

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C10G 67/06 (2006.01)

C10G 25/00 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03814694.0

[45] 授权公告日 2008 年 9 月 17 日

[11] 授权公告号 CN 100419048C

[22] 申请日 2003.5.7 [21] 申请号 03814694.0

[30] 优先权

[32] 2002.6.24 [33] EP [31] 02291563.1

[86] 国际申请 PCT/EP2003/004853 2003.5.7

[87] 国际公布 WO2004/000975 英 2003.12.31

[85] 进入国家阶段日期 2004.12.23

[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 G·R·B·杰曼

[56] 参考文献

CN1249326A 2000.4.5

US6179994B1 2001.1.30

GB815264A 1959.6.24

审查员 王 涛

[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 1 页 说明书 9 页

[54] 发明名称

制备医用白油和工业白油的方法

[57] 摘要

一种用来自费-托法的链烷烃蒸馏塔底产品制备医用白油或工业白油的方法，其中使所述塔底产品与多相吸附剂接触。

1. 一种用来自费-托法的链烷烃蒸馏塔底产品制备医用白油或工业白油的方法，其中所述塔底产品通过下述步骤得到：

(a) 将来自费-托法的原料加氢裂化/加氢异构化，其中在来自费-托法的原料中，具有至少 60 个或更多个碳原子的化合物与具有至少 30 个碳原子的化合物的重量比至少是 0.2，并且在来自费-托法的原料中，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较低沸点的馏分和宽范围的基础油前体馏分及重质馏分，使所述基础油前体馏分的 T90wt%沸点在 350-550℃之间；

(c) 对步骤(b)中得到的宽范围的基础油前体馏分进行倾点降低步骤；

(d) 通过将步骤(c)的产品蒸馏分离出重质塔底馏分；和

(e) 使所述塔底产品与多相吸附剂接触。

2. 权利要求 1 的方法，其中所述吸附剂是活性炭。

3. 权利要求 1 或 2 的方法，其中所得到的医用白油具有如下性质：在 100℃时的运动粘度大于 8.5cSt，非环状异链烷烃含量是 80-98wt%，赛波特色度大于+30，根据 FDA 1783620('c)通过 ASTM D 2269 测定的在 280-289nm 光谱带中的紫外线吸附光谱值小于 0.70，在 290-299nm 光谱带中的紫外线吸附光谱值小于 0.60，在 300-329nm 光谱带中的紫外线吸附光谱值小于 0.40，和在 330-380nm 光谱带中的紫外线吸附光谱值小于 0.09。

4. 一种可按照权利要求 1-3 任一项的方法获得的来自费-托法的医用白油，其在 100℃时的运动粘度大于 8.5cSt，其非环状异链烷烃含量是 80-98wt%，赛波特色度大于+30，根据 FDA 1783620('c)通过 ASTM D 2269 测定的在 280-289nm 光谱带中的紫外线吸附光谱值小于 0.70，在 290-299nm 光谱带中的紫外线吸附光谱值小于 0.60，在 300-329nm 光谱带中的紫外线吸附光谱值小于 0.40，和在 330-380nm 光谱带中的紫外线吸附光谱值小于 0.09。

制备医用白油和工业白油的方法

本发明涉及一种制备来自费-托法的医用白油和工业白油的方法。所述医用白油优选在 100℃ 时的运动粘度大于 8.5cSt。

申请人已经开发了一种新方法，该方法能够由较重质的费-托合成产品同时制备各种基础油级，包括高粘度级。这样的费-托合成产品例如可以用 WO-A-9934917 中所述方法得到。

该新方法包括将所述原料加氢处理，并且优选接着进行倾点降低步骤。例如 EP-A-776959 的实施例 3 中针对不同原料描述了该方法。用较重质的原料得到的馏分随后可以通过减压蒸馏分离成 100℃ 时的运动粘度至少为 8.5cSt 的重质基础油级和 100℃ 时的运动粘度为 2-7cSt 的一种或多种基础油级。其性能等于或接近工业白油的重质基础油能够作为蒸馏塔底产品以高产率得到。

当用费-托合成产品生产产品时，不易于出现颜色问题，因为费-托法的原料非常纯，并且一般来说，几乎不形成带有颜色的芳族化合物。但申请人已经发现：至少在我们的实验室装置中，这种重质塔底馏分是浅黄色。因为这种颜色而导致该基础油不能直接作为工业白油使用。

工业白油和医用白油的特征是它们没有颜色。工业白油的赛波特色度 (Saybolt colour) (ASTM D-156) 大于+20。医用白油的赛波特色度大于+25，更特别的是等于+30。其它医用白油和工业白油的规格是分别根据如 FDA 178.3620(b) 和 FDA 178.3620(c) 在不同的 UV 光谱范围内具有低 UV 吸附量。用在食品领域中的医用白油还需要在 100℃ 时大于 8.5cSt 的运动粘度和 5wt% 沸点大于 391℃。

申请人现在发现：仅仅使没有达到所需规格的工业白油或医用白油与多相吸附剂接触并不能得到医用白油或工业白油。因此，本发明涉及一种用来自费-托法的链烷烃蒸馏塔底产品制备医用白油或工业

白油的方法，其中使所述塔底产品与多相吸附剂接触。

合适的多相吸附剂的例子是活性炭；沸石，如天然八面沸石或合成材料如镁碱沸石、ZSM-5、八面沸石、丝光沸石；金属氧化物如二氧化硅粉末、二氧化硅凝胶、氧化铝；和各种粘土，如 Attapulugus 粘土（含水的硅酸镁铝）、Porocel 粘土（水合氧化铝）。优选的吸附剂是活性炭。

一般来说，活性炭是碳的非石墨化形式的微晶体，其被加工后形成了内部孔隙，正因为此，它具有很大的表面积。已经发现，特别合适的活性炭的表面积（ N_2 , BET 法）是 $500-1500\text{m}^2/\text{g}$ ，优选 $900-1400\text{m}^2/\text{g}$ ，Hg 孔体积是 $0.1-1.0\text{ml}/\text{g}$ ，优选 $0.2-0.8\text{ml}/\text{g}$ 。术语“Hg 孔体积”表示用水银孔率法测定的孔体积。用还具有下述性质的活性炭能够得到非常好的结果：微孔直径分布为 $0.2-2\text{nm}$ ，平均为 $0.5-1\text{nm}$ ，孔径分布（水银孔率法）为 $1-10000\text{nm}$ ，优选 $1-5000\text{nm}$ ，用氮气孔率法测定的总孔体积为 $0.4-1.5\text{ml}/\text{g}$ ，优选 $0.5-1.3\text{ml}/\text{g}$ 。其它优选的物理特征包括：表观堆密度为 $0.25-0.55\text{g}/\text{ml}$ ，粒度为 $0.4-3.5\text{nm}$ ，优选 $0.5-1.5\text{nm}$ ，整体破碎强度至少为 0.8MPa ，优选至少为 1.0MPa 。合适的可以商购的活性炭的例子包括 Chemviron 型的 Chemviron F-400 (FILTRASORB 400)、DARCO GCL 8*30 和 DARCO GCL 12*40 (FILTRASORB 和 DARCO 都是商标)。

在本发明的方法中使用的活性炭优选是干燥的活性炭。这表示以活性炭的总重量计，活性炭的水含量应当小于 $2\text{wt}\%$ ，优选小于 $1\text{wt}\%$ ，更优选小于 $0.5\text{wt}\%$ 。这通常意味着活性炭在用于本发明的方法前必须先进行干燥。可以用本领域已知的传统干燥法在场外或在现场进行干燥。合适的干燥法的例子是在氮气气氛中在 $100-500^\circ\text{C}$ 的温度范围内将活性炭干燥 $1-48$ 小时。在使用活性炭固定床的情况下，优选现场干燥活性炭，即将活性炭充填成床后进行干燥。

为了进一步改善基础油的质量，塔底产品与活性炭的接触条件（温度、压力、空速）可以在很宽的范围内变化。已经发现：在这方面合适的温度范围是 $20-300^\circ\text{C}$ ，优选 $30-200^\circ\text{C}$ ，更优选 $40-150^\circ\text{C}$ 。本发明的方法的操作压力不是特别关键，可以是 $1-200\text{bar}$ ，优选 $1-100\text{bar}$ ，

最优选 1-20bar。已经发现：合适的重量小时空速是 0.2-25kg/l/hr，优选 0.5-10kg/l/hr，更优选 1-5kg/l/hr。本发明的方法适宜于在不加氢气的条件下进行。

用下述方法可以得到高产率的医用白油。一种利用如下步骤制备医用白油或工业白油的方法：

(a) 将来自费-托法的原料加氢裂化/加氢异构化，其中在来自费-托法的原料中，至少有 60 个或更多个碳原子的化合物与至少有 30 个碳原子的化合物的重量比至少是 0.2，并且在来自费-托法的原料中，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低沸点的馏分和宽范围的基础油前体馏分；

(c) 对步骤 (b) 中得到的宽范围的基础油前体馏分进行倾点降低步骤；

(d) 通过将步骤 (c) 的产品蒸馏分离出重质塔底馏分；和

(e) 使所述塔底馏分与多相吸附剂接触。

步骤 (a) 中使用的来自费-托法的较重质原料中，至少有 30 个碳原子的化合物至少占 30wt%，优选至少占 50wt%，更优选至少占 55wt%。另外，在来自费-托法的原料中，至少有 60 个或更多个碳原子的化合物与至少有 30 个碳原子的化合物的重量比至少是 0.2，优选至少是 0.4，更优选至少是 0.55。来自费-托法的原料优选来自于费-托产品，该产品中 $C_{20}+$ 馏分的 ASF- α 值 (Anderson-Schulz-Flory 链增长因子) 至少是 0.925，优选至少是 0.935，更优选至少是 0.945，甚至更优选至少是 0.955。

来自费-托法的原料的初沸点最高可达 400°C，但优选低于 200°C。优选地是，在费-托合成产品在步骤 (a) 中用作来自费-托法的原料之前，从费-托合成产品中至少将具有 4 个或更少碳原子的化合物和沸点在该范围内的化合物分离出去。前面详述的来自费-托法的原料构成费-托合成产品的大部分，该原料没有经过本发明定义的加氢转化步骤。除费-托产品外，其它馏分也可以成为来自费-托法的原料的一部分。

其它可能的馏分适宜为步骤(b)中得到的任何高沸点馏分。

这种来自费-托法的原料适于用费-托法得到,费-托法能够产生较重的费-托产品。并不是所有的费-托法都能够产生这样的重质产品。合适的费-托法的例子描述在 WO-A-9934917 和 AU-A-698392 中。这些方法可以产生上述费-托产品。

来自费-托法的原料和所得到的蜡质残余液产品不含或含有非常少的含硫和氮的化合物。这对于通过使用基本不含杂质的合成气的费-托反应得到的产品来说是正常的。硫和氮的含量通常要低于检测极限值,目前硫的检测极限值是 5ppm,氮是 1ppm。

为了除去费-托反应产品中存在的氧化物,为了使费-托反应产品中存在的烯烃化合物饱和,可以任选使费-托产品经受适度的加氢处理步骤。这种加氢处理方法描述在 EP-B-668342 中。适度加氢处理步骤优选表示为在该步骤中的转化率低于 20wt%,更优选低于 10wt%。本申请将转化率定义为反应生成沸点低于 370°C 馏分的沸点高于 370°C 的原料的重量百分数。经过这样的适度加氢处理后,优选从流出物中将具有 3 个或更少碳原子的低沸点化合物和沸点在该范围内的其它化合物除去,然后再用在步骤(a)中。

步骤(a)的加氢裂化/加氢异构化反应优选在氢气和催化剂的存在下进行,所述催化剂可以选自本领域普通技术人员公知的适用于该反应的那些催化剂。适用于步骤(a)的催化剂一般包括酸性官能团和加氢/脱氢官能团。优选的酸性官能团是耐火金属氧化物载体。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、氧化钛及其混合物。适用于本发明方法的催化剂中包括的载体材料优选是二氧化碳、氧化铝和二氧化硅-氧化铝。特别优选的催化剂包括负载在二氧化硅-氧化铝载体上的铂。如果需要,通过在载体上应用卤素部分,特别是氟,或应用磷部分可以提高催化剂载体的酸度。合适的加氢裂化/加氢异构化方法和合适的催化剂的例子描述在 WO-A-0014179、EP-A-532118 和先前参考的 EP-A-776959 中。

优选的加氢/脱氢官能团是 VIII 族金属,如镍、钴、铁、钨和铂。

优选 VIII 族的贵金属钨，更优选铂。催化剂可以包括更优选的贵金属加氢/脱氢活性组分，每 100 重量份载体材料中，所述活性组分的量是 0.005-5 重量份，优选 0.02-2 重量份。特别优选的用在加氢转化阶段的催化剂包括铂，每 100 重量份载体材料中，铂的量是 0.05-2 重量份，更优选 0.1-1 重量份。催化剂还可以包括粘结剂，以提高催化剂强度。粘结剂可以是非酸性的，其例子是本领域普通技术人员已知的粘土和其它粘结剂。

在步骤(a)中，原料与氢气在高温高压下在催化剂的存在下接触。温度一般是 175-380℃，优选高于 250℃，更优选是 300-370℃。压力一般是 10-250bar，优选 20-80bar。氢气供给的气体小时空速是 100-10000Nl/l/hr，优选 500-5000Nl/l/hr。烃原料供给的重量小时空速是 0.1-5kg/l/hr，优选高于 0.5kg/l/hr，更优选低于 2kg/l/hr。氢气与烃原料的比可以是 100-5000Nl/kg，优选 250-2500Nl/kg。

定义为单程反应生成沸点低于 370℃馏分的沸点高于 370℃的原料的重量百分数的步骤(a)中的转化率至少是 20wt%，优选至少是 25wt%，但优选不高于 80wt%，更优选不高于 65wt%。上述定义中使用的原料是加入步骤(a)的总烃原料，因此还可以任选将步骤(b)中得到的更高沸点的馏分再循环。

在步骤(b)中，优选将步骤(a)的产品分离成一种或多种馏分，T10wt%沸点优选在 300-450℃之间的基础油前体馏分。可以从步骤(a)的产品中分离出重质馏分，以调节所得到的医用或工业白油的粘度。如果不除去重质馏分，则白油在 100℃时的运动粘度可能远大于 15cSt。通过调节从步骤(a)的流出物中分离所述重质馏分的量和分馏点，可以使得到的医用或工业白油在 100℃时的运动粘度为 6cSt 至大于 25cSt。

如果分离重质馏分，则基础油前体馏分的 T90wt%沸点优选在 350-550℃之间。分离优选通过第一蒸馏在约大气条件下下进行，优选压力为 1.2-2bara，其中使瓦斯油产品和低沸点馏分如石脑油和煤油馏分与步骤(a)产品的较高沸点产品分离。如果如上述从步骤(a)的产

品中除去高沸点馏分,则这种适宜于至少 95wt%在高于 370°C 的温度下沸腾的较高沸点馏分在真空蒸馏步骤中进一步分离,其中得到真空瓦斯油馏分、基础油前体馏分和任选的更高沸点馏分。真空蒸馏适宜于在 0.001-0.05bara 的压力下进行。

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。应当将倾点降低处理理解为所有能够使基础油的倾点降低 10°C 以上,优选降低 20°C 以上,更优选降低 25°C 以上的工艺。所述倾点降低处理优选通过所谓的催化脱蜡工艺进行。

催化脱蜡工艺可以通过在催化剂和氢气存在于使基础油前体馏分的倾点按前面的规定降低的任何方法进行。合适的脱蜡催化剂是多相催化剂,包括分子筛,并任选与具有加氢功能的金属如 VIII 族金属组合。已经证明分子筛,更适宜的是中度孔径的沸石,具有在催化脱蜡条件下降低基础油前体馏分倾点的良好催化能力。中度孔径的沸石的孔直径优选是 0.35-0.8nm。合适的中度孔径的沸石是丝光沸石、ZSM-5、ZSM-12、ZSM-22、ZSM-23、SSZ-32、ZSM-35 和 ZSM-48。另一类优选的分子筛是二氧化硅-氧化铝磷酸盐(SAPO)材料,其中最优选 SAPO-11,例如 US-A-4859311 中所述。在没有任何 VIII 族金属存在的情况下,ZSM-5 可以任选以其 HZSM-5 的形式使用。其它分子筛优选与外加的 VIII 族金属组合使用。合适的 VIII 族金属是镍、钴、铂和钯。可能组合的例子是 Ni/ZSM-5、Pt/ZSM-23、Pd/ZSM-23、Pt/ZSM-48 和 Pt/SAPO-11。合适的分子筛和脱蜡条件的其它细节和例子例如描述在 WO-A-9718278、US-A-5053373、US-A-5252527 和 US-A-4574043 中。

脱蜡催化剂还适宜包括粘结剂。所述粘结剂可以是合成的或天然的(无机)物质,如粘土、二氧化硅和/或金属氧化物。天然粘土的例子是蒙脱石和高岭土类。粘结剂优选是多孔粘结剂材料,例如耐火氧化物,其例子是: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-氧化钪、二氧化硅-氧化铍、二氧化硅-氧化钛,以及三元组合物,如二氧化硅-氧化铝-氧化钪、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

选使用基本上没有氧化铝的低酸性耐火氧化物粘结剂材料。这些粘结剂材料的例子是二氧化硅、氧化锆、二氧化钛、二氧化锆、氧化硼及前面列举的这些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上述的中孔沸石晶体和上述基本上没有氧化铝的低酸性耐火氧化物粘结剂材料，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经过表面脱铝处理得到改性。优选的脱铝处理方法是使粘结剂和沸石的挤出物与氟硅酸盐水溶液接触，例如在 US-A-5157191 或 WO-A-0029511 中所述。上述合适的脱蜡催化剂的例子是二氧化硅结合并脱铝的 Pt/ZSM-5、二氧化硅结合并脱铝的 Pt/ZSM-23、二氧化硅结合并脱铝的 Pt/ZSM-12、二氧化硅结合并脱铝的 Pt/ZSM-22，例如在 WO-A-0029511 和 EP-B-832171 中所述。

催化脱蜡条件在本领域是已知的，一般包括：操作温度为 200-500℃，适宜为 250-400℃，氢压是 10-200bar，优选 40-70bar，重量小时空速 (WHSV) 是 0.1-10kg 油每升催化剂每小时 (kg/l/hr)，适宜为 0.2-5kg/l/hr，更适宜为 0.5-3kg/l/hr，氢与油的比是每升油 100-2000 升氢气。在脱蜡步骤中通过在 40-70bar 之间在 315-375℃ 之间变化温度，可以制备具有适宜于在 -10℃ 至 -60℃ 变化的不同倾点规格的基础油。

在步骤 (d) 中，步骤 (d) 的脱蜡流出物任选在被闪蒸出一些低沸点化合物后被分离成一种或多种低粘度基础油产品和重质蒸馏塔底产品。如上所述，这种塔底产品在步骤 (e) 中与多相吸附剂接触。例如这种塔底馏分可以达到工业白油的规格。因此，本发明还涉及一种使来自费-托法的工业白油升级为医用白油的方法，该方法是用上述方式使工业白油与多相吸附剂接触。

本发明还涉及一种医用白油，其在 100℃ 时的运动粘度大于 8.5cSt，非环状异链烷烃含量是 80-98wt%，赛波特色度是 +30，根据 FDA 178.3620 (c) 通过 ASTM D 2269 测定的在 280-289nm 光谱带中的紫外线吸附光谱值小于 0.70，在 290-299nm 光谱带中的紫外线吸附光

谱值小于 0.60, 在 300-329nm 光谱带中的紫外线吸附光谱值小于 0.40, 和在 330-380nm 光谱带中的紫外线吸附光谱值小于 0.09。

上述医用白油可以用作增塑剂或脱模工艺用油。该脱模剂可有利地用在食品包装领域中。

下面用非限定性实施例说明本发明。

实施例 1

塔底馏分具有表 1 列举的性能(原料 1), 该塔底馏分是通过来自费-托法的原料进行上述步骤(a)-(d)得到的, 用该馏分制备医用白油。步骤(a)中使用的来自费-托法的原料是费-托产品的 $C_5-C_{750}^{\circ}C^+$ 馏分, 该费-托产品与 WO-A-9934917 中使用实施例 III 的催化剂在实施例 VII 中得到的产品相同。所述原料含有约 60wt% 的 C_{30}^+ 产品。 C_{60}^+/C_{30}^+ 的比约为 0.55。

表 1

	原料 1	原料 2
在 100°C 时的运动粘度	7.532	11.11
密度 (d20/4)	824.5	831.2
5wt% 沸点, Pt °C	470	479
倾点, °C	-9	-45
赛波特色度 (ASTM D 156)	-4	
ASTM 色度 (ASTM D 1500)		L3.0

使塔底馏分以 1g/g.h (约 0.4 l/l.h) 的流量以上流模式在 85°C 下通过 "Chemviron" 木炭型 F-400 干燥粗颗粒床约 100 小时。

UV 吸附值和赛波特色度列在表 2 中。表 2 中的结果显示: 来自费-托法的塔底馏分可以得到医用白油。在该实施例中, 所述塔底馏分基本上达到了工业白油的规格。因此, 该实施例还证明了用这种简单的吸附法可以将来自费-托法的工业白油转化成医用白油。

实施例 2

重复实施例 1, 不同之处是使用原料 2。用与原料 1 相应的方式得到原料 2。在更高温度下进行催化脱蜡, 从而对于塔底馏分原料 2

得到更低的倾点。

表 2

性能->馏分:	UV 范围 280-289nm	290-29 9 nm	300-32 9 nm	330-38 0 nm	赛波特 色度
工业白油规格*(最大值)	4	3.3	2.3	0.8	>+20
医用白油规格**(最大值)	0.70	0.60	0.40	0.09	+30
原料 1	1.11	1.65	2.89	0.9	-4
原料 2	5.0	4.6	5.0	5.4	颜色太深不能 用赛波特量度
实施例 1 得到的油	0.14	0.10	0.03	0.01	+30
实施例 2 得到的油	0.12	0.10	0.06	0.02	+25

*根据 FDA 178.3620(b) 用 ASTM 2269 测定

**根据 FDA 178.3620(c) 用 ASTM 2269 测定