



(21)申請案號：100122631

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 06 月 28 日

(51)Int. Cl. : C10G65/12 (2006.01)

(30)優先權：2010/06/29 美國 61/359,571

2011/06/27 美國 13/169,409

(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)；麥卡錫 史蒂芬 MCCARTHY, STEPHEN J. (US)；雷 法蘭克 LAI, FRANK WENYIH (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 6565088

審查人員：林春佳

申請專利範圍項數：75 項 圖式數：9 共 91 頁

(54)名稱

烴類之整合加氫裂解及脫蠟法

INTEGRATED HYDROCRACKING AND DEWAXING OF HYDROCARBONS

(57)摘要

本發明提出一種在酸性條件下，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。此酸性進料可以未分離任何硫和氮污染物的形式送至催化性脫蠟步驟。此整合法包括進料在酸性條件下初步脫蠟，經脫蠟的進料之選擇性加氫裂解，及分離以形成第一柴油產物和底餾份。此底餾份之後暴於額外的加氫裂解和脫蠟以形成第二柴油產物和選擇性的潤滑劑基礎油產物。或者，進料可經加氫處理、分餾、脫蠟、及之後加氫裂解以形成柴油燃料和經脫蠟經加氫裂解的底餾份，此底餾份選擇性地適合作為潤滑劑基礎油。

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. The integrated process includes an initial dewaxing of a feed under sour conditions, optional hydrocracking of the dewaxed feed, and a separation to form a first diesel product and a bottoms fraction. The bottoms fraction is then exposed to additional hydrocracking and dewaxing to form a second diesel product and optionally a lubricant base oil product. Alternatively, a feedstock can be hydrotreated,

fractionated, dewaxed, and then hydrocracked to form a diesel fuel and a dewaxed, hydrocracked bottoms fraction that is optionally suitable for use as a lubricant base oil.

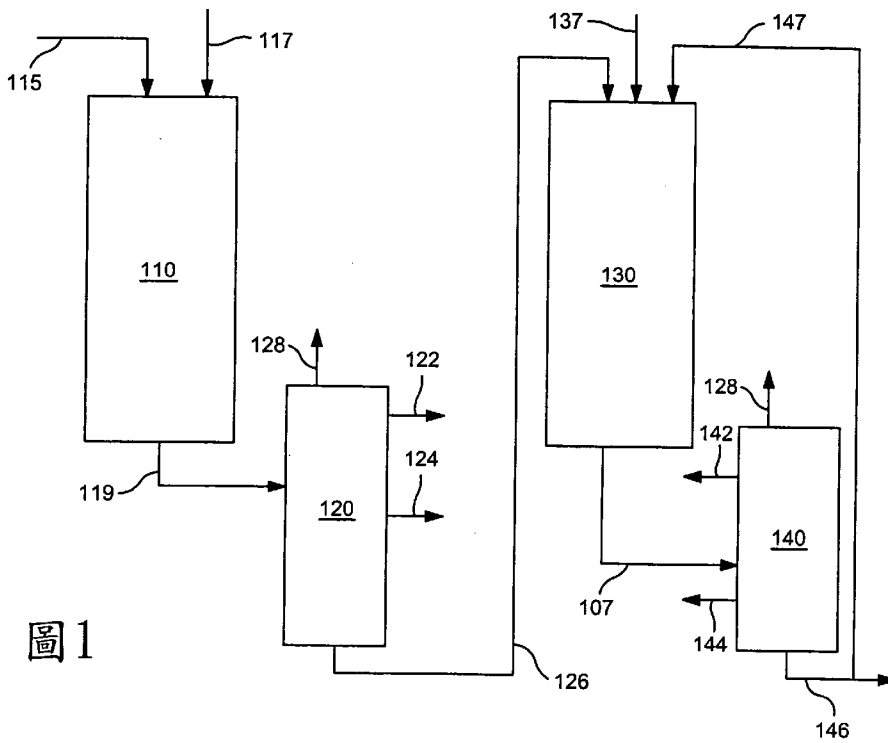


圖 1

- 110 . . . 第一反應階段
- 115 . . . 進料
- 117 . . . 含氫流
- 119 . . . 流出物
- 120 . . . 分離階段
- 122 . . . 輕油餾份
- 124 . . . 柴油產物餾份
- 126 . . . 底餾份
- 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

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：100122631

※申請日：100年06月28日

※IPC分類：C10G 65/12 (2006.01)

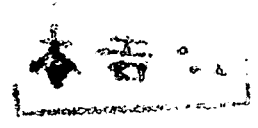
一、發明名稱：(中文／英文)

烴類之整合加氫裂解及脫蠟法

Integrated hydrocracking and dewaxing of hydrocarbons

二、中文發明摘要：

本發明提出一種在酸性條件下，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。此酸性進料可以未分離任何硫和氮污染物的形式送至催化性脫蠟步驟。此整合法包括進料在酸性條件下初步脫蠟，經脫蠟的進料之選擇性加氫裂解，及分離以形成第一柴油產物和底餾份。此底餾份之後暴於額外的加氫裂解和脫蠟以形成第二柴油產物和選擇性的潤滑劑基礎油產物。或者，進料可經加氫處理、分餾、脫蠟、及之後加氫裂解以形成柴油燃料和經脫蠟經加氫裂解的底餾份，此底餾份選擇性地適合作為潤滑劑基礎油。



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. The integrated process includes an initial dewaxing of a feed under sour conditions, optional hydrocracking of the dewaxed feed, and a separation to form a first diesel product and a bottoms fraction. The bottoms fraction is then exposed to additional hydrocracking and dewaxing to form a second diesel product and optionally a lubricant base oil product. Alternatively, a feedstock can be hydrotreated, fractionated, dewaxed, and then hydrocracked to form a diesel fuel and a dewaxed, hydrocracked bottoms fraction that is optionally suitable for use as a lubricant base oil.

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：分離階段

122：輕油餾份

124：柴油產物餾份

126：底餾份

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

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】

本發明係關於用以處理含硫和 / 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 II 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選擇性的餾出產物之方法。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°C 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選擇性的餾出產物之方法。進料的硫含量低於 1000 wppm。選擇性地，此進料可為經加氫處理的進料。選擇性地，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串接至雙重沸石觸媒，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，提出一種製造輕油燃料、柴油燃料和潤滑劑基礎原料之方法。此方法包括令經加氫處理的進料與加氫裂解觸媒在第一有效加氫裂解條件下接觸以製造經加氫裂解的流出物。經加氫處理的進料未經居間分離地串

接至加氫裂解觸媒。經加氫裂解的流出物全數未經分離地串接至催化性脫蠟階段。經加氫裂解的流出物全數在第一有效催化性脫蠟條件下，在脫蠟觸媒存在下脫蠟。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。選擇性地，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。以經加氫處理的進料計，餵至脫蠟階段之液體和氣體形式中之合併的硫總量高於1000重量ppm硫。經脫蠟的流出物分餾以至少製造輕油產物餾份、第一柴油產物餾份、和底餾份。底餾份在第二有效加氫裂解條件下加氫裂解。底餾份亦在第二有效催化性脫蠟條件下脫蠟。底餾份之脫蠟可發生於加氫裂解之前、加氫裂解之後，或加氫裂解步驟之前和之後。經加氫裂解經脫蠟的底餾份分餾以至少形成第二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。此方法包括令經加氫處理的進料與脫蠟觸媒在第一有效脫蠟條件下接觸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。選擇性地，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。經加氫處理的進料未經居間分離地串接至脫蠟觸媒。經脫蠟的流出物分餾以至少製造第一柴油產物餾份和底餾份。底餾份在第一有效加氫裂解條件下加氫裂解。底餾份亦在第二有效催化性脫蠟條件脫蠟。經加氫裂解經脫

蠟的底餾份分餾以至少形成第二柴油產物餾份和潤滑劑基礎油產物餾份。

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。經加氫處理的流出物分餾以至少製造第一柴油產物餾份和底餾份。底餾份在有效催化性脫蠟條件下脫蠟，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。選擇性地，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。底餾份亦在有效加氫裂解條件下加氫裂解。經加氫裂解經脫蠟的底餾份分餾以至少形成第二柴油產物餾份和潤滑劑基礎油產物餾份。

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餾以至少製造第一柴油產物餾份和底餾份；令底餾份在有效加氫裂解條件下加氫裂解；令底餾份在有效催化性脫蠟條件下脫蠟，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；及令經加氫裂解經脫蠟的底餾份分餾以至少形成第二柴油產物餾份和潤滑劑基礎油產物餾份。

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餾以至少製造第一柴油產物餾份和第一底餾份；令底餾份在有效催化性脫蠟條件下脫蠟，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；令經脫蠟的底餾份分餾以至少形成第二柴油產物餾份和第二底餾份，令第二底餾份在有效加氫裂解條件下加氫裂解以形成第三底餾份，和令第三底餾份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。

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餾以至少製造第一柴油產物餾份和第一底餾份；令第一底餾份在有效加氫裂解條件下加氫裂解以形成第二底餾份；令第二底餾份分餾以至少形成第二柴油產物餾份和第三底餾份；令第三底餾份的至少一部分在有效催化性脫蠟條件下脫蠟，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；令經脫蠟的第三底餾份和未經脫蠟的第三底餾份分餾以至少形成輕油產物餾份、第三柴油產物餾份和潤滑劑基礎油產物餾份。

又另一實施例中，提出一種製造輕油燃料、柴油燃料和潤滑劑基礎原料之方法。此方法包括令經加氫處理的進

料與加氫裂解觸媒在第一有效加氫裂解條件下接觸以製造經加氫裂解的流出物。經加氫處理的進料未經居間分離地串接至加氫裂解觸媒。經加氫裂解的流出物全數未經分離地串接至催化性脫蠟階段。經加氫裂解的流出物全數在第一有效催化性脫蠟條件下，在脫蠟觸媒存在下脫蠟。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。選擇性地，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。以經加氫處理的進料計，餵至脫蠟階段之液體和氣體形式中之合併的硫總量高於1000重量ppm硫。經脫蠟的流出物分餾以至少製造輕油產物餾份、第一柴油產物餾份、和底餾份。底餾份在第二有效加氫裂解條件下加氫裂解。底餾份亦在第二有效催化性脫蠟條件下脫蠟。底餾份之脫蠟可發生於加氫裂解之前、加氫裂解之後，或加氫裂解之前和之後。經加氫裂解經脫蠟的底餾份分餾以至少形成第二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，並將嫻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配置。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而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脫硫 (sweet) 或酸性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。此脫蠟觸媒可作為第一階段 (包括進料的初步加氫處理、經加氫處理的進料之加氫裂解、和令來自加氫裂解的流出物脫蠟、和選擇性的最終加氫處理) 之整合法的一部分。或者，在加氫裂解之前，脫蠟階段可用於經加氫處理的進料。選擇性地，可省略加氫裂解階段。經處理的進料可於之後分餾以分離出在低於指定溫度 (如低於 700°F (371°C)) 沸騰的進料部分。之後，可以使用第二階段處理來自分餾塔之未轉化的底餾份。此底餾份可經加氫裂解用於進一步轉化，選擇性地加氫精製，和選擇性地脫蠟。

在慣用的流程中，任何催化性脫蠟和 / 或加氫異構化在獨立反應器中進行。這是因為慣用觸媒被基本上存在於加氫裂解反應器流出物中的雜原子污染物(如 H_2S 、 NH_3 、有機硫和 / 或有機氮)所毒化。因此，慣用流程中，分離步驟用以先降低雜原子污染物的量。因為必須實施蒸餾以自加氫裂解器流出物分離各種餾份，所以此分離必須於蒸餾的同時進行，並因此而在脫蠟之前進行。此意謂可用於柴油或潤滑油基礎原料餾份的一些有價值的烴分子被去除。

各式各樣的實施例中，可以在第一階段的加氫處理和 / 或加氫裂解步驟之後，無須分離階段，包括脫蠟觸媒層。藉由使用可忍受污染物的觸媒，可以在經加氫處理、經加氫裂解或經加氫處理及經加氫裂解的流出物全數上進行溫和的脫蠟步驟。此意謂存在於流出物中之所有的分子暴於溫和脫蠟。此溫和脫蠟將修飾較長鏈分子的沸點，使得分子通常以待轉化成適用於潤滑劑基礎原料之分子的底餾份形式離開蒸餾步驟。類似地，一些適用於潤滑劑基礎原料的分子將轉化成柴油範圍分子。

藉由在第一酸性階段包括脫蠟步驟，來自第一階段的流出物之冷流性質獲改良。此可以使得在第一階段之後，自分餾生成第一柴油產物。在第一階段之後，自分餾製造柴油產物可提供一或多個優點。此可避免第一柴油產物進一步暴於加氫裂解，並藉此降低生成的輕油相對於柴油的量。在第一階段之後，自分餾塔移除柴油產物亦降低在第

二或較後階段處理的流出物體積。又另一優點可為相對於第一階段無脫蠟功能時，來自第一階段的底餾產物的改良性質。例如，作為第二階段之輸入物的底餾份可具有改良的冷流性質。此降低欲達到所欲產物規格，第二階段所須的嚴格度。

此第二階段可以多種方式配置。一個選項可著重柴油製造。此類型的選項中，來自第二階段之未轉化的底餾物的一部分可再循環至第二階段。此可選擇性地進行以消除、以最大化柴油之製造。或者，第二階段可以配置成自底餾份至少製造一些潤滑劑基礎原料。

又另一優點可為藉一些實施例提供彈性。在第一階段和第二階段二者中包括脫蠟能力可使得依所欲產物選擇條件，此不同於就防止觸媒的潛在毒化的觀點選擇條件。

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、僅存在於液體或存於此二者中。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值低。另一替代方案中，觸媒包含未黏合的 10 員環孔、一維沸石。此脫蠟觸媒可另包括金屬加氫功用，如第 VI 或第 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)。)此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。適當進料包括完整和經蒸餘的石油原油、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。

注意到用於耐受酸性處理環境的階段，處理階段中之一部分的硫可為氫處理氣流中所含的硫。此可使得，例如，來自加氫處理反應之含有 H₂S 雜質的氫流流出物作為供至酸性環境法的氫輸入物且不須移除一些或全數 H₂S。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再循環的氫流，或此氫流可來自另一精製方法。

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。選擇性地，多個並接的反應器可用以進行方法的一或多者，或多個並接的反應器可用於一階段中的所有方法。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。經加氫處理的進料全數，未經分離，可於之後在一或多個加氫裂解觸媒存在下加氫裂解。經加氫處理經加氫裂解的全部進料，未經分離，可於之後在一或多個脫蠟觸媒床存在下脫蠟。加氫裂解或脫蠟處理之後，亦可包括選擇性的第二加氫處理觸媒床。藉由無居間分離地進行加氫處理、加氫裂解、和脫蠟法，進行這些方法所須的設備可包括於單一階段中。

另一實例中，藉由令進料暴於一或多個加氫處理觸媒床而使進料經初步加氫處理。經加氫處理的進料全數，未經分離，可於之後在一或多個脫蠟觸媒床存在下脫蠟。經加氫處理經脫蠟的進料全數，未經分離，可於之後選擇性地在一或多個加氫裂解觸媒床存在下加氫裂解。亦可包括選擇性的第二加氫處理觸媒床。藉由無居間分離地進行加氫處理、脫蠟、和加氫裂解法，進行這些方法所須設備可包括於單一階段中。

在酸性環境中加氫處理、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。選擇性地，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餾步驟中。選擇性地，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。此底餾份可以通入包括一或多種類型之加氫處理觸媒的第二加氫處理階段。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，和選擇性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、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。此分離階段 120 係能夠自第一階段生成的流出物分離柴油燃料產物的階段。

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 通入分離階段 120。此分離階段 120 至少可製造柴油產物餾份 124、底餾份 126、和氣相餾份 128。此氣相餾份可包括污染物 (如 H_2S 或 NH_3) 及低沸點物種 (如 C_1-C_4 烴) 二者。選擇性地，此分離階段 120 亦可製造輕油餾份 122 和 / 或煤油餾份 (未示)。來自分離階段的底餾份 126 與第二氫流 137 作為第二加氫處理階段 130 的輸入物。此底餾份在第二階段 130 中加氫處理。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選擇性地再循環 147 回到第二階段 130。

圖 7 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 7 中，所示反應系統包括

第一反應階段 210、第一分餾階段 220、第二反應階段 230、第二分餾階段 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 7 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。適當進料 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加氫處理。一個形式中，第一反應階段 210 可為在有效加氫處理條件下操作的慣用加氫處理反應器。第一階段流出物 219 餵至第一分餾塔 220。第一分餾塔 220 係能夠移除第一燃料 / 柴油範圍物質 228 和第一潤滑油範圍物質 226 的階段。來自分餾塔的第一潤滑油範圍物質 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。第一潤滑油範圍物質 226 在第二反應階段 230 中加氫處理。一個形式中，第二反應階段 230 可為載以脫蠟觸媒並在有效脫蠟條件下操作的加氫脫蠟反應器。來自第二反應階段 230 的此第二流出物 239 通入第二分餾塔 240。此第二分餾塔 240 可製造第二燃料 / 柴油範圍物質 238 和第二潤滑油範圍物質 236。來自第二分餾塔的第二潤滑油範圍物質 236 可以與第三氫流 247 作為第三反應階段 / 加氫處理階段 250 的輸入物。第二潤滑油範圍物質 236 在第三反應階段 250 中加氫處理。一形式中，此第三反應階段 230 可為載有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) 用以製造一或多種產物，如輕油產

物 242、燃料 / 柴油範圍物質 244、或潤滑油範圍物質 246。來自第三反應階段 250 的另一份底餾物 261 可選擇性地經由再循環流 263 循環回到第二反應階段 230 或經由再循環流 265 循環回到第二分餾階段 240 或彼等之組合。當來自第三反應階段 250 的產物未能符合柴油產物 244 或潤滑劑基礎油產物 246 的冷流性質規格並須進一步脫蠟以符合規格時，使用再循環流 263。當來自第三反應階段 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 7 的處理配置可以進一步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有加氫精製觸媒並於有效反應條件操作。

圖 7 之配置使得燃料 / 柴油產率在 3-階段加氫裂解器中最大化。此配置製造具有優良冷流性質的柴油產物。不同於目前技術者，得自加氫裂解器的柴油產物無法製造具有理想冷流性質的柴油且必須於之後脫蠟以改良產物品質。使用圖 7 的處理配置，所有的柴油產物在離開系統之前經充份脫蠟以符合冷流性質要求。

圖 8 出示適用於本發明之替代實施例之利用四個反應階段之一般反應系統的實例。圖 8 中，所示反應系統包括第一反應階段 310、第一分餾階段 320、第二反應階段 330、第二分餾階段 340、第三反應階段 350、和選擇性的第四反應階段 360。第一反應階段 310、第二反應階段 330、第三反應階段 350 和第四反應階段 360 皆以單一反應器示於圖

8中。或者，任何便利數目的反應器可用於第一反應階段310、第二反應階段330、第三反應階段350和/或第四反應階段360。適當的進料315與含氫流317引至第一反應階段310。含氫流亦分別以含氫流337、347和357引入第二反應階段330、第三反應階段350和第四反應階段360。第一反應階段310係在有效加氫處理條件下操作的加氫處理反應器，但亦可選擇性地包括具有加氫異構化和/或加氫裂解觸媒的堆疊床。第一反應階段流出物319餵入第一分餾塔320。第一分餾塔320係能夠移除第一燃料/柴油範圍物質328和第一潤滑油範圍物質326的階段。第二反應階段330中，藉由在有效加氫裂解條件下使輕油裂解，第一潤滑油範圍物質326經加氫裂解以提高VI。此第二反應階段330作為用於來自第一分餾塔320的底餾物326之主要加氫裂解器。選擇性地，使得脫蠟觸媒在加氫裂解觸媒上方或下方，第二反應階段330中亦可有堆疊配置。用於潤滑油生成之最大化，加氫裂解觸媒應位於第二反應階段330的脫蠟觸媒之前。第二反應階段流出物339餵至第二分餾塔340。第二分餾塔340自離開第二反應階段330的第二潤滑油範圍物質336分離第二燃料/柴油範圍物質338。第二燃料/柴油範圍物質338之後與第一燃料/柴油範圍物質328合併形成合併的燃料/柴油範圍物質351，其可於之後選擇性地通至第四反應階段360，該階段基本上係在有效加氫精製條件下操作的加氫精製反應器或在有效脫蠟條件下操作的加氫脫蠟反應器。第四反應階段360作為異構化反

應器以改良第一潤滑油範圍物質 326 和第二燃料 / 柴油範圍物質 338 或合併的燃料 / 柴油範圍物質 351 中之至少一者的冷流性質。或者，不須改良冷流性質時，第二燃料 / 柴油範圍物質 338、或合併的燃料 / 柴油範圍物質 351 可繞過第四階段反應器 360。第三反應階段 350 中，反應器用以改良第二潤滑油範圍物質 336 的效能。第三反應階段 350 可包括脫蠟觸媒、芳族物飽和觸媒或二者並操作以改良冷流性質。第三反應階段流出物 343 得到第三潤滑油範圍物質 343。

圖 8 中，若來自第二分餾塔 340 的第二潤滑油範圍物質 336 不須藉由繞過第三反應階段 350 經由芳族物飽和法和 / 或脫蠟而改良潤滑油效能，則將選擇流徑 342。此配置消除第三反應階段 350。若來自第二分餾器 340 的第二潤滑油範圍物質 336，須藉由通過第三反應階段 350 經由芳族物飽和法和 / 或脫蠟而改良潤滑油效能，則將選擇流徑 341。若來自第一和第二分餾塔的合併燃料 / 柴油範圍物質 351 須藉由第四反應階段 360 經由脫蠟而改良冷流性質，則將選擇流徑 352。最後，若來自第一和第二分餾塔的合併燃料 / 柴油範圍物質 351 不須藉由第四反應階段 360 經由脫蠟而改良冷流性質，則將選擇流徑 353。此配置消除第四反應階段 360。

圖 9 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 9 中，所示反應系統包括第一反應階段 410、第一分餾階段 420、第二反應階段 430

、第三反應階段 440、和第二分餾階段 450。第一反應階段 410、第二反應階段 430和第三反應階段 440皆以單一反應器示於圖 9 中。或者，任何便利數目的反應器可用於第一反應階段 410、第二反應階段 430和 / 或第三反應階段 440。適當進料 415 與含氫流 417 引至第一反應階段 410。此進料在一或多個觸媒床存在下在有效條件下加氫處理。一個形式中，第一反應階段 410 可為在有效加氫處理條件下操作的慣用加氫處理反應器。第一反應階段流出物 419 饋至第一分餾塔 420。第一分餾塔 420 係能夠移除第一燃料 / 柴油範圍物質 428 和第一潤滑油範圍物質 426 的階段。來自分餾塔的第一潤滑油範圍物質 426 與第二氫流 427 作為第二反應階段 / 加氫處理階段 430 的輸入物。第一潤滑油範圍物質 426 在第二反應階段 430 中加氫處理。一個形式中，第二反應階段 430 可為載以加氫裂解觸媒的加氫裂解反應器。來自第二反應階段 430 的此第二流出物 436 通入第三反應階段 440。一個形式中，此第三反應階段 440 為載有脫蠟觸媒的加氫脫蠟反應器，其有含氫流 437 輸入，並在有效加氫脫蠟條件下操作。來自第三反應階段的流出物 445 可於之後輸入第二分餾塔 450。此第二分餾塔 450 可製造第二燃料 / 柴油範圍物質 444 和第二潤滑油範圍物質 446。第二分餾塔 450 可製造一或多種產物，如輕油和 LPG 產物 442、燃料 / 柴油範圍物質 444、或潤滑油範圍物質 446。選擇性地，欲改良燃料 / 柴油範圍產物的冷流性質時，來自第一分餾塔 420 的第一燃料 / 柴油範圍物質 428 的至少一部分可經由

流管 438 再循環至第三反應階段 440。或者，來自第一分餾塔 420 的第一燃料 / 柴油範圍物質 428 的一部分或全數再循環至第三反應階段 (請參考流管 439)。第一和第二燃料 / 柴油範圍物質 439 和 444 可於之後合併而形成合併的燃料 / 柴油範圍產物 448。圖 9 的反應系統特別適用於一併製造具有良好低溫性質的柴油和潤滑油及製造有限量的輕油和 LPG。

圖 2 以圖說明在酸性條件下，用於第一反應階段的四種觸媒配置 (A-D) 的實例。配置 A 為包括加氫處理觸媒的第一反應階段。配置 B 為包括加氫處理觸媒和脫蠟觸媒床的第一反應階段。配置 C 為包括加氫處理觸媒、加氫裂解觸媒、和脫蠟觸媒床的第一反應階段。配置 D 為包括加氫處理觸媒、脫蠟觸媒床和加氫裂解床的第一反應階段。注意到下面的討論中的觸媒“床”可包括觸媒以實體床的一部分供應於階段中之實例。

自配置 A、B、C、或 D 選擇配置可基於所欲產物類型。例如，配置 B 包括加氫處理觸媒和脫蠟觸媒。相較於配置 A，以配置 B 為基礎的酸性反應階段可用以製造具有改良的冷流性質之流出物。在配置 B 中處理而製造的柴油燃料可具有改良的濁點。減少底餾物量的同時，柴油燃料的產率亦獲改良。來自配置 B 的底餾物亦可具有改良的濁點。分餾以分離產物 (如柴油燃料產物) 和污染物氣體 (如 H_2S 和 NH_3) 之後，底餾物可在第二階段中進一步處理。

相較於配置 A，配置 C 亦可提供較高產率的柴油產物

及改良的濁點。此外，基於加氫裂解觸媒之存在，配置 C 具有自底餾物部分製造潤滑油產物的優點。相較於配置 A，底餾物的傾注點可以較高或較低。脫蠟法將降低底餾份的傾注點，而加氫裂解法提高傾注點。相較於配置 C，配置 D 可提供較高的柴油產率，且底餾份的量相對降低。配置 D 中，脫蠟觸媒可提高進料中的烷烴系分子之支化，此可提高加氫裂解觸媒將烷烴系分子轉化成較低沸點物種的能力。

或者，配置 C 和 D 可以與含有加氫處理觸媒及後續加氫裂解觸媒的慣用反應器比較。相較於慣用的加氫處理 / 加氫裂解配置，配置 C 和 D 二者可提供具有改良之濁點的柴油產物，此因脫蠟觸媒存在之故。配置 C 和 D 中之底餾份的傾注點可以較慣用加氫處理 / 加氫裂解法之底餾份的傾注點為低。

在具有對應於配置 B、C 或 D 中之一的階段中處理之底餾份可於之後在第二階段中處理。由於分餾，第二階段可為清理階段，以合併的氣和液相硫為基礎，硫含量低於約 1000 wppm。圖 3 所示者為可用於第二階段之觸媒配置 (E、F、G、和 H) 的實例。配置 E 所示者為包括脫蠟觸媒和加氫裂解觸媒的第二反應階段。配置 F 所示者為包括加氫裂解觸媒和脫蠟觸媒床的第二反應階段。配置 G 所示者為包括脫蠟觸媒、加氫裂解觸媒、和更多脫蠟觸媒床的第二反應階段。注意到配置 G 中，第二組脫蠟觸媒床可包括與第一組觸媒床相同的脫蠟觸媒或不同類型的觸媒。

選擇性地，最終加氫精製觸媒床可加至配置 E、F、或 G 中之任何者。配置 H 係此配置類型，其具有加氫裂解床、脫蠟床、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製觸媒放置在與配置 E、F、或 G 所示觸媒分隔的反應器中。此分隔的反應器以配置 H 表示。注意到加氫精製床可位於來自第二(或非酸性)反應階段的流出物的分餾之前或之後。結果是，必要時，加氫精製可以在來自第二階段的部分流出物上進行。

配置 E、F、和 G 可用以自來自第一酸性階段的底餾份製造燃料產物和潤滑劑基礎油產物二者。配置 F 的柴油燃料的產率高於配置 E，而配置 G 又更高。當然，配置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用於進一步轉化。

在二階段反應系統(如圖 1 所示的二階段系統)中，配置 B、C、或 D 中之任何者可經配置 E、F、或 G 中之任何者修飾。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，加氫精製階段可選擇性地與任何組合使用。

注意到配置 B、C、或 D 與配置 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，配置 C 與配置 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。

雖然 B、C、和 D 具有相對於配置 A 的一些優點，但在一些實施例中，配置 A 亦可用於第一階段。特別地，配置 A 可以與配置 E 或 G 使用，此處，脫蠟觸媒之後為加氫裂解觸媒。

注意到配置 E、F、G、或 H 可選擇性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配置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，用於配置 E 之一個可能的擴張將具有一連串의 交替脫蠟觸媒和加氫裂解觸媒床。用於串接的四個床，此將導致脫蠟 - 加氫裂解 - 脫蠟 - 加氫裂解序列。配置 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，可以在額外的加氫裂解或脫蠟觸媒床之後增加加氫精製觸媒床。

配置之組合的一個例子可為配置 B 與配置 E、F、G、或 H 中之任何者之組合，或特別是與配置 F 或 H 之組合。這些配置類型的可以潛在地有利於提高進料的柴油產率並同時降低輕油量及維持合理的潤滑劑基礎油產率。配置 B 未包括加氫裂解階段，所以在僅加氫處理和脫蠟之後存在於進料中的任何柴油沸騰溫度範圍分子於加氫裂解之前被移

除。可於之後操作此第二階段以便於所欲轉化程度轉化成柴油沸騰範圍分子且未使存在於初進料中的任何柴油分子過度裂解。

配置之組合的另一例子可為配置D與配置E、F、G、或H中之任何者之組合，或特別是與配置E或G之組合。這些配置類型可潛在地有利於使來自進料的柴油產率最大化。配置D中，初步脫蠟觸媒床可用以在進料中製造更長鏈的烷烴，此為接續加氫裂解觸媒更能接受者。脫蠟觸媒用以有助於加氫裂解而非使用提高的溫度或氫分壓時，得以在較溫和的條件下達到較高轉化量。在第二階段中，可持續此轉化法。注意到此配置類型的第二階段可包括再循環環路以進一步提高柴油製造。若希望沒有潤滑油產物，則此可包括全循環(extinction recycle)。

配置之組合的又另一例子可為配置C與配置E、F、G、或H中之任何者之組合，或特別是與配置F或H之組合。這些配置類型可以有利地著重在所須資源減低(reduced footprint)的反應器中製造潤滑劑基礎油。在初步加氫裂解階段之後，具有脫蠟觸媒的配置C可以使得發生初步加氫裂解時，對於進料中的烷烴分子之衝擊降低。此可保留較大量的潤滑劑基礎油產率，並仍具有自第一反應階段製造脫蠟柴油產物的優點。

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 製造之 0W-或 5W-或 10W-等級的機油。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機油或另一潤滑操作。

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°C 至 450°C，或 315°C 至 425°C；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)。

加氫處理觸媒基本上係含有第 VIB 族金屬(以 Fisher Scientific 發表的週期表為基礎)、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 立方公分 / 克，或 0.35 至 0.8 立方公分 / 克。此載體較佳未經鹵素(如氟，此通常提高載體的酸性)促進。

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塊體金屬觸媒、或經負載和塊體金屬觸媒的堆疊床組合。所謂的塊體金屬是指未經負載的觸媒，其中塊體觸媒粒子包含 30-100 重量% 至少一種第 VIII 族非貴金屬和至少一種第 VIB 族金屬，此以塊體觸媒粒子總重為基礎，以金屬氧化物計算且其中塊體觸媒粒子的表面積至少 10 平方米 / 克。此外，較佳地，此處使用的塊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族金屬的塊體觸媒組成物較佳。已發現此情況中，塊體觸媒粒子耐燒結。因此，塊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，這些比值當然適用於含於殼中的金屬。若超過一種第VIB族金屬含於塊體觸媒粒子中，則不同的第VIB族金屬的比值通常非關鍵。此亦適用於超過一種第VIII族非貴金屬的情況。鉬和鎢存在作為第VIB族金屬的情況中，鉬：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族金屬包含鉬和鎢之組合。較佳地，使用鎳/鉬/鎢和鈷/鉬/鎢和鎳/鈷/鉬/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，此處所用塊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，塊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。塊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奈米的孔不存在。此塊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。此塊體金屬加氫處理觸媒的中數直徑不超過 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。

選擇性地，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。用於這些選擇性的加氫處理觸媒床，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或第 VIII 族貴金屬 (如 Pt 和 / 或 Pd) 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 (或在酸性條件下) 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。基本上，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(或在非酸性條件下)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(酸性)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 20°C，或低 30°C，或低 40°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，加氫精製法和芳族物飽和法可以指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。基本上，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加氫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。金屬混合物亦可以塊體金屬觸媒存在，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加氫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，通常非貴金屬高約 20 重量 %。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)，每小時液體空間速度由約 0.1 小時⁻¹ 至約 5 小時⁻¹ LHSV，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第一階段(或酸性環境)之加氫處理的一部分。因為分離未發生於第一階段，所以在階段開始時，進料中的任何硫將仍在流出物中，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、加氫裂解觸媒、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和/或加氫裂解期間內被轉化成 H₂S。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 H₂S 和 NH₃ 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裂解期間內形成的任何輕質氣體 (C₁-C₄) 將會仍存在於流出物中。來自加氫處理法之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，這些硫含量定義為饋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氫裂解和 / 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地再循環。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加氫組分。此金屬加氫組分基本上係第 VI 族和 / 或第 VIII 族金屬。較佳地，此金屬加氫組分係第 VIII 族貴金屬。較佳地，此金屬加氫組分係 Pt、Pd、或彼等之混合物。另一較佳實施例中，此金屬加氫組分可為第 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。

此金屬加氫組分可以任何便利的方式加至觸媒。一個用以添加此金屬加氫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值低的觸媒。例如，ZSM-48，沸石中之氧化矽對氧化鋁的比值可低於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。黏合劑和沸石二者貢獻外表面積的值。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併入觸媒中。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。

在酸性環境中，在催化性脫蠟區中之處理條件可包括溫度由 200 至 450 °C，較佳 270 至 400 °C，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)。

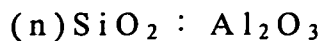
用於在第二階段(或其他酸性環境)中之脫蠟，此脫蠟觸媒條件可以類似於用於酸性環境者。一個實施例中，在第二階段中之條件不及在第一(酸性)階段中之脫蠟條件嚴苛。脫蠟法中的溫度可以比第一階段中的脫蠟法溫度低 20 °C，或低 30 °C，或低 40 °C。在第二階段中的脫蠟壓力可為比第一階段的脫蠟壓力低 100 psig (690 kPa)，或低 200 psig (1380 kPa)，或低 300 psig (2070 kPa)。

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；經煨燒的晶體，如 Na-形式 ZSM-48 晶體；或經煨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。

合成形式的 ZSM-48 晶體製自具有氧化矽、氧化鋁、鹼和六甲季銨 (hexamethonium) 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，合成形式的 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，合成形式的 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，合成形式的 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。用於合成形式的 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。應注意到合成形式的 ZSM-48 晶體之莫耳比與用以製造合成形式的 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此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。此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。此陰離子(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N,N,N,N',N',N'-六甲基-1,6-己二銨二氯。

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，根據本發明之實施例，應施用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。

合成本形式的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。黏合劑耐得住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-氧化鈹和氧化矽-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 晶體亦可與金屬加氫組分使用。金屬加氫組分可源自以 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。亦可使用加氫金屬的混合物，如 Co/Mo、Ni/Mo、Ni/W 和 Pt/Pd，較佳為 Pt/Pd。以觸媒計，一或多種加氫金屬的量可由 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 觸媒以加氫組分的金屬鹽浸滲及加熱。此含有加氫金屬的 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。儘管此提高的酸性，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以 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 之合成方法的例子。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	~15
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 250 rpm 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。合形式式的材料的 XRD 型式顯示典型純相的 ZSM-48 結構。合形式式的材料的 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。合形式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) 煨燒 4 小時而轉化成氫形式。所得 ZSM-48 (70 : 1 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 SiO₂ : Al₂O₃) 氧化

鋁晶體高~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：酸性操作脫蠟觸媒之製造

藉由令65重量%ZSM-48(~70:1 SiO₂: Al₂O₃，參考實例1A)與35重量% P25 TiO₂黏合劑混合並擠壓成1/20英寸四葉形(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煨燒，與硝酸鉍進行鉍交換，並於完全空氣中於1000°F煨燒。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煨燒3小時。微孔表面積對總表面積的比約45%。

下面的實例證實根據本發明之實施例之反應系統各部分的優點。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、酸性反應階段和第二、非酸反應階段二者中。

中級真空氣油進料(MVGO)用於下面的所有實例。初進料性質示於表1。

表 1：MVG0 進料性質

進料性質	MVG0 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 2：階段間餾出物回收之優點的實例

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、氫處理氣體速率、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配置為模型。一配置未具有介於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。第二配置包括分離器以將來自第一階段的流出物分離成 700°F - 和 700°F + 部分。700°F + 部分之後在第二階段中處理。在第二配置之模擬中，700°F - 部分和來自第二階段的流出物在常見的分餾塔

中分餾成柴油和潤滑油產物。注意到包括階段間分離的配置類似於圖 1 所示配置，但圖 1 未顯示來自分離器 120 的餾份通入分離器 140。

模擬的第一序列中，以無階段間分離的配置為模型。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配置。此模擬序列的結果示於圖 4。在模擬的第一序列中，預測於 56% 轉化率時，最高柴油產率為 38 體積%。

第二和第三模擬序列中，使用的配置包括階段間分離（類似於圖 1）。第二序列中，第一階段的轉化率設定於 13%。第三序列中，第一階段的轉化率設定於 24%。如圖 4 所示者，在模擬的第二序列（46 體積%）和第三序列（49 體積%）二者中之最高柴油產率高於於階段間分離之第一序列的最高產率。此柴油產率之提高至少部分由於在第一和第二階段之間移除進料的 700°F - 部分。700°F - 部分之移除防止柴油分子過度裂解成輕油或其他價值較低的產物。

實例 3：改良的柴油產率接續階段間分離之實例

圖 5 出示使用各式各樣的觸媒配置，在 MVGO 進料上進行的一系列操作。用於圖 5 中之操作，所用的第一反應器包括慣用的加氫處理觸媒。MVGO 進料經加氫處理以製造經加氫處理的流出物，其硫含量低於 100 wppm。經加氫處理的流出物之後經分餾以移除所有的餾出物和輕質烴

。未轉化的底餾物在第二反應器中加氫處理。此第二反應器包括加氫裂解觸媒床和位於加氫裂解觸媒床之前或之後的選擇性的脫蠟觸媒床。加氫裂解觸媒係HSZ-390，一種以USY沸石為基礎的觸媒。脫蠟觸媒選自三種選擇之一。一種觸媒類型係以P25 (Degussa)氧化鈦黏合劑黏合之以70：1氧化矽：氧化鋁的ZSM-48分子篩為基礎的觸媒。此觸媒包括65：35的分子篩：黏合劑。相對於觸媒總重，此觸媒亦包括2重量%Pt。另一觸媒係以90：1氧化矽：氧化鋁的ZSM-48分子篩為基礎，包括DT-51D(Rhone-Poulenc)氧化鈦黏合劑和2重量%Pt。第三種觸媒係以64：1氧化矽：氧化鋁的ZSM-23分子篩為基礎的觸媒，包括Versal-300氧化鋁黏合劑和2重量%Pt。下面的討論中，ZSM-48和ZSM-23觸媒可稱為脫蠟觸媒。

如圖5所示者，測試八個不同的配置。一個配置中，僅USY觸媒含括於第二反應器中。其他配置中，USY觸媒與其他觸媒之一堆疊。含括USY觸媒和ZSM-48或ZSM-23觸媒二者的配置中，使用USY對其他觸媒的70：30比。就與進料之接觸言之，USY觸媒可為反應器中之第一或第二者，此如圖5所示者。圖5所示的最終操作中，USY和ZSM-48觸媒床分隔，使得經加氫處理的進料暴於觸媒的4部分序列(USY：ZSM-48：USY：ZSM-48)。此進料於空間速度2小時⁻¹，壓力1275 psig (8.8 MPa)，氫處理氣體速率4000 scf/bbl (7100立方米 / 立方米)處理。溫度變化由320℃至360℃，如圖5所示者。

圖 5 出示於各式各樣操作，進料的柴油燃料產物產率和 700°F + 轉化率。就此實例之目的，選擇沸點範圍 400°F - 700°F 以對應柴油燃料產物。圖 5 中的數據可用以比較僅 USY 觸媒相對於 USY 和另一觸媒二者之堆疊床的柴油產率與 700°F + 之關係。圖 5 中，相較於 USY 觸媒堆疊在脫蠟觸媒上的配置，僅含 USY 觸媒的配置提供相仿或較佳柴油產率。一個例外係 USY 位於 70 : 1 ZSM-48 上方的堆疊床，此處於處理溫度 350°C 觀察到柴油產率提高。反之，相對於僅 USY 觸媒，於處理溫度範圍，具有 ZSM-48 脫蠟觸媒和之後的 USY 觸媒的堆疊床顯示改良的柴油產率。由 330°C 至 350°C，使用 70 : 1 或 90 : 1 ZSM-48 位於 USY 觸媒上方，於相仿轉化率得到改良的柴油產率。

注意到柴油產率的改良部分可以是因為於指定溫度之轉化率提高所致。但是，也顯示與轉化率相關的最大可能產率獲改良。圖 6 出示圖 5 數據的部分圖，其顯示最大柴油產率提高。圖 6 中，對應於僅 USY 觸媒之操作及包括一床各為 ZSM-48 和 USY 者之操作。以圖 6 為基礎，顯示藉由使用脫蠟觸媒 (如 ZSM-48)，之後使用加氫裂解觸媒 (如 USY) 處理進料，以製造 65% 至 90% 轉化率，可達到提高的柴油產率。選擇性地，轉化量可選擇為 70% 至 85%。

所有包括脫蠟觸媒的操作亦顯示總產物品質之顯著改良。關於僅使用 USY 觸媒之操作，總液體產物透明但含括白色沉澱物。關於亦包括脫蠟觸媒之操作，總液體產物透明，無明顯沉澱物。此顯示總液體產物的底餾份或潤滑油

部分之冷流性質(如濁點或傾注點)之改良。

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。經加氫處理經加氫裂解的流出物於之後在適用於酸性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。前述處理以沒有中間分離步驟的方式進行。

經脫蠟的流出物之後經分餾。分餾製造輕油餾份產物和柴油產物餾份。由於第一階段中的加氫處理和脫蠟法，來自分餾塔的柴油產物適用於柴油池。此柴油產物的硫含量為 15 wppm 或更低，濁點低於 -10°C 。此分餾塔亦製造底餾份。底餾份的傾注點低於初始 MVGO 進料的傾注點。

底餾份通入第二反應階段。由於第一階段的加氫處理，底餾份的硫含量低於 50 wppm。第二階段中，底餾份經加氫裂解，加氫精製，及之後脫蠟。來自第二階段的流出物經分餾以形成輕油產物、柴油產物、潤滑劑基礎油產物。選擇性地，潤滑劑基礎油產物的一部分再循環以提高在第二反應階段中製造的柴油量。

額外實施例：

第一個實施例中，提出一種製造輕油燃料、柴油燃料、和潤滑劑基礎原料之方法。此方法包括令經加氫處理的進料與加氫裂解觸媒在第一有效加氫裂解條件下接觸以製造經加氫裂解的流出物，此經加氫處理的進料無居間分離地串接至加氫裂解觸媒；經加氫裂解的流出物全數未經分離地串接至催化性脫蠟階段；經加氫裂解的流出物全數在第一有效催化性脫蠟條件下，在脫蠟觸媒存在下脫蠟，此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餾以至少製造輕油產物餾份、第一柴油產物餾份、和底餾份；令底餾份在第二有效加氫裂解條件下加氫裂解；令底餾份在第二有效催化性脫蠟條件下加氫裂解；及令經加氫裂解經脫蠟的底餾份分餾以至少形成第二柴油產物餾份和潤滑劑基礎油產物餾份。

第二個實施例中，提出根據第一個實施例之方法，其中底餾份之脫蠟於底餾份的該加氫裂解之前進行。

第三個實施例中，提出根據前述實施例中之任何者之方法，其中底餾份在底餾份的該加氫裂解之前和底餾份的該加氫裂解之後脫蠟。

第四個實施例中，提出根據第三個實施例之方法，其中底餾份在底餾份的該加氫裂解之後，在第三有效催化性脫蠟條件下脫蠟。

第五個實施例中，提出根據前述實施例中之任何者之方法，其中經加氫裂解經脫蠟的底餾份在有效加氫精製條

件下加氫精製。

第六個實施例中，提出一種製造柴油燃料和潤滑劑基礎原料之方法。此方法包括令經加氫處理的進料與脫蠟觸媒在第一有效脫蠟條件下接觸以製造經脫蠟的流出物，此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VIII族金屬，以經加氫處理的進料為基礎，餵至脫蠟階段之液體和氣體形式中合併的總硫大於1000重量ppm硫，經加氫處理的進料無居間分離地串接至脫蠟觸媒；令經脫蠟的流出物分餾以至少製造第一柴油產物餾份和底餾份；令底餾份在第二有效加氫裂解條件下加氫裂解；令底餾份在第二有效催化性脫蠟條件下脫蠟；及令經加氫裂解經脫蠟的底餾份分餾而至少形成第二柴油產物餾份和潤滑劑基礎油產物餾份。

第七個實施例中，提出根據第六個實施例之方法，其中底餾份之脫蠟發生於底餾份的該加氫裂解之前。

第八個實施例中，提出根據第七個實施例之方法，其中底餾份在底餾份的該加氫裂解之前脫蠟及在底餾份的該加氫裂解之後脫蠟。

第九個實施例中，提出根據第六至第八個實施例中之任何者之方法，其中包含在經脫蠟的流出物分餾之前，令經脫蠟的進料與加氫裂解觸媒在第一有效加氫裂解條件下接觸。

第十個實施例中，提出根據前述實施例中之任何者之方法，其中第二有效催化性脫蠟條件包括溫度比第一有效

催化性脫蠟條件的溫度低至少約 20°C。

第十一個實施例中，提出根據前述實施例中之任何者之方法，其中作為第一有效加氫裂解條件的一部分或作為第一有效脫蠟條件的一部分而引入的氫氣選自經加氫處理的氣體流出物、乾淨的氫氣、再循環氣體和彼等之組合。

第十二個實施例中，提出根據前述實施例中之任何者之方法，其中脫蠟觸媒包含 $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ 比為 200 : 1 至 30 : 1 並包含 0.1 重量% 至 3.33 重量% 架構 Al_2O_3 含量的分子篩，脫蠟觸媒包括 0.1 至 5 重量% 鉑。

第十三個實施例中，提出根據前述實施例中之任何者之方法，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。

第十四個實施例中，提出根據第十三個實施例之方法，其中分子篩係 ZSM-48、ZSM-23、或彼等之組合，且較佳係 ZSM-48。

第十五個實施例中，提出根據前述實施例中之任何者之方法，其中脫蠟觸媒包含至少一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、氧化鋇、或氧化矽-氧化鋁。

第十六個實施例中，提出根據第十五個實施例之方法，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。

第十七個實施例中，提出根據第十五或第十六個實施

例之方法，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。

第十八個實施例中，提出根據前述實施例中之任何者之方法，其中加氫裂解觸媒係以沸石 Y 為基礎的觸媒。

第十九個實施例中，提出根據前述實施例中之任何者之方法，其中分餾以形成潤滑劑基礎油產物餾份包含形成多種潤滑劑基礎油產物，包括黏度至少 2 cSt 的潤滑劑基礎油產物、和黏度至少 4 cSt 的潤滑劑基礎油產物，其適用於根據 SAE J300 製造之 0W-、5W- 或 10W- 等級機油。

第二十個實施例中，提出根據前述實施例中之任何者之方法，其中潤滑劑基礎油產物餾份的至少一部分再循環作為底餾份的該加氫裂解之輸入物。

第二十一個實施例中，提出根據前述實施例中之任何者之方法，其中第一柴油產物餾份具有的十六烷等級高於經加氫處理的流出物，濁點低於經加氫處理的流出物，或兼具比經加氫處理的流出物較高十六烷等級和較低濁點二者。

第二十二個實施例中，提出根據前述實施例中之任何者之方法，其中第一柴油產物餾份的濁點低於 -10°C，第二柴油產物餾份的濁點低於 -10°C，而經加氫處理的流出物的濁點比第一柴油產物餾份的濁點或第二柴油產物餾份的濁點高 5°C。

第二十三個實施例中，提出根據前述實施例中之任何者之方法，其中第一有效加氫裂解條件包括溫度為 200°C 至 450°C，氫分壓為 250 psig 至 5000 psig (1.8 MPa 至 34.6 MPa)，每小時液體空間速度為 0.2 小時⁻¹ 至 10 小時⁻¹，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)，且較佳地，第一有效加氫裂解條件包括溫度為 300°C 至 450°C，氫分壓為 500 psig 至 2000 psig (3.5 MPa-13.9 MPa)，每小時液體空間速度為 0.3 小時⁻¹ 至 2 小時⁻¹，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)。

第二十四個實施例中，提出根據前述實施例中之任何者之方法，其中第二有效加氫裂解條件包括溫度為 200°C 至 450°C，氫分壓為 250 psig 至 5000 psig (1.8 MPa 至 34.6 MPa)，每小時液體空間速度為 0.2 小時⁻¹ 至 10 小時⁻¹，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)，且較佳地，第二有效加氫裂解條件包括溫度為 300°C 至 450°C，氫分壓為 500 psig 至 2000 psig (3.5 MPa 至 13.9 MPa)，每小時液體空間速度為 0.3 小時⁻¹ 至 2 小時⁻¹，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)。

第二十五個實施例中，提出根據前述實施例中之任何者之方法，其中第一有效脫蠟條件包括溫度由 200°C 至 450°C，較佳 270°C 至 400°C，氫分壓為 1.8 MPa 至 34.6 MPa (250 psi 至 5000 psi)，較佳 4.8 MPa 至 20.8 MPa (700 psi 至

3000 psi)，每小時液體空間速度為0.2小時⁻¹至10小時⁻¹，較佳0.5至3.0小時⁻¹，和氫循環率為35.6立方米 / 立方米至1781立方米 / 立方米(200至10,000 scf/B)，較佳178立方米 / 立方米至890.6立方米 / 立方米(1000至5000scf/B)。

第二十六個實施例中，提出根據前述實施例中之任何者之方法，其中第二有效脫蠟條件包括溫度由200℃至450℃，較佳270℃至400℃，氫分壓為1.8 MPa至34.6 MPa(250 psi至5000 psi)，較佳4.8 MPa至20.8 MPa(700 psi至3000 psi)，每小時液體空間速度為0.2小時⁻¹至10小時⁻¹，較佳0.5至3.0小時⁻¹，和氫循環率為35.6立方米 / 立方米至1781立方米 / 立方米(200至10,000 scf/B)，較佳178立方米 / 立方米至890.6立方米 / 立方米(1000至5000 scf/B)。

第二十七個實施例中，提出用以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餾以至少製造第一柴油產物餾份和底餾份；令底餾份在有效催化性脫蠟條件下脫蠟，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；令底餾份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底餾份分餾以至少形成第二柴油產物餾份和潤滑劑基礎油產物餾份。

第二十八個實施例中，提出根據第二十七個實施例之方法，其中有效加氫裂解條件包括溫度由200°C至450°C，氫分壓為250 psig至5000 psig (1.8 MPa至34.6 MPa)，每小時液體空間速度為0.2小時⁻¹至10小時⁻¹，和氫處理氣體速率為35.6立方米 / 立方米至1781立方米 / 立方米 (200 SCF/B至10,000 SCF/B)。

第二十九個實施例中，提出根據第二十七或第二十八個實施例之方法，其中有效脫蠟條件包括溫度為200°C至450°C，氫分壓為1.8 MPa至34.6 MPa (250 psi至5000 psi)，每小時液體空間速度為0.2小時⁻¹至10小時⁻¹，和氫循環率為35.6立方米 / 立方米至1781立方米 / 立方米 (200至10,000 scf/B)。

第三十個實施例中，提出根據第二十七至第二十九個實施例中之任何者之方法，其中經加氫裂解經脫蠟的底餾物相對於進料之總轉化率為65%至90%，較佳70%至85%。

第三十一個實施例中，提出一種製造柴油燃料和潤滑劑基礎原料之方法，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分餾以至少製造第一柴油產物餾份和底餾份；令底餾份在有效加氫裂解條件下加氫裂解；令底餾份在有效催化性脫蠟條件下脫蠟，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；及令經加氫裂解、經脫蠟的底餾份分餾以至少形成第二柴油產物餾份和潤滑劑基礎油

產物餾份。

第三十二個實施例中，提出根據第三十一個實施例之方法，其中第一柴油產物餾份的至少一部分饋至脫蠟步驟。

第三十三個實施例中，提出根據第三十一至第三十二個實施例之方法，其進一步包括合併第一柴油產物餾份和第二柴油產物餾份。

第三十四個實施例中，提出根據第三十一至第三十三個實施例中之任何者之方法，其進一步包括在第二分餾步驟之前，令經加氫裂解經脫蠟的底餾份在有效加氫精製條件下加氫精製。

第三十五個實施例中，提出一種製造柴油燃料和潤滑劑基礎原料之方法，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分餾以至少製造第一柴油產物餾份和第一底餾份；令底餾份在有效催化性脫蠟條件下脫蠟，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；及令經脫蠟的底餾份分餾以至少形成第二柴油產物餾份和第二底餾份，令第二底餾份在有效加氫裂解條件下加氫裂解以形成第三底餾份，及令第三底餾份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。

第三十六個實施例中，提出根據第三十五個實施例之方法，其中第三底餾份的至少一部分再循環回到脫蠟步驟

第三十七個實施例中，提出根據第三十五至第三十六個實施例之方法，其中第三底餾份的至少一部分再循環回到第二分餾步驟。

第三十八個實施例中，提出根據第三十五至第三十七個實施例中之任何者之方法，其中包括在第三分餾步驟之前，令第三底餾份在有效加氫精製條件下加氫精製。

第三十九個實施例中，提出一種製造柴油燃料和潤滑劑基礎原料之方法，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分餾以至少製造第一柴油產物餾份和第一底餾份；令第一底餾份在有效加氫裂解條件下加氫裂解以形成第二底餾份；令第二底餾份分餾以至少形成第二柴油產物餾份和第三底餾份；令第三底餾份的至少一部分在有效催化性脫蠟條件下脫蠟，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；及令經脫蠟的第三底餾份和未經脫蠟的第三底餾份分餾以至少形成輕油產物餾份、第三柴油產物餾份和潤滑劑基礎油產物餾份。

第四十個實施例中，提出根據第三十九個實施例之方法，其進一步包括令第一柴油產物餾份、第二柴油產物餾份或彼等之組合的一部分在有效催化性脫蠟條件下脫蠟。

第四十一個實施例中，提出根據第三十九至第四十個實施例之方法，其進一步包括合併第一柴油產物餾份、第

二柴油產物餾份和第三柴油產物餾份。

第四十二個實施例中，提出根據第三十九至第四十一個實施例之方法，其進一步包括在第三分餾步驟之前，令經脫蠟的第三底餾份在有效加氫精製條件下加氫精製。

第四十三個實施例中，提出一種製造輕油燃料、柴油燃料和潤滑劑基礎原料之方法，包括：令經加氫處理的進料無居間分離地與加氫裂解觸媒在第一有效加氫裂解條件下接觸以製造經加氫裂解的流出物；未經居間分離地，令經加氫裂解的流出物全數在第一有效催化性脫蠟條件下，在第一脫蠟觸媒(其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族金屬或第VIII族金屬或彼等之組合)存在下催化性脫蠟，以形成經脫蠟的流出物，其中以經加氫處理的進料計，餵至催化性脫蠟步驟之液體和氣體形式中之合併的硫總量高於1000重量ppm硫；令經脫蠟的流出物分餾以至少製造輕油產物餾份、第一柴油產物餾份、和底餾份；令底餾份在第二有效加氫裂解條件下加氫裂解；令底餾份在第二有效催化性脫蠟條件下，在第二脫蠟觸媒(其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族金屬或第VIII族金屬或彼等之組合)存在下催化性脫蠟；和令經加氫裂解經脫蠟的底餾份分餾以至少形成第二柴油產物餾份和潤滑劑基礎油產物餾份。

第四十四個實施例中，提出根據第四十三個實施例之方法，其中第一脫蠟觸媒、第二脫蠟觸媒、或第一脫蠟觸

媒和第二脫蠟觸媒二者包括至少一種低表面積金屬氧化物、耐火黏合劑。

第四十五個實施例中，提出根據第四十三至第四十四個實施例之方法，其中底餾份之催化性脫蠟發生於第二加氫裂解步驟之前、第二加氫裂解步驟之後，或第二加氫裂解步驟之前和之後。

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之全數列入參考。

文中列出數值下限和數值上限時，含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配置例。

圖 3 以圖說明用於第二反應階段的觸媒配置例。

圖 4 出示用於各式各樣處理配置之預測的柴油燃料產物產率。

圖 5 和 6 以圖說明各式各樣的處理配置測得的進料轉化率和柴油燃料產物產率。

圖 7 以圖說明根據本發明之替代實施例的三階段反應系統的例子。

圖 8 以圖說明根據本發明之替代實施例的四階段反應系統的例子。

圖 9 以圖說明根據本發明之替代實施例的另一個三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：分離階段

122：輕油餾份

124：柴油產物餾份

126：底餾份

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
- 210：第一反應階段
- 215：進料
- 217：含氫流
- 219：流出物
- 220：第一分餾階段
- 226：第一潤滑油範圍物質
- 228：第一燃料 / 柴油範圍物質
- 230：第二反應階段
- 236：第二潤滑油範圍物質
- 237：第二氫流
- 238：第二燃料 / 柴油範圍物質
- 239：第二流出物
- 240：第二分餾階段
- 242：輕油產物
- 244：燃料 / 柴油範圍物質
- 246：潤滑劑範圍物質
- 247：第三氫流

- 250 : 第三反應階段
- 260 : 底餾份
- 263 : 再循環流
- 265 : 再循環流
- 310 : 第一反應階段
- 315 : 進料
- 317 : 含氫流
- 319 : 第一反應階段流出物
- 320 : 第一分餾塔
- 320 : 第一分餾階段
- 326 : 第一潤滑油範圍物質
- 328 : 第一燃料 / 柴油範圍物質
- 330 : 第二反應階段
- 336 : 第二潤滑油範圍物質
- 337 : 含氫流
- 338 : 第二燃料 / 柴油範圍物質
- 339 : 第二反應階段流出物
- 340 : 第二分餾階段
- 341 : 流徑
- 342 : 流徑
- 343 : 第三反應階段流出物
- 350 : 第三反應階段
- 351 : 合併的燃料 / 柴油範圍物質
- 352 : 流徑

- 353 : 流徑
- 357 : 含氫流
- 360 : 第四反應階段
- 410 : 第一反應階段
- 415 : 進料
- 417 : 含氫流
- 419 : 第一反應階段流出物
- 420 : 第一分餾階段
- 426 : 第一潤滑油範圍物質
- 427 : 第二氫流
- 428 : 第一燃料 / 柴油範圍物質
- 430 : 第二反應階段
- 436 : 第二流出物
- 437 : 含氫流
- 438 : 流管
- 439 : 第一燃料 / 柴油範圍物質
- 440 : 第三反應階段
- 442 : 輕油和 LPG 產物
- 444 : 第二燃料 / 柴油範圍物質
- 445 : 第三反應階段的流出物
- 446 : 第二潤滑油範圍物質
- 448 : 合併的燃料 / 柴油範圍產物
- 450 : 第二分餾階段

七、申請專利範圍：

1. 一種製造輕油燃料、柴油燃料、和潤滑劑基礎原料之方法，包含：

令經加氫處理的進料與加氫裂解觸媒在第一有效加氫裂解條件下接觸以製造經加氫裂解的流出物，經加氫處理的進料未經居間分離地串接至加氫裂解觸媒；

令經加氫裂解的流出物全數未經分離地串接至催化性脫蠟階段；

令經加氫裂解的流出物全數在第一有效催化性脫蠟條件下，在脫蠟觸媒存在下脫蠟，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餾以至少製造輕油產物餾份、第一柴油產物餾份、和底餾份；

令底餾份在第二有效加氫裂解條件下加氫裂解；

令底餾份在第二有效催化脫蠟條件下脫蠟；和

令經加氫裂解經脫蠟的底餾份分餾以至少形成第二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，其中第二有效催化性脫蠟條件包括溫度比第一有效催化性脫蠟條件的溫度低至少約20°C。

3. 如申請專利範圍第1項之方法，其中在底餾份的該加氫裂解之前，底餾份經脫蠟。

4. 如申請專利範圍第1項之方法，其中在底餾份的該

加氫裂解之前及底餾份的該加氫裂解之後，底餾份經脫蠟。

5.如申請專利範圍第4項之方法，其中在底餾份的該加氫裂解之後，底餾份在第三有效催化性脫蠟條件下脫蠟。

6.如申請專利範圍第1項之方法，其中經加氫裂解經脫蠟的底餾份於有效加氫精製條件下加氫精製。

7.如申請專利範圍第1項之方法，其中作為第一有效加氫裂解條件的一部分或作為第一有效脫蠟條件的一部分而引入的氫氣選自經加氫處理的氣體流出物、乾淨的氫氣、再循環氣體和彼等之組合。

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

9.如申請專利範圍第8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。

10.如申請專利範圍第9項之方法，其中分子篩係 ZSM-48、ZSM-23、或彼等之組合。

11.如申請專利範圍第1項之方法，其中脫蠟觸媒包含至少一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。

12.如申請專利範圍第11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。

13.如申請專利範圍第11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。

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

15.如申請專利範圍第1項之方法，其中分餾以形成潤滑劑基礎油產物餾份包含形成多種潤滑劑基礎油，包括黏度至少2cSt的潤滑劑基礎油產物、和黏度至少4 cSt的潤滑劑基礎油產物，其適用於根據SAE J300製造之0W-、5W-或10W-等級機油。

16.如申請專利範圍第1項之方法，其中潤滑劑基礎油產物餾份的至少一部分再循環作為該底餾份的該加氫裂解之輸入物。

17.一種製造柴油燃料和潤滑劑原料之方法，包含：

令經加氫處理的進料與脫蠟觸媒在第一有效脫蠟條件下接觸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，經加氫處理的進料未經居間分離地串接至脫蠟觸媒；

令經脫蠟的流出物分餾以至少製造第一柴油產物餾份和底餾份；

令底餾份在第二有效加氫裂解條件下加氫裂解；

令底餾份在第二有效催化性脫蠟條件脫蠟；和

令經加氫裂解經脫蠟的底餾份分餾以至少形成第二柴油產物餾份和潤滑劑基礎油產物餾份。

18.如申請專利範圍第17項之方法，其中令底餾份脫蠟發生於底餾份的該加氫裂解之前。

19.如申請專利範圍第18項之方法，其中在該底餾份的該加氫裂解之前，底餾份脫蠟，及在該底餾份的該加氫裂解之後，底餾份脫蠟。

20.如申請專利範圍第17項之方法，其另包含在經脫蠟的流出物分餾之前，令經脫蠟的進料與加氫裂解觸媒在第一有效加氫裂解條件下接觸。

21.一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分餾以至少製造第一柴油產物餾份和底餾份；

令底餾份在有效催化性脫蠟條件下脫蠟，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；

令底餾份在有效加氫裂解條件下加氫裂解；和

令經加氫裂解經脫蠟的底餾份分餾以至少形成第二柴油產物餾份和潤滑劑基礎油產物餾份。

22.如申請專利範圍第21項之方法，其中該有效加氫裂解條件包括溫度為200°C至450°C，氫分壓為250 psig至5000 psig (1.8 MPa至34.6 MPa)，每小時液體空間速度為0.2小時⁻¹至10小時⁻¹，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)。

23.如申請專利範圍第21項之方法，其中該有效脫蠟條件包括溫度由200°C至450°C，氫分壓為1.8 MPa至34.6 MPa (250 psig至5000 psig)，每小時液體空間速度為0.2小時⁻¹至10小時⁻¹，和氫循環率為35.6立方米/立方米至1781立方米/立方米(200至10,000 scf/B)。

24.如申請專利範圍第21項之方法，其中經加氫裂解經脫蠟的底部物相對於進料之總轉化率為70%至90%。

25.一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餾以製造第一柴油產物餾份和底餾份；

令底餾份在有效加氫裂解條件下加氫裂解；

令底餾份在有效催化性脫蠟條件下脫蠟，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；

及令經加氫裂解經脫蠟的底餾份分餾以至少形成第二柴油產物餾份和潤滑劑基礎油產物餾份。

26.如申請專利範圍第25項之方法，其中第一柴油產物餾份的至少一部分餵至脫蠟步驟。

27.如申請專利範圍第25項之方法，其進一步包含合併第一柴油產物餾份和第二柴油產物餾份。

28.如申請專利範圍第25項之方法，其中有效加氫處理條件包括溫度為 200°C 至 450°C ，氫分壓為 1.8 MPa 至 34.6 MPa (250 psig 至 5000 psig)，每小時液體空間速度為 0.2 小時^{-1} 至 10 小時^{-1} ，和氫氣循環率為 35.6 立方米 / 立方米 至 1781 立方米 / 立方米 (200 至 $10,000\text{ scf/B}$)。

29.如申請專利範圍第25項之方法，其中有效加氫裂解條件包括溫度由 200°C 至 450°C ，氫分壓為 250 psig 至 5000 psig (1.8 MPa 至 34.6 MPa)，每小時液體空間速度為 0.2 小時^{-1} 至 10 小時^{-1} ，和氫處理氣體速率為 35.6 立方米 / 立方米 至 1781 立方米 / 立方米 (200 SCF/B 至 $10,000\text{ SCF/B}$)。

30.如申請專利範圍第25項之方法，其中有效脫蠟條件包括溫度為 200°C 至 450°C ，氫分壓為 1.8 MPa 至 34.6 MPa (250 psig 至 5000 psig)，每小時液體空間速度為 0.2 小時^{-1} 至 10 小時^{-1} ，和氫循環率為 35.6 立方米 / 立方米 至 1781 立方米 / 立方米 (200 至 $10,000\text{ scf/B}$)。

31.如申請專利範圍第25項之方法，其中作為有效加氫處理條件、有效脫蠟條件、或有效加氫裂解條件的一部分而引入的氫氣選自經加氫處理的氣體流出物、乾淨的氫氣、再循環氣體和彼等之組合。

32.如申請專利範圍第25項之方法，其中脫蠟觸媒包含 SiO_2 ： Al_2O_3 比為200：1至30：1並包含0.1重量%至3.33重量%架構 Al_2O_3 含量的分子篩，脫蠟觸媒包括0.1至5重量%鉑。

33.如申請專利範圍第32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。

34.如申請專利範圍第33項之方法，其中分子篩係ZSM-48、ZSM-23、或彼等之組合。

35.如申請專利範圍第25項之方法，其中脫蠟觸媒包含至少一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。

36.如申請專利範圍第35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。

37.如申請專利範圍第35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。

38.如申請專利範圍第25項之方法，其中加氫裂解觸媒係以沸石Y為基礎的觸媒。

39.如申請專利範圍第25項之方法，其進一步包括在第二分餾步驟之前，令經加氫裂解經脫蠟的底餾物在有效加氫精製條件下加氫精製。

40.如申請專利範圍第25項之方法，其中分餾以形成潤滑劑基礎油產物餾份包含形成多種潤滑劑基礎油，包括黏度至少2cSt的潤滑劑基礎油產物、和黏度至少4 cSt的潤滑劑基礎油產物，其適用於根據SAE J300製造之0W-、5W-或10W-等級機油。

41.一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餾以至少製造第一柴油產物餾份和第一底餾份；

令底餾份在有效催化性脫蠟條件下脫蠟，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；

令經脫蠟的底餾份分餾以至少形成第二柴油產物餾份和第二底餾份，

令第二底餾份在有效加氫裂解條件下加氫裂解以形成第三底餾份，和

令第三底餾份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。

42.如申請專利範圍第41項之方法，其中該第三底餾份的至少一部分再循環回到脫蠟步驟。

43.如申請專利範圍第41項之方法，其中該第三底餾份的至少一部分再循環回到第二分餾步驟。

44.如申請專利範圍第41項之方法，其中有效加氫處理條件包括溫度為 200°C 至 450°C ，氫分壓為 1.8 MPa 至 34.6 MPa (250 psig 至 5000 psig)，每小時液體空間速度為 0.2 小時^{-1} 至 10 小時^{-1} ，和氫氣循環率為 35.6 立方米 / 立方米 至 1781 立方米 / 立方米 (200 至 $10,000\text{ scf/B}$)。

45.如申請專利範圍第41項之方法，其中有效加氫裂解條件包括溫度由 200°C 至 450°C ，氫分壓為 250 psig 至 5000 psig (1.8 MPa 至 34.6 MPa)，每小時液體空間速度為 0.2 小時^{-1} 至 10 小時^{-1} ，和氫處理氣體速率為 35.6 立方米 / 立方米 至 1781 立方米 / 立方米 (200 SCF/B 至 $10,000\text{ SCF/B}$)。

46.如申請專利範圍第41項之方法，其中有效脫蠟條件包括溫度為 200°C 至 450°C ，氫分壓為 1.8 MPa 至 34.6 MPa (250 psig 至 5000 psig)，每小時液體空間速度為 0.2 小時^{-1} 至 10 小時^{-1} ，和氫循環率為 35.6 立方米 / 立方米 至 1781 立方米 / 立方米 (200 至 $10,000\text{ scf/B}$)。

47.如申請專利範圍第41項之方法，其中作為有效加氫處理條件、有效脫蠟條件、或有效加氫裂解條件的一部分而引入的氫氣選自經加氫處理的氣體流出物、乾淨的氫氣、再循環氣體和彼等之組合。

48.如申請專利範圍第41項之方法，其中脫蠟觸媒包含 $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ 比為 $200 : 1$ 至 $30 : 1$ 並包含 0.1 重量%至 3.33 重量%架構 Al_2O_3 含量的分子篩，脫蠟觸媒包括 0.1 至 5 重量%鉑。

49.如申請專利範圍第48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。

50.如申請專利範圍第49項之方法，其中分子篩係ZSM-48、ZSM-23、或彼等之組合。

51.如申請專利範圍第41項之方法，其中脫蠟觸媒包含至少一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。

52.如申請專利範圍第51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。

53.如申請專利範圍第51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。

54.如申請專利範圍第41項之方法，其中加氫裂解觸媒係以沸石Y為基礎的觸媒。

55.如申請專利範圍第41項之方法，其另包括在第三分餾步驟之前，令第三底餾份在有效加氫精製條件下加氫精製。

56.如申請專利範圍第41項之方法，其中分餾以形成潤滑劑基礎油產物餾份包含形成多種潤滑劑基礎油，包括黏度至少2cSt的潤滑劑基礎油產物、和黏度至少4 cSt的潤滑劑基礎油產物其適用於根據SAE J300製造之0W-、5W-

或 10W-等級機油。

57. 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餾以至少製造第一柴油產物餾份和第一底餾份；

令第一底餾份在有效加氫裂解條件下加氫裂解以形成第二底餾份；

令第二底餾份分餾以至少形成第二柴油產物餾份和第三底餾份；

令第三底餾份的至少一部分在有效催化性脫蠟條件下脫蠟，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；

令經脫蠟的第三底餾份和未經脫蠟的第三底餾份分餾以至少形成輕油產物餾份、第三柴油產物餾份和潤滑劑基礎油產物餾份。

58. 如申請專利範圍第 57 項之方法，其另包括令第一柴油產物餾份、第二柴油產物餾份或彼等之組合在有效催化性脫蠟條件下脫蠟。

59. 如申請專利範圍第 57 項之方法，其另包括合併第一柴油產物餾份、第二柴油產物餾份和第三柴油產物餾份。

60.如申請專利範圍第57項之方法，其中有效加氫處理條件包括溫度為200℃至450℃，氫分壓為1.8 MPa至34.6 MPa (250 psig至5000 psig)，每小時液體空間速度為0.2小時⁻¹至10小時⁻¹，和氫氣循環率為35.6立方米 / 立方米至1781立方米 / 立方米(200至10,000 scf/B)。

61.如申請專利範圍第57項之方法，其中有效加氫裂解條件包括溫度由200℃至450℃，氫分壓為250 psig至5000 psig (1.8 MPa至34.6 MPa)，每小時液體空間速度為0.2小時⁻¹至10小時⁻¹，和氫處理氣體速率為35.6立方米 / 立方米至1781立方米 / 立方米(200 SCF/B至10,000 SCF/B)。

62.如申請專利範圍第57項之方法，其中有效脫蠟條件包括溫度為200℃至450℃，氫分壓為1.8 MPa至34.6 MPa (250 psig至5000 psig)，每小時液體空間速度為0.2小時⁻¹至10小時⁻¹，和氫循環率為35.6立方米 / 立方米至1781立方米 / 立方米(200至10,000 scf/B)。

63.如申請專利範圍第57項之方法，其中作為有效加氫處理條件、有效脫蠟條件、或有效加氫裂解條件的一部分而引入的氫氣選自經加氫處理的氣體流出物、乾淨的氫氣、再循環氣體和彼等之組合。

64.如申請專利範圍第57項之方法，其中脫蠟觸媒包含SiO₂ : Al₂O₃比為200 : 1至30 : 1並包含0.1重量%至3.33重量%架構Al₂O₃含量的分子篩，脫蠟觸媒包括0.1至5重量%鉑。

65.如申請專利範圍第64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。

66.如申請專利範圍第65項之方法，其中分子篩係ZSM-48、ZSM-23、或彼等之組合。

67.如申請專利範圍第57項之方法，其中脫蠟觸媒包含至少一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。

68.如申請專利範圍第67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。

69.如申請專利範圍第67項之方法，其中該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。

70.如申請專利範圍第57項之方法，其中加氫裂解觸媒係以沸石Y為基礎的觸媒。

71.如申請專利範圍第57項之方法，其中另包括在第三分餾步驟之前，令經脫蠟的第三底餾份在有效加氫精製條件下加氫精製。

72.如申請專利範圍第57項之方法，其中分餾以形成潤滑劑基礎油產物餾份包含形成多種潤滑劑基礎油，包括黏度至少2cSt的潤滑劑基礎油產物、和黏度至少4cSt的潤滑劑基礎油產物其適用於根據SAE J300製造之0W-、5W-

或 10W-等級機油。

73. 一種製造輕油燃料、柴油燃料、和潤滑劑基礎原料之方法，包含：

令經加氫處理的進料未經居間分離地與加氫裂解觸媒在第一有效加氫裂解條件下接觸以製造經加氫裂解的流出物；

未經居間分離地，令經加氫裂解的流出物全數在第一有效催化性脫蠟條件下，在第一脫蠟觸媒(其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)存在下催化性脫蠟，以形成經脫蠟的流出物，其中以經加氫處理的進料計，餵至催化性脫蠟步驟之液體和氣體形式中之合併的硫總量高於 1000 重量 ppm 硫；

令經脫蠟的流出物分餾以至少製造輕油產物餾份、第一柴油產物餾份、和底餾份；

令底餾份在第二有效加氫裂解條件下加氫裂解；

令底餾份在第二有效催化性脫蠟條件下，在第二脫蠟觸媒(其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)存在下催化性脫蠟；和

令經加氫裂解經脫蠟的底餾份分餾以至少形成第二柴油產物餾份和潤滑劑基礎油產物餾份。

74. 如申請專利範圍第 73 項之方法，其中第一脫蠟觸媒、第二脫蠟觸媒、或第一脫蠟觸媒和第二脫蠟觸媒二者

包括至少一種低表面積金屬氧化物、耐火黏合劑。

75.如申請專利範圍第73項之方法，其中底餾份之催化性脫蠟發生於第二加氫裂解步驟之前、第二加氫裂解步驟之後，或第二加氫裂解步驟之前和之後。

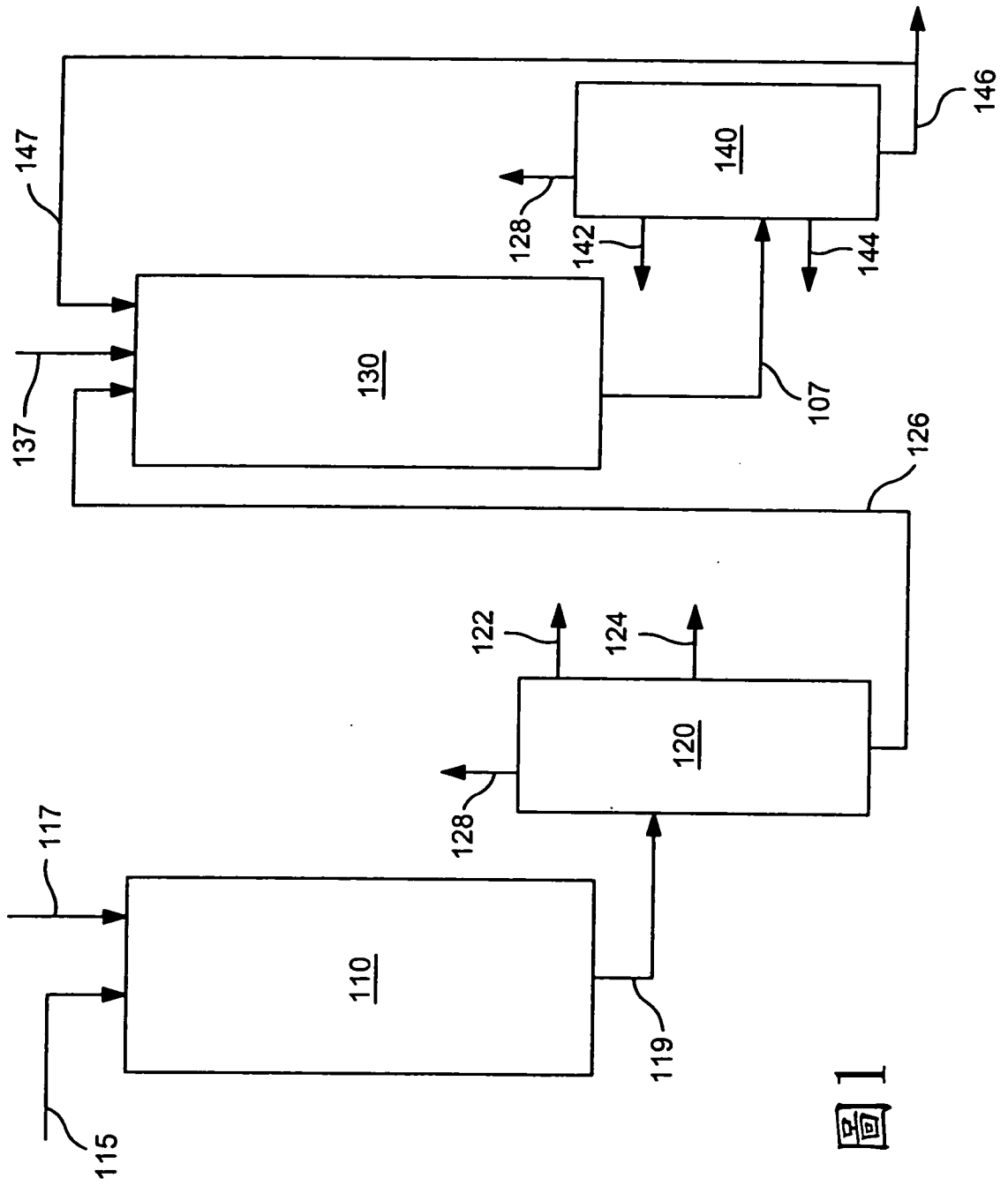


圖1

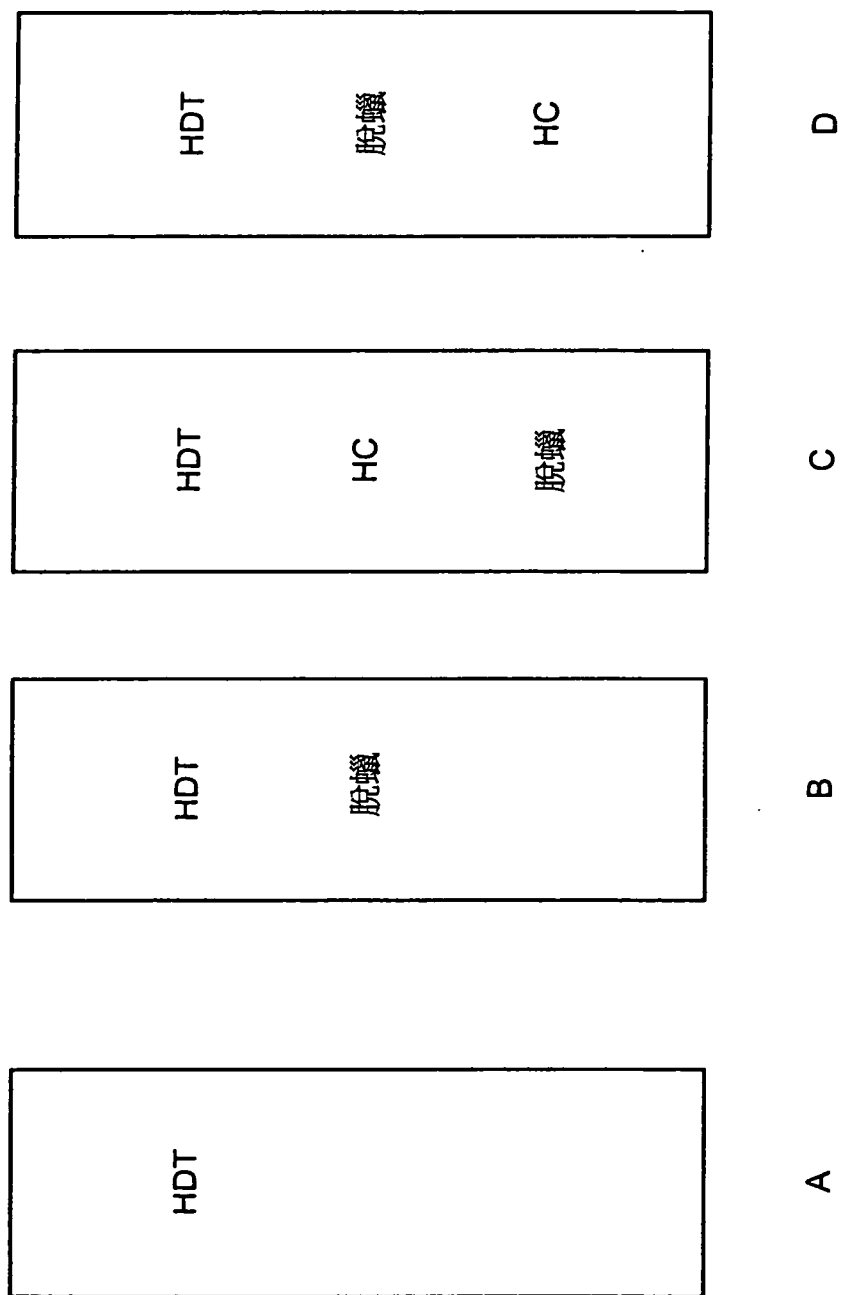


圖2

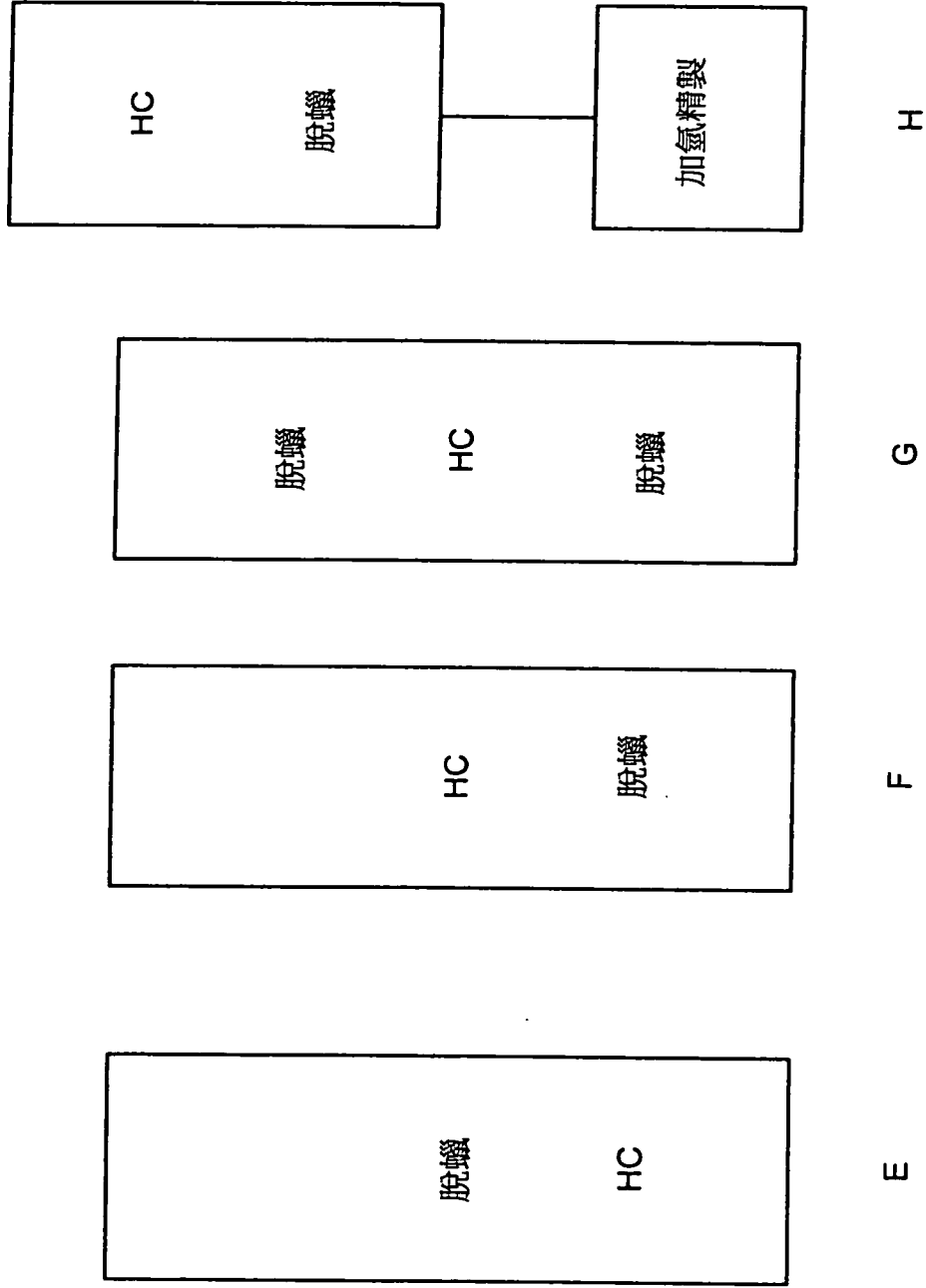


圖3

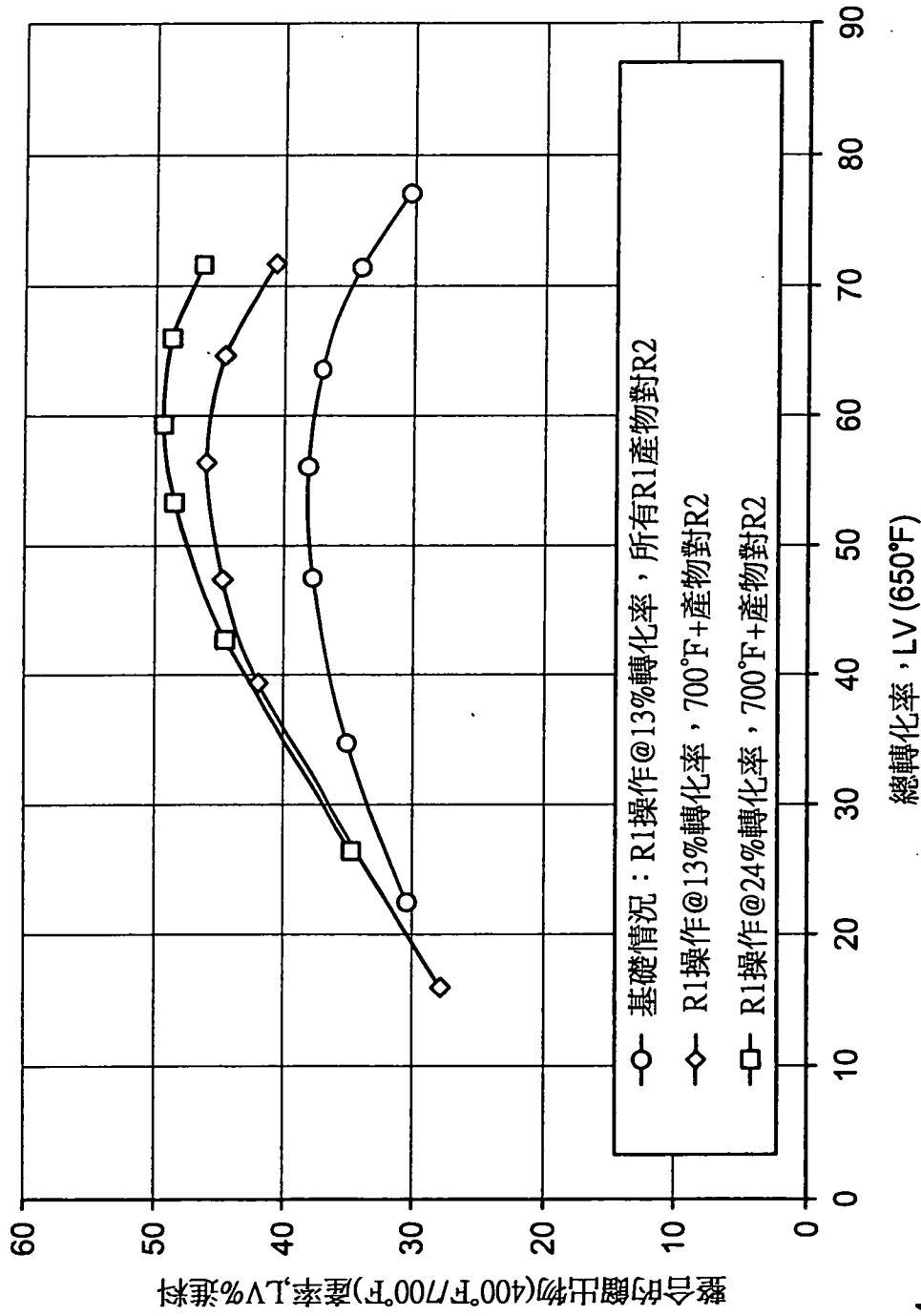


圖4

	320 C		330 C		340 C		350 C		360 C	
	轉化率 (重量%)	柴油產率 (重量%)	轉化率 (重量%)	柴油產率 (重量%)	轉化率 (重量%)	柴油產率 (重量%)	轉化率 (重量%)	柴油產率 (重量%)	轉化率 (重量%)	柴油產率 (重量%)
USY	26.38	19.9	36.85	25.39	49.16	30.08	68.92	35.68	90.21	34
ZSM-48 (70:1)/USY	26.56	19.67	41.38	27.92	60.51	35.53	84.15	39.18	97.21	29.36
USY/ZSM- 48 (70:1)	24.46	18.47	33.66	23.79	47.95	29.98	70.73	36.04	88.79	29.25
ZSM-48 (90:1)/USY	26.25	19	40.42	26.2	58.29	33.04	82.2	37.83	96.67	29.35
USY/ZSM- 48 (90:1)	23.45	17.35	32.42	22.5	46.21	28.48	68.74	34.59	87.54	28.85
ZSM-23 (64:1)/USY	28	19.04	39.39	24.08	52.26	28.38	71.72	34.2	89.12	32.22
USY/ZSM- 23 (64:1)	24.14	16.9	32.38	20.91	41.5	25.2	61.74	32.02	80.56	31.33

圖5

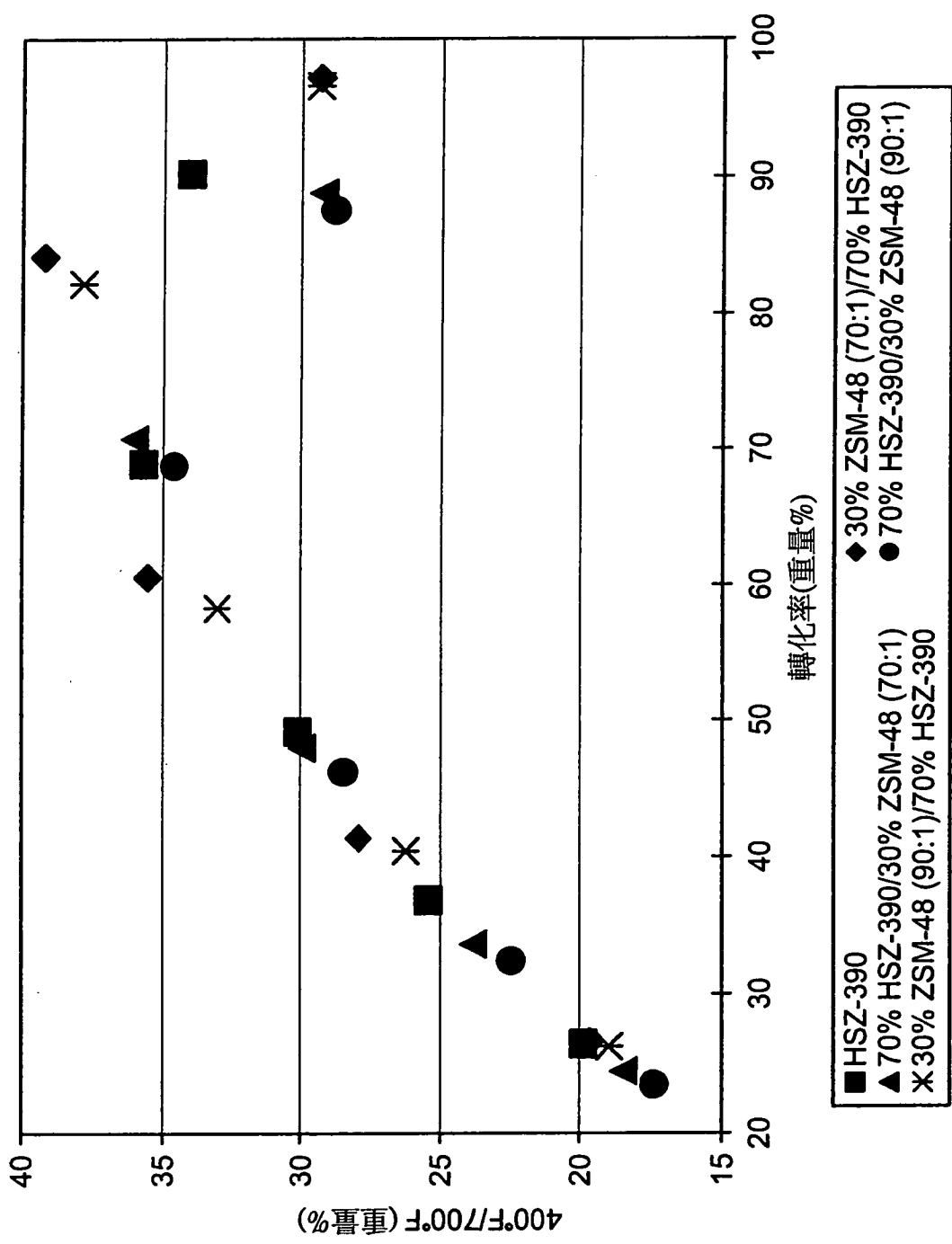


圖6

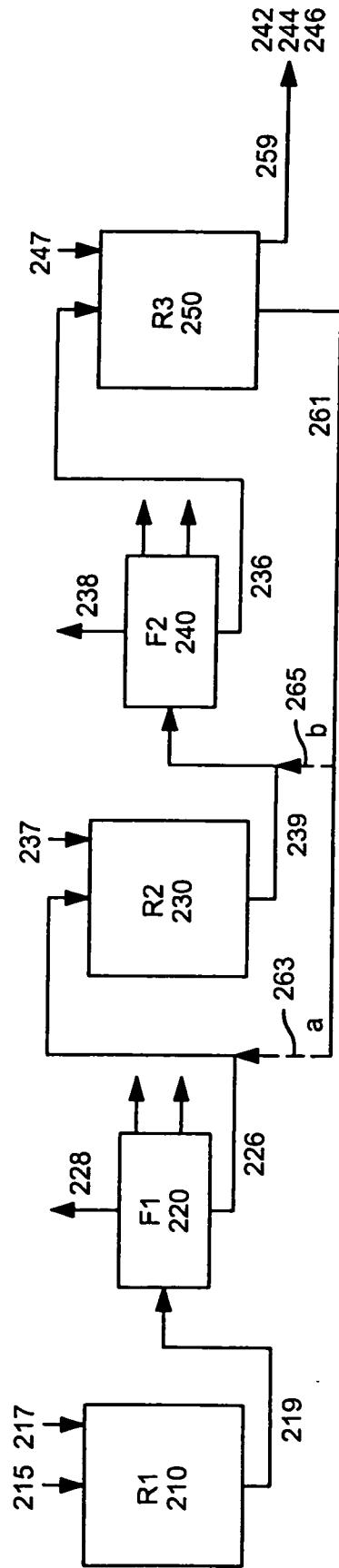


圖7

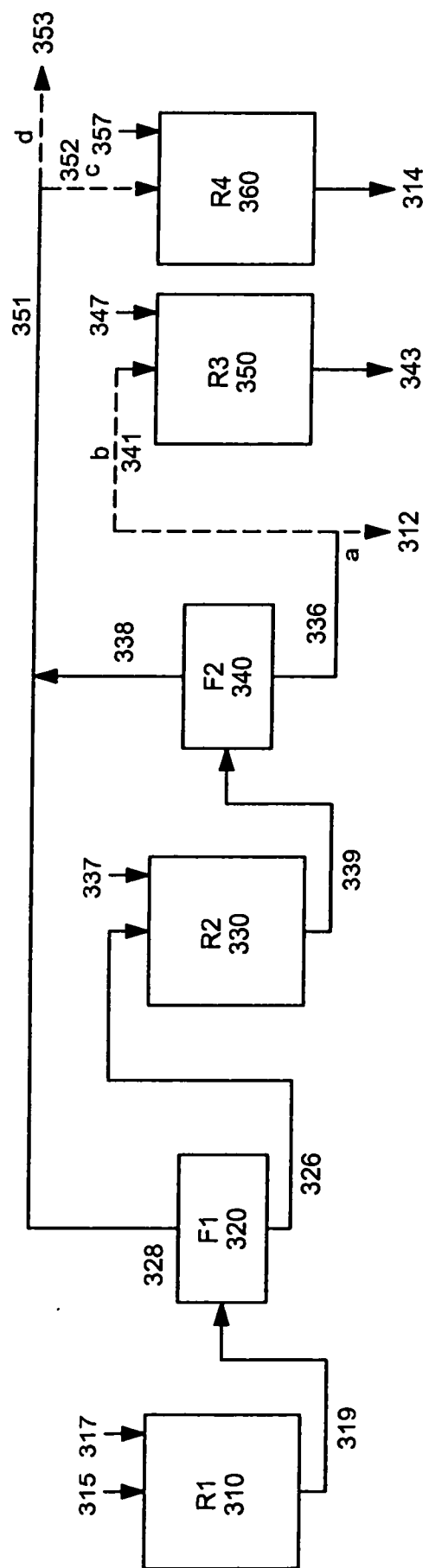


圖 8

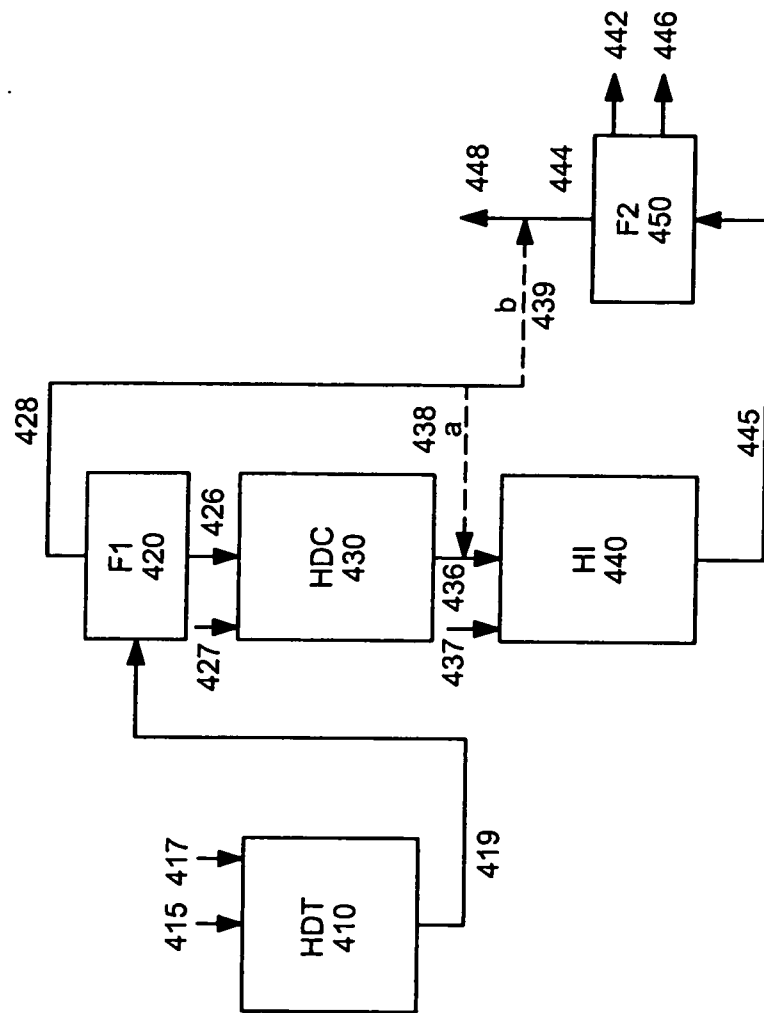


圖9