



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 (11)證書號數：TW I491724 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 07 月 11 日

(21)申請案號：100122630

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 06 月 28 日

(51)Int. Cl. : C10G45/12 (2006.01)

(30)優先權：2010/06/29 美國 61/359,557

2011/06/27 美國 13/169,616

(71)申請人：艾克頌美孚研究工程公司 (美國) EXXONMOBIL RESEARCH AND ENGINEERING CO. (US)

美國

(72)發明人：普林提斯 克里斯塔 PRENTICE, KRISTA M. (US)；達格 麥克 DAAGE, MICHEL A. (FR)；丹德卡 愛吉特 DANDEKAR, AJIT B. (IN)；奧利佛 克里斯多福 OLIVERI, CHRISTOPHER G. (US)；維傑 羅特 VIJAY, ROHIT (US)；麥卡西 史帝芬 MCCARTHY, STEPHEN J. (US)；賴文義 LAI, WENYIH FRANK (US)；芬蘭德 布萊德利 FINGLAND, BRADLEY R. (US)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

US 6517704B1

US 6569312B1

審查人員：林春佳

申請專利範圍項數：20 項 圖式數：5 共 59 頁

(54)名稱

烴類之整合氫裂解與脫蠟方法

INTEGRATED HYDROCRACKING AND DEWAXING OF HYDROCARBONS

(57)摘要

本發明揭示一種在酸條件(sour condition)下，自進料製造輕油燃料、柴油燃料和/或潤滑劑基礎油之整合方法。進料在較高硫和/或氮條件下處理的能力得以降低處理成本及提高選擇適當進料的彈性。此酸進料(sour feed)可以未分離任何硫和氮污染物的形式，或者以僅高壓分離的形式，送至催化性脫蠟步驟，使得脫蠟仍於酸條件下進行。加氫處理、催化性脫蠟、加氫裂解、和加氫精製的各種組合可用以製造燃料產物和潤滑劑基礎油產物。

An integrated process for producing naphtha fuel, diesel fuel and/or lubricant base oils from feedstocks under sour conditions is provided. The ability to process feedstocks under higher sulfur and/or nitrogen conditions allows for reduced cost processing and increases the flexibility in selecting a suitable feedstock. The sour feed can be delivered to a catalytic dewaxing step without any separation of sulfur and nitrogen contaminants, or with only a high pressure separation so that the dewaxing still occurs under sour conditions. Various combinations of hydrotreating, catalytic dewaxing, hydrocracking, and hydrofinishing can be used to produce fuel products and lubricant base oil products.

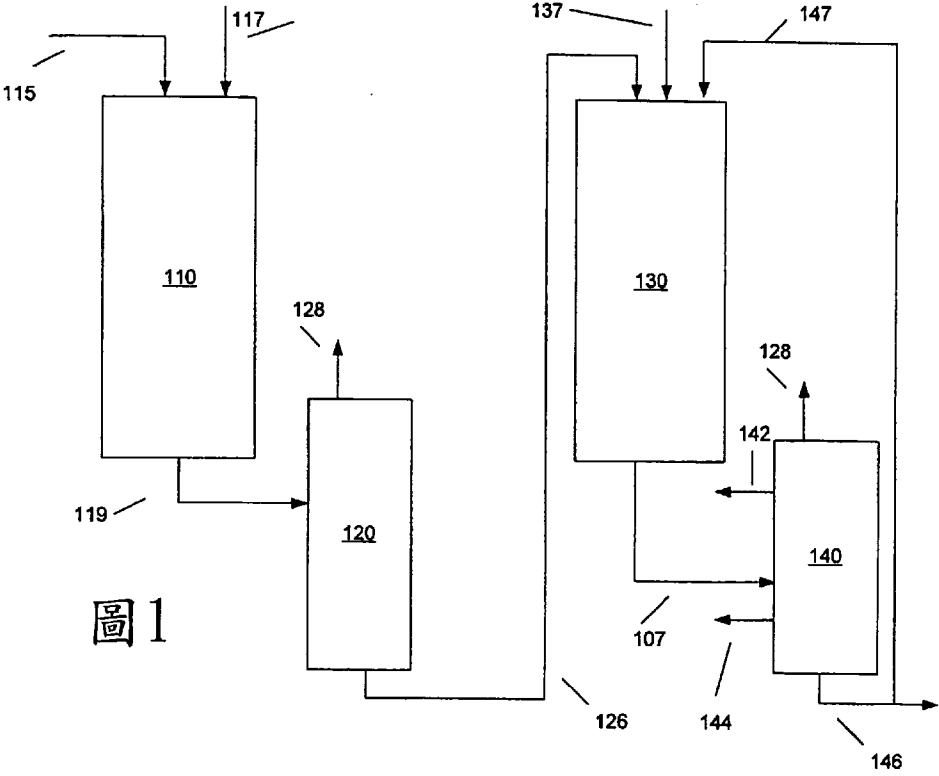


圖 1

- 110 . . . 第一反應階段
- 115 . . . 進料
- 117 . . . 含氫流
- 119 . . . 流出物
- 120 . . . 高壓分離階段
- 126 . . . 剩餘的流出物餾份
- 128 . . . 氣相餾份
- 130 . . . 第二反應階段
- 137 . . . 第二氫流
- 140 . . . 分餾塔
- 142 . . . 第二輕油產物
- 144 . . . 第二柴油產物
- 146 . . . 潤滑劑基礎油產物
- 147 . . . 再循環返回

發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：100122630

※申請日：100 年 06 月 28 日

※IPC 分類：C10G 45/12 (2006.01)

一、發明名稱：(中文／英文)

烴類之整合氫裂解與脫蠟方法

Integrated hydrocracking and dewaxing of hydrocarbons

二、中文發明摘要：

本發明揭示一種在酸條件 (sour condition) 下，自進料製造輕油燃料、柴油燃料和 / 或潤滑劑基礎油之整合方法。進料在較高硫和 / 或氮條件下處理的能力得以降低處理成本及提高選擇適當進料的彈性。此酸進料 (sour feed) 可以未分離任何硫和氮污染物的形式，或者以僅高壓分離的形式，送至催化性脫蠟步驟，使得脫蠟仍於酸條件下進行。加氫處理、催化性脫蠟、加氫裂解、和加氫精製的各種組合可用以製造燃料產物和潤滑劑基礎油產物。



三、英文發明摘要：

An integrated process for producing naphtha fuel, diesel fuel and/or lubricant base oils from feedstocks under sour conditions is provided. The ability to process feedstocks under higher sulfur and/or nitrogen conditions allows for reduced cost processing and increases the flexibility in selecting a suitable feedstock. The sour feed can be delivered to a catalytic dewaxing step without any separation of sulfur and nitrogen contaminants, or with only a high pressure separation so that the dewaxing still occurs under sour conditions. Various combinations of hydrotreating, catalytic dewaxing, hydrocracking, and hydrofinishing can be used to produce fuel products and lubricant base oil products.

四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：

110：第一反應階段

115：進料

117：含氫流

119：流出物

120：高壓分離階段

126：剩餘的流出物餾份

128：氣相餾份

130：第二反應階段

137：第二氫流

140：分餾塔

142：第二輕油產物

144：第二柴油產物

146：潤滑劑基礎油產物

147：再循環返回

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明提供處理含硫和 / 或含氮進料以製造柴油燃料和潤滑油基礎原料之系統和方法。

【先前技術】

烴進料之加氫裂解通常用以將價值較低的烴餾份轉化成價值較高的產物，如將真空氣油（VGO）進料轉化成柴油燃料和潤滑劑。典型的加氫裂解反應流程可包括初步加氫處理步驟、加氫裂解步驟、和加氫處理後續步驟。這些步驟之後，流出物可經分餾以分離出所欲柴油燃料和 / 或潤滑油基礎原料。

美國石油協會（API）使用一種將潤滑油基礎原料分級的方法。API Group II 基礎原料的飽和物含量為 90 重量 % 或更高，硫含量不超過 0.03 重量 % 且 VI 值高於 80 但低於 120。API Group III 基礎原料與 Group III 基礎原料相同，但 VI 至少 120。處理流程（如前文詳示者）典型上適用於自適當進料製造 Group II 和 Group III 基礎原料。

美國專利案第 6,884,339 號描述進料經處理以製造潤滑劑基礎油和任意蒸餾產物之方法。進料經加氫處理及之後經加氫裂解且無居間的分離步驟。用於加氫裂解之觸媒的例子可為經負載的 γ 或 β 沸石。此觸媒亦包括加氫-脫氫用金屬，如 Ni 和 Mo 之組合。之後，經加氫處理經加

氫裂解的流出物經大氣蒸餾。沸點高於 340℃ 的部分在包括加氫-脫氫元素之黏合的分子篩存在時催化性脫蠟。此分子篩可為 ZSM-48、EU-2、EU-11 或 ZBM-30。加氫-脫氫元素可為第 VIII 族貴金屬，如 Pt 或 Pd。

美國專利案第 7,371,315 號描述製造潤滑劑基礎油和任意餾出產物之方法。進料的硫含量低於 1000 wppm。任意地，此進料可為經加氫處理的進料。任意地，此進料可為經加氫裂解的進料，如在含沸石 Y 的觸媒存在下，經加氫裂解的進料。此進料在位於酸性載體上的貴金屬上轉化。此經完全轉化的進料可在脫蠟觸媒存在下脫蠟。

美國專利案第 7,300,900 號描述一種觸媒及使用該觸媒在烴進料上進行轉化之方法。此觸媒包括 Y 沸石和選自 ZBM-30、ZSM-48、EU-2 和 EU-11 的沸石。提出的例子為二階段法，進料的第一階段加氫處理將進料的硫含量降至 15 wppm，之後使用含此二種沸石的觸媒進行加氫處理。亦描述一種選項，其中來自加氫處理階段的流出物未經分離地送至雙重沸石觸媒，但所有的實例皆未提供用於此方法之初進料的硫含量。

【發明內容】

一個實施例中，提出一種製造柴油燃料和潤滑劑基礎原料之方法。此方法包括令進料與加氫處理觸媒在第一有效加氫處理條件下接觸以製造經加氫處理的流出物；令經加氫處理的流出物分離以形成氣相部分和至少具有液相的

剩餘部分；令經加氫處理的流出物之剩餘部分在有效催化性脫蠟條件下脫蠟以製造經脫蠟的流出物，脫蠟觸媒包括至少一種未除鋁、一維的 10 員環孔沸石、和至少一種第 VI 族金屬、第 VIII 族金屬或彼等之組合；令經脫蠟的流出物在有效加氫裂解條件下加氫裂解以形成經加氫處理的流出物；及令經加氫處理的流出物分餾以至少形成輕油產物餾份、柴油產物餾份、和潤滑劑基礎油產物餾份。任意地，此脫蠟觸媒可包括至少一種低表面積金屬氧化物、耐火黏合劑。

另一實施例中，提出一種製造柴油燃料和潤滑劑基礎原料之方法。此方法包括令進料與加氫處理觸媒在有效加氫處理條件下接觸以製造經加氫處理的流出物；令經加氫處理的流出物在有效催化性脫蠟條件下脫蠟以製造經脫蠟的流出物，脫蠟觸媒包括至少一種未除鋁、一維的 10 員環孔沸石、和至少一種第 VI 族金屬、第 VIII 族金屬或彼等之組合；令經脫蠟經加氫處理的流出物分離，以形成氣相部分和至少具有液相的剩餘部分；經脫蠟經加氫處理的流出物的剩餘部分在有效加氫裂解條件下加氫裂解以形成經加氫裂解經脫蠟經加氫處理的流出物；及令經加氫裂解經脫蠟經加氫處理的流出物分餾以至少形成輕油產物餾份、柴油產物餾份、和潤滑劑基礎油產物餾份。

另一實施例中，提出一種製造柴油燃料和潤滑劑基礎原料之方法。此方法包括令進料與加氫處理觸媒在第一有效加氫處理條件下接觸以製造經加氫處理的流出物；令經

加氫處理的流出物在第一有效催化性脫蠟條件下脫蠟以製造經脫蠟的流出物，脫蠟觸媒包括至少一種未除鋁、一維的 10 員環孔沸石、和至少一種第 VI 族金屬、第 VIII 族金屬或彼等之組合；令經脫蠟的流出物的至少一部分在第一有效加氫裂解條件下加氫裂解以形成經加氫裂解的流出物；令經加氫裂解的流出物的至少一部分在一或多個有效加氫處理條件下暴於至少一種額外的加氫處理觸媒以形成經加氫處理的流出物，此一或多個有效加氫處理條件選自第二有效脫蠟條件和第二有效加氫裂解條件；及令經加氫處理的流出物分餾以至少形成輕油產物餾份、柴油產物餾份、和潤滑劑基礎油產物餾份。任意地，此脫蠟觸媒可包括至少一種低表面積金屬氧化物、耐火黏合劑。

又另一實施例中，提出一種製造柴油燃料和潤滑劑基礎原料之方法。此方法包括令原料與加氫處理觸媒在有效加氫處理條件下接觸以製造經加氫處理的流出物；令經加氫處理的流出物分離以形成第一氣相部分和至少具有液相的第一剩餘部分；令經加氫處理的流出物的第一剩餘部分在有效催化性脫蠟條件下脫蠟以製造經脫蠟的流出物，脫蠟觸媒包括至少一種未除鋁、一維的 10 員環孔沸石、和至少一種第 VI 族金屬、第 VIII 族金屬或彼等之組合；令經脫蠟經加氫處理的流出物分離以形成第二氣相部分和至少具有液相的第二剩餘部分；令經脫蠟經加氫處理的流出物的剩餘部分在有效加氫裂解條件下加氫裂解以形成經加氫裂解經脫蠟經加氫處理的流出物；及令經加氫裂解經脫

蠟經加氫處理的流出物分餾以至少形成輕油產物餾份、柴油產物餾份和潤滑劑基礎油產物餾份。任意地，此脫蠟觸媒可包括至少一種低表面積金屬氧化物、耐火黏合劑。

又另一實施例中，提出一種製造柴油燃料和潤滑劑基礎原料之方法。此方法包括令進料與加氫處理觸媒在第一有效加氫處理條件下接觸以製造經加氫處理的流出物；令經加氫處理的流出物在第一有效催化性脫蠟條件下脫蠟以製造經脫蠟的流出物，脫蠟觸媒包括至少一種未除鋁、一維的 10 員環孔隙沸石、和至少一種第 VI 族金屬、第 VIII 族金屬或彼等之組合；令經脫蠟的流出物分離以形成氣相部分和至少具有液相的剩餘部分；令經脫蠟的流出物的剩餘部分的至少一部分在第一有效加氫裂解條件下加氫裂解以形成經加氫裂解的流出物；令經加氫裂解的流出物的至少一部分在一或多個有效加氫處理條件下，暴於至少一種額外的加氫處理觸媒下，以形成經加氫處理的流出物，此一或多個有效加氫處理條件選自第二有效脫蠟條件和第二有效加氫裂解條件；及令經加氫處理的流出物分餾以至少形成輕油產物餾份、柴油產物餾份、和潤滑劑基礎油產物餾份。

【實施方式】

此處的詳述和申請專利範圍中之所有的數值經“約”或“大約”修飾指定值，並將關於此技術者預期的實驗誤差和偏差列入考慮。

概要

用以處理重質進料（如重質餾出物）或氣油型進料的一個選項係使用加氫裂解而使進料部分轉化。於低於指定沸點轉化的進料部分（如 700°F (371°C) 部分）可用於輕油和柴油燃料產物，而剩餘未轉化的部分可作為潤滑油基礎原料。

柴油和 / 或潤滑劑基礎原料產率之改良可部分基於可使用脫蠟觸媒的替代組態。例如，以沸石 Y 為基礎的加氫裂解觸媒對於環狀和 / 或支鏈烴之裂解具選擇性。具極少或無分支的烷烴分子須要嚴苛的加氫裂解條件以達到所欲轉化程度。此會導致進料中之環狀和 / 或更高度支化的分子之過度裂解。催化性脫蠟法可提高烷烴分子的支化。此會提高後續加氫裂解階段將具有較多支鏈數的烷烴分子轉化成沸點較低的物種之能力。

各式各樣的實施例中，選擇的脫蠟觸媒可適用於酸或脫硫（sweet）環境且同時儘量降低較高沸點分子轉化成輕油和其他價值較低的物種。一個選項可以包括在第一脫硫加氫裂解階段之前，酸脫蠟階段作為第一酸階段的一部分。或者，藉由在第一酸加氫處理階段之後，合併脫硫脫蠟和加氫裂解階段，可得到此優點。高壓分離階段可用於酸和脫硫階段之間以移除氣相污染物（如 NH_3 或 H_2S ）的一部分。任意地，來自加氫裂解的流出物可暴於一或多個額外的脫蠟和 / 或加氫裂解階段或方法。任意地，在經加

氫處理的流出物分餾之前，可使用加氫精製法。

在硫進料存在下，相對於慣用的脫蠟觸媒，根據本發明使用的脫蠟觸媒可提供活性優點。脫蠟中，硫進料可為含有至少 100 重量 ppm 硫，或至少 1000 重量 ppm 硫，或至少 2000 重量 ppm 硫，或至少 4000 重量 ppm 硫，或至少 40,000 重量 ppm 硫，的進料。此進料和氫氣混合物可包括超過 1,000 重量 ppm 或更多的硫，或 5,000 重量 ppm 或更多的硫，或 15,000 重量 ppm 或更多的硫。又另一實施例中，此硫僅存在於氣體、僅存在於液體或存在於二者中。用於本揭示，這些硫含量界定為供至脫蠟階段之液體和氣體形式進料中合併的總硫量，其以相對於經加氫處理的進料之重量 ppm 表示。

使用包含 10 員環孔、一維沸石合併低表面積金屬氧化物耐火黏合劑（此二者經選擇以得到微孔表面積對總表面積的高比例）之觸媒可達到此優點。或者，此沸石的氧化矽對氧化鋁之比低。另一替代方案中，觸媒包含未黏合的 10 員孔、一維沸石。此脫蠟觸媒可進一步包括金屬氫化功用，如第 VIII 族金屬，較佳第 VIII 族貴金屬。較佳地，此脫蠟觸媒係一維 10 員環孔觸媒，如 ZSM-48 或 ZSM-23。

外表面積和微孔表面積是指定出觸媒總表面積特徵的一個方式。這些表面積係基於使用測定表面積的 BET 法的氮孔隙計數據之分析作計算。（請參考，例如，Johnson, M. F.L., Jour. Catal., 52,425 (1978)。）微孔表

面積是指源自於脫蠟觸媒中之沸石的一維孔之表面積。僅觸媒中的沸石將計入表面積的此部分。外表面積可源自於沸石或觸媒中的黏合劑。

進料

多種石油和化學進料可以根據本發明的方式加氫處理。適當進料包括全數 (whole) 和蒸餘的 (reduced) 石油原油、大氣和真空殘餘物、經丙烷脫瀝青的殘餘物 (如光亮油)、循環油、FCC 塔底餾份、氣油 (包括大氣和真空氣油和煤焦氣油)、輕至重質餾出物 (包括原始餾出物、加氫裂解物、經加氫處理的油、經脫蠟的油、軟蠟、Fischer-Tropsch 蠟 (費托蠟)、殘油液、和這些材料之混合物。典型進料將包括, 例如, 沸點高至約 593°C (約 1100°F) 且通常在約 350°C 至約 500°C (約 660°F 至約 935°F) 範圍內的真空氣油且, 在此情況中, 製得的柴油燃料比例相對較高。一些實施例中, 進料的硫含量可為至少 100 重量 ppm 硫, 或至少 1000 重量 ppm 硫, 或至少 2000 重量 ppm 硫, 或至少 4,000 重量 ppm 硫, 或至少 40,000 重量 ppm 硫。

注意到對於忍受酸處理環境的階段而言, 處理階段中之一部分的硫可為氫處理氣流中的硫。此可使得, 例如, 來自加氫處理反應之含有 H₂S 雜質的氫流流出物不須移除一些或全數 H₂S, 即可作為供至酸環境法的氫輸入物。此含 H₂S 雜質的氫流可為來自根據本發明之方法的階段之一

之經部分清潔循環的氫流，或此氫流可源自另一精製方法。

方法流程

下文的討論中，一階段可對應於單一反應器或多個反應器。任意地，多個並接（parallel）的反應器可用以進行方法的一或多個程序，或多個並接的反應器可用於一階段中的所有程序。每一階段和 / 或反應器可包括一或多個含有加氫處理觸媒的觸媒床。注意到下面的討論中的觸媒“床”可以指部分實體（physical）觸媒床。例如，反應器中的觸媒床可以部分充填加氫裂解觸媒及部分充填脫蠟觸媒。為便於描述，即使兩種觸媒一起堆疊在單一觸媒床中，此加氫裂解觸媒和脫蠟觸媒可以各者在概念上稱為獨立的觸媒床。

根據本發明的各式各樣實施例可採用種種方法流程。一個實例中，可藉由令進料暴於一或多個加氫處理觸媒床而對進料進行初步加氫處理。經加氫處理的進料可於之後在一或多個脫蠟觸媒床存在下脫蠟。經加氫處理的進料全數可經脫蠟，或可使用高壓分離步驟移除流出物的氣相部分。經加氫處理經脫蠟的進料可於之後在一或多個加氫裂解觸媒存在下加氫裂解。流出物全數可再度經加氫裂解，或高壓分離之後的剩餘部分可經加氫裂解。來自加氫裂解階段的流出物可於之後在一或多個額外觸媒床存在下，任意地經脫蠟和 / 或加氫裂解。或者，若只有高壓分離步驟

用於任何分離，則可於分離期間內維持經加氫處理的進料的壓力，此可降低或消除各式各樣方法之間的再加壓需求。

加氫處理、脫蠟和 / 或加氫裂解之後，經加氫處理的進料可分餾成種種產物。分餾的一個選項可為令經加氫處理的進料分離成於高於或低於所欲轉化溫度（如 700°F（371°C））沸騰的部分。此選項中，於低於 371°C 沸騰的部分相當於含有輕油沸點範圍產物、柴油沸點範圍產物、比輕油沸點範圍產物質輕的烴、及在加氫處理期間內生成的污染物氣體（如 H₂S 和 NH₃）的部分。任意地，這些各式各樣產物流的一或多者可藉分餾分離成不同產物，或自沸點低於 371°C 的部分分離這些產物可發生於較後的分離步驟中。任意地，沸點低於 371°C 的部分可分餾成包括煤油產物。

沸點高於 371°C 的部分相當於底餾份。此底餾份可作為潤滑油基礎產物。或者，此底餾份可以通入包括一或多種類型之加氫處理觸媒的另一加氫處理階段。此第二階段可包括一或多個加氫裂解觸媒床、一或多個脫蠟觸媒床，和任意的一或多個加氫精製或芳族物飽和觸媒床。第二階段的加氫處理所用的反應條件可以與第一階段中使用的條件相同或不同。因為第一階段中的加氫處理法和分餾，底餾份的硫含量（以合併的氣體和液態硫為基礎）可為 1000 wppm 或更低，或約 500 wppm 或更低，或約 100 wppm 或更低，或約 50 wppm 或更低，或約 10 wppm 或更

低。

又另一選項可包括一或多個加氫精製或芳族物飽和觸媒床用於獨立的第三階段和 / 或反應器。下文的討論中，加氫精製係指加氫精製或芳族物飽和，或具有獨立的加氫精製和芳族物飽和處理。加氫精製處理為降低進料中的芳族物量所欲者的情況中，所欲地，加氫精製處理於比先前的加氫處理階段之溫度為低的溫度操作。例如，所欲地，脫蠟處理於高於 300°C 的溫度操作而加氫精製處理於低於 280°C 的溫度操作。有利於具有介於脫蠟和 / 或加氫裂解法和後續的加氫精製處理之間的溫度差的一個方式係使觸媒床位於獨立反應器中。加氫精製或芳族物飽和處理可含括於經加氫處理的進料的分餾之前或之後。

圖 1 出示適用於本發明之各式各樣實施例之利用兩個反應階段之一般反應系統的實例。圖 1 中，所示反應系統包括第一反應階段 110、高壓分離階段 120、和第二反應階段 130。第一反應階段 110 和第二反應階段 130 二者皆以單一反應器示於圖 1 中。或者，任何便利數目的反應器可用於第一反應階段 110 和 / 或第二反應階段 130。此高壓分離階段 120 係能夠在與第二階段 130 的入口壓力相仿的壓力下，進行氣相產物與第一階段的流出物之分離的階段。高壓分離階段 120 的壓力可以至少為第二階段 130 的入口壓力，或此壓力可在高壓分離階段的壓力的 5% 以內，或 10% 以內。

適當的進料 115 與含氫流 117 引至第一反應階段 110

。此進料在一或多個觸媒床存在下在有效條件下進行加氫處理。來自第一反應階段 110 的流出物 119 通入高壓分離階段 120。此分離階段 120 可製造氣相餾份 128 和剩餘的流出物餾份 126。此氣相餾份可包括污染物（如 H_2S 或 NH_3 ）及低沸點物種（如 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烴）二者。來自分離階段的剩餘流出物餾份 126 與第二氫流 137 作為第二加氫處理階段 130 的輸入物。剩餘流出物餾份在第二階段 130 加氫處理。一個形式中，第二反應階段 130 可為載以加氫脫蠟和加氫裂解觸媒的加氫處理階段。來自第二階段 130 的流出物的至少一部分可送至分餾塔 140 以製造一或多種產物，如第二輕油產物 142、第二柴油產物 144、或潤滑劑基礎油產物 146。來自分餾塔 140 底餾份的另一部分可任意地再循環 147 回到第二階段 130。

圖 5 出示適用於本發明之替代實施例之利用三個反應階段之一般反應系統的實例。圖 5 中，所示反應系統包括第一反應階段 210、第一高壓分離階段 220、第二反應階段 230、第二高壓分離階段 240、和第三反應階段 250。第一反應階段 210、第二反應階段 230 和第三反應階段 250 皆以單一反應器示於圖 5 中。或者，任何便利數目的反應器可用於第一反應階段 210、第二反應階段 230 和 / 或第三反應階段 250。此第一高壓分離階段 220 係能夠在與第二階段 230 的入口壓力相仿的壓力下，進行氣相產物與第一階段 210 的流出物之分離的階段。第二高壓分離階段 240 係能夠在與第三階段 250 之入口壓力相仿的壓力下

進行氣相反物與第二階段 230 流出物之分離的階段。第一和第二高壓分離階段 220、240 的壓力可以至少分別為第二階段 230 和第三階段 250 的入口壓力，或此壓力可在高壓分離階段的壓力的 5% 以內，或 10% 以內。

適當的進料 215 與含氫流 217 引至第一反應階段 210。此進料在一或多個觸媒床存在下在有效條件下進行加氫處理。一個形式中，第一反應階段 210 可為慣用的加氫處理反應器。第一反應階段 210 的流出物 219 通入第一高壓分離階段 220。此分離階段 220 可製造第一氣相餾份 228 和剩餘的第一流出物餾份 226。一個形式中，此第一高壓分離階段 230 係高壓分離塔。此第一氣相餾份 228 可包括污染物（如 H_2S 或 NH_3 ）及低沸點物種（如 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烴）二者。來自分離階段的剩餘第一流出物餾份 226 與第二氫流 237 作為第二反應階段加氫處理階段 230 的輸入物。剩餘的第一流出物餾份 226 在第二反應階段 230 加氫處理。一個形式中，第二反應階段 230 可為載以脫蠟觸媒的加氫脫蠟反應器。來自第二階段 230 的第二流出物 239 通入第二高壓分離階段 240。此第二分離階段 240 可製造第二氣相餾份 238 和剩餘的第二流出物餾份 236。一個形式中，第二高壓分離階段 240 係高壓分離塔。第二氣相餾份 238 可亦包括污染物（如 H_2S 或 NH_3 ）及低沸點物種（如 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烴）二者。來自第二分離階段 240 之剩餘的第二流出物餾份 236 與第三氫流 247 作為第三反應階段 / 加氫處理階段 250 的輸入物。剩餘的第二流出物餾份 236 在第三反應階

段 250 中加氫處理。一形式中，第三反應階段 230 可為載以加氫裂解觸媒的加氫裂解反應器。來自第三反應階段 250 的流出物 259 的至少一部分可於之後送至分餾塔（未示出）以製造一或多種產物，如第二輕油產物 242、柴油產物 244、或潤滑劑基礎油產物 246。來自第三反應階段 250 的底餾份 261 的另一部分可任意地經由再循環流 263 再循環回到第二階段 230 或經由再循環流 265 再循環回到第二分離階段 240 或彼等之組合。來自第三反應階段 250 的產物不符合柴油產物 244 或潤滑劑基礎油產物 246 的冷流性質規格時，使用循環流再 263，並須進一步脫蠟以符合此規格。來自第三反應階段 250 的產物不須進一步脫蠟以符合柴油產物 244 或潤滑劑基礎油產物 246 的冷流性質規格時，使用再循環流 265。另一形式中，圖 5 的處理組態可以在第三反應階段之後和分餾塔之前，包括加氫精製反應器。此加氫精製反應器可載以加氫精製觸媒並於有效反應條件下操作。

圖 5 中所示的製程組態使得在 3-階段加氫裂解器中之柴油產率最大化。此組態製造具有優良冷流性質的柴油產物。不同於目前的技術狀態，來自加氫裂解器的柴油產物未製造具有理想冷流性質的柴油且必須後續脫蠟以改良產物品質。使用圖 5 的製程組態，所有的柴油產物將在離開系統之前經充分脫蠟以符合冷流性質規格。

圖 2 出示可以在酸條件下用於第一階段的四種觸媒（A-C）組態的實例。組態 A 顯示包括加氫處理觸媒的第一

反應階段。組態 B 顯示包括加氫處理觸媒床和脫蠟觸媒床之第一反應階段。組態 C 顯示包括加氫處理觸媒床、脫蠟觸媒床、和加氫裂解觸媒床的第一反應階段。注意到此處所謂的觸媒“床”可包括提供的觸媒係階段中之實體床的一部分之實施例。

圖 3 出示可用於第二階段的觸媒組態（E、F、G、和 H）實例。組態 E 顯示包括脫蠟觸媒和加氫裂解觸媒床的第二反應階段。組態 F 顯示包括加氫裂解觸媒床和脫蠟觸媒床的第二反應階段。組態 G 顯示包括脫蠟觸媒床、加氫裂解觸媒床、和其他脫蠟觸媒床的第二反應階段。注意到在組態 G 中，第二組脫蠟觸媒床可包括與第一組床相同類型的脫蠟觸媒或不同類型的觸媒。

任意地，最終加氫精製觸媒床可加至組態 E、F、或 G 之任何者。組態 H 顯示此組態類型，其具有加氫裂解觸媒床、脫蠟觸媒床、和加氫精製觸媒床。如前文提及者，各階段可包括一或多個反應器，因此，一個選項可為將加氫精置觸媒放置在與組態 E、F、或 G 所示觸媒分隔的反應器中。此分隔的反應器以組態 H 表示。注意到加氫精製床可位於來自第二（或非酸）反應階段的流出物的分餾之前或之後。結果是，需要時，加氫精製可以在來自第二階段的流出物部分上進行。

組態 E、F、和 G 可用以自來自第一階段之剩餘的流出物製造燃料產物和潤滑劑基礎油產物二者。組態 F 的柴油燃料的產率高於組態 E，而組態 G 又更高。當然，各組

態的相對柴油產率可經修飾，如藉由令底餾份的一部分再循環而進一步轉化。

在二階段反應系統（如圖 1 所示的二階段系統）中，組態 A、B、或 C 中之任何者可與組態 E、F、或 G 中之任何者搭配。來自前述組合之任何者的第二階段的底餾份可具有作為潤滑油基礎原料（如 Group II、Group II+、或 Group III 基礎原料）之用的合宜傾注點。但是，芳族物含量可能過高，此取決於進料的本質和選擇的反應條件。因此，任何組合可任意使用加氫精製階段。

注意到組態 B、C、或 D 與組態 E、F、或 G 的一些組合將使得第一階段的最終床與第二階段的最初床之觸媒類型類似。例如，組態 C 與組態 G 之組合將使得第一階段的最終床和第二階段的最初床二者具有脫蠟觸媒。此情況仍有利，此因連續階段可使得各階段的反應條件之選擇較不困難且同時達到所欲的冷流性質改良程度。其他優點在於第一階段具有脫蠟觸媒以改良自第一階段的流出物分離之柴油產物的冷流性質。

注意到組態 E、F、G、或 H 可任意地擴張以包括更多觸媒床。例如，一或多個額外的脫蠟和 / 或加氫裂解觸媒床可含括於組態中所示的最終脫蠟或觸媒床之後。額外的床可以任何便利的順序含括。例如，用於組態 E 之一個可能的擴張為將具有一連串의交替脫蠟觸媒和加氫裂解觸媒床。串接的四個床將形成脫蠟-加氫裂解-脫蠟-加氫裂解序列。組態 F 的一個類似的擴張可用以製造加氫裂解-

脫蠟 - 加氫裂解 - 脫蠟序列。之後，可以在最終的額外加氫裂解或脫蠟觸媒床之後增加加氫精製觸媒床。

組態 A、B、或 C 與組態 E、F、G、或 H 的任何組合可提供製造燃料和潤滑劑基礎油產物效能獲改良的方法。前述組態之任何者可在酸條件下用於進料的加氫處理及之後的脫蠟。此進料於之後加氫裂解。藉由在加氫裂解之前含括脫蠟階段，用於烷烴系物種之裂解的加氫裂解法的有效性可獲提高。任意地，此得以降低加氫裂解達到所欲轉化率所須的溫度。或者，此可用以提高在一組指定的處理條件下，來自進料的柴油產率。含括任意的高壓分離可提供降低處理條件的嚴苛度而不必未對進料降壓的進一步優點。此可避免須在各處理或階段之前，增添壓縮機和其他設備。

若潤滑劑基礎原料產物為所欲者，則潤滑劑基礎原料產物可經進一步分餾以形成多種產物。例如，潤滑劑基礎原料產物可製成對應於 2 cSt 餾份、4 cSt 餾份、6 cSt 餾份、和 / 或黏度高於 6 cSt 的餾份。例如，黏度至少 2 cSt 的潤滑劑基礎油產物餾份可為適用於低傾注點應用（如變壓器油、低溫液壓油、或汽車傳動流體）的餾份。黏度至少 4 cSt 的潤滑劑基礎油產物可為具有經控制的揮發性和低傾注點的餾份，使得此餾份適用於根據 SAE J300 之 0W-或 5W-或 10W-等級的引擎油。此分餾可於來自第二階段的柴油（或其他燃料）產物與潤滑劑基礎原料產物分離時進行，或此分餾可發生於較後的時間。任何加氫精製和

/ 或芳族物飽和可發生於分餾之前或之後。分餾之後，潤滑劑基礎油產物餾份可與適當添加劑合併作為引擎油或另一潤滑操作。

加氫處理條件

加氫處理基本上用以降低進料的硫、氮、和芳族物含量。加氫處理條件可包括溫度為 200℃ 至 450℃，或 315℃ 至 425℃；壓力為 250 psig (1.8 MPa) 至 5000 psig (34.6 MPa) 或 300 psig (2.1 MPa) 至 3000 psig (20.8 MPa)；每小時之液體空間速度 (LHSV) 為 0.2-10 小時⁻¹；和氫處理速率為 200 scf/B (35.6 立方米 / 立方米) 至 10,000 scf/B (1781 立方米 / 立方米)，或 500 scf/B (89 立方米 / 立方米) 至 10,000 scf/B (1781 立方米 / 立方米)。

加氫處理觸媒典型上係含有第 VIB 族金屬（以 Fisher Scientific 印製發行的週期表為基礎）、和第 VIII 族非貴金屬（即，鐵、鈷和鎳和彼等之混合物）者。這些金屬或金屬混合物基本上以氧化物或硫化物存在於耐火金屬氧化物載體上。適當的金屬氧化物載體包括低酸性氧化物（如氧化矽、氧化鋁或氧化鈦，較佳為氧化鋁）。較佳的氧化鋁係多孔氧化鋁，如 γ 或 η ，其平均孔徑由 50 至 200 埃，或 75 至 150 埃；表面積由 100 至 300 平方米 / 克，或 150 至 250 平方米 / 克；孔體積由 0.25 至 1.0 立方米 / 克，或 0.35 至 0.8 立方米 / 克。此載體較佳未經鹵素（如

氟，此通常提高載體的酸性）促進（promoted）。

較佳金屬觸媒包括鈷 / 鉬（1-10% Co 氧化物形式，10-40% Mo 氧化物形式）、鎳 / 鉬（1-10% Ni 氧化物形式，10-40% Co 氧化物形式）、或鎳 / 鎢（1-10% Ni 氧化物形式，10-40% W 氧化物形式）載於氧化鋁上。適當的鎳 / 鉬觸媒的例子包括 KF-840、KF-848、或 KF-848 或 KF-840 和 Nebula-20 的堆疊床。

或者，此加氫處理觸媒可為整體金屬觸媒、或經負載和整體金屬觸媒的堆疊床組合。所謂的整體金屬是指未經負載的觸媒，其中整體觸媒粒子包含 30-100 重量%的至少一種第 VIII 族非貴金屬和至少一種第 VIB 族金屬，此以整體觸媒粒子總重為基礎，以金屬氧化物計算且其中整體觸媒粒子的表面積至少 10 平方米 / 克。進一步較佳地，此處使用的整體金屬加氫處理觸媒包含約 50 至約 100 重量%，且更佳約 70 至約 100 重量%，至少一種第 VIII 族非貴金屬和至少一種第 VIB 族金屬，此以觸媒總重為基礎，以金屬氧化物計算。第 VIB 族和第 VIII 族非貴金屬的量可簡單地藉 VIB TEM-EDX 測定。

包含一種第 VIII 族非貴金屬和二種第 VIB 族金屬的整體觸媒組成物較佳。已發現此情況中，整體觸媒粒子耐燒結。因此，整體觸媒粒子於使用期間內維持活性表面積。第 VIB 族對第 VIII 族非貴金屬的莫耳比通常由 10 : 1-1 : 10 且較佳由 3 : 1-1 : 3。在核-殼結構粒子的情況中，這些比當然應用於含於殼中的金屬。若超過一種第 VIB

族金屬含於整體觸媒粒子中，則不同的第 VIB 族金屬的比通常非關鍵。此亦適用於超過一種第 VIII 族非貴金屬的情況。鉑和鎢存在作為第 VIB 族金屬的情況中，鉑：鎢比較佳在 9：1-1：9 的範圍內。較佳地，第 VIII 非貴金屬包含鎳和 / 或鈷。更佳地，第 VIB 族金屬包含鉑和鎢之組合。較佳地，使用鎳 / 鉑 / 鎢和鈷 / 鉑 / 鎢和鎳 / 鈷 / 鉑 / 鎢之組合。這些類型的沉澱物耐燒結。因此，沉澱物於使用期間內維持活性表面積。此金屬較佳地以對應金屬的氧化物形式存在，或若觸媒組成物經硫化，則為對應金屬的硫化物。

亦佳地，此處所用整體金屬加氫處理觸媒的表面積至少 50 平方米 / 克且更佳至少 100 平方米 / 克。亦所欲地，整體金屬加氫處理觸媒的孔徑分佈約與慣用的加氫處理觸媒相同。整體金屬加氫處理觸媒的孔體積為 0.05-5 毫升 / 克，或 0.1-4 毫升 / 克，或 0.1-3 毫升 / 克，或 0.1-2 毫升 / 克，此藉氮吸附測定。較佳地，小於 1 毫米的孔不存在。此整體金屬加氫處理觸媒的中數直徑至少 50 奈米，或至少 100 奈米。此整體金屬加氫處理觸媒的中間直徑不超過 5000 微米，或不超過 3000 微米。一個實施例中，此中數粒徑在 0.1-50 微米範圍內且最佳在 0.5-50 微米範圍內。

任意地，一或多個加氫處理觸媒床可位於第一階段的加氫裂解觸媒床和 / 或脫蠟觸媒床下游。用於這些任意的加氫處理觸媒床，加氫處理條件可選用與前述條件類似者

，或可獨立地選擇條件。

加氫裂解條件

加氫裂解觸媒基本上含有硫化的基礎金屬載於酸性載體（如非晶狀氧化矽、氧化鋁、裂解沸石（如 USY）或經酸化的氧化鋁）上。通常這些酸性載體與其他金屬氧化物（如氧化鋁、氧化鈦或氧化矽）混合或黏合。

第一階段（或在酸條件下）中，加氫裂解法可於溫度為 200°C 至 450°C 、氫分壓由 250 psig 至 5000 psig（1.8 MPa 至 34.6 MPa），每小時之液體空間速度為 0.2 小時^{-1} 至 10 小時^{-1} ，及氫處理氣體速率為 35.6 立方米 / 立方米至 1781 立方米 / 立方米（200 SCF/B 至 10,000 SCF/B）進行。典型上，最常見的情況中，此條件將為溫度在 300°C 至 450°C 範圍內，氫分壓由 500 psig 至 2000 psig（3.5 MPa 至 13.9 MPa），每小時之液體空間速度為 0.3 小時^{-1} 至 2 小時^{-1} ，及氫處理氣體速率為 213 立方米 / 立方米至 1068 立方米 / 立方米（1200 SCF/B 至 6000 SCF/B）。

第二階段（或在高壓分離之後的其他階段）中，加氫裂解法可在與第一階段加氫裂解法所用條件類似的條件下，或不同的條件下進行。一個實施例中，第二階段的條件比第一階段中之加氫裂解法的條件較不嚴苛。加氫裂解法的溫度可以比第一階段的加氫裂解法之溫度低 10°C ，或低 20°C ，或低 30°C 。第二階段中之加氫裂解法的壓力可以比第一階段的加氫裂解法之壓力低 100 psig（690 kPa

），或低 200 psig (1380 kPa) ，或低 300 psig (2070 kPa) 。

加氫精製和 / 或芳族物飽和法

一些實施例中，亦提供加氫精製和 / 或芳族物飽和法。加氫精製和 / 或芳族物飽和可發生於前一加氫裂解或脫蠟階段之後。此加氫精製和 / 或芳族物飽和可發生於分餾之前或之後。若加氫精製和 / 或芳族物飽和發生於分餾之後，則加氫精製可在經分餾的產物的一或多份上進行，如在一或多份潤滑劑基礎原料上進行。或者，來自前一加氫裂解或脫蠟法的流出物全數可經加氫精製和 / 或進行芳族物飽和。

一些情況中，加氫精製法和 / 或芳族物飽和法可以使用相同觸媒進行的單一方法。或者，觸媒或觸媒系統的一個類型可用以進行芳族物飽和，而第二觸媒或觸媒系統可用於加氫精製。典型上，因實務因素（如有利於加氫精製或芳族物飽和法使用較低溫度），所以加氫精製和 / 或芳族物飽和法將在與脫蠟或加氫裂解法分隔的反應器中進行。但是，加氫裂解或脫蠟法之後但在分餾之前之額外的加氫精製反應器在概念上仍可視為反應系統的第二階段的一部分。

加氫精製和 / 或芳族物飽和觸媒可包括含有第 VI 族金屬、第 VIII 族金屬、和彼等之混合物的觸媒。一個實施例中，較佳金屬包括至少一種具有一個強氫化官能性的

金屬硫化物。另一實施例中，加氫精製觸媒可包括第 VIII 族貴金屬，如 Pt、Pd、或彼等之組合。金屬混合物亦可以整體金屬觸媒存在，其中以觸媒計，金屬量約 30 重量 % 或更高。適當的金屬氧化物載體包括低酸性氧化物，如氧化矽、氧化鋁、氧化矽-氧化鋁或氧化鈦，較佳為氧化鋁。此用於芳族物飽和的較佳加氫精製觸媒將包含至少一種具有相對強烈氫化作用的金屬載於多孔載體上。典型的載體材料包括非晶狀或晶狀氧化物材料，如氧化鋁、氧化矽、和氧化矽-氧化鋁。此載體材料亦可經修飾，如藉鹵化反應，或特別是氟化反應。觸媒的金屬量就非貴金屬而言，常為約 20 重量 % 一樣高。一個實施例中，較佳加氫精製觸媒可包括屬於觸媒的 M41S 類或族的晶狀材料。觸媒的 M41S 族係氧化矽含量高的中孔材料。例子包括 MCM-41、MCM-48 和 MCM-50。此類型的較佳者係 MCM-41。若芳族物飽和和加氫精製使用不同的觸媒，則芳族物飽和觸媒可基於用於芳族物飽和之活性和 / 或選擇性地作選擇，而加氫精製觸媒可基於用以改良產物規格（如產物顏色和減少多核芳族物）之活性作選擇。

加氫精製條件可包括溫度約 125°C 至約 425°C，較佳約 180°C 至約 280°C，總壓由約 500 psig (3.4 MPa) 至約 3000 psig (20.7 MPa)，較佳約 1500 psig (10.3 MPa) 至約 2500 psig (17.2 MPa)，每小時之液體空間速度由約 0.1 小時⁻¹至約 5 小時⁻¹LHSV，較佳約 0.5 小時⁻¹至約 1.5 小時⁻¹。

脫蠟法

各式各樣的實施例中，催化性脫蠟可含括作為加氫處理階段的一部分。此可在任何分離之前為第一階段的一部分，或在高壓分離之後為第二階段的一部分。若分離未發生於第一階段，則在階段開始時，進料中的任何硫仍在流出物中，該流出物以一些形式通至催化性脫蠟步驟。例如，視為第一階段包括加氫處理觸媒和脫蠟觸媒。至該階段之進料中之有機硫的一部分將在加氫處理期間內被轉化成 H_2S 。類似地，進料中的有機氮將轉化成氨。但是，無分離步驟，在加氫處理期間內形成的 H_2S 和 NH_3 將隨著流出物移動至催化性脫蠟階段。無分離步驟也意謂在加氫處理期間內形成的任何輕質氣體 ($\text{C}_1\text{-C}_4$) 將會仍存在於流出物中。自加氫處理法以有機液體形式和氣相 (硫化氫) 合併的總硫量高於 1,000 重量 ppm，或至少 2,000 重量 ppm，或至少 5,000 重量 ppm，或至少 10,000 重量 ppm，或至少 20,000 重量 ppm，或至少 40,000 重量 ppm。用於此揭示，這些硫含量定義為餵至脫蠟階段之在液體和氣體形式進料中合併的硫總量相對於經加氫處理的進料之重量 ppm。

脫蠟觸媒在提高的氮和硫含量存在下維持催化活性的能力部分有助於免除第一反應階段中的分離步驟。慣用觸媒通常須要進料流的預處理以將硫含量降至低於數百 ppm。反之，含有高至 4.0 重量 % 或更高的硫之烴進料流可以

使用本發明之觸媒有效地處理。一個實施例中，含氫氣體和經加氫處理的進料中之液體和氣體形式中之合併的硫總量可為至少 0.1 重量%，或至少 0.2 重量%，或至少 0.4 重量%，或至少 0.5 重量%，或至少 1 重量%，或至少 2 重量%，或至少 4 重量%。硫含量可藉標準 ASTM 法 D2622 測定。

氫處理氣體循環環路和補充氣體可以任何數目的方式配置和控制。在直接串接中，處理氣體進入加氫處理反應器且可藉壓縮機自位於單元的加熱裂解和 / 或脫蠟部分的背面端點處的高壓閃蒸滾筒一度通過或循環。循環模式中，補充氣體可以置於高壓循環中之單元的任何位置，較佳置於加氫裂解 / 脫蠟反應器區中。循環模式中，處理氣體可以胺或任何其他適當溶液滌氣，以移除 H_2S 和 NH_3 。另一形式中，處理氣體可以未經清潔或滌氣而再循環。或者，液體流出物可以與含氫的氣體（包括但不限於含 H_2S 的氣體）合併。

較佳地，根據本發明之脫蠟觸媒係主要藉烴進料之異構化而進行脫蠟的沸石。更佳地，此觸媒係具有一維孔結構的沸石。適當的觸媒包括 10-員環孔沸石，如 EU-1、ZSM-35（或鎂鈉針沸石）、ZSM-11、ZSM-57、NU-87、SAPO-11、和 ZSM-22。較佳材料係 EU-2、EU-11、ZBM-30、ZSM-48、或 ZSM-23。ZSM-48 為最佳者。注意到具有 ZSM-23 結構的沸石（氧化矽對氧化鋁的比由約 20：1 至約 40：1）有時被稱為 SSZ-32。其他分子篩係與前述材

料具異結構者，包括 Theta-1、NU-10、EU-13、KZ-1、和 NU-23。

各式各樣的實施例中，根據本發明之觸媒另包括金屬氫化組分。此金屬氫化組分基本上係第 VI 族和 / 或第 VIII 族金屬。較佳地，此金屬氫化組分係第 VIII 族貴金屬。較佳地，此金屬氫化組分係 Pt、Pd、或彼等之混合物。另一較佳實施例中，此金屬氫化組分可為第 VIII 族非貴金屬與第 VI 族金屬之組合。適當組合可包括 Ni、Co、或 Fe 與 Mo 或 W，較佳為 Ni 與 Mo 或 W。

此金屬氫化組分可以任何便利的方式加至觸媒。一個用以添加此金屬氫化組分的技巧係初步潤濕。例如，合併沸石和黏合劑之後，合併的沸石和黏合劑可以擠壓成觸媒粒子。這些觸媒粒子可於之後暴於含有適當金屬先質的溶液。或者，金屬可藉離子交換而加至觸媒，此處，在擠壓之前，金屬先質加至沸石（或沸石和黏合劑）混合物中。

以觸媒計，金屬在觸媒中的量可為至少 0.1 重量%，或至少 0.15 重量%，或至少 0.2 重量%，或至少 0.25 重量%，或至少 0.3 重量%，或至少 0.5 重量%。以觸媒計，金屬在觸媒中的量可為 20 重量%或更低，或 10 重量%或更低，或 5 重量%或更低，或 2.5 重量%或更低，或 1 重量%或更低。用於金屬係 Pt、Pd、另一第 VIII 族貴金屬或彼等之組合的實施例，金屬的量可由 0.1 至 5 重量%，較佳由 0.1 至 2 重量%，或 0.25 至 1.8 重量%，或 0.4 至 1.5 重量%。用於金屬係第 VIII 族非貴金屬與第 VI 族

金屬之組合的實施例，合併的金屬量可由 0.5 重量 % 至 20 重量 %，或 1 重量 % 至 15 重量 %，或 2.5 重量 % 至 10 重量 %。

較佳地，根據本發明之方法中使用的脫蠟觸媒係氧化矽對氧化鋁的比低的觸媒。例如，ZSM-48，沸石中之氧化矽對氧化鋁的比可低於 200 : 1，或低於 110 : 1，或低於 100 : 1，或低於 90 : 1，或低於 80 : 1。各式各樣的實施例中，氧化矽對氧化鋁的比可為由 30 : 1 至 200 : 1，60 : 1 至 110 : 1，或 70 : 1 至 100 : 1。

根據本發明之方法中可用的脫蠟觸媒亦可包括黏合劑。一些實施例中，根據本發明之方法中使用的脫蠟觸媒使用低表面積黏合物調合，低表面積黏合劑是指表面積為 100 平方米 / 克或更低，或 80 平方米 / 克或更低，或 70 平方米 / 克或更低的黏合劑。

或者，選擇黏合劑和沸石粒子尺寸以提供具有所欲微孔表面積對總表面積比的觸媒。根據本發明使用的脫蠟觸媒中，微孔表面積對應於源自於脫蠟觸媒中之沸石的一維孔的表面積。總表面積對應於微孔表面積加上外表面積。觸媒中使用的任何黏合劑未貢獻微孔表面積且不會顯著提高觸媒的總表面積。外表面積代表總觸媒的表面積減去微孔表面積的值。黏合劑和沸石二者增加外表面積的值。較佳地，脫蠟觸媒中，微孔表面積對總表面積的比將等於或大於 25 %。

沸石可以以任何便利的方式與黏合劑合併。例如，以

沸石和黏合劑粉末作為起始物，以添加的水合併和弄碎以形成混合物，及之後擠壓該混合物以製得所欲尺寸之黏合的觸媒，此可製造黏合的觸媒。亦可使用擠壓助劑修飾沸石和黏合劑混合物的擠壓流動性。在觸媒中之架構氧化鋁的量可由 0.1 至 3.33 重量%，或 0.1 至 2.7 重量%，或 0.2 至 2 重量%，或 0.3 至 1 重量%。

又另一實施例中，也可以使用由二或更多種金屬氧化物所構成的黏合劑。此實施例中，低表面積黏合劑的重量%較佳高於較高表面積黏合劑的重量%。

或者，若使用此二種金屬氧化物形成具有夠低表面積之混合的金屬氧化物黏合劑，則黏合劑中之每一金屬氧化物的比例較不重要。當使用二或更多種金屬氧化物形成黏合劑時，兩種金屬氧化物可藉任何便利的方法摻入觸媒中。例如，一種黏合劑可以與沸石在形成沸石粉末的期間內（如噴霧乾燥期間內）混合。此經噴霧乾燥的沸石 / 黏合劑粉末可於之後，在擠壓之前，與第二種金屬氧化物黏合劑混合。

又另一實施例中，脫蠟觸媒自身黏合且不含黏合劑。

在酸環境中，在催化性脫蠟區中之處理條件可包括溫度由 200 至 450℃，較佳 270 至 400℃，氫分壓由 1.8 至 34.6 mPa (250 至 5000 psi)，較佳為 4.8 至 20.8 mPa，每小時之液體空間速度為 0.2 至 10 體積 / 體積 / 小時，較佳為 0.5 至 3.0，及氫循環速率由 35.6 至 1781 立方米 / 立方米 (200 至 10,000 scf/B)，較佳 178 至 890.6 立

方米 / 立方米 (1000 至 5000 scf/B) 。

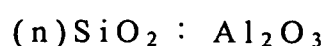
用於在第二階段 (或高壓分離之後的其他環境) 中之脫蠟，此脫蠟觸媒條件可以類似於用於酸環境者。一個實施例中，在第二階段中之條件不及在第一階段中之脫蠟條件嚴苛。脫蠟法中的溫度可以比第一階段中的脫蠟法溫度低 10℃，或低 20℃，或低 30℃。在第二階段中的脫蠟壓力可為比第一階段的脫蠟壓力低 100 psig (690 kPa)，或低 200 psig (1380kPa)，或低 300 psig (2070kPa)。

脫蠟觸媒合成

本揭示的一形式中，催化性脫蠟觸媒包括 0.1 重量 % 至 3.33 重量 % 架構氧化鋁、0.1 重量 % 至 5 重量 % Pt、200 : 1 至 30 : 1 SiO₂ : Al₂O₃ 比和至少一種表面積為 100 平方米 / 克或更低的低表面積耐火金屬氧化物黏合劑。

適用於所提出的本發明之分子篩的一個例子係 ZSM-48，其 SiO₂ : Al₂O₃ 比低於 110，較佳由約 70 至約 110。下面的實施例中，將以“合形式式的 (as-synthesized)”晶體描述 ZSM-48 觸媒，其仍含有 (200 : 1 或更低的 SiO₂ : Al₂O₃ 比) 有機模板；經煅燒的晶體，如 Na-形式 ZSM-48 晶體；或經煅燒和經離子交換的晶體，如 H-形式 ZSM-48 晶體。

移除結構指向劑之後，ZSM-48 晶體具有特別形態和根據以下通式的莫耳組成：



其中 n 由 70 至 110，較佳 80 至 100，更佳 85 至 95。另一實施例中， n 至少 70，或至少 80，或至少 85。又另一實施例中， n 是 110 或更低，或 100 或更低，或 95 或更低。又其他實施例中，Si 可以 Ge 代替而 Al 可以 Ga、B、Fe、Ti、V、和 Zr 代替。

合形式式的 ZSM-48 晶體製自具有氧化矽、氧化鋁、鹼和六甲季銨 (hexa methonium) 鹽指向劑之混合物。一個實施例中，混合物中之結構指向劑：氧化矽的莫耳比低於 0.05，或低於 0.025，或低於 0.022。另一實施例中，混合物中之結構指向劑：氧化矽的莫耳比至少 0.01，或至少 0.015，或至少 0.016。又另一實施例中，混合物中之結構指向劑：氧化矽的莫耳比由 0.015 至 0.025，較佳為 0.016 至 0.022。一個實施例中，合形式式的 ZSM-48 晶體的氧化矽：氧化鋁莫耳比為 70 至 110。又另一實施例中，合形式式的 ZSM-48 晶體的氧化矽：氧化鋁莫耳比為至少 70，或至少 80，或至少 85。又另一實施例中，合形式式的 ZSM-48 晶體的氧化矽：氧化鋁莫耳比為 110 或更低，或 100 或更低，或 95 或更低。用於合形式式的 ZSM-48 晶體之任何指定製法，此莫耳組成將含有氧化矽、氧化鋁和指向劑。應注意到合形式式的 ZSM-48 晶體之莫耳比與用以製備合形式式的 ZSM-48 晶體之反應混合物的反應物莫耳比略有不同。其原因在於反應混合物中之 100% 反應物未完全摻入（自反應混合物）形成的晶體中。

自包含氧化矽或矽酸鹽、氧化鋁或可溶鋁酸鹽、鹼和

指向劑之含水反應混合物製造 ZSM-48 組成物。欲達到所欲晶體形態，反應混合物中的反應物具有下列莫耳比：

$\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ (較佳) = 70 至 110

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

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

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

模板： SiO_2 = 0.01 至 0.05

模板： SiO_2 (較佳) = 0.015 至 0.025

前示比例中，提供兩個範圍用於鹼：氧化矽比和結構指向劑：氧化矽比二者。這些比值的較寬範圍包括形成 ZSM-48 晶體的混合物具有一些量的斜水矽鈉石和 / 或針狀形態。在斜水矽鈉石和 / 或針狀形態非所欲的情況中，應使用較佳範圍。

此氧化矽來源較佳係沉澱矽石且可為 Degussa 的市售品。其他氧化矽來源包括粉狀氧化矽（包括沈澱矽石（如 Zeosil®）和矽膠）、矽酸膠態矽石（如 Ludox®）或溶解的矽石。鹼之存在，這些其他矽石來源會形成矽酸鹽。氧化鋁為可溶鹽形式，較佳為鈉鹽且可為 US Aluminate 的市售品。其他適當的鋁來源包括其他鋁鹽（如氯化物）、醇酸鋁或水合的氧化鋁（如 γ 氧化鋁）、假軟水鋁石和膠態氧化鋁。用以溶解金屬氧化物的鹼可為任何鹼金屬氫氧化物，較佳為氫氧化鈉或氫氧化鉀、氫氧化銨、二四級氫氧化物等。指向劑係六甲季銨鹽，如六甲季銨二氯化物或

如六甲季銨氫氧化物。該陰離子（氯離子除外）可為其他陰離子，如氫氧化物、硝酸鹽、硫酸鹽、其他鹵化物等。六甲季銨二氯化物係二氯化 N,N,N,N',N',N' -六甲基-1,6-己二銨。

一個實施例中，根據本發明合成得到的晶體所具有的形態沒有纖維形態。纖維形態非所欲者，此因此晶體形態抑制 ZSM-48 的催化性脫蠟活性之故。另一實施例中，根據本發明合成得到的晶體之形態含有低百分比的針狀形態。存在於 ZSM-48 晶體中之針狀形態的量可為 10% 或更低，或 5% 或更低，或 1% 或更低。另一實施例中，此 ZSM-48 晶體沒有針狀形態。因為咸信針狀晶體降低 ZSM-48 在一些類型的反應中之活性，所以在一些應用中，低量的針狀晶體為較佳者。欲得到高純度的所欲形態，應利用根據本發明之實施例的反應混合物中之氧化矽：氧化鋁、鹼：氧化矽和指向劑：氧化矽的比。此外，若沒有斜水矽鈉石和 / 或針狀形態之組成物為所欲者，則應使用較佳範圍。

合成形式的 ZSM-48 晶體在使用或進一步處理之前，應至少部分乾燥。可藉由在 100 至 400°C，較佳由 100 至 250°C 的溫度加熱而乾燥。壓力可為大氣壓或次大氣壓。若乾燥係於部分真空條件下進行，則溫度可低於在大氣壓下的溫度。

觸媒於使用之前，基本上以黏合劑或基質材料黏合。黏合劑能耐受所欲使用溫度且耐磨。黏合劑可具催化活性或不具活性並包括其他沸石、其他無機材料（如黏土）和

金屬氧化物（如氧化鋁、氧化矽、氧化鈦、氧化鋯、和氧化矽-氧化鋁）。黏土可為高嶺土、膨潤土和蒙脫土且為市售品。它們可與其他材料（如矽酸鹽）摻合。除了氧化矽-氧化鋁以外的其他多孔基質材料包括其他二元材料，如氧化矽-氧化鎂、氧化矽-氧化鈦、氧化矽-氧化鋯、氧化矽-氧化鉍和氧化矽-氧化鈦，及三元材料，如氧化矽-氧化鋁-氧化鎂、氧化矽-氧化鋁-氧化鈦和氧化矽-氧化鋁-氧化鋯。此基質可為共凝膠形式。黏合的 ZSM-48 架構氧化鋁佔架構氧化鋁的 0.1 重量%至 3.33 重量%。

作為觸媒的一部分的 ZSM-48 晶體亦可與金屬氫化組分使用。金屬氫化組分可源自以 IUPAC 系統為基礎之具有 1-18 族的週期表之第 6-12 族，較佳為第 6 和 8-10 族。此金屬的例子包括 Ni、Mo、Co、W、Mn、Cu、Zn、Ru、Pt 或 Pd，較佳為 Pt 或 Pd。亦可使用氫化金屬的混合物，如 Co/Mo、Ni/Mo、Ni/W 和 Pt/Pd，較佳為 Pt/Pd。以觸媒計，一或多種氫化金屬的量可由 0.1 至 5 重量%。一個實施例中，一或多種金屬的量係至少 0.1 重量%，或至少 0.25 重量%，或至少 0.5 重量%，或至少 0.6 重量%，或至少 0.75 重量%，或至少 0.9 重量%。另一實施例中，一或多種金屬的量係 5 重量%或以下，或 4 重量%或以下，或 3 重量%或以下，或 2 重量%或以下，或 1 重量%或以下。將金屬載於 ZSM-48 觸媒上之方法為習知者並包括，例如，ZSM-48 觸媒以氫化組分的金屬鹽浸滲及加熱。此含有氫化金屬的 ZSM-48 觸媒亦可於使用之前硫化。

根據前述實施例製造之高純度 ZSM-48 晶體具有相對低的氧化矽：氧化鋁比。此氧化矽：氧化鋁比可為 110 或更低，或 90 或更低，或 75 或更低。此較低的氧化矽：氧化鋁比意謂本觸媒更偏酸性。儘管酸性提高，它們具有優良的活性和選擇性及極佳產率。晶體形式和小晶體尺寸亦有利於觸媒活性，就健康影響的觀點，它們亦具有環境優點。

用於根據本發明之併入 ZSM-23 的觸媒，可以使用任何適合製造具有低 SiO_2 ： Al_2O_3 比的 ZSM-23 之方法。

US 5,332,566 提供適合製造具有低 SiO_2 ： Al_2O_3 比的 ZSM-23 之合成方法的實例。例如，適用以製造 ZSM-23 的指向劑可藉由令亞胺基雙丙胺以過量的碘甲烷予以甲基化而形成。此甲基化反應係藉由將碘甲烷逐滴加至亞胺基雙丙胺（其已於絕對乙醇中溶劑化）中而達成。此混合物加熱至 77°C 的回流溫度 18 小時。所得固體產物經過濾並以絕對乙醇清洗。

藉前述方法製造的指向劑可於之後與膠態矽石溶膠（30% SiO_2 ）、氧化鋁來源、鹼金屬陽離子（如 Na 或 K）來源和去離子水混合以形成水凝膠。此氧化鋁來源可為任何便利來源，如氧化鋁硫酸鹽或鋁酸鈉。然後，此溶液加熱至結晶溫度（如 170°C ），且所得的 ZSM-23 晶體經乾燥。此 ZSM-23 晶體可於之後與低表面積黏合劑合併以形成根據本發明之晶體。

下列者為本揭示之實例且不欲構成限制。

實例

實例 1A：SiO₂/Al₂O₃ 比 ~70/1 的 ZSM-48 晶體之合成及較佳形態

自 DI 水、二氯化六甲季銨（56% 溶劑）、Ultrasil 矽石、鋁酸鈉溶液（45%）、和 50% 氫氧化鈉溶液、和 ~0.15%（相對於反應混合物）ZSM-48 晶種之混合物製得混合物。此混合物具有下列莫耳組成：

SiO ₂ /SiO ₂ /Al ₂ O ₃	~80
H ₂ O/SiO ₂	~50
OH ⁻ /SiO ₂	~0.15
Na ⁺ /SiO ₂	~0.15
模板/SiO ₂	~0.02

此混合物於 320°F（160°C）在 5 加侖熱壓器中於 250rpm 攪拌下反應 48 小時。此產物經過濾，以去離子（DI）水清洗並於 250°F（120°C）乾燥。合形成式的材料的 XRD 型式顯示典型純相的 ZSM-48 結構。合形成式的材料的 SEM 顯示材料由形狀不規則的小晶體之黏聚物（平均晶體尺寸約 0.05 微米）所構成。所得 ZSM-48 晶體的 SiO₂/Al₂O₃ 莫耳比 ~71。合形成式的晶體藉由於室溫與硝酸銨溶液的三個離子交換，之後於 250°F（120°C）乾燥及於 1000°F（540°C）煅燒 4 小時而轉化成氫形式。所得 ZSM-48（70：1 的 SiO₂：Al₂O₃）晶體的總表面積 ~290 平

方米 / 克 (外表面積 ~ 130 平方米 / 克) , Alpha 值 ~ 100 , 比目前的 ZSM-48 (90 : 1 的 SiO_2 : Al_2O_3) 氧化鋁晶體高 $\sim 40\%$ 。此 H-形式晶體之後於 700°F 、 750°F 、 800°F 、 900°F 、 和 1000°F 通蒸汽 4 小時以增進活性且這些經處理的產物的 Alpha 值如下 :

170 (700°F) , 150 (750°F) , 140 (800°F) , 97 (900°F) , 和 25 (1000°F) 。

實例 1B : 酸操作脫蠟觸媒之製造

藉由令 65 重量 % ZSM-48 (~ 70 : 1 SiO_2 : Al_2O_3 , 參考實例 1A) 與 35 重量 % P25 TiO_2 黏合劑混合並擠壓成 $1/20$ 英吋四葉形 (quadralobe) , 製造此酸操作加氫異構化觸媒。此觸媒之後在氮中於 1000°F 煅燒 , 與硝酸鉍進行鉍交換 , 並於完全空氣中於 1000°F 煅燒。此擠壓物之後於 750°F 在完全蒸汽中以蒸汽處理 3 小時。經蒸汽處理的觸媒經由使用四胺硝酸鉍初步潤濕而浸滲 0.6 重量 % 鉍、乾燥 , 且之後在空氣中於 680°F 煅燒 3 小時。微孔表面積對總表面積的比約 45 % 。

實例 2-5 證實根據本發明之實施例之反應系統部分的優點。各式各樣的實施例中 , 脫蠟或加氫異構化步驟可含括於第一、酸反應階段和第二、非酸反應階段二者中。實例 3 證實第二階段含括脫蠟觸媒的優點 , 而實例 4 和 5 證實第一階段含括脫蠟觸媒的優點。

實例 2：

表 1 列出適合在本發明之實施例中處理的中級真空氣油（MVGO）進料的基本性質。

表 1：MVGO 進料性質

進料性質	MVGO 進料
進料中的 700°F+(重量%)	90
進料傾注點,°C	30
經溶劑脫蠟的油傾注點,°C	-19
經溶劑脫蠟的油進料 100°C 黏度,cSt	7.55
經溶劑脫蠟的油進料 VI	57.8
進料中的有機硫(重量 ppm)	25,800
進料中的有機氮(重量 ppm)	809

實例 3：加氫處理 / 加氫裂解相對於加氫處理和加氫脫蠟
/ 加氫裂解之比較

在實驗工廠中，使用兩種不同的觸媒組態，處理前述 MVGO 進料。組態 1 包括整體加氫處理觸媒，之後為經加氫處理的產物之高壓分離。使用以沸石 Y 為基礎的觸媒，經分離之經加氫處理的產物的液體部分在典型加氫裂解條件下加氫裂解。組態 2 包括整體加氫處理觸媒，之後為經加氫處理的產物之高壓分離。經分離之經加氫處理的產物的液體部分經加氫脫蠟，並使用以沸石 Y 為基礎的加氫裂解觸媒，在典型的加氫裂解條件下加氫裂解。脫蠟觸媒係以 ZSM-48 為基礎的觸媒。此觸媒含括約 65 重量 % ZSM-48（70：1 氧化矽：氧化鋁比）、35 重量 % 氧化鈦黏合劑、和 0.6 重量 % Pt。

表 2 提供於恆定溫度以加氫裂解觸媒得到的 700°F + 轉化率之細節。

表 2

組態	700°F+轉化率%
1	50
2	70

實例 4：加氫處理相對於加氫處理和脫蠟之比較

此實例評估反應系統的初階段含括加氫異構化（HI）觸媒的優點。此脫蠟觸媒係以 ZSM-48 為基礎的觸媒。此觸媒含括約 65 重量 % ZSM-48（70：1 氧化矽：氧化鋁比）晶、35 重量 % 氧化鈦黏合劑、和 0.6 重量 % Pt。

前述 MVGO 進料以兩種不同的觸媒組態在實驗工廠中處理。組態 1 包括整體加氫處理觸媒，之後為經加氫處理的產物之高壓分離。使用以沸石 Y 為基礎的觸媒，經分離之經加氫處理的產物的液體部分在典型加氫裂解條件下加氫裂解。組態 2 包括整體加氫處理觸媒和加氫脫蠟觸媒，之後為經加氫處理和經加氫脫蠟的產物之高壓分離。經分離之經加氫處理和經加氫脫蠟的產物的液體部分使用以沸石 Y 為基礎的加氫裂解觸媒，在典型的加氫裂解條件下加氫裂解。脫蠟觸媒係以 ZSM-48 為基礎的觸媒。此觸媒含括約 65 重量 % ZSM-48（70：1 氧化矽：氧化鋁）、35 重量 % 氧化鈦黏合劑、和 0.6 重量 % Pt。

表 3 提供於恆定溫度以加氫裂解觸媒得到的 700°F +

轉化率之細節。

表 3

組態	700°F+轉化率%
1	48
2	94

實例 5：加氫處理相對於加氫處理和脫蠟之比較

此實例評估反應系統的初階段含括加氫異構化（HI）觸媒的優點。此脫蠟觸媒係以 ZSM-48 為基礎的觸媒。此觸媒含括約 65 重量 % ZSM-48（70：1 氧化矽：氧化鋁比）、35 重量 % 氧化鈦黏合劑、和 0.6 重量 % Pt。

前述 MVGO 進料以五種不同的觸媒組態在實驗工廠中處理。組態 1 包括 30 立方公分經負載的加氫處理觸媒（KF-848，得自 Albemarle Catalyst Company）和 30 立方公分整體加氫處理觸媒。組態 2 包括相同的觸媒組合，但於不同的空間速度操作。組態 3 包括相同觸媒，和額外的最終 15cc 以 ZSM-48 為基礎的脫蠟觸媒床。組態 4 包括 30 立方公分整體加氫處理觸媒，之後為 30 立方公分經負載的加氫處理觸媒。組態 5 包括 15 立方公分脫蠟觸媒、30 立方公分整體加氫觸媒、和 30 立方公分經負載的加氫處理觸媒。

表 4 提供使用前述組態，處理 MVGO 進料而生成的 700°F + 潤滑劑基礎油產物和柴油產物之細節。如表 4 所示者，大部分的組態得到傾注點約 35℃ 的潤滑劑。但是，

組態 3 製造傾注點約 22℃ 的潤滑劑。組態 3 亦製造十六烷等級獲改良且霧點較低的柴油產物。表 2 中，根據 ASTM D976 的程序計算十六烷指數。

表 4

組態	柴油十六烷指數 (D976)	柴油霧點 (°C)	700°F+潤滑油傾倒點(°C)
1	46.5	-7	36
2	46	-8	35
3	49	-14	22
4	47	0	35
5	46	-5	33

實例 6：脫蠟之後加氫裂解以改良柴油產率之實例

下列實例基於使用動態模式模擬之方法。模擬中，進料以一或多組分子表示。分子分組係基於分子的碳數和分子的分子種類。基於模擬選用的處理條件（如壓力、溫度、氫處理氣速率、和 / 或空間速度），各組分子根據適用於各組的反應順序和速率反應。不同分子類型或組之適當的反應速率數據可由已發佈的文獻得知，或反應速率數據可由實驗產生。各分子組之反應計算的產物用以定出模擬中的輸出產物。反應計算中，亦可考慮芳族物平衡及用以修飾產物中之經計算的芳族物含量。

動態模式用以研究階段間分離對於柴油產物產率之影響。以一對類似的二階段組態為模型。一組態未具有兩階段之間的階段間分離。以來自第二階段的流出物進行模擬

分餾以測定各式各樣產物的產率。第二組態類似，但有高壓分離器介於二階段之間。

模擬的第一序列中，以無階段間分離的組態為模型。第一階段的 700°F +轉化率設定於 13%，同時改變來自二階段的總轉化率以定出 400°F - 700°F 柴油產物的產率。此對應於第一和第二階段二者包括加氫裂解能力之組態。此模擬序列的結果示於圖 4。

圖 4 亦列出第二模擬序列，其中使用的組態包括高壓階段間分離。第二序列中，所用轉化量與第一序列相同。如圖 4 所示者，就包括高壓階段間分離的組態而言，達到相同轉化程度所須的溫度降低。預測自進料的總柴油和潤滑劑產率類似。

處理實例

下列者係預言例。類似於前述者的 MVGO 進料可以在具有兩個階段的反應系統中處理。第一階段中，進料在有效加氫處理條件下加氫處理。經加氫處理的流出物於之後在適用於酸操作的脫蠟觸媒存在下脫蠟。此觸媒可包括經低於 1 重量 % Pt 浸滲之黏合的 ZSM-48 沸石。此經加氫處理經脫蠟的流出物於之後在有效加氫裂解條件下，使用以沸石 Y 為基礎的觸媒加氫裂解。前述處理以沒有中間分離步驟的方式進行。

經加氫裂解的流出物於之後使用高壓分離器分離。此分離製造氣相污染物部分，其包括在加氫處理和 / 或加氫

裂解法期間內生成的一些 H_2S 和 NH_3 。此分離亦製造流出物的剩餘部分，該部分包括氣相和液相流出物二者。剩餘部分具有合併的氣相和液相硫含量超過 1000 wppm 但低於 7500 wppm，較佳低於 5000 wppm，更佳低於 3000 wppm。

流出物的剩餘部分通入第二反應階段。第二階段中，剩餘部分經脫蠟、加氫裂解、或經脫蠟和加氫裂解。第二階段的流出物經分餾以形成輕油產物、柴油產物、和潤滑劑基礎油產物。任意地，潤滑劑基礎油產物部分再循環以提高第二反應階段中製造的柴油量。任意地，第二階段的流出物可於分餾之前經加氫精製。

茲將所有與此發明不一致且法定可允許其列入之專利案和專利申請案、試驗步驟（如 ASTM 法、UL 法等）、和文中提列的其他文件全數列入參考。

文中列出數值下限和數值上限時，包括任何下限至任何上限之範圍。已特別描述本發明之例示實施例的同時，將瞭解各式各樣的其他修飾為嫻於此技術之人士顯見且可以在不背離本發明之精神和範圍的情況下輕易完成者。據此，不欲將此處所附申請專利範圍之範圍限於文中的前述實例和描述，而是將申請專利範圍解讀為包括屬於本發明之所有可申請專利的新穎特徵，包括由嫻於此技術之人士以附屬於本發明之對等方式處理的所有特徵。

前文已經以參考數個實施例和特定實例的方式描述本發明。由前文的詳細描述，將使得嫻於此技術者思及本發

明的許多變化。所有的此顯見變化屬所附申請專利範圍之完全所欲的範圍內。

【圖式簡單說明】

圖 1 以圖說明根據本發明之實施例的多階段反應系統的例子。

圖 2 以圖說明用於第一反應階段的觸媒組態例。

圖 3 以圖說明用於第二反應階段的觸媒組態例。

圖 4 出示用於各式各樣處理組態之預測的轉化率。

圖 5 以圖說明根據本發明之替代實施例的多階段反應系統的例子。

【主要元件符號說明】

110：第一反應階段

115：進料

117：含氫流

119：流出物

120：高壓分離階段

126：剩餘的流出物餾份

128：氣相餾份

130：第二反應階段

137：第二氫流

140：分餾塔

142：第二輕油產物

144：第二柴油產物
 146：潤滑劑基礎油產物
 147：再循環返回
 210：第一反應階段
 215：進料
 217：含氫流
 219：流出物
 220：第一高壓分離階段
 226：剩餘的第一流出物餾份
 228：第一氣相餾份
 230：第二反應階段
 236：剩餘的第二流出物餾份
 237：第二氫流
 238：第二氣相餾份
 239：第二流出物
 240：第二高壓分離階段
 242：第二輕油產物
 244：第二柴油產物
 246：潤滑劑基礎油產物
 247：第三氫流
 250：第三反應階段
 259：流出物
 261：底餾份
 263：再循環流

265 : 再 循 環 流

七、申請專利範圍：

1. 一種製造柴油燃料和潤滑劑基礎原料之方法，包含：令進料與加氫處理觸媒在有效加氫處理條件下接觸，以製造經加氫處理的流出物；令經加氫處理的流出物分離，以形成氣相部分和至少具有液相的剩餘部分；令經加氫處理的流出物之剩餘部分在有效催化性脫蠟條件下脫蠟，以製造經脫蠟的流出物，脫蠟觸媒包括至少一種未除鋁、一維的 10 員環孔沸石、和至少一種第 VI 族金屬、第 VIII 族金屬或彼等之組合；令經脫蠟的流出物在有效加氫裂解條件下加氫裂解；及令經加氫裂解經脫蠟的流出物分餾，以至少形成輕油產物餾份、柴油產物餾份、和潤滑劑基礎油產物餾份。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中引入之作爲有效加氫裂解條件的一部分或作爲有效催化性脫蠟條件的一部分之氫氣選自經加氫處理的氣體流出物、乾淨的氫氣、循環氣體或彼等之組合。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中脫蠟觸媒包含 $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ 比爲 200 : 1 至 30 : 1 並包含 0.1 重量 % 至 3.33 重量 % 網絡 Al_2O_3 含量的分子篩，脫蠟觸媒包括 0.1 至 5 重量 % 鉑。

4. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中分子篩係 EU-1、ZSM-35、ZSM-11、ZSM-57、NU-87、ZSM-22、EU-2、EU-11、ZBM-30、ZSM-48、ZSM-23、或彼等之組合。

5. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中脫蠟觸媒包含至少一高表面積或低表面積金屬氧化物、耐火黏合劑，黏合劑為氧化矽、氧化鋁、氧化鈦、氧化鋯、或氧化矽-氧化鋁。

6. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中金屬氧化物、耐火黏合劑另包含不同於第一金屬氧化物、耐火黏合劑的第二金屬氧化物、耐火黏合劑。

7. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中脫蠟觸媒的微孔表面積對總表面積比大於或等於 25%，其中總表面積等於外在沸石的表面積加上黏合劑的表面積，黏合劑的表面積為 100 平方米 / 克或更低。

8. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中加氫裂解觸媒係以沸石 Y 為基礎的觸媒。

9. 一種製造柴油燃料和潤滑劑基礎原料之方法，包含：令進料與加氫處理觸媒在第一有效加氫處理條件下接觸，以製造經加氫處理的流出物；令經加氫處理的流出物在第一有效催化性脫蠟條件下脫蠟，以製造經脫蠟的流出物，脫蠟觸媒包括至少一種未除鋁、一維的 10 員環孔沸石、和至少一種第 VI 族金屬、第 VIII 族金屬或彼等之組合；令經脫蠟的流出物的至少一部分在第一有效加氫裂解條件下加氫裂解，以形成經加氫裂解的流出物；令經加氫裂解的流出物的至少一部分在一或多個有效加氫處理條件下暴於至少一種額外的加氫處理觸媒，以形成經加氫處理的流出物，此一或多個有效加氫處理條件選自第二有效脫

蠟條件和第二有效加氫裂解條件；及令經加氫處理的流出物分餾，以至少形成輕油產物餾份、柴油產物餾份、和潤滑劑基礎油產物餾份。

10. 如申請專利範圍第 9 項之方法，其中所有經脫蠟的流出物在第一有效加氫裂解條件下串接至加氫裂解步驟。

11. 如申請專利範圍第 9 或 10 項之方法，其中令經脫蠟的流出物的至少一部分加氫裂解包含將經脫蠟的流出物分離形成氣相部分和至少具有液相的剩餘部分，及令經脫蠟的流出物的剩餘部分加氫裂解。

12. 如申請專利範圍第 9 或 10 項之方法，其中經加氫裂解的流出物的至少一部分暴露於至少一種額外的加氫處理觸媒包含令經加氫裂解的流出物分離，以形成氣相部分及至少具有液相的剩餘部分，及令經加氫裂解的流出物的剩餘部分加氫處理。

13. 如申請專利範圍第 9 或 10 項之方法，其另包含在分餾之前在有效加氫精製條件下，加氫精製經加氫處理的流出物。

14. 一種製造柴油燃料和潤滑劑基礎原料之方法，包含：令原料與加氫處理觸媒在有效加氫處理條件下接觸，以製造經加氫處理的流出物；令經加氫處理的流出物分離，以形成第一氣相部分和至少具有液相的第一剩餘部分；令經加氫處理的流出物的第一剩餘部分在有效催化性脫蠟條件下脫蠟，以製造經脫蠟的流出物，脫蠟觸媒包括至少

一種未除鋁、一維的 10 員環孔沸石、和至少一種第 VI 族金屬、第 VIII 族金屬或彼等之組合；令經脫蠟經加氫處理的流出物分離，以形成第二氣相部分和至少具有液相的第二剩餘部分；令經脫蠟經加氫處理的流出物的第二剩餘部分在有效加氫裂解條件下加氫裂解，以形成經加氫裂解經脫蠟經加氫處理的流出物；及令經加氫裂解經脫蠟經加氫處理的流出物分餾，以至少形成輕油產物餾份、柴油產物餾份和潤滑劑基礎油產物餾份。

15. 如申請專利範圍第 14 項之方法，其中經加氫裂解經脫蠟經加氫處理的流出物的一部分再循環回到經加氫處理的流出物的第一剩餘部分的脫蠟步驟。

16. 如申請專利範圍第 14 或 15 項之方法，其中經加氫裂解經脫蠟經加氫處理的流出物的一部分再循環回到分離經脫蠟經加氫處理的流出物之步驟。

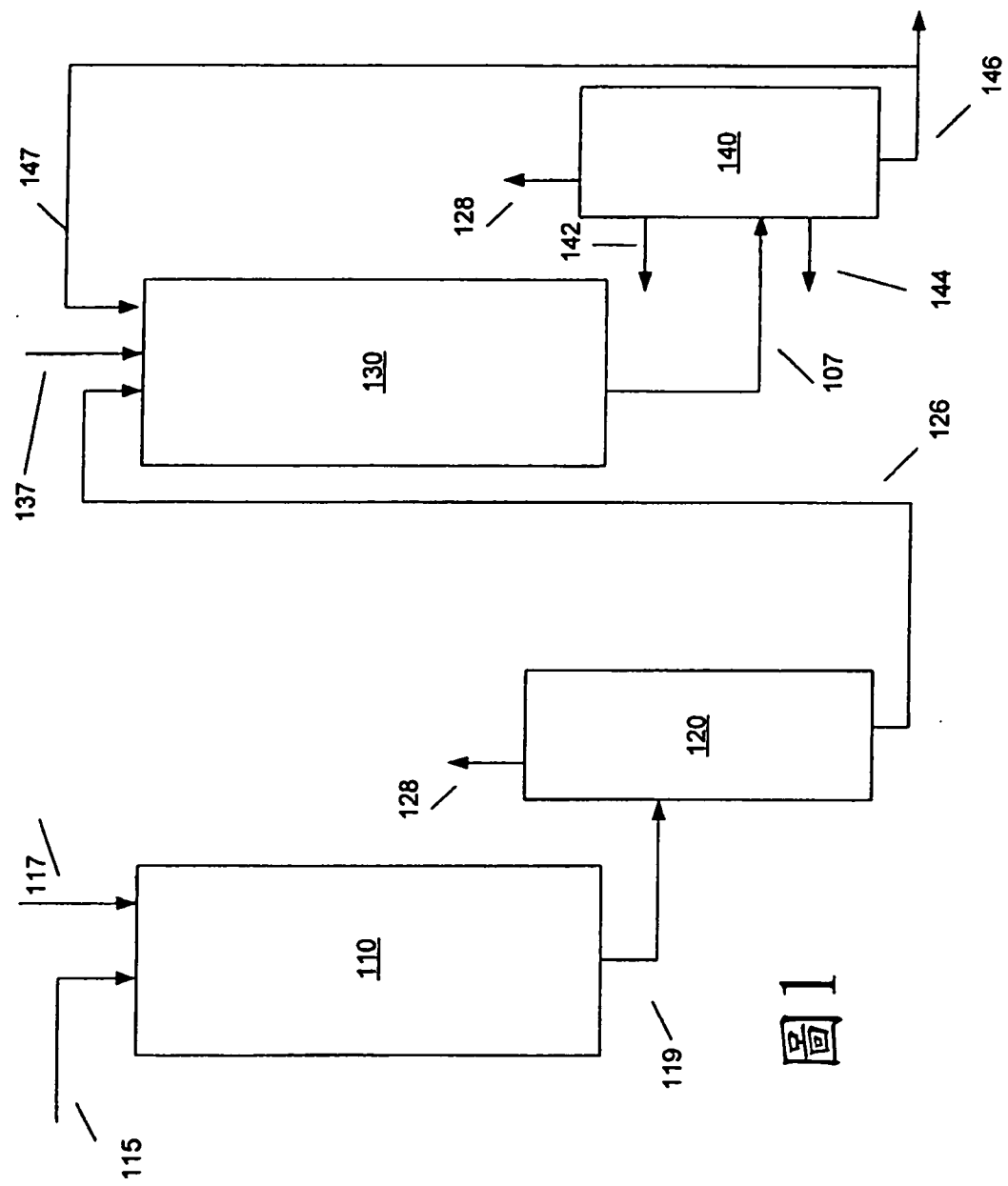
17. 如申請專利範圍第 14 或 15 項之方法，其進一步包括在分餾步驟之前，在有效加氫精製條件下，加氫精製經加氫裂解經脫蠟經加氫處理的流出物。

18. 如申請專利範圍第 14 或 15 項之方法，其中經加氫處理的流出物的第一剩餘部分之液態和氣態形式的硫總量為至少 1000 wppm。

19. 一種製造柴油燃料和潤滑劑基礎原料之方法，包含：令進料與加氫處理觸媒在有效加氫處理條件下接觸，以製造經加氫處理的流出物；令經加氫處理的流出物在有效催化性脫蠟條件下脫蠟，以製造經脫蠟的流出物，脫蠟

觸媒包括至少一種未除鋁、一維的 10 員環孔沸石、和至少一種第 VI 族金屬、第 VIII 族金屬或彼等之組合；令經脫蠟經加氫處理的流出物分離，以形成氣相部分和至少具有液相的剩餘部分；令經脫蠟經加氫處理的流出物的剩餘部分在有效加氫裂解條件下加氫裂解，以形成經加氫裂解經脫蠟經加氫處理的流出物；及令經加氫裂解經脫蠟經加氫處理的流出物分餾，以至少形成輕油產物餾份、柴油產物餾份和潤滑劑基礎油產物餾份。

20. 一種製造柴油燃料和潤滑劑基礎原料之方法，包含：令進料與加氫處理觸媒在第一有效加氫處理條件下接觸，以製造經加氫處理的流出物；令經加氫處理的流出物在第一有效催化性脫蠟條件下脫蠟，以製造經脫蠟的流出物，脫蠟觸媒包括至少一種未除鋁、一維的 10 員環孔沸石、和至少一種第 VI 族金屬、第 VIII 族金屬或彼等之組合；令經脫蠟的流出物分離，以形成氣相部分和至少具有液相的剩餘部分；令經脫蠟的流出物的剩餘部分的至少一部分在第一有效加氫裂解條件下加氫裂解，以形成經加氫裂解的流出物；令經加氫裂解的流出物的至少一部分在一或多個有效加氫處理條件下，暴於至少一種額外的加氫處理觸媒下，以形成經加氫處理的流出物，此一或多個有效加氫處理條件選自第二有效脫蠟條件和第二有效加氫裂解條件；及令經加氫處理的流出物分餾，以至少形成輕油產物餾份、柴油產物餾份、和潤滑劑基礎油產物餾份。



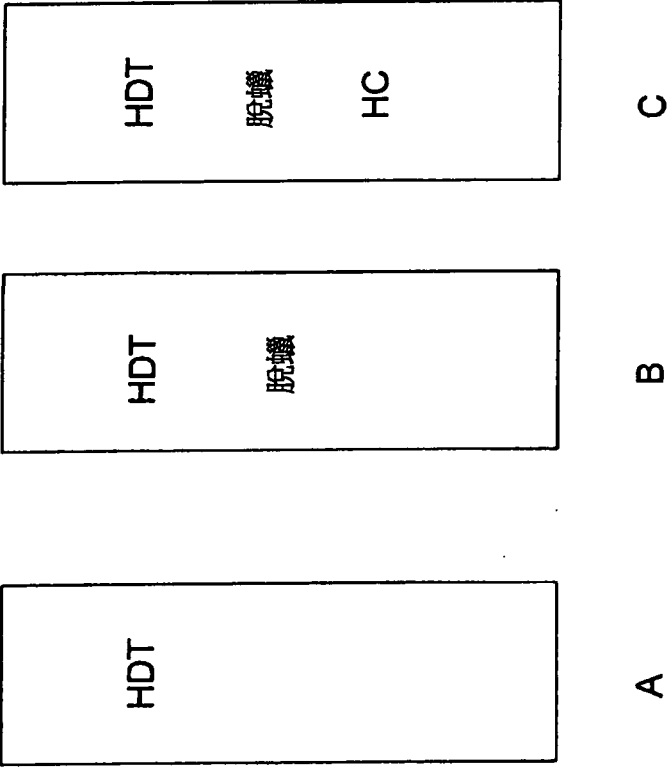


圖2

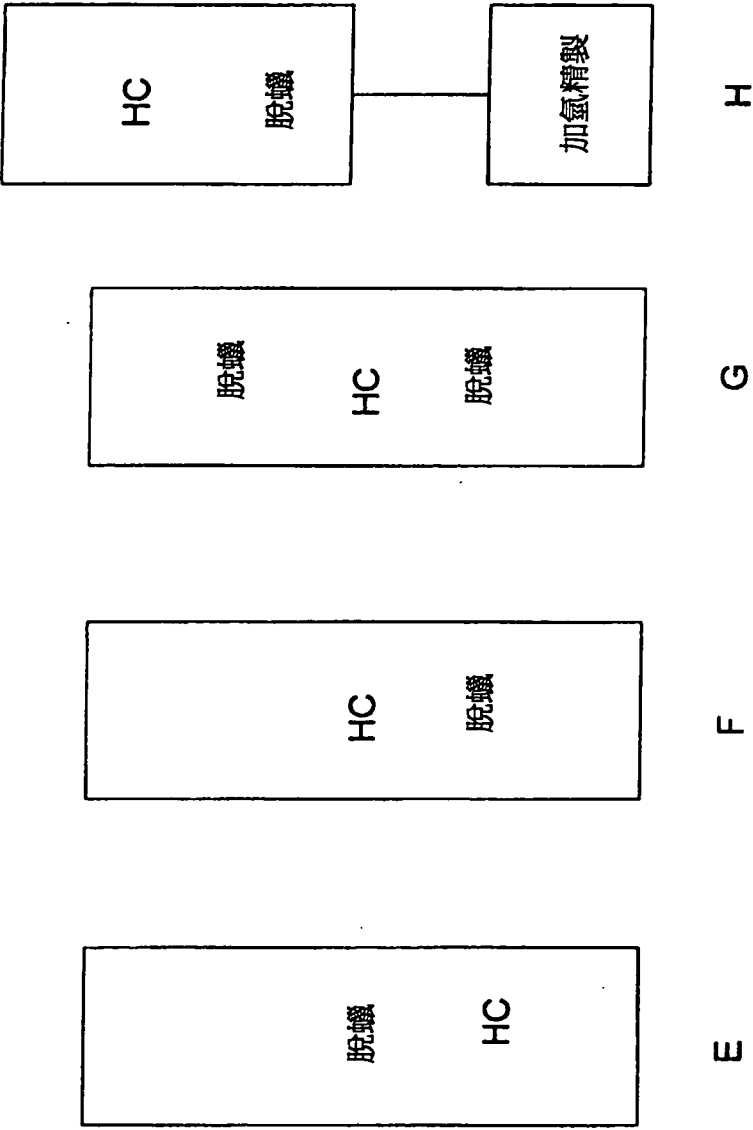


圖3

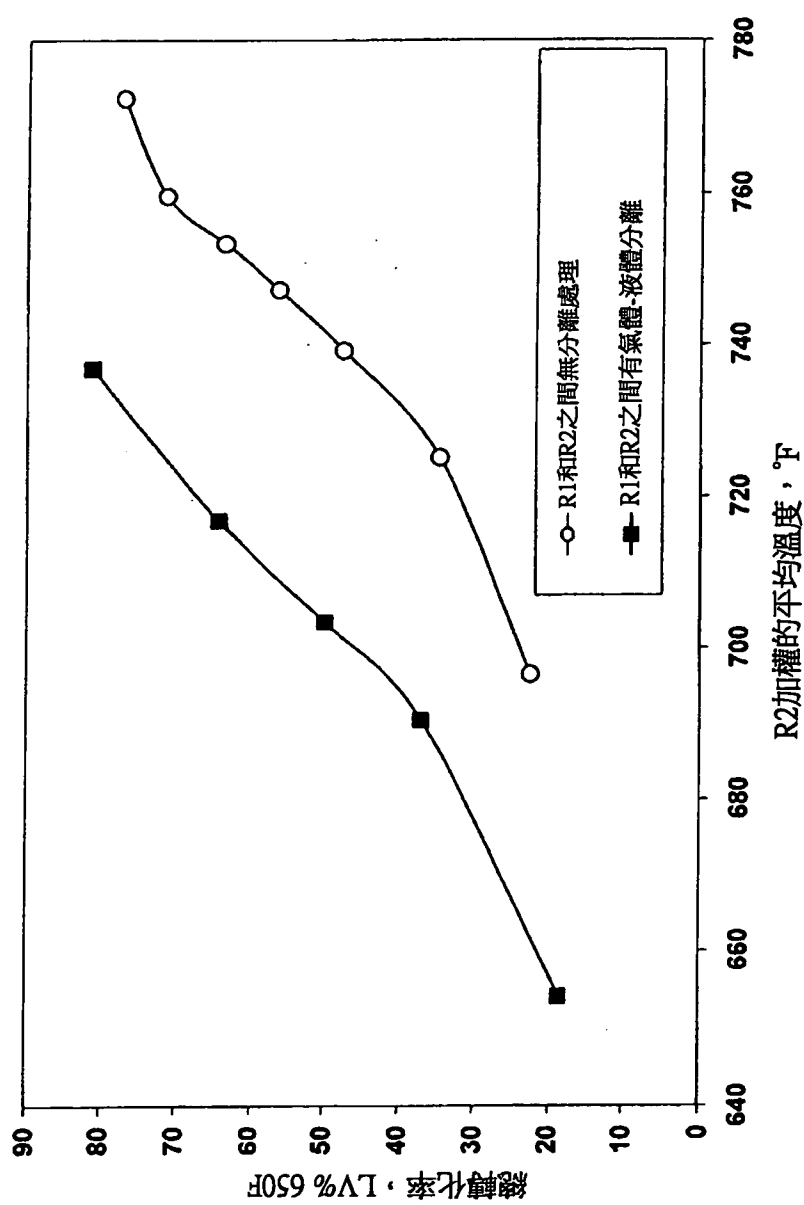


圖4

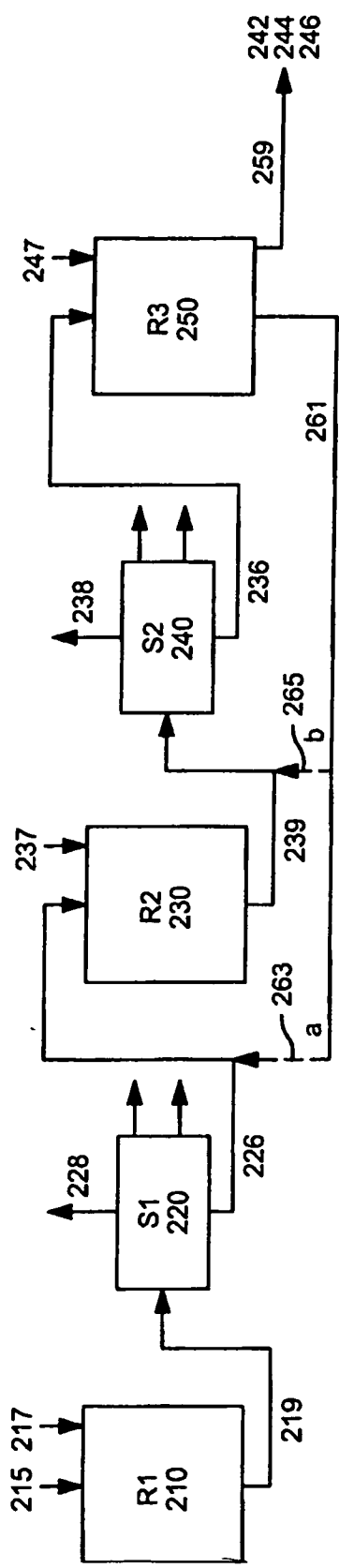


圖5