



(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 I466996 B

(45) 公告日：中華民國 104 (2015) 年 01 月 01 日

(21) 申請案號：098143164

(22) 申請日：中華民國 98 (2009) 年 12 月 16 日

(51) Int. Cl. : C10G45/64 (2006.01)

B01J29/80 (2006.01)

(30) 優先權：2008/12/16 美國

61/201,851

(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：艾利亞 克莉斯汀 ELIA, CHRISTINE N. (US) ; 萊 溫雅 LAI, WENYIH FRANK (US)

(74) 代理人：林志剛

(56) 參考文獻：

US 6051129

WO 02/088279A1

審查人員：林峯州

申請專利範圍項數：16 項 圖式數：2 共 28 頁

(54) 名稱

脫蠟觸媒與方法

DEWAXING CATALYSTS AND PROCESSES

(57) 摘要

一種用於含有蠟質組份的煙原料之脫蠟法，該方法包含使原料在脫蠟條件下與包含 ZSM-48 和 MTT 網絡型分子篩的觸媒系統接觸。

A process for dewaxing a waxy component-containing hydrocarbon feedstock comprises contacting the feedstock under dewaxing conditions with a catalyst system comprising ZSM-48 and a molecular sieve of the MTT framework type.

公告本

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：98143164

※申請日：98年12月16日

※IPC分類：C10G ⁶⁹/₆₄ (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

B01 ³⁹/₈₀ (2006.01)

脫蠟觸媒與方法

Dewaxing catalysts and processes

二、中文發明摘要：

一種用於含有蠟質組份的烴原料之脫蠟法，該方法包含使原料在脫蠟條件下與包含 ZSM-48 和 MTT 網絡型分子篩的觸媒系統接觸。

三、英文發明摘要：

A process for dewaxing a waxy component-containing hydrocarbon feedstock comprises contacting the feedstock under dewaxing conditions with a catalyst system comprising ZSM-48 and a molecular sieve of the MTT framework type.

四、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：無

(二)、本代表圖之元件符號簡單說明：無

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】

本發明係關於用於烴原料且特別地，但非僅限於，潤滑基礎油，之脫蠟的觸媒和方法。

【先前技術】

脫蠟係一種處理石油餾份以移除某些烴（特別是容易固化之直鏈或略帶支鏈的烷烴（蠟））之方法。脫蠟可藉溶劑萃取和結晶作用進行，但近年來的關注焦點在於藉直鏈和略帶支鏈的烷烴之選擇催化性轉化而移除蠟之方法。此方法的例子揭示於美國重新頒佈的專利案第 28,398 號，其中，脫蠟觸媒係分子篩 ZSM-5。

以潤滑油基礎油為例，催化性脫蠟通常伴隨黏度指數（VI）降低，因為 VI 係油隨著溫度升高而維持其黏度的能力之指標，所以 VI 降低為所不欲者。催化性脫蠟通常經由兩個機制（異構化和裂解）而作用，且 VI 的損失基本上與裂解機制有關。因此，有興趣於開發對於異構化反應展現高選擇性且對於裂解展現低選擇性的脫蠟觸媒系統。

例如，美國專利案第 4,222,855 號揭示具有高 VI 的低傾點潤滑油可藉由使沸點約在 450 至 1050°F（232 至 566°C）範圍內的蠟質烴餾份與包含矽酸鋁沸石的觸媒（選自 ZSM-23 和 ZSM-35）及氫化金屬接觸，而自該蠟質烴餾份製得。據稱所得的脫蠟油之 V.I. 明顯高於以 ZSM-5

觸媒得到者。

此外，美國專利案第 5,075,269 號揭示，使用酸性沸石 ZSM-48 且特別是使用有機直鏈二四級銨化合物作為結構指向劑合成的 ZSM-48 作為觸媒，蠟質烴油可被催化性脫蠟以製造高黏度指數潤滑油原料。同樣地，據稱此脫蠟油的 V.I. 比自 ZSM-5 得到者為高。

ZSM-48 的高鋁形式（氧化矽：氧化鋁莫耳比為 110 或較低且沒有非 ZSM-48 晶種且沒有 ZSM-50）揭示於美國公開的專利申請案第 2007/0131581 號且顯示相較於慣用的 ZSM-48 形式（如美國專利案第 5,075,269 號中使用者），其具有作為脫蠟觸媒之增進的活性。

也已經知道使用多種不同的沸石材料（依序排列或併於單一觸媒床中）進行烴原料之脫蠟，以改良最終的脫蠟產物之性質。

例如，美國專利案第 4,599,162 號揭示一種串接式催化脫蠟法包含 a) 使含有長鏈正烷烴和長鏈略帶支鏈的烷烴的烴原料通過選自 ZSM-5、ZSM-11、ZSM-12、ZSM-22、ZSM-23、ZSM-35、ZSM-38、ZSM-48 和 / 或 TMA 鉀沸石（以 ZSM-12 為佳）的第一晶狀矽酸鹽沸石，該第一沸石具有催化有效量的氫化 / 去氫組份，此步驟在氫存下，於溫度介於 450 和 700°F（232 和 371°C）之間，壓力約 400 psig，氫進料速率約 2500 SCF H₂/bb1 且 LHSV 介於 0.2 和 6.0 之間的條件下進行；和（b）使來自步驟（a）的流出物全數通過第二晶狀矽酸鹽沸石，該第二晶狀矽酸

鹽沸石與該第一晶狀矽酸鹽沸石不同且選自 ZSM-5、ZSM-11、ZSM-12、ZSM-23、ZSM-35、ZSM-38、ZSM-48、TMA 鉀沸石、斜髮沸石和 / 或毛沸石，以 ZSM-5 為佳，該第二沸石具有催化有效量的氫化 / 去氫組份，此步驟在氫存下，於溫度介於 500 和 700°F (260 和 371°C) 之間，壓力約 400 psig，氫進料速率約 2500 SFC H₂/bb1，且 LHSV 介於 0.2 和 2.0 之間的條件下進行。據稱，相較於以前技藝的脫蠟觸媒系統，不同的中孔沸石的串接關係提供優良的脫蠟活性和潤滑油產率、較高 V.I.、第二階段中之改良的觸媒安定性及觸媒再生的變通性。

美國專利案第 6,051,129 號中，揭示一種降低烴油原料之濁點的方法，其主要部分的沸點高於 1000°F (538°C)，其中，原料與包含 Zeolite EU-1 和觸媒 (選自 SSZ-32、ZSM-48 和它們的混合物) 的觸媒系統接觸。

此外，美國公開的專利申請案第 2007/0029229 號揭示一種脫蠟法，其包含使烴原料在脫蠟條件下與包含具有 MIT 網絡型觸媒 (如 ZSM-23) 和 GON 網絡型觸媒 (一種具有一維通道的 12 環 / 8 環沸石，如 GUS-1) 的組合接觸。當用以使得主要部分的沸點高於 1000°F (538°C) 的烴油原料脫蠟時，據稱特定沸石組合顯著提高重質蠟 (長鏈正烷) 的轉化率，藉此降低產物的霧點。

美國公開的專利申請案第 2007/0029230 號揭示一種脫蠟法，其包含使烴原料在脫蠟條件下與包含具有 MTT 網絡型觸媒 (如 ZSM-23) 和 MTW 網絡型觸媒 (如 ZSM-

12) 的沸石組合之觸媒接觸，該 MTT 和 MTW 沸石的晶體尺寸低於 0.1 微米。當用以使含烴進料脫蠟時，據稱相較於蠟質進料的黏度指數，此 MTT/MTW 沸石組合改良脫蠟產物的黏度指數。

儘管這些進步，對於改良的脫蠟觸媒系統和方法（特別是對於潤滑油基礎油中的正烷烴之異構化反應具有高活性和選擇性之組合者）仍有需求存在，以便以高產率製造高 VI 潤滑油。

根據本發明，現已發現一種使用 ZSM-48 和 MTT 網絡型材料（如 ZSM-23）之組合的脫蠟觸媒系統和方法具有此所欲的異構化活性和選擇性組合，當此二種分子篩為高鋁形式時尤然。

【發明內容】

一方面，本發明係關於一種使含有蠟質組份的烴原料脫蠟之方法，該方法包含使原料在脫蠟條件下與包含 ZSM-48 和 MTT 網絡型分子篩的觸媒系統接觸。

合宜地，該 ZSM-48 所具有的氧化矽對氧化鋁之莫耳比低於 250，如低於 150，例如低於 100。

合宜地，該 MTT 網絡型分子篩所具有的氧化矽對氧化鋁之莫耳比低於 45，如低於 30，例如由 25 至低於 30。

合宜地，該觸媒系統進一步包含氫化反應組份，如鉑、鈀或它們的混合物。

一體系中，該觸媒系統包含各含有 ZSM-48 和該 MTT 網絡型分子篩的粒子。另一體系統，該觸媒系統包含含有 ZSM-48 的粒子和含有 MTT 網絡型分子篩的粒子之混合物。

另一體系中，該觸媒系統包含至少二個觸媒床，其中至少一床含有 ZSM-48 且至少一額外床含有 MTT 網絡型分子篩。

合宜地，該原料係含有蠟質組份的潤滑材料，如沸點高於約 350°F (177°C) 之含有蠟質組份的烴油。

另一方面，本發明係關於一種脫蠟觸媒，其包含各含有 ZSM-48 和 MTT 網絡型分子篩的粒子。

合宜地，該粒子進一步包含黏合劑（如氧化鋁、氧化矽、氧化鈦、或氧化鋯或這些金屬氧化物之混合物），且基本上包含氫化反應組份（如鉑、鈀或它們的混合物）。

【實施方式】

文中描述使用 ZSM-48 和 MTT 網絡型分子篩（如 ZSM-23）之組合的脫蠟觸媒系統和脫蠟法，此基本上在氫化反應組份（如鉑、鈀或它們的混合物）存在下。

ZSM-48 是一種晶狀分子篩，其具有且 10 環、未互相貫通的線形通道所定義的孔，其理想截面尺寸約 5.3 埃 x 約 5.6 埃。ZSM-48 以 X 射線繞射圖案定義之特徵線示於下面的表 1：

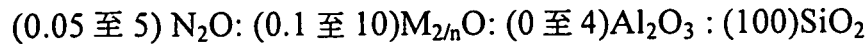
表1

平面間d-間距(埃)	相對強度(I/I ₀)
11.8±0.2	s
10.2±0.2	w-m
4.2±0.05	vs
3.9±0.08	vs
3.6±0.06	w
3.1±0.05	w
2.85±0.05	w

此處所列的 X 射線繞射數據係以配備石墨繞射束單光儀和閃爍計數器，使用銅 K- α 射線的 Scintag $\theta - \theta$ 粉末繞射系統收集得到。此繞射數據係藉 $2\theta = 0.05^\circ$ 步進掃描記錄，其中 θ 是 Bragg 角度，且每一步驟的計數時間為 1 秒鐘。平面間距，d，之計算以埃（Å）為單位，線的相對強度， I/I_0 （其中 I_0 係高於背景最強線強度的 1/100）係使用曲線擬合程序（或二次微分演算）推衍得到。該強度未經 Lorentz 和偏極效應校正。相對強度以下列符號表示：vs=極強（75-100），s=強（50-74），m=中等（25-49）和 w=弱（0-24）。應瞭解此樣品所列的單線繞射數據可由多個重疊線所成，其在某些條件（如晶粒尺寸差異或極高的實驗解析度或結晶變化）下，可成為解析或部分解析的線。基本上，結晶變化可包括單位晶胞參數的次要變化和 / 或晶體對稱性改變，而未改變結構的位相。這些次要影響，包括相對強度改變，也是陽離子含量、網絡組成、本質和孔填充程度，及熱和 / 或水熱歷程之差異所造成的結果。

ZSM-48 述於美國專利案第 4,375,573 號，茲將該案

全文以引用方式納入本文中且其描述 ZSM-48 具有下列式：



其中 M 是至少一種具有 n 價的陽離子，N 是 C₂ 至 C₁₂ 烷基胺和四甲銨化合物之混合物，其用以直接合成所欲沸石結構。

合宜地，本脫蠟觸媒和方法中使用的 ZSM-48 所具有的氧化矽對氧化鋁之莫耳比低於 250，如低於 150，例如低於 100。製造此材料的一個方法揭示於美國公開的專利申請案第 2007/0131581 號，其中結構指向劑是六甲基銨 (hexamethonium) 化合物而所得的 ZSM-48 實質上沒有 ZSM-50 且氧化矽對氧化鋁之莫耳比由 70 至 110，如由 80 至 100，例如由 85 至 95。茲將美國公開的專利申請案第 2007/0131581 號全文以引用方式納入本文中。

MTT 網絡型分子篩是多孔晶狀材料，其具有平行通道定義的孔，其理想截面尺寸約 4.5 埃 x 約 5.2 埃。ZSM-23 係第一種分離出之具有 MTT 網絡型的分子篩且其述於美國專利案第 4,076,842 號，茲將該案全文以引用方式納入本文中。ZSM-23 之 X 射線繞射圖案的特徵線示於下面的表 2：

表 2

平面間d-間距 (埃)	相對強度(I/I ₀)
11.2±0.33	m
10.1±0.20	w
7.87±0.15	w
5.59±0.10	w
5.44±0.10	w
4.90±0.10	w
4.53±0.10	s
3.90±0.08	vs
3.72±0.08	vs
3.62±0.07	vs
3.54±0.07	m
3.44±0.07	s
3.36±0.07	w
3.16±0.07	w
3.05±0.06	w
2.99±0.06	w
2.85±0.06	w
2.54±0.05	m
2.47±0.05	w
2.40±0.05	w
2.34±0.05	w

可用於此處之其他 MTT 網絡型分子篩的例子包括 SSZ-32 (請參考美國專利案第 5,053,373 號)、EU-13 (請參考美國專利案第 4,705,674 號)、ISI-4 (請參考美國專利案第 4,657,750 號) 和 KZ-1 (請參考 Parker 等人, "Synthesis and Some Properties of Two Novel Zeolites, KZ-1 and KZ-2" Zeolites vol. 3, pp. 8-11, 1983)。

通常, 本方法和觸媒使用的此 MTT 網絡型分子篩係高活性 ZSM-23 材料, 其氧化矽對氧化鋁之莫耳比低於 45, 如低於 30, 例如由 25 至低於 30。此材料揭示於 2008 年 12 月 16 日提出申請的美國專利申請案第 61/201,916

號且係藉由使包含鹼或鹼土金屬 (M) 來源、三價元素 (X) 的氧化物、四價元素 (Y) 的氧化物、水和式 $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ (Triquat-7) 的指向劑®之混合物結晶而製得，其中該混合物具有下列組成，其以莫耳比表示：

組份	可使用	較佳
$\text{YO}_2/\text{X}_2\text{O}_3$	低於45	低於30
$\text{H}_2\text{O}/\text{YO}_2$	5 - 100	10 - 50
OH^-/YO_2	0.05至0.5	0.1 - < 0.5
R/YO_2	>0至<0.5	0.01 - < 0.3
M/YO_2	0.05至0.5	0.1 - 0.4

通常，反應混合物的 $\text{YO}_2/\text{X}_2\text{O}_3$ 莫耳比低於 30，且基本上由 25 至低於 30。通常，混合物的 OH^-/YO_2 莫耳比由 0.2 至低於 0.4 且 R/YO_2 莫耳比由 0.01 至低於 0.1。

一體系中，此反應混合物亦含有足量（如反應混合物總量之至少 500 ppm，例如至少 1,000 ppm，如至少 10,000 ppm）的晶種，基本上是 MTT 網絡型分子篩，以增進所欲的 ZSM-23 材料之合成。

結晶處理係於攪拌或靜止條件下進行，以在攪拌條件下進行為佳，溫度由約 150°C 至約 200°C，如由約 160°C 至約 180°C。通常，結晶處理進行約 24 至約 300 小時，如由約 72 至約 200 小時，然後，自母液分離和回收所得

的 ZSM-23 產物。通常，此 ZSM-23 產物為平均晶體尺寸約 0.02 至約 0.5 微米且外表面積低於 80 平方米 / 克的小晶體之凝聚物形式。

所得的 ZSM-23 含有作為指向劑的 Triquat-7，且在作為脫蠟觸媒之前，所合成的材料通常經處理以移除此有機構份的一部分或全數。此通常藉由將所合成的材料在由約 250°C 至約 550°C 的溫度加熱 1 小時至約 48 小時的方式進行。

本脫蠟觸媒和方法中使用的分子篩中之一，或二者（以此為佳）通常與氫化反應組份（如，鎢、釩、鉬、銻、鎳、鈷、鉻、錳或貴金屬（如鉑或鈀））有關。較佳的氫化反應組份包括鉑、鈀和它們的混合物。此組份可經交換而進入組成物中，滲入其中或以物理方式與之充份摻合。例如，以鉑為例，藉由以含鉑金屬離子的材料處理，此組份可滲入各分子篩之中或之上。適當之用於此目的的鉑化合物包括氫鉑酸、氯化鉑和各式各樣含有鉑胺錯合物的化合物。也可以使用供彼之引入的金屬和方法之組合。

本脫蠟觸媒和方法中使用的分子篩中之一，或二者（以此為佳），亦可以與耐得住脫蠟法中使用的溫度和其他條件的另一材料合併。此基質材料包括活性或非活性材料及合成或天然生成的沸石及無機材料（如，黏土、氧化矽）和 / 或金屬氧化物（如，氧化鋁、氧化鈦和 / 或氧化鋇）。後者可為包括氧化矽和金屬氧化物之混合物之天然生成或凝膠狀的沉澱物、溶膠或凝膠形式。材料與具有活性

的該或各分子篩併用，即，與其合併，可增進觸媒在某些有機轉化法中的轉化率和 / 或選擇性。非活性材料適當地作為稀釋劑以控制在方法中的轉化量，以便在未使用其他方式控制速率或反應的情況下，以符合經濟和順序的方式得到產物。通常，晶狀催化材料併入天然生成的黏土（如，膨潤土和高嶺土）中。這些材料（即，黏土、氧化物等）作為觸媒黏合劑的一部分。因為在實施上，觸媒通常以粗略的方式處理，此會使得觸媒碎成粉末狀材料，此造成加工上的問題，所以希望提供具有良好粉碎強度的觸媒。

可以與此處使用的該或各分子篩複合之自然生成的黏土包括蒙脫土和高嶺土系列，其包括次膨潤土和高嶺土（一般已知者為 Dixie、McNamee、Georgia 和 Florida 黏土，或其他者，其中主要的礦物構份是多水高嶺土、高嶺土、狄克石、珍珠石或富矽高嶺石。此黏土可以原礦的原狀態使用或初步施以鍛燒、酸處理或化學改質的狀態使用。

除了外來材料以外，本分子篩可以與多孔基質材料（如氧化矽-氧化鋁、氧化矽-氧化鎂、氧化矽-氧化鋯、氧化矽-氧化鈦、氧化矽-氧化鋇、氧化矽-氧化鈦）及三元複合物（如氧化矽-氧化鋁-氧化鈦、氧化矽-氧化鋁-氧化鋯、氧化矽-氧化鋁-氧化鎂和氧化矽-氧化鎂-氧化鋯）複合。此基質材料可為共凝膠型式。也可以使用這些組份之混合物。

分子篩和基質的相對比例的變化幅度大，分子篩含量為複合物重量之約 1 至約 90 重量%，且更常在約 2 至約

80 重量%的範圍內。各式各樣的體系中，觸媒的分子篩含量可為約 90 重量%或較低，或約 85 重量%或較低，或約 80 重量%或較低，或約 70 重量%或較低。此分子篩含量可為至少約 1 重量%，或至少約 2 重量%，或至少約 5 重量%，或至少約 15 重量%，或至少約 20 重量%，或至少約 25 重量%。

亦可改變 ZSM-48 分子篩與 MTT 網絡分子篩的相對比例。ZSM-48 與 MTT 網絡分子篩的比可為至少約 25 : 75，或至少約 50 : 50，或至少約 65 : 35，或至少約 75 : 25，或至少約 85 : 15，或至少約 90 : 10。ZSM-48 與 MTT 的比亦可為約 98 : 2 或較低，或約 95 : 5 或較低，或約 90 : 10 或較低，或約 85 : 15 或較低，或約 75 : 25 或較低。藉由使 ZSM-48 和 MTT 網絡分子篩（如 ZSM-23）合併於根據本發明之觸媒系統中，可得到選擇性或反應性的改良組合。ZSM-48 和 MTT 網絡分子篩的較佳組合包括具有約 75 : 25 比，以維持 ZSM-48 的高選擇性並得到改良的活性。

本觸媒系統中，ZSM-48 和 MTT 網絡型分子篩可經共擠壓（通常使用黏合劑或基質材料）成各者含有此二種分子篩的觸媒粒子。或者，不同的分子篩可以在不同的粒子中，一或多個觸媒床由粒子之混合物所構成。另一體系中，ZSM-48 和 MTT 網絡型分子篩粒子可以併入堆疊的床系統中。此體系中，至少一床包括含有 ZSM-48 分子篩的粒子。至少一額外床包括含有 MTT 網絡型分子篩的粒子。

可以使用本觸媒脫蠟的原料為相當輕質餾份（如煤油和噴射燃料）至高沸點物料（如完整的原油、渣油、真空塔殘渣、循環油、合成原油（如，頁岩油、煤焦和油等）、氣油、真空氣油、牛腳油（foots oil）、費托氏法衍生的蠟和其他重質油。有時將具有 16 或更多個碳原子的直鏈正烷烴單獨或與僅略帶支鏈的烷烴稱為蠟。由於較輕質油通常沒有顯著量的蠟質組份，所以此原料通常為沸點高於約 350°F（177°C）的 C₁₀+原料。但是，此觸媒特別有用於蠟質餾出物（如，中間餾出物，包括氣油、煤油和噴射燃料）、潤滑油料、加熱油及傾點和黏度必須維持在某些指定限制內的其他餾份。潤滑油料通常於高於 230°C（450°F），更常是高於 315°C（600°F）沸騰。經氫處理的物料和其他餾份係此類物料的便利來源，此因它們通常含有大量的蠟質正烷烴之故。此原料通常為 C₁₀+原料，其含有烷烴、烯烴、萘、芳族和雜環狀化合物及實質比例之較高分子量的正烷烴和略帶支鏈的烷烴，賦予原料蠟質本質。在加工期間內，正烷烴異構化成支鏈烷烴，並驅動一些裂解或加氫裂解而形成液態範圍物質，該物質提供低黏度產物。但是，限制發生的裂解程度，使得沸點比原料為低的產物的產率降低，藉此而保留原料的經濟價值。

實施異構化 / 脫蠟法的條件通常包括溫度落在約 392°F 至約 800°F（200°C 至 427°C）的範圍內，且壓力由約 15 至約 3000 psig（204 至 20771 kPa）。更佳地，壓力由約 100 至約 2500 psig（790 至 17339 kPa）。接觸期間內

的每小時液體空間速度通常由約 0.1 至約 20，由約 0.1 至約 5 更佳。此接觸以在氫存在下進行為佳。氫與烴的比以落在約 2000 至約 10,000 標準立方英尺 H_2 / 桶烴的範圍內為佳，由約 2500 至約 5000 標準立方英尺 H_2 / 桶烴更佳。

現將以參考實例和附圖的方式，更特別地描述本發明。

實例 1：0.6% Pt/通以蒸汽的 50/15/35 ZSM-48/ZSM-23/ Al_2O_3

包含 50 重量% ZSM-48（氧化矽對氧化鋁之莫耳比~90/1）、15 重量% ZSM-23（氧化矽對氧化鋁之莫耳比~40/1）和 35 重量% 氧化鋁的混合物經擠壓。壓出物在氮中於 1000°F（538°C）鍛燒 3 小時，鉍與 1N 硝酸鉍溶液交換，並在空氣中於 1000°F（538°C）鍛燒 6 小時。壓出物在完全蒸汽中於 890°F（477°C）通以蒸汽 3 小時。壓出物以四胺硝酸鉍（tetraamminplatinumnitrate）初步浸潤至 0.6 重量% Pt 並於之後在空氣中於 680°F（405°C）鍛燒 3 小時而摻雜鉍。

實例 2：（比較例），0.6% Pt/通以蒸汽的 65/35 ZSM-48/ Al_2O_3

包含 65 重量% ZSM-48（氧化矽對氧化鋁之莫耳比~90/1）和 35 重量% 氧化鋁的混合物經擠壓。壓出物在氮

中於 1000°F (538°C) 鍛燒 3 小時，鉍與 1N 硝酸鉍溶液交換，並在空氣中於 1000°F (538°C) 鍛燒 6 小時。壓出物在完全蒸汽中於 890°F (477°C) 通以蒸汽 3 小時。壓出物以四胺硝酸鉍初步浸潤至 0.6 重量 % Pt 並於之後在空氣中於 680°F (405°C) 鍛燒 3 小時而摻雜鉍。

實例 3：使用實例 1 和 2 的觸媒進行癸烷異構化反應

此試驗於大氣壓進行，且反應槽為石英。觸媒經粉碎並以 14/25 篩網過篩，1 克過篩的觸媒用於此試驗。樣品先在氮氣下加熱至 500°F (260°C)，然後在氫中於大氣壓下還原 3 小時。然後將溫度降至 325°F (163°C)，並開始引入進料流。此進料由 200 cc / 分鐘氫和 0.548 cc / 小時液態正癸烷所組成，分別藉 MFC 和 ISCO 幫浦輸送。於此溫度輸出觸媒之後，來自反應器的產物以連線 GC 分析，且維持下一個設定點溫度。於自 325°F (163°C) 至 495°F (257°C) 的共 9 個不同的溫度評估各觸媒。圖 1 (a) 和 1 (b) 出示實例 1 和 2 的觸媒之癸烷異構化反應效能。圖 1 (a) 出示材料的異構化反應活性而圖 1 (b) 出示材料的異構化反應選擇性。

由圖 1 (a) 和 1 (b) 可看出，在主要 ZSM-48 調合物中添加少量的高活性 ZSM-23 提供癸烷異構化反應活性之改良並維持僅含 ZSM-48 者 (實例 2) 的高選擇性。

實例 4：0.6% Pt/52/13/35 ZSM-23/ZSM-48/Al₂O₃

包含 52 重量 % ZSM-23 (氧化矽對氧化鋁之莫耳比 ~40/1) 、 13 重量 % ZSM-48 (氧化矽對氧化鋁之莫耳比 ~70/1) 和 35 重量 % 氧化鋁的混合物經擠壓。壓出物在氮中於 1000°F (538°C) 鍛燒 3 小時，鉍與 1N 硝酸鉍溶液交換，並在空氣中於 1000°F (538°C) 鍛燒 6 小時。壓出物以四胺硝酸鉍初步浸潤至 0.6 重量 % Pt 並於之後在空氣中於 680°F (405°C) 鍛燒 3 小時而摻雜鉍。

實例 5：(比較例) ， 0.6 % Pt/65/35 ZSM-48/Al₂O₃

包含 65 重量 % ZSM-48 (氧化矽對氧化鋁之莫耳比 ~70/1) 和 35 重量 % 氧化鋁的混合物經擠壓。壓出物在氮中於 1000°F (538°C) 鍛燒 3 小時，鉍與 1N 硝酸鉍溶液交換，並在空氣中於 1000°F (538°C) 鍛燒 6 小時。壓出物以四胺硝酸鉍初步浸潤至 0.6 重量 % Pt 並於之後在空氣中於 680°F (405°C) 鍛燒 3 小時而摻雜鉍。

實例 6：使用實例 4 和 5 的觸媒進行癸烷異構化反應

此試驗於大氣壓進行，且反應槽為石英。觸媒經粉碎並以 14/25 篩網過篩，1 克過篩的觸媒用於此試驗。樣品先在氮氣下加熱至 500°F (260°C) ，然後在氫中於大氣壓下還原 3 小時。然後將溫度降至 325°F (163°C) ，並開始引入進料流。此進料由 200 cc / 分鐘氫和 0.548 cc / 小時液態正癸烷所組成，分別藉 MFC 和 ISCO 幫浦輸送。於此溫度輸出觸媒之後，來自反應器的產物以連線 GC 分

析，且維持下一個設定點溫度。於自 325°F (163°C) 至 495°F (257°C) 的共 9 個不同的溫度評估各觸媒。圖 2 (a) 和 2 (b) 出示實例 4 和 5 的觸媒之癸烷異構化反應效能。圖 2 (a) 出示材料的異構化反應活性而圖 2 (b) 出示材料的異構化反應選擇性。

由圖 2 (a) 和 2 (b) 可看出，提高高活性 ZSM-23 含量，使其與 ~70/1 ZSM-48 成爲調合物中的主要沸石組份，使得相較於僅含 ZSM-48 者 (實例 5)，前者的活性顯著提高。該調合物的選擇性優於 ZSM-48，顯示可基於 ZSM-23 對 ZSM-48 的量 / 比而調整活性和選擇性。

已參考特別體系地描述和說明本發明，嫻於此技藝者將瞭解本發明包含不需於此說明之本發明的變體。因此，爲定出本發明之真實範圍時，僅應參考後附申請專利範圍。

【圖式簡單說明】

圖 1 (a) 係使用實例 1 和 2 的觸媒，正癸烷轉化率與溫度的關係圖。

圖 1 (b) 係使用實例 1 和 2 的觸媒，總異-C₁₀產率與正癸烷轉化率的關係圖。

圖 2 (a) 係使用實例 4 和 5 的觸媒，正癸烷轉化率與溫度的關係圖。

圖 2 (b) 係使用實例 4 和 5 的觸媒，總異-C₁₀產率與正癸烷轉化率的關係圖。

七、申請專利範圍：

1. 一種用於含有蠟質組份的烴原料而藉由異構化蠟質組份之脫蠟方法，該方法包含使該原料在脫蠟條件下與包含 ZSM-48 和 MTT 網絡型分子篩的觸媒系統接觸，

其中該 ZSM-48 所具有的氧化矽對氧化鋁之莫耳比低於 100，

其中該 MTT 網絡型分子篩所具有的氧化矽對氧化鋁之莫耳比低於 45，

其中該 MTT 網絡型分子篩為 ZSM-23，以及

其中該 ZSM-48 對該 MTT 網絡型分子篩的比係至少 75 : 25。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該 MTT 網絡型分子篩所具有的氧化矽對氧化鋁之莫耳比低於 30。

3. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該 MTT 網絡型分子篩所具有的氧化矽對氧化鋁之莫耳比由 25 至低於 30。

4. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該觸媒系統進一步包含氫化反應組份。

5. 如申請專利範圍第 4 項之方法，其中該氫化反應組份選自鉑、鈀和它們的混合物。

6. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該觸媒系統包含各含有 ZSM-48 和該 MTT 網絡型分子篩的粒子。

7. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該觸媒系統包含含有 ZSM-48 的粒子和含有 MTT 網絡型分子篩的粒子

之混合物。

8. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該觸媒系統包含二或較多個堆疊的床，其中至少一床包括含有 ZSM-48 的粒子且至少一額外床包括含有 MTT 網絡型分子篩的粒子。

9. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該原料係含有蠟質組份的潤滑材料。

10. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該原料係沸點高於約 350°F (177°C) 之含有蠟質組份的烴油。

11. 一種藉由異構化蠟質組份而用於脫蠟含有蠟質組份的烴原料之脫蠟觸媒，包含各含有 ZSM-48 和 MTT 網絡型分子篩的粒子，

其中該 ZSM-48 所具有的氧化矽對氧化鋁之莫耳比低於 100，

其中該 MTT 網絡型分子篩所具有的氧化矽對氧化鋁之莫耳比低於 45，

其中該 MTT 網絡型分子篩為 ZSM-23，以及

其中該 ZSM-48 對該 MTT 網絡型分子篩的比係至少 75 : 25。

12. 如申請專利範圍第 11 項之觸媒，其中該 MTT 網絡型分子篩所具有的氧化矽對氧化鋁之莫耳比低於 30。

13. 如申請專利範圍第 11 項之觸媒，其中該 MTT 網絡型分子篩所具有的氧化矽對氧化鋁之莫耳比由 25 至低於 30。

14. 如申請專利範圍第 11 項之觸媒，其中該粒子進一步包含黏合劑。

15. 如申請專利範圍第 11 項之觸媒，其中該粒子進一步包含氫化反應組份。

16. 如申請專利範圍第 15 項之觸媒，其中該氫化反應組份選自鉑、鈀和它們的混合物。

圖 1(a)

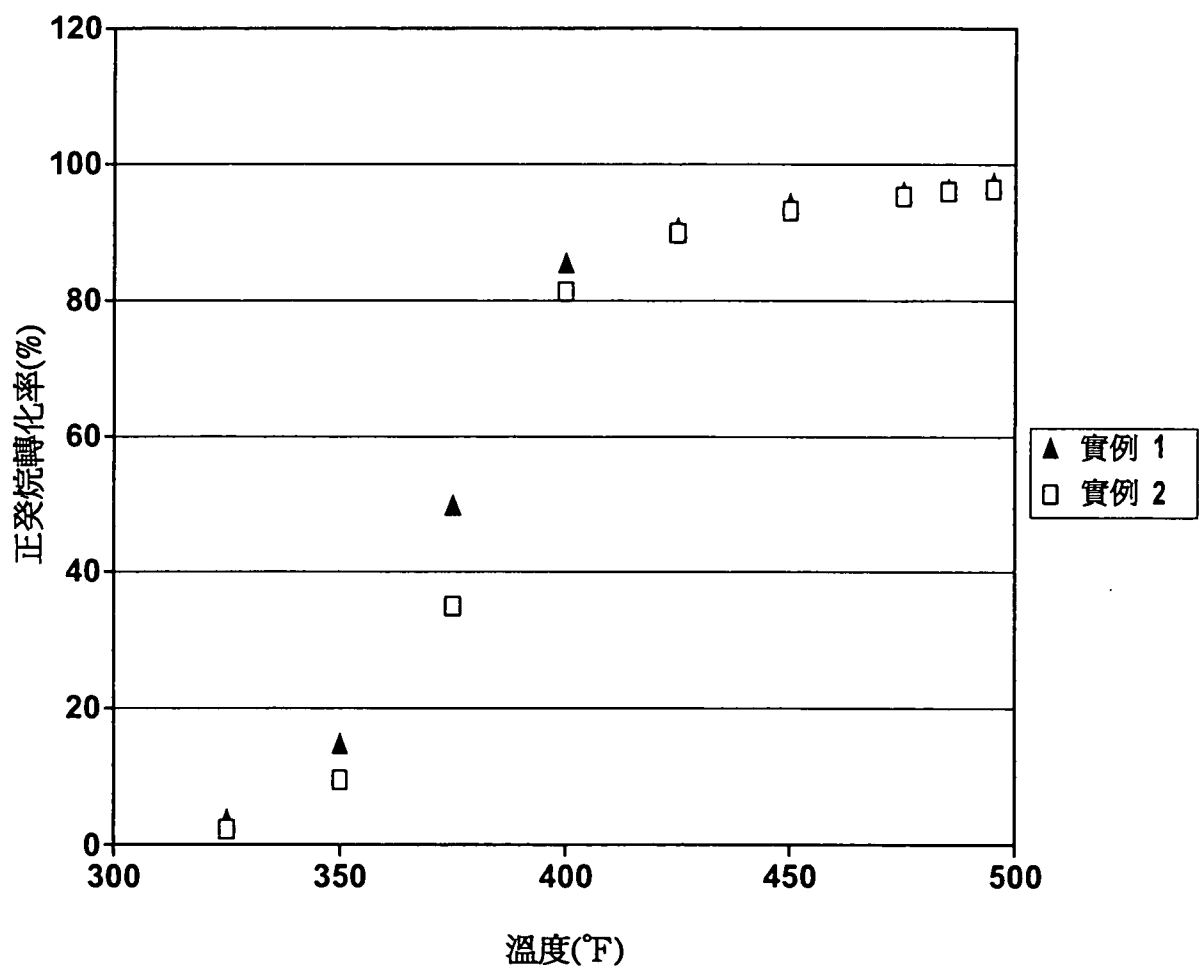


圖 1(b)

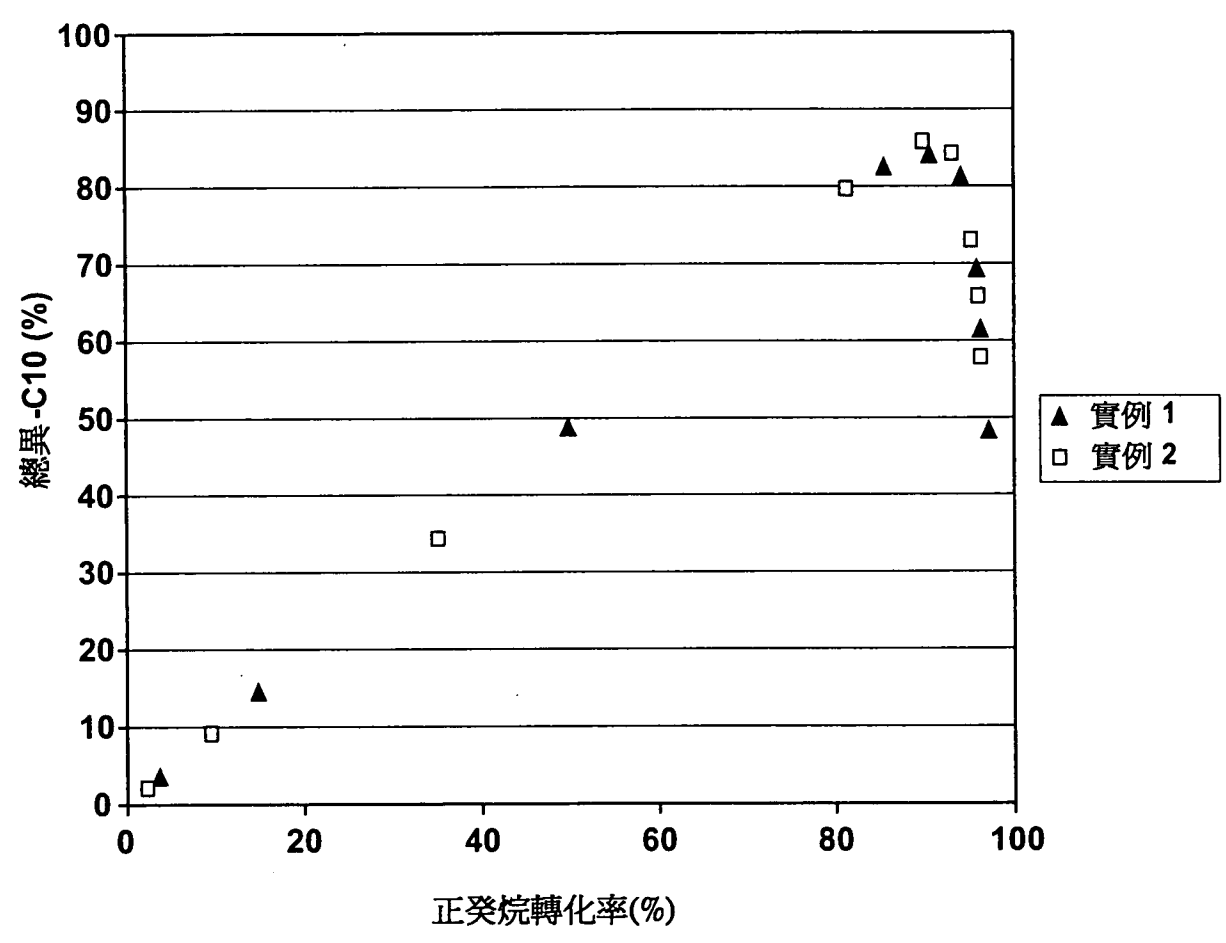


圖 2(a)

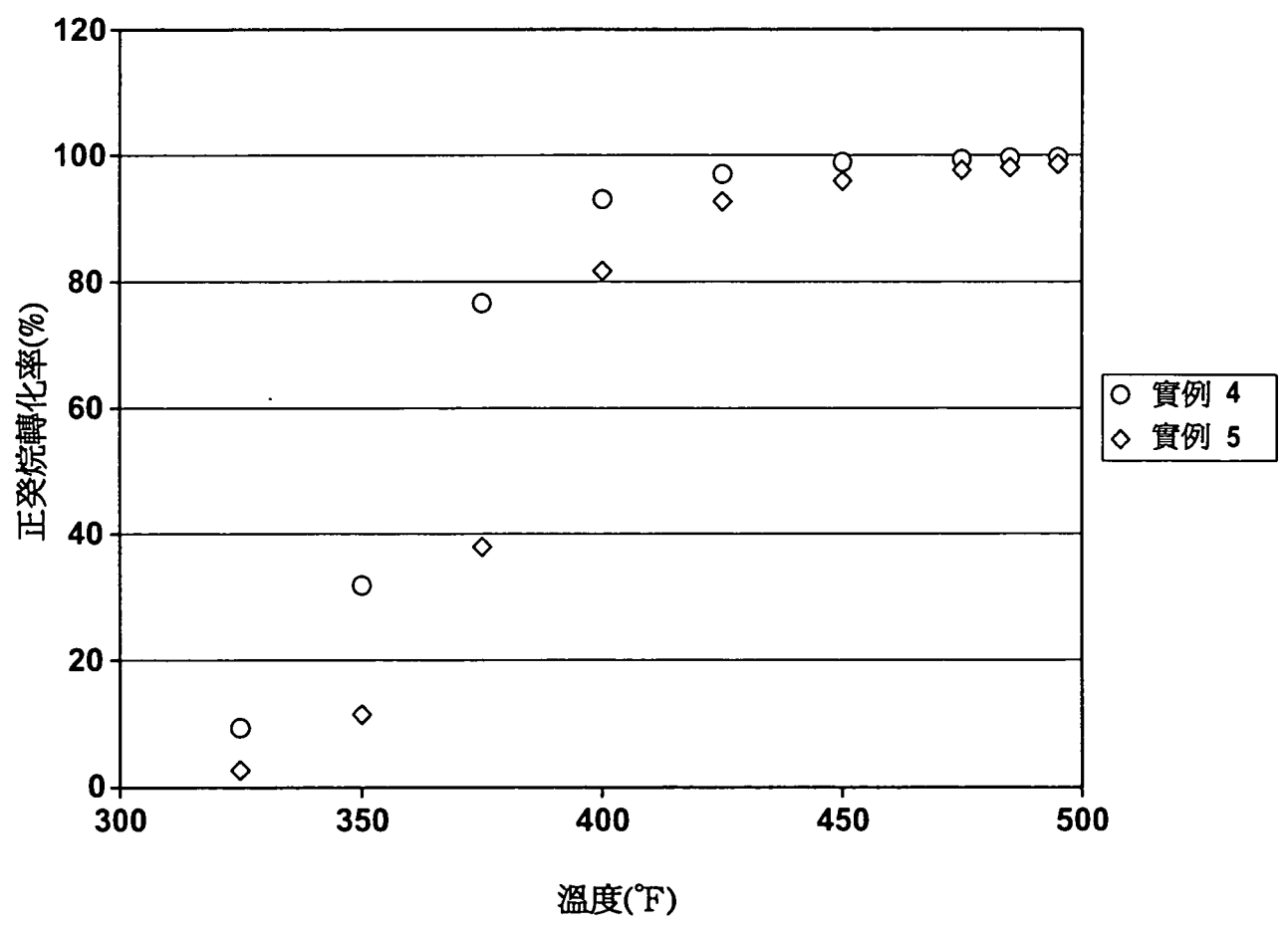


圖2(b)

