



(12) 发明专利申请公开说明书

C10G 73/02

C10G 45/12

B01J 29/36

(11) CN 86 1 08842 A

CN 86 1 08842 A

(23) 公开日 1987年7月29日

(21) 申请号 86 1 08842

(22) 申请日 86.12.6

(30) 优先权

(32) 85.12.6 (33) 美国 (31) 805,714

(71) 申请人 联合碳化公司

地址 美国康涅狄格州

(72) 发明人 里吉斯·约瑟夫·佩勒特

弗兰克·彼得·戈特塞马

加里·诺曼·朗 朱尔·安东尼·拉博

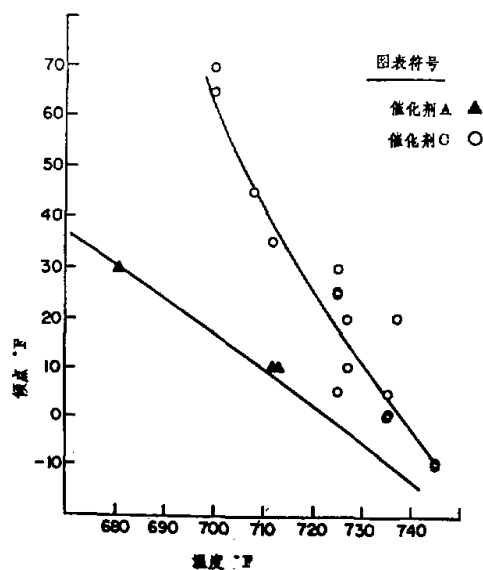
(74) 专利代理机构 中国专利代理有限公司

代理人 李维英

(54) 发明名称 脱蜡催化剂及使用钛铝硅酸盐分子筛的方法

(57) 摘要

本发明公开了使用新的含有钛铝硅酸盐的催化剂的烃原料的脱蜡方法, 这些脱蜡方法的产品特征是比较原料的倾点低。



1. 烃原料的脱蜡方法, 包括在有效的脱蜡条件下把烃原料和含有至少一种有效量的钛铝硅酸盐的脱蜡催化剂接触, 其特征在于钛铝硅酸盐的焙烧态在 5 0 0 千压力和 2 0 °C 下吸附至少 2 % (重量) 的异丁烷, 其特征还在于它的焙烧态在 2 . 6 千压力和 2 2 °C 下吸附少于 5 % (重量) 的三乙胺。

2. 烃原料加氢脱蜡以降低它的倾点的方法, 包括烃原料和催化剂在氢存在下, 在有效的加氢脱蜡条件下接触, 其中催化剂含至少一种加氢组分和至少一种钛铝硅酸盐, 其特征在于钛铝硅酸的焙烧态在 5 0 0 千压力和 2 0 °C 下吸附至少 2 % (重量) 的异丁烷, 其特征还在于它的焙烧态在 2 . 6 千压力和 2 2 °C 下吸附少于 5 % (重量) 的三乙胺。

3. 按照权利要求 1 或 2 的方法, 其中在 5 0 0 千压力和 2 0 °C 下吸附至少 4 % (重量) 的异丁烷。

4. 按照权利要求 3 的方法, 其中在 2 . 6 千压力和 2 2 °C 下吸附少于 3 % (重量) 的三乙胺。

5. 按照权利要求 1 或 2 的方法, 其中所说的催化剂含有至少一种有效量的具有裂化活性的裂化催化剂, 其中所说的裂化催化剂含有至少一种沸石硅铝酸盐, 所说的沸石硅铝酸盐与所说的 T A S O 分子筛的重量比大约为 1 : 2 0 ~ 2 0 0 : 1。

6. 按照权利要求 5 的方法, 其中沸石硅铝酸盐与所说的 T A S O 的重量比大约为 1 : 1 0 ~ 2 : 1。

7. 按照权利要求 5 的方法, 其中裂化催化剂是加氢裂化催化剂。

8. 按照权利要求 1 或 2 的方法, 其中所说的催化剂含有无机氧化物基体组分, 其存在的量从 0 至约 9 9 % (重量) (以所说的催化

剂的总重量为基准)。

9. 按照权利要求8的方法,其中所说的无机氧化物基体的量大约为1~95%(重量)。

10. 按照权利要求1或2的方法,其中所说的TASO选自TASO-45, TASO-48, TASO-49, LZ-241和它们的混合物。

11. 按照权利要求10的方法,其中所说的TASO是TASO-45。

12. 按照权利要求1的方法,其中该方法是在温度为约500°F~1200°F,压力为约低于大气压至500大气压,LHSV为约0.2~50的条件下把沸点400°F~约1200°F的烃原料与催化剂接触。

13. 按照权利要求2的方法,其中该方法是在氢存在下,在温度大约400°F~900°F,压力大约10磅/平方英寸~2500磅/平方英寸(表压),氢对烃原料的摩尔比大约1~100的条件下,把沸点约400°F~1200°F的烃原料与所说的催化剂接触。

14. 按照权利要求5的方法,其中所说的沸石硅铝酸盐选自 $\gamma$ 沸石, LZ-210和它们的混合物,所说的是TASO-45。

15. 按照权利要求9的方法,其中所说的无机氧化物基体组分选自粘土、二氧化硅、氧化铝、氧化硅—氧化铝、氧化硅—氧化锆、氧化硅—氧化镁、氧化铝—氧化硼、氧化铝—氧化钛和它们的混合物。

16. 按照权利要求12或13的方法,其中所说的TASO是TASO-45。

17. 按照权利要求1或2的方法，其中所说的烃原料选自润滑油、馏分粗柴油、石脑油、重整产物、煤油、柴油、重减压粗柴油、费—托反应产物、VGO、常压渣油、减压渣油、合成原油、页岩油和它们的混合物。

18. 按照权利要求5的方法，其中所说的沸石硅铝酸盐选自 $\gamma$ 沸石、超稳定 $\gamma$ 型沸石、沸石X、沸石 $\beta$ 、沸石KZ-20、八面沸石、LZ-210、LZ-10、ZSM-5沸石和它们的混合物。

19. 按照权利要求2的方法，其中加氢催化剂是有效量的至少一种选自Pt、Pd、Rh、Ru、Ni、W、Mo、Co、Ti、Cr和它们的混合物的金属。

20. 按照权利要求19的方法，其中所说的金属选自Pt、Pd、Rh、Ru和它们的混合物，其有效量大约为0.05~1.5%（重量）。

21. 按照权利要求20的方法，其中所说的有效量大约0.3~1.2%（重量）。

22. 按照权利要求19的方法，其中金属选自Ni、W、Mo、Co、Ti、Cr和它们的混合物，其存在的有效量大约为0.1~30%（重量）。

23. 一种催化剂包括至少一种有效量的TASO和至少一种有效量的选自Ni、Co、W、Mo、Pt、Pd、Rh、Ru、Cr和Ti的金属，其特征在于TASO的焙烧态在500千帕压力和20℃下吸附至少2%（重量）的异丁烷，其特征还在于它的焙烧态在2.6千帕压力和22℃下吸附少于5%（重量）的三乙胺。

24. 按照权利要求23的催化剂，其中所说催化剂含有至少一

种具有裂化活性的沸石硅铝酸盐，沸石硅铝酸盐选自沸石 $\gamma$ 、超稳定 $\gamma$ 沸石、沸石X、纯硅分子筛、沸石 $\beta$ 、沸石KZ-20、八面沸石、LZ-210、LZ-10、ZSM-5和它们的混合物。

25. 按照权利要求24的催化剂，其中所说的催化剂含有一种无机氧化物基体，其量大约为1—99%（重量）。

26. 按照权利要求25的催化剂，其中无机氧化物基体选自粘土、二氧化硅、氧化铝、氧化硅—氧化铝、氧化硅—氧化锆、氧化硅—氧化镁、氧化铝—氧化硼、氧化铝—氧化钛和它们的混合物。

27. 按照权利要求23的催化剂，其中所说的TASO选自TAS-48、TASO-49、TASO-45、LZ-241和它们的混合物。

28. 按照权利要求27的催化剂，其中TASO是TASO-45。

29. 按照权利要求28的催化剂，其中所说的催化剂含有至少一种选自 $\gamma$ 沸石、超稳定 $\gamma$ 型沸石、LZ-210、LZ-10和它们的混合物的沸石硅铝酸盐。

30. 按照权利要求23的催化剂，其中所说的金属选自Pt、Pd、Rh、Ru和它们的混合物，其有效量大约为0.05~1.5%（重量）。

31. 按照权利要求30的催化剂，其中所说的有效量大约为0.3~1.2%（重量）。

32. 按照权利要求23的催化剂，其中所说的金属选自Ni、W、Mo、Co、Ti、Cr和它们的混合物，其有效量大约为0.1~30%（重量）。

## 脱蜡催化剂及使用钛铝硅酸盐分子筛的方法

本发明是关于含如下文所述的钛铝硅酸盐分子筛的脱蜡和加氢脱蜡催化剂及使用这样的催化剂的方法。

在炼油工业中，用脱蜡及加氢脱蜡工艺处理初沸点大约  $350^{\circ}\text{F}$  以上的石油馏分，以改善它们的倾点。一般倾点的改善是通过选择性除去正构烷烃而实现的。因为要严格控制液态烃燃料如：柴油、页岩油、润滑油及其它轻粗柴油馏分的倾点，所以，如果上述的那些油要在其指定的用途中使用，这些燃料油的倾点就必须合乎规格。

需要降低石油馏分的倾点导致大量脱蜡和加氢脱蜡工艺的开发，在这些工艺中，石油馏分的倾点是通过选择性除去链烷烃而降低。而有关脱蜡和加氢脱蜡的工艺在专利文献和科学著作中都已为人所知。这些工艺都已使用了结晶型铝硅酸盐作催化剂，例如：见 US 3, 140, 249、3, 140, 252、3, 140, 251、3, 140, 253、3, 956, 102 和 4, 440, 991。此外，ZSM型铝硅酸盐已公开使用在包括脱蜡的烃转化过程中。代表性的专利包括：美国专利 Re. 28, 398、3, 700, 585、3, 852, 189、3, 980, 550、3, 968, 024、4, 247, 388、4, 153, 540、4, 229, 282、4, 176, 050、4, 222, 855、4, 428, 826、4, 446, 007。这些专利和其它专利都公开了作为脱蜡工艺的催化剂的各种结晶铝硅酸盐的应用。

虽然已公开了用作脱蜡和加氢脱蜡催化剂的大量的沸石材料，可其它微孔结晶分子筛的应用仍未引起足够的注意，认为对这些注意不够是因为缺少除结晶型铝硅酸盐以外的分子筛。美国专利 4,441,991

公开了一种含有与结晶型铝硅酸盐不同的结晶型硅酸盐的催化剂。

本发明提供烃原料的催化脱蜡和加氢脱蜡方法，即使烃原料与下文所述的含钛铝硅酸盐分子筛的催化剂接触。

图 1 是对于催化剂 A 和比较催化剂 C，倾点 (° F) 随过程温度变化的关系图。

图 2 是对于催化剂 B、催化剂 A 和比较催化剂 C，倾点 (° F) 随转化率变化的关系图。

图 3 是三组分图，其中本发明的钛铝硅酸盐的各个参数以摩尔分数给出。

图 4 是个三组分图，其中有关最佳钛铝硅酸盐的各个参数以摩尔分数给出。

图 5 是个三组分图，其中有关生产本发明钛铝硅酸盐中使用的反应混合物的参数以摩尔分数给出。

本发明介绍了一些催化脱蜡和加氢脱蜡(下文中一起称为脱蜡)工艺及在这些工艺中使用的催化剂。本发明的这种催化剂含有：1) 至少一种如下所述的在烃原料催化脱蜡中有效的钛铝硅酸盐分子筛，和 2) 在加氢脱蜡的情况中，至少一种起加氢作用的成分。本发明的催化剂也可以包含一种作为任意成分的传统裂化催化剂，这种传统催化剂在有效的脱蜡条件下对烃原料裂解和(或)加氢裂解具有催化活性。传统裂化催化剂也可以含有至今还用于裂解和(或)加氢裂解催化剂中的一般沸石型铝硅酸盐。制备本发明(即催化剂和工艺)使用的催化剂应用的钛铝硅酸盐(本文中称作“TASO”)分子筛，而这些分子筛在 1 9 8 4 , 4 , 2 6 申请的待批准的美国专利申请 6 0 4 , 1 7 9、6 0 4 , 2 3 6 和 6 0 4 , 1 5 5 中都有所介绍，

这些都一起在此作为参考。此处使用的T A S O在它们焙烧态方面的特征在于在5 0 0 七分压、2 0 ℃下，至少吸附2 %（重量），希望至少4 %（重量）的异丁烷，其特征还在于在2 . 6 七分压、2 2 ℃下，吸附少于5 %（重量），希望少于3 %（重量）的三乙胺。最好的钛铝硅酸盐是如下所说的T A S O—4 5。传统的脱蜡催化剂成分，例如沸石硅铝酸盐，如果有的话，是被称之为脱蜡催化剂组分，例如迄今为止脱蜡工艺传统使用的，例如：各种γ型沸石、硅铝和加氢组分。本发明使用的钛铝硅酸盐分子筛是独特的，因为其不象在此之前先有技术使用的简单铝硅酸盐，而在作为脱蜡催化剂组分使用时，是具有独特性能的新型分子筛。

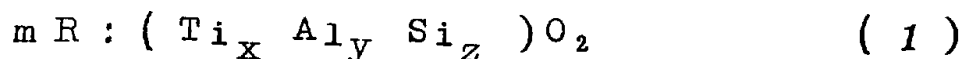
脱蜡和加氢脱蜡工艺包括把高沸点、高倾点的石蜡烃原料转化成低沸点、低倾点的烃产品。此外，加氢脱蜡包括烃产品中不饱和物的加氢，并除去含有机硫和氮的化合物。“脱蜡”这个词用在这儿一般被看成是从石油原料中除去作为蜡的易固化的烃类。同时这里所用的“脱蜡”这个词包括催化脱蜡和加氢脱蜡。脱蜡工艺还包括除去有机硫和氮化物而生成硫化氢和氨。

相信本发明的催化剂选择性地把正构烷烃转化成非正构产品，并相应地降低了这些产品的倾点。因为馏分产品，如润滑油，在允许的倾点方面有严格的规格，因而，通过选择地转化正构烷烃来降低倾点就具有经济意义。

该钛铝硅酸盐分子筛在它们的焙烧态方面的特征在于在5 0 0 七分压、2 0 ℃温度下，至少吸附2 %（重量），最好4 %（重量）的异丁烷。它们焙烧态方面的特征还在于在2 . 6 七分压、2 2 ℃下，吸附少于5 %（重量），最好少于3 %（重量）的三乙胺。

钛—铝—硅氧化物，即钛铝硅酸盐一般在这里简称为T A S O，指明的是具有 $TiO_2$ 、 $AlO_2$ 和 $SiO_2$ 四面体氧化物单元骨架结构的钛—铝—硅氧化物分子筛。用编号的方法来命名组成这些T A S O类的各种结构的种类，以便在此区分待批准的美国专利申请号604, 155和604, 236中的单个类中的成员或种类。借此，把那些分子筛定义为“T A S O—i”，其中符号i是整数，该符号是任意定的，它不指示与也由一个编号系统表征的其它类物质的结构关系。通常把待批准的美国申请案604, 179号的钛铝硅酸盐在这里定义为 $T A S O_s$ ，虽然在这里是这么定义的，可在所说的待批准申请案中称作“L Z—n”其中n是整数。这个符号是随便选的，不指示与其它也用编号系统表征的物质的结构关系。以上所说的待批准申请案公开的 $T A S O_s$ 的详细情况说明如下：

( I ) 待批准的美国专利申请号604, 155和604, 236的钛铝硅酸盐分子筛称作有 $TiO_2$ 、 $AlO_2$ 和 $SiO_2$ 四面体单元的三维微孔结晶骨架结构，这里的四面体单元是具有在( 1 )式脱水基础上的单元经验式



其中“R”代表在晶体内的微孔系统中存在的至少一个有机模板剂；“m”代表每摩尔 $( Ti_x Al_y Si_z ) O_2$ 存在的“R”的摩尔数，其数值在0~大约0.3，每种情况的最大值取决于模板剂分子直径和特殊的T A S O分子筛孔系统可利用的空隙体积；“x”、“y”、“z”代表分别作为四面体氧化物存在的钛、铝、硅摩尔分数，该摩

尔分数是在那些由图3的A、B、C、D点确定的组合四边形区域之内。当所说的分子筛的特征在于表I、II或III（如下文规定的）的X射线图形时，A、B、C、D、E及F用下面的“x”、“y”、“z”值表示：

| 点 | 摩 尔 分 数 |      |      |
|---|---------|------|------|
|   | x       | y    | z    |
| A | 0.39    | 0.60 | 0.01 |
| B | 0.98    | 0.01 | 0.01 |
| C | 0.01    | 0.01 | 0.98 |
| D | 0.01    | 0.60 | 0.39 |
| E | 0.01    | 0.49 | 0.50 |
| F | 0.49    | 0.01 | 0.50 |

换句话说，就是“x”、“y”、“z”代表分别作为骨架结构四面体氧化物单元的钛、铝和硅的摩尔分数，所说的摩尔分数是它们在由图4中a、b、c点确定的区域内的那些，其中a、b、c对于x、y、z具有下面的值：

| 点 | 摩 尔 分 数 |      |      |
|---|---------|------|------|
|   | x       | y    | z    |
| a | 0.49    | 0.01 | 0.50 |
| b | 0.01    | 0.49 | 0.50 |
| c | 0.01    | 0.01 | 0.98 |

在另一个实施例中，x、y、z的值最好在由三组分图的A、B、D、E和F点确定的组合区域内，此三组分图是由下面的x、y、z值表示A、B、D、E、F点画出的图3

| 点 | 摩 尔 分 数 |      |      |
|---|---------|------|------|
|   | x       | y    | z    |
| A | 0.39    | 0.60 | 0.01 |
| B | 0.98    | 0.01 | 0.01 |
| D | 0.01    | 0.60 | 0.39 |
| E | 0.01    | 0.49 | 0.50 |
| F | 0.49    | 0.01 | 0.50 |

用在这里的“单元经验式”这个词，根据它的通常含义，看作是最简单的公式，这公式给出了在钛—铝—硅氧化物分子筛里形成 $TiO_2$ 、 $AlO_2$ 、 $SiO_2$ 四面体单元的钛、铝、硅的相对摩尔数，这些形成TASO组合物的分子骨架。根据上式(1)表示的钛、铝、硅给出单元经验式，此经验式里不包括其它化合物、各种阳离子或阴离子。而不包括的这些可能是由于制备结果而存在的，或是在不包括前面所说的四面体单元的块状组合物里存在的其它杂质和物质。据报道，当给出类合成单元经验式时，模板剂“R”的量就可以作为组合物的一部分，除无水态之外，也报道含水。据报道，为了方便起见，模板剂R的系数m就是一个由钛、铝、硅的总摩尔数除有机物的摩尔数的取值。

对给出的TASO，可以利用那个TASO的化学分析数据计算单元经验式。那么，例如在TASO<sub>s</sub>的制备中，类合成的TASO所有组分用化学分析数据计算并以无水基的各项氧化物摩尔比表示。

对于TASO可以给出类合成基础上的经验式，或也可以在类合成TASO组分进行一些后处理过程，如焙烧之后给出。此处的类合成一词指的是由于水热法结晶的结果形成的TASO组合物，而且组

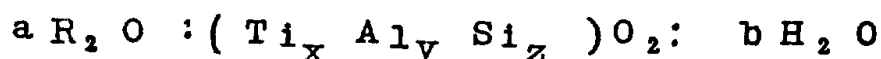
合物是在进行后处理除去其中存留的所有挥发分之前形成的。对于后处理的T A S O, “m”实际值取决于几个因素, 这包括: 特殊的T A S O模板剂、根据它除去T A S O模板剂的能力而定的后处理的深度及T A S O组合物使用目的等。“m”值可能在类合成T A S O组合物确定值的范围之内, 不过, 除非这样的后处理方法给如此处理的T A S O添加了模板剂, 一般m值比类合成T A S O要少。呈焙烧或其它后处理形态的T A S O组合物, 除了一般“m”值小于大约0.02之外, 它都有一个由式(1)表示的经验式。在后处理条件很苛刻的情况下, 例如在空气中长时间(1小时以上)高温焙烧, m值可能是零或是在任何条件下模板剂R都不能用一般分析方法测定。

本发明的分子筛一般采用水热结晶法从含钛、铝和硅的活性源和一种或多种有机模板剂反应混合物中合成而得。在反应混合物中, 可能存有任意的碱金属。将反应混合物加到最好衬有惰性塑料, 例如聚四氟乙烯的高压釜中, 最好在自压、大约50℃~250℃的温度下加热直至得到结晶型分子筛产物。通常一个反应期要2小时~2周或更长的时间。虽然对合成本发明的分子筛不是主要的, 但人们发现, 反应混合物的一般搅拌或其它适度的搅动和(或)无论是用要生成的T A S O, 还是用拓扑类似的组合物对反应混合物引晶, 这些都有利于结晶过程。可以用任何便利的方法, 例如离心分离或过滤回收产品。

结晶后T A S O可以分离、水洗, 并在空气中干燥。由于水热结晶的结果, 类合成的T A S O在它的内结晶孔系统中至少含有一种形态的在其结晶形成中使用的任意的模板剂。一般来说, 模板剂是一种类型的分子。但允许从空间考虑, 可能至少有一部分模板剂是作为一种平衡电荷的阳离子存在。模板剂通常很大以致不能自由移动穿过生

成的T A S O 晶体内孔系统，但可利用后处理过程，例如在大约200~700℃温度下，焙烧T A S O 结果模板剂热降解而除去模板剂，或采用一些其它后处理方法，至少除去T A S O 中的一部分模板剂。在一些实例中，T A S O 的孔大到足可允许模板剂转移，因而，用普通脱附方法，能达到部分或全部地除去模板剂，例如在沸石情况下所进行的那样。

一般从含 $TiO_2$ 、 $Al_2O_3$ 和 $SiO_2$ 的活性源和有机模板剂的反应混合物中生成T A S O 组合物。该反应混合物可含有根据下式的摩尔氧化物比表示的组分，



其中R是有机模板剂，“a”具有一个大到足以构成R有效量的值，所谓的有效量是形成所说的T A S O 组合物的量，而且最好是大于0到大约50的值，最好是大约1~25；“b”为水的有效量，其值为0~大约400，最好大约50~100，“x”、“y”和“z”分别表示在 $( Ti_x Al_y Si_z ) O_2$ 组分中的钛、铝、硅的摩尔分数，它们的每个值至少0.01，最好在由图5画出的E、F、G、H点确定的四边形构成的区域内，其中E、F、G、H代表x、y、z下面的值：

## 摩 尔 分 数

| 点 | x    | y    | z    |
|---|------|------|------|
| E | 0.39 | 0.60 | 0.01 |
| F | 0.98 | 0.01 | 0.01 |
| G | 0.01 | 0.01 | 0.98 |
| H | 0.01 | 0.60 | 0.39 |

形成这些  $TASO_8$  的反应混合物一般都含有一种或几种有机模板剂。这些模板剂几乎都是在此之前推荐合成铝硅酸盐和铝磷酸盐中使用的那些模板剂。模板剂里最好含有一种元素周期表中 VA 族的元素，特别是 N、P、As 和 (或) Sb，最好是 N 或 P。该有机模板剂一般含 N 或 P，而且分子式为  $R'_x$ ，其中 x 选自 N、P、As 和 (或) Sb，R' 可以是 H、烷基、芳基、芳烷基或含芳基或有 1~8 个碳原子烷基的烷芳基。不过，模板剂的 R 基团里可以有 8 个以上的碳原子。含氮模板剂最好并一般包括胺化合物和季铵化合物类，后者一般以  $R', N^+$  式表示，其中 R' 为烷基、芳基、烷芳基、芳烷基，R' 最好如上文所讨论的含有 1~8 个碳原子。聚季铵盐如  $[(C_{14}H_{32}N_2)(OH)_2]_x$  也可以使用，其中 x 至少是 2。一元、二元、三元胺包括混合胺当模板剂用也行。不论它是单独使用还是与季铵化合物、季磷化合物或其它模板剂结合起来一起用。但各种模板剂同时使用时的确切关系还不十分清楚，两种或多种模板剂或者形成  $TASO_8$  的混合物，或者在一种模板剂比另一种模板剂的控制能力强的情况下，这种控制能力强的模板剂就可控制水热结晶过程，而另一种模板剂主要是确定反应混合物的 pH 条件。

能在这里应用的有代表性的模板剂包括：四甲基铵离子类、四乙基铵离子类、四丙基铵离子类、四丁基铵离子类、二正丙胺、三丙胺、三乙胺、三乙醇胺、哌啶、环己胺、2-甲基吡啶、N, N-二甲苯胺、N, N-二乙基乙醇胺、二环己胺、N, N-二甲乙醇胺、1, 4-二氮杂双环[2·2·2]辛烷、N-甲基二乙醇胺、N-甲基乙醇胺、N-甲基环己胺、3-甲基吡啶、4-甲基吡啶、奎宁环、N, N-二甲基-1, 4-二氮杂双环[2·2·2]辛烷离子、二正丁胺、新戊胺、二正戊胺、异丙胺、叔丁胺、1, 2-二乙胺、吡咯烷和2-咪唑酮。

在醇盐是钛、铝和（或）硅活性源的那些例子中，因为醇是醇盐的水解产物，所以反应混合物中必然存在相应的醇。到目前为止还不肯肯定这种醇完全是作为模板剂参加了合成反应，还是在一些其它功能方面起了作用。因而，虽然可能就是起模板剂作用，但没有其在TASO<sub>9</sub>单元式中作为模板剂的报道。

当反应混合物里有碱金属阳离子存在时，即使这些离子在结晶中的确切作用到目前尚不清楚，但它可能助长了一些TASO相的结晶作用。混合物里存在的碱金属离子通常出现在生成的TASO组合物中，或是作为吸留（附加的）阳离子和（或）是作为晶格上各点阵净负电荷平衡的结构阳离子。我们应当能理解，虽然TASO<sub>9</sub>单元式并未具体说明碱金属阳离子的存在，但不排除它们的存在，这与沸石铝硅酸盐传统式不特别提出氢离子和（或）羟基的意义一样。

所有活性钛源几乎都可以在这里使用。最好的活性钛源包括钛的醇盐类、水溶性钛酸盐类、钛酸酯类和钛的螯合物类。

所有活性硅源几乎都可以在这里使用。最好的活性硅源是氧化硅

或是作为硅溶胶，或是作为气相法氧化硅、活性的固态无定性沉淀法二氧化硅、硅凝胶、硅的醇盐、硅酸或碱金属硅酸盐及它们的混合物。

所有活性铝源几乎都可以在此使用。最好的活性铝源包括铝酸钠、铝的醇盐类例如异丙醇铝和假勃姆石。适宜硅源的结晶型或无定型铝硅酸盐类也是合适的铝源。其它用于合成沸石的铝源，例如三水铝矿和三氯化铝都可以用，但一般来讲认为这些不是最好的。

这里列出的 x—射线谱图和所有其它在这里出现的 x 射线谱图的获得是用：(1) 各种标准 x—射线粉末衍射技术，或是(2) 使用带有合适的计算机接口的西门子 D-500 x—射线粉末衍射仪，基于计算机技术，采用铜 K- $\alpha$  辐射技术(可购买西门子公司，Cherry Hill, New Jersey, 西门子型 K-805 x—辐射源)。在使用标准 x—射线技术时，辐射源是高强铜靶，x—射线管在 50 KV 和 40 ma 下操作。从铜 K- $\alpha$  辐射和石墨单色仪出来的衍射谱图适于用 x—射线分光计闪烁计数器脉冲高辨分析器和长条纸记录器记录。压平的粉末样品以  $2^\circ (2\theta)/\text{分}$  扫描，时间常数为二秒。以埃计量晶格间的间距 ( $d$ )，可从表示为  $2\theta$  的衍射峰的位置而得到， $\theta$  是长条记录纸上观察到的布喇格角，减去本底后可以从衍射峰的高度测量强度。I。是最强的线或峰的强度，I 就是其它每个峰的强度。在说明相对强度时，以下缩略语的含义是： $V_s$  = 非常强，s = 强，m = 中等强度，w = 弱，vw = 非常弱。

其它缩略语包括 sh = 肩峰，br = 宽峰。正如那些本技领域工作者所了解的，参数  $2\theta$  的测定易产生人为和机器二方面的误差。二种误差之和对每个  $2\theta$  报告值带来大约  $\pm 0.4^\circ$  的误差。当然由

2  $\theta$  计算的所有d—间距报告值也出现了这种误差。这种不精确度通常贯穿在整个技术里，而且不会排除现有结晶材料互相之间以及跟先有技术组合物的差异。

能在本发明脱蜡工艺中使用的和上述待批准美国专利申请号为604,236和604,155中介绍的TASO组合物都包括有特征的X—射线粉末衍射谱图，如下面表I、II、III所列出的，

表I (TASO—48)

| 2 $\theta$ | d (埃)      | 相对强度 |
|------------|------------|------|
| 7.8~8.0    | 11.3~11.05 | m-vs |
| 8.7~8.9    | 10.16~9.94 | m    |
| 22.9~23.2  | 3.88~3.83  | m-vs |
| 23.7~24.0  | 3.75~3.71  | m    |
| 24.2~24.4  | 3.68~3.65  | w-m  |

表II (TASO—49)

| 2 $\theta$ | d (埃)       | 相对强度 |
|------------|-------------|------|
| 7.3~7.4    | 12.11~11.95 | m-s  |
| 7.5~7.6    | 11.79~11.63 | m    |
| 20.6~20.8  | 4.31~4.27   | s-vs |
| 22.2~22.3  | 4.00~3.99   | m    |
| 23.0~23.1  | 3.87~3.85   | s-vs |

表III (TASO—45)

| 2 $\theta$ | d (埃)       | 相对强度 |
|------------|-------------|------|
| 7.9~8.0    | 11.17~11.10 | m-vs |
| 8.8~8.9    | 10.03~9.97  | m    |
| 23.1~23.3  | 3.85~3.82   | m-vs |

23.7~23.8                      3.76~3.75                      m

23.9~24.0                      3.73~3.71                      m

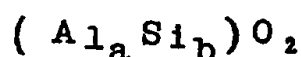
24.4~24.5                      3.56~3.63                      m

(Ⅱ) 待批准的美国专利申请号 604, 179 中公开的含钛分子筛的制备是采用把孔径至少为 3 埃和  $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$  摩尔比至少为 3 的结晶沸石与一有效量钛的氟盐接触反应, 氟盐量最好按每 100 克沸石原料至少有 0.001 摩尔, 所说的氟盐是呈含水溶液和浆料形式, 用增量地或低速连续地加入与沸石接触反应 (可在有缓冲剂的情况下), 从而, 除去沸石的骨架结构的铝原子, 并用钛原子代替。要求这个过程完成到原料沸石的晶型结构至少保留有 60%, 一般至少 80%, 最好至少 90%。缺陷结构因素 (见下文定义) 增加量要少于 0.15, 最好低于 0.10。

已知的天然存在或合成生产的任意种类的沸石都适于做制备钛取代的沸石的结晶沸石原料。这些种类的沸石的孔都很大, 足以使水、钛的氟盐和反应生成物穿过它们的内孔穴系统。这些沸石原料就氧化物摩尔比可以表示为:



其中 “M” 是有 n 价的阳离子, “X” 是至少为 3 的值, “Y” 的值取决于特殊沸石容纳吸附水的能力和水合作用程度, 其值在 0 ~ 约 9 之间。换言之, 天然存在的或合成沸石原料的骨架组合物, 可以用四面体骨架结构摩尔分数,  $\text{TO}_2$ , 表示成



其中“a”是由铝原子占据四面体骨架结构上的点阵数，“b”是硅原子占据四面体骨架结构上的点阵数。假若原料骨架结构除含硅和铝原子之外还有其它原子，这些材料同样也可以按照它们的 $T O_2$ 式根据它们占据原料骨架结构的分数表示。括号里所有下标的代数和等于1。在上面的例子中

$$a + b = 1$$

可以使用的有代表性的结晶型铝硅酸盐沸石分子筛有： $\omega$ 型、 $\beta$ 型、丝光沸石、Y型沸石、ZSM-5型、L型沸石和LZ-105型沸石，但不只限于这些。天然存在和合成生产的沸石分子筛都可以应用。Y型沸石在U. S. P 3, 130, 007中作了介绍，U. S. P. 3, 216, 789介绍了L型沸石，U. S. P 4, 257, 885中介绍了LZ-105型沸石，U. S. P 4, 241, 036介绍了 $\omega$ 型沸石，U. S. P 3, 308, 069介绍了 $\beta$ 型沸石，U. S. P 3, 702, 886中介绍了ZSM-5型沸石。

原料沸石至少应当能达到一定程度上经受住骨架结构上铝原子最初的丢失，使晶体结构不会倒塌，除非过程以一极慢的速度进行。一般来说能经受住提出铝并保持高结晶度的能力与沸石最初的 $SiO_2 / Al_2O_3$ 摩尔比成正比。因此上式中的X值至少大约为3最好。同样地，在原料沸石中至少存在大约有50%，最好至少95%的天然存在或类合成沸石的 $AlO_4$ 四面体。最有利的原料沸石含有尽可能多的原 $AlO_4$ 四面体，即没有经过任何成形后处理，这些后处理可彻底地除去原始骨架结构中铝原子或从与4倍氧结合的正常态下转化这些铝原子。

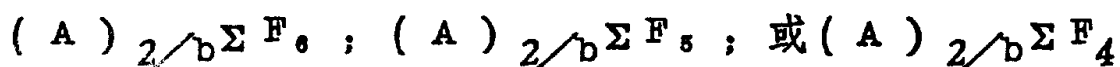
原料沸石的阳离子总数，就有关钛置换骨架结构上铝这点上不是

关键因素，但是，因为置换机理可能涉及到至少一些沸石阳离子就地形成的盐，所以这些盐在很大程度上是水可溶的，有利于把它们从分子筛中除去。我们发现铵离子形成在这方面极可溶的盐，而且根据这点，沸石阳离子至少 50%，最好为 85% 或更多的是铵离子或水合氢离子。同时也发现沸石中存在的最普通离子中的两个，钠和钾相应生成  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  和  $\text{K}_3\text{AlF}_6$ ，不管是在热水中还是在冷水中它们的溶解性都非常小。所以，当这些化合物的沉淀在沸石结构空穴中生成时，就很难用水洗掉。况且，如果要求分子筛产品具有热稳定性，而又因为氟化物的量相当多就会引起结晶在温度低达 500℃ 时倒塌，所以除去它们就很重要。

含钛分子筛组合物具有除去原料沸石中铝而由钛代替的骨架结构。此方法一般包括将孔径至少大约为 3 埃、 $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$  摩尔比至少为 3 的结晶沸石与一有效量钛的氟盐接触，氟量最好是每 100 克沸石原料有 0.001 摩尔的氟盐。所说的呈溶液或浆料形式的氟盐，最好是水的和（或）醇的溶液或浆料，一般在大于 1 的有效 pH 值下进行，pH 大于 3 较好，在大约 3~7 范围内更好。把氟盐溶液或浆料逐渐增加或低速连续地加进去与沸石接触，据此，沸石骨架结构的铝原子被除去，而由氟盐中的钛原子代替。提供的氟盐最好是水溶液或浆料，但应当相信使用醇类或其它有机溶剂的溶液或浆料也可以。

氟盐呈溶液或浆料态，最好是水溶液形式，把氟盐或是以逐渐增加、或是以一定速率连续地和沸石接触，致使部分骨架铝原子被除去，并按一定比率由钛原子代替，其比率最好至少保持在 80%，更好是保持原始沸石晶体结构的至少 90%。

氟盐可作为铝的提取剂，也可以作为引入沸石结构中代替提取的铝的钛源，此氟盐可以是具有下列通式的任何氟盐：



其中“ $\Sigma$ ”是钛，“A”是原子价为“b”的金属或非金属阳离子，“A”所表示的阳离子包括：烷基铵、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{H}^+$ 、 $\text{Mg}^{++}$ 、 $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ba}^{++}$ 、 $\text{Cd}^{++}$ 、 $\text{Cu}^+$ 、 $\text{Cu}^{++}$ 、 $\text{Ca}^{++}$ 、 $\text{Cs}^+$ 、 $\text{Fe}^{++}$ 、 $\text{Co}^{++}$ 、 $\text{Pb}^{++}$ 、 $\text{Mn}^{++}$ 、 $\text{Rb}^+$ 、 $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Sr}^{++}$ 、 $\text{Tl}^+$ 和 $\text{Zn}^{++}$ 。氟盐中铵的阳离子形式通常是优先选择的，这是由于它在水中的溶解性，也由于铵阳离子在和沸石反应时形成水溶性盐副产物，换句话说形成了 $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ 和(或) $(\text{NH}_4)_2\text{AlF}_5$ 。

在所使用的水溶液或水浆料中，钛的氟盐的浓度没有下限，当然，只要溶液或浆料的有效pH值(有效pH值是指那种在有效工艺条件下，使反应系统中存在单体形式钛的pH值)足够高，除了打算和氟盐有效量反应，即充分提供氟化物的量和工艺过程中钛的量及钛在最终分子筛产物中所需的量外，可以避免过度对特有的沸石结构进行破坏性酸侵蚀。通常在提取超量铝及跟着发生的晶体结构倒塌出现之前，缓慢加入氟盐，使代替提取出的铝作为骨架成分引入钛有充分时间。但从实际考虑，需要反应过程尽可能快。因此对于每种沸石原料和工业操作必须选择最佳的反应温度和反应剂的浓度范围。通常认为较高的硅含量的沸石，可容许的较高反应温度和较低的pH条件可以使用在本工艺中。通常最佳有效反应温度约 $10^\circ \sim 99^\circ\text{C}$ ，最好约 $20 \sim 95^\circ\text{C}$ ，但温度 $125^\circ\text{C}$ 或更高及低到 $0^\circ\text{C}$ 也认为可以使用在一些用某些沸石原料和除了水溶液或浆料形式的氟盐的例子中。在pH低于3左右时，发现许多沸石晶体破坏得十分严重，另一方面，在pH高

于7时，从钛的溶解度及某些聚合反应的结果这一实际观点出发，钛的引入是缓慢的。所使用的氟盐水溶液中氟盐的最大浓度，当然是和温度、pH值有关联，并且也和沸石和溶液之间接触时间及沸石和氟盐的相应比例有关。可以使用浓度范围约在 $10^{-3}$ 摩尔/升和饱和溶液之间的氟盐溶液。但最好使用浓度范围约在0.5和1.0摩尔/升之间的溶液。此外，如前面所讨论的，也可以使用含钛氟盐的浆料。上面所提到的浓度值是和理想溶液有关，并不是所有氟盐的水溶液或浆料都使用此浓度值。甚至极微溶的氟盐也能用水浆化并作为反应剂，不溶解的固体可以很容易用来代替在和沸石的反应中被消耗的溶解了的各种形式的分子。如上所述，就被处理的特定沸石而论，使用的溶解氟盐的量在某种程度上将取决于各种沸石的物理和化学特性以及其它实际工艺条件。但是，加入的氟盐的最小值最好至少等于从沸石中除去的铝组分的最小摩尔值。

最好把用上述方法制备的T A S O命名为L Z - 2 4 1，在申请号为6 0 4，1 7 9的待批的美国专利的例1 2中，L Z - 2 4 1按如下方法制备：

5克含5.10毫摩尔铝（作为氧化铝）的铵交换的Z S M - 5沸石，用100毫升蒸馏水浆化，由于 $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ 的溶解度有限，在浆液中加入的盐做为晶体。加入的 $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ 的重量是1.00克，并且使用的量为可充分用钛100%置换沸石中的铝。Z S M - 5沸石和 $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ 浆料回流52小时，过滤并用温热的蒸馏水洗涤，直到洗涤水中的铝和氟离子的定性分析为阴性。原料 $\text{NH}_4 - \text{Z S M} - 5$ 和L Z - 2 4 1产物的化学分析是：

|                                                   | 原料                                |  | LZ-241    |
|---------------------------------------------------|-----------------------------------|--|-----------|
|                                                   | <u>NH<sub>4</sub> — Z S M — 5</u> |  | <u>产物</u> |
| Na <sub>2</sub> O, % (重量)                         | 0.08                              |  | N. D*     |
| (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O, % (重量)         | 1.95                              |  | 1.18      |
| TiO <sub>2</sub> , % (重量)                         | —                                 |  | 8.88      |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , % (重量)           | 5.09                              |  | 2.60      |
| SiO <sub>2</sub> , % (重量)                         | 93.07                             |  | 88.34     |
| F <sub>2</sub> , % (重量)                           | 0                                 |  | <0.1      |
| Na <sup>+</sup> / Al                              | 0.03                              |  | 0.0       |
| NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> / Al                 | 0.75                              |  | 0.89      |
| 阳离子当量                                             | 0.78                              |  | 0.89      |
| M <sup>+</sup> / 铝                                |                                   |  |           |
| SiO <sub>2</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 31.04                             |  | 57.65     |
| Si / (Al <sub>2</sub> + Ti <sub>2</sub> )         | —                                 |  | 18.15     |

\* 没有测定

新的 LZ-241 产物具有沸石 Z S M-5 晶体结构的特点, 正如 X-射线衍射谱图所示, 至少有下列在下表中的 d 间距及在 TiO<sub>4</sub> 四面体形式的晶格中有额外的钛原子。其量最好为每 10,000 Å<sup>3</sup> 至少为 1.0。

| <u>— d ( A ) —</u> | <u>相应强度</u> |
|--------------------|-------------|
| 11.1±0.2           | 很强          |
| 10.0±0.2           | 强           |
| 6.3 ±0.1           | 弱           |
| 6.0 ±0.1           | 弱           |
| 5.56±0.1           | 中弱          |
| 5.01±0.1           | 弱           |
| 4.60±0.1           | 弱           |
| 4.25±0.1           | 弱           |
| 3.85±0.1           | 强           |
| 3.71±0.1           | 中           |
| 3.04±0.1           | 中           |
| 2.99±0.1           | 中弱          |

使用在本发明中的T A S O<sub>s</sub>的特征在于，在它的焙烧态方面，在分压为5 0 0 毛，温度为2 0 °C条件下，吸附至少2 %（重量），最好至少4 %（重量）的异丁烷，并且，特征也在于，在它的焙烧态方面，在分压为2 . 6 毛，温度为2 2 °C条件下，吸附少于5 %（重量）的三乙胺。上述的吸附异丁烷和三乙胺为特征的T A S O<sub>s</sub>包括T A S O—4 5、T A S O—4 8、T A S O—4 9和L Z—2 4 1，但不仅限于此，在此使用的最好的T A S O是T A S O—4 5。

使用在本发明中T A S O<sub>s</sub>的上述特征是关于在已经进行合成后处理，例如焙烧或化学处理，除去大部分由合成而存在的模板剂“R”的T A S O上进行的吸附特征。虽然典型的T A S O的特征是指它在

的焙烧态吸附异丁烷或三乙胺的吸附特征，但本发明需要包括使用未焙烧或改性的T A S O，它是以改性或焙烧态的吸附作用为特征，由于按照在本发明的方法中，在有效脱蜡条件下，使用未焙烧态的T A S O，该T A S O将就地焙烧或水热处理，结果使T A S O具有吸附异丁烷和三乙胺的特征。因此，将就地提供具有上述吸附特性形式的T A S O。例如，虽然焙烧态的T A S O-45具有上述提到的吸附异丁烷的特性，但类合成的T A S O-45也许不具有上述提到的吸附异丁烷的特征，这是由于存在于合成产物中的模板剂“R”。因此，虽然所指的是它的焙烧态具有特有的吸附特性的T A S O，但并不排除使用类合成的T A S O，此类合成T A S O可就地焙烧。水热处理和（或）其它处理，例如用合适的原子进行离子交换，这样就可以具有这种吸附特性。

在一具体方案中，本发明的T A S O<sub>s</sub>可以和有效量的裂化催化剂，包括至今在现有技术中使用的裂化催化剂和（或）加氢裂化催化剂一起使用。这样的催化剂通常含具有裂解活性的沸石铝硅酸盐成分。并且在此也可以和含T A S O的本发明催化剂一起使用。任何沸石铝硅酸盐和T A S O的重量比是约1 : 20 ~ 20 : 1，希望为1 : 10 ~ 2 : 1，最好约1 : 2 ~ 1 : 1。这种催化剂的沸石铝硅酸盐组分可以是至今用在裂化催化剂成分中的任何形式铝硅酸盐。T A S O (s) 和裂化催化剂混合使用对进行脱蜡和裂化的联合操作具有额外的好处。至今公布的可用作裂化催化剂组分的有代表性的沸石铝硅酸盐是γ沸石（美国专利3, 130, 007），蒸汽稳定的Y沸石（超稳定Y），X沸石，β沸石（美国专利3, 308, 069），纯硅分子筛（美国专利4, 061, 724），沸石KZ-20（美国专利3, 445,

7 2 7 )，沸石 Z S M-3 ( 美国专利 3 , 4 1 5 , 7 3 6 )，八面沸石，L Z-1 0 ( 英国专利 2 , 0 1 4 , 9 7 0 , 1 9 8 2 , 6 , 9 )，Z S M-5 和丝光沸石。通常裂化催化剂中氧化钠的含量小于约 1 % ( 重量 )，这样的催化剂一般较好。可应用于此的另外的沸石铝硅酸盐是“L Z-2 1 0”。L Z-2 1 0 在 1 9 8 5 . 3 . 5 公开的美国专利 4 , 5 0 3 , 0 2 3 中作了介绍，在此给出作为参考。Z S M-5 在美国专利 3 , 7 0 2 , 8 8 6 和 Re 2 9 9 4 8 中有非常详细的描述，包括在这些专利内的全部描述，特别是其中所公开的 Z S M-5 的 X-射线谱图，在此一并作为参考。

在另一具体方案中，本发明的脱蜡催化剂可以和美国专利 4 , 4 4 0 , 8 7 1 中的一种或多种硅铝磷酸盐 ( 有或没有上述的裂化催化剂 ) 一起使用，在此一并作为参考。可以确信，某些硅铝磷酸盐是较好的，并且包括 S A P O-1 1 和 S A P O-3 1。S A P O-1 1 和 S A P O-3 1 的制备和特性分别列在美国专利 4 , 4 4 0 8 7 1 的例 1 5 ~ 2 1 , 5 1 ~ 5 3 中，在此作为参考。

本发明的催化剂包括至少一种如上述特征的 T A S O 分子筛。并且当用在加氢脱蜡工艺中时，也可以含有加氢催化剂。另外也可以用一种或多种裂化催化剂组分，例如，催化裂化或加氢裂化催化剂，其中那些含有一种或多种沸石铝硅酸盐组分的催化剂也可以使用。有关的 T A S O 成分或裂化催化剂的量，在任何情况将至少部分取决于所选择的进行脱蜡的烃原料和产物所要求的倾点，但在一切情况下在脱蜡催化剂中使用有效量的 T A S O ( s )。本催化剂可以含至少一种有效量的 T A S O，其量直到全部催化剂重量的 1 0 0 %，此催化剂含很少有效量的加氢组分。一般地，该催化剂含至少一种约 5 % ~ 8 0 %

(重量)的T A S O。如果需要的话, T A S O和沸石铝硅酸盐可以在相互混合之前或之后, 或者已分别加入或同时加入到一种或多种无机氧化物基质组分后, 用选择的阳离子进行离子交换和(或)热处理。当T A S O分子筛是用离子交换的, 最好用氢型阳离子, 例如 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{H}^+$ 、季铵阳离子等进行交换。T A S O最好至少它的部分阳离子是氢型阳离子。

加氢脱蜡催化剂含一种加氢组分。该加氢组分可以选自加氢催化剂, 加氢催化剂由一种或多种V I B族和Ⅷ族金属组成, 包括这些金属的盐、络合物和溶液。最好的加氢催化剂是至少一组选自至少一种Pt、Pd、Rh、Ir和它们的混合物的金属、盐和络合物, 或选自至少一种Ni、Mo、Co、W、Ti、Cr和它们的混合物的金属、盐和络合物。跟现有技术一样, 贵金属和碱金属通常将不用在同样的催化剂系统中。所指的催化活性金属, 要包括元素态金属或氧化物、硫化物、卤化物、羧酸盐等形态的金属, 但并不限于此。

存在一定量的加氢组分可提供有效的加氢脱蜡催化剂。正如下文所讨论的, 当加氢催化剂是贵金属时, 通常存在的量约为全部脱蜡催化剂重量的0.05%~1.5%, 催化剂的重量包括任何粘合剂或可存在的基体材料的重量, 尽管有效量超出这个范围也可以使用。虽然有效量超过1.5%(重量)可以使用, 但贵金属加氢成分的有效量最好为约0.3%~1.2%(重量)。当加氢催化剂是碱金属时, 碱金属(可以表示为氧化物)的有效量通常为约0.1%~30%(重量)(基于脱蜡催化剂的总重量), 尽管有效量超出这个范围也可以使用。

加氢组分的最后形态, 不仅仅限于此, 也可以是金属氧化物、金

属硫化物或加氢组分的其它催化活性态。因为在处理过的烃原料中一般存在硫，由于就地反应，加氢组分中的一些组分的实际形态大概至少部分是硫化物。当贵金属用作加氢组分时，催化剂通常在空气中活化，然后在氢气氛中还原。当应用碱金属时，一般碱金属在用于脱蜡工艺前要用硫化物处理。

加氢组分可以用许多方法中的任何一种合并到所有催化剂组合物中，并可以由离子交换、浸渍、吸留等方法加到T A S O组分或金属氧化物载体或基体或它们的混合物中。另外可把粉状多种加氢组分（二种或多种）加到催化剂中。它们可用共研磨、浸渍、或离子交换的形式加入，因此可把一种或多种组分通过浸渍、共研磨或共沉淀的方法加入到T A S O中。例如，贵金属或碱金属化合物，如硫化物、氧化物或水溶性盐，在把组合物最后焙烧前，通过共研磨、浸渍或沉淀方法加入。另外，这些组分可以用可溶化合物或母体的含水的、醇的、烃的或其他非水溶液，通过浸渍加到制成的催化剂颗粒中。

虽然加氢组分能以氧化态形式与T A S O合并，但是加氢组分通常以金属盐的形式加入，此金属盐可以在氧化气氛中被热转化为相应的氧化物，或用氢或其它还原剂还原成金属。如上所述该组合物可以和硫给与体，例如二硫化碳，硫化氢、烃硫醇、元素硫等反应而被硫化。上述的氧化或硫化工艺通常在催化剂组合物已经部分干燥（按需要）、压片、造粒、挤条（用粘合剂或基体）或由其它方法成形，然后焙烧，例如在高于600 °F，通常高于800 °F情况下焙烧后进行。

本发明的脱蜡催化剂，通常和粘合材料或如通常所指的，用可能是惰性的无机氧化物基体或有催化活性的无机氧化物一起使用。例如，

可以使用的无机基体，如二氧化硅、氧化铝、氧化硅—氧化铝、氧化硅—氧化锆、氧化硅—氧化镁、氧化铝—氧化硼、氧化铝—氧化钛等和它们的混合物。可以使用的无机氧化物的量为0~99%（重量），要求为约1%~95%（重量），最好约在10%~80%（重量）（以脱蜡催化剂的总重量计）。

使用在这里的术语“原油原料”是指任何原油原料或其中的一部分，并包括从一般的油田或海底油田一次、二次或三次回收的全馏分原油、页岩油、润滑油和从它们中得到的多种原料。原油原料也包括合成原油（syncrudes），如那些可由煤得到的原油、费托反应产物、页岩油、油砂和沥青。原油原料可以是直馏的或混合合成生产的。这些原油原料在使用前要按常规脱盐，因为已知氯化钠在许多脱蜡操作中是有毒物质。另外，“原油原料”一词要包括在此以前在脱蜡工艺中，一般已经用作原料或可能作为原料的部分原油以及包括馏分粗柴油、重减压粗柴油、VGO、重整产品、煤油、柴油、常压和减压渣油、合成原油、润滑油、通常含有超过约11个碳原子的化合物的汽油干点以上的页岩油馏分和它们的混合物。

脱蜡的烃原料一般沸点高于350°F，较好约400°F~1200°F，更好约400°F~900°F。页岩油和润滑油料通常可以在此使用。该烃原料可以在加氢处理装置中进行预处理，以降低（即除去）含有硫和（或）氮的化合物。该烃原料可以含有少量的硫，其含量为0.1~3%（重量），并可含高达2%（重量）的氮。可以调节温度、空速和其它可变工艺条件以补偿氮对脱蜡催化剂的影响。原料在脱蜡反应区和脱蜡催化剂接触，并可任意存在含氢气体和（或）产生氢的化合物。在加氢脱蜡中，加氢脱蜡过程中消耗氢，

并且一般在反应区保持过量的氢。可用的氢和油(料)的比至少为 1000 标准立方英尺/每桶原料 (SCFB), 氢油比可以直到 20000 SCFB, 最好约 4000~12000 SCFB。一般的脱蜡和加氢脱蜡条件在美国专利 Re 28, 398、美国专利 3, 852, 189 和 4, 282, 085 中已公开。所说的专利在此作为参考。

本发明的工艺是在有效的催化脱蜡或加氢脱蜡条件下进行。催化脱蜡条件通常为 LHSV (液时空速) 0.2~50, 温度约 500 °F~1200 °F, 压力约低于大气压~500 大气压。加氢脱蜡条件通常是 LHSV 约 0.1~15, 温度约 400 °F~900 °F, 压力约 10 磅/吋<sup>2</sup>~2500 磅/吋<sup>2</sup> (表压), 并且氢和烃原料的摩尔比约为 1~100。

下面的实施例表明本发明的脱蜡催化剂的使用和脱蜡工艺, 但并不限于此。

### 实施例 1

为了评价脱蜡催化剂, 制备三种催化剂, 并用催化剂 A、B 和 C 表示。催化剂 A 和 B 是本发明的催化剂, 而催化剂 C 是对比催化剂。除非有其它注释, 所给出的重量全部是无水形式的重量。催化剂按如下方法制备:

a) 使用如下摩尔比的反应物制备 T A S O-45 分子筛 (为了掺入催化剂 A)。下面所示的量是从所使用的反应物得到的每种反应物的氧化物的摩尔数。把 35 摩尔 LUDOX-LS (DuPont 商标, 40% (重量) 二氧化硅和 0.1% (重量) 氧化钠的水溶液) 和 1186 摩尔的水混合, 形成均匀混合物。用 593 摩尔水和 10 摩

尔氢氧化钠。混合形成均匀的第二种混合物。把铝酸钠（1 摩尔）溶于第二种混合物中。然后把这两种混合物混合形成均匀混合物。钛源是双（2，4-戊二酮根-0，0'）-双（2-丙醇根）合钛，把此钛源掺入这种混合物中，使其二氧化硅和二氧化钛的摩尔比为7：1，然后，把0.1 摩尔有机模板剂（四丙铵氢氧化物）加到这种混合物中，并混合至呈均匀混合物。在200℃下加热此混合物10天，这样可获得TASO-45产物，此产物的特征如表Ⅲ所示的X-射线谱图。这种TASO产品用TASO-45（A）表示。

b）用如下摩尔比的反应物制备第二种TASO-45分子筛（为掺入催化剂B）。下面所使用的量是从所使用的反应物得到的每种反应物的氧化物的摩尔数。把3.5 摩尔的LUDOX-LS和约8.58 摩尔水混合，并混合成均匀混合物。钛源为丙酮基丙酮酸钛，把5 摩尔钛源加到此混合物中，并混合成均匀混合物。把铝酸钠（1.0 摩尔）溶在约4.29 摩尔水中，并和上述混合物混合。把有机模板剂（溶在4.29 摩尔水中的3.6 摩尔四丙铵氢氧化物）加到此混合物中，并混合直到呈均匀混合物。把该混合物在200℃下加热10天，得到TASO-45产品。此产品的特征如表Ⅲ所示的X-射线谱图。此产品以TASO-45(B)表示。

c）催化剂A是本发明的催化剂，是使用按a）制备的TASO-45（A）制备的。催化剂A的制备方法是把30克TASO-45（A），50克假勃母石氧化铝和20克胶溶的勃母石氧化铝在霍巴特（Hobart）混合器中混合30分钟，在混合物与TASO-45混合前把勃母石用3毫升溶在50毫升水中的浓硝酸胶溶。挤压此混合物成1/16吋的条。在100℃空气干燥约16小时，在500

℃空气中焙烧3小时。在500℃下的焙烧是以分段加热的方式进行。在一小时内先把催化剂从室温加热到220℃，在220℃加热催化剂1.5小时，在1小时内把催化剂从220℃加热到500℃，然后在500℃加热催化剂2小时。把74克焙烧过的挤条加到溶液使挤条孔填充，此溶液的制备方法是把15.5克六水硝酸镍和26.6克偏钨酸铵溶解到足够的水中，得到总体积35毫升的溶液。在挤条吸附溶液后，在100℃下，在空气中干燥16小时，然后在500℃空气中焙烧3小时。制备的催化剂A的组成（以无水基的氧化物的重量百分比表示）是：22.4 T A S O - 4 5，52.3 三氧化二铝，3.5 氧化镍和21.8 氧化钨。催化剂A的化学分析结果：氧化镍3.9%（重量），氧化钨22.64%（重量）。

d) 本发明的催化剂B是用前面b)部分的T A S O - 4 5 (B)来制备，催化剂的制备与前面c)部分的催化剂A所使用的方法相似只是用二氧化硅（LUDOXAS-40，由杜邦公司购买的一种铵稳定的硅胶）来代替氧化铝，把25毫升10%（重量）的乙酸铵加入到81克LUDOXAS-40中，在约40~60℃的温度下慢慢地加热这种混合物。把凝胶混合物冷却到室温，并且把14克T A S O - 4 5 (B)加到凝胶中，把水加到这种混合物中以提供一种适合于挤条的稠度。把混合物挤成1/16吋的条，并用上述的催化剂A的方法，在100℃下干燥，在500℃焙烧，焙烧的挤条按上述催化剂A的方法填充微孔。

e) 催化剂c是一种对比催化剂，它是按照所使用的催化剂A的方法配制的，只是用纯硅分子筛代替了T A S O - 4 5。纯硅分子筛公开在美国专利4,061,724中。

## 实施例 2

对在例 1 中配制的三种催化剂 ( 催化剂 A 、 B 和 C ) 在脱蜡及其在降低烃原料倾点方面时效用进行评价, 其方法是: 在总压为 2000 磅/平方吋, 液的空速 ( L H S V ) 为 1 . 0 毫升/毫升小时<sup>-1</sup>, 重时空速 ( W H S V ) 为 1 . 3 1 克/克小时<sup>-1</sup> ( 催化剂 C 为 0 . 8 6 克/克小时<sup>-1</sup> ), 温度约 7 0 0 °F ~ 8 0 0 °F , 氢流量为 10000 S C F B ( 每桶标准立方英尺 ) 的条件下, 使一种选择的原料与氢接触。在评价每一种催化剂时, 用 5 0 立方厘米催化剂。在该评价中, 使用的原料是 I B P ( 初沸点 ) 为 5 6 0 °F , F B P ( 终馏点 ) 为 1 1 4 8 °F ( 两者都是用 A S T M 试验方法 D - 2 8 8 7 测定的 ), A P I 比重为 2 2 . 3 且倾点大于 9 5 °F 的减压粗柴油。这种原料的物理化学特征如下:

|       | 百分重量       |
|-------|------------|
| 石蜡烃   | 24.1       |
| 单环环烷烃 | 9.5        |
| 多环环烷烃 | 8.7        |
| 单环芳烃  | 13.3       |
| 双环芳烃  | 9.3        |
| 三环芳烃  | 4.3        |
| 四环芳烃  | 2.7        |
| 五环芳烃  | 0.7        |
| 硫     | 25,600 ppm |

收集反应器的流出物, 并且用模拟蒸馏 ( A S T M 试验方法 D - 2 8 8 7 ) 来测定进料转化成沸点低于 6 0 0 °F 的产品的分数 ( “转

化率“按重量计”。转化率是原料转化成沸点低于  $600^{\circ}\text{F}$  产品的重量百分数。用 ASTM 试验方法 D-97-66，测定在反应器流出物收集过程中维持流出物在  $130^{\circ}\text{F}$  之后的反应器流出物的倾点，结果列于后面的表 A 和 B 中，结果表明，在可比较的温度下，催化剂 A 比催化剂 C 活性高，所得产品的倾点降低得多。把表 A 和 B 中的催化剂 A 和 C 的数据绘于图 1，其表明用 TASO-45 (催化剂 A) 比催化剂 C 所得到的倾点随温度变化的函数曲线低。图 1 表明，在可比较的工艺温度下，得到较低倾点的产品，催化剂 A 的活性明显地高。图 2 表示倾点和转化率之间函数关系曲线的降低，图 2 绘出用催化剂 A 和 B 与对比催化剂 C 所得产品的倾点和转化率之间函数关系曲线降低的情况。在可比较的转化率的情况下，正如较低倾点的产品所示，催化剂 A 和 B 比催化剂 C 的选择性明显地高。使用本发明的催化剂的炼厂得到的好处包括工业所要求的产品的产率较高，能耗较低。

表 A ( 催化剂 A 和 B )

| 催化剂 | 温度 ( $^{\circ}\text{F}$ ) | 转化率   | 倾 点 | 运转时间 (小时)          |
|-----|---------------------------|-------|-----|--------------------|
| A   | 713                       | 16.67 | 10  | 42.4               |
| A   | 712                       | 19.21 | 10  | 114.1 <sup>1</sup> |
| A   | 681                       | 11.90 | 30  | 138.1              |
| B   | 768                       | 17.4  | 15  | 68.2 <sup>2</sup>  |
| B   | 796 <sup>3</sup>          | 28.35 | -15 | 90.8               |
| B   | 749                       | 11.85 | 35  | 115.3              |
| B   | 721                       | 7.31  | 60  | 139.3              |
| B   | 731                       | 8.49  | 50  | 161.3              |
| B   | 730                       | 8.20  | 50  | 185.3              |
| B   | 740                       | 9.43  | 45  | 235.5              |
| B   | 740                       | 9.28  | 45  | 259.2              |
| B   | 750                       | 10.63 | 35  | 282.5              |
| B   | 751                       | 10.48 | 40  | 306.7              |

1. 运转 67 小时以后, 停止运转 2 小时, 然后继续运转。
2. 在 35~45 小时的运转中, 平均床层温度是 880 °F。
3. 在产品中测到 0.11% (重量) 的残余氮。

表B ( 比较催化剂 C )<sup>1</sup>

| 催化剂 | 温度 ( °F ) | 转化率   | 倾点  | 运转时间 ( 小时 ) |
|-----|-----------|-------|-----|-------------|
| C   | 711       | 18.48 | 35  | 42.0        |
| C   | 709       | 16.73 | 45  | 66.1        |
| C   | 725       | 20.22 | 25  | 90.0        |
| C   | 700       | 13.14 | 70  | 114.0       |
| C   | 725       | 19.73 | 25  | 138.1       |
| C   | 726       | 21.02 | 10  | 162.3       |
| C   | 725       | 21.75 | 5   | 185.9       |
| C   | 726       | 20.80 | 20  | 210.5       |
| C   | 725       | 19.15 | 30  | 234.7       |
| C   | 745       | 28.16 | -10 | 257.6       |
| C   | 745       | 30.57 | -10 | 281.9       |
| C   | 700       | 13.25 | 65  | 305.8       |
| C   | 735       | 23.77 | 0   | 330.3       |
| C   | 735       | 23.66 | 5   | 354.1       |
| C   | 735       | 25.57 | 0   | 378.2       |
| C   | 736       | 22.96 | 20  | 402.3       |

1. 比较催化剂 C 含纯硅分子筛。

图 1

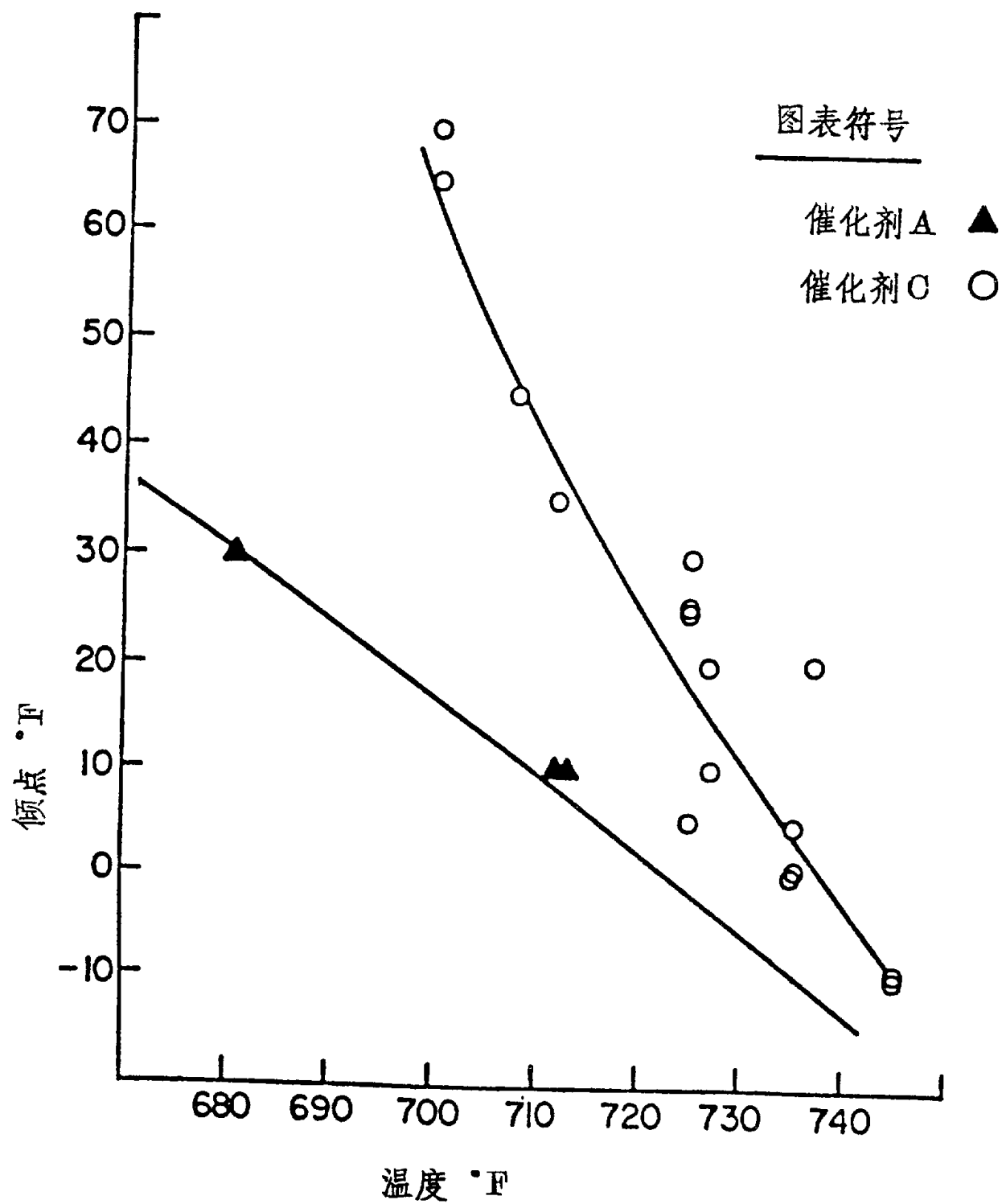


图 2

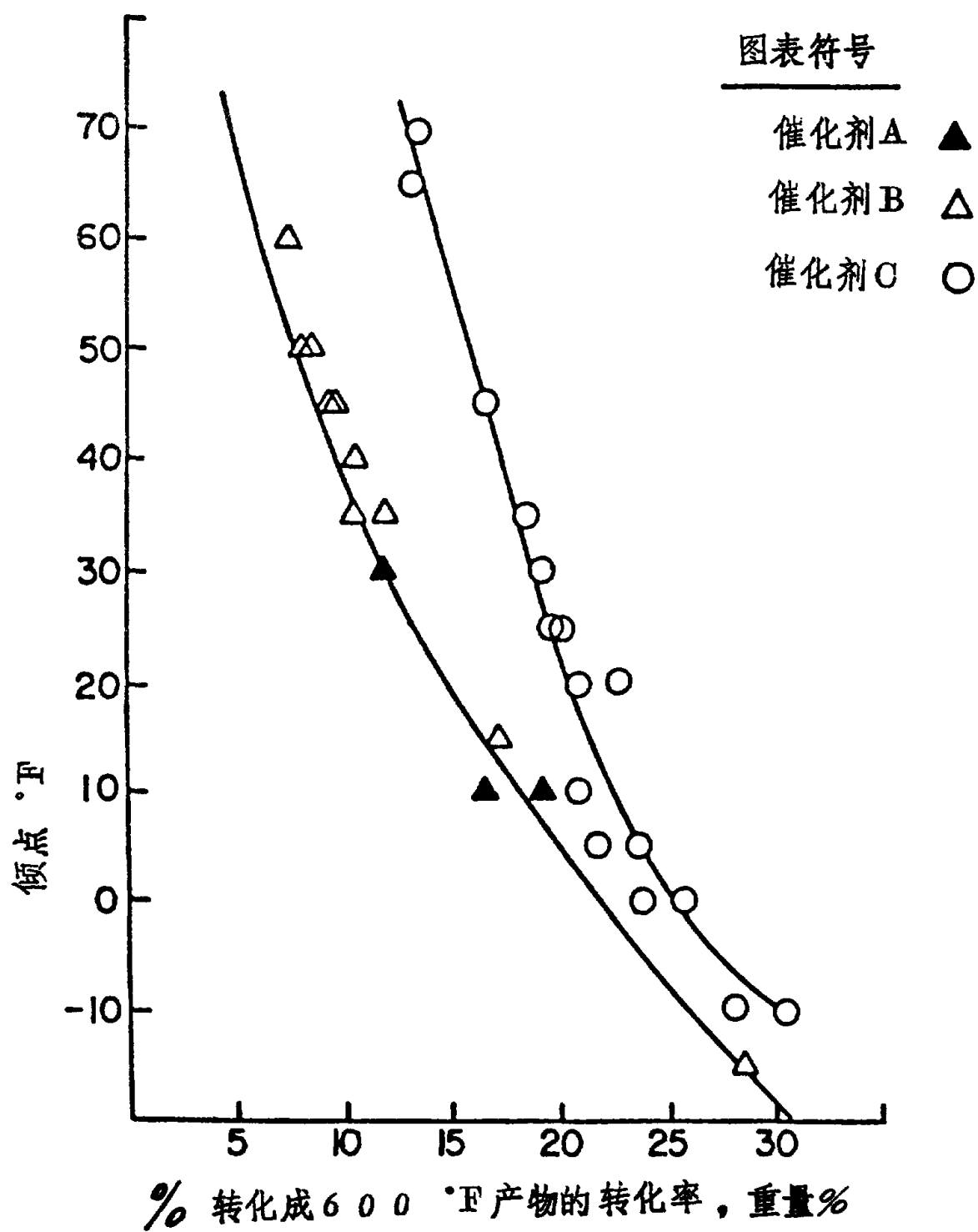


图 3

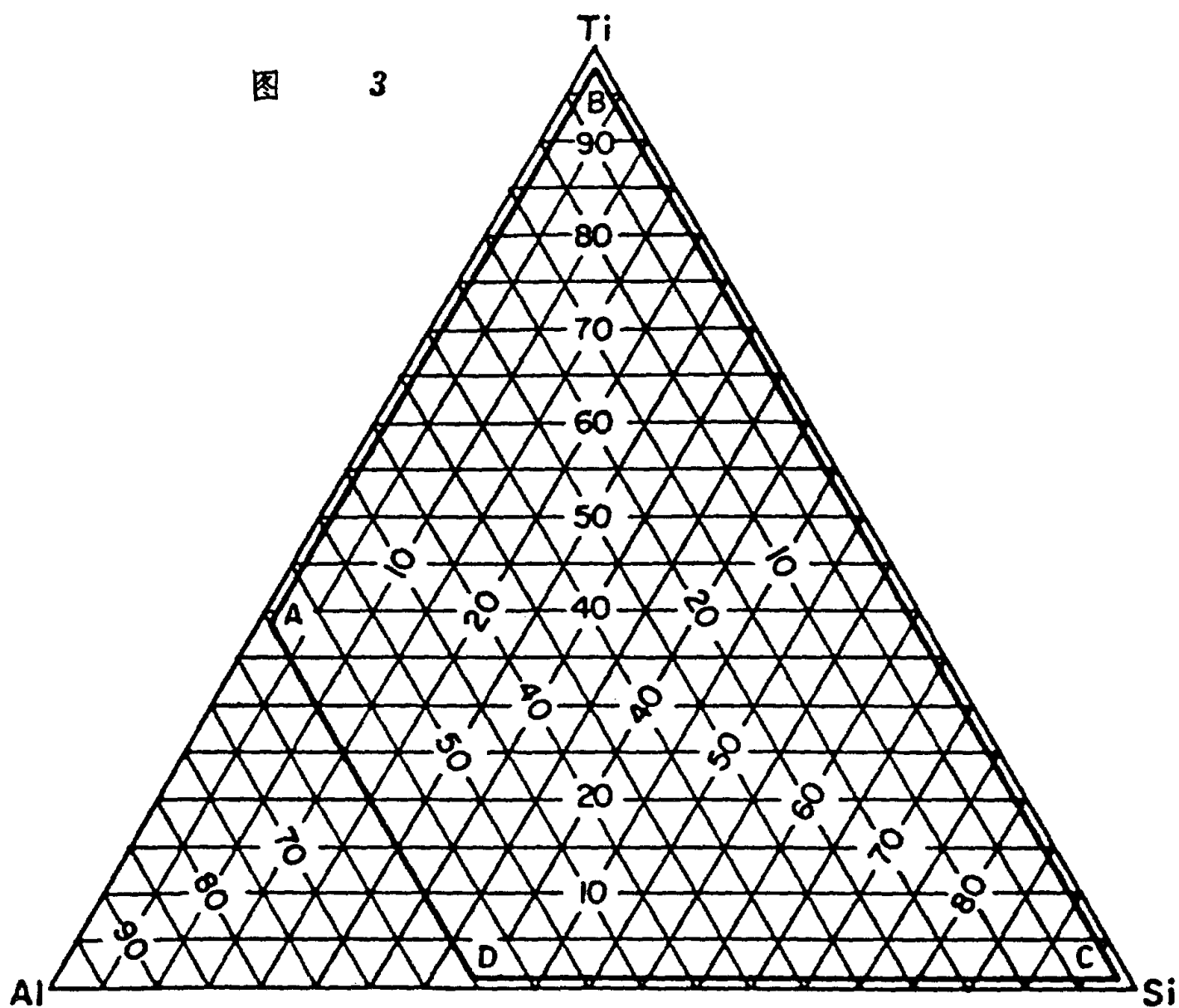
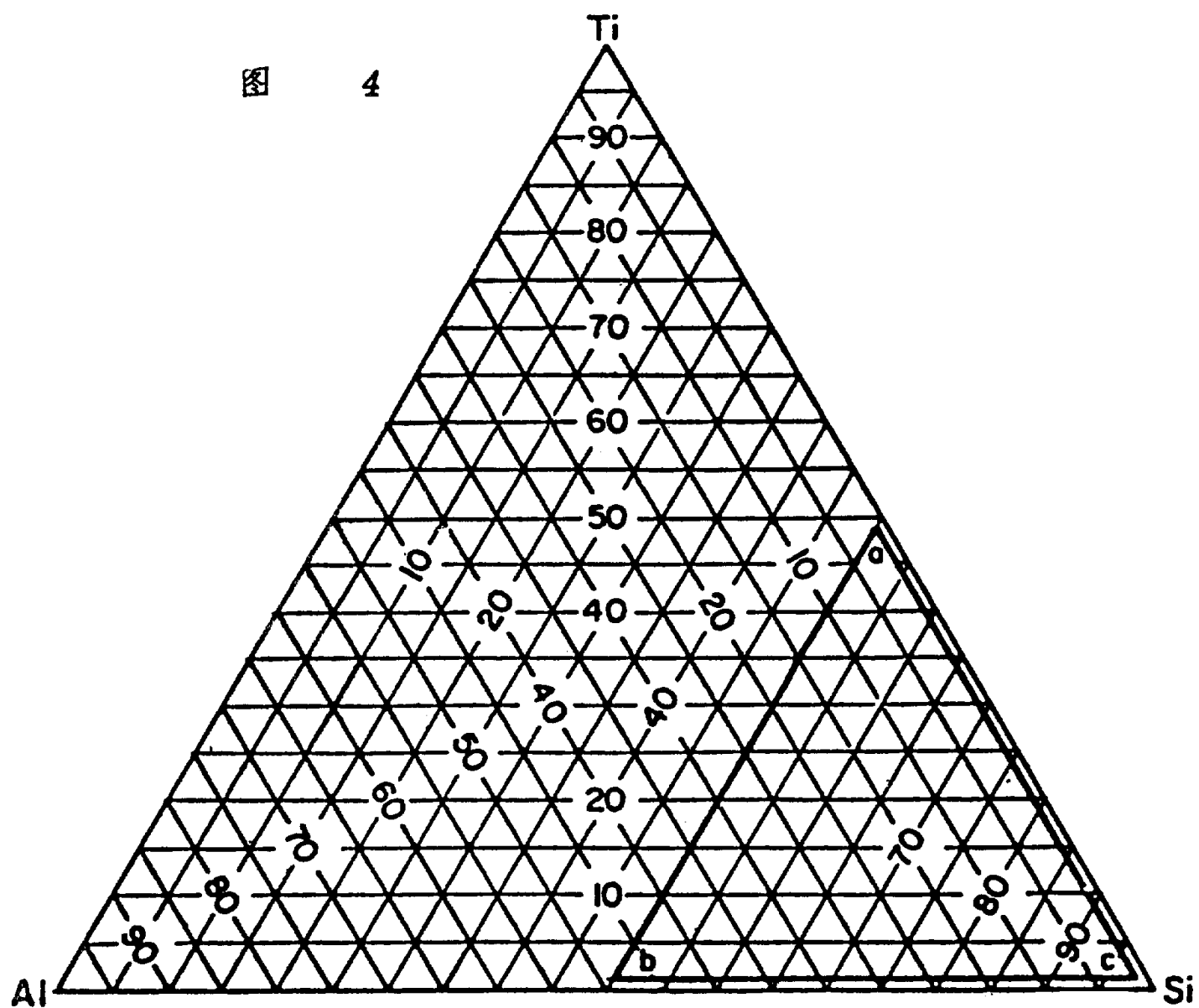


图 4



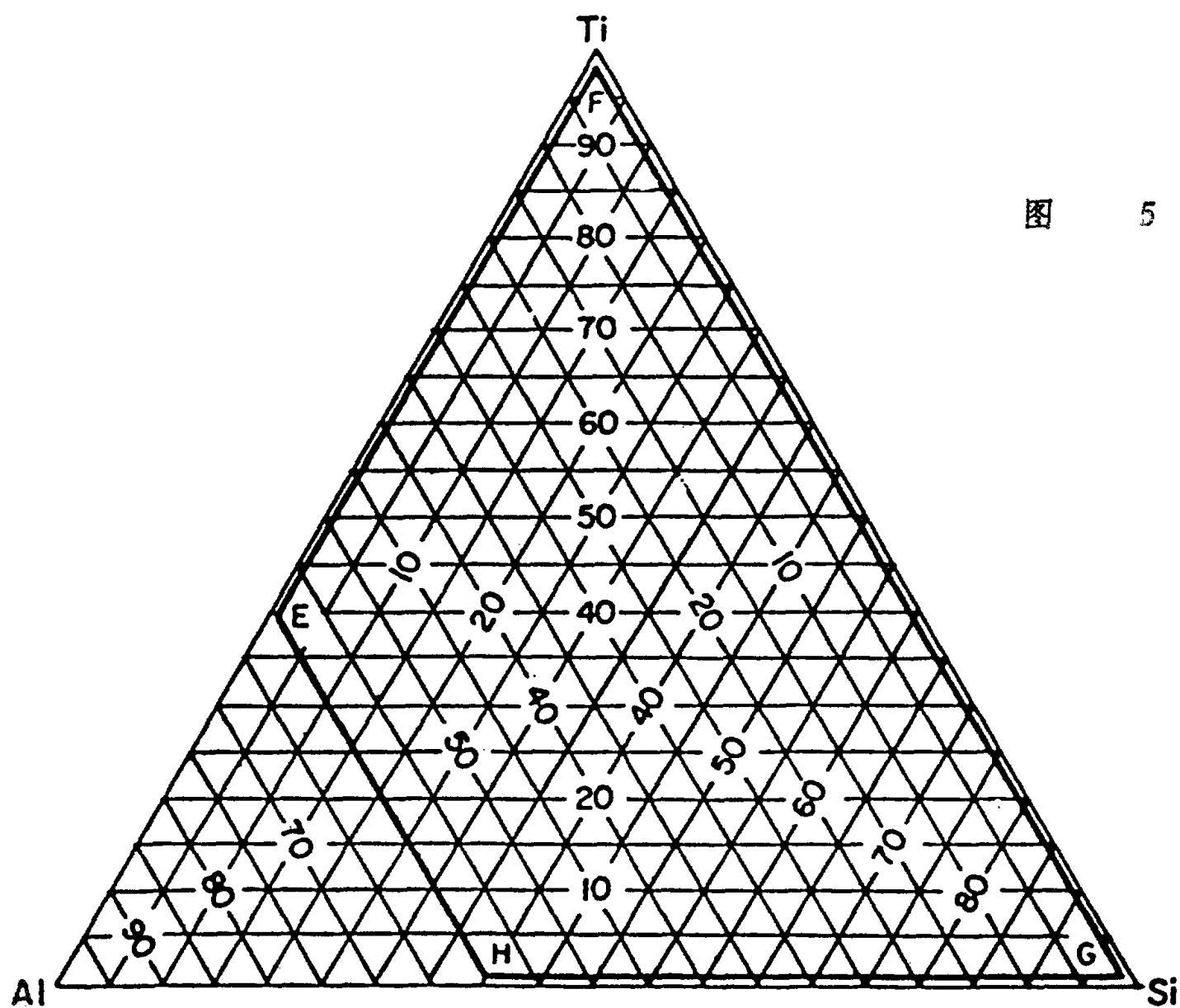


图 5