



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101001940 B

(45) 授权公告日 2011.06.08

(21) 申请号 200580027312.0

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2005.07.08

C10M 101/02 (2006.01)

(30) 优先权数据

(56) 对比文件

10/897,501 2004.07.22 US

US 5912215 A, 1999.06.15, 说明书第四栏 32-58 行, 第五栏和第六栏表 1.

(85) PCT 申请进入国家阶段日

2007.02.12

审查员 扈智静

(86) PCT 申请的申请数据

PCT/US2005/024508 2005.07.08

(87) PCT 申请的公布数据

W02006/019681 EN 2006.02.23

(73) 专利权人 切夫里昂美国公司

地址 美国加利福尼亚

(72) 发明人 S·J·米勒 S·M·阿伯内西

J·M·罗森鲍姆

(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 11038

代理人 孙爱

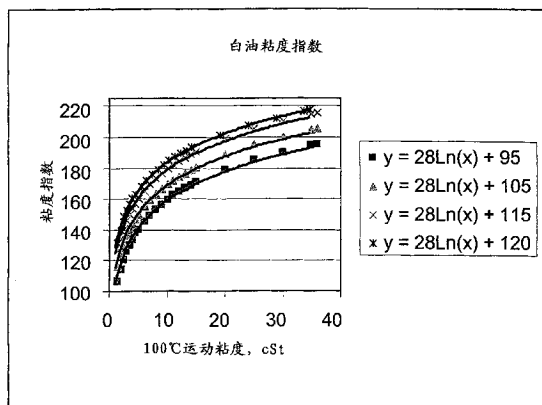
权利要求书 2 页 说明书 16 页 附图 2 页

(54) 发明名称

用高选择性和活性的石蜡加氢异构化催化剂由含蜡原料生产白油

(57) 摘要

具有 100°C 运动粘度约 1.5cSt 到 36cSt 之间、粘度指数大于公式:粘度指数 = 28 × Ln(100°C 运动粘度) + 105 的计算值、具有环烷烃官能度的分子少于 18wt%、倾点低于 0°C 和赛氏色度为 +20 或更高的白油组合物。还有,具有 100°C 运动粘度约 1.5cSt 到 36cSt 之间、粘度指数大于公式:粘度指数 = 28 × Ln(100°C 运动粘度) + 95 的计算值、具有环烷烃官能度的分子介于 5 到少于 18wt% 之间、具有多环烷烃官能度的分子少于 1.2wt%、倾点低于 0°C 和赛氏色度为 +20 或更高的白油组合物。



1. 一种白油,具有
 - a. 100℃运动粘度在 1.5cSt 到 36cSt ;
 - b. 粘度指数大于如下公式的计算值:粘度指数 = $28 \times \ln(100^\circ\text{C运动粘度}) + 105$;
 - c. 具有环烷烃官能度的分子少于 18wt% ;
 - d. 倾点低于 0℃ ;
 - e. 赛氏色度为 +20 或更高和
 - f. 大于 95wt%的饱和烃。
2. 权利要求 1 的白油,其中粘度指数大于如下公式的计算值:粘度指数 = $28 \times \ln(100^\circ\text{C运动粘度}) + 115$ 。
3. 权利要求 2 的白油,其中粘度指数大于如下公式的计算值:粘度指数 = $28 \times \ln(100^\circ\text{C运动粘度}) + 120$ 。
4. 权利要求 1 的白油,其中倾点低于 -10℃。
5. 权利要求 4 的白油,其中倾点低于 -20℃
6. 权利要求 1 的白油,其中赛氏色度是 +25 或更高。
7. 权利要求 6 的白油,其中赛氏色度是 +29 或更高。
8. 权利要求 1 的白油,另外要通过按 ASTM D 565-99 的方法进行的 RCS 试验。
9. 权利要求 1 的白油,其中 280 到 289nm 间的 UV 吸光度为 3.5 或更低,290 到 299nm 间的 UV 吸光度为 3.0 或更低,300 到 329nm 间的 UV 吸光度为 2.0 或更低,和 330 到 380nm 间的 UV 吸光度为 0.7 或更低。
10. 权利要求 9 的白油,其中 280 到 289nm 间的 UV 吸光度为 0.70 或更低,290 到 299nm 间的 UV 吸光度为 0.60 或更低,300 到 329nm 间的 UV 吸光度为 0.40 或更低,和 330 到 380nm 间的 UV 吸光度为 0.09 或更低。
11. 权利要求 1 的白油,有少于 1.2wt%的多环烷烃官能度分子。
12. 权利要求 11 的白油,有少于 0.01wt%的多环烷烃官能度分子。
13. 权利要求 1 的白油,另外具有低于如下公式计算值的 Noack 挥发度:Noack 挥发度, $\text{wt}\% = 1000 \times (100^\circ\text{C运动粘度})^{-2.7}$ 。
14. 一种白油,具有
 - a. 100℃运动粘度在 1.5cSt 到 36cSt ;
 - b. 粘度指数大于如下公式的计算值:粘度指数 = $28 \times \ln(100^\circ\text{C运动粘度}) + 95$;
 - c. 具有环烷烃官能度的分子介于 5wt%到少于 18wt%之间 ;
 - d. 具有多环烷烃官能度的分子少于 1.2wt% ;
 - e. 倾点低于 0℃ ;
 - f. 赛氏色度为 +20 或更高和
 - g. 大于 95wt%的饱和烃。
15. 权利要求 14 的白油,其中具有多环烷烃官能度的分子的重量百分数少于 0.8。
16. 权利要求 15 的白油,其中具有多环烷烃官能度的分子的重量百分数少于 0.01。
17. 权利要求 14 的白油,其中赛氏色度是 +29 或更高且通过按 ASTM D 565-99 的方法进行的 RCS 试验。
18. 权利要求 14 的白油,另外具有低于如下公式计算值的 Noack 挥发度:Noack 挥发

度, $\text{wt}\% = 1000 \times (100^\circ\text{C} \text{运动粘度})^{-2.7}$ 。

19. 权利要求 14 的白油, 其中具有环烷烃官能度的分子重量百分数在 8-15 之间。
20. 权利要求 14 的白油, 其中倾点低于 -10°C 。

用高选择性和活性的石蜡加氢异构化催化剂由含蜡原料生产白油

[0001] 发明领域

[0002] 本发明涉及使用高选择性和活性的石蜡加氢异构化催化剂由含蜡原料来生产一或多种白油的方法,以及所生产的白油组合物。

[0003] 发明背景

[0004] 白油基本无色。白油可以是工业级或医用级。ASTMD156-02 测定的工业级白油的赛氏色度大于 +20。医用级白油的赛氏色度大于 +25,更特别地是等于 +30。医用级和工业级白油的规格要求产品在不同 UV 谱范围内具有按 FDA178. 3620 和 FDA178. 3620 所限定的低 UV 吸光度。要求食品用途的医用级白油的 100°C 运动粘度大于 8. 5cSt 和 5wt% 沸点大于 391°C。

[0005] 白油具有高商业价值,但生产成本通常很高,因其需要包括加氢裂化、高压加氢处理和用吸附剂或溶剂处理在内的数个工艺步骤。就有了要以低工艺成本来生产满足白油规格要求的油的动力。期望不需加氢裂化步骤就能以高收率生产高品质工业级和医用级白油的方法,所期望方法还通过加氢异构化步骤所需的低氢气分压和工艺步骤数减少的手段而降低了成本。还期望高粘度指数白油的组合物,所期望的含环烷烃官能度分子和低倾点的组合物,这样使其可应用于许多用途。

[0006] 针对一些用低选择性和活性的加氢异构化脱蜡催化剂,采用会显著降低由含蜡原料生产白油收率的工艺步骤来制成白油或是在催化脱蜡后需要深度加工的先有技术的不足,本发明提供了解决方案。催化脱蜡之前需要加氢裂化步骤而使由含蜡原料生产白油的收率降低的方法的实例描述于 W02004/000975、EP1382639A1、EP1366137、EP1366134、EP876446、W0200181508A1、W0200027950A1。一些未认识到低氢气分压条件下使用高选择性和活性的加氢异构化脱蜡催化剂无需催化脱蜡 后大量处理步骤来以高收率生产白油的相关好处的方法的实例描述于美国专利申请号 10/744870 和 10/747152 以及美国专利 6602402。其它方法如 US20040004021A1 提及怎样来制备高粘度指数的白油,但当使用正构链烷烃大于 45wt% 和很低硫和氮含量的含蜡原料时它们并不适合,和 / 或这些方法没有最优化地由含蜡原料来高收率生产白油。

[0007] 发明概述

[0008] 本发明针对通过以下步骤生产一或多种白油的方法:

[0009] (a) 将含蜡原料在高选择性和活性的石蜡加氢异构化催化剂上于足以生产出白油的条件下进行加氢异构化脱蜡,其中高选择性和活性的石蜡加氢异构化催化剂具有 (1) 最小晶体学自由直径不低于 3.9 埃和最大晶体学自由直径不高于 6.0 埃的孔道且没有最大晶体学自由直径高于 6.0 埃孔道的 1-D10 元环分子筛、(2) 贵金属加氢组分和 (3) 耐高温氧化物载体,其中含蜡原料具有 (1) T90 沸点高于 490°C (915 °F)、(2) 正构链烷烃大于 40wt% 和 (3) 氮和硫总含量少于 25ppm ;和

[0010] (b) 从加氢异构化步骤收集一或多种白油,其中沸点从 343°C 和更高 (650 °F +) 白油的收率大于含蜡原料的 25wt%,所生产白油的倾点低于 0°C 且赛氏色度为 +20 或更高。

[0011] 本发明还针对通过以下步骤生产一或多种医用级白油的方法：

[0012] (a) 将含蜡原料在高选择性和活性的石蜡加氢异构化催化剂上于足以生产出白油的条件下进行加氢异构化脱蜡，其中高选择性和活性石蜡加氢异构化催化剂具有 (1) 最小晶体学自由直径不低于 3.9 埃和最大晶体学自由直径不高于 6.0 埃的孔道且没有最大晶体学自由直径高于 6.0 埃孔道的 1-D10 元环分子筛，其中含蜡原料具有 (1) T90 沸点高于 490°C (915 °F)、(2) 正构链烷烃大于 40wt% 和 (3) 氮和硫总含量少于 25ppm；

[0013] (b) 从加氢异构化脱蜡步骤收集一或多种工业级白油，其中：(1) 沸点从 343°C 和更高 (650 °F +) 的一或多种工业级白油的收率大于含蜡原料的 25wt%，(2) 所生产的一或多种工业级白油的倾点低于 0°C 且赛氏色度为 +20 或更高；和

[0014] (c) 在足以生产出一或多种通过 RCS 试验的医用级白油的条件下将一或多种工业级白油进行加氢精制。

[0015] 本发明还针对白油，其具有：a) 100°C 运动粘度在约 1.5cSt 到 36cSt、b) 粘度指数大于如下公式的计算值：粘度指数 = $28 \times \ln(100^\circ\text{C 运动粘度}) + 105$ 、c) 具有环烷烃官能度的分子少于 18wt%、d) 倾点低于 0°C 和 e) 赛氏色度为 +20 或更高。

[0016] 本发明还针对白油，其具有：a) 100°C 运动粘度在约 1.5cSt 到 36cSt、b) 粘度指数大于如下公式的计算值：粘度指数 = $28 \times \ln(100^\circ\text{C 运动粘度}) + 95$ 、c) 具有环烷烃官能度的分子介于 5 到少于 18wt% 之间、d) 具有多环烷烃官能度的分子少于 1.2wt%、e) 倾点低于 0°C 和 f) 赛氏色度为 +20 或更高的白油。

[0017] 本发明的白油有广泛用途。

[0018] 附图简述

[0019] 图 1 例示出 cSt 为单位的 100°C 运动粘度对本明白油粘度指数所作的图。曲线确定了本发明四个不同实施方案的粘度指数低限。曲线是 cSt 为单位的工业级或医用级白油 100°C 运动粘度的 e 为底自然对数函数。图中示出绘制四条曲线的方程式。

[0020] 图 2 例示出 100°C 运动粘度对 wt% 为单位的 Noack 挥发度的曲线。曲线确定了优选的本明白油的 Noack 挥发度上限。Noack 挥发度低于如下公式的计算值：Noack 挥发度，wt% = $1000 \times (\text{cSt 为单位的工业级或医用级白油 } 100^\circ\text{C 运动粘度})^{-2.7}$ 。

[0021] 发明详述

[0022] 本发明方法生产满足如下表 I 所列的工业级和医用级白油规格的白油。

[0023] 表 I- 白油规格

[0024]

产品性质	工业级白油 FDA178.362(b)	医用级白油 FDA178.3620(c)
ASTM D2269-99 测定的 UV 吸光度		
280-289nm	4 最大	0.70 最大
290-299nm	3.3 最大	0.60 最大
300-329nm	2.3 最大	0.40 最大
330-380nm	0.8 最大	0.09 最大
ASTM D156-02 测定的赛氏色度	>+20	+30

[0025] 医用级白油的性质用下述标准描述：欧洲药典第 3 次增补版、美国药典第 23 次增补版、US FDA 规范针对“直接”食用的 CFR172.927 节和 US FDA 规范针对“间接”食品接触的 CFR178.3620(a) 节。医用级白油必须是化学惰性的且基本无色、无嗅或无味。对于医用级白油的用途来说，厂家必须从白油中除去“易碳化物质”(RCS)。RCS 是用强酸处理时能引

起白油变色的杂质。食品及药物管理局 (FDA) 和白油生产厂对 RCS 方面有严格标准,在白油售出用于食品或药物用途前必须要满足该标准。本发明中 RCS 试验是按 ASTM D565-99 的方法进行的。在规定条件下用浓硫酸处理白油,得到的色度与参比标准进行对比来确定其是否通过试验。当油层显示无色度变化且当酸层没有比参比标准比色液更深时,报告为白油通过 RCS 试验。

[0026] 含蜡原料的选择

[0027] 适用于本发明的含蜡原料具有 T90 沸点高于 490°C (915°F) 的高沸程。此外它们还具有通常多于 40wt%、优选多于 50wt%、更优选多于 75wt% 的高含量正构链烷烃。它们还具有低含量硫和氮,通常硫和氮总和量少于 25ppm、优选少于 20ppm。可满足这些性质的含蜡原料实例是含油蜡、脱油的含油蜡、精制的下脚油、含蜡润滑剂提余液、石蜡、NAO 蜡、化学厂工艺过程中产生的蜡、脱油石油衍生的蜡、微晶蜡、费托蜡以及它们的混合物。适用于本发明的含蜡原料的倾点高于 50°C、优选高于 60°C。

[0028] 适用于本发明的含蜡原料具有高沸程。含蜡原料的 T90 沸点高于 490°C (915°F)。要想 100°C 运动粘度大于 4cst 的白油产率更高的话,优选使用更高沸程的含蜡原料。优选 T90 沸点高于 510°C (950°F)。要想运动粘度大于 8.5cSt 的白油收率高的话,使用含蜡原料应具有更高沸程,优选高于 565°C (1050°F)。W0199934917A1 中提及了从费托过程生产高粘度含蜡原料的方法的实例。从这些过程制成的蜡将具有 T90 沸点高于 510 或 565°C,且至少 60 或更多个碳原子的分子与至少 30 个碳原子的分子之重量比大于 0.20 或大于 0.40。

[0029] 优选的含蜡原料具有高含量正构链烷烃和低含量的氧、氮、硫及诸如铝、钴、钛、铁、钼、钠、锌、锡和硅的元素。优选的适用于本发明的含蜡原料含有多于 40wt% 的正构链烷烃、氧少于 1wt%、氮和硫总和量少于 25ppm 且铝、钴、钛、铁、钼、钠、锌、锡和硅总和量少于 25ppm。更优选含蜡原料含有多于 50wt% 的正构链烷烃、氧少于 0.8wt%、氮和硫总和量少于 20ppm 且铝、钴、钛、铁、钼、钠、锌、锡和硅总和量少于 20ppm。更优选含蜡原料含有多于 75wt% 的正构链烷烃、氧少于 0.8wt%、氮和硫总和量少于 20ppm 且铝、钴、钛、铁、钼、钠、锌、锡和硅总和量少于 20ppm。

[0030] 表征含蜡原料的分析试验方法

[0031] 采用 ASTM D6352 或等同方法通过模拟蒸馏过程来测定 T90 沸点。等同试验方法是指任何能够给出与标准方法基本相同结果的分析方法。T90 是指 90wt% 的蜡具有更低沸点的温度。通过将蜡熔化后采用 ASTM D4629-96 的氧化燃烧和化学发光检测法来测定氮。通过将蜡熔化后采用 ASTM D5453-00 的紫外荧光法来测定硫。测定氮和硫的试验方法在 US6503956 中有进一步描述。

[0032] 含蜡原料中氧含量是采用中子活化法测定的。对铝、钴、钛、铁、钼、钠、锌、锡和硅做元素分析所采用的方法是感应耦合等离子体原子发射光谱法 (ICP-AES)。在此技术中,将样品放入一个石英容器中 (超高纯级),向其中加入硫酸,随后将样品在一个可编程的马福炉内灰化 3 天。然后将灰化样品用 HCl 溶解,使其转化为水溶液后进行 ICP-AES 分析。最优选的含蜡原料的油含量用 ASTM D721-02 法测定为少于 10wt%。

[0033] 测定含蜡原料中正构链烷烃的重量百分数

[0034] 含蜡样品中正构链烷烃的测定应采用以 0.1wt% 检测极限分别测定 C7-C110 正构链烷烃含量的方法。

[0035] 可采用气相色谱 (GC) 法对蜡中正构链烷烃进行定量分析。GC(带有毛细管分流/不分流进样口和火焰离子检测器的 Agilent6890 或 5890) 装配有对烃非常敏感的火焰离子检测器。该方法使用一个常规用来通过沸点分离烃混合物的甲基硅树脂毛细管柱, 色谱柱是 Agilent 公司提供的 100% 甲基硅树脂的长 30 米、直径 0.25mm、0.1 微米膜厚熔融石英柱。氦气为载气 (2ml/min) 且氢气和空气用作火焰的燃料。

[0036] 含蜡原料熔融后得到 0.1g 均相样品。将样品迅速溶解于二硫化碳中得到 2wt% 溶液。若需要的话, 将溶液加热直到目视澄清且无固体, 然后注入 GC。按下列升温程序将甲基硅树脂柱加热:

[0037] 初温: 150°C (若存在 C7-C15 烃, 则初温为 50°C)

[0038] 升温速度: 6°C/min

[0039] 终温: 400°C

[0040] 终末保温时间: 5 分钟或直到没有洗脱物峰。

[0041] 然后色谱柱按碳数升高的顺序将正构链烷烃与非正构链烷烃进行有效分离。按相同方式分析一个已知的参比标样来建立具体正构链烷烃峰的洗提时间。标样是 ASTM D2887 正构链烷烃标样, 购自商家 (Agilent 或 Supelco), 掺入 5wt% Polywax500 聚乙烯 (购自 Oklahoma 的 Petrolite 公司)。将标样熔融后注入。从参比标样分析过程收集的历史数据还保证了毛细管柱的解析效率。

[0042] 若存在于样品中, 则正构链烷烃峰与样品中存在的其它类型烃会很好地分离和鉴别。那些正构链烷烃保留时间之外洗脱的峰是所谓的非正构链烷烃。用从试验运行开始持续到结束的基线对总样品进行积分。从总面积中分出正构链烷烃并进行谷-谷积分。检测出的所有峰归一化成 100%。用 EZChrom 进行峰鉴别和结果计算。

[0043] 费托蜡

[0044] 费托蜡是优选用于本发明的含蜡原料。费托蜡是费托合成的产物。在费-托合成中, 通过在适当温度和压力的反应条件下将包括氢气与一氧化碳混合物的合成气与费-托催化剂接触而形成液态和气态烃。费-托反应一般是在如下条件下进行: 约 300-700 °F (150-370 °C)、优选约 400-550 °F (205-230 °C) 的温度, 约 10-600psia (0.7-41bar)、优选 30-300psia (2-21bar) 的压力, 和催化剂空速约 100-10000cc/g/hr、优选 300-3000cc/g/hr。

[0045] 费托合成的产物可在 C1-C200+ 烃范围, 主要是在 C5-C100+ 范围。费托反应可在各种类型反应器如包含一或多个催化剂床的固定床反应器、淤浆反应器、流化床反应器或不同类型反应器的组合中进行。此反应工艺和反应器是众所周知的且公开于文献中。EP0609079 中提出了一种特别优选的费托方法, 在此完全引入作为参考。

[0046] 适合的费-托催化剂包括一或多种第 VIII 族催化金属如 Fe、Ni、Co、Ru 和 Re, 优选是钴。此外, 适合的催化剂可含有促进剂。因此, 优选的费-托催化剂包括负载于适合的无机载体材料、优选包括一或多种耐高温金属氧化物载体上的有效量的钴及 Re、Ru、Pt、Fe、Ni、Th、Zr、HF、U、Mg 和 La 之一或多种。催化剂中钴的存在量一般约在总催化剂组合物的 1-50% (重) 之间。催化剂可还含有碱性氧化物促进剂如 ThO₂、La₂O₃、MgO 和 TiO₂, 促进剂如 ZrO₂、贵金属 (Pt、Pd、Ru、Rh、Os、Ir)、造币金属 (Cu、Ag、Au) 和其它过渡金属如 Fe、Mn、Ni 和 Re。适合的载体材料包括氧化铝、氧化硅、氧化镁和氧化钛及其混合物。优选用于

含钴催化剂的载体包括氧化钛。适用的催化剂及其制备方法是已知的并例示于 US4568663 和 6130184 中。

[0047] 高选择性和活性的石蜡加氢异构化催化剂

[0048] 按照本发明,含蜡原料在高选择性和活性的石蜡加氢异构化催化剂上于足以生产出一或多种白油的条件下进行加氢异构化脱蜡。加氢 异构化优选在氢气分压高于 0.69MPa(100psia) 和低于 6.55MPa(950psia) 条件下操作来生产一或多种白油。

[0049] 高选择性和活性的石蜡加氢异构化催化剂包括:a) 具有最小晶体学自由直径不低于 3.9 埃和最大晶体学自由直径不高于 6.0 埃的孔道且没有最大晶体学自由直径高于 6.0 埃孔道的 1-D10 元环分子筛、(b) 贵金属加氢组分和 (c) 耐高温氧化物载体。优选 1-D10 元环分子筛具有最小晶体学自由直径不低于 3.9 埃和最大晶体学自由直径不高于 5.7 埃的孔道。更优选 1-D10 元环分子筛具有最小晶体学自由直径不低于 3.9 埃和最大晶体学自由直径不高于 5.4 埃的孔道。此分子筛孔道的晶体学自由直径公布于 Elsevier2001 出版的 Ch. Baerlocher、w. M. Meier 和 D. H. Olson 第十五次修订版“沸石骨架类型图册”第 10-15 页,引入作为参考。

[0050] 若分子筛孔道的晶体学自由直径未知,可用标准吸附技术和已知最小动力学直径的烃类化合物测量分子筛的有效孔径,参见 Breck 的《沸石分子筛》1974(特别是第 8 章)、Anderson 等人的 J. Catalysis58, 114(1979) 和 US4440871,其有关部分引入本文供参考。在吸附测量来确定孔径的操作中,采用标准技术。在少于约 10 分钟 ($p/p_0 = 0.5$; 25°C) 以内未达到其在分子筛上平衡吸附值的至少 95% 的某一分子可考虑排除在外,很是方便。高选择性和活性的石蜡加氢异构化催化剂一般可允许动力学直径为 4.5 至 5.3 埃的几乎没有位阻的分子。

[0051] 本发明优选的 1-D10 元环分子筛是 ZSM-48、MTT、TON、EUO、MFS 和 FER 族类的分子筛。也优选这些族类分子筛的混合物。更优选是 SSZ-32、ZSM-23、ZSM-22、ZSM-35、ZSM-48、ZSM-57 及其混合物。最优选的分子筛是 SSZ-32、ZSM-23、ZSM-22 及其混合物。

[0052] 在一个优选的实施方案中,高选择性和活性的石蜡加氢异构化催化剂具有足够的酸性,以使其 0.5g 放置于管式反应器中时,在 370°C 、1200psig 压力、氢气流速为 160ml/min 和进料速度为 1ml/hr 的条件下能转化至少 50% 的十六烷。催化剂还呈现出 40% 或更高的加氢异构化选择性。在使正十六烷 ($n\text{-C}_{16}$) 的 96% 转化为其它物种的条件下使用时,含蜡原料加氢异构化选择性按下述确定: $100 \times (\text{产物中支化 } \text{C}_{16} \text{ 的重量百分数}) / (\text{产物中支化 } \text{C}_{16} \text{ 的重量百分数} + \text{产物中 } \text{C}_{13-} \text{ 的重量百分数})$ 。

[0053] 高选择性和活性的石蜡加氢异构化催化剂含有催化活性贵金属加氢组分。催化活性贵金属的存在使产物性能、尤其是粘度指数和稳定性得到改善。贵金属是 Ru、Rh、Pd、Re、Os、Ir、Pt 和 Au。优选贵金属是 VIII 族金属或是非 Re 的那些贵金属。优选的 VIII 族金属是铂、钯及其混合物。若使用铂和 / 或钯,则活性金属的总量一般在催化剂总重的 0.1-5wt%、通常在 0.1-2wt% 范围但不超过 10wt%。

[0054] 耐高温氧化物载体可选自传统用于催化剂的氧化物载体,包括氧化硅、氧化铝、氧化硅-氧化铝、氧化镁、氧化钛以及它们的混合物。

[0055] 本发明的高选择性和活性石蜡加氢异构化催化剂示于表 II。注意所示沸石孔道的晶体学自由直径是所列出的第一个沸石的。但是,相同骨架类型编号的沸石具有与所示尺

寸接近的直径。

[0056] 表 II 高选择性和活性的石蜡加氢异构化催化剂

[0057]

骨架类 类型 编号	实施例	第一孔道 取向	沸石孔道的晶体学自由直径	成环 T 或 O 的 数目
EUO	EU-1, ZSM-50	[100]	4.1×5.4*	10
FER	镁碱沸石, ZSM-35, NU-23	[001]	4.2×5.4*←→3.5× 4.8*	10,8
LAU	浊沸石	[100]	4.0×5.3*	10
MTT	ZSM-23, EU-13, ISI-4, KZ-1, SSZ-32	[001]	4.5×5.2*	10
MFS	ZSM-57	[100]	5.1×5.4*←→3.3× 4.8*	10,8
SFF	SSZ-44	[001]	5.4×5.7*	10
STF	SSZ-35	[001]	5.4×5.7*	10
TON	θ-1, ZSM-22, NU-10, ISI-1, KZ-2	[001]	4.6×5.7*	10
	ZSM-48, EU-2, ZBM-30, EU-11		5.3×5.6*	10

[0058] * 一维或 1-D

[0059] 为进行比较,将不适用于本发明和不符合高选择性和活性石蜡加氢异构化催化剂定义的分子筛实例列于表 III。

[0060] 表 III 非高选择性和活性的石蜡加氢异构化催化剂

[0061]

骨架类 类型 编号	比较实施例	第一孔道 取向	沸石孔道的晶体学自由 直径	成环 T 或 O 的数目
AEL	AlPO-11, SAPO-11, MnAPO-11, SM-3	[001]	4.0×6.5*	10
TER	Terranovaitite	[100]	5.0×5.0*←→4.1×7.0*	10,10

[0062] * 一维或 1-D

[0063] 注意: FER、MTT 和 TON 的晶体学自由直径比 AEL 和一些其它对比骨架类型的小, 因此, 它们要比 AEL 的选择性更高。FER、MTT 和 TON 分子筛不太可能生产出可能会生色和需要更多处理才能制成白油的环结构油。

[0064] 加氢异构化脱蜡条件

[0065] 采用高选择性和活性的石蜡加氢异构化催化剂进行的加氢异构化脱蜡反应的条件包括温度低于约 357°C (675 °F)。优选温度范围从约 260°C (500 °F) 到 357°C (675 °F)、更优选约 288°C (550 °F) 到约 343°C (650 °F)。氢气分压从约 0.1MPa (14.5psia) 到低于 6.55MPa (950psia), 优选加氢异构化脱蜡过程中氢气分压从约 1.38MPa (200psia) 到低于 5.52MPa (800psia), 更优选从约 1.72MPa (250psia) 到低于 3.45MPa (500psia)。低压下的加氢异构化脱蜡反应增强了加氢异构化选择性, 使得原料发生更多加氢异构化反应和更少裂化反应, 这样具有更高粘度指数基础油的产率更高。低压加氢异构化脱蜡更全面地描述于美国专利申请号 10/747152 和美国专利 6337010 中, 引入其全部内容作为参考。本文中加氢异构化脱蜡的压力是指反应器内的氢气分压, 尽管氢气分压与总压基本相同 (或接近相同)。

[0066] 加氢异构化脱蜡反应器内的氢气存在量一般是氢气与进料之比从约 500 标准立方英尺 / 桶 (SCF/bbl) 到约 20000SCF/bbl、优选从约 1000SCF/bbl 到约 10000SCF/bbl。一般来说, 氢气将从产物中分离出来并循环回加氢异构化脱蜡反应器。

[0067] 加氢异构化脱蜡反应器的液时空速 (LHSV) 一般是约 0.2-10hr⁻¹、优选约 0.5-5hr⁻¹。氢气与烃之比在约 1.0-50 摩尔 H₂/ 摩尔烃范围、更优选约 10-20 摩尔 H₂/ 摩尔烃范围。加氢异构化脱蜡的适宜操作条件描述于美国专利 5282958 和 5135638 中, 引入其全部内容作为参考。

[0068] 含蜡原料中沸点 343°C 和更高 (650 °F +) 烃在加氢异构化脱蜡过程 (和任何后续工艺步骤) 中变成沸点 343°C 和更低 (650 °F -) 产物的转化率优选高于 20wt% 且低于 75wt%、更优选高于 20wt% 且低于 60wt%。

[0069] 加氢处理

[0070] 加氢处理是指一个催化过程, 通常是在游离氢存在下进行的, 主要目的是从原料中脱除各种金属杂质如铁、砷、铝和钴、杂原子如硫和氮、含氧化合物或芳烃。一般来说, 在加氢处理操作中烃分子的裂化反应即较大烃分子断裂成较小烃分子的反应最少化, 而不饱和和烃被全部或部分加氢。用于本发明方法的含蜡原料优选在加氢异构化脱蜡之前进行加氢处理。

[0071] 加氢处理操作所用的催化剂为本领域众所周知的。例如参见美国专利 4347121 和 4810357, 其中对加氢处理、加氢裂化和每一过程所用的典型催化剂有总体描述, 引入其全部内容作为参考。数个专利提及适用于基础油加氢来生产高品质白油过程的催化剂, 包括 EP672452、EP0097047A3、EP290100、EP0042461 和 EP672452。适合的催化剂包括选自 VIIIA 族 (按照理论与应用化学国际联合会 1975 规则) 的贵金属例如负载于在氧化铝或硅质基体上的铂或钯以及 VIII 族和第 VIB 族金属如负载于氧化铝或硅质基体上的镍-钼或镍-锡。美国专利 3852207 描述了适合的贵金属催化剂和温和条件。其它合适的催化剂描述在例如美国专利 4,157,294 和 3,904,513 中。非贵金属如镍-钼加氢金属通常以氧

化物存在于最终催化剂组合物中,但当所包含的某一金属易形成硫化物时通常会以这种还原形式或硫化物形式使用,按相应氧化物测定,优选的非贵金属催化剂组合物含有超过约 5wt%、优选约 5-40wt%的钼和 / 或钨以及至少约 0.5wt%、优选约 1-15wt%的镍和 / 或钴。含贵金属如铂的催化剂包含超过 0.01%金属、优选在 0.1-1.0%之间的金属。也可组合使用贵金属如铂和钯的混合物。

[0072] 典型的加氢处理条件在宽范围内变动。一般来说,总 LHSV 约 0.25-2.0、优选在 0.5-1.5 范围。氢气分压高于 200psia、优选在约 500-2000psia 范围。氢气循环速度一般大于 50SCF/Bbl 且优选在 1000-5000SCF/Bbl 之间。反应器中的温度在约 300-750 °F (约 150-400°C) 范围、优选在 450-725 °F (约 230-385°C) 范围。在本发明的一个实施方案中,优选的加氢条件按照使含蜡原料沸点 343°C +(650 °F +) 烃在加氢处理过程中变为含蜡原料沸点低于 343°C (650 °F) 烃的转化率少于 20wt%、优选少于 5wt%来选择。

[0073] 加氢精制

[0074] 在本发明的方法中,加氢处理可作为加氢异构化脱蜡之后为制备具有改进性能白油所采用的一个步骤。此步骤,本文称为加氢精制是要通过脱除痕量芳烃、烯烃和发色体来改进氧化稳定性、UV 稳定性和产物外观。本文所用术语 UV 稳定性是指润滑基础油或成品润滑剂的稳定性。当暴露于紫外光和空气中有可见沉淀物形成,通常为看见絮状物或混浊或者逐渐变深色时则表示不稳定。加氢精制方法的总体描述见美国专利 3852207 和 4673487。在一个实施方案中,从加氢异构化脱蜡反应器出来的脱蜡产物直接送到加氢精制反应器。

[0075] 由于加氢异构化步骤的产物品质很高,当采用轻度加氢精制步骤时,可在远比传统制造白油方法所需压力低很多的条件下进行。轻度加氢精制步骤是在总压低于 3.45MPa(500psig) 下进行的。甚至在此轻度加氢精制总压为约 1.38MPa(200psig)-3.45MPa(500psig) 条件下可以生产出高品质白油。无需任何更进一步的处理,有或没有轻度加氢精制步骤都能以高产率收集一或多种具有很好赛氏色度和低倾点的白油。

[0076] 在一个优选实施方案中,轻度加氢精制步骤是在基本与加氢异构化脱蜡步骤相同的氢气分压下进行的。基本相同的分压的意思是两个分压的差值小于 0.69MPa(100psia)。在设备中、尤其是两个反应器之间将只有很小的氢气分压压降。两个反应器之间的总压差也将基本相同。即,优选两个反应器之间的压差小于 0.69MPa(100psig)。加氢异构化脱蜡反应器和加氢精制反应器在基本相同的压力下操作会减少设备费用和简化操作。

[0077] 任选地,将加氢异构化脱蜡(未经加氢精制或经轻度加氢精制处理)后收集的一或多种白油进行后加氢精制处理来进一步改进其赛氏色度和 UV 吸光度。后加氢精制步骤在总压约 1.38MPa(200psig)-10.34MPa(1500psig)、优选约 1.72MPa(250psig)-8.28MPa(1200psig) 下进行。加氢精制过程中的总压选择为足以将未通过 RCS 试验的工业级白油变为能通过 RCS 试验的医用级白油。

[0078] 本发明任选的轻度和后加氢精制步骤在约 176°C (350 °F)-288°C (550 °F)、优选约 204°C (400 °F)-260°C (500 °F) 的温度下进行。轻度和后加氢精制反应器中液时空速为约 0.2-10hr⁻¹、优选约 0.5-5hr⁻¹。优选轻度或后加氢精制步骤所用的加氢精制催化剂包括贵金属,铂、钯或它们的混合物是优选采用的贵金属。

[0079] 蒸馏

[0080] 任选地,本发明方法在收集一或多种白油之前或之后可包括将加氢异构化脱蜡的产物蒸馏来脱除高沸点塔底馏分。此外,本方法可包括将白油蒸馏成多粘度等级,由此可收集一种以上白油。蒸馏步骤一般是通过常压或减压蒸馏或者通过常压和减压蒸馏组合来完成。常压蒸馏一般用来从初沸点约 315°C (600 °F) 到约 399°C (750 °F) 的塔底馏分中分离出轻质馏分如石脑油和中间馏分油。在较高温度下,会发生烃的热裂化而使设备结垢和降低白油收率。减压蒸馏一般是用来将白油分成不同沸程的馏分。将白油蒸馏分成不同沸程馏分能够生产出多个等级或多个粘度的白油。减压蒸馏还可用来脱除白油中赛氏色度没有其它低沸馏分理想的高沸塔底馏分。

[0081] 吸附处理

[0082] 任选地,可将本发明白油与非均相吸附剂进行接触来减少 UV 吸光度和提高赛氏色度。按此方式,工业级白油可升级为医用级白油。在一个实施方案中,所生产的全沸程白油可与非均相吸附剂进行接触。任选地,可将高沸塔底馏分或者一或多种不同粘度等级的馏分用非均相吸附剂进行处理。适用的非均相吸附剂的实例是活性炭、结晶分子筛、沸石、氧化硅-氧化铝、金属氧化物和粘土。优选的吸附剂是 w02004/000975、EP278693A 和美国专利 6468418 中提及的吸附剂,全文引入作为参考。

[0083] 白油收率和表征

[0084] 从本发明方法所产的一或多种白油的收率很高。高收率缘于综合了若干因素:1) 最初选择了高沸点、高链烷烃和低硫和氮的含蜡原料,2) 过程不需要加氢裂化,3) 高选择性和活性的加氢异构化脱蜡催化剂,和 4) 加氢异构化脱蜡过程中一般要求温和工艺条件。一或多种沸点 343°C (650 °F) 和更高的白油收率一般大于含蜡原料的 25wt%、优选大于 35wt% 且更优选大于 45wt%。

[0085] 本发明方法所生产的白油用 ASTM D156-02 法测定的赛氏色度高于 +20 或更高、优选 +25 或更高、更优选 +29 或更高、最优选为 +30。它们具有高粘度指数,优选大于公式:粘度指数 = $28 \times \ln(100^\circ\text{C 运动粘度}) + 95$ 的计算值。例如,本发明方法所生产的 100°C 运动粘度为 3cSt 的白油具有大于 126 的 VI。100°C 运动粘度是采用 ASTM D445-03 法测定的并以厘沱 (cSt) 为单位报告。 $\ln(100^\circ\text{C 运动粘度})$ 是 100°C 运动粘度的 e 为底的自然对数。更优选粘度指数大于 $28 \times \ln(100^\circ\text{C 运动粘度}) + 105$ 或 +115, 且最优选粘度指数大于 $28 \times \ln(100^\circ\text{C 运动粘度}) + 120$ 。测定粘度指数的试验方法是 ASTM D2270-93(1998)。图 1 示出了界定本发明一或多种白油的四个如上所述优选粘度指数范围的曲线。

[0086] 经洗脱柱色谱即 ASTM D 2549-02 法测定,本发明白油含有大于 95wt% 的饱和烃。烯烃的存在量少于长持续时间 C_{13} 核磁共振谱 (NMR) 的可检测值。本发明方法所生产白油具有理想的环烷烃官能度分子组成。它们所含有的全部环烷烃官能度分子少于 18wt%。一般来说,它们含有从 5wt% 到少于 18wt% 的环烷烃官能度分子,更优选它们含有从 8wt% 到 15wt% 之间的环烷烃官能度分子。它们还含有很低重量百分数的多环烷烃官能度分子。优选多环烷烃官能度分子的重量百分数少于 1.2、更优选少于 0.8、最优选少于 0.01。

[0087] 具有环烷烃和多环烷烃官能度成分的分子的组成是采用场离子质谱 (FIMS) 法确定的。FIMS 谱图是在 VG 70VSE 质谱仪上获得的。将样品借助固体探针引入,以 50°C / 分钟的速率从 40°C 加热到 500°C。质谱仪以 5 秒 / 10 个质量程的速度从 m/z 40 开始扫描到

m/z1000。将所获得的质谱加和,产生一个“平均”谱。用来自 PC-Mass Spec 的软件包对每一谱线进行 C_{13} 校正。用接近纯的支化链烷烃与高环烷烃无芳烃的基础油料的调和物评价 FIMS 离子化效率。在这些基础油中异构链烷烃和环烷烃的离子化效率基本相同。在本发明的白油中异构链烷烃和环烷烃包括高于 99.9% 的饱和烃。

[0088] 用 FIMS 将本明白油表征为链烷烃和不同不饱和数的分子。不同不饱和数的分子可包括环烷烃、烯烃和芳烃。由于本发明的白油具有很低含量的芳烃和烯烃,不同不饱和数的分子可释义为不同环数的环烷烃。例如,对于本发明的白油,1- 不饱和度是单环烷烃,2- 不饱和度是双环烷烃,3- 不饱和度是三环烷烃,4- 不饱和度是四环烷烃,5- 不饱和度是五环烷烃,6- 不饱和度是六环烷烃。若白油中存在较大量的芳烃则在 FIMS 分析中它们将被识别为 4- 不饱和度。在本明白油中 2- 不饱和度、3- 不饱和度、4- 不饱和度、5- 不饱和度和 6- 不饱和度的总和就是多环烷烃官能度分子的重量百分数。本明白油中 1- 不饱和度的总量就是单环烷烃官能度分子的重量百分数。

[0089] 通过本发明方法生产的白油具有低倾点,一般低于 0°C 。优选倾点低于 -10°C 、更优选低于 -20°C 。倾点是采用 ASTM D 5950-02 法以 1°C 增量进行测定的。结果以 $^{\circ}\text{C}$ 报告。白油的 100°C 运动粘度在 1.5cSt 到 36cSt 之间。白油的 40°C 运动粘度在 4cSt 到 240cSt 之间。粘度范围取决于含蜡原料的沸程和对白油所做的蒸馏操作步骤。

[0090] 本发明方法生产的白油有低的芳烃含量,优选低于 0.05wt%、更优选 0.01wt% 或更低。测定低含量芳烃的 HPLC-UV 测试法描述在 1999 年 3 月 16 日休斯顿 1999AIChE Spring National Meeting 上 D.C.Kramer 等人介绍的“*Influence of Group II & III Baseoil composition on VI and oxidation stability*”,和美国专利申请号 10/744389 中,它们全文并入本文供参考。

[0091] 本发明方法生产的白油将满足工业级或医用级白油的 UV 吸光度规格要求。优选本明白油在 280 到 289nm 间的 UV 吸光度为 3.5 或更低,290 到 299nm 间的 UV 吸光度为 3.0 或更低,300 到 329nm 间的 UV 吸光度为 2.0 或更低,和 330 到 380nm 间的 UV 吸光度为 0.7 或更低。更优选本明白油在 280 到 289nm 间的 UV 吸光度为 0.70 或更低,290 到 299nm 间的 UV 吸光度为 0.60 或更低,300 到 329nm 间的 UV 吸光度为 0.40 或更低,和 330 到 380nm 间的 UV 吸光度为 0.09 或更低。UV 吸光度是用 ASTM D2269-99 法测定的。

[0092] 在优选实施方案中,通过本发明方法生产的白油具有低 Noack 挥发度,一般低于公式: $\text{Noack 挥发度, wt\%} = 1000 \times (\text{cSt 为单位的工业级或医用级白油 } 100^{\circ}\text{C 运动粘度})^{-2.7}$ 的计算值,其中以 cSt 为单位的 100°C 运动粘度升幂 -2.7,例如 100°C 运动粘度为 1.5cSt 的白油其 Noack 挥发度优选低于 335, 100°C 运动粘度为 3cSt 的白油其 Noack 挥发度优选低于 52,和 100°C 运动粘度为 5cSt 的白油其 Noack 挥发度优选低于 13。图 2 示出界定本发明工业级或医用级白油的 Noack 挥发度优选上限的曲线图。Noack 挥发度的定义是当将油在 250°C 和低于大气压 20mmHg (2.67kPa ;26.7mbar) 条件下在一个有恒定空气流抽吸的试验坩锅中加热 60 分钟 (ASTMD5800) 时损失的油质量,以重量百分数表示。计算 Noack 挥发度的更方便方法和与 ASTM D-5800 很好关联的方法时采用 ASTM D6375-99 的热重分析试验 (TGA)。

[0093] 白油的应用

[0094] 本发明的白油将制成用于个人护理用品和药剂的理想基础油。它们的惰性将使其

易于在许多配方中发挥它们润滑、平滑、软化、延展和耐湿的作用。它们可与 USP 矿脂混合来制造性能更为理想的成品 USP 矿脂、个人护理用品和药物。本发明的医用级白油可用于范围从婴儿油和护肤品到防晒剂、绵纸、皮肤粘合剂和抗生素的产品。

[0095] 由本发明方法制成的白油用途广泛,如切面机油、脱模加工油和食品级油脂,用于谷仓中的抑尘油、动物饲料、杀虫剂、化学品和肥料。它们能润滑食品处理设备,浸渍包装纸来使食品保持酥脆,控制甜菜糖、醋和纸张生产过程中的泡沫,和增强鞣革工艺。低倾点白油将用于改进热熔粘合剂,它们可润滑低温设备如空调和冰箱压缩机。本发明方法所生产的运动粘度高于约 8.5cSt 的白油尤其适用于食品用途。在食品用途中,它们作为增塑剂和脱模加工油以及 3H 脱模剂铁别有价值。3H 脱模剂是美国农业部定义的可用在烤架、面包盘、刀具、剔骨台案、砧板或其它硬表面上来有助于避免食物在加工过程中粘附的物质。

[0096] 本发明的白油还具有极好的氧化和热稳定性,使得它们能很理想地用于高温用途。在不利条件下它们将提供户外长寿命。它们具有极佳的 UV 和色度稳定性,在聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚丙烯、聚乙烯、热塑性弹性体和许多其它聚合物配方中可用作内或外润滑剂。热塑性弹性体的实例是苯乙烯嵌段共聚物、线性三嵌段苯乙烯-乙烯/丁烯-苯乙烯嵌段共聚物、聚酯、聚酰胺、聚氨酯、聚烯烃、卤代烯烃共聚物合金、1,2 聚丁二烯、离聚物、氟橡胶和反-1,4-聚异戊二烯。

[0097] 由本发明方法制成的白油无色、低斑点性和无嗅,因此将制成极佳的纺织纤维润滑剂如编织油和棉花锭子油。它们与羊毛、棉、丝和许多合成纺织纤维相容。此外,它们可用作纸张加工助剂,也可用作固色加工助剂和密封剂。由于它们无色,故其也应用于很浅颜色或透明橡胶和塑料中作为增塑剂和增量剂。它们将制成着色剂的适合的溶剂。本发明方法制成的低挥发度白油尤其适用于作为增塑剂用于聚苯乙烯、苯乙烯嵌段共聚物、聚烯烃、聚乙烯形成的纤维、热塑性弹性体和许多其它聚合物生产过程中来改进和控制聚合物成品的熔体流动速率。由于本发明方法制成的白油的着色性低,它们将在不锈钢无斑点的液压和铝冷轧油领域得到应用。

[0098] 当用作聚合物生产过程的增塑剂时,本明白油的用量为每 100 重量份聚合物用 0.1-20 份白油。美国专利 6653360、6632382 和 4153588 以及 EP1382639A1 中给出了白油用作增塑剂的实例。

[0099] 实施例

[0100] 实施例 1:

[0101] 选择钴费托催化剂上制成的含高于 80wt% 正构链烷烃、低于 0.8wt% 氧和 T90 沸点为 972 °F 的加氢处理费托蜡用来进行加氢异构化脱蜡处理成为白油。加氢处理费托蜡中氮和硫总和量低于 25ppm,铝、钴、钛、铁、钼、钠、锌、锡和硅的总和量少于 25ppm。加氢处理的费托蜡中至少 30 个碳原子的分子大于 30wt%。加氢处理的费托蜡中至少 60 或更多个碳原子的分子与至少 30 个碳原子的分子之重量比小于 0.05。

[0102] 实施例 2

[0103] 将实施例 1 所述的加氢处理费托蜡在负载于耐高温氧化物载体的含 65wt% SSZ-32 沸石和贵金属氢化组分 Pt 的高选择性和活性石蜡加氢异构化催化剂上进行加氢异构化脱蜡处理。此加氢异构化脱蜡步骤是在 600 °F 的温度、LHSV 为 1hr⁻¹、300psig 的总压和 5000SCF/bbl 单程氢气的条件下进行的。将加氢异构化脱蜡步骤所生产的白油直接送到总

压也为 300psig、包含负载于氧化硅-氧化铝的 Pt/Pd 加氢精制催化剂的第二反应器。加氢精制反应器的条件是 450 °F 的温度和 LHSV 为 2.0hr⁻¹。加氢精制反应器出来的沸点 343°C 和更高 (650 °F +) 产物的收率约为进入加氢异构化反应器的加氢处理费托蜡原料的 57wt%。费托蜡中沸点 343°C 和更高 (650 °F +) 产物变成沸点 343°C 和更高 (650 °F -) 产物的转化率约为 32wt% (有约 15wt% 为原料中的 650 °F -), 展现出加氢异构化脱蜡催化剂的高活性。

[0104] 加氢精制产物的全 650 °F + 样品的 100°C 运动粘度为 4.794cSt、40°C 运动粘度为 20.36cSt 和倾点为 -29°C。此全 650 °F + 样品的粘度指数为 166。粘度指数大于根据公式: 粘度指数 = Ln(100°C 运动粘度) + 120 = 164 的计算值。加氢异构化和加氢精制反应器内操作约 400 小时后, 此全部沸点 650 °F 和更高的样品的赛氏色度为 +26。加氢异构化和加氢精制反应器内操作约 800 小时后, 沸点 650 °F 和更高的全部白油产物的赛氏色度为 +22。从加氢异构化脱蜡和加氢精制步骤收集的所有产物满足工业级白油的规格要求。

[0105] 加氢异构化和加氢精制反应器内操作约 700 小时后, 切割出 730-950 °F 间的产物馏分。此切割馏分的 100°C 运动粘度为 4.547cSt、粘度指数为 159 和倾点为 -17°C。赛氏色度为 +29。粘度指数大于根据公式: 粘度指数 = Ln(100°C 运动粘度) + 115 = 157 的计算值。

[0106] 本方法产物的色度意外好的原因部分要归功于高选择性和活性石蜡加氢异构化催化剂需要的温度较低 (600 °F), 但我们相信极好的色度主要是由于 SSZ-32 的孔道晶体学自由直径比 SAPO-11 的更受限。SSZ-32 (不是 SAPO-11) 有最小晶体学自由直径不低于 3.9 埃和最大晶体学自由直径不高于 6.0 埃的孔道且没有最大晶体学自由直径高于 6.0 埃孔道的 1-D10 元环分子筛。SSZ-32 的更窄晶体学自由直径的孔道限制了生色的环 (或其它) 结构的形成。这些样品显示甚至采用 300psig 的很温和加氢精制压力, 本方法也生产出满足工业级和大部分医用级白油规格要求的油。长时间加氢异构化反应器操作后, 通过将工业级白油在压力略高的后加氢精制反应器内进行处理或者用非均相吸附剂处理工业级白油的手段可高收率生产出医用级白油。

[0107] 实施例 3

[0108] 对实施例 2 所述的全部 650 °F + 和 730-970 °F 切割馏分的白油进行 RCS 试验。这些白油都没通过 RCS 试验。对这两个样品进行后加氢精制处理。加氢精制条件除总压从 300psig 增加到 500psig 或 1000psig 以外与前述的相同。通过在总压高于 325psig 下进行加氢精制处理所制成的白油通过了严格的 RCS 试验。对所有白油样品的分析结构汇总于表 IV。

[0109] 表 IV 白油样品

[0110]

白油检验	全产物			切割馏分	
	全部 650°F+	全部 650°F+	全部 650°F+	730-970°F	730-970°F
加氢异构化脱蜡总 压 psig	300	300	300	300	300
轻度加氢精制总压 psig	300	300	300	300	300
后加氢精制总压 psig	无	500	1000	无	1000
倾点 °C	-29			-17	
粘度, 40°C, cSt	20.36			19.19	
粘度, 100°C, cSt	4.794			4.547	
粘度指数	166			159	
赛氏色度	+26			+29	
RCS	未通过	通过	通过	未通过	通过
UV, ASTM D2269-99					
280-289nm	0.54		0.087	0.66	0.175
290-299nm	0.281		0.073	0.654	0.151
300-329nm	0.366		0.055	0.743	0.13
330-350nm	0.15		0.025	0.316	0.088
模拟蒸馏, wt%, °F					
IBP/5	584/648			651/702	
10/30	675/748			725/783	
50	812			830	
70/90	898/1027			878/941	
95/FBP	1087/1187			969/1023	
FIMS 分析, wt %					
链烷烃			87.1		86.3
1- 不饱和度			12.9		13.7
2- -不饱和度			0		0
3- -不饱和度			0		0
4- 不饱和度			0		0
5- -不饱和度			0		0
6- -不饱和度			0		0
总计			100.00		100.00
环烷烃官能度分 子, wt %			12.9		13.7

[0111] 较高压力下进行加氢精制在改进紫外吸光度方面是有效的,并且显著减少了芳烃、烯烃和发色体。在高于约 325psig 的压力下第二次加氢精制的样品是医用级白油,适用于食品和药物。

[0112] 这些样品显示,当采用本发明方法不用轻度加氢精制步骤制备工业级白油时,用来生产医用级白油的后加氢精制步骤可在一个步骤中完成。后加氢精制过程的总压必须选

择为足以使UV吸光度减少到可接收水平,或者足以使未通过RCS试验的工业级白油变成能通过RCS试验的医用级白油。

[0113] 实施例 4(比较例)

[0114] 对Sasol生产的加氢处理前的两个不同Fe基费托蜡样品进行分析,其性质汇总于表V

[0115] 表V-Fe基费托蜡

[0116]

性质	M5 蜡	C80 蜡
模拟蒸馏, wt%, °F		
5/10	718/739	809/840
20/40	761/799	875/927
50	816	940
60/80	832/878	963/1003
90/95	911/940	1033/1058
GC 分析, wt%正构链烷烃	80.73	77.02
氮, ppm	6	未测
硫, ppm	6	<6
氧, wt%	0.136	0.23

[0117] 将3份M5蜡和2份C80蜡混合起来制成一个T10沸点为756°F、T90沸点为996°F、氧少于0.2wt%和约79wt%正构链烷烃的费托蜡。两个蜡均没有加氢处理。

[0118] 将混合物蒸馏来脱除高沸点分子。蒸馏塔底油的T90沸点为1059°F。用负载于耐高温氧化物载体的低选择性和活性贵金属加氢异构化催化剂(Pt/SAPO-11)对蒸馏塔底油(含蜡原料)进行加氢异构化脱蜡处理。SAPO-11是一种孔道最小晶体学自由直径不小于3.9埃而孔道最大晶体学自由直径大于6.0埃的1-D10元环分子筛。

[0119] SAPO-11的重量百分数为85wt%。加氢异构化脱蜡条件是反应器总压为500psig、0.8LHSV和温度为650°F。后加氢精制是在负载于氧化硅-氧化铝的Pd催化剂上于1000psig总压和450°F下进行的。

[0120] 通过这些步骤制成的润滑基础油的性质示于下表VI。

[0121] 表VI

[0122]

性质	比较实施例 4 基础油
100°C粘度, cSt	8.144
粘度指数	158
倾点°C	-28
赛氏色度	+27
UV 吸光度	
280-289nm	0.007
290-299nm	0.005
300-329nm	0.001
330-380nm	<0.001
FIMS 分析,	
链烷烃	81.0
1- 不饱和度	16.3
2- - 不饱和度	1.9
3- - 不饱和度	0.0
4- - 不饱和度	0.0
5- - 不饱和度	0.0
6- - 不饱和度	0.8
总计	100.00
环烷烃官能度分子, wt%	19.0

[0123] 此比较白油实施例,即比较实施例 4 基础油是用最大晶体学自由直径超过本发明高选择性和活性加氢异构化催化剂不大于 6.0 埃的最大晶体学自由直径的分子筛(SAPO-11)制成的。在高压(1000psig)下对其进行加氢精制处理得到具有很好色度和低 UV 吸光度的白油。注意此白油的 VI 比本发明优选白油的要低。VI 值显著低于公式: $VI = 28 \times \ln(100^\circ\text{C 运动粘度}) + 105 = 164$ 的计算值。此白油不具有本发明理想的环烷烃官能度分子的组成。

[0124] 实施例 5(比较例)

[0125] 用最大晶体学自由直径超过本发明高选择性和活性加氢异构化催化剂不大于 6.0 埃的最大晶体学自由直径的分子筛(Pt/SAPO-11)将 T90 沸点高于 950 °F 的加氢处理 Co 基费托蜡进行加氢异构化脱蜡处理。加氢异构化脱蜡条件是反应器总压为 300psig 和温度约为 660-680 °F。后加氢精制是在负载于氧化硅-氧化铝的 Pd 催化剂上于 300psig 总压和 450 °F 下进行的。收集全沸程产物的馏分和沸程 730-930 °F 样品。

[0126] 通过这些步骤制成的润滑基础油的性质示于下表 VII。

[0127] 表 VII

[0128]

性质	比较实施例 5 基础油
100°C 粘度, cSt	4.3
粘度指数	147
倾点 °C	-17
赛氏色度	-1
芳烃 wt %	3.0
FIMS 分析, wt %	
链烷烃	87.0
1- 不饱和度	10.0
2- 不饱和度	0.0
3- 不饱和度	0.0
4- 不饱和度	3.0
5- 不饱和度	0.0
6- 不饱和度	0.0
总计	100.00
环烷烃官能度分子, wt %	10.0

[0129] 比较实施例 5 基础油显示了低压下加氢精制的方法对脱除用 Pt/SAPO-11 加氢异构化脱蜡的润滑基础油中的芳烃和色度无效的情况。此样品不定性为白油,因为它呈深色且芳烃含量高。

[0130] 实施例 6(比较例)

[0131] 将加氢处理的费托蜡(下表 VIII)在含 0.3% Pt 和 35% Catapal 氧化铝粘结剂的 Pt/SSz-32 催化剂上进行异构化。注意含蜡原料的 T90 沸点低于 915 °F。试验条件是加氢异构化温度为 560 °F、LHSV 为 1.0、反应器总压为 300psig 和单程氢气流速为 6000SCF/bbl。反应器流出物直接送到总压也是 300psig 的第二轻度加氢精制反应器,该反应器内包含负载于氧化硅-氧化铝的 Pt/Pd 加氢精制催化剂。反应器内的条件是温度为 450 °F 和 LHSV 为 1.0。下表 IX 给出了加氢异构化汽提塔底油(对比例 6 基油)的转化率和收率以及性质。

[0132] 表 VIII 加氢处理的费托蜡

[0133] 重度, API 40.3

[0134] 氮, ppm 1.6

[0135]	硫, ppm	2
[0136]	模拟蒸馏, wt%, °F	
[0137]	IBP/5	512/591
[0138]	10/30	637/708
[0139]	50	764
[0140]	70/90	827/911
[0141]	95/FBP	941/1047
[0142]	表 IX 制备加氢异构化的汽提塔底油	
[0143]	FT 蜡在 Pt/SSZ-32 上于 560 °F、1LHSV、300psig 和 6M SCF/bb1H ₂ 条件下进行加氢异构化	
[0144]	650 °F + 转变为 650 °F - 的转化率, wt%	15.9
[0145]	700 °F + 转变为 700 °F - 的转化率	14.1
[0146]	收率, wt%	
[0147]	C1-C2	0.11
[0148]	C3-C4	1.44
[0149]	C5-180 °F	1.89
[0150]	180-290 °F	2.13
[0151]	290-650 °F	21.62
[0152]	650 °F +	73.19
[0153]	加氢异构化的汽提塔底油 (比较实施例 6 基础油)	
[0154]	收率, 原料的 wt%	75.9
[0155]	模拟蒸馏, wt%, °F	
[0156]	IBP/5	588/662
[0157]	30/50	779/838
[0158]	95/99	1070/1142
[0159]	倾点, °C	+25

[0160] 比较实施例 6 基础油的倾点太高了, 不能认为是好品质白油。此例所用进料的 T90 沸点 (911 °F) 低于 T90 沸点高于 490°C (915 °F) 的本发明含蜡原料。加氢异构化和加氢精制步骤的总转化水平也不足以使倾点降低到 0°C 以下。此例也没有达到费托蜡进料中 650 °F + 产物大于 20wt% 且小于 75wt% 转变为沸点 650 °F - 产物的优选水平。

[0161] 本申请书所列出的所有出版物、专利和专利申请整体引入作为参考, 就像各出版物、专利和专利申请的内容被逐一或各个指出将其全部引为参考的程度一样。

[0162] 对本领域技术人员而言, 上文所公开的本发明例示性实施方案显然存在许多改进方案。因此本发明是由包括所有属于所附权利要求书范围的结构和方法构成的。

图1

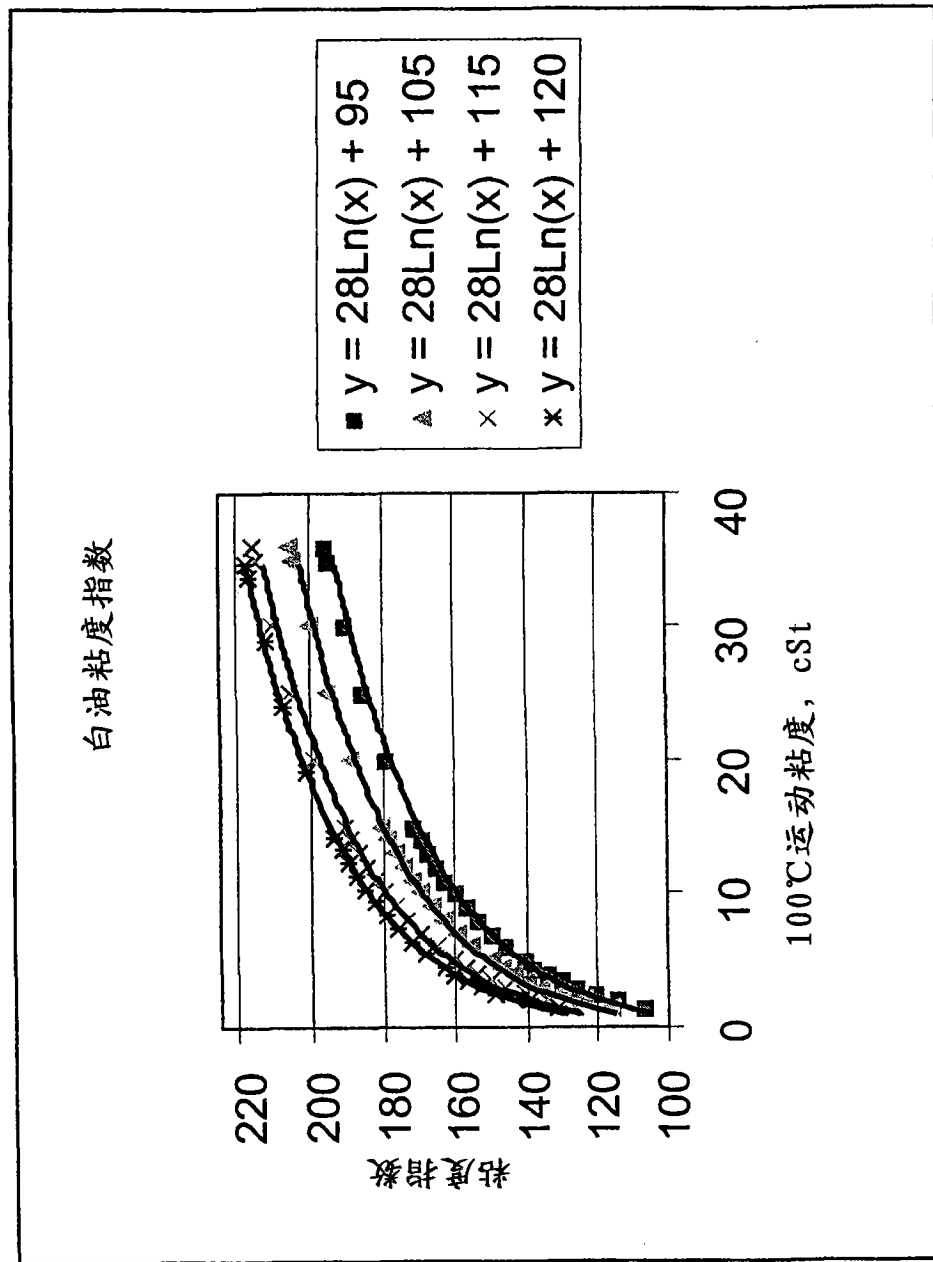


图2

白油Noack挥发度

