧化合物蜡, 上述含含氧化合物轻质油被用于在 250 psig (1724 kPa)和 350°F(177°C)下处理还原的催化剂。然后温度升至 600°F(316°C), 物料缓慢切换至异构物物料的 700-950°F(371-482°C)馏份, 进行仅 14 天。通过用本实施例的轻质油处理的催化剂使轻质异构物脱蜡的脱蜡结果表明在图 7-8 中。

参考图 7 和图 8, 可以看到在使用含含氧化合物轻质油和含含氧化合物蜡处理 ZSM-48 脱蜡催化剂时基本上没有差别。这反映在转化对倾点和气体生成脱蜡结果中, 对于二者基本上相同。

#### 实施例 4-其他催化剂

在 750 psig (5272 kPa)  $H_2$ , 1.0 LHSV, 气体处理速率为 2500 SCF/BBL ( $445 m^3/m^3$ )下进行催化脱蜡。5 cc 催化剂被压碎成 14/35 目, 并与稀释剂混合。对于所有催化剂而言, 物料是氢异构化的费-托蜡, 其被分馏以制备通常为 700 °F+的物料, 通过用 100% MIBK 溶剂脱蜡测得的蜡含量为 6.42%。

所有测试的催化剂都有 0.5wt.%的铂作为脱氢成分, 除了 Z-876A 含 0.3wt.%的 Pt 和 0.15wt.%的 Pd。操作温度为 550°F(288°C)~580°F(304°C)。分析从各种催化剂得到的产物的倾点和粘度, 数据列于下表中。表中的产率相应于仅操作上述催化剂得到的那些。这些结果表明这些催化剂的性能, 而对费-托衍生的异构物的脱蜡没有进行含氧化合物处理。从这些催化剂制得的润滑油表明合理的粘度和倾点。将含氧化合物加到这些催化剂中预计可增强产率, 这与以前使用 ZSM-48 制备润滑油中的选择性的催化脱蜡的实施例相似。

表 C

催化剂	700°F+产率	KV@100°C	VI	倾点°C
Pt/TON	94.49	5.1	148	-21
PT/ZSM-23	90.18	5.22	147	-27
Z-876(FER)	64.9	4.74	141	-44
Pt/FER	59.38	4.68	141	-38
Pt/LaFER	89.24	4.76	142	-33

在表 C 中，TON 是 $\theta$ -1(ZSM-22)，FER 是镁碱沸石。

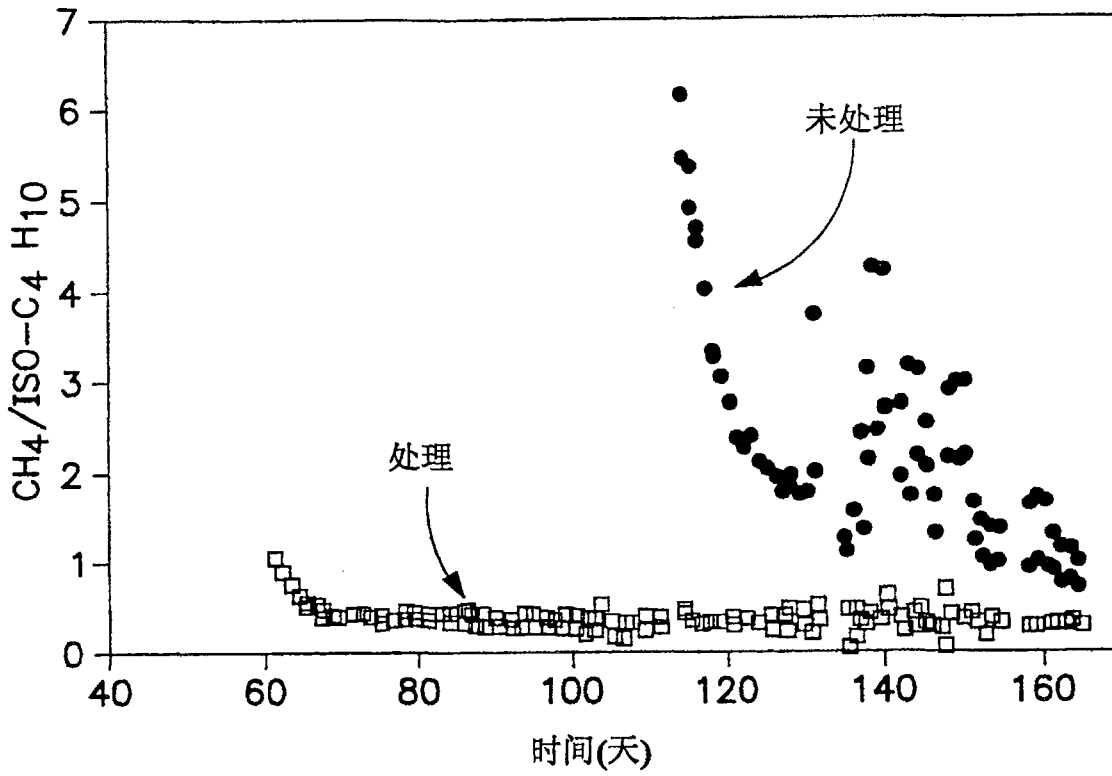


图1

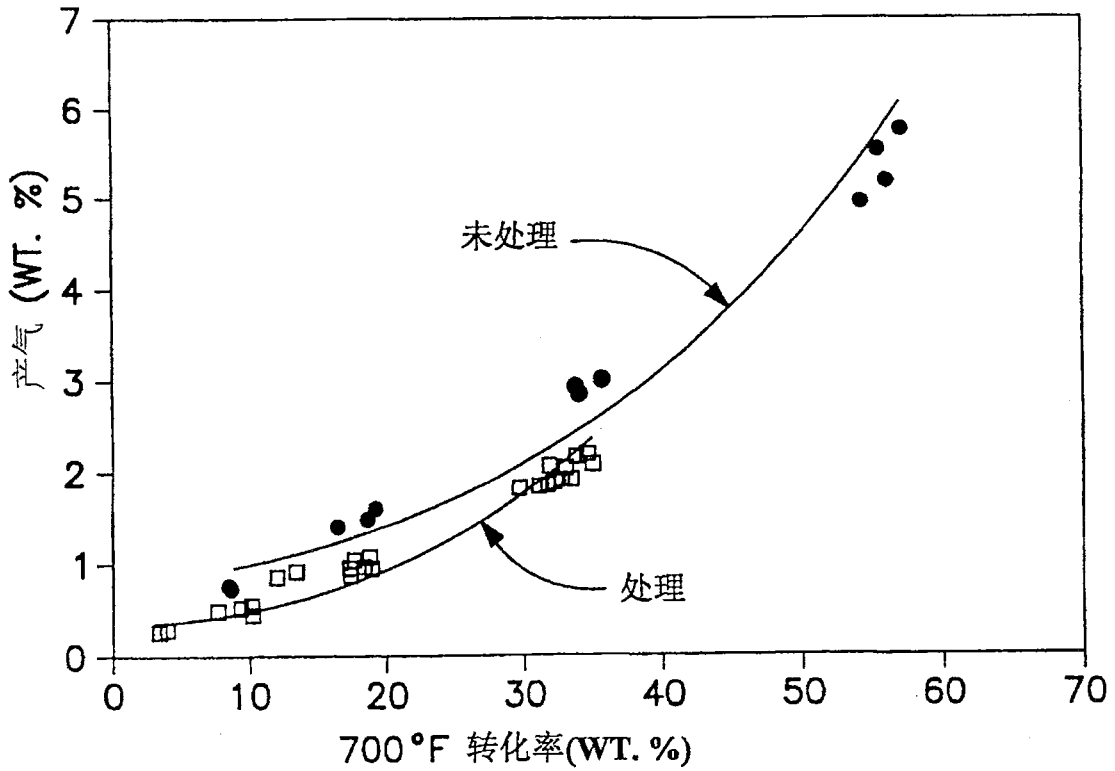


图2

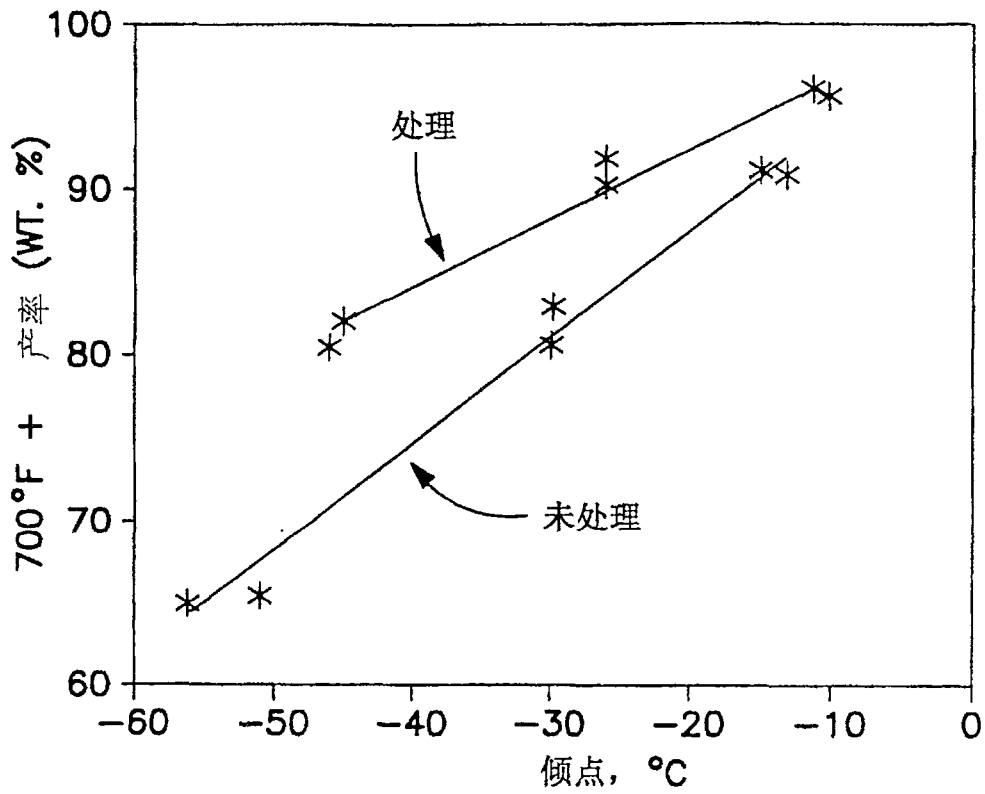


图3

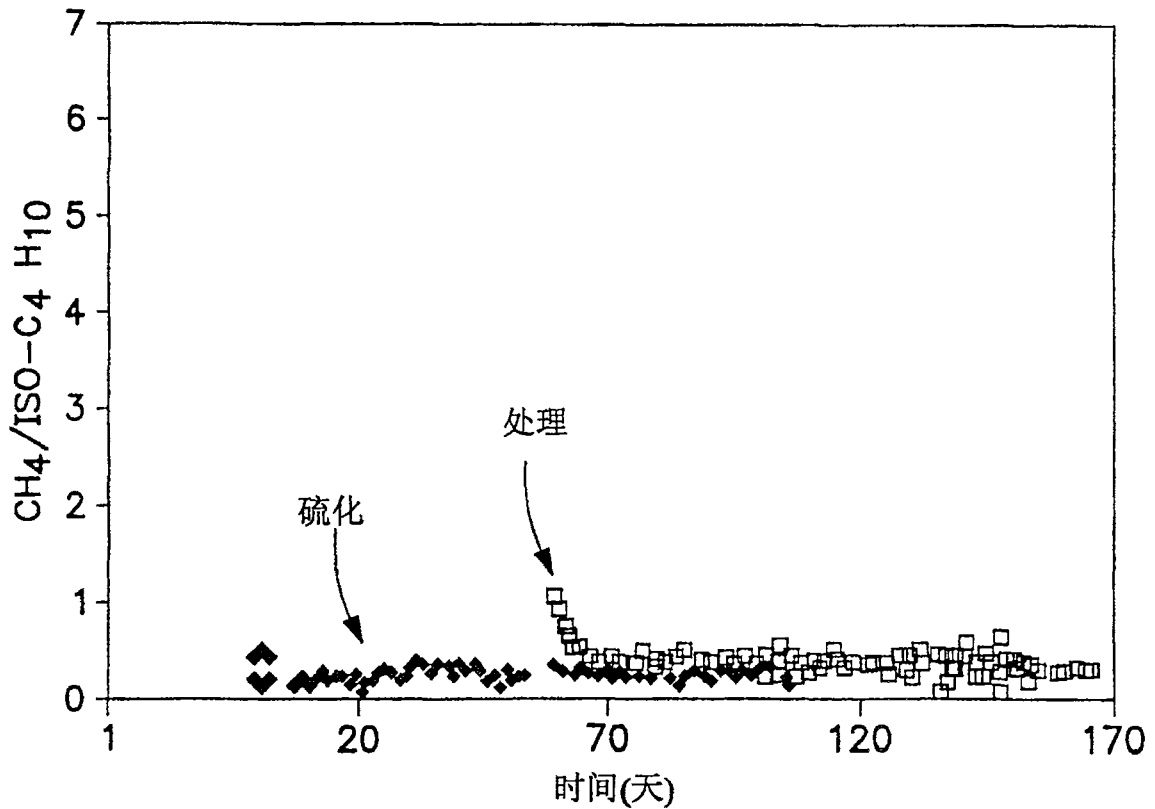


图4



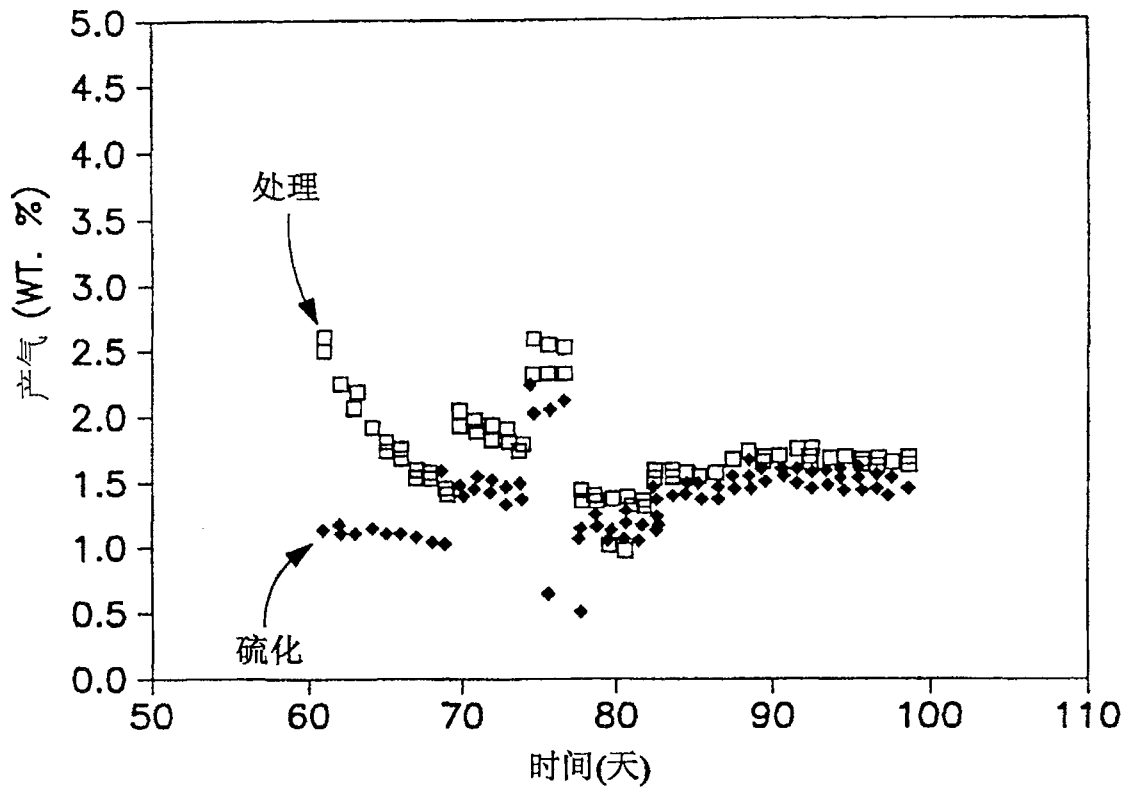


图5

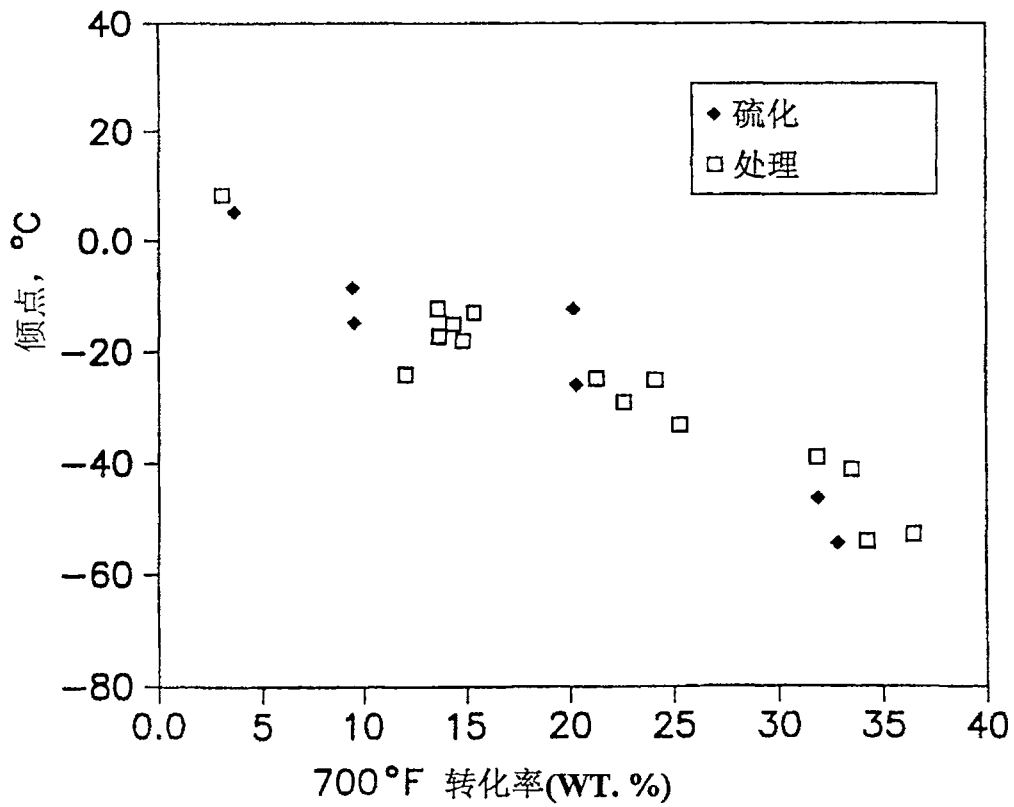


图6

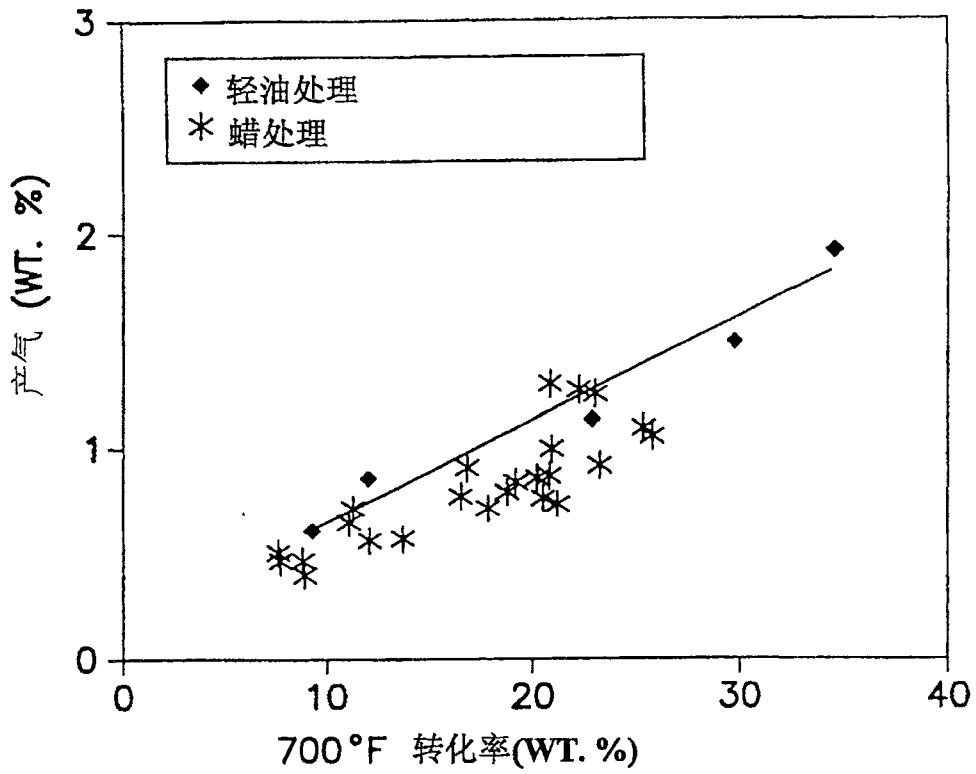


图7

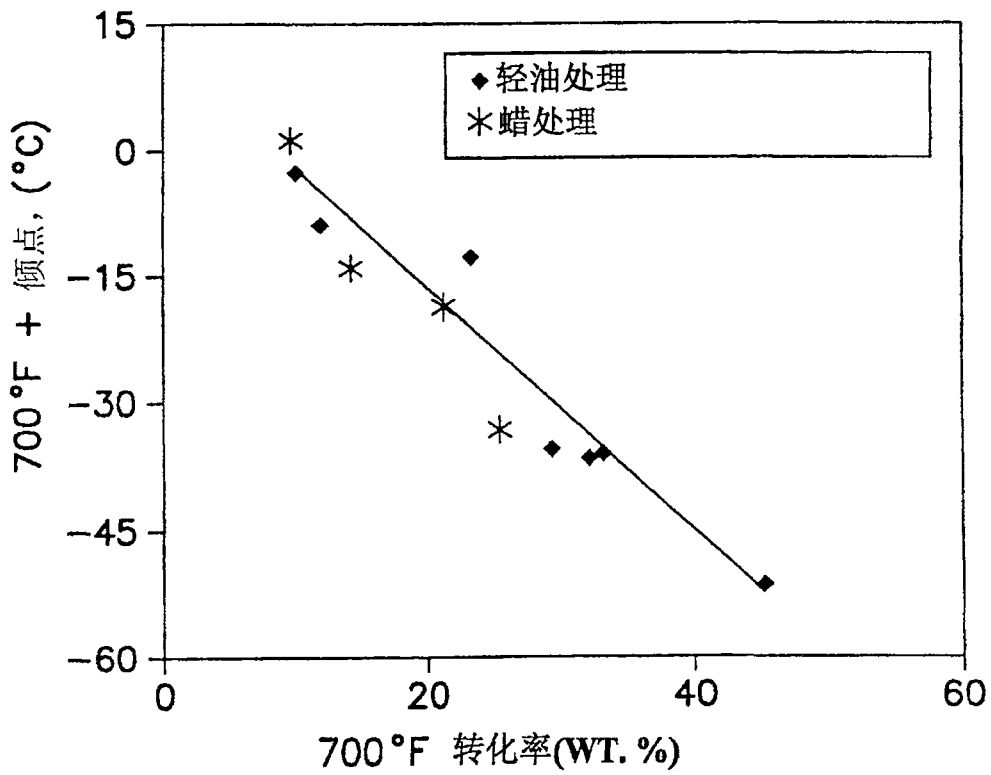


图8