



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105038844 A

(43) 申请公布日 2015. 11. 11

(21) 申请号 201510314020. 0

C10G 47/18(2006. 01)

(22) 申请日 2008. 01. 11

C10G 65/16(2006. 01)

(30) 优先权数据

2007-006210 2007. 01. 15 JP

2007-006215 2007. 01. 15 JP

(62) 分案原申请数据

200880001359. 3 2008. 01. 11

(71) 申请人 吉坤日矿日石能源株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 关浩幸 东正浩

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

务所(普通合伙) 11277

代理人 刘新宇 李茂家

(51) Int. Cl.

C10G 45/04(2006. 01)

权利要求书1页 说明书11页

(54) 发明名称

液体燃料的制造方法

(57) 摘要

本发明涉及液体燃料的制造方法。本发明的第1制造方法为以处于130~160℃范围内的边界点为界,将含有正构烷烃、含氧化合物和烯烃且蒸馏性状的终点为360℃以下的原料油分离为第1馏分和第2馏分,使用含有含固体酸的载体和负载于该载体上的周期表第VIII族金属的第1催化剂、第2催化剂分别对第1馏分和第2馏分进行氢化精制。另外,第2制造方法为使含有含结晶性铝硅酸盐和非定形固体酸的载体以及使用作为构成元素不含氯的铂化合物负载于载体的铂的催化剂与含有烷属烃的原料油相接触进行氢解处理,从而获得分解生成油。

1. 一种液体燃料的制造方法,其特征在于,具备以下工序:

以处于 130 ~ 160℃范围内的边界点为界,将含有正构烷烃、含氧化合物和烯烃且蒸馏性状的终点为 360℃以下的原料油分离为蒸馏性状的终点为前述边界点以下的第 1 馏分和蒸馏性状的初馏点为前述边界点以上的第 2 馏分的步骤;

使用含有含固体酸的载体和负载于该载体上的周期表第 VIII 族金属的第 1 催化剂对前述第 1 馏分进行氢化精制的步骤;

使用含有含固体酸的载体和负载于该载体上的周期表第 VIII 族金属的第 2 催化剂对前述第 2 馏分进行氢化精制的步骤。

2. 根据权利要求 1 所述的液体燃料的制造方法,其特征在于,前述第 1 催化剂和第 2 催化剂分别含有作为前述周期表的第 VIII 族金属的钨和 / 或铂。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的液体燃料的制造方法,其特征在于,前述第 1 催化剂和第 2 催化剂分别含有硼或磷。

4. 根据权利要求 1 ~ 3 任一项所述的液体燃料的制造方法,其特征在于,前述原料油是利用一氧化碳的还原反应制造的。

## 液体燃料的制造方法

[0001] 本申请是中国专利申请 200880001359.3 的分案申请,原申请 200880001359.3 的申请日为 2008 年 1 月 11 日,其名称为“液体燃料的制造方法”。

### 技术领域

[0002] 本发明涉及通过氢化精制处理或氢解处理,从烷属烃制造液体燃料的方法。

### 背景技术

[0003] 近年来,石油、轻油等液体燃料中的硫分率限制迅速地严格起来。因此,对于硫分率和芳香族烃含量低、环境优异的绿色液体燃料的要求迅速增高。与此相对应,即便在燃料油制造业中也研究了各种绿色燃料的制造方法。绿色燃料例如可如下制造:例如以沥青、生物量 (biomass)、煤、天然气等作为起始原料利用气化反应或改质反应制造合成气体(一氧化碳和氢气),之后以合成气体为原料利用费-托 (FT) 合成法进行制造。进而,通过将作为 FT 合成产物的重质馏分的蜡氢解,可以制造富含异构烷烃的燃料基材,对在催化剂存在下将蜡等烷属烃进行氢解的工艺充满期待。

[0004] 一般来说,利用 FT 合成法获得的燃料基材由于以正构烷烃为主要成分、含有含氧化合物或烯烃,因此不适于直接作为汽油或轻油使用,有必要进行氢化精制。该氢化精制以除去含氧化合物、烯烃的氢化(向烷烃转换)和正构烷烃的异构化为主要目的(例如参照专利文献 1、2),特别是对于轻油而言为了确保良好的低温流动性,重要的是将正构烷烃转变成异构烷烃。

[0005] 另一方面,对于氢解工艺进行阐述时,以减压轻油为原料的氢解工艺是具有数十年历史的确立的技术,已经商业化。但是,在该氢解工艺中,代替减压轻油以烷属烃为原料时,由于烷属烃的氢解的反应性与减压轻油大大不同,因此难以直接转用减压轻油时的催化剂。因而,以烷属烃用的高性能催化剂的开发为目的极力进行研究开发时,提出了例如在含有氧化硅-氧化铝的载体上负载铂的催化剂(例如参照专利文献 3)。

[0006] 专利文献 1:美国专利第 5378348 号说明书

[0007] 专利文献 2:国际公开第 01/057160 号小册子

[0008] 专利文献 3:日本特开平 6-41549 号公报

### 发明内容

#### [0009] 发明要解决的问题

[0010] 为了提高制造绿色燃料的工艺的经济性,最重要的是增加目标各燃料基材的收率。即,在氢化精制中如何抑制分解反应是把握提高工艺经济性的关键。另外,作为燃料使用时,从正构烷烃向异构烷烃的转换对于汽油而言有助于辛烷值的提高、对于轻油而言有助于低温流动性的提高,因此从燃料品质的观点出发很重要。

[0011] 但是,为上述专利文献 1、2 所公开的氢化精制方法时,当使用含有正构烷烃、含氧化合物和烯烃的燃料基材作为原料时,很难同时达成从正构烷烃向异构烷烃的异构化、除

去含氧化合物、烯烃的氢化和目标燃料基材的高收率。特别是非常难以兼顾从正构烷烃向异构烷烃的充分异构化和目标燃料基材的高收率。

[0012] 另外,使用了上述专利文献 3 所公开的催化剂的现有氢解工艺在以下方面有待改善。即,在烷属烃的氢解工艺中,从经济性的观点出发,(1) 催化剂的分解活性高、(2) 中间馏分的收率高在提高过程经济性方面是很重要的。但是,当催化剂的分解活性高时,由于暂时生成的中间馏分易于分解,因此中间馏分的收率减少,其结果工艺的经济性降低。即,由于(1)和(2)处于折衷关系,因此非常难以兼顾(1)和(2),这成为烷属烃的氢解工艺的经济性提高的巨大障碍。

[0013] 本发明是鉴于这种事实完成的,其第 1 目的在于提供收率良好地制造富含异构烷烃的燃料基材的液体燃料的制造方法。另外,本发明的第 2 目的在于提供在氢解含有烷属烃的原料油时,在充分高地维持催化剂的分解活性的同时可选择性提高中间馏分收率的液体燃料的制造方法。

#### [0014] 用于解决问题的方案

[0015] 本发明为了解决上述课题提供了一种液体燃料的制造方法(以下简称作“第一制造方法”),其特征在于,具备以下工序:以处于 130 ~ 160℃范围内的边界点为界,将含有正构烷烃、含氧化合物和烯烃且蒸馏性状的终点为 360℃以下的原料油分离为蒸馏性状的终点为上述边界点以下的第 1 馏分和蒸馏性状的初馏点为上述边界点以上的第 2 馏分的步骤;使用含有含固体酸的载体和负载于该载体上的周期表第 VIII 族金属的第 1 催化剂对上述第 1 馏分进行氢化精制的步骤;使用含有含固体酸的载体和负载于该载体上的周期表第 VIII 族金属的第 2 催化剂对上述第 2 馏分进行氢化精制的步骤。

[0016] 上述第 1 制造方法中,上述第 1 催化剂和第 2 催化剂优选分别含有作为周期表的第 VIII 族元素的钨和 / 或铂。

[0017] 另外,上述第 1 制造方法中,上述第 1 催化剂和第 2 催化剂优选分别含有硼或磷。

[0018] 另外,上述第 1 制造方法中作为原料使用的原料油优选利用一氧化碳的还原反应制造。

[0019] 另外,本发明提供一种液体燃料的制造方法(以下简称作“第 2 制造方法”),其特征在于,使含有载体以及铂的催化剂与含有烷属烃的原料油相接触进行氢解处理,从而获得裂解生成油,其中,所述载体含有结晶性铝硅酸盐和无定形固体酸,以及所述铂是使用作为构成元素不含氯的铂化合物负载于载体的。

[0020] 予以说明,本发明中所谓的“中间馏分”是指沸点范围为 145 ~ 360℃的馏分。另外,本发明中所谓的“氢解”除了烷属烃的分解反应之外,还可包括从正构烷烃向异构烷烃的异构化反应。

[0021] 上述第 2 制造方法中优选上述原料油含有 70 质量%以上的正构烷烃。通过将这种原料油氢解,可以在充分高地维持催化剂的分解活性的同时,选择性地进一步提高中间馏分的收率。

[0022] 另外,上述第 2 制造方法中,优选结晶性铝硅酸盐为超稳定化 Y 型沸石。由此,可以选择性地进一步提高中间馏分的收率。

[0023] 另外,上述第 2 制造方法中,负载于载体的铂的负载量优选相对于载体的质量为 0.1 ~ 2.0 质量%。由此,可以在充分高地维持催化剂的分解活性的同时,选择性地进一步

提高中间馏分的收率。

[0024] 另外,上述第 2 制造方法中,原料油优选含有利用一氧化碳的还原反应产生的烷属烃。由此,可以在高水平地维持催化剂的分解活性和中间馏分收率的同时,高效地将正构烷烃转变成异构烷烃。

[0025] 另外,上述第 2 制造方法中,优选裂解生成油中沸点小于 360℃的烷属烃相对于原料油中沸点 360℃以上烷属烃的比例为 70 质量%以上。

[0026] 另外,上述第 2 制造方法中,优选铂化合物为选自四氨合硝酸铂(II)和二硝基二氨合铂(II)的 1 种以上的化合物。

[0027] 发明的效果

[0028] 通过本发明的液体燃料的制造方法,可以高效地制造富含异构烷烃的燃料基材。另外,本发明的液体燃料的制造方法特别是在利用上述第 2 制造方法时,利用氢解处理从含有烷属烃的原料油制造液体燃料时,可以在充分高地维持催化剂的分解活性的同时,选择性地提高中间馏分的收率。

## 具体实施方式

[0029] 以下,详细地说明本发明的优选实施方式。

[0030] [第 1 实施方式]

[0031] 以下所示的第 1 实施方式为上述第 1 制造方法的优选实施方式。第 1 实施方式中,作为氢化精制的原料使用含有正构烷烃、含氧化合物和烯烃、且蒸馏性状的终点为 360℃以下的原料油。这里“蒸馏性状的终点为 360℃以下的原料油”是指利用蒸馏获得本发明中使用的原料油时,“以蒸馏性状的终点为 360℃以下为目标进行蒸馏获得的原料油”。即在使用通常的商业蒸馏设备进行获得 360℃以下馏分的操作时,所得馏分中有时少量含有沸点超过 360℃的馏分,这种馏分包含在“蒸馏性状的终点为 360℃以下的原料油”中。其中,原料油中沸点超过 360℃的馏分的含量以原料油总量为基准,优选为 10 质量%以下、更优选为 5 质量%以下。

[0032] 该原料油可以是石油系基材或合成系基材的任一种,另外,还可以是石油系基材与合成系基材的混合物。另外,该原料油通常以正构烷烃为主要成分,但对于正构烷烃的量并无特别限定,通常为 60 质量%以上、优选为 70 质量%以上。另外,含氧化合物和烯烃的量并无特别限定,以原料油总量为基准,优选分别为 20 质量%以下。含氧化合物或烯烃的一者或两者的含量超过 20 质量%时,则往往氢化精制时的放热量增大,难以控制反应温度。

[0033] 第 1 实施方式中,在进行氢化精制之前,以处于 130~160℃范围内的边界点为界,将上述原料油分离为蒸馏性状的终点为上述边界点以下的第 1 馏分和蒸馏性状的初馏点为上述边界点以上的第 2 馏分。第 1 馏分和第 2 馏分的分离可以使用例如蒸馏塔等蒸馏装置利用常压蒸馏进行。

[0034] 第 1 馏分和第 2 馏分的边界点如上所述从 130~160℃的范围选择,优选为 135~150℃、更优选为 140~145℃。特别优选的例子为将第 1 馏分和第 2 馏分的边界点设定为 145℃,分离为蒸馏性状的终点小于 145℃的第 1 馏分(石脑油)和蒸馏性状的初馏点为 145℃以上的第 2 馏分(中间馏分)的方式。予以说明,第 1 馏分的初馏点并无特别限定,为石脑油馏分时通常为 5℃以上。另外,第 2 馏分的终点并无特别限定,通常为 360℃以下。

这里,石脑油馏分优选作为石油基材使用,另外,中间馏分优选作为轻油基材使用。

[0035] 通过使这种分离的第 1 和第 2 馏分分别与特定催化剂相接触,进行氢化精制。

[0036] 第 1 馏分的氢化精制中,使用含有含固体酸的载体和负载于该载体上的周期表第 VIII 族金属的第 1 催化剂。第 1 催化剂的载体所含的固体酸可以举出氧化硅-氧化铝、氧化硅-氧化锆、氧化铝-氧化硼(alumina boria)、氧化硅-氧化镁、杂多酸、硫酸锆等无定形固体酸,铝磷酸盐(SAPO-11)、USY、丝光沸石、镁碱沸石、ZSM-22、ZSM-23、 $\beta$ -沸石的结晶性铝硅酸盐等。

[0037] 第 1 催化剂的载体还可进一步含有用于成型的粘合剂。粘合剂并无特别限定,优选的粘合剂可以举出氧化铝或二氧化硅。载体的性状并无特别限定,可以制成粒状、圆柱状(颗粒)等形状。另外,当载体含有磷和/或硼时,异构化反应易于有效进行,磷和/或硼的含量并无特别限定,优选磷和硼的总含量为 0.1 ~ 2.0 重量%。磷和硼的总含量小于 0.1 质量%时,有异构化反应的促进效果不充分的倾向,另外,超过 2.0 质量%时,有成型的催化剂的强度变得不充分的倾向。磷在催化剂中的导入方法例如可举出在烧成前的粘合剂(粘合剂为氧化铝时为一水软铝石的状态,以下同样)中添加磷酸、五氧化磷等含磷化合物的方法。另外,作为在催化剂中导入硼的方法例如可以举出在烧成前的粘合剂中添加硼酸等含硼化合物的方法。予以说明,如作为固体酸使用氧化铝-氧化硼时,当固体酸为含有磷或硼时,并非必须采用上述磷或硼的导入方法,上述磷或硼的导入方法在调整催化剂的磷或硼的含量方面有用。

[0038] 另外,第 1 催化剂中,作为负载于上述载体的周期表的第 VIII 族金属例如可以举出镍、铑、钯、铱、铂等,其中优选钯和铂。负载的金属量并无特别限定,以催化剂总量为基准优选为 0.1 ~ 2.0 质量%。

[0039] 第 1 馏分的氢化精制可以使用填充有上述第 1 催化剂的固定床反应装置进行。进行第 1 馏分的氢化精制的反应温度并无特别限定,优选为 200 ~ 380°C 的范围。反应温度小于 200°C 时,正构烷烃的异构化能力显著降低,超过 380°C 时,第 1 馏分发生轻质化、有目标燃料基材的收率减少的倾向。另外,进行第 1 馏分的氢化精制时的反应压力并无特别限定,优选为 1 ~ 12MPa、更优选为 2 ~ 6MPa。反应压力小于 1MPa 时,有催化剂易于劣化的倾向,另外,超过 12MPa 时,有反应温度上升的倾向。另外,进行第 1 馏分氢化精制时的液空间速度并无特别限定,优选为 0.1 ~ 5.0h<sup>-1</sup>。另外,相对于油所供给的总氢量之比并无特别限定,优选为 100 ~ 850NL/L。

[0040] 另外,第 2 馏分的氢化精制使用含有固体酸的载体和负载于该载体上的周期表第 VIII 族金属的第 2 催化剂。第 2 催化剂的载体所含的固体酸可以举出氧化硅-氧化铝、氧化硅-氧化锆等无定形固体酸和 SAPO-11、USY、ZSM-22 等结晶性铝硅酸盐。予以说明,当使用上述以外的酸催化剂时,由于氢化精制后的中间馏分收率有极端减少的倾向,因此不优选。

[0041] 第 2 催化剂的载体还可进一步含有用于成型的粘合剂。粘合剂并无特别限定,优选的粘合剂可以举出氧化铝或二氧化硅。载体的形状并无特别限定,可以制成粒状、圆柱状(颗粒)等形状。另外,当载体含有磷和/或硼时,异构化反应易于有效进行,磷和/或硼的含量并无特别限定,优选磷和硼的总含量为 0.1 ~ 2.0 重量%。磷和硼的总含量小于 0.1 质量%时,有异构化反应的促进效果不充分的倾向,超过 2.0 质量%时,有成型的催化剂的强

度变得不充分的倾向。向催化剂中导入磷的方法例如可以举出在烧成前的粘合剂（粘合剂为氧化铝时为一水软铝石的状态，以下同样）中添加磷酸、五氧化磷等含磷化合物的方法。另外，作为在催化剂中导入硼的方法例如可以举出在烧成前的粘合剂中添加硼酸等含硼化合物的方法。予以说明，如作为固体酸使用氧化铝-氧化硼时，当固体酸为含有磷或硼时，并非必须采用上述磷或硼的导入方法，上述磷或硼的导入方法在调整催化剂的磷或硼的含量方面有用。

[0042] 另外，第2催化剂中，作为负载于上述载体的周期表的第VIII族金属，具体例如可以举出镍、铑、钯、铱、铂等，其中优选钯和铂。负载的金属量并无特别限定，以催化剂总量为基准优选为0.1~2.0质量%。

[0043] 第2馏分的氢化精制可以使用填充有上述第2催化剂的固定床反应装置进行。进行第2馏分的氢化精制时的反应温度并无特别限定，优选为180~360℃的范围。反应温度小于180℃时，正构烷烃的异构化能力显著降低，另一方面，超过360℃时，第2馏分发生轻质化、有目标燃料基材的收率减少的倾向。另外，进行第2馏分的氢化精制时的反应压力并无特别限定，优选为1~12MPa、更优选为2~6MPa。反应压力小于1MPa时，有催化剂易于劣化的倾向，另外，超过12MPa时，有反应温度上升的倾向。另外，进行第2馏分氢化精制时的液空间速度并无特别限定，优选为0.1~4.0h<sup>-1</sup>。另外，相对于油所供给的总氢量之比并无特别限定，优选为100~850NL/L。

[0044] 如上所述，根据第1实施方式，通过以处于130~160℃范围内的边界点为界，将含有正构烷烃、含氧化合物和烯烃且蒸馏性状的终点为360℃以下的原料油分离为蒸馏性状的终点为上述边界点以下的第1馏分和蒸馏性状的初馏点为上述边界点以上的第2馏分，使用含有含固体酸的载体和负载于该载体上的周期表第VIII族金属的催化剂（第1催化剂和第2催化剂）对上述第1和第2馏分分别进行氢化精制，从而可以收率良好地制造富含异构烷烃的燃料基材。特别是，通过第1馏分的氢化精制获得的燃料基材优选作为石油基材。另外，通过第2馏分的氢化精制获得的燃料基材优选作为轻油基材。予以说明，通过第2馏分的氢化精制获得的燃料基材通常可含有灯油馏分（沸点范围145~260℃的馏分）和轻油馏分（沸点范围260~360℃），在氢化精制后，还可以使用蒸馏装置分离为灯油馏分和轻油馏分。

[0045] 予以说明，本发明的第1制造方法并非限定于上述第1实施方式。例如，在第1制造方法中，可以使用后述第2实施方式的技术。

[0046] [第2实施方式]

[0047] 以下所示的第2实施方式为上述第2制造方法的优选实施方式。第2实施方式中，使用含有载体以及铂的催化剂，其中所述载体含有结晶性铝硅酸盐和无定形固体酸，以及所述铂是使用作为构成元素不含氯的铂化合物负载于载体的。结晶性铝硅酸盐是指以铝、硅和氧的三元素所构成的结晶性金属氧化物。予以说明，在不妨碍本发明效果的范围内还可共存其他金属元素，其他金属相对于氧化铝或二氧化硅总质量的比例以氧化物换算优选为5质量%以下、更优选为3质量%以下。共存的金属元素可以举出钛、钨、钼、镓、锌等，其中从提高中间馏分收率的观点出发优选钛和钨。

[0048] 铝硅酸盐的结晶性能够以总铝原子中的4配位铝原子的比例评估，该比例可用<sup>27</sup>Al固体NMR测定。本发明中，结晶性铝硅酸盐是指4配位铝原子相对于总铝原子的比例

为 70% 以上的铝硅酸盐。即, 该比例为 70% 以上时, 均可作为第 2 实施方式的结晶性铝硅酸盐使用。通常可以使用该比例为 80% 以上、优选 85% 以上。

[0049] 结晶性铝硅酸盐可以使用所谓的沸石。结晶性铝硅酸盐优选为 Y 型或超稳定化 Y 型 (USY 型) 沸石、 $\beta$  型沸石、丝光沸石, 更优选使用超稳定化 Y 型 (USY 型) 沸石。另外, 根据需要还可组合使用 2 种以上的结晶性铝硅酸盐。

[0050] 结晶性铝硅酸盐的平均粒径并无特别限定, 优选为  $1.0 \mu\text{m}$  以下、特别优选为  $0.5 \mu\text{m}$  以下。结晶性铝硅酸盐的粒径越小, 则裂解生成油中的中间馏分的收率有增加的趋势, 因此优选。

[0051] 结晶性铝硅酸盐的含量并无特别限定, 通常以载体的总质量为基准可以在 0.1 ~ 20 质量% 的范围使用。

[0052] 另外, 作为载体所含无定形固体酸可以举出氧化硅 - 氧化铝、氧化硅 - 氧化锆、氧化硅 - 氧化钛、氧化硅 - 氧化镁、氧化硅 - 氧化锆、氧化铝 - 氧化硼。其中, 从以高水平兼顾催化剂的分解活性和中间馏分收率的观点出发, 优选氧化硅 - 氧化铝和氧化铝 - 氧化硼。

[0053] 无定形固体酸的量并无特别限定, 通常以载体的总质量为基准可以在 5 ~ 70 质量% 的范围内使用。

[0054] 含有上述结晶性铝硅酸盐和无定形固体酸的载体可以不使用粘合剂成型上述结晶性铝硅酸盐和无定形固体酸, 可以使用粘合剂进行成型、将该成型体作为载体使用。所使用的粘合剂并无特别限定, 可以使用氧化铝、二氧化硅等, 其中优选氧化铝。成型所使用的粘合剂的比例并无特别限定, 以载体的总质量为基准优选为 20 ~ 90 质量%、更优选为 40 ~ 80 质量%。粘合剂的比例小于 20 质量% 时, 载体的强度有减弱的倾向; 超过 90 质量% 时, 有无法充分获得本发明效果的倾向。

[0055] 催化剂是在含有上述结晶性铝硅酸盐和无定形固体酸的载体上负载有铂。

[0056] 用于在载体上负载铂的铂化合物的选择特别重要, 使用第 2 实施方式中作为构成元素不含氯的铂化合物。铂化合物只要是构成元素中不含氯的化合物则无特别限定, 具体地优选四氨合硝酸铂 (II) 和二硝基二氨合铂 (II)。

[0057] 予以说明, 上述铂化合物优选尽量不含作为杂质的氯。由此可以调制氯浓度充分降低的催化剂。

[0058] 铂的负载方法并无特别限定, 通常可以使用浸渍法、初湿浸渍 (incipient wetness) 法、离子交换法。铂相对于载体的负载量相对于载体的质量优选为 0.1 ~ 2.0 质量%、更优选为 0.4 ~ 1.2 质量%。铂的负载量小于 0.1 质量% 时, 有中间馏分的收率减少的倾向; 铂的负载量超过 2.0 质量% 时, 有催化剂的分解活性降低的倾向。

[0059] 予以说明, 除了上述铂还可将钯负载于载体上使用。钯的负载方法并无特别限定, 例如可以与铂同时地负载于载体。予以说明, 还负载钯时, 重要的是使用作为构成元素不含氯的钯化合物。具体地可以使用硝酸钯、醋酸钯、四氨合硝酸铂 (II) 和二硝基二氨合铂 (II) 等。

[0060] 催化剂含有铂和钯两者时, 钯相对于铂的比例 (钯 / 铂、摩尔比) 优选为 1.5 以下、更优选为 0.2 ~ 0.8。该比例超过 1.5 时, 有中间馏分的收率降低的倾向。

[0061] 作为原料油, 可以使用石油系和合成系的烃油, 优选烷属烃。这里所说的烷属烃是指含有 70 质量% 以上的正构烷烃的烃油。作为原料油, 可更优选使用一分子中的碳原子数



为 18 以上、常温下为固体的烷属烃,即通常称作石蜡的烷属烃。进而,特别优选使用常压下的沸点为 360℃ 以上的蜡。

[0062] 原料油所含的烷属烃的制法并无特别限定,优选利用作为一氧化碳还原反应的费-托合成所生成的 FT 蜡。

[0063] 氢解时,可以使用以往的固定床反应装置。固定床反应装置的原料油与催化剂的反应条件优选为温度 200 ~ 450℃、氢气压 0.5 ~ 15MPa、原料油的液空间速度 0.1 ~ 10/h,更优选为温度 250 ~ 370℃、氢压 2.0 ~ 8.0MPa、原料油的液空间速度 0.3 ~ 5.0/h。

[0064] 通过氢解处理获得的裂解生成油除了作为主要成分的中间馏分(沸点范围 145 ~ 360℃ 的馏分)之外,还含有沸点小于 145℃ 的馏分(LPG、石脑油馏分等)、沸点超过 360℃ 的馏分。另外,中间馏分可以利用蒸馏等分离为灯油馏分(沸点范围 145 ~ 260℃ 的馏分)和轻油馏分(沸点范围 260 ~ 360℃ 的馏分)。

[0065] 予以说明,本发明第 2 制造方法并非限定于上述第 2 实施方式。例如在第 2 制造方法中,可以使用上述第 1 实施方式的技术。

[0066] 实施例

[0067] 以下根据实施例和比较例更加具体地说明本发明,但本发明并非限定于以下实施例。

[0068] [ 实施例 1-1]

[0069] (原料油的调制、第 1 和第 2 馏分的分离)

[0070] 将在粒径 1.5mm 的二氧化硅载体上负载有 20 质量%的 Co、2.4 质量%的 Zr 的 FT 合成催化剂 20g 填充于固定床反应装置中,进行一氧化碳的还原反应(FT 合成)。此时的反应条件为 GHSV = 1500h<sup>-1</sup>、压力 2.5MPa、温度 225℃。从产物中除去水后,利用常压蒸馏,获得作为第 1 馏分的石脑油馏分和作为第 2 馏分的中间馏分。石脑油馏分和中间馏分的性状示于表 1。

[0071] 表 1

[0072]

|      |            | 第1馏分(石脑油馏分) | 第2馏分(中间馏分) |
|------|------------|-------------|------------|
| 蒸馏性状 | 初馏点(℃)     | 5           | 145        |
|      | 终点(℃)      | 145         | 360        |
| 组成   | 正构烷烃(质量%)  | 76          | 82         |
|      | 异构烷烃(质量%)  | 2           | 2          |
|      | 烯烃(质量%)    | 12          | 10         |
|      | 含氧化合物(质量%) | 10          | 6          |

[0073] (氢化精制)

[0074] 将在氧化硅-氧化铝载体上负载有铂的催化剂(氧化铝含量 14 质量%、铂 0.4 质量%) 20g 填充于固定床反应装置,使用该固定床反应装置,在氢气流下进行第 1 馏分的氢

化精制。此时的反应温度为 300℃、压力 3.5MPa、液空间速度 2.0h<sup>-1</sup>。另外,将在氧化硅-氧化铝载体上负载有铂的催化剂(氧化铝含量 14 质量%、铂 0.4 质量%)20g 填充于其他的固定床反应装置,使用该固定床反应装置,在氢气流下进行第 2 馏分的氢化精制。此时的反应温度为 300℃、压力 3.5MPa、液空间速度 2.0h<sup>-1</sup>。利用气相色谱分析通过第 1 馏分和第 2 馏分的氢化精制获得的各生成油,求得气体(沸点范围 5℃以下的成分)、石脑油馏分(沸点范围 5~145℃的馏分)和中间馏分(沸点范围 145~360℃的馏分)的收率以及异构烷烃占石脑油馏分和中间馏分的比例。所得结果示于表 2。予以说明,表 2 为了与后述比较例 1-1 等相比较,作为利用第 1 馏分的氢化精制获得的生成油和利用第 2 馏分的氢化精制获得生成油的混合物(质量比 50:50 的混合物),示出平均化的值(对于实施例 1-2、1-3 也同样)。另外,本实施例中,进行生成油的气相色谱测定的结果为未检测到含氧化合物和烯烃化合物,氢化反应充分地进行。

[0075] (比较例 1-1)

[0076] 与实施例 1-1 同样地进行 FT 合成,以质量比达到 50:50 混合所得第 1 馏分和第 2 馏分。接着,将在氧化硅-氧化铝载体上负载有铂的催化剂(氧化铝含量 14 质量%、铂 0.4 质量%)20g 填充于固定床反应装置,使用该固定床反应装置,在氢气流下进行上述混合原料的氢化精制。此时的反应温度为 300℃、压力 3.5MPa、液空间速度 2.0h<sup>-1</sup>。利用气相色谱分析所得生成油,求得气体、石脑油馏分和中间馏分的收率以及异构烷烃占石脑油馏分和中间馏分的比例。所得结果示于表 2。予以说明,本比较例中,进行生成油的气相色谱测定的结果为未检测到含氧化合物和烯烃化合物。

[0077] (实施例 1-2)

[0078] 首先与实施例 1-1 同样进行 FT 合成,获得具有表 1 所示性状的第 1 和第 2 馏分。接着,将在由 USY 沸石(二氧化硅/氧化铝的摩尔比 36)3 质量%和氧化铝粘合剂 97 质量%构成的载体上负载有 0.5 质量%的铂的催化剂 20g 填充于固定床反应装置,使用该固定床反应装置,在氢气流下进行第 1 馏分的氢化精制。此时的反应温度为 295℃、压力 3MPa、液空间速度 2.0h<sup>-1</sup>。另外,将在由 USY 沸石(二氧化硅/氧化铝的摩尔比 36)3 质量%和氧化铝粘合剂 97 质量%构成的载体上负载有 0.5 质量%的铂的催化剂 20g 填充于固定床反应装置,使用该固定床反应装置,在氢气流下进行第 2 馏分的氢化精制。此时的反应温度为 295℃、压力 3MPa、液空间速度 2.0h<sup>-1</sup>。利用气相色谱分析利用第 1 馏分和第 2 馏分的氢化精制获得的各生成油,求得气体、石脑油馏分和中间馏分的收率以及异构烷烃占石脑油馏分和中间馏分的比例。所得结果示于表 2。予以说明,本实施例中,进行生成油的气相色谱测定的结果为未检测到含氧化合物和烯烃化合物,氢化反应充分地进行。

[0079] (比较例 1-2)

[0080] 与实施例 1-1 同样地进行 FT 合成,以质量比达到 50:50 混合所得第 1 馏分和第 2 馏分。接着,将在由 USY 沸石(二氧化硅/氧化铝的摩尔比 36)3 质量%和氧化铝粘合剂 97 质量%构成的载体上负载有 0.5 质量%的铂的催化剂 20g 填充于固定床反应装置,使用该固定床反应装置,在氢气流下进行上述混合原料的氢化精制。此时的反应温度为 295℃、压力 3MPa、液空间速度 2.0h<sup>-1</sup>。利用气相色谱分析所得生成油,求得气体、石脑油馏分和中间馏分的收率以及异构烷烃占石脑油馏分和中间馏分的比例。所得结果示于表 2。予以说明,本比较例中,进行生成油的气相色谱测定的结果为未检测到含氧化合物和烯烃化合物。

[0081] (实施例 1-3)

[0082] 首先与实施例 1-1 同样进行 FT 合成, 获得具有表 1 所示性状的第 1 和第 2 馏分。接着, 将在由 SAPO-11 的 70 质量%和氧化铝粘合剂 30 质量%构成的载体上负载有 0.8 质量%的铂的催化剂 20g 填充于固定床反应装置, 使用该固定床反应装置, 在氢气流下进行第 1 馏分的氢化精制。此时的反应温度为 290℃、压力 4MPa、液空间速度 1.5h<sup>-1</sup>。另外, 将在由 SAPO-11 的 70 质量%和氧化铝粘合剂 30 质量%构成的载体上负载有铂 0.8 质量%的催化剂 20g 填充于固定床反应装置, 使用该固定床反应装置, 在氢气流下进行第 2 馏分的氢化精制。此时的反应温度为 290℃、压力 4MPa、液空间速度 1.5h<sup>-1</sup>。利用气相色谱分析利用第 1 馏分和第 2 馏分的氢化精制获得的各生成油, 求得气体、石脑油馏分和中间馏分的收率以及异构烷烃占石脑油馏分和中间馏分的比例。所得结果示于表 2。予以说明, 本实施例中, 进行生成油的气相色谱测定的结果为未检测到含氧化合物和烯烃化合物, 氢化反应充分地进行了。

[0083] (比较例 1-3)

[0084] 与实施例 1-1 同样地进行 FT 合成, 以质量比达到 50 :50 混合所得第 1 馏分和第 2 馏分。接着, 将在由 SAPO-11 的 70 质量%和氧化铝粘合剂 30 质量%构成的载体上负载有铂 0.8 质量%的催化剂 20g 充于固定床反应装置, 使用该固定床反应装置, 在氢气流下进行上述混合原料的氢化精制。此时的反应温度为 290℃、压力 4MPa、液空间速度 1.5h<sup>-1</sup>。利用气相色谱分析所得生成油, 求得气体、石脑油馏分和中间馏分的收率以及异构烷烃占石脑油馏分和中间馏分的比例。所得结果示于表 2。予以说明, 本比较例中, 进行生成油的气相色谱测定的结果为未检测到含氧化合物和烯烃化合物。

[0085] 表 2

[0086]

|        | 气体          | 石脑油馏分       |               | 中间馏分        |               |
|--------|-------------|-------------|---------------|-------------|---------------|
|        | 收率<br>(质量%) | 收率<br>(质量%) | 异构烷烃<br>(质量%) | 收率<br>(质量%) | 异构烷烃<br>(质量%) |
| 实施例1-1 | 4.8         | 47.0        | 65.2          | 48.2        | 60.5          |
| 比较例1-1 | 6.4         | 46.5        | 63.8          | 47.1        | 60.2          |
| 实施例1-2 | 8.8         | 45.8        | 42.8          | 45.4        | 46.0          |
| 比较例1-2 | 10.1        | 45.7        | 43.6          | 44.2        | 48.8          |
| 实施例1-3 | 2.0         | 49.8        | 62.4          | 48.2        | 68.9          |
| 比较例1-3 | 3.1         | 49.6        | 61.1          | 47.3        | 67.1          |

[0087] 如表 2 所示, 实施例 1-1 ~ 1-3 与比较例 1-1 ~ 1-3 相比, 能够以高水平实现含氧化合物的除去、烯烃的氢化和正构烷烃向异构烷烃的异构化, 另外, 可以收率良好地获得目标燃料基材 (石脑油馏分和中间馏分)。

[0088] (催化剂 A 的调制)

[0089] 混合平均粒径  $0.6\ \mu\text{m}$  的超稳定化 Y 型 (USY 型) 沸石 (二氧化硅 / 氧化铝 (摩尔比) : 31) 30g、氧化硅 - 氧化铝 (氧化铝含量 : 14 质量%) 500g 和一水软铝石 400g, 使用该混合物获得直径 1/16 英寸 (约 1.6mm) 的圆柱状成型体。在空气中、 $500^\circ\text{C}$  下烧成该圆柱状成型体 1 小时, 获得载体。在该载体上利用初湿浸渍法按照铂以载体的质量基准达到 0.8 质量% 浸渍四氨合硝酸铂 (II) 水溶液。浸渍后, 在  $120^\circ\text{C}$  下干燥 3 小时, 再在  $500^\circ\text{C}$  下烧成 1 小时, 获得催化剂 A。

[0090] (催化剂 B 的调制)

[0091] 除了代替氧化硅 - 氧化铝 (氧化铝含量 : 14 质量%) 使用氧化铝 - 氧化硼 (氧化硼含量 15 质量%) 之外, 与催化剂 A 的调制同样获得催化剂 B。

[0092] (催化剂 C 的调制)

[0093] 在与催化剂 A 的调制同样获得的载体上利用初湿浸渍法按照铂以载体的质量基准达到 0.6 质量%、钨达到 0.2 质量% 浸渍含有四氨合硝酸铂 (II) 和硝酸钨的水溶液 (钨 / 铂 (摩尔比) = 0.61)。浸渍后, 在  $120^\circ\text{C}$  下干燥 3 小时, 再在  $500^\circ\text{C}$  下烧成 1 小时, 获得催化剂 C。

[0094] (催化剂 D 的调制)

[0095] 除了代替四氨合硝酸铂 (II) 使用氯铂酸之外, 与催化剂 A 的调制同样获得催化剂 D。

[0096] (催化剂 E 的调制)

[0097] 除了代替四氨合硝酸铂 (II) 使用氯铂酸之外, 与催化剂 B 的调制同样获得催化剂 E。

[0098] (实施例 2-1)

[0099] 向填充有催化剂 A (100ml) 的固定床的流通式反应器内供给作为原料油的 FT 蜡 (正构烷烃含量 : 95 质量%、碳原子数分布 : 21 ~ 60、沸点  $360^\circ\text{C}$  以上的馏分的含量 : 100 质量%) 进行氢化处理。氢化处理时的氢压为 3MPa、原料油的液空间速度为 2.0/h。求得通过该氢解处理获得相对于原料油为 80 质量% 的分解产物 (沸点  $360^\circ\text{C}$  以下的馏分) 的反应温度 (80 质量% 分解温度) 和该反应温度下中间馏分 (沸点范围  $145 \sim 360^\circ\text{C}$  的馏分) 相对于原料油的收率。所得结果示于表 3。

[0100] (实施例 2-2)

[0101] 除了代替催化剂 A 使用催化剂 B 之外, 与实施例 2-1 同样地进行氢解处理, 求得 80 质量% 分解温度和中间馏分的收率。所得结果示于表 3。

[0102] (实施例 2-3)

[0103] 除了代替催化剂 A 使用催化剂 C 之外, 与实施例 2-1 同样地进行氢解处理, 求得 80 质量% 分解温度和中间馏分的收率。所得结果示于表 3。

[0104] (比较例 2-1)

[0105] 除了代替催化剂 A 使用催化剂 D 之外, 与实施例 2-1 同样地进行氢解处理, 求得 80 质量% 分解温度和中间馏分的收率。所得结果示于表 3。

[0106] (比较例 2-2)

[0107] 除了代替催化剂 A 使用催化剂 E 之外, 与实施例 2-1 同样地进行氢解处理, 求得 80

质量%分解温度和中间馏分的收率。所得结果示于表 3。

[0108] 表 3

[0109]

|         | 80 质量%分解温度 (°C) | 中间馏分收率 (质量%) |
|---------|-----------------|--------------|
| 实施例 2-1 | 299             | 56.0         |
| 实施例 2-2 | 300             | 62.0         |
| 实施例 2-3 | 297             | 56.8         |
| 比较例 2-1 | 302             | 54.8         |
| 比较例 2-2 | 305             | 60.4         |

[0110] 如表 3 所示,实施例 2-1 ~ 2-3 与比较例 2-1 和 2-2 相比,80 质量%分解温度低,另外中间馏分的收率高。