

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



[12] 发明专利申请公布说明书

B01J 29/70 (2006.01)
C10G 45/64 (2006.01)
C01B 39/48 (2006.01)
C10G 65/04 (2006.01)

[21] 申请号 200680047111.1

[43] 公开日 2008年12月24日

[11] 公开号 CN 101330976A

[22] 申请日 2006.12.12

[21] 申请号 200680047111.1

[30] 优先权

[32] 2005.12.13 [33] US [31] 60/749,809

[32] 2006.12.8 [33] US [31] 11/636,288

[86] 国际申请 PCT/US2006/047399 2006.12.12

[87] 国际公布 WO2007/070521 英 2007.6.21

[85] 进入国家阶段日期 2008.6.13

[71] 申请人 埃克森美孚研究工程公司

地址 美国新泽西州

[72] 发明人 多米尼克·尼可拉斯·马佐内

文伊赫·法兰克·赖

特里·尤金·赫尔顿

[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

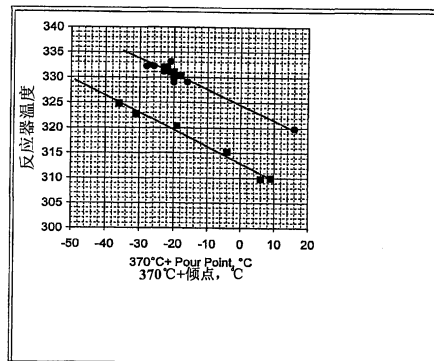
权利要求书4页 说明书21页 附图4页

[54] 发明名称

高活性的 ZSM-48 和脱蜡方法

[57] 摘要

本发明涉及高活性的 ZSM-48。更具体的说，制备具有规定纯度的高活性的 ZSM-48，所述的 ZSM-48 不含非 ZSM-48 种晶以及 ZSM-50。



◆ = SiO₂:Al₂O₃ 比约200的ZSM-48

■ = 具有本发明实施方式的 SiO₂:Al₂O₃ 比的ZSM-48

1. 一种组合物，含有二氧化硅:氧化铝摩尔比为 110 或更小的 ZSM-48 结晶，所述 ZSM-48 结晶不含非 ZSM-48 种晶和不含 ZSM-50。

2. 权利要求 1 的组合物，其中 ZSM-48 结晶不含具有纤维状形态的结晶。

3. 权利要求 2 的组合物，其中 ZSM-48 结晶不含具有针状形态的结晶。

4. 权利要求 1 的组合物，其中 ZSM-48 结晶不含 Kenyaite。

5. 权利要求 1 的组合物，其中 ZSM-48 结晶的二氧化硅:氧化铝之比小于 100。

6. 权利要求 1 的组合物，其中 ZSM-48 结晶不含非 ZSM-48 结晶。

7. 权利要求 1 的组合物，进一步含有粘结剂和氢化金属的至少一种。

8. 权利要求 7 的组合物，其中该氢化金属是贵金属。

9. 权利要求 1 的组合物，其中该 ZSM-48 结晶是 Na-型、H-型或者初合成态。

10. 权利要求 1 的组合物，其中该 ZSM-48 结晶由包含结构导向剂:二氧化硅摩尔比为 0.01-0.05 的六甲铵结构导向剂的混合物制成。

11. 权利要求 10 的组合物，其中所述混合物中的结构导向剂:二氧

化硅摩尔比为 0.015-0.025。

12. 权利要求 1 的组合物, 其中该初合成态的 ZSM-48 结晶的二氧化硅:氧化铝比为 100 或更小。

13. 权利要求 1 的组合物, 其中该初合成态的 ZSM-48 结晶的二氧化硅:氧化铝比至少为 70。

14. 一种制备包含六甲铵结构导向剂的初合成态 ZSM-48 结晶的方法, 其中该初合成态 ZSM-48 结晶不含 ZSM-50 和非 ZSM-48 种晶, 该方法包括:

制备二氧化硅或者硅酸盐、氧化铝或者铝酸盐、六甲铵盐和碱金属碱的含水混合物, 其中该混合物具有以下的摩尔比: 二氧化硅:氧化铝为 70-110, 碱:二氧化硅为 0.1-0.3, 和六甲铵盐:二氧化硅为 0.01-0.05; 和

在搅拌情况下加热该混合物足够的时间和温度以形成结晶。

15. 权利要求 14 的方法, 其中该混合物的碱:二氧化硅摩尔比为 0.14-0.18。

16. 权利要求 14 的方法, 其中该混合物的六甲铵盐:二氧化硅摩尔比为 0.015-0.025。

17. 权利要求 14 的方法, 其中锻烧该初合成态的 ZSM-48 结晶以除去六甲铵结构导向剂。

18. 权利要求 14 的方法, 其中该初合成态的 ZSM-48 结晶与粘结剂和金属氢化组份的至少一种结合。

19. 权利要求 14 的方法, 其中利用 ZSM-48 种晶制备该初合成态

的 ZSM-48 结晶。

20. 权利要求 14 的方法，其中该初合成态的 ZSM-48 结晶的二氧化硅:氧化铝之比为 70-110。

21. 一种使烃原料脱蜡的方法，其包括：在催化脱蜡条件下，使原料与 ZSM-48 催化剂接触以制备脱蜡原料，该催化剂含有二氧化硅:氧化铝摩尔比为 70-110 的 ZSM-48 结晶，而且不含非 ZSM-48 种晶和 ZSM-50。

22. 权利要求 21 的组合物，其中 ZSM-48 结晶不含具有纤维状形态的结晶。

23. 权利要求 22 的组合物，其中 ZSM-48 结晶不含具有针状形态的结晶。

24. 权利要求 21 的组合物，其中 ZSM-48 结晶不含 Kenyaite。

25. 权利要求 21 的方法，其中原料在加氢处理条件下进行加氢处理，之后与 ZSM-48 催化剂接触。

26. 权利要求 21 的方法，其中在加氢精制条件下加氢精制脱蜡的原料。

27. 权利要求 21 的方法，其中该催化脱蜡条件包括温度为 250-426 °C，压力为 791-20786kpa(100-3000psig)，液时空速为 $0.1-10\text{hr}^{-1}$ ，和氢处理气体速率为 $45-1780\text{m}^3/\text{m}^3(250-10000\text{scf/B})$ 。

28. 权利要求 25 的方法，其中该加氢处理条件包括温度为 150-426 °C，氢分压为 1480-20786kpa(200-3000psig)，空速为 $0.1-10\text{hr}^{-1}$ ，和氢

与原料之比为 $89-1780\text{m}^3/\text{m}^3(500-10000\text{scf/B})$ 。

29. 权利要求 26 的方法,其中加氢精制条件包括温度为约 $150-350^\circ\text{C}$, 总压为 $2859-20786\text{kPa}$ (约 $400-3000\text{psig}$), 液时空速为 $0.1-5\text{hr}^{-1}$, 和氢处理气体速率为 $44.5-1780\text{m}^3/\text{m}^3(250-10,000\text{scf/B})$ 。

高活性的 ZSM-48 和脱蜡方法

发明领域

本发明涉及高活性的 ZSM-48。更特别地，制备具有规定纯度的高活性 ZSM-48，该 ZSM-48 不含非 ZSM-48 种晶。

发明背景

由于环境考虑的提高，对于用于配制成机油及其他润滑油的高质量基础油需求的要求日益增加。基础油的质量受到对满足第 II 或者第 III 组要求的基础油的要求的影响。因此，存在生产满足政府的规章和原有设备制造厂强制要求的粘度指数(VI)、粘性、倾点和/或挥发性要求的基础油的压力。单靠溶剂精制要经济地满足这些对于更高基础油质量的日益增加的需求的能力是有限的。甚至借助于添加剂，调配油要求更高的基础油质量以符合现代发动机的要求。同样，富石蜡的原油的供应是有限的。

对于生产高质量的基础油，已经开发了催化脱蜡作为溶剂基方法的替代方案。脱蜡催化剂通过两种不同的机理起作用：那些主要通过异构化起作用的催化剂，和那些主要通过氢化裂解起作用的催化剂。能够通过一种机制单独起作用而把另一种机制排除在外的脱蜡催化剂，如果有的话，也是很少的。通过氢化裂解的脱蜡可利用相对低质量的原料进行。然而，这些原料通常需要更苛刻的反应条件以达到目标基础油质量，这导致较低的基础油产率，并需要另外的工艺步骤以减少由氢化裂解形成的不希望物质。

主要通过异构化起作用的脱蜡催化剂使蜡质的分子转变为支链分子。支链分子具有希望的 VI 和倾点性能。ZSM-48 是这样的脱蜡催化剂的例子。如美国专利 5,075,269 中指出的，利用双季铵化合物作

为导向剂制备 ZSM-48。导向剂和二氧化硅-氧化铝比例都会影响晶体形态，尽管导向剂的选择是更显著的因素。当利用二胺或者四胺导向剂时，得到棒或针状结晶。在高的二氧化硅：氧化铝比下利用双季铵导向剂，生成的 ZSM-48 具有片状物形态。当降低二氧化硅：氧化铝比例，利用描述于美国专利 5,075,269 或者 6,923,949 中的制备技术时，结晶纯度成为一个日益突出的问题，因为除了 ZSM-48 还生成竞争性的晶形，或者 ZSM-48 包含异质结构的沸石种子。

已知晶体形态能影响催化剂性能，尤其是影响催化剂活性和稳定性。同样，通常希望具有小的微晶尺寸，因为更小的结晶由于对于给定数量的催化剂有更大的表面积同样有利于更高的活性和稳定性。

以高纯度制备 ZSM-48 结晶是高度有利的，当用作催化剂时，具有高活性，同时呈现有利的形态。

发明概述

在一个实施方式中，本发明涉及高纯度的不含非 ZSM-48 种晶和 ZSM-50 的 ZSM-48 组合物。在不同的实施方式中，ZSM-48 结晶可以是初合成态的 H-型式或者 Na-型结晶。任选的，该组合物能包含 Kenyaite，或者优选组合物不含 Kenyaite。在另一个实施方式中，ZSM-48 组合物不含其它的非 ZSM-48 结晶。在又一实施方式中，该 ZSM-48 组合物不含具有纤维状形态的结晶。在又一个实施方式中，ZSM-48 组合物能任选包含针状结晶。优选，ZSM-48 组合物不含针状结晶。

在另一个实施方式中，本发明提供一种制备包含六甲铵结构导向剂的初合成态 ZSM-48 结晶的方法，其中该初合成态 ZSM-48 结晶不含 ZSM-50 和非 ZSM-48 种晶。该方法包括制备二氧化硅或者硅酸盐、氧化铝或者铝酸盐、六甲铵盐和碱金属碱的含水的混合物。该混合物具有以下的摩尔比：二氧化硅：氧化铝为 70-110，碱：二氧化硅为 0.1-0.3，

六甲铵盐:二氧化硅为 0.01-0.05。优选,碱:二氧化硅比为 0.14-0.18。优选,六甲铵盐:硅酸比为 0.015-0.025。在搅拌情况下加热制备的混合物足够的时间和温度以形成结晶。

在一个另外的实施方式中,提供使烃原料脱蜡的方法。根据本发明的一个实施方式,该方法包括使原料与 ZSM-48 催化剂在催化脱蜡条件下接触以制备脱蜡的原料。该催化剂包含二氧化硅:氧化铝摩尔比为 70-110 以及不含非 ZSM-48 种晶和 ZSM-50 的 ZSM-48 结晶。

附图说明

图 1 是在模板剂:二氧化硅比为 0.023 下制备的 ZSM-结晶的显微照片,显示出存在一些针状的结晶。

附图 2 是对于从模板剂:二氧化硅比为 0.018 的反应混合物中制备的 ZSM-48 结晶的显微照片,显示没有针状结晶。

附图 3 是对于从模板剂:二氧化硅比为 0.029 的反应混合物中制备的 ZSM-48 结晶的显微照片,显示存在针状结晶。

附图 4 是对于从模板剂:二氧化硅比为 0.019 的反应混合物中制备的 ZSM-48 结晶的显微照片,显示没有针状结晶。

附图 5 显示作为正-C₁₀ 转化率函数的异-C₁₀ 得率的曲线图。

附图 6 是表示反应器温度相对满足 370°C+倾点所需温度的变化曲线图。

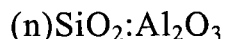
本发明的详细说明

本发明涉及特定形态的不含非 ZSM-48 种晶和不含 ZSM-50 的高纯度 ZSM-48 结晶,和制造该 ZSM-48 组合物的方法。所述 ZSM-48 结晶能是仍包含有机模板剂的“初合成态”结晶,或者该结晶可以是煅烧结晶,例如 Na-型 ZSM-48 结晶;或者该结晶可以是煅烧并离子交换的结晶,例如 H-型 ZSM-48 结晶。就“不含非 ZSM-48 种晶”来说,意思是使用的用于形成 ZSM-48 的反应混合物不包含非 ZSM-48 种晶。而代之以本发明合成的 ZSM-48 结晶或者在不利用种晶的情况下合成,

或者利用 ZSM-48 种晶进行接种。就“不含 Kenyaite 和 ZSM-50”来说，意思是如果有的话，Kenyaite 和 ZSM-50 的含量通过 X-光衍射未检出。类似地，本发明的高纯度 ZSM-48 同样不含其他的非 ZSM-48 结晶，达到通过 X-光衍射同样未检出这类其他结晶的程度。这种非可检测出的确定在 Bruker AXS 制造的配备有 Vantec-1 高速检测器的 Bruker D4 Endeavor instrument 上进行。该仪器使用无应力的硅粉标准材料(Nist 640B)进行操作。对于 2θ 为 28.44 度处的标准峰的半峰高全宽(半高宽)是 0.132。步长是 0.01794 度，时间/步骤是 2.0 秒。 2θ 扫描使用铜靶在 35 千伏和 45 毫安下进行。就“不含纤维状结晶”和“不含针状结晶”来说，意思是如果有的话，纤维状和/或针状结晶其含量通过扫描电子显微术(SEM)未能检出。扫描电镜的显微照片可用于识别具有不同形态的结晶。在本发明附图中的显微照片上显示分辨率标度(lm)。

本发明 ZSM-48 结晶的 x-光衍射图样(XRD)是由 ZSM-48 呈现的图样，即 D-间距和相对强度相当于纯 ZSM-48 的那些间距和相对强度。尽管 XRD 可用于确定给定沸石的鉴别，但它不能用于区别特定的形态。例如，对于给定沸石的针状和片状物形式将显示出相同的衍射图样。为了区别不同的形态，必须使用具有更大分辨率的分析工具。这种设备的例子是扫描电子显微术(SEM)。扫描电镜的显微照片可用于识别具有不同形态的结晶。

在除去结构导向剂之后的 ZSM-48 结晶具有特定的形态和根据如下通式的摩尔组成：



其中 n 为 70-110，优选 80-100，更优选 85-95。在另一个实施方式中，n 至少为 70，或者至少为 80，或者至少 85。又在另一个实施方式中，n 是 110 或者更少，或者 100 或者更少，或者 95 或者更少。仍在其他的实施方式中，Si 可被 Ge 替代，铝可被 Ga、B、Fe、Ti、V 和 Zr 替代。

初合成态形式的 ZSM-48 结晶从包括二氧化硅、氧化铝、碱和六甲铵盐导向剂的混合物中制备。在一个实施方式中，在混合物中结构导向剂:二氧化硅的摩尔比小于 0.05，或者小于 0.025，或者小于 0.022。在另一个实施方式中，混合物中结构导向剂:二氧化硅的摩尔比至少为 0.01，或者至少为 0.015，或者至少为 0.016。仍在另一个实施方式中，混合物中结构导向剂:二氧化硅的摩尔比为 0.015-0.025，优选 0.016-0.022。在一个实施方式中，初合成态形式的 ZSM-48 结晶的二氧化硅:氧化铝摩尔比为 70-110。仍在另一个实施方式中，初合成态形式的 ZSM-48 结晶的二氧化硅:氧化铝摩尔比至少为 70，或者至少 80，或者至少 85。又在另一个实施方式中，初合成态形式的 ZSM-48 结晶的二氧化硅:氧化铝摩尔比为 110 或更小，或者 100 或更小，或者 95 或更小。对于任意给定的初合成态形式的 ZSM-48 结晶的制备，所述摩尔组合物将包含二氧化硅、氧化铝和导向剂。应当指出初合成态形式的 ZSM-48 结晶的摩尔比与用于制备初合成态形式的反应混合物的反应物的摩尔比可以稍有不同。由于 100% 的反应混合物的反应物不完全引入(从该反应混合物)形成的结晶中，会发生上述的结果。

煅烧或者初合成态形式的 ZSM-48 沸石通常形成晶体大小为约 0.01-约 1 μ m 的小晶体的附聚体。这些小晶体是希望的，因为它们通常导致更大的活性。更小的结晶意味着更大的表面积，这导致每给定量的催化剂有更大量的活化的催化位。优选，煅烧或者初合成态形式的 ZSM-48 结晶具有不包含纤维状结晶的形态。就纤维状来说，意思是结晶的 L/D 比例 $>10/1$ ，其中 L 和 D 代表结晶的长度和直径。在另一个实施方式中，煅烧或者初合成态形式的 ZSM-48 结晶具有少量或者不含针状结晶。就针状来说，意思是结晶的 L/D 比例 $<10/1$ ，优选小于 5/1，更优选为 3/1-5/1。该 SEM 显示出本发明方法制备的结晶没有可检测出的纤维状或者针状形态的结晶。这种形态单独或者与低的二氧化硅:氧化铝比例一起，导致具有高活性以及希望的环境特征的催化剂。

该 ZSM-48 组合物从含有二氧化硅或者硅酸盐、氧化铝或者可溶的铝酸盐、碱和导向剂的含水反应混合物中制备。为实现希望的晶体形态，反应混合物中的反应物具有以下摩尔比：

$$\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3 = 70-110$$

$$\text{H}_2\text{O}:\text{SiO}_2 = 1 - 500$$

$$\text{OH}^:\text{SiO}_2 = 0.1 - 0.3$$

$$\text{OH}^:\text{SiO}_2 (\text{优选}) = 0.14-0.18$$

$$\text{模板剂}:\text{SiO}_2 = 0.01 - 0.05$$

$$\text{模板剂}:\text{SiO}_2 (\text{优选}) = 0.015-0.025$$

在上述比例中，对于碱:二氧化硅比例和结构导向剂:二氧化硅比例提供两个范围。这些比例的更宽范围包括导致形成具有一定量 Kenyaite 和/或针状形态的 ZSM-48 结晶的混合物。对于其中不希望 Kenyaite 和/或针状形态的情形，应该使用优选的范围，如在以下实施例中进一步描述的。

二氧化硅源优选是沉淀的二氧化硅，市场上可从 Degussa 买到。其他的二氧化硅源包括粉末二氧化硅，所述的粉末二氧化硅包括沉淀的二氧化硅，例如 Zeosil[®]，和硅胶、硅酸胶态氧化硅例如 Ludox[®]或者溶解态氧化硅。在存在碱的情况下，这些其他的二氧化硅源可以形成硅酸盐。所述氧化铝可以为可溶盐的形式，优选为钠盐，可从 US Aluminate 买到。其他适当的铝源包括其他的铝盐，例如氯化物、乙醇化铝或水合氧化铝，例如 γ 氧化铝、假水软铝石和胶体氧化铝。用于溶解金属氧化物的碱可以是任意的碱金属氢氧化物，优选为氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化铵、氢氧化双季铵等。导向剂是六甲铵盐，例如二氯化六甲铵或者氢氧化六甲铵。阴离子(除了氯化物)可以是其他的阴离子，例如氢氧化物、硝酸盐、硫酸盐、其他的卤化物等。六甲铵二氯化物是 N,N,N,N',N',N'-六甲基-1,6-二氯化己烷二铵。

在合成 ZSM-48 结晶中，包括硅酸盐、铝酸盐、碱和导向剂的反

应物和水以以上规定的比例混合，在 100-250℃下搅拌加热。该结晶可以由反应物形成，或者在替代方案中，ZSM-48 种晶可以加入到该反应混合物中。可以加入 ZSM-48 种晶以提高晶体形成的速度，但是否则也不影响晶体形态。该制剂不含其他的非 ZSM-48 类型的种晶，例如 β 沸石。通常通过过滤和用去离子水洗涤提纯 ZSM-48 结晶。

在一个实施方式中，从本发明合成得到的结晶的组成不含非 ZSM-48 种晶和不含 ZSM-50。优选，ZSM-48 结晶将具有少量的 Kenyaite。在一个实施方式中，Kenyaite 的量可以为 5%或更小，或者 2%或更小，或者 1%或更小。在一个可选择的实施方式中，ZSM-48 结晶可不含 Kenyaite。

在一个实施方式中，从本发明的合成得到的结晶的形态不含纤维状形态。纤维状形态是不希望的，因为这种晶体形态抑制了 ZSM-48 的催化脱蜡活性。在另一个实施方式中，从本发明合成得到的结晶的形态包含低百分比的针状形态。存在于 ZSM-48 结晶中的针状形态的量可以为 10%或更小，或者 5%或更小，或者 1%或更小。在一个可选择的实施方式中，ZSM-48 结晶可以不含针状形态。少量的针状结晶对于一些应用场合是优选的，因为针状结晶被认为降低了 ZSM-48 对于一些反应类型的活性。为得到希望的高纯度形态，应该使用本发明实施方式中的反应混合物中的二氧化硅:氧化铝、碱:二氧化硅和导向剂:二氧化硅的比例。另外，如果希望组合物不含 Kenyaite 和/或不含针状形态，则应该使用优选的范围。

根据美国专利 6,923,949，使用异质结构的非 ZSM-48 晶种来制备二氧化硅:氧化铝比小于 150:1 的 ZSM-48 结晶。根据 US 6,923,949，二氧化硅:氧化铝比降至 50:1 或更小的纯 ZSM-48 的制备取决于使用的异质结构的晶种，例如 β 沸石晶种。

如果不使用异型的种晶，当用越来越低的二氧化硅:氧化铝比合成

ZSM-48 时，杂质 ZSM-50 的形成成为程度较大的因素。导向剂：二氧化硅的比例大于约 0.025 通常产生包含针状结晶的混合相聚集体。优选，导向剂:二氧化硅的比例大约为 0.022 或更小。导向剂:二氧化硅的比例低于约 0.015 开始产生包含 Kenyaite 的产物。Kenyaite 是无定形层化的硅酸盐，是天然粘土的一种形式。它不显示沸石类型的活性。相反，在当原料接触 ZSM-48 时通常存在的反应条件存在下它是相对惰性的。因此，尽管在一些应用场合中在 ZSM-48 样品中 Kenyaite 的存在是可容忍的，但 Kenyaite 的存在往往降低 ZSM-48 总的活性。氢氧化物:二氧化硅(或者其他的碱:二氧化硅)的比例和二氧化硅:氧化铝的比例对于形成的结晶形态以及形成的结晶纯度是同样重要的。二氧化硅:氧化铝的比例对于催化剂活性也是重要的。碱:二氧化硅比例是影响 Kenyaite 形成的因素。使用六甲铵导向剂是制备不包含纤维状材料的产物的因素。针状形态的形成是二氧化硅:氧化铝比例和结构导向剂:二氧化硅比例的函数。

初合成态 ZSM-48 结晶应该至少部分干燥，之后使用或者进一步处理。通过在 100-400℃，优选 100-250℃ 温度下加热进行干燥。压力可以是大气压的或者低于大气压的。如果在局部真空条件下实施干燥，则温度可以比在大气压力下干燥的那些温度更低。

催化剂通常与粘结剂或者基质材料结合，之后使用。粘合剂能耐受所需用途的温度并且是耐磨的。粘合剂可以是催化活性的或者非活性的，包括其他的沸石、其他的无机材料，例如粘土和金属氧化物，例如氧化铝、二氧化硅和二氧化硅-氧化铝。粘土可以是高岭土、皂土和蒙脱土，是市场上可买到的。它们可以与其他材料例如硅酸盐混合。其他的多孔基质材料，除二氧化硅-氧化铝之外，还包括其他的二元材料，例如二氧化硅-氧化镁、二氧化硅-氧化钪、二氧化硅-氧化锆、二氧化硅-氧化铍和二氧化硅-二氧化钛，以及三元材料例如二氧化硅-氧化铝-氧化镁、二氧化硅-氧化铝-氧化钪和二氧化硅-氧化铝-氧化锆。基质可以是共凝胶的形式。基于结合的 ZSM-48 和余量粘结剂，结合

的 ZSM-48 范围可以为 10-100wt% 的 ZSM-48。

ZSM-48 结晶作为催化剂的一部分也可以和金属氢化组份一起使用。金属氢化组份可以是基于国际理论及应用化学联合会体系具有 1-18 族的周期表第 6-12 族，优选第 6 和 8-10 族的（元素）。这样的金属的例子包括 Ni、Mo、Co、W、Mn、Cu、Zn、Ru、Pt 或者 Pd，优选 Pt 或者 Pd。也可以使用氢化金属的混合物，例如 Co/Mo、Ni/Mo、Ni/W 和 Pt/Pd，优选 Pt/Pd。一种或者多种氢化金属的量基于催化剂可以为 0.1-5wt%。将金属负载在 ZSM-48 催化剂上的方法为大家所熟知，包括例如用氢化组份的金属盐浸渍 ZSM-48 催化剂并加热。该包含氢化金属的 ZSM-48 催化剂也可以被硫化，之后使用。该催化剂也可以用水蒸汽吹扫，之后使用。

ZSM-48 催化剂可用作烃原料的脱蜡催化剂。优选的原料是润滑油基础油。这样的原料是含蜡的润滑油沸程的原料，通常通过 ASTM D86 或者 ASTM D2887 测量的 10% 精馏点大于 650°F (343°C)，所述的原料源自于矿物或者合成来源。该原料可以是来自于许多来源，例如来源于溶剂精制过程的油，例如残液、部分溶剂脱蜡油、脱沥青油、蒸馏物、真空瓦斯油、焦化瓦斯油、疏松石蜡、渣滓油等，和 Fischer-Tropsch 蜡。优选的原料是疏松石蜡和 Fischer-Tropsch 蜡。疏松石蜡通常来源于通过溶剂或者丙烷脱蜡得到的烃原料。疏松石蜡包含一些残油，通常被去油。渣滓油源自于去油的疏松石蜡。Fischer-Tropsch 蜡通过 Fischer-Tropsch 合成过程制备。

原料可以具有高含量的氮和硫污染物。包含基于原料最高达 0.2wt% 的氮和最高达 3.0wt% 硫的原料能用本发明的方法加工。硫和氮含量可以各自通过标准的美国材料试验协会方（ASTM）法 D5453 和 D4629 测量。

在脱蜡之前，原料可以被加氢处理。对于加氢处理，催化剂是能

有效加氢处理的那些催化剂,例如包含第6族金属(基于具有第1-18族的IUPAC周期表形式)、第8-10族金属和其混合物的催化剂。优选的金属包括镍、钨、钼、钴和其混合物。这些金属或者金属的混合物通常作为氧化物或者硫化物存在于耐火金属氧化物载体上。该金属混合物也可以作为本体金属催化剂存在,其中金属的量基于催化剂为30wt%或者更多。适当的金属氧化物载体包括氧化物,例如二氧化硅、氧化铝、二氧化硅-氧化铝或者二氧化钛,优选氧化铝。优选的氧化铝是多孔氧化铝,例如 γ 或者 η 氧化铝。金属的量,单独的或者以混合物的形式,基于催化剂为约0.5-35wt%。在优选的第9-10族金属与第6族金属混合物的情况下,基于催化剂,第9-10族金属的含量为0.5-5wt%,第6族金属的含量为5-30wt%。金属的量可以通过ASTM对于单独金属指定的包括原子吸收光谱学或者感应耦合等离子体-原子发射光谱法的方法测量。

加氢处理条件包括温度最高达426°C,优选150-400°C,更优选200-350°C,氢分压1480-20786 kPa (200-3000psig),优选2859-13891 kPa (400-2000psig),空速为0.1-10hr⁻¹,优选0.1-5hr⁻¹,氢与原料之比为89-1780 m³/m³ (500-10000scf/B),优选178-890m³/m³。

脱蜡条件包括温度最高达426°C,优选250-400°C,更优选275-350°C,压力为791-20786 kPa (100-3000psig),优选1480-17339kPa (200-2500psig),液时空速为0.1-10hr⁻¹,优选0.1-5hr⁻¹,氢处理气体速率为45-1780 m³/m³ (250-10000scf/B),优选89-890 m³/m³ (500-5000scf/B)。

脱蜡基础油可以被加氢精制。希望加氢精制来自脱蜡的产物以调整产品质量到希望的规格。加氢精制法是一种缓和加氢处理的形式,涉及饱和任意润滑油范围的烯烃和残余芳香化合物以及涉及除去任意留存的杂原子和发色体。后脱蜡加氢精制通常与脱蜡步骤级联进行。通常加氢精制将在温度约150°C-350°C,优选180°C-250°C下进行。总

压通常为 2859-20786 kPa (约 400-3000 psig)。液时空速通常为 $0.1-5\text{hr}^{-1}$, 优选 $0.5-3\text{hr}^{-1}$, 氢处理气体速率为 $44.5-1780\text{ m}^3/\text{m}^3$ (250-10,000 scf/B)。

加氢精制催化剂是包含第 6 族金属(基于具有第 1-18 族 IUPAC 周期表格式)、第 8-10 族金属和其混合物的那些催化剂。优选的金属包括至少一种具有强氢化作用的贵金属, 尤其是铂、钯和其混合物。该金属混合物也可以作为本体金属催化剂存在, 其中金属的量基于催化剂为 30wt%或者更多。适当的金属氧化物载体包括低酸性的氧化物, 例如二氧化硅、氧化铝、二氧化硅-氧化铝或者二氧化钛, 优选氧化铝。优选的用于芳烃饱和的加氢精制催化剂将包含至少一种具有相对强氢化作用的在多孔载体上的金属。典型的载体材料包括无定形的或者结晶的氧化物材料, 例如氧化铝、二氧化硅和二氧化硅-氧化铝。催化剂的金属含量对于非贵金属通常高达约 20wt%。贵金属通常的含量不大于约 1wt%。优选的加氢精制催化剂是中孔材料, 属于 M41S 类别或者系列的催化剂。M41S 系列的催化剂是具有高二氧化硅含量的中孔材料, 其制备进一步描述于 J. Amer. Chem. Soc, 1992, 114,10834 中。实施例包括 MCM-41、MCM-48 和 MCM-50。中孔的(催化剂)指孔径大小为 15-100 埃的催化剂。该类别优选的成员是 MCM-41, 其制备描述于美国专利 5,098,684 中。MCM-41 是无机多孔非层化的具有六边形排列的均匀尺寸孔的相。MCM-41 的物理结构像一束稻草, 其中稻草的开口(孔的微泡直径)为 15-100 埃。MCM-48 具有立体对称, 例如描述在美国专利 5,198,203 中, 而 MCM-50 具有片层结构。MCM-41 能制备为具有中孔范围内的不同尺寸的孔开口。所述中孔材料可以带有金属氢化组份, 它们是第 8 族、第 9 族或者第 10 族金属的至少一种。优选的是贵金属, 尤其是第 10 族的贵金属, 最优选铂、钯或者其混合物。

本发明制备的 ZSM-48 结晶具有相对低的二氧化硅:氧化铝比。低的二氧化硅:氧化铝比例意思是本发明的催化剂酸性更大。尽管酸性增

加，但它们具有优异的活性和选择性以及优异的产率。根据晶形的健康影响观点，它们同样具有环保效益，小晶体尺寸同样有益于催化剂活性。

除上面描述的实施方式之外，在又一实施方式中，本发明涉及高纯度的二氧化硅:氧化铝摩尔比为 70-110 的 ZSM-48 组合物，该 ZSM-48 不含非 ZSM-48 种晶和纤维状晶体。优选，ZSM-48 结晶同样具有低含量的针状结晶或者不含针状结晶。另一个实施方式涉及初合成态形式的包含二氧化硅:氧化铝摩尔比为 70-110 的 ZSM-48 的 ZSM-48 结晶，它们由包含六甲铵:二氧化硅摩尔比为 0.01-0.05，优选 0.015-0.025 的六甲铵导向剂的反应混合物形成。在该实施方式中，该初合成态 ZSM-48 结晶不含非 ZSM-48 种晶和纤维状晶体。优选，ZSM-48 结晶同样具有低含量的针状结晶或者不含针状结晶。

在又一另外的实施方式中，煅烧该初合成态的 ZSM-48 结晶，因此除去六甲铵结构导向剂以形成高纯度 Na-型 ZSM-48。该 Na-型 ZSM-48 还可以离子交换以形成 H-型 ZSM-48。在又一实施方式中，初合成态形式的 ZSM-48 结晶或者煅烧的 ZSM-48(Na-型或者 H-型)与至少一种粘结剂和氢化金属结合。

在又一个实施方式中，本发明涉及制造 ZSM-48 结晶的方法，其包括:制备二氧化硅或者硅酸盐、氧化铝或者铝酸盐、六甲铵盐和碱的含水混合物，其中混合物具有以下的摩尔比:二氧化硅:氧化铝为 70-110，碱:二氧化硅为 0.1-0.3，优选 0.14-0.18，六甲铵盐:二氧化硅为 0.01-0.05，优选 0.015-0.025；在搅拌下加热混合物，达到足够的时间和温度以形成晶体。任选的，可将 ZSM-48 种晶加入到该反应混合物中。上述步骤导致包含六甲铵结构导向剂的初合成态的 ZSM-48 结晶。

本发明进一步通过以下例子说明。

实施例 1

从 1200g 的水、40g 的氯化六甲铵(56%的溶液)、228g 的 Ultrasil PM(Degussa 的沉淀的石英粉)、12g 的铝酸钠溶液(45%)和 40g 50%的氢氧化钠溶液制备混合物。混合物具有以下的摩尔组成:

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	=106
$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	=20.15
OH^-/SiO_2	=0.17
Na^+/SiO_2	=0.17
模板剂/ SiO_2	=0.023

该混合物在 320°F(160°C)下在 2-升高压釜中以每分钟 250 转数下搅拌反应 48 小时。本领域普通技术人员将可认识到如下因素例如高压釜的大小和搅拌机械的类型会决定其它希望的搅拌速度和时间。过滤产物,用去离子(DI)水洗涤,在 250°F(120°C)下干燥。初合成态材料的 x 射线衍射图样显示出典型的纯 ZSM-48 拓扑结构相。初合成态材料的扫描电镜显示出该材料由具有混合形态(针状和不规则形状的结晶)的结晶附聚体组成。得到的 ZSM-48 结晶的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 ~100/1。图 1 是 ZSM-48 结晶的显微照片。模板剂:二氧化硅比例为 0.023 的比较例显示出存在一些针状结晶。

实施例 2

从水、氯化六甲铵(56%的溶液)、Ultrasil PM、铝酸钠溶液(45%)和 50%氢氧化钠溶液制备混合物。制备的混合物具有以下的摩尔组成:

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	=106
$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	=20.15
OH^-/SiO_2	=0.17
Na^+/SiO_2	=0.17
模板剂/ SiO_2	=0.018

该混合物在 320°F(160°C)下在高压釜中以每分钟 250 转数下搅拌反应 48 小时。过滤产物，用去离子(DI)水洗涤，在 250°F(120°C)下干燥。初合成态材料的 x 射线衍射图样显示出典型的纯 ZSM-48 拓扑结构相。初合成态材料的扫描电镜显示出该材料由小的不规则形状的结晶附聚体(平均晶体大小约 0.05 微米)组成。得到的 ZSM-48 结晶的 SiO₂/Al₂O₃ 摩尔比为~94/1。附图 2 是得到的 ZSM 结晶的显微照片。附图 2 显示出根据本发明的 ZSM-48 没有针状结晶。

实施例 3

从水、氯化六甲铵(56%的溶液)、改性的 Ultrasil、铝酸钠溶液(45%)、50%的氢氧化钠溶液和 5wt%(相对于二氧化硅加料)的 ZSM-48 种晶制备混合物。混合物具有以下的摩尔组成：

SiO ₂ /Al ₂ O ₃	= 103
H ₂ O/ SiO ₂	= 14.8
OH ⁻ /SiO ₂	= 0.17
Na ⁺ /SiO ₂	= 0.17
模板剂/SiO ₂	= 0.029

该混合物在 320°F(160°C)下在高压釜中以每分钟 250 转数下搅拌反应 48 小时。过滤产物，用去离子(DI)水洗涤，在 250°F(120°C)下干燥。初合成态材料的 x 射线衍射图样显示出典型的纯 ZSM-48 拓扑结构相。初合成态材料的扫描电镜显示出该材料由伸长的(针状)结晶(平均晶体大小<1 微米)附聚体组成。得到的 ZSM-48 结晶的 SiO₂/Al₂O₃ 摩尔比为~95/1。附图 3 是得到的 ZSM 结晶的显微照片。该比较例显示出对于从模板剂:二氧化硅比例为 0.029 的反应混合物合成的 ZSM-48，存在针状结晶。

实施例 4

从水、氯化六甲铵(56%的溶液)、改性的 Ultrasil、铝酸钠溶液(45%)、

50%的氢氧化钠溶液和 5wt%(相对于二氧化硅加料)的 ZSM-48 种晶制备混合物。混合物具有以下的摩尔组成：

SiO ₂ /Al ₂ O ₃	=103
H ₂ O/ SiO ₂	=14.7
OH ⁻ / SiO ₂	=0.17
Na ⁺ / SiO ₂	=0.17
模板剂/SiO ₂	=0.019

该混合物在 320°F(160°C)下在高压釜中以每分钟 250 转数下搅拌反应 24 小时。过滤产物，用去离子(DI)水洗涤，在 250°F(120°C)下干燥。初合成态材料的 x 射线衍射图样显示出典型的纯 ZSM-48 拓扑结构相。初合成态材料的扫描电镜显示出该材料由小的不规则形状的结晶(平均晶体大小约 0.05 微米)的附聚体组成。得到的 ZSM-48 结晶的 SiO₂/Al₂O₃ 摩尔比为 89。附图 4 是得到的 ZSM 结晶的显微照片。本发明的该 ZSM-48 结晶实施例显示出没有针状结晶。

实施例 5

从水、氯化六甲铵(56%的溶液)、改性的 Ultrasil、铝酸钠溶液(45%)、50%的氢氧化钠溶液和 3.5wt%(相对于二氧化硅加料)的 ZSM-48 种晶制备混合物。混合物具有以下的摩尔组成：

SiO ₂ /Al ₂ O ₃	=103
H ₂ O/ SiO ₂	=14.6
OH ⁻ / SiO ₂	=0.17
Na ⁺ / SiO ₂	=0.17
模板剂/SiO ₂	=0.015

该混合物在 320°F(160°C)下在高压釜中以每分钟 250 转数下搅拌反应 48 小时。过滤产物，用去离子(DI)水洗涤，在 250°F(120°C)下

干燥。该初合成态材料的 x 射线衍射图样显示出 ZSM-48 和痕量 Kenyaite 杂质的混合物。

实施例 6

从水、氯化六甲铵(56%的溶液)、改性的 Ultrasil、铝酸钠溶液(45%)、50%的氢氧化钠溶液和 3.5wt%(相对于二氧化硅加料)的 ZSM-48 种晶制备混合物。混合物具有以下的摩尔组成：

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	=102.4
$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	=14.8
OH^-/SiO_2	=0.20
Na^+/SiO_2	=0.20
模板剂/ SiO_2	=0.019

该混合物在 320°F(160°C)下在高压釜中以每分钟 250 转数下搅拌反应 48 小时。过滤产物，用去离子(DI)水洗涤，在 250°F(120°C)下干燥。从碱:二氧化硅比例为 0.20 的反应混合物合成的该初合成态材料的 x 射线衍射图样显示出 ZSM-48 和 Kenyaite 杂质的混合物。

实施例 7

从水、氯化六甲铵(56%的溶液)、Ultrasil PM、铝酸钠溶液(45%)、50%的氢氧化钠溶液和 3.5wt%(相对于二氧化硅加料)的 ZSM-48 种晶制备混合物。混合物具有以下的摩尔组成：

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	=102.4
$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	=14.8
OH^-/SiO_2	=0.15
Na^+/SiO_2	=0.15
模板剂/ SiO_2	=0.019

该混合物在 320°F(160°C)下在高压釜中以每分钟 250 转数下搅拌反应 48 小时。过滤产物，用去离子(DI)水洗涤，在 250°F(120°C)下干燥。初合成态材料的 x 射线衍射图样显示出典型的纯 ZSM-48 拓扑结构相。

实施例 8

从水、氯化六甲铵(56%的溶液)、Ultrasil PM、铝酸钠溶液(45%)和 50%氢氧化钠溶液制备混合物。混合物具有以下的摩尔组成：

SiO ₂ /Al ₂ O ₃	=90
H ₂ O/ SiO ₂	=20.1
OH ⁻ / SiO ₂	=0.17
Na ⁺ / SiO ₂	=0.17
模板剂/SiO ₂	=0.025

该混合物在 320°F(160°C)下在高压釜中以每分钟 250 转数下搅拌反应 48 小时。过滤产物，用去离子(DI)水洗涤，在 250°F(120°C)下干燥。该初合成态材料的 x 射线衍射图样显示出典型的 ZSM-48 拓扑结构，并确认有痕量的 ZSM-50 杂质。该产物显示出存在一些针状形态的结晶。

实施例 9

65 份(基准:538°C煅烧)高活性的 ZSM-48 结晶(实施例#4)与 35 份的类勃姆石氧化铝(基准:538°C煅烧)在 Simpson 研磨机中混合。加入足够的水以在 2"Bonnot 挤出机上生产可挤出的糊剂。挤出包含 ZSM-48、类勃姆石氧化铝和水的混合物的糊剂，并在热充填烘箱中 121°C下干燥过夜。该干燥的挤出物在 538°C氮气下煅烧分解和除去有机模板剂。N₂煅烧的挤出物用饱和空气湿润，并用 1N 硝酸铵交换以除去钠(规格:<500ppmNa)。在硝酸铵交换之后，该挤出物用去离子水洗涤以除去残余的硝酸盐离子，之后进行干燥。铵交换的挤出物在 121

℃下干燥过夜，并在 538℃空气中煅烧。在空气煅烧之后，该挤出物在 900°F 用水蒸汽吹扫 3 小时。用水蒸汽吹扫的挤出物利用初始湿润法用硝酸四氨铂(0.6wt%的铂)浸渍。在浸渍之后，该挤出物在 250°F 干燥过夜，并在 360℃下空气中煅烧以使四氨硝酸盐转化为氧化铂。

实施例 10

在正 C₁₀ 加氢异构化试验中测试实施例 9 的脱蜡催化剂。在 1 大气压 H₂ 流(100sccm)下，催化剂温度从 162 变化到 257℃以使正 C₁₀ 转化率从 0 达到 95%+。包含高活性 ZSM-48 的催化剂显示出优异的异-C₁₀ 产率，而且作为正 C₁₀ 转化率和反应温度函数的裂化最小。附图 5 是显示对于本发明实施方式的催化剂和二氧化硅:氧化铝比约 200 催化剂的作为正-C₁₀ 转化率函数的异 C₁₀ 得率的变化曲线图。

实施例 11

该实施例涉及用规则的 ZSM-48 结晶接种的 HA-ZSM-48 的制备。利用水、氯化六甲铵(56%的溶液)、Ultrasil PM、铝酸钠溶液(45%)和 50%氢氧化钠溶液制备混合物。然后将约 5wt%(相对于二氧化硅装料)的 ZSM-48 种晶加入该混合物中。混合物具有以下摩尔组成：

SiO ₂ /Al ₂ O ₃	=103
H ₂ O/SiO ₂	=14.7
OH ⁻ /SiO ₂	=0.17
Na ⁺ /SiO ₂	=0.17
模板剂/SiO ₂	=0.019

该混合物在 320°F (160℃)下在高压釜中以每分钟 250 转数下搅拌反应 24 小时。过滤产物，用去离子(DI)水洗涤，在 250 °F(120℃)下干燥。初合成态材料的 x 射线衍射图样显示出 ZSM-48 拓扑结构的纯相。该初合成态结晶通过用硝酸铵溶液在室温下两次离子交换，随后在 250°F(120℃)下干燥，并在 1000°F(540℃)煅烧 6 小时转变为氢型式。得

到的 ZSM-48 结晶的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为~88.5/1。

实施例 12

该实施例显示出利用 5wt%(相对于二氧化硅装料)的 β 结晶接种的 ZSM-48 的制备。利用 β 结晶异质结构的接种描述于美国专利 6,923,949 中。从 1000g 的水、25g 的氯化六甲铵(56%的溶液)、190g 的 Ultrasil PM(Degussa 生产的沉淀的石英粉)、10g 的铝酸钠溶液(45%)和 33.3g 50%的氢氧化钠溶液制备混合物。10g 的 β 种子($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比为~35/1)然后加入到该混合物中。混合物具有以下的摩尔组成:

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	= 106
$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	=20
OH^-/SiO_2	=0.17
Na^+/SiO_2	=0.17
模板剂/ SiO_2	=0.018

该混合物在 320°F(160°C)下在 2 升高压釜中以每分钟 250 转数下搅拌反应 48 小时。过滤产物,用去离子(DI)水洗涤,在 250°F(120°C)下干燥。初合成态材料的 x 射线衍射图样显示出 ZSM-48 的拓扑结构的纯相。明确的,在合成的产物的 x 射线衍射图样中没有观察到 β 相。该初合成态结晶通过用硝酸铵溶液在室温下两次离子交换,随后在 250 °F(120°C)下干燥,并在 1000 °F(540°C)煅烧 6 小时转变为氢型式。得到的 ZSM-48 结晶的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比~87.2。

实施例 13

该实施例显示出利用 10wt%(相对于二氧化硅装料)的 β 种子接种的 ZSM-48 的制备。使用如实施例 2 相同的反应物、制剂和步骤,不同之处为加入两倍量的 β 结晶作为晶种。初合成态材料的 x 射线衍射图样显示出 ZSM-48 拓扑结构的纯相。明确的,在合成的产物的 x 射线衍射图样中没有观察到 β 相。该初合成态结晶通过用硝酸铵溶液在室温下两次离子交换,随后在 250°F(120°C)下干燥,并在 1000°F(540°C)

煅烧 6 小时转变为氢型式。得到的 ZSM-48 结晶的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为~80/1。

实施例 14

利用己烷吸附试验测试实施例 11-13 的产品。己烷吸附试验是任意给定催化剂孔体积的度量。如上制备煅烧的催化剂在 500°C 氮气下，在热重分析仪(TGA)中加热 30 分钟。然后将干燥催化剂冷却到 90°C ，接触分压为 75 托的正己烷。通过热重分析仪的微量天平测量作为正己烷吸收量的重量变化。对于每一结晶还确定 α 值。催化剂的 α 值是催化剂活性相对于参考催化剂活性的标准化度量。结果总结在表 1 中。

表 1

样品	正己烷 (mg/g)	产品中估计的 β %	α 值
实施例 11, HA-ZSM-48 反应 用 ZSM-48 结晶接种	37.7	0	70
实施例 12: HA-ZSM-48 反应 用相对于加入的二氧化硅为~5%的 β 结晶接种	42.4	-5.3	-125
实施例 13: HA-ZSM-48 反应 用相对于加入的二氧化硅为~10% 的 β 结晶接种	48.3	-12	180
在实施例 12 和 13 中使用的 β 种晶	126	100	690

基于表 1 中显示的数据，加入 β 种晶没有溶解在结晶中，但留存在合成的产物中。该结论由实施例 12 和 13 的正己烷吸附数据增加的事实支持。该结论同样由随 β 在结晶中重量百分数的增加，催化剂 α 值增加的事实支持。正己烷吸附值和 α 值的增加表明利用异型种子（合成）的 ZSM-48 结晶与利用均匀种子（合成）的 ZSM-48 结晶反应性不同。

注意到 α 值是和标准催化剂对比时催化剂催化裂化活性的近似指标，它给出相对的速率常数(每单位时间每体积催化剂的标准正己烷转化速率)。它基于高活性的二氧化硅-氧化铝裂化催化剂的活性作为 α 值 1(速率常数=0.016 秒⁻¹)。 α 测试是熟知惯用的，例如描述在美国专利 3,354,078; the Journal of Catalysis, vol. 4, p. 527 (1965); vol. 6, p. 278 (1966); 和 vol. 61, p. 395 (1980)中。

实施例 15

该实施例比较相对于具有更高二氧化硅:氧化铝比的 ZSM-48，本发明的 ZSM-48 的活性好坏。600N 的疏松石蜡在 1000 psig(6996kPa)、液时空速 1.0 升/小时和处理气体速度为 2500 scf/B(445m³/m³)下脱蜡。附图 6 是反应器温度相对满足 370°C+倾点需要的温度的变化曲线图。在附图 6 中,上部的直线(代表具有更高二氧化硅:氧化铝比例的 ZSM-48)和下部的直线(本发明的 ZSM-48)之间的差异代表了活性的好坏。

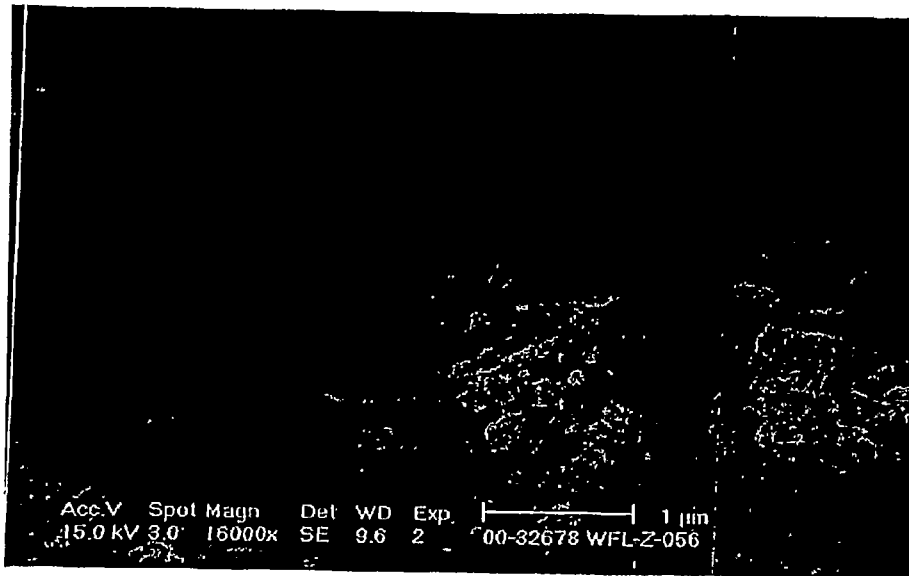


图1

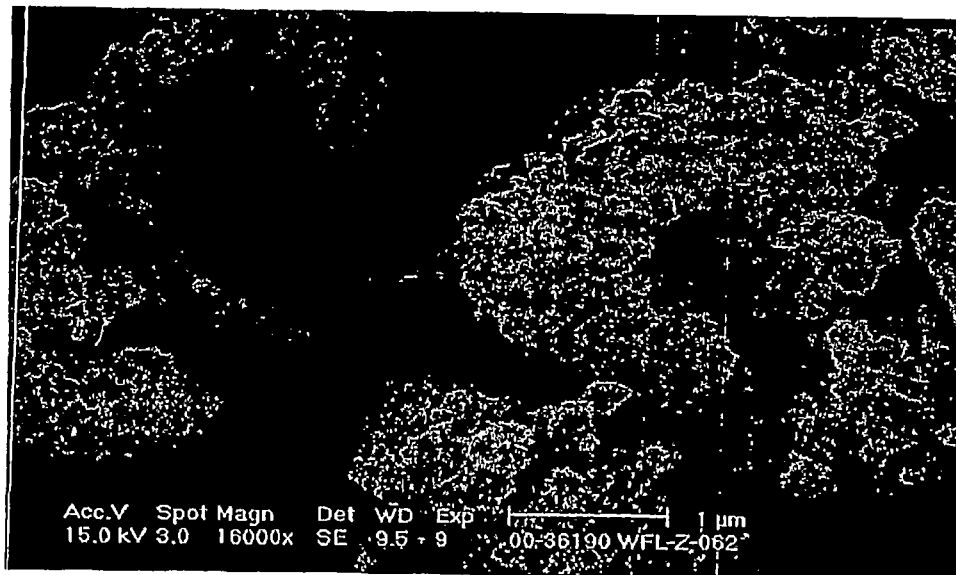


图2

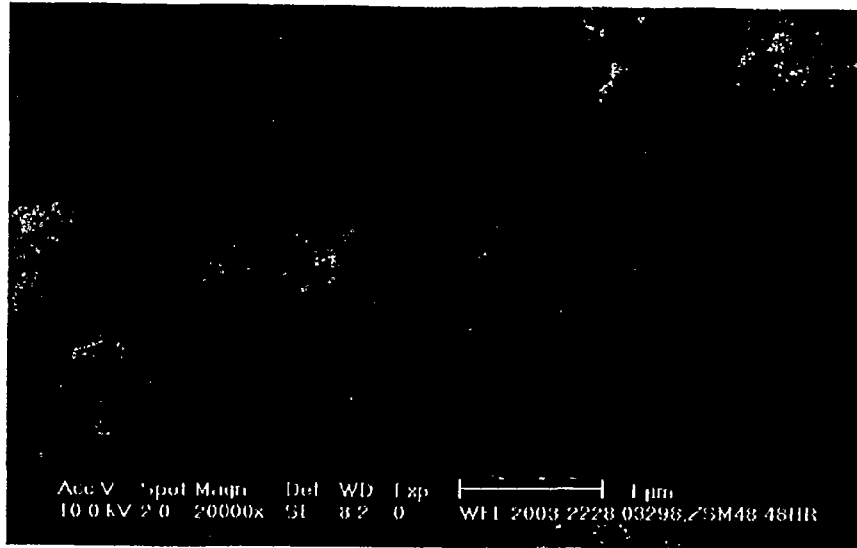


图3

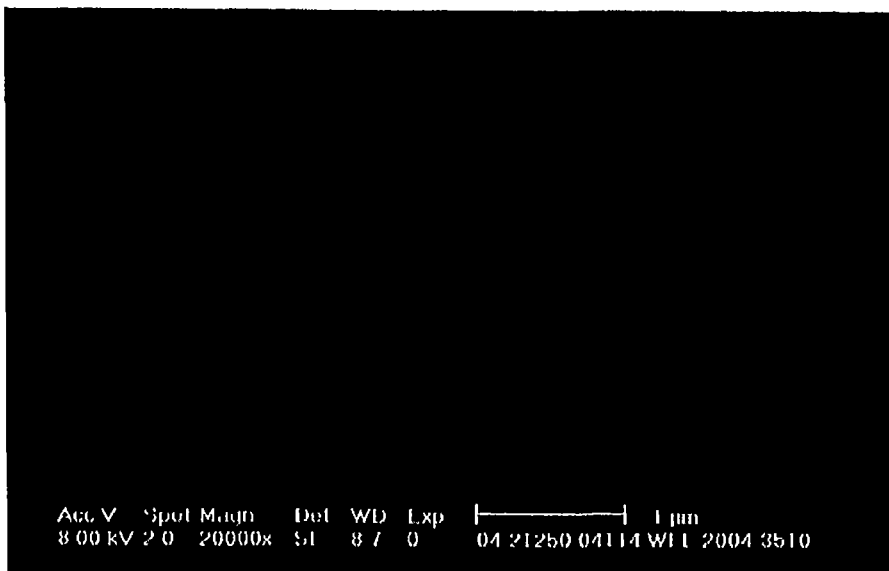


图4

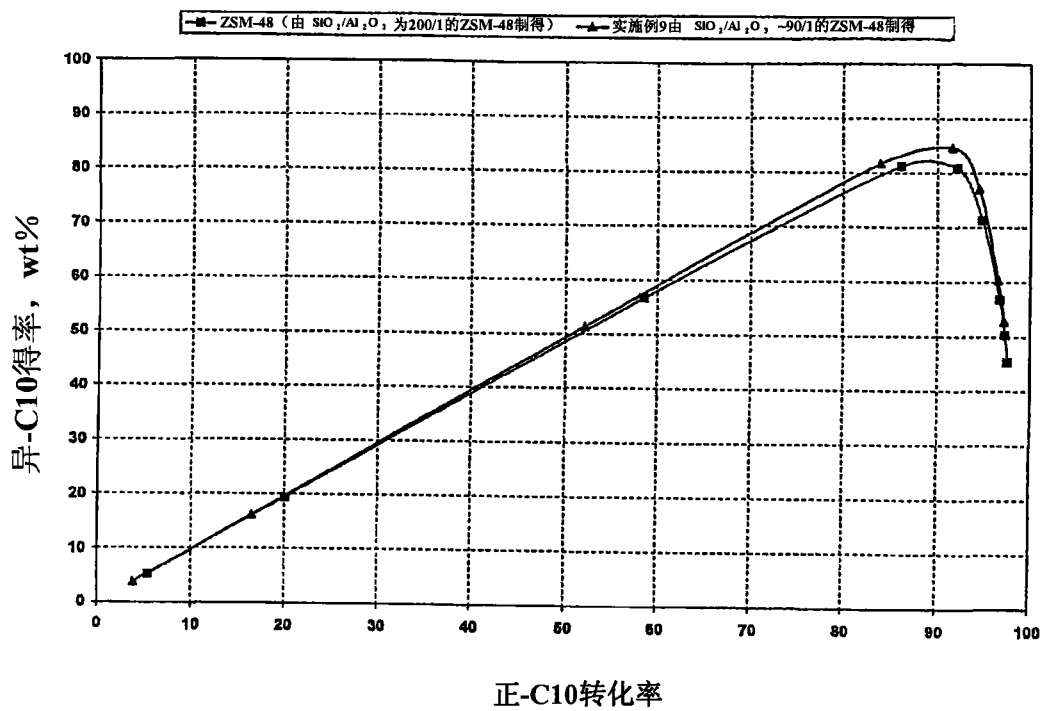
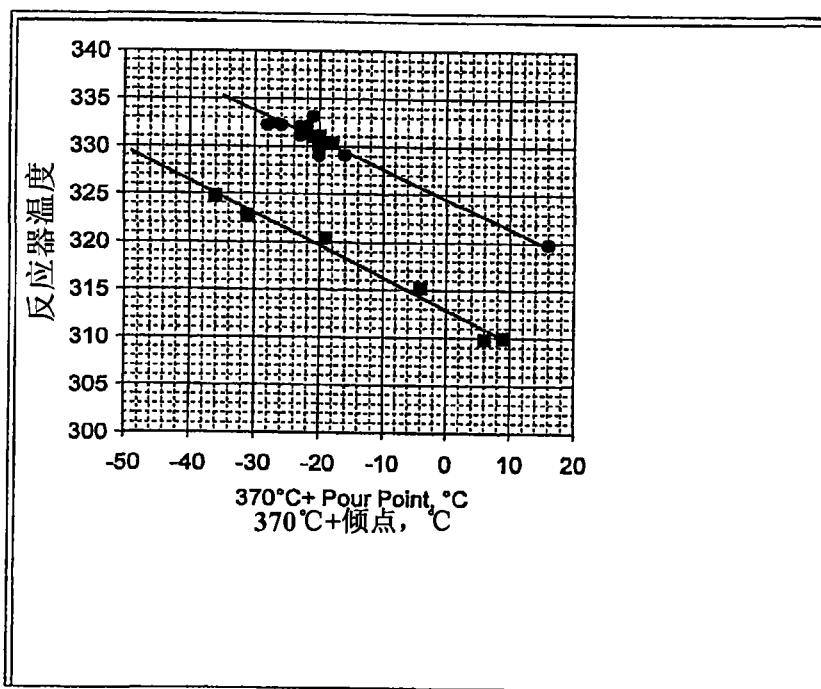


图5



◆ = SiO₂:Al₂O₃ 比约200的ZSM-48

■ = 具有本发明实施方式的 SiO₂:Al₂O₃ 比的ZSM-48

图6