

[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 03808588.7

[45] 授权公告日 2006 年 9 月 20 日

[11] 授权公告号 CN 1276062C

[22] 申请日 2003.4.15 [21] 申请号 03808588.7

[30] 优先权

[32] 2002.4.15 [33] EP [31] 02252637.0

[86] 国际申请 PCT/EP2003/003927 2003.4.15

[87] 国际公布 WO2003/087273 英 2003.10.23

[85] 进入国家阶段日期 2004.10.15

[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 R·H·克拉克

G·T·卡尔加特吉 E·M·莱内

审查员 李德宝

[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 宁家成

权利要求书 1 页 说明书 8 页

[54] 发明名称

提高瓦斯油十六烷值的方法

[57] 摘要

通过向石油衍生瓦斯油中加入一定量的具有比石油衍生瓦斯油的十六烷值 A 更高的十六烷值 B 的费-托衍生瓦斯油，来提高基于石油衍生瓦斯油的瓦斯油产品的十六烷值至目标十六烷值 Y 的方法，其中所加入的费-托衍生瓦斯油的量少于如果假定线性掺合所要加入的量。

1. 通过向石油衍生瓦斯油中加入一定体积量的具有比石油衍生瓦斯油的十六烷值 A 更高的十六烷值 B 的费-托衍生瓦斯油, 来提高基于石油衍生瓦斯油的瓦斯油产品的十六烷值至目标十六烷值 Y 的方法, 其中所加入的费-托衍生瓦斯油的体积分数小于 x, 其中 x 是按照线性掺合所加入的体积分数, 并且按照如下等式计算:

$$Y = A + x (B-A) .$$

2. 权利要求 1 的方法, 其中为了提高十六烷值至目标值 Y 而以体积分数 x' 加入费-托衍生瓦斯油, 其中 Y 和 x' 按照以下的等式关联:

$$Y = A + (B-A) (-px'^2 + qx'),$$

其中 p 和 q 为常数, 满足 $1.4 < q < 1.9$ 和 $p = q - 1$ 。

3. 权利要求 2 的方法, 其中 x 大于 0.02 并小于 0.7。

4. 权利要求 3 的方法, 其中 x 小于 0.5。

5. 权利要求 1-4 中任何一项的方法, 其中所述石油衍生瓦斯油的十六烷值 A 大于 40 并小于 70。

6. 权利要求 1-4 中任何一项的方法, 其中所述石油衍生瓦斯油的十六烷值是通过近红外光谱法测量的。

7. 权利要求 5 的方法, 其中所述石油衍生瓦斯油的十六烷值是通过近红外光谱法测量的。

提高瓦斯油十六烷值的方法

技术领域

本发明涉及通过向石油衍生瓦斯油中加入一定量的费-托衍生瓦斯油来增加基于石油衍生瓦斯油的瓦斯油产品的十六烷值的方法。

背景技术

市售的石油衍生瓦斯油和费-托衍生瓦斯油的掺合物是已知的。例如，符合 California Air Resources Board (CARB)要求的商业运输燃料复配物已存在于市场上，并且该复配物是基于在 Bintulu(马来西亚)运转的 Shell MDS 费-托工艺得到的瓦斯油和石油衍生瓦斯油的掺合物。

此外已知道，石油衍生瓦斯油通常比衍生自费-托工艺的瓦斯油具有更低的十六烷值。

各种出版物都设想最终掺合物的十六烷值会遵循线性掺合法则。参见例如最近的专利出版物 WO-A-0183648。此出版物公开到，费-托燃料可以提高常规燃料的品质，这种品质提高可以从燃料参数的简单的线性掺合预见，即由美国能源部的 P. P. Shah, G. C. Sturtevant, J. H. Gregor 和 M. J. Hurnbach, Subcontract DE-AC22-85PC80017, 1998 年 6 月 6 日的 "Fischer-Tropsch Wax Characterization and Upgrading Final Report" 所详细说明了燃料参数的简单的线性掺合预见。此外，从以上提到的 WO-A-0183648 中举例说明的结果，人们可以得出十六烷值的线性掺合法则。

如果人们打算通过与费-托衍生瓦斯油掺合来增加石油衍生瓦斯油的十六烷值，并且设想存在线性掺合法则，那么人们可以计算将加入的费-托瓦斯油的需要的体积。

费-托衍生瓦斯油的一个问题是它们不是可以广泛得到的，并且据信在可预见的将来，制备这种瓦斯油的成本比制备石油衍生瓦斯油的成本要更高。这样就存在着在满足不同的成品规格的同时，使在这样的掺

合物中的费-托衍生瓦斯油的量降至最低的持续动机。

发明内容

现在，申请人惊奇地发现了使用费-托衍生瓦斯油来提升石油衍生瓦斯油品质至具有目标十六烷值的瓦斯油掺合物的以下更优化方法。

通过向石油衍生瓦斯油中加入一定体积量的具有比石油衍生瓦斯油的十六烷值 A 更高的十六烷值 B 的费-托衍生瓦斯油，来提高基于石油衍生瓦斯油的瓦斯油产品的十六烷值至目标十六烷值 Y 的方法，其中所加入的费-托衍生瓦斯油的体积量少于如果假定线性掺合所要加入的体积量。

现在，申请人惊奇地发现，与普遍的观点相反，费-托衍生瓦斯油和石油衍生瓦斯油的掺合物的十六烷值不能通过利用线性掺合假设来确定。相反，向石油衍生瓦斯油中加入一定体积的费-托衍生瓦斯油会导致比基于线性掺合法则所预期的更高的十六烷值。因此，可以通过向石油衍生瓦斯油中加入较少的费-托衍生瓦斯油来提升石油衍生瓦斯油的十六烷值至某一目标十六烷值。此发现使得可以使这种瓦斯油掺合物中费-托瓦斯油的体积降至最低，同时避免出现就十六烷值而言的所谓的产品退步。

显然，当为了获得与十六烷值等价的某一性能复配掺合物时，上述方法同样适用。

在以前的出版物中没有指出这种非线性掺合性能的原因，可能是因为所述掺合物和/或掺合组分的例如十六烷值从来没有被实际地测量。对于某些现有技术的结果，据信掺合物的十六烷值是通过对各掺合组分的十六烷值贡献应用线性掺合法则简单计算得到的。

在本发明方法中加入的费-托瓦斯油的体积分数将小于 x，其中 x 是如果线性掺合假设是根据如下等式做出时所加入的体积分数：

$$Y = A + x (B-A)。$$

所述分数 x 是 0 和 1 之间的数值，优选大于 0.02。本发明特别涉及其中费-托衍生瓦斯油的分数 x 小于 0.7，更优选小于 0.5，最优选为 0.05 至 0.3 的掺合物。

如果希望获得某一目标十六烷值 Y，体积分数 x' 可以适宜地通过利

用以下的非线性掺合法则来确定，其中 Y 和 x' 按照以下的等式关联：

$$Y = A + (B-A) (-px'^2 + qx'),$$

其中 p 和 q 为常数，满足 $1.4 < q < 1.9$ 和 $p = q-1$ ，并且其中 A 是石油衍生瓦斯油的十六烷值， B 是费-托衍生瓦斯油的十六烷值。

本发明方法中使用的石油衍生瓦斯油的十六烷值和费-托衍生瓦斯油的十六烷值可以根据标准的 ASTM D613 方法来测量。因为当在炼油厂环境实施本发明的掺合方法时该测量方法较麻烦，所以一种更优选的方法是通过例如 US-A-5349188 中详细描述的近红外光谱法 (NIR) 来测量十六烷值。这种测量将包括利用所测量的光谱与样品实际十六烷值之间的相关性。下面的模型是通过关联大量的石油衍生样品、费-托衍生瓦斯油样品和/或它们的掺合物的根据 ASTM D613 测量的十六烷值与它们的近红外光谱数据而建立的。

优选地，将本发明的方法嵌入例如在炼油厂环境下的掺合操作的自动过程控制中。这种过程控制可以使用所谓的质量评价者，其通过利用一种模型，从容易获得的原始工艺测量结果，例如通过 NIR 测量的十六烷值和体积流量，提供对所得到的掺合物的十六烷值的实时预测。甚至更优选地，通过利用例如在 WO-A-0206905 中详细描述的方法在线校准这种质量评价者。

费-托衍生瓦斯油可以是从小费-托合成的合成产物制备的任何瓦斯油。所述瓦斯油产品可以通过这种费-托合成产物的分级得到或从加氢转化(加氢裂解/加氢异构化)的费-托合成产物得到。在 EP-A-583836、WO-A-9714768、WO-A-9714769、WO-A-011116、WO-A-011117、WO-A-0183406、WO-A-0183648、WO-A-0183647、WO-A-0183641、WO-A-0020535、WO-A-0020534、EP-A-1101813 和 US-A-6204426 中描述了费-托衍生瓦斯油的实例。

适宜地，所述费-托衍生瓦斯油由至少 90 重量%，更优选至少 95 重量%的异链烷烃和正链烷烃组成。异链烷烃和正链烷烃的重量比适宜地为大于 0.3。此比率可以高达 12。适宜地该比率为 2 至 6。该比率的实际值部分取决于用于从费-托合成产物制备费-托衍生瓦斯油的加氢转

化工艺。可以存在一些环烷烃。依靠所述费-托工艺，费-托衍生瓦斯油具有基本上零含量的硫和氮(或不再可以检测到的量)。这些杂原子化合物是费-托催化剂的毒物，并且被从用作费-托工艺原料的合成气中除掉。而且，该工艺不产生芳香族化合物，或者如通常运行的，实际上没有生产芳香族化合物。由 ASTM D 4629 测定的芳香族化合物的含量典型地低于 1 重量%，优选低于 0.5 重量%，最优选低于 0.1 重量%。

所述费-托衍生瓦斯油适宜地具有主要在约 150 至 400℃ 的典型瓦斯油沸程内的蒸馏曲线。所述费-托衍生瓦斯油适宜地具有 340-400℃ 的 T90 重量%，15℃ 的密度为约 0.76 至 0.79 g/cm³，十六烷值大于 70，适宜地为约 74 至 82，并且 40℃ 下的粘度为约 2.5 至 4.0 厘沲。

所述石油衍生瓦斯油是从原油的精炼和任选的(加氢)加工得到的瓦斯油。石油衍生瓦斯油可以是在这种炼油厂加工中得到的单一的瓦斯油物流，或者是在炼油厂加工中通过不同的加工路线得到的几种瓦斯油级分的掺合物。这种在炼油厂中生产的不同的瓦斯油级分的实例是直馏瓦斯油、真空瓦斯油、在热裂解工艺中得到的瓦斯油、在流化床催化裂化装置中得到的轻质和重质循环油及从加氢裂解器装置得到的瓦斯油。石油衍生瓦斯油可以任选地包含一些石油衍生的煤油级分。

直馏瓦斯油级分是在原油炼制厂原料的常压蒸馏中得到的瓦斯油级分。其初馏点 (IBP) 为 150 至 280℃，终馏点为 (FBP) 为 320 至 380℃。真空瓦斯油是在以上所提及的原油炼制厂原料常压蒸馏所得残余物的真空蒸馏中得到的瓦斯油组分。真空瓦斯油的 IBP 为 240 至 300℃，FBP 为 340 至 380℃。热裂解工艺同样产生可用于步骤 (a) 中的瓦斯油级分。这种瓦斯油级分的 IBP 为 180 至 280℃，FBP 为 320 至 380℃。在流化床催化裂化工艺中获得的轻循环油级分的 IBP 为 180 至 260℃，FBP 为 320 至 380℃。流化床催化裂化工艺中获得的重循环油级分的 IBP 为 240 至 280℃，FBP 为 340 至 380℃。这些原料可以有 0.05 重量%以上的硫含量。最大硫含量为约 2 重量%。虽然费-托衍生瓦斯油几乎不含硫，但为了满足当前严格的低硫标准，仍需要降低石油衍生瓦斯油的硫含量。典型地，通过在加氢脱硫 (HDS) 装置中处理这些瓦斯油级分来实现硫的

降低。

在燃料加氢裂解装置中得到瓦斯油适宜地具有 150 至 280℃ 的 IBP 和 320 至 380℃ 的 FBP。

如上所述的石油衍生瓦斯油(级分)(的掺合物)的十六烷值优选大于 40 和小于 70。除了增加石油衍生瓦斯油的十六烷值外,所述掺合物的其它性能需要满足所要求的产品规格。这些性能的实例是浊点、CFPP(冷过滤器堵塞点)、闪点、密度、Di+-芳香族化合物含量、聚芳香烃和/或 95%回收的蒸馏温度。

优选地,包含费-托衍生瓦斯油和石油衍生瓦斯油的最终的掺合瓦斯油产品的硫含量为至多 2000 ppmw (每一百万重量份的份数)的硫,优选不超过 500 ppmw,最优选不超过 50 ppmw 或甚至 10 ppmw。15℃下这种掺合物的密度典型地小于 0.86 g/cm³,优选小于 0.845 g/cm³。这种掺合物的比常规瓦斯油掺合物低的密度是由于费-托衍生瓦斯油相对低的密度引起的。以上的燃料组合物适宜作为间接喷射柴油发动机或直接喷射柴油发动机的燃料,例如旋转泵、在线泵、电动泵、电子装置喷射器或常规的轨道型(rail type)柴油发动机的燃料。

最终的瓦斯油掺合物可以是加了添加剂(含添加剂)的油或未加添加剂(不含添加剂)的油。如果燃料油是加了添加剂的油,它将含有少量的一种或多种添加剂,例如选自下列添加剂的一种或多种添加剂:清净添加剂,例如得自 Infineum (例如, F7661 和 F7685)和 Octel (例如, OMA 4130D)的那些添加剂; 润滑提高剂,例如 EC 832 和 PARADYNE 655 (出自 Infineum)、HITEC E580 (出自 Ethyl Corporation)、VELTRON 6010 (出自 Infineum) (PARADYNE、HITEC 和 VELTRON 是商标),以及基于酰胺的添加剂,例如可从 Lubrizol Chemical Company 得到的那些,如 LZ 539 C; 去雾剂(dehazers),例如烷氧基化的酚醛聚合物,如商业上可以以 NALCO EC5462A (以前为 7D07) (出自 Nalco.), 及 TOLAD 2683 (出自 Petrolite) (NALCO 和 TOLAD 为商标)得到的那些; 消泡剂(如聚醚改性的聚硅氧烷,商业上可以以 TEGOPREN 5851 和 Q 25907 (出自 Dow Corning), SAG TP-325 (出自 OSi)或 RHODORSIL (出自 Rhone Poulenc)

得到) (TEGOPREN、SAG 和 RHODORSIL 是商标); 点火改进剂(十六烷值增进剂)(例如, 硝酸 2-乙基己基酯(EHN), 硝酸环己基酯, 二叔丁基过氧化物及在 US-4,208,190 第 2 栏 27 行至第 3 栏 21 行中所公开的那些); 防锈剂(例如, 由 Rhein Chemie, Mannheim, Germany 以“RC 4801”商业销售的四丙烯基琥珀酸的丙烷-1,2-二醇半酯, 或琥珀酸衍生物的多元醇酯, 该琥珀酸衍生物在至少一个 α -碳原子上有未取代或取代的含 20 至 500 个碳原子的脂肪族烃基, 例如聚异丁烯取代的琥珀酸的季戊四醇二酯); 缓蚀剂; 除臭剂; 抗磨添加剂; 抗氧剂(例如, 酚类如 2,6-二叔丁基苯酚, 或苯二胺类如 N,N'-二仲丁基-对-苯二胺); 及金属减活剂。

在加了添加剂的燃料组合物中, 每种这类附加组分的添加剂浓度优选为最高 1% w/w, 更优选 5 至 1000 ppmw, 有利地为 75 至 300 ppmw, 例如 95 至 150 ppmw。

具体实施方式

借助于以下非限制性的实施例举例说明本发明。

实施例

在此实施例中, 使用了没有任何添加剂的一种石油衍生瓦斯油和二种费-托衍生瓦斯油(FT1 和 FT2), 性能在表 1 中列出。十六烷值根据 ASTM D 613, CFR 十六烷值发动机方法进行测量。

表 1

	石油衍生瓦斯油	费-托衍生瓦斯油	
性能		FT1	FT2
密度 @15℃			
(IP365/ASTM D4052) g/cm ³	0.8503	0.776	0.7782
蒸馏			
(IP123/ASTM D86)			
IBP °C	201.0	183.5	186.5
10%	244.0	214.1	216.5
20%	259.5	228.4	234.0
30%	270.5	243.6	247.0
40%	281.0	259.5	261.0
50%	290.0	275.4	273.0
60%	299.5	291.2	285.0
70%	309.5	306.9	297.5
80%	321.0	322.9	310.5
90%	337.5	340	324.5
95%	351.0	351.3	333.5
FBP	363.5	359	339.5
十六烷值 ASTM D613	51.1	77.3	75.8
100℃下的运动粘度 (cSt)		3.103	2.665
(IP71/ASTM D445)			
硫 (IP373) ppm M	400	0	<5
碳 wt %	86.9	84.9	84.6
氢 wt %	13.2	15	15

为了将所述石油衍生瓦斯油的十六烷值 51.1 提高至表 2 所列的目标十六烷值 Y，必须加入不同量的费-托衍生瓦斯油 FT1。表 2 清楚地表明，该量少于如果假定线性掺合将要加入的量。

表 2

目标十六烷值 Y	添加到石油衍生瓦斯油中的 FT1 的分数 x	如果假定线性掺合所添加的 FT1 的分数
59.6	0.15	0.31
63.3	0.30	0.47
69.3	0.50	0.69
73.1	0.7	0.84

表 2 所示的结果清楚地显示，在掺合费-托衍生瓦斯油以达到某一目标十六烷值时，通过使用本发明的方法，需要向石油衍生瓦斯油中加入的费-托衍生瓦斯油的量相当少。该效应对 x 小于 0.5 的值尤其明显。

在使用第二种费-托衍生瓦斯油 (FT2) 来提高掺合物的十六烷值时，得到了相似的结果 (见表 3)。

表 3

目标十六烷值 Y	添加到石油衍生瓦斯油中的 FT2 的分数 x	如果假定线性掺合所添加的 FT2 的分数
57.3	0.15	0.23
62.3	0.30	0.44
65.4	0.5	0.56
68.8	0.7	0.7