[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
C10G 45/64
B01J 29/06

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410059025.5

[43] 公开日 2005 年 3 月 23 日

[11] 公开号 CN 1597860A

[22] 申请日 1999.11.12
[21] 申请号 200410059025.5
分案原申请号 99814636.6
[30] 优先权
[32] 1998.11.16 [33] EP [31] 98402839.9
[32] 1999. 9.27 [33] EP [31] 99402401.6
[71] 申请人 国际壳牌研究有限公司
地址 荷兰海牙
[72] 发明人 C·M·范巴勒盖
E·J·克瑞格顿
J-P·达南威勒 E·杜普雷
L·G·胡弗
C·M·A·M·麦斯特斯
T·J·瑞曼斯
M·B·H·克瑞金恩-范比尔斯
[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 邓 毅
权利要求书 2 页 说明书 18 页

[54] 发明名称 一种催化剂组合物

[57] 摘要

一种含蜡状分子的烃原料的催化脱蜡方法，使所述烃原料在催化脱蜡条件下与包含金属硅酸盐微晶、粘合剂和加氢组分的催化剂组合物接触，其中所述金属硅酸盐微晶与所述粘合剂之重量比在 5：95 和 35：65 之间。 至少包含基本上不含铝的低酸度耐火氧化物粘合剂、金属硅酸盐微晶和加氢组分的催化剂组合物，其中所述金属硅酸盐微晶与所述粘合剂之重量比在 5：95 和 35：65 之间。

ISSN1008-4274

1. 一种催化剂组合物，其包括约束指数在 2 和 12 之间的金属硅酸盐微晶、基本上不含铝的低酸度耐火氧化物粘合剂、和加氢组分，其中所述金属硅酸盐微晶与所述粘合剂之重量比在 5: 95 和 35: 65 之间，和所述金属硅酸盐微晶的大小在 0.05 和 0.2μm 之间。

2. 权利要求 1 的催化剂组合物，其中所述金属硅酸盐微晶与所述粘合剂之重量比在 10: 90 和 30: 70 之间。

3. 权利要求 1-2 之任一的催化剂组合物，其中所述粘合剂为氧化硅。

4. 权利要求 1-2 之任一的催化剂组合物，其中所述金属硅酸盐微晶有微孔晶体结构，定义为由四面体 SiO_4 单元和四面体 M 单元或四面体 SiO_4 单元和八面体 M 单元的三维骨架构成，这些单元是通过氧原子连接的角，其中 M 代表 Al、Fe、B、Ga 或 Ti 或这些原子的组合。

5. 权利要求 4 的催化剂组合物，其中所述金属硅酸盐微晶是硅铝酸盐沸石微晶。

6. 权利要求 5 的催化剂组合物，其中所述硅铝酸盐沸石微晶为 MFI-型沸石、镁碱沸石类沸石、TON-型沸石、MTW-型沸石或 MTT-型沸石。

7. 权利要求 5 的催化剂组合物，其中所述硅铝酸盐沸石微晶已经过脱铝处理。

8. 权利要求 6 的催化剂组合物，其中所述硅铝酸盐沸石微晶已经过脱铝处理。

9. 权利要求 7 的催化剂组合物，其中所述脱铝的硅铝酸盐沸石微晶通过以下方法获得：使所述硅铝酸盐沸石微晶与氟硅酸盐的水溶液接触，其中所述氟硅酸盐由下式表示：

$$(A)_{2/b}SiF_6$$

其中 ‘A’ 为有 ‘b’ 价的非 H+的金属或非金属阳离子。

10. 权利要求 8 的催化剂组合物，其中所述脱铝的硅铝酸盐沸石微晶通过以下方法获得：使所述硅铝酸盐沸石微晶与氟硅酸盐的水溶液接触，其中所述氟硅酸盐由下式表示：

$$(A)_{2/b}SiF_6$$

其中 'A' 为有 'b' 价的非 H+的金属或非金属阳离子。

11. 权利要求 9 的催化剂组合物，其中所述非金属阳离子是氨。

12. 权利要求 10 的催化剂组合物，其中所述非金属阳离子是氨。

13. 权利要求 9 的催化剂组合物，其中使所述硅铝酸盐沸石微晶和所述粘合剂的挤出物与所述氟硅酸盐的水溶液接触。

14. 权利要求 10 的催化剂组合物，其中使所述硅铝酸盐沸石微晶和所述粘合剂的挤出物与所述氟硅酸盐的水溶液接触。

15. 权利要求 11 的催化剂组合物，其中使所述硅铝酸盐沸石微晶和所述粘合剂的挤出物与所述氟硅酸盐的水溶液接触。

16. 权利要求 12 的催化剂组合物，其中使所述硅铝酸盐沸石微晶和所述粘合剂的挤出物与所述氟硅酸盐的水溶液接触。

17. 权利要求 1 的催化剂组合物，其中所述粘合剂为氧化硅粘合剂，以及加氢组分为以 0.2-3wt%铂存在的铂。

18. 权利要求 17 的催化剂组合物，其中所述金属硅酸盐微晶为 MFI-型沸石、镁碱沸石类沸石、TON-型沸石、MTW-型沸石或 MTT-型沸石。

19. 权利要求 18 的催化剂组合物，其中所述微晶为 MTW 型。

20. 权利要求 18-19 之任一的催化剂组合物，其中所述催化剂组合物是通过至少进行以下步骤得到：

(a) 制备可挤出物质，所述可挤出物质包含以粉末和溶胶的混合物形式存在的金属硅酸盐微晶、水、低酸度耐火氧化物粘合剂源的基本上均匀的混合物，

(b) 将步骤(a)所得可挤出物质挤出，

(c) 使步骤(b)所得挤出物干燥，和

(d) 焙烧步骤(c)所得干燥挤出物。

一种催化剂组合物

本发明是申请日为1999年11月12日，申请号为99814636.6，发明名称为“催化脱蜡方法”的中国专利申请的分案申请。

本发明涉及一种含蜡状分子的烃原料的催化脱蜡方法及所用的催化剂组合物，该方法使所述烃原料在催化脱蜡条件下与包含金属硅酸盐微晶、粘合剂和加氢组分的催化剂组合物接触。本说明书中所述术语“包含”意指至少包含，意味着例如在所述催化剂组合物或烃原料中可能还存在其它组分。

这种方法描述在EP-A-185448中。该专利公开了润滑油的生产方法，其中使烃原料在由ZSM-22、氧化铝粘合剂和铂组成的催化剂组合物存在下催化脱蜡。所述催化剂是通过浸渍由65%（重）ZSM-22和35%（重）氧化铝组成的挤出物形成含0.57%（重）铂的催化剂制备。

在催化脱蜡领域不断努力改善通过所述方法得到的润滑油的产率和粘度指数（VI）。还试图提供一种催化脱蜡方法，可在倾点相同的情况下在例如油产率和粘度指数方面与溶剂脱蜡法竞争。溶剂脱蜡法难以操作半连续法。因而希望能用催化脱蜡法代替溶剂萃取法。

当所述金属硅酸盐微晶与粘合剂之重量比在5: 95和35: 65之间时，已实现本发明的目的。

已发现用本发明方法在相同重时空速下可获得高产率的基油产品。这意味着用较少量的金属硅酸盐微晶，获得更高的脱蜡选择性。此外，还导致本发明方法中所用催化剂比现有技术的催化剂更便宜，因为较贵的金属硅酸盐微晶在催化剂组合物中的用量较少。另一优点在于本发明方法产生的气体更少。

WO-A-9617902描述了一种用于催化脱蜡的催化剂组合物，由80: 20至20: 80的硅铝酸盐沸石材料和粘合剂组成，典型地沸石：粘合剂之比为80: 20至50: 50。

EP-A-304251描述了一种催化脱蜡方法，其中优选使用无粘合剂的催化剂组合物。试验中所用催化剂是无粘合剂的镍/ZSM-5催化剂。

本文中催化脱蜡意指通过选择性地使赋予高倾点的油原料组分转化

成不赋予高倾点的产品降低润滑基油产品的倾点的方法。赋予高倾点的产品是有高熔点的化合物。这些化合物称为蜡。蜡化合物包括例如高温熔化的正烷烃、异烷烃和单环化合物。优选使倾点降低至少 10℃，更优选至少 20℃。在本发明方法中用作原料的烃油包含赋予不希望的高倾点的蜡状分子。少量的这些化合物可能对倾点影响很大。所述原料适合包含在约 1%至 100%之间的这些蜡状化合物。

适用于本发明方法的烃油原料是高沸点烃的混合物，例如重油馏分。已发现特别适合使用由常压残余物衍生的真空蒸馏馏分作为原料，即通过原油常压蒸馏得到的残余馏分的真空蒸馏得到的蒸馏馏分。这种真空蒸馏馏分的沸程通常在 300 和 620℃之间，适合在 350 和 580℃之间。但也可使用脱沥青的残油馏分，包括脱沥青的常压残余物和脱沥青的真空残余物。如果所述真空蒸馏馏分包含大量的含硫和含氮污染物，例如硫含量高达 3%（重）和氮含量高达 1%（重）时，则在本发明催化脱蜡工艺之前使该原料经加氢脱硫和加氢脱氮处理步骤可能是有利的。

有较高量蜡状化合物的原料的例子是合成含蜡残液（费-托合成过程中得到的含蜡残液）、加氢裂化器的塔底馏分（氢化蜡）（即有效分馏点为至少 320℃、优选至少 360℃的那些馏分）、和由加氢处理或溶剂精制的含蜡馏出液脱蜡所得疏松石蜡。这些原料的蜡含量为至少 50%（重）、优选至少 80%（重）、更优选至少 90%（重）。用这些原料制备粘度指数（VI）高于 120、特别是高于 135 的润滑基油。

在本发明催化脱蜡工艺之前，所述真空蒸馏馏分或任何其它的含硫或含氮原料优选经加氢处理步骤以降低原料中硫和/或氮的浓度。所述加氢处理步骤优选包括使原料在适合的催化剂存在下与氢气接触。这种催化剂为本领域公知，原则上可使用已知在相关烃原料的加氢脱硫和加氢脱氮中有活性的任何加氢处理催化剂。适用的催化剂包括按元素计相对于催化剂总重含 1 至 25%（重）、优选 2 至 15%（重）镍（Ni）和钴（Co）之一或多种作为第 VIII 族非贵金属组分和 5 至 30%（重）、优选 10 至 25%（重）钼（Mo）和钨（W）之一或多种作为第 VIB 族金属组分的那些催化剂。这些金属组分可以元素、氧化物和/或硫化物形式

存在，负载于耐火氧化物载体上。所述第一段催化剂的耐火氧化物载体可以是任何无机氧化物、硅铝酸盐或其组合，可选地与惰性粘合剂材料组合。适用的耐火氧化物的例子包括无机氧化物如氧化铝、氧化硅、氧化钛、氧化锆、氧化硼、氧化硅-氧化铝、氟化氧化铝、氟化氧化硅-氧化铝、及其两或多种的混合物。在优选实施方案中，用酸性载体如氧化铝、氧化硅-氧化铝或氟化氧化铝作为所述耐火氧化物载体。所述耐火氧化物载体还可以是硅铝酸盐。可使用合成和天然存在的硅铝酸盐。例子是天然或脱铝的β-沸石、八面沸石和 Y 型沸石。从选择性考虑，优选使用这些沸石的脱铝形式。优选使用的硅铝酸盐是氧化铝粘合的至少部分脱铝的 Y 型沸石。

催化脱蜡条件为本领域已知，典型地包括操作温度在 200 至 500℃、优选 250 至 400℃的范围内，氢气压力在 10 至 200 巴、优选 15 至 100 巴、更优选 15 至 65 巴的范围内，重时空速（WHSV）在 0.1 至 10 千克油/升催化剂/小时（kg/l/hr）、优选 0.2 至 5kg/l/hr、更优选 0.5 至 3kg/l/hr 的范围内，氢/油比在 100 至 2000 升氢/升油的范围内。

金属硅酸盐微晶与粘合剂之重量比在 5: 95 和 35: 65 之间。优选此重量比为 10: 90 和更高。该比值的上限优选低于 30: 70。已发现该比值较低有益于获得本发明的优点。然而此比值降低时，要获得相当的倾点降需要更高的操作温度。因此，5: 95 的比例是金属硅酸盐与粘合剂之重量比的实际下限，因为在更低的比值下所需操作温度太高而不实用。

所述粘合剂可以是合成或天然存在的（无机）物质，例如粘土、氧化硅和/或金属氧化物。天然存在的粘土为例如蒙脱土和高岭土类粘土。所述粘合剂优选为多孔粘合剂材料，例如耐火氧化物，例子为：氧化铝、氧化硅-氧化铝、氧化硅-氧化镁、氧化硅-氧化锆、氧化硅-氧化钍、氧化硅-氧化铍、氧化硅-氧化钛，以及三元组合物例如氧化硅-氧化铝-氧化钍、氧化硅-氧化铝-氧化锆、氧化硅-氧化铝-氧化镁和氧化硅-氧化镁-氧化锆。更优选使用基本上无氧化铝的低酸度耐火氧化物粘合剂材料。这些粘合剂材料的例子是氧化硅、氧化锆、二氧化钛、二氧化锗、氧化硼、及以上所列这些例子之两或多种的混合物。最优选的粘合

剂是氧化硅。

所述加氢组分适合包含至少一种第 VIB 族金属组分和/或至少一种第 VIII 族金属组分。第 VIB 族金属组分包括硫化物、氧化物和/或元素形式的钨、钼和/或铬。如果存在的话，第 VIB 族金属组分的存在量基于载体即改性分子筛加粘合剂之总重按元素计适合为 1 至 35%(重)，更适合为 5 至 30%（重）。

更优选仅存在一种第 VIII 族金属组分作为所述催化活性的加氢组分。第 VIII 族金属组分包括基于贵金属和非贵金属的那些组分。特别适用的第 VIII 族金属组分为硫化物、氧化物和/或元素形式的钯、铂、镍和/或钴。第 VIII 族金属的总量基于载体的总重按元素计适合不超过 10%（重），优选在 0.1 至 5.0%（重）的范围内，更优选为 0.2 至 3.0%（重）。如果铂和钯都存在，则铂与钯之重量比可在很宽的界限内改变，但适合在 0.05 至 10 的范围内，更适合为 0.1 至 5。优选包含钯和/或铂作为所述加氢组分的催化剂。

所述金属硅酸盐微晶有微孔晶体结构，一般可定义为由四面体 SiO_4 单元和四面体 M 单元或四面体 SiO_4 单元和八面体 M 单元（这些单元是通过氧原子连接的角）的三维骨架构成。可能的金属 M 的例子是 Al、Fe、B、Ga 或 Ti 或这些金属的组合。优选的金属硅酸盐微晶是孔径适合在 0.35 至 0.80nm 范围内的硅铝酸盐沸石微晶。优选的硅铝酸盐沸石微晶包括孔径为 0.55 和 0.56nm 的 MFI 型沸石如 ZSM-5 和硅质岩、孔径约 0.68nm 的菱钾沸石、和孔径为 0.54nm 的镁碱沸石类沸石如 ZSM-35 和镁碱沸石。另一类优选的硅铝酸盐沸石微晶包括 TON-型沸石。TON-型硅铝酸盐沸石微晶的例子是 ZSM-22、Theta-1 和 Nu-10，如 US-A-5336478、EP-A-57049 和 EP-A-65400 中所述。再一类优选的硅铝酸盐沸石微晶是 MTW 型的。有 MTW 型拓扑结构的分子筛微晶的例子是 ZSM-12、Nu-13、TEA-硅酸盐、TPZ-3、TPZ-12、VS-12 和 Theta-3，例如 US-A-3832449、EP-A-513118、EP-A-59059 和 EP-A-162719 中所述。另一类优选的硅铝酸盐沸石微晶是 MTT 型的。有 MTT-型拓扑结构的硅铝酸盐沸石微晶的例子是 ZSM-23、SSZ-32、

ISI-4、KZ-1、EU-1、EU-4 和 EU-13，例如 US-A-4076842、US-A-4619820、EP-A-522196、EP-A-108486 和 EP-A-42226 中所述。

更优选所述沸石微晶的约束指数在 2 和 12 之间。约束指数是沸石对不同尺寸分子进入所述沸石的内部结构提供控制的程度的度量。对进入和离开其内部结构提供严格限制的沸石有很高的约束指数值。而可相对自由地进入内部沸石结构的沸石有较低的约束指数值，通常有较大尺寸的孔。确定约束指数的方法在 US-A-4016218 中详述，该方法的详述引入本文供参考。

一些典型材料的约束指数（CI）值如下:

	CI	测试温度
ZSM-4	0.5	316℃
ZSM-5	6-8.3	371-316℃
ZSM-11	6-8.7	371-316℃
ZSM-12	2.3	316℃
ZSM-20	0.5	371℃
ZSM-22	7.3	427℃
ZSM-23	9.1	427℃
ZSM-34	50	371℃
ZSM-35	4.5	454℃
ZSM-38	2	510℃
ZSM-48	3.5	538℃
ZSM-50	2.1	427℃
TMA 菱钾沸石	3.7	316℃
TEA 丝光沸石	0.4	316℃
斜发沸石	3.4	510℃
丝光沸石	0.5	316℃
REY	0.4	316℃
无定形氧化硅-氧化铝	0.6	538℃
脱铝 Y（Deal Y）	0.5	510℃
毛沸石	38	316℃
β-沸石	0.6-2	316-399℃

然而，所述约束指数的性质和所述测定技术允许在稍微不同的条件下测试给定的沸石，因而表现出不同的约束指数。约束指数似乎也随着操作（转化）的苛刻度和存在或不存在粘合剂而稍有改变。同样，其它变量如沸石的晶体大小、存在夹杂污染物等也可能影响约束指数。因此，显而易见可选择试验条件如温度而对特定沸石的约束指数确立多于一个值。这解释了沸石的约束指数范围，如上表中 ZSM-5、ZSM-11 和β-沸石。

已发现使用上述类型的硅铝酸盐沸石微晶特别是 MFI 和 MTW 型沸石时，使所述催化剂经脱铝处理是有利的。此处理的优点是进一步提高润滑基油的产率、改善催化剂的稳定性和/或改善最终催化剂的抗碎强度。脱铝导致沸石中存在的氧化铝部分的数量减少，因而导致氧化铝的摩尔百分率减小。

脱铝处理优选这样进行以选择性地使沸石微晶表面脱铝。表面脱铝导致沸石微晶的表面酸位数量减少，而不影响沸石微晶的内部结构。微晶表面的脱铝程度与脱铝处理的苛刻度有关。适合使沸石的表面酸位数减少至少 70%、优选至少 80%、甚至更优选至少 90%。在最优选的实施方案中，通过选择性脱铝使表面酸位数减少基本上 100%，从而基本上不剩余表面酸位。

可按本领域已知方法脱铝。特别适用的方法是在分子筛微晶表面选择性地发生脱铝或要求在分子筛微晶表面选择性地发生脱铝的那些方法。脱铝法的例子描述在 WO-A-9641849 中。优选通过以下方法进行脱铝：使沸石与氟硅酸盐水溶液接触，其中所述氟硅酸盐由下式表示：

$$(A)_{2/b}SiF_6$$

其中‘A’为有‘b’价的非 H+的金属或非金属阳离子。阳离子‘b’的例子是烷基铵、NH_4^+、Mg^{++}、Li^+、Na^+、K^+、Ba^{++}、Cd^{++}、Cu^+、Ca^{++}、Cs^+、Fe^{++}、Co^{++}、Pb^{++}、Mn^{++}、Rb^+、Ag^+、Sr^{++}、Tl^+、和 Zn^{++}。优选‘A’为铵阳离子。可使沸石材料与至少 0.0075mol/100g 沸石材料的氟硅酸盐接触。所述 pH 适合在 3 和 7 之间。上述脱铝法的一实例也称为 AHS 处理，描述在 US-A-5157191 中。

使用已经过脱铝处理的沸石微晶时，粘合剂材料优选为不给改性沸石微晶引入酸性的材料。该粘合剂材料优选为基本上无铝的上述低酸度耐火氧化物。已发现按此步骤顺序制备时获得机械强度增加的催化剂挤出物。

沸石的晶粒尺寸可高达 100μm。优选使用小晶粒以获得最佳催化活性。优选使用小于 10μm、更优选小于 1μm 的晶粒。实际的下限适合为 0.1μm。已发现小尺寸晶粒和如上所述表面脱铝处理特别是 AHS 处理组合产生活性比相同的未脱铝催化剂更高的催化剂。优选使用晶粒尺寸在 0.05 和 0.2μm 之间已经过脱铝处理的催化剂。本发明还涉及有这样小尺寸的表面脱铝的沸石微晶和低酸度粘合剂材料的新催化剂组合物及其在烃转化过程中的用途，所述催化剂组合物可选地还包含第 VIII 族或第 VIB 族金属，其例子在前面提及。适用的方法是催化脱蜡、加氢异构化和加氢裂化。

金属硅酸盐微晶含量低的催化剂组合物的缺点是抗碎强度总是不够高而不适合实际应用。为克服此问题，申请人现已发现制备抗碎强度改善的此催化剂的优选方法，将在后面描述。使用低酸度耐火粘合剂时该方法特别适用。该方法包括以下步骤:

(a) 制备可挤出物质，所述可挤出物质包含以粉末和溶胶的混合物形式存在的金属硅酸盐微晶、水、低酸度耐火氧化物粘合剂源的基本上均匀的混合物，

(b) 将步骤(a)所得可挤出物质挤出，

(c) 使步骤(b)所得挤出物干燥，和

(d) 焙烧步骤(c)所得干燥挤出物。

上述方法所得催化剂颗粒抗碎强度增加。这是有利的，因为该催化剂典型地用于填料床反应器。由于该反应器中操作压力和质量流量通常很高，所以需要坚固的催化剂颗粒。

以上方法的描述将仅涉及氧化硅粘合剂。应理解如果适合的话，以下优选条件将也适用于本文中所述其它可能的粘合剂。

所述硅溶胶优选为酸性硅溶胶。所述酸性硅溶胶可以是 pH 低于 7 的

任何胶态氧化硅。提及 pH 值时，意指在 18℃水中测量的 pH。适用的酸性硅溶胶的例子是 Nyacol 2034DI（PQ Corp、Valley Forge、Pennsylvania 的商标）或 Ultra-Sol 7H（RESI Inc，Newark 的商标）。氧化硅粉末可以是商购的氧化硅粉末，例如 Sipernat 22 或 50（Degussa AG 的商标）、Nasilco Ultrasil VN3SP 或 HiSil 233 EP（PPG Industries 的商标）。固体氧化硅粉末颗粒的平均直径优选在 10 和 200μm 之间。

所述酸性硅溶胶颗粒表面包含-OH 基。据信要获得有更高强度的催化剂颗粒，必须在步骤(a)中混合所述组分的过程中使这些基团中的一些或全部转化成$-O^-$基。这优选通过在步骤(a)中加入胺化合物实现。还发现在要进行步骤(b)之前加胺化合物时，获得甚至更高强度的催化剂颗粒。虽然我们不希望受此理论限制，但相信由于不是溶胶颗粒表面上所有-OH 基都转化成$-O^-$基，所以获得更坚固的催化剂。因此，步骤(a)优选这样进行：先使沸石和酸性硅溶胶混合成第一均匀混合物，随后向所述第一均匀混合物中加入胺化合物使所得第二混合物的 pH 从低于 7 升至高于 8 的值。本领域技术人员通过简单实验很容易确定步骤(a)中添加所述胺化合物的最佳时机。原则上，优选在步骤(a)中混合所述组分所需时间的后半段期间加入胺化合物，更优选在最后四分之一时间内加入胺化合物。最优选在进行步骤(b)之前 20 分钟内加胺化合物。

步骤(a)的可挤出物质应有足够的粘度以挤出成形。本领域技术人员知道如何获得此糊状混合物。例如通过在步骤(a)中加水可降低粘度。溶胶的水含量可在 60 和 80%（重）之间。优选地步骤(a)中所得可挤出物质的水含量不超过 60%、优选至少 35%（重）。

要得到甚至更坚固的催化剂，优选在仍获得足够粘度的可挤出物质的同时，使相对于氧化硅粉末用量的酸性硅溶胶用量最大。氧化硅粉末的最佳用量与沸石含量有关，其中催化剂的沸石含量低，则须使用更多的氧化硅粉末。本领域技术人员根据以上教导很容易确定最佳组成。

所述胺化合物优选为以下通式的化合物：$R^1R^2R^3N$，其中 R^1-R^3 可以是氢和/或有 1-6 个碳原子的烷基。例子是氨、甲基乙胺、三乙胺，最优

选氨。所述胺化合物的加入量优选使所述物质的 pH 升至碱性条件。优选条件是步骤(a)中所得混合物的 pH 高于 8。所述 pH 应低于 14。

步骤(a)可这样进行：例如，在环境条件下，先混合沸石、可选的氧化硅粉末和酸性硅溶胶，随后加入胺化合物，可选地在步骤(a)结束时加入增塑剂。所述增塑剂用于提高混合物的粘度以获得可挤出物质。适用的增塑剂为例如右旋糖、明胶、葡萄糖、动物胶、树胶、盐、蜡、淀粉和纤维素醚。一些典型的纤维素醚粘合剂是甲基纤维素、乙基羟乙基纤维素、羟丁基甲基纤维素、羟甲基纤维素、羟丙基甲基纤维素、羟乙基甲基纤维素、羟丁基纤维素、羟乙基纤维素、羟丙基纤维素、羧甲基纤维素钠、及其混合物。甲基纤维素和/或甲基纤维素衍生物特别适合在本发明中用作有机粘合剂，优选甲基纤维素、羟丙基甲基纤维素或其组合。纤维素醚优选源于 Methocel A4M、F4M、F240、和 K75M（Dow Chemical Co.的商标）。

步骤(b)中的挤出可通过公知方法进行，例如“Perry's 化学工程手册”（Chemical Engineers' Handbook），McGRAW-HILL International Editions, sixth edition, 1984, p8-60～8-66 和“粉末技术手册，颗粒尺寸附录（Particle Size Enlargement, Handbook of powder Technology）”Vol. 1, Elsevier, 1980, p112-121 中所述。该方法的例子是通过螺杆挤出机、板或活塞式挤出机进行挤出。挤出物可有各种各样的形状和尺寸。

干燥步骤(c)和焙烧步骤(d)可在本领域公知的条件下进行。例如，步骤(c)可在至少 60℃至约 250℃的温度下进行足够长时间以使挤出物干燥，例如至少 1 小时。例如，焙烧步骤(d)可在空气或其它惰性气体中在 250 至 850℃范围内的温度下进行约 1 至约 48 小时或更长时间。

本发明还涉及可通过上述方法获得的抗碎强度改善的催化剂组合物及其在加氢转化过程中的应用。

可选地使本发明催化脱蜡方法中所得产品经加氢精制步骤。加氢精制为本领域已知，适合的加氢精制步骤的例子公开在例如 US-A-5139647、WO-A-9201657 和 WO-A-9201769 中。一般地，加氢

精制包括使烃原料(在此情况下为包含脱蜡润滑基油的原料)与氢化催化剂在较温和的条件下接触以使至少一部分仍存在于脱蜡基油中的芳烃饱和。适用的催化剂是常用于此用途的那些催化剂，优选贵金属基催化剂，如包含负载于非晶形氧化硅-氧化铝载体上的 Pt 和/或 Pd 或包含负载于氧化铝载体上的 Pt 的那些。加氢精制条件一般涉及操作温度高达 350℃、优选在 150 和 300℃之间，操作压力为 10 至 200 巴，重时空速为 0.5 至 7.5kg/l/h。

随后使来自催化脱蜡过程的流出物或可选地施加加氢精制处理的流出物分离成气态馏分和液态馏分。此分离或分馏可通过常规方法实现，例如通过在常压或减压下蒸馏。其中最适合采用减压蒸馏包括真空闪蒸和真空蒸馏。馏出馏分的分馏点这样选择以致所回收的产品馏出液具有其预想应用所要求的性能。对于润滑基油，分馏点通常为至少 280℃且通常不超过 400℃，确切的分馏点由要求的产品性能如挥发度、粘度、粘度指数和倾点决定。

现结合以下非限制性实施例说明本发明。

实施例 1

按以下方法制备脱铝的氧化硅粘结的 ZSM-5 催化剂（10wt%脱铝 ZSM-5、90wt%氧化硅粘合剂）。使 ZSM-5（SiO_2/Al_2O_3摩尔比为 50）与氧化硅粘合剂一起挤出（10wt%ZSM-5、90wt%氧化硅粘合剂）。使所述挤出物在 120℃下干燥。将$(NH_4)_2SiF_6$溶液（45ml 0.077N 溶液/g ZSM-5 微晶)倒在所述挤出物上。然后温和地搅拌上述挤出物的情况下，将混合物在 100℃回流下加热 17 小时。过滤后，将挤出物用去离子水洗两遍，在 120℃下干燥 2 小时，然后在 480℃下焙烧 2 小时。所得脱铝 ZSM-5 的SiO_2/Al_2O_3摩尔比为 26.0。

将所得挤出物用氢氧化四胺合铂水溶液浸渍，然后干燥（在 120℃下 2 小时)和焙烧(在 300℃下 2 小时)。在 350℃的温度下在 100 l/hr 的氢气流量下使铂还原 2 小时，使催化剂活化。所得催化剂包含 0.7wt% Pt 载于所述脱铝的、氧化硅粘结的 ZSM-5 上。

使具有表 I 中所列性质的加氢裂化的蜡状残余物在氢气存在下与所

述脱铝的、氧化硅粘结的 ZSM-5 催化剂在 310℃的温度、40 巴的出口压力、1.0kg/l.hr 的重时空速和 700 Nl/kg 的氢气流量下接触。在 300℃的分馏温度下通过真空闪蒸从所述流出物中分离出气态组分。所得润滑基油产品的性质和所述催化脱蜡试验的产率示于表 II 中。

表 I 加氢裂化的蜡状残余物的性质

密度 70/4	0.817	沸点分布（%wt）	
Vk40（cSt）	21.8	IBP-380 ℃	10
Vk100（cSt）	4.51	380-420 ℃	40
VI	121	420-470 ℃	40
硫（ppmw）	2.9	470-FBP ℃	10
氮（ppmw）	<1		
倾点（℃）	+27	IBP（℃）	334
蜡含量（%wt）	16.7	FBP（℃）	538

Vk40 为在 40℃下测量的运动粘度; Vk100 为在 100℃下测量的运动粘度。

实施例 2

重复实施例 1，但 ZSM-5 的含量为 30wt%。所得润滑基油产品的性质和该催化脱蜡试验的产率示于表 II 中。

实施例 2a

重复实施例 1，但所用催化剂由 90wt%氧化硅粘合剂、10wt%ZSM-12 粉末和 0.7wt%的铂载荷组成。所述 ZSM-12 微晶的晶体大小为 1μm，如实施例 1 中使所述挤出物脱铝。所得润滑基油产品的性质和该催化脱蜡试验的产率示于表 II 中。

实施例 2b

重复实施例 2a，但晶体大小在 0.1 和 0.2μm 之间。结果见表 II。

实施例 2c

重复实施例 2b，制备催化剂时未采用脱铝处理。结果见表 II。

对比试验 A

重复实施例 1，但催化剂中 ZSM-5 微晶的量增至 60wt%。所得催化

剂包含 0.7wt% Pt 载于脱铝的、氧化硅粘结的 ZSM-5 催化剂上。所得润滑基油产品的性质和该催化脱蜡试验的产率示于表 II 中。

表 II 产品特性

	实施例 1	实施例 2	实施例 2a	实施例 2b	实施例 2c	对比例 A
催化剂	ZSM-5	ZSM-5	ZSM-12 1-2μm	ZSM-12 0.1-0.2μm	ZSM-12 0.1-0.2μm 无 AHS	ZSM-5
反应温度	310℃	309℃	358℃	312℃	350℃	294℃
产率（%wt）	80	78	91	91	82.4	75.6
产气量（%wt）	4.3	5.5	2.9	3.6	3.6	7.6
倾点（℃）	-16	-16	-16	-16	-16	-16
VI	105	104	108	108	105	101

实施例 3

重复实施例 1，但用 10wt% SSZ-32 代替 ZSM-5，如下进行脱铝：使 0.353g 六氟硅酸铵溶于 1420ml 去离子水中。然后使该溶液在环境温度下经过 45g 挤出物 17 小时。与溶液分离后，将挤出物用去离子水洗涤，在 150℃下干燥 2 小时，然后在 480℃下焙烧 2 小时。铂载荷与实施例 1 中相同。

所得润滑基油产品的性质和该催化脱蜡试验的产率示于表 III 中。

对比试验 B

重复对比试验 A，但使用 70wt%SSZ-32。如下进行脱铝：使 2.68g 六氟硅酸铵溶于 1562ml 去离子水中。然后使该溶液在环境温度下经过 49.5g 挤出物 17 小时。与溶液分离后，将挤出物用去离子水洗涤，在 150℃下干燥 2 小时，然后在 480℃下焙烧 2 小时。铂载荷与实施例 1 中相同。

所得润滑基油产品的性质和该催化脱蜡试验的产率示于表 III 中。

表 III

	实施例 3	对比试验 B
操作温度	317℃	305℃
产率（%wt）	85.7	79.2
Vk40（cSt）	24.57	27.34
Vk100（cSt）	4.68	4.93
产气量（%wt）	2.6	7.5
倾点（℃）	-25	-24
VI	108	104

实施例 4

由具有表 IV 所列性质的加氢裂化蜡状残余物开始在 313℃下重复实施例 2。所得润滑基油产品的性质和该催化脱蜡试验的产率示于表 V 中。

表 IV 加氢裂化的蜡状残余物的性质

密度 70/4	0.8416	沸点分布（%wt）	
Vk80（cSt）	14.6	IBP-440 ℃	10
Vk100（cSt）	8.709	440-469 ℃	30
Vk120（cSt）	6.021	469-518 ℃	40
硫（ppmw）	95	518-FBP ℃	20
氮（ppmw）	1.1		
倾点（℃）	+41	IBP（℃）	366
蜡含量（%wt）	30	FBP（℃）	587

实施例 5

重复实施例 4，其中使用含 10wt%TON 型沸石和 90wt%氧化硅的催化剂。未进行脱铝处理。如下所述制备所述 TON 型沸石微晶。所得润滑基油产品的性质和该催化脱蜡试验的产率示于表 V 中。

TON 型微晶的制备:

制备两种混合物 A 和 B。溶液 A: 在聚乙烯（PE）容器中制备 6.66g $Al_2(SO_4)3.18H_2O$、13.65g KOH（85wt%）、4.11g RbOH（50wt%）、和 32.4g 1，6-二氨基己烷在 325g 软化水中的溶液。溶液 B: 在 PE

容器中使 150g Ludox AS-40（DuPont 的商标）和 240g 软化水混合。

在搅拌下将溶液 B 加至溶液 A 中，加入 0.3g ZSM-22 晶种。加完晶种后，继续搅拌 10 分钟。将所得合成凝胶放在 1 升特氟隆衬里的搅拌式高压釜中。如此制备的合成混合物的摩尔组成为：100 SiO_2: Al_2O_3: 27.87 R: 10.67 K_2O: 1.0 Rb_2O: 3680 H_2O，其中 R=1，6-二氨基己烷。

将高压釜密封，搅拌器调至 600rpm。在 2 小时内将所述合成混合物从室温加热至 156℃。使所述合成混合物在此温度下保持 60 小时。

合成后，通过过滤和用软化水洗涤分离沸石晶体。XRD 分析显示该产品是无任何其它晶体污染的极好的结晶 TON。纯度极高；未检测出 ZSM-5 和/或方英石杂质。

对比试验 C

重复实施例 5，但所用催化剂是由含 60wt%TON 型沸石和 40wt%氧化硅粘合剂的挤出物制备。所得润滑基油产品的性质和该催化脱蜡试验的产率示于表 V 中。

表 V

	实施例 4	实施例 5	对比试验 C
挤出物	30wt%ZSM-5 70wt%氧化硅	10wt%TON 90wt%氧化硅	60wt%TON 40wt%氧化硅
最终催化剂中的金属载荷	0.7wt%Pt	0.7wt%Pt	0.7wt%Pt
操作温度（℃）	313	340	316
油产率（wt%）	86	90	88
产气量（%wt）	5.7	3.7	5.8
VI	90	97	94
倾点（℃）	-9	-9	-9

以下实施例说明具有低硅铝酸盐沸石含量和高抗碎强度的催化剂的制备。

对比试验 D

按干基计，使 60 重量份 ZSM-5（由 Zeolyst International 得到的 CBV8014）与 15 重量份非晶形沉淀的氧化硅粉末（由 Degussa 得到的 Sipernat-50）和 25 重量份胶态的酸性氧化硅（由 PQ Corporation 得到的 Nyacol 2034DI）充分混合；通过研糊得到均匀混合物。用去离子水将所述混合物的总含水量调至 55wt%。

挤出所述混合物前 5 分钟，将增塑剂（Methocel 源，含 2.1wt%methocel）以 Methocel 源/沸石干物质之比为 7/100 的比例加至所述可挤出物质中。将混合物挤出得到直径为 1.6mm 的柱状挤出物。然后将所述挤出物在空气中于 120℃一般干燥 2 小时，在 800℃焙烧 5 小时。

通过测定在两个平行平板之间压碎所述柱状挤出物的力（N/cm）测量平板抗碎强度。将所述柱状挤出物放置在板间，使圆柱轴与板平行。此步骤重复 40 次，观察到破碎时的平均力为所得平板抗碎强度（FPCS）。此实施例中，测得 FPCS 为 60N/cm。见表 VI。

实施例 6

重复对比试验 D，但 ZSM-5 的含量为 30wt%，氧化硅粉末含量为 35wt%，酸性硅溶胶含量为 35wt%。测得 FPCS 为 86N/cm。ZSM-5 含量比对比试验 D 低，预计 FPCS 将降低。所得 FPCS 更高是酸性硅溶胶含量比对比试验 D 高的结果。然而，该 FPCS 值还未高至足够工业应用。高于 100N/cm 的值是理想的。见表 VI。

实施例 7

重复实施例 6，但用相同量的 Ludox HS-30 型碱性胶态氧化硅代替酸性硅溶胶。平板抗碎强度为 80N/cm。

实施例 8

重复实施例 6，但使 ZSM-5、氧化硅粉末和酸性胶态氧化硅混合后，加入氨。氨以 2.5wt%水溶液形式以氨溶液/沸石干物质之比为 1/12 的比例加入。所得 pH 为 8.8。加完氨后，将混合物继续搅拌 35 分钟，然后挤出。平板抗碎强度为 122N/cm。见表 VI。

实施例 9

重复实施例 8，但在混合 ZSM-5、氧化硅粉末和酸性胶态氧化硅之后 35 分钟后加氨。加完氨后，继续混合 10 分钟，然后挤出。平板抗碎强度为 178N/cm。

表 VI

试验	ZSM-5 含量（wt%）	氧化硅粉末（wt%）	硅溶胶（wt%）	所用硅溶胶的酸度	加氨	FPCS（N/cm）
对比试验 D	60	15	25	酸性	无	60
实施例 6	30	35	35	酸性	无	86
实施例 7	30	35	35	碱性	无	80
实施例 8	30	35	35	酸性	挤出前 35 分钟	122
实施例 9	30	35	35	酸性	挤出前 10 分钟	178

实施例 10

将实施例 9 中制备的催化剂用于实施例 1 中所述催化脱蜡工艺。产率和选择性结果与所述实施例中相同，但获得相同的倾点降所需温度高约 10℃。

实施例 11

使具有表 VII 所列性质的通过费-托法然后轻度加氢转化所得含蜡原料与由 30wt%脱铝 ZSM-5、70wt%氧化硅和 0.7wt%铂组成的催化剂接触。载体按实施例 9 制备，金属浸渍按实施例 1 进行。在氢气存在下在 296℃的温度、50 巴的出口压力、1.0kg/1hr 的 WHSV 和 750Nl/kg 的氢气流速下进行接触。通过在 390℃的分馏温度下真空闪蒸从流出物中分离出气态组分。所得润滑基油产品的性质和该催化脱蜡试验的产率示于表 VIII 中。

表 VII

密度 70/4	0.784	沸程（℃）	
Vk100（cSt）	6.244	IBP	290
倾点（℃）	+40	50vol%	466
		FBP	701

表 VIII

	实施例 11
操作温度	296℃
产率（%wt）	45
Vk40（cSt）	58.62
Vk100（cSt）	9.75
产气量（%wt）	12
倾点（℃）	-30
VI	151

实施例 12

使具有表 IX 所列性质的含蜡原料（主产品为柴油的加氢裂化工艺的重质产品 hydrowax）与实施例 11 中所用催化剂接触，所述接触在氢气存在下在 330℃的温度、40 巴的出口压力、1kg/1hr 的 WHSV 和 500Nl/kg 进料的氢气流速下进行。通过在 390℃的分馏温度下真空闪蒸从流出物中分离出气态组分。所得润滑基油产品的性质和该催化脱蜡试验的产率示于表 X 中。

表 IX

密度 70/4	0.821	沸程（℃）	
Vk100（cSt）	4.166	IBP	202
倾点（℃）	+36	50vol%	417
		FBP	587

表 X

	实施例 12
操作温度	330
产率（%wt）	48.1
Vk40（cSt）	58.13
Vk100（cSt）	7.70
产气量（%wt）	1.1
倾点（℃）	-12
VI	95

实施例 13

使精制基油的性质如表 XI 所列的原料与实施例 11 中所用催化剂接触，所述接触在氢气存在下在 340℃的温度、40 巴的出口压力、1kg/1hr 的 WHSV 和 500Nl/kg 进料的氢气流速下进行。所得润滑基油产品的性质和该催化脱蜡试验的产率示于表 XII 中。

表 XI

密度 15/4	0.826	沸程（℃）	
Vk100（cSt）	5.134	IBP	353
倾点（℃）	-19	50vol%	451
		FBP	617

表 XII

	实施例 13
操作温度	340
产率（%wt）	74.3
Vk40（cSt）	25.98
Vk100（cSt）	5.214
产气量（%wt）	17.1
倾点（℃）	-36
VI	136