

# 公告本

|      |                |
|------|----------------|
| 申請日期 | 88 年 10 月 22 日 |
| 案 號  | 88115295       |
| 類 別  | C10G 45/58     |

A4  
C4

523545

(以上各欄由本局填註)

| 發 明 專 利 說 明 書 |               |                                                                                                                                                                                                                                                                                |
|---------------|---------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 一、發明<br>名稱    | 中 文           | 不需脫蠟處理之合成潤滑油和潤滑油基料之製法                                                                                                                                                                                                                                                          |
|               | 英 文           | Production of synthetic lubricant and lubricant base stock without dewaxing                                                                                                                                                                                                    |
| 二、發明<br>人 創 作 | 姓 名           | (1) 羅伯特·威特百齡克 Wittenbrink, Robert Jay<br>(2) 丹尼爾·雷恩 Ryan, Daniel Francis<br>(3) 道格拉斯·伯特 Boate, Douglas Raymond                                                                                                                                                                 |
|               | 國 籍           | (1) 美國 (2) 美國 (3) 加拿大                                                                                                                                                                                                                                                          |
|               | 住、居所          | (1) 美國德克薩斯州金恩伍德理佛礁斯雀爾六〇一八號<br>6018 Riverchase Trail, Kingwood, TX 77345, U.S.A.<br>(2) 美國路易斯安那州·伯頓羅傑·蓋伯爾奧大道<br>6211 號<br>6211 Gabriel Oaks Drive, Baton Rouge, Louisiana 70820, USA<br>(3) 美國路易斯安那州巴頓洛磯雪丁湖公園路<br>二六三號<br>263 Shady Lake Parkway, Baton Rouge, LA 70810, U.S.A. |
|               |               |                                                                                                                                                                                                                                                                                |
| 三、申請人         | 姓 名<br>(名稱)   | (1) 艾克頌工程研究公司<br>Exxon Research and Engineering Company                                                                                                                                                                                                                        |
|               | 國 籍           | (1) 美國                                                                                                                                                                                                                                                                         |
|               | 住、居所<br>(事務所) | (1) 美國新澤西州〇七九三二一〇三九〇佛羅罕公園公園路一八〇號<br>180 Park Avenue, Florham Park, NJ 07932- 0390, USA                                                                                                                                                                                         |
|               | 代 表 人<br>姓 名  | (1) 潔西嘉·奈其曼 Nacheman, Jessica R.                                                                                                                                                                                                                                               |

(由本局填寫)

|          |
|----------|
| 承辦人代碼：   |
| 大類：      |
| I P C分類： |

A6  
B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ，☐有 ☐無主張優先權  
美國 1998 年 9 月 4 日 09/148,282 ☒有主張優先權

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

## 五、發明說明(1)

### 公告背景

### 發明範圍

本發明係關於一種從不需脫蠟步驟的 Fischer-Tropsch 蠟製造潤滑油基料之方法。更特別地是本發明係關於從合成的 Fischer-Tropsch 蠟狀烴類部分製造潤滑油基料，利用將具有起始沸點範圍  $650 - 750^{\circ}\text{F} +$  部分通過含催化金屬及酸性氧化物組成的雙官能催化劑加氫異構化，以轉換至少  $60\text{ wt} \%$  的  $650 - 750^{\circ}\text{F} +$  部分以降低沸騰物質，及完全配方為含基料及至少一種潤滑油添加劑之混合物的潤滑油。

### 發明背景

可從石油衍生進料諸如蒸餾液部分及粗蠟利用加氫處理、溶劑萃取及溶劑或催化脫蠟達成低傾倒點的潤滑油。由於增加對潤滑油性能及枯竭高品質油槽的需求，從合成的 Fischer-Tropsch 烴類合成潤滑油之產物已受到額外注意，特別地鑑於在氣體井處需要轉換成有用的液體產物之相當大量的天然氣槽及合成烴類的相當高純度及高石蠟烴本質。至此建議從合成的蠟狀 Fischer-Tropsch 烴類製得潤滑油基料的全部方法皆利用催化或溶劑脫蠟步驟。例如，美國專利 4,963,672 揭示一種包括加氫處理、加氫異構化及溶劑脫蠟之 Fischer-Tropsch 蠟狀烴類以製造高 V I 及低傾倒點潤滑油基料之方法。美國

## 五、發明說明(2)

5,059,299 揭示加氫異構化 Fischer-Tropsch 蠟然後溶劑脫蠟異構物以製造高黏度率及低傾倒點潤滑油基料。EP 0 668 342 A1 及 EP 0 776 959 A2 揭示加氫轉換 Fischer-Tropsch 蠟狀進料及催化或溶劑脫蠟加氫轉換物。於此想要能夠從 Fischer-Tropsch 蠟產生令人滿意的潤滑油基料而不需脫蠟步驟。

### 發明概述

本發明係關於一種不需脫蠟製造高黏度率潤滑油基料之方法，包括加氫異構化在潤滑油範圍中沸騰之合成的蠟狀 Fischer-Tropsch 烴類，於至少 60 wt.% 的高轉換程度，較佳地至少 67 wt.%，及更佳地至少 80 wt.% 及重新獲得在潤滑油範圍中沸騰而為基料的加氫異構物。蠟狀物意謂著於標準的室溫及壓力條件下固化之物質。在潤滑油範圍中沸騰的烴類意謂著具有起始沸點於 650 - 750 °F (650 - 750 °F +) 範圍的烴類，終點較佳地至少 1050 °F，更佳地大於 1050 °F，及較佳地連續從其起始沸點沸騰至終點。包含這些蠟狀在潤滑油範圍中沸騰的烴類之合成的 Fischer-Tropsch 烴類將於此之後指為“蠟狀進料”。轉換程度指為存在於蠟狀進料之 650 - 750 °F + 烴類 wt.% 轉換至較低沸騰的烴類，具有起始沸點在 650 - 750 °F + 沸騰範圍 (650 - 750 °F -) 之下。在 650 - 750 °F 及最後沸點間的

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

### 五、發明說明(3)

實際切割點由從事者及不同的方法決定。具有 650 - 750 °F 起始沸點的加氫異構物部分包括本發明的基料。由加氫異構化反應製造較低沸騰的，650 - 750 °F - 物質從想要的 650 - 750 °F + 基料物質分離，利用閃蒸或蒸餾加氫異構物。產生的 650 - 750 °F + 基料可用作寬廣切割的基料或可利用真空蒸餾切割成較窄的沸騰部分，以獲得不同黏度的基料。雖然基料自身無法滿足內燃機曲軸箱潤滑油需要的傾倒點及冷卻起動性能，但未預期地發現當本發明之基料與標準潤滑添加劑包裝結合，諸如稠化的汽車曲軸箱油添加劑包裝，產生完全配方之潤滑油（於此之後為“潤滑的油”或“潤滑油”）將滿足這些需求。因此，於另一個具體實施例中，本發明係關於一種利用本發明之方法製造的基料形成潤滑油或潤滑的油。因為本發明之基料及基於這些基料的潤滑油是不同的，及最常優於從其它基料形成的潤滑油，其將由從事者明瞭另一個基料與至少 20，較佳地至少 40 及更佳地至少 60 wt % 的本發明基料混合，將仍然於許多情況下提供優良的特性，雖然比僅若使用本發明之基料較少的程度。

因此，此方法包括加氫異構化合成的含 650 - 750 °F + 烴類蠟狀 Fischer-Tropsch 進料，藉由將之於加氫異構化催化劑存在下與氫反應，在 650 - 750 °F + 烴類進料轉換程度足以產生基料，當與潤滑添加劑結合，將滿足想要的傾倒點及冷卻的轉動起動需求的稠化的、內燃燒機（例如，汽車及柴油機）曲軸箱油。如上述提及，

## 五、發明說明(4)

藉由從想要的 650 – 750 °F + 加氫異構物分離較低的沸騰物質重新獲得基料，可或不可利用真空蒸餾進一步分餾成不同黏度部分。加氫異構化催化劑較佳地包含至少一種催化地活化金屬組成及酸性金屬氧化物組成的雙官能催化劑以提供二者（去）氫化反應／氫化官能及酸裂解官能催化劑。於本發明之進行中，最佳地可使用合成的淤漿 Fischer-Tropsch 烴類方法來合成蠟狀進料及特別地利用包含催化的鈷組成之 Fischer-Tropsch 催化劑一種，以提供一種高  $\alpha$  以製造更想要的較高分子量之石蠟烴。這些方法亦由熟知此技藝之人士熟知。本發明的本質特徵方法為不需脫蠟重新獲得 650 – 750 °F + 加氫異構物。加氫異構化之蠟狀進料可包含具有起始沸點在 650 – 750 °F 範圍下之烴類。但是，加氫異構化反應轉換部分進料至較低沸騰的物質。因此，雖然蠟狀進料可包括較低的沸騰物質，此較低的沸騰物質將不產生具有起始沸點範圍從 650 – 750 °F 的潤滑油加氫異構物。因此，若加氫異構化單位初始未意欲用於潤滑油基料製造，較佳地最大化於蠟狀進料中 650 – 750 °F + 沸騰物質的量以加氫異構化，以最大化有用的潤滑油基料產物。另一方面，若加氫異構化單位意欲用於二者燃料及潤滑油基料產物，然後蠟狀進料將包含更低沸騰烴類。本發明之基料為具有高 VI、低傾倒點高純度的優質合成潤滑油基料。本發明之基料及包含 PAO 油的那些不同於衍生自石油或實質上無雜原子化合物成分之粗蠟的油而為異石蠟，於此它們包含至少 95

## 五、發明說明 ( 5 )

w t % 的非環狀異烷烴石蠟。但是，P A O 基料包含實質上具長分支的星形分子，但是本發明之基料不包含實質上具長分支的星形分子。本發明之基料優於傳統的礦物油及於幾乎全領域的性能相等於 P A O ( 聚  $\alpha$  烯烴油 ) 除了傾倒點。但是，經發現完全配方潤滑油，包含稠化油諸如 ( a ) 內燃器曲軸箱油，( b ) 自動變速器傳動油，及 ( c ) 液壓油，包括本發明之基料，而已加入標準添加劑包裝，將擁有可接受的低溫傾倒點。因此，於此具體實施例中本發明包括一種含本發明之基料的完全配方潤滑油於混合物中與，或已加入其中，含一種或多種添加劑之添加劑包裝，包括傾倒點抑制劑或官能如傾倒點抑制劑之物質，以達成想要的低傾倒點性質之潤滑油。除傾倒點抑制添加劑外，典型的添加劑包裝將亦包括至少 V I 促進劑或黏度改質劑、去垢劑、抗磨損添加劑、分散劑、抗氧化劑及抗發泡劑。

### 詳細說明

如上述所提，在蠟狀進料加氫異構化期間，於蠟狀進料中至少 6 0 w t %，較佳地至少 6 7 w t % 及更佳地至少 8 0 w t % 的 6 5 0 - 7 5 0 °F + 烴類轉換至 6 5 0 - 7 5 0 °F - 烴類，基於一次通過進料至加氫異構化反應區域。6 5 0 - 7 5 0 °F + 加氫異構物藉由精餾或閃蒸與 6 5 0 - 7 5 0 °F - 烴類分離以重新獲得 6 5 0 - 7 5 0 °F + 沸騰加氫異構物而為潤滑油基料。任何存在於

## 五、發明說明 ( 6 )

進料中的烯烴及氧化物在加氫異構化反應期間氫化。可使用分離的較低沸騰物質為石油脂及柴油燃料範圍內沸騰的燃料，若必要時及基料部分進一步利用真空蒸餾分餾成不同黏度的較窄部分。於加氫異構化反應器中的溫度及壓力典型地範圍從 3 0 0 - 9 0 0 °F ( 1 4 9 - 4 8 2 °C ) 及 3 0 0 - 2 5 0 0 p s i g ，較佳的範圍從 5 5 0 - 7 5 0 °F ( 2 8 8 - 4 0 0 °C ) 及 3 0 0 - 1 2 0 0 p s i g ，各別地。氫處理速率範圍可從 5 0 0 至 5 0 0 0 S C F / B ，較佳的範圍從 2 0 0 0 - 4 0 0 0 S C F / B 。加氫異構化催化劑包含一種或多種 V I I I 族催化金屬組成，及較佳地由非 - 惰性催化金屬組成，及酸性金屬氧化物組成以提供催化劑具有氫化 / 去氫化官能及酸加氫裂解官能以加氫異構化烴類。催化劑亦可為一種或多種 V I B 族金屬氧化物促進劑及一種或多種 I B 族金屬為加氫裂解反應抑制劑。於較佳的具體實施例中催化地活化金屬包括鈷及鉬。於更佳的具體實施例中催化劑將亦包含銅組成以減低氫解化。酸性氧化物組成或載體可包括，氧化鋁、二氧化矽 - 氧化鋁、二氧化矽 - 氧化鋁 - 磷酸鹽、二氧化鈦、氧化鋯、氧化釩，及其它 I I 、 I V 、 V 或 V I 族氧化物，及不同的分子篩，諸如 X 、 Y 及  $\beta$  篩。於本文指出的元素族為那些發現於 Sargent-Welch 元素週期表，© 1 9 6 8 。最好的酸性金屬氧化物組成包括二氧化矽 - 氧化鋁及特別地為非晶相二氧化矽 - 氧化鋁，其中於容積支持物中的二氧化矽濃度（如相對於表



## 五、發明說明(7)

面二氧化矽)少於約50wt%及較佳地少於35wt%。特別佳的酸性氧化物組成包括非晶相二氧化矽-氧化鋁，其中二氧化矽成分範圍從10-30wt%。亦可使用額外的組成諸如二氧化矽、黏土及其它物質如黏著劑。催化劑的表面積範圍約180-400平方米/克，較佳地230-350平方米/克，具有各自的孔洞體積、容積密度及側壓強度於範圍0.3至1.0毫升/克及較佳地0.35-0.75毫升/克；0.5-1.0克/毫升，及0.8-3.5公斤/毫米。特別佳的加氫異構化催化劑包括鈷、鉬及，視需要，銅，一起與非晶相包含約20-30wt%二氧化矽的二氧化矽-氧化鋁組成。已熟知此催化劑之製備同時已文件化。闡明，但是非為限制的製備實施例及此型式催化劑之使用可，例如，於美國專利5,370,788及5,378,348中發現。如描述於上，加氫異構化催化劑最佳地為可抵抗去活化同時改變其對異石蠟形成之選擇性。經發現可改變許多其它有用的加氫異構化催化劑之選擇性，同時於硫及氮化合物及亦於氧化物的存在下，甚至於蠟狀進料中這些物質的程度下催化劑亦將太快去活化。此實施例之一包括鉑或其它於鹵化的氧化鋁上，諸如氟化的氧化鋁，之惰性金屬，由於蠟狀進料中氧化物之存在而將氟剝除。於本發明之進行中特別佳的加氫異構化催化劑包括二者鈷及鉬催化組成及非晶相氧化鋁-二氧化矽組成之組成物，及最佳地一種為鈷組成沉積在非晶相二氧化矽-氧化鋁上同時在加入鉬組成

## 五、發明說明 ( 8 )

之前煅燒。此催化劑於非晶相氧化鋁－二氧化矽支持物組成上將包含 10－20 wt % 的  $\text{MoO}_3$  及 2－5 wt % 的  $\text{CoO}$ ，其中二氧化矽成分範圍為此支持物組成之 10－30 wt % 及較佳地 20－30 wt %。已發現此催化劑具有好的選擇性保留及抵抗由於製造的 Fischer-Tropsch 蠟狀進料中發現之氧化物、硫及氮化合物之去活化。此催化劑之製備揭示在美國專利 5,756,420 及 5,750,819 中，此公告以參考之方式併於本文。仍然更佳的此催化劑亦包含減少氫解化的 IB 族金屬組成。

潤滑油，包括油脂及完全配方的潤滑油（於此之後稱為“潤滑油”），利用加入，或與基料混合，有效量至少一種添加劑或，更典型地，含多於一種添加劑的添加劑包裝製備，其中添加劑為至少一種去垢劑、分散劑、抗氧化劑、抗磨損添加劑、傾倒點抑制劑、VI 促進劑、摩擦力改質劑、去乳化劑、抗發泡劑、腐蝕抑制劑及密封膨脹控制添加劑。對於這些，那些最佳配方潤滑油的共同添加劑包括去垢劑、分散劑、抗氧化劑、抗磨損添加劑及 VI 促進劑或改質劑，而其它選擇可依意欲使用的油而定。例如，大部分的其它添加劑，包括傾倒點抑制劑或作為傾倒點抑制劑之物質，可典型地加入至稠化的內燃機油。一種或多種添加劑的有效量或包括一種或多種添加劑的添加劑包裝可加入基料或與之混合以滿足一種或多種規格，諸如那些相關的潤滑油或用於內燃機曲軸箱、自動變速器傳動油

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

## 五、發明說明(9)

、渦輪機或噴射油、液壓油等等的潤滑油，如已知。不同的製造商出售加入至基料或至混合的基料的此添加劑包裝以形成滿足不同應用或意欲使用需求的規格性能之完全配方潤滑油，及存在於添加劑包裝中的不同添加劑之實際鑑別典型地為商業秘密由製造商把持。但是，不同添加劑的化學本質已由熟知此技藝之人士熟知。例如，鹼金屬磺酸鹽類及酚鹽類為熟知的去垢劑，含 P I B S A（聚異丁烯琥珀酸酐）及 P I B S A - P A M（聚異丁烯琥珀酸酐胺），含或不含硼酸處理為熟知及使用的分散劑。V I 促進劑及傾倒點抑制劑包括丙烯酸聚合物及共聚物諸如聚甲基丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸烷酯及烯烴共聚物、醋酸乙烯酯及乙烯、反丁烯二酸二烷酯及醋酸乙烯酯共聚物，及其它已知。最廣泛使用的抗磨損添加劑有二烷基二硫磷酸金屬鹽諸如 Z D D P，其中金屬為鋅，氨基甲酸金屬鹽及二硫氨基甲酸鹽，包括乙氧基化的胺二烷基二硫磷酸鹽及二硫安息香酸鹽的非灰燼（ashless）型式。摩擦力改質劑包括乙二醇酯及醚胺類。苯并三唑廣泛地用作腐蝕抑制劑，同時矽酮為熟知的抗發泡劑。抗氧化劑包括障礙酚及障礙芳香族胺類諸如 2，6 - 二 - 第三 - 丁基 - 4 - 正丁基酚及二苯基胺，與銅化合物諸如油酸銅及熟知的銅 - P I B S A。此意謂著為闡明，但是非限制的列出使用於潤滑油的不同添加劑。因此，添加劑包裝可及經常包括許多不同化學型式的添加劑及含特別添加劑或添加劑包裝之本發明基料性能不可先前預測。此性能不同於傳統及含相

## 五、發明說明 (10)

同程度的相同添加劑的 P A O 油，本發明之基料其自身化學證明不同於先述技藝的基料。於許多實例中其優點為僅利用衍生自蠟狀 Fischer-Tropsch 烴類的本發明基料為特別的潤滑油，同時於其它實例中，可混合一種或多種額外的基料與，加入至或混合與一種或多種本發明之基料。此額外的基料可選自 ( i ) 加氫化含碳的基料，( i i ) 合成的基料及其混合物。加氫化含碳物意謂著衍生自傳統的礦物油、頁岩油、焦油、煤液化及衍生的礦物油粗蠟之初始烴類型式基料，同時合成的基料將包括 P A O、聚酯型式及其它合成物。

於 Fischer-Tropsch 烴類合成方法中，含  $H_2$  及  $CO$  混合物的合成氣體催化地轉換成烴類及較佳地為液體烴類。氫與一氧化碳的莫耳比率廣泛的範圍可從約 0.5 至 4，但是更典型地在從約 0.7 至 2.75 的範圍中及較佳地從約 0.7 至 2.5。如熟知，Fischer-Tropsch 烴類合成方法包括以固定床、流動床形式之催化劑及於烴類淤漿液體中的催化劑粒子淤漿。Fischer-Tropsch 烴類合成反應的化學計量莫耳比率為 2.0，但是有許多理由使用其它非化學計量比率而由熟知此技藝之人士熟知，此討論則超過本發明範圍。於較佳的淤漿烴類合成方法中， $H_2$  與  $CO$  的莫耳比率典型地約 2.1 / 1。含  $H_2$  及  $CO$  混合物的合成氣體自淤漿底部升起同時於淤漿液體中的微粒 Fischer-Tropsch 烴類合成催化劑存在下反應，在有效形成烴類的條件下，在反應條件下至少部分為液體同時包括烴類淤漿液體。合

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 11 )

成的烴類液體典型地利用諸如簡單過濾的方法與催化劑粒子分離而為過濾物，雖然可使用其它分離方法諸如離心機。某些合成烴類為蒸氣及通出烴類合成反應器的頂端，與未反應的合成氣體及氣體反應產物一起。某些這些在上頭的烴類蒸氣典型地凝結成液體及與烴類液體過濾物結合。因此，過濾物的起始沸點將不同依已與其結合的凝結烴類蒸氣而定。此過濾物包括用於本發明方法的加氫異構化反應之蠟狀進料，及需或不需閃蒸或分餾以增加先前於加氫異構化進料的  $650 - 750^{\circ}\text{F}$  + 蠟狀烴類成分的量。淤漿烴類合成方法條件稍微依催化劑及想要的產物而不同。於淤漿烴類合成方法中可使用含支持的鈷組成催化劑有效地形成包括大部分地  $\text{C}_{5+}$  石蠟，（例如， $\text{C}_{5+} - \text{C}_{200}$ ）及較佳地  $\text{C}_{10+}$  烷烴石蠟烴類，的典型條件包括，例如，溫度、壓力及頻繁的氣體空間速度於範圍從約  $320 - 600^{\circ}\text{F}$ 、 $80 - 600$  帕及  $100 - 40,000 \text{ V} / \text{小時} / \text{V}$ ，表示為氣體  $\text{CO}$  及  $\text{H}_2$  混合物的標準體積（ $0^{\circ}\text{C}$ ，1 大氣壓）每小時每體積的催化劑，各別地。於本發明的進行中，最好在些微或無水氣轉移反應發生及更佳地在烴類合成期間不含水氣轉移反應發生之條件下進行烴類合成反應。亦較佳的在條件下進行反應以達成至少 0.85，較佳地至少 0.9 及更佳地至少 0.92 的  $\alpha$ ，以合成更多更想要的較高分子量烴類。此已於使用含催化的鈷組成催化劑的淤漿方法中達成。熟知此技藝之人士熟知  $\alpha$  意謂著 Schultz-Flory 動力學的  $\alpha$ 。同時合適的 Fischer-Tropsch

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 12 )

反應型式之催化劑包括，例如，一種或多種 V I I I 族的催化金屬諸如 F e 、 N i 、 C O 、 R u 及 R e ，較佳的於本發明之方法中催化劑包括鈷催化組成。於一個具體實施例中，催化劑包括催化有效量的 C o 及一種或多種 R e 、 R u 、 F e 、 N i 、 T h 、 Z r 、 H f 、 U 、 M g 及 L a 於合適的無機支持物質上，較佳地一種包含一種或多種耐火性金屬氧化物。較佳的含 C o 催化劑支持物包含二氧化鈦，特別地。有用的催化劑及其製備已熟知及已闡明，但是非為限制的實施例可，例如，於美國專利

4,568,663; 4,663,305;

4,542,122; 4,621,072 及

5,545,674 中發現。從淤漿反應器中移除的蠟狀烴類液體包括至少約 95 wt % 及典型地至少 98 wt % 的烷烴石蠟，大部分為正烷烴石蠟。其包含少於

1 w p p m 的硫、少於 1 w p p m 的氮、少於 2,000

，較佳地少於 1,000 及更佳地少於 500 w p p m 以氧化物形式的氧及少於 0.5 wt % 的芳香族。

本發明將進一步參考下列實施例來了解。

### 實施例

#### 實施例 1

從具有莫耳比率在 2.11 - 2.16 之間含 H<sub>2</sub> 及 C O 混合物的合成氣體進料形成合成的 Fischer-Tropsch 蠟

五、發明說明 ( 13 )

狀進料，其於含合成氣體氣泡及包含支持於二氧化鈦同時分散於烴類淤漿液體的鈷及鎳之 Fischer-Tropsch 烴類合成催化劑粒子的淤漿中反應。淤漿液體包含於反應條件下為液體之合成反應的烴類產物。這些包括溫度 4 2 5 °F，壓力 2 9 0 p s i g 及氣體進料線性速度從 1 2 至 1 8 公分／秒。α 合成步驟大於 0 . 9。從反應器中利用過濾分離 7 0 0 °F + 沸騰部分。此部分的沸點分佈，其為加氫異構化反應的蠟狀進料，提供於表 1。雖然其於烴類合成條件下為液體，此物質於標準室溫及壓力條件下為固體蠟狀物質，此為為何通常由熟知此技藝之人士指為蠟。

表 1

| Wt.%合成的 Fischer-Tropsch 蠟狀進料之沸點分佈 |       |
|-----------------------------------|-------|
| IBP-500 °F                        | 1.0   |
| 500-700 °F                        | 28.1  |
| 700 °F +                          | 70.9  |
| (1050 °F +)                       | (6.8) |

實施例 2

沒有先精餾地加氫異構化於實施例 1 製造之蠟狀進料。此進料包含顯示於表 1 的全部產物，包括 2 9 w t % 在 7 0 0 °F 之下沸騰的物質。此蠟利用於雙官能加氫異構化反應催化劑存在下與氫反應加氫異構化，而催化劑由於表面改性的二氧化矽、含 1 3 . 6 w t % S i O 2 的非晶相二

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝  
訂  
線

五、發明說明 ( 14 )

氧化矽－氧化鋁共膠質酸性支持物上的鈷（ 3 . 6 w t % 爲 C o O ）、鉬（ 1 6 . 4 w t % 爲 M o O <sub>3</sub> ）及鎳（ 0 . 6 6 w t % 爲 N i O ）組成。催化劑具有表面積 2 6 6 平方米／克及 0 . 4 2 的孔體積 < 3 0 毫微米。此催化劑之製備於美國專利 5 , 1 8 7 , 1 3 8 中詳細描述。加氫異構化反應條件提出於表 2 同時選擇目標爲 3 0 - 8 0 w t % 轉換於蠟狀進料的 7 0 0 °F + 部分。此轉換定義爲：

700 °F + 轉換 =

[1-(於產物中 wt%700 °F +)/(於進料中 wt%700 °F +)]x100

| 表 2<br>加氫異構化反應條件             |      |      |      |      |
|------------------------------|------|------|------|------|
| 700°F+轉換， wt%                | 30   | 50   | 67   | 80   |
| 溫度，°F (°C)                   | 682  | 702  | 707  | 711  |
| LHSV, v/v/h                  | 0.42 | 0.45 | 0.43 | 0.43 |
| H <sub>2</sub> 壓力, psig(純的)  | 1000 | 1000 | 1000 | 1000 |
| H <sub>2</sub> 處理氣體速率, SCF/B | 2500 | 2500 | 2500 | 2500 |

因此，在加氫異構化期間加氫異構化全部的進料，含 3 0 - 8 0 w t % 的 7 0 0 °F + 部分轉換至 7 0 0 °F - 沸騰產物。加氫異構物分餾成減低濁點及冷凍點及蠟狀 7 0 0 °F + 部分的 7 0 0 °F - 燃料產物。蠟狀 7 0 0 °F + 加氫異構物然後使用 H W A C 蒸餾分餾成不同的潤滑油黏度等級。每個分餾部分溶劑脫蠟以比較脫蠟油與本發明之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝  
訂  
線



## 五、發明說明 ( 15 )

基料的那些未脫蠟油特性。脫蠟條件顯示於表 3，同時  
1 0 0 N 及 1 7 5 N 黏度等級的蠟狀潤滑油及脫蠟油性質  
列成表 4 及 5，各別地。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 ( 16 )

| 表 3          |         |       |
|--------------|---------|-------|
| 脫 蠟 條 件      |         |       |
|              | 黏 度 等 級 |       |
|              | 100N    | 175N  |
| 30% 轉 換      |         |       |
| 溶 劑 ： 油 比 率  | 3 ： 1   | 3 ： 1 |
| 過 濾 溫 度 ， °C | -21     | -21   |
| 傾 倒 點 ， °C   | -18     | -18   |
| 50% 轉 換      |         |       |
| 溶 劑 ： 油 比 率  | 3 ： 1   | 3 ： 1 |
| 過 濾 溫 度 ， °C | -21     | -21   |
| 傾 倒 點 ， °C   | -21     | -21   |
| 67% 轉 換      |         |       |
| 溶 劑 ： 油 比 率  | 3 ： 1   | 3 ： 1 |
| 過 濾 溫 度 ， °C | -21     | -21   |
| 傾 倒 點 ， °C   | -15     | -18   |
| 80% 轉 換      |         |       |
| 溶 劑 ： 油 比 率  | 3 ： 1   | 3 ： 1 |
| 過 濾 溫 度 ， °C | -21     | -21   |
| 傾 倒 點 ， °C   | -24     | -24   |

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 ( 17 )

| 表 4           |       |       |       |       |       |      |             |
|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------------|
| 100N 基料特性     |       |       |       |       |       |      |             |
| 700°F+轉換      | 30    |       | 50    |       | 67    |      | 80          |
| 脫蠟            | N     | Y     | N     | Y     | N     | Y    | N Y         |
| 黏度@40 °C,cSt  | 15.23 | 15.59 | 16.04 | 16.28 | 15.81 | 15.9 | 16.60 16.71 |
| 黏度@100 °C,cSt | 3.80  | 3.81  | 3.84  | 3.86  | 3.78  | 3.77 | 3.84 3.85   |
| 黏度率           | 147   | 141   | 137   | 133   | 132   | 129  | 126 124     |
| 傾倒點,°C        | >20   | -18   | 15    | -21   | 3     | -15  | -6 -24      |
| 濁點,°C         | >20   | -14   | 19    | -14   | 16    | -7   | 3 -21       |

| 表 5           |      |       |       |       |       |       |             |
|---------------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------------|
| 特性 175N 基料    |      |       |       |       |       |       |             |
| 700°F+轉換      | 30   |       | 50    |       | 67    |       | 80          |
| 脫蠟            | N    | Y     | N     | Y     | N     | Y     | N Y         |
| 黏度@40 °C,cSt  | n.m. | 26.96 | 29.05 | 29.14 | 28.79 | 28.76 | 29.67 28.94 |
| 黏度@100 °C,cSt | 5.63 | 5.59  | 5.81  | 5.77  | 5.70  | 5.68  | 5.70 5.61   |
| 黏度率           | ---  | 153   | 148   | 145   | 143   | 143   | 136 136     |
| 傾倒點,°C        | >20  | -18   | >20   | -21   | 21    | -18   | -6 -24      |
| 濁點,°C         | >20  | -14   | >20   | -17   | >20   | -14   | 12 -21      |

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝  
訂  
線

## 五、發明說明 ( 18 )

### 實施例 3

每個添加劑包裝於下列指出，其加入至基料以形成完全配方的潤滑油包括，額外眾多的其它添加劑，聚甲基丙烯酸甲酯。聚甲基丙烯酸甲酯已知擁有傾倒點抑制活性。

利用加入適當的添加劑包裝至每個脫蠟基料及本發明之未脫蠟基料製備完全配方的潤滑油。加入相同的添加劑包裝至衍生自傳統的礦物油及相同黏度等級的 P A O 基料。對於自動變速器傳動配方油，滿足 1 9 8 9 加拿大自動變速器傳動流動體配方規格之添加劑包裝以 1 3 體積 % 的添加劑包裝與 8 7 體積 % 的基料使用，而滿足 1 9 9 1 美國自動變速器傳動油配方規格的另一個添加劑包裝以 1 1 體積 % 的添加劑包裝與 8 9 體積 % 的基料使用。1 0 0 N 基料的低溫性能以這二種不同的自動變速器傳動流動體 ( A T F ) 配方評估。這些配方的結果顯示於表 6。對於 A T F，於 - 4 0 °C 最大的 Brookfield 黏度 1 0，0 0 0 c P 可滿足關鍵性的規格。顯示於表 6 的 Brookfield 黏度結果為驚人的及未預期地於 8 0 % 轉換製備蠟狀 1 0 0 N 基料。這些資料顯示此基料，具有 - 6 °C 的天然蠟狀傾倒點，可容易地將傾倒點抑制在 - 5 1 °C 之下。更驚人地雖然，發現蠟狀基料的 ATF Brookfield 黏度相等於相符的脫蠟基料。基於這些資料，於 8 0 % 轉換製備的基料清楚地不需脫蠟。這些資料由下列實施例 4 的表 7 資料証實，其顯示出於 6 7 % 及 8 0 % 轉換製備的基料展示可接受的低溫性質同時不需要脫蠟以滿足關鍵的低溫性能。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 19 )

其次 1 0 0 N 基料的低溫性能以 S A E 5 W - 3 0 旅行車 ( 曲軸箱 ) 馬達油 ( P C M O ) 配方評估低溫性能，再次使用衍生自合成的 Fischer-Tropsch 蠟狀烴類進料、P A O 油及礦物衍生油之合成基料。對於 S A E 5 W - 3 0 P C M O，三個關鍵性規格為 ( i ) 3 5 . 0 P 於 - 2 5 °C 的最大冷卻轉動起動模擬黏度 ( C C S )；( i i ) 3 0 0 P 於 - 3 0 °C 的最大慢冷卻迷你旋轉黏度 ( S C M R V )；( i i i ) - 3 0 °C 的最大邊緣線泵溫度 ( B P T )。結果顯示在下列表 7 中，如上所提，証實 A T F 油於表 6 的結果。

1 7 5 N 基料的低溫性質以液壓油配方及於稠化的，S A E 5 W - 5 0 旅行馬達油 ( P C M O ) 配方評估。這些完全配方油結果顯示於表 8 及 9 亦顯示於 8 0 % 轉換製備的基料不需脫蠟而可滿足關鍵性的低溫性質。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 ( 20 )

| 表 6                         |          |       |     |       |     |       |       |       |         |             |
|-----------------------------|----------|-------|-----|-------|-----|-------|-------|-------|---------|-------------|
| 100N 自動變速器傳動流動體配方性質         |          |       |     |       |     |       |       |       |         |             |
| 自動變速器傳動流動體配方#1              |          |       |     |       |     |       |       |       |         |             |
| 基料                          | 700°F+轉換 |       |     |       |     |       |       |       | 礦物<br>油 | Prod.<br>規格 |
|                             | 30       | 50    |     | 67    |     | 80    |       | PAO   |         |             |
| 脫蠟                          | Y        | Y     | N   | Y     | N   | Y     | N     | N     | Y       |             |
| 黏度@100 °C,cSt               | 7.20     | 7.28  | n.m | 6.98  | n.m | 6.95  | 7.27  | 7.15  | 7.60    | 約 7.5       |
| 傾倒點,°C                      | -45      | <-51  | +9  | <-51  | -21 | <-51  | <-51  | <-54  | -51     |             |
| 濁點,°C                       | -18      | -19   | n.m | -9    | +14 | -26   | +1    | <-54  | -19     |             |
| Brookfield 黏度於<br>-40 °C,Cp | 25,500   | 7,660 | 固體  | 6,500 | 固體  | 5,160 | 5,820 | 3,610 | 16,600  | 10,000 最大   |
|                             |          |       |     |       |     |       |       |       |         |             |
| 基料                          | 700°F+轉換 |       |     |       |     |       |       |       | 礦物<br>油 | Prod.<br>規格 |
|                             | 30       | 50    |     | 67    |     | 80    |       | PAO   |         |             |
| 脫蠟                          | Y        | Y     | N   | Y     | N   | Y     | N     | N     | Y       |             |
| 黏度@100 °C,cSt               |          | 6.62  |     | 6.52  |     | 6.64  | 6.55  | 6.48  |         | 約 7.4       |
| 傾倒點, °C                     |          | <-51  |     | <-51  |     | <-51  | <-51  | <-51  |         |             |
| 濁點,°C                       |          | -18   |     | -9    |     | -25   | +1    | <-51  |         |             |
| Brookfield 黏度於<br>-40 °C,cP |          | 5,910 |     | 5,500 |     | 5,170 | 5,580 | 3,290 |         | 10,000 最大   |

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 ( 21 )

表 7

100N SAE 5W-30 旅行車馬達油配方性質

| 基料                  | 700°F+轉換 |       |       |       |       |       | PAO   | 礦物<br>油 | Prod.<br>規格 |
|---------------------|----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|---------|-------------|
|                     | 30       | 50    | 67    |       | 80    |       |       |         |             |
| 脫蠟                  | Y        | Y     | Y     | N     | Y     | N     | N     | Y       |             |
| 黏度@100 °C, cSt      | 10.89    | 10.90 | 10.84 | 10.88 | 10.99 | 10.93 | 10.90 | 11.11   | 9.3-12.5    |
| 傾倒點, °C             | -45      | -45   | -45   | -48   | -45   | -48   | <-54  | -42     | -42 最大      |
| CCS@-25 °C, P(1)    | 30.0     | 30.8  | 30.7  | 33.1  | 31.1  | 30.8  | 28.8  | 36.2    | 35.0 最大     |
| SCMRV 於-30 °C, P(2) | 81.2     | 68.8  | 63.6  | 124.7 | 72.9  | 69.9  | 68.5  | 93.2    | 300 最大      |
| MRV 於-30 °C, P(3)   | 66.6     | 70.4  | 69.6  | 70.8  | 74.5  | 69.9  | 67.5  | 91.5    | 300 最大      |
| BPT, °C (4)         | -36.9    | -38.6 | -38.5 | -38.7 | -38.9 | -38.7 | -38.3 | -37.3   | -30 最大      |

- ( 1 ) 冷卻的轉動起動模擬黏度
- ( 2 ) 慢冷卻迷你旋轉黏度
- ( 3 ) 迷你旋轉黏度
- ( 4 ) 邊緣線泵溫度

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝  
訂  
線

五、發明說明 ( 22 )

| 表 8              |          |        |        |        |        |        |         |
|------------------|----------|--------|--------|--------|--------|--------|---------|
| 175 N 液壓油配方性質    |          |        |        |        |        |        |         |
| 基料               | 700°F+轉換 |        |        |        |        | PAO    | Prod.   |
|                  | 30       | 50     | 67     | 80     |        |        |         |
| 脫蠟               | Y        | Y      | Y      | Y      | N      | N      | 規格      |
| 黏度於 100 °C ,cSt  | 10.29    | 10.64  | 10.47  | 10.42  | 10.56  | 10.80  | 約 10.4  |
| 黏度於 40 °C ,cSt   | 52.93    | 57.23  | 57.15  | 57.82  | 58.42  | 59.26  | 65-71   |
| 黏度率              | 187      | 179    | 175    | 171    | 173    | 176    | 130 最小  |
| 傾倒點,°C           | -27      | -39    | -42    | -45    | -45    | -42    | -36 最大  |
| Brookfield 黏度,cP |          |        |        |        |        |        |         |
| 於 -20 °C         | 2,150    | 2,310  | 2,400  | 2,380  | 2,600  | 2,530  | 8000 最大 |
| 於 -35 °C         | 50,300   | 26,600 | 17,220 | 15,440 | 17,260 | 23,950 | ---     |

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝  
訂  
線



五、發明說明 ( 23 )

表 9

175N SAE 5W-50 旅行車馬達油配方性質

| 基料                 | 700oF+轉換 |       |       |       |       | PAO   | Prod.     |
|--------------------|----------|-------|-------|-------|-------|-------|-----------|
|                    | 30       | 50    | 67    |       | 80    |       |           |
| 脫蠟                 | Y        | Y     | Y     | Y     | N     | N     | 規格        |
| 黏度於 100 °C ,cSt    | 16.88    | 17.99 | 17.20 | 17.20 | 17.87 | 18.36 | 16.3-21.9 |
| 傾倒點,°C             | -39      | -39   | -39   | -48   | -42   | -48   | -39 最大    |
| CCS 黏度於 -25 °C ,cP | 33.1     | 30.2  | 32.8  | 32.0  | 34.6  | 26.2  | 35.0 最大   |
| SCMRV 於 -30 °C ,P  | 191.2    | 92.0  | 89.1  | 84.8  | 98.0  | 68.9  | 300 最大    |

已了解於本發明的進行中不同的其它具體實施例及改質將明顯的，及可容易地製得由，熟知此技藝之人士而沒有離開本發明於上描述的範圍及精神。此外，不意欲於附加的申請專利範圍中限制上述提出的描述，但是申請專利範圍解釋為包括存在於本發明中全部的新穎准許專利特徵，包括全部特徵及具體實施例將由熟知本發明涉及之技藝的人士如同等物處理。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝  
訂  
線

四、中文發明摘要 (發明之名稱： 不需脫蠟處理之合成潤滑油和潤滑油基料之製法 )

利用加氫異構化具有起始沸點於 650 - 750 °F 範圍及末端沸點至少 1050 °F，利用淤漿 Fischer-Tropsch 烴類合成方法合成之蠟狀烴類進料部分製備用以形成諸如稠化的汽車油、自動變速器傳動油、油脂及其類似物潤滑油之潤滑基料。加氫異構化形成含想要的可重新獲得、不脫蠟加氫異構物之基料的加氫異構物。於有效轉換至少 67 wt % 的 650 - 750 °F + 蠟狀進料烴類至較低沸騰的烴類條件下進行加氫異構化反應。當與標準潤滑油添加劑包裝結合，這些基料已形成稠化的汽車曲軸箱油、傳動油及液壓油滿足這些油的規格。

英文發明摘要 (發明之名稱： )

PRODUCTION OF SYNTHETIC LUBRICANT AND  
LUBRICANT BASE STOCK WITHOUT DEWAXING

A lubricating base stock useful for forming lubricants such as multigrade automotive oils, automatic transmission oils, greases and the like is prepared by hydroisomerizing a waxy hydrocarbon feed fraction having an initial boiling point in the 650-750°F range and an end point of at least 1050°F, synthesized by a slurry Fischer-Tropsch hydrocarbon synthesis process. The hydroisomerization forms a hydroisomerate containing the desired base stock which is recovered, without dewaxing the hydroisomerate. The hydroisomerization is conducted at conditions effective to convert at least 67 wt. % of the 650-750°F+ waxy feed hydrocarbons to lower boiling hydrocarbons. When combined with a standard lubricant additive package, these base stocks have been formed into multigrade automotive crankcase oils, transmission oils and hydraulic oils meeting the specifications for these oils.

## 六、申請專利範圍

1 . 一種製造異烷烴石蠟潤滑油基料之方法，其包括加氫異構化蠟狀烷烴石蠟，包括  $650 - 750^{\circ}\text{F}$  + 烴類的合成 Fischer-Tropsch 烴類進料，於該  $650 - 750^{\circ}\text{F}$  + 進料烴類的轉換程度進行該加氫異構化而足夠製造含該基料，當與至少一種潤滑油添加劑結合，將形成滿足想要的規格之潤滑油的  $650 - 750^{\circ}\text{F}$  + 加氫異構物基料。

2 . 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中該加氫異構物包含  $650 - 750^{\circ}\text{F}$  + 及  $650 - 750^{\circ}\text{F}$  - 部分，與從該  $650 - 750^{\circ}\text{F}$  - 部分分離的該  $650 - 750^{\circ}\text{F}$  + 基料部分。

3 . 根據申請專利範圍第 2 項之方法，其中該潤滑油基料包括全部或一部分的該  $650 - 750^{\circ}\text{F}$  + 加氫異構物。

4 . 根據申請專利範圍第 3 項之方法，其中該基料與至少一種潤滑油添加劑結合以形成潤滑油。

5 . 根據申請專利範圍第 4 項之方法，其中該潤滑油與含多於一種潤滑油添加劑之潤滑油添加劑包裝結合以形成選自內燃機曲軸箱、自動變速器傳動油、渦輪機或噴射油、液壓油及工業油的潤滑油。

6 . 根據申請專利範圍第 4 項之方法，其中該基料與潤滑油添加劑包裝結合以形成稠化的內燃機曲軸箱油。

7 . 根據申請專利範圍第 6 項之方法，其中該曲軸箱油為稠化的潤滑油。

8 . 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中該轉換程

## 六、申請專利範圍

度為轉換至少 60 w t % 的該 650 - 750 °F + 進料烴類至較低沸騰的烴類。

9 . 根據申請專利範圍第 8 項之方法，其中該蠟狀進料連續地沸騰至至少 1050 °F 的末端沸點。

10 . 根據申請專利範圍第 9 項之方法，其中該轉換至少 67 w t % 。

11 . 根據申請專利範圍第 3 項之方法，其中該基料包含至少 95 w t % 的非環狀異烷烴石蠟。

12 . 根據申請專利範圍第 11 項之方法，其中該轉換至少 80 w t % 。

13 . 根據申請專利範圍第 5 項之方法，其中該加氫異構化催化劑包括非惰性 V I I I 族催化金屬組成及酸性金屬氧化物組成以提供該催化劑具二者加氫異構化官能及氫化／去氫化官能。

14 . 根據申請專利範圍第 13 項之方法，其中該蠟狀進料具有少於 1 w p p m 的氮化合物、少於 1 w p p m 的硫化合物及少於 1,000 w p p m 以氧化物形式的氧。

15 . 根據申請專利範圍第 13 項之方法，其中在通過該進料加氫異構化反應區域期間發生該轉換。

16 . 根據申請專利範圍第 3 項之方法，其中分餾該 650 - 750 °F + 加氫異構物基料以重新獲得至少二種不同黏度的基料。

17 . 根據申請專利範圍第 3 項之方法，其中利用

## 六、申請專利範圍

Fischer-Tropsch 烴類合成方法使用含催化鈷組成的烴類合成催化劑製造該蠟狀進料。

18. 根據申請專利範圍第3項之方法，其中該 Fischer-Tropsch 方法包括淤漿方法。

19. 一種包含合成基料及有效量一種或多種潤滑油添加劑之潤滑油，其中該基料利用不需脫蠟步驟之方法製造，該方法包括加氫異構化烷烴石蠟，利用淤漿 Fischer-Tropsch 方法合成含  $650 - 750^{\circ}\text{F} +$  烴類的蠟狀烴類進料，於該  $650 - 750^{\circ}\text{F} +$  烴類的轉換程度至少 60 wt % 下進行該加氫異構化以形成含  $650 - 750^{\circ}\text{F} +$  及  $650 - 750^{\circ}\text{F} -$  部分的加氫異構物同時重新獲得至少部分包括該基料的該  $650 - 750^{\circ}\text{F} +$  部分。

20. 根據申請專利範圍第19項之潤滑油，其中該基料包括非環狀異烷烴石蠟的烴類及其中該  $650 - 750^{\circ}\text{F} +$  進料烴類連續地沸騰至至少  $1050^{\circ}\text{F}$  的末端沸點。