

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C10G 65/12

C10G 73/02

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97104569.0

[45]授权公告日 2002年7月3日

[11]授权公告号 CN 1087024C

[22]申请日 1997.3.28

[21]申请号 97104569.0

[30]优先权

[32]1996.4.1 [33]EP [31]96105170.3

[73]专利权人 菲纳研究公司

地址 比利时弗吕

[72]发明人 凯瑟琳·奥利弗 雅克·格鲁特詹斯

[56]参考文献

FR2589159 1987.4.3 _

US3224955 1995.12.21 _

US5413695 1995.5.9 _

审查员 张建国

[74]专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 巫肖南

权利要求书 1 页 说明书 13 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 一种用于将含蜡烃原料转化成高级中间馏分产物的方法

[57]摘要

用在醇/水混合物(优选含有60-90体积%的醇)中含有1-5体积%的稀释酸的均匀溶液与含蜡烃原料相接触以预处理这类烃原料,然后,在氢存在下,使这些预处理后的原料与至少两种催化剂依次相接触,其中不进行任何的分离步骤,由此回收高级的中间馏分,所说的催化剂含有至少一种加氢脱蜡催化剂和一种加氢裂解催化剂。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

知识产权出版社出版



权 利 要 求 书

1. 一种用于将含有大量沸点为 343°C 以上的烃类物质的含蜡烃原料转化成相比于原料而言蜡含量减少的中间馏分产物的方法，所述的方法包括：

5 (a) 将原料与含有稀释酸水溶液和具有 1-6 个碳原子醇的均匀溶剂混合物相接触，所述的酸为无机酸或有机酸，其中醇/稀释酸水溶液的体积比为 90/10-10/90，溶剂混合物/原料的体积比为 0.5-5，所述溶剂混合物中的酸含量为 1-5 体积%；

(b) 回收原料；

10 (c) 在氢存在下，将原料与至少两种催化剂依次接触，其中不进行任何中间分离步骤，所说的催化剂选自：

(1) 存在于高温和高压加氢脱蜡区域中的至少一种晶状的选自金属硅酸盐和硅铝磷酸盐的孔径为 0.5-0.7 纳米的中孔径分子筛；和

15 (2) 存在于高温和高压加氢裂解区域中的至少一种加氢裂解催化剂，所说的催化剂含有载体、至少一种选自元素周期表中第 VIB 组和第 VIII 组的加氢金属组分和直径为 0.7-1.5 纳米的大孔径沸石；

(d) 回收具有改进的低温特性的中间馏分产物。

说明书

一种用于将含蜡烃原料 转化成高级中间馏分 产物的方法

5

本发明涉及一种减少含蜡烃原料中蜡含量的方法，更具体地说，本发明涉及用稀释的酸溶液通过预处理步骤进行协同改进的方法。

10 许多液态烃原料都含有相当高浓度通常被称之为蜡的具有 8 - 40 个碳原子的直链和略带支链的脂族化合物。这些化合物在烃油冷却过程中会形成结晶，这种结晶的形成往往会阻止液态烃的流动并使其无法采用泵送或无法将其从一个地点输送至另一地点。烃油停止流动的温度通常被称之为“倾点”。在烃油中形成蜡结晶的云或浊雾的温度通常被称之为“浊点”。这些参
15 数都是用标准的测试方法测得。

将这类含蜡原料转化成高级产物的方法之一是采用催化转化，在这类方法中，在氢存在下，将蜡和其它高分子量烃组分裂解成了低分子量组分。用这种方法可以制得中间馏分，并且由于对中间馏分如喷气式发动机燃料、柴油
20 机燃料和燃料油的日益增长的需求，寻找一种具有能制备中间馏分的优异方法即能有效地将不适用的高分子量原料组分转化成具有所需特性中间馏分产物的方法就变得极具重要性。

上述这些方法都是已知的方法，例如在美国专利 4,743,354-A 和国际专利申请 WO - 9510578 - A 中就公开了这类方法，这两篇文献中公开了一种具体结合使用加氢裂解和脱蜡或加氢脱蜡的方法。但是，目前对于具有低温
25 特性的中间馏分产物的需求在不断的提高，所说的低温特性是指对于喷气式发动机燃料而言较低冰点和对于柴油机燃料和燃料油而言较低的倾点及较低浊点。

本发明的目的是提供一种将含蜡烃原料转化成具有较低操作温度的中间馏分产物的方法。

30 本申请人惊人地发现通过将已知方法与预处理步骤相结合就可以实现本发明的目的。

如上所述，本发明提供一种用于将含有大量沸点为 343 °C 以上的烃类物质的含蜡烃原料转化成相比于原料而言蜡含量减少的中间馏分产物的方法，所述的方法包括：

5 (a) 将原料与含有稀释酸（所说的酸是无机酸或有机酸）水溶液和具有 1 - 6 个碳原子醇的均匀溶剂混合物相接触，其中醇/稀释酸水溶液的体积比为 90/10 - 10/90，溶剂混合物/原料的体积比为 0.5 - 5，所说溶剂混合物中的酸含量为 1 - 5 体积%；

(b) 回收原料；

10 (c) 在氢存在下，将原料与两种催化剂依次接触，其中不进行任何中间分离步骤，所说的催化剂选自：

(1) 存在于高温和高压加氢脱蜡区域中的至少一种晶状的选自金属硅酸盐和硅铝磷酸盐的孔径为 0.5 - 0.7 纳米的中孔径分子筛；和

15 (2) 存在于高温和高压加氢裂解区域中的至少一种加氢裂解催化剂，所说的催化剂含有载体、至少一种选自元素周期表中第 VIB 组和第 VIII 组的加氢金属组分和孔径为 0.7 - 1.5 纳米的大孔径沸石；

(d) 回收具有改进的低温特性的中间馏分产物。

适用于本发明方法的原料包括含蜡残液、含蜡瓦斯油、含蜡馏分和来自热裂解和催化裂解操作的含蜡产物。通常这些原料含有 2 - 20 重量%的蜡且其倾点为 0 - 55 °C。这些原料的沸程通常是这样的，即原料中的大部分即至少 20 重量%的原料其沸点为 343 °C 以上。大多数沸程为 180 - 600 °C。

25 现例如可以从国际专利申请 WO - 9510578 - A 中得知，如果原料中含有大量无用的氮气，则可以在原料进入加氢裂解区域之前，使用通常含有载于多孔无机耐高温氧化物载体之上的第 VIB 和第 VIII 金属组分的加氢处理催化剂对原料进行常规的加氢脱氮处理；根据环境条件的需要，这种加氢处理步骤可以单独进行以将生成的硫化氢和/或氨从流出物中除去，或者也可以从加氢处理区域回收全部的流出物并用作本发明的原料。但是，该加氢脱氮步骤要求在高温和高压条件下操作，接着再进行分离步骤，结果造成高的操作成本；因此，现有技术中需要有一种更为经济的能处理含有大量无用氮气的原料的方法。

30 首先将原料与含有稀释酸（所说的酸是无机酸或有机酸）水溶液和具有 1 - 6 个碳原子醇的均匀溶剂混合物相接触，其中醇/稀释酸水溶液的体积比

为 90/10 - 10/90，溶剂混合物/原料的体积比为 0.5 - 5，所说溶剂混合物中的酸含量为 1 - 5 体积%。上述预处理优选在 5 - 85 °C 下进行，更优选在 45 - 85 °C 下进行。另外，上述溶剂混合物中优选含有至少 10 体积%的醇、更优选含有至少 50 体积%的醇、最优选含有 60 - 90 体积%。就所用的酸而言，硫酸是优选的，因为其便于储存和处理和由于所含杂质对催化剂不会产生毒化作用。溶剂混合物与原料的体积比优选为 1: 1 - 2: 1。

预处理步骤优选是以连续的方式进行，其中使用混合澄清器并将原料和酸溶剂混合物送入分离柱以回收预处理原料。

然后，在氢存在下，将预处理后的原料与至少两种催化剂依次接触，其中不进行任何中间分离步骤，所说的催化剂选自 (1) 存在于高温和高压加氢脱蜡区域中的至少一种晶状的选自金属硅酸盐和硅铝磷酸盐和孔径为 0.5 - 0.7 纳米的中孔径分子筛；和 (2) 存在于高温和高压加氢裂解区域中至少一种加氢裂解催化剂，所述催化剂含有载体、至少一种选自元素周期表中第 VIB 组和第 VIII 组的加氢金属组分和孔径为 0.7 - 1.5 纳米的大孔径沸石。

本发明中原料与两种催化剂的接触顺序可以是任何类型的顺序，其中最简单的可以是：

- (1) 然后 (2)；
- (2) 然后 (1)；
- (1) 然后 (2) 然后 (1)；和
- (2) 然后 (1) 然后 (2)。

每个催化剂 (1) 或 (2) 的催化剂床其本身可以是混合物或按催化剂 (1) 然后 (2) 的顺序。另外，每个催化剂 (1) 或 (2) 的催化剂床可以相同于或不同于按催化剂 (1) 然后 (2) 的顺序使用的催化剂床。尽管不优先，但也考虑使用催化剂 (1) 和 (2) 的混合物。

在加氢脱蜡区域中，在氢存在下，将原料物流与脱蜡催化剂(1)相接触。通常，这一区域的温度为 260 - 455 °C，优选为 315 - 427；其总压通常为 3 - 21 MPa，优选为 5 - 15 MPa；液时空速度通常为 0.3 - 10，优选为 0.5 - 5，而氢气的流量一般为原料的 89 米³/米³ 以上，优选为 265 - 1780 米³/米³。

脱蜡催化剂的主要组分是晶状的孔径为 0.5 - 0.7 纳米选自金属硅酸盐和硅铝磷酸盐的中孔径分子筛。这类分子筛还可以用约束指数 (Constraint

Index) 来表征, 即其约束指数为 1 - 12。上述约束指数说明的是沸石的择形特性; 对其的测定可以参阅美国专利 US-A-4,016,218、和美国专利 US-A-4,872,968。这些物质的孔经常是用氧原子的 10 元环来定义。

5 适用的金属硅酸盐包括硼硅酸盐 (例如, 如欧洲专利申请 EP - A - 0,279,180 所述), 铁硅酸盐 (例如, 如美国专利 US - A - 4,961,836 所述) 和铝硅酸盐。适用的硅铝磷酸盐包括 SAPO - 11、SAPO - 31、SAPO - 34、SAPO - 40、和 SAPO - 41, 其中优选 SAPO - 11; 美国专利 US - A - 4,440,871 对于这些硅铝磷酸盐中的许多种都作出了描述。

10 铝硅酸盐也是优选的, 其实例包括 TMA - 菱钾沸石 (描述在 Journal of Catalysis, 86 (1984) 24-31 中)、ZSM - 5 (描述在美国专利 US - A - 3,702,886 中)、ZSM-11 (描述在美国专利 US - A - 3,709,979 中)、ZMS - 12 (描述在美国专利 US - A - 3,823,449 中)、ZSM - 23 (描述在美国专利 US - A - 4,076,842 中)、ZSM - 35 (描述在美国专利 US - A - 4,016,245 中)、和 ZSM - 38 (描述在美国专利 US - A - 4,046,859 中)。
15 优选 ZSM - 5。氧化硅: 氧化铝摩尔比为 12 - 500, 优选为 20 - 300、更优选为 30 - 250。用制备方法获得的是钠盐形式的铝硅酸盐, 建议采用一次或多次的铵离子交换、接着再进行焙烧步骤用氢离子取代尽可能多的钠离子。

20 除了分子筛之外, 加氢脱蜡通常还含有多孔、无机耐高温氧化物如 γ - 氧化铝形式的粘合剂物质。在分子筛/粘合剂组合物中分子筛所占的比例为 2 - 90 重量%。

另外, 脱蜡催化剂还可以含有一种或多种加氢金属组分, 该金属组分选自第 VIB 组和第 VIII 组的金属、这些金属的氧化物和硫化物。

25 如果脱蜡催化剂含有一种或多种加氢金属组分, 则其还可以被称之为加氢脱蜡催化剂, 但是, 为了说明本发明的目的, 本文中所用的术语“脱蜡催化剂”是指上述这两种催化剂。

因此, 应该认识到, 无论脱蜡催化剂是否含有加氢金属组分, 说明书中全文都使用是术语“加氢脱蜡区域”, 这是由于在该区域中存在氢的原故。

30 最适宜的加氢金属组分选自铂、钯、镍的金属、金属氧化物和硫化物、镍和钨的结合物、钴和钼的结合物。通常, 以三氧化物计, 这些金属的用量为 5 - 30 重量% 的第 VIB 组金属组分, 并且以氧化物计, 其用量为 0.3 - 8

重量%的第 VIII 组的非贵金属组分。如果使用贵金属，则其用量为 0.1 - 2 重量%。

可以使用已知的方法来制备脱蜡催化剂，即可以通过将分子筛与粘合剂前体物质如氧化铝水凝胶 - 例如胶溶的 Catapal[®]，胶溶的 Versal[®]，或沉淀的氧化铝凝胶混合，挤压所得的混合物，然后焙烧压出物来制备脱蜡催化剂。

如果需要在催化剂中包含一种或多种加氢金属组分，则可以使用常规技术，例如在进行挤压之前，将含有一种或多种金属组分前体的合适的固体或溶液掺入分子筛/粘合剂前体混合物，或用含有一种或多种金属组分前体的溶液浸渍不含金属的压出物。

10 另外，磷组分也可以是脱蜡催化剂的一部分。引入磷组分的一种便利方法是用含有适量含磷化合物如磷酸的溶液浸渍压出物，所述的压出物含有或不含一种或多种加氢金属组分。

显然，如果将催化剂制成另外还含有一种或多种加氢金属组分，则另一种引入磷组分的便利方法是将适量含磷化合物如磷酸加入到含有所说的一种或多种加氢金属组分的一种或多种前体的浸渍溶液中。在另一种方法中，可以考虑在挤压步骤之前，将含磷化合物加入到包含分子筛和粘合剂前体的混合物中。

20 在加氢裂解区域中，在氢存在下，原料物流与加氢裂解催化剂 (2) 相接触。通常，该区域的温度为 260 °C - 455 °C，优选 315 °C - 427 °C；总压通常为 3 - 21 MPa，优选 5 - 15 MPa；液时空速 (LHSV) 一般为 0.3-8、优选为 0.5 - 3，氢流量一般为高于原料的 89 米³/米³，优选为 265 - 1780 米³/米³。

可以使用所有已知的可以用于制备中间馏分的含有大孔径沸石 (即孔径为 0.7 - 1.5 纳米的沸石) 的加氢裂解催化剂。

25 上述催化剂中使用的适宜的载体包括氧化铝、氧化硅 - 氧化铝、氧化硅 - 氧化铝在氧化铝中的分散体、氧化钛 - 氧化铝、氧化锡 - 氧化铝、和铝磷酸盐。

30 适用的加氢金属组分选自第 VIB 组和第 VIII 组元素的金属，金属氧化物、和硫化物。最适用的金属组分选自铂、钯、镍、钴、钼和钨的金属、金属氧化物和硫化物；另外，也可使用这金属组分的结合物，特别是镍和钨、钴和钼、以及镍和钼组分。

当使用的是贵金属时，加氢裂解催化剂中金属组分的含量一般为 0.2 - 2.0 重量% (以金属为基准计算)；如果使用的是第 VIB 组金属和第 VIII 组中的其它金属时，以三氧化物为基准计算，其使用量为 5 - 30 重量%，而以氧化物为基准计算，其使用量为 0.5 - 15 重量%。

5 如果需要，催化剂中还可含有磷组分；本领域的技术人员都已了解将这种磷组分引入上述催化剂中的一种便利方法是将适量含磷化合物如磷酸掺入到含有一种或多种加氢金属组分的一种或多种前体的浸渍溶液中。

10 适用的大孔沸石包括沸石 X、沸石 Y、沸石 L、沸石 Ω 、ZSM - 4、沸石 β 、丝光沸石(mordenite)；和其改性体。这些沸石的孔径为 0.7 - 1.5 纳米，优选为 0.7 - 1.2 纳米。

上述沸石中优选的是沸石 Y 和其改良体，即晶胞尺寸为 2.420 - 2.475 纳米和氧化硅：氧化铝的摩尔比为 3.5 - 100 的 Y 型沸石。

15 适用的 Y 型沸石的实例为 Y 沸石本身，即晶胞尺寸为 2.452 - 2.475 纳米和氧化硅：氧化铝的摩尔比为 3.5 - 约 7 的沸石；对于这类沸石的描述可以参阅美国专利 US - A - 3, 130, 007。其它的实例包括超稳定 Y 沸石，这种沸石是对 Y 沸石进行一次或多次(蒸气)焙烧结合一次或多次铵离子交换而制备。这种超稳定沸石的晶胞尺寸为 2.420 - 约 2.455 纳米，晶格中氧化硅：氧化铝的摩尔比处于高达 100，优选高达 60。对于这类超稳定的 Y 沸石的描述可以参阅美国专利 US - A - 3, 293, 192、美国专利 US - A
20 - 3, 449, 070，和美国专利 US - A - 3, 929, 672。

上述这种超稳定的 Y 沸石还可以以商品代号 LZY - 82 (按照美国专利 US - A - 3, 929, 672 所述的方法制备)和 LZ - 10 (两种产品都由联合碳化物公司/UOP 公司出品)商购获得。LZ - 10 是改性的 Y 沸石，其具有的氧化硅：氧化铝之比为 3.5 - 6，比表面积为 500 - 700 米²/克，晶胞
25 尺寸为 2.425 - 2.435 纳米，在 25 °C 和水压为 4.6mmHg 条件下的吸水度低于 8 重量%，和低于 20 % 的具有相同氧化硅：氧化铝摩尔比的未改性 Y 沸石的离子交换能力。

30 另一种适用的超稳定 Y 沸石是在 GB - A - 2, 114, 594 中描述的那种沸石；这种沸石的制备方法包括铵离子交换和蒸气焙烧相结合，但是，不再进一步用铵离子对蒸气焙烧后的沸石进行离子交换，而是用有机螯合剂如 EDTA 或有机或无机酸对其进行浸提以除去超骨架氧化铝。其它适用的超稳

定 Y 沸石可以采用美国专利 US - A - 4, 503, 023 中所公开的方法通过用六氟硅酸二铵处理 Y 沸石来制备; 目前已知的商品代号为 LZ - 210 的这些沸石可以从 Union Carbide Corporation/UOP 公司获得, 并且这种沸石的晶胞尺寸为 2.420 - 2.455 纳米, 其氧化硅: 氧化铝的摩尔比 (SAR) 为 8 - 5 60.

当以其酸式使用时, Y 型沸石的氧化钠含量通常低于 0.5 重量%, 优选低于 0.2 重量%.

加氢裂解催化剂组合物中大孔沸石的含量为 5 - 50 重量%.

可以使用普通的制备方法来制备加氢裂解催化剂组合物, 其中包括现有技术中熟知的研磨、挤压、焙烧和浸渍技术.

将所有流出物依次从一个区域送入下一个区域, 即不经任何分离步骤. 各区域中的反应条件 (温度、压力、LHSV、氢分压) 可以相同, 但不是必需相同. 总压和氢流量一般都相同, 所有催化剂床中的集合 LHSV 可以在 0.2 - 5 之间变化, 两种催化剂床层的温差一般不超过 50 °C.

为了使用本发明的方法尽可能获得最佳的效果, 必须精心选择各区域内的反应条件以达到在所述条件下的理想的转化率和低倾点、浊点、和/或冰点, 同时使转化成不需要的低沸点产物的转化率最小化. 通常, 最佳反应条件取决于催化剂的活性、原料的性质和彼此相互逆向作用的转化率和选择性之间所需达到的平衡这些因素. 高转化率通常会导致较低的选择性. 反应条件的最优化完全属于技工的技术范围.

各区域内的反应条件优选是这样选择或匹配即在这种条件下所制得的产物中, 大部分产物, 优选 50 重量% 以上的产物其沸点为低于 371 °C, 更优选为处于中间馏分沸程的沸点 149 °C - 371 °C.

工业实践中, 通常需要使沸点低于中间馏分沸程的产物量达到最小. 在这些情况下, 优选反应条件以使转化成沸点低于 149 °C 的产物的转化率不高于 50 重量%, 优选不高于 30 重量%、最优选不高于 20 重量%.

可以选择性地对所有流出物或部分流出物进行催化加氢、即加氢和/或轻度加氢裂解. 上述流出物的加氢可以通过将所有流出物流经加氢催化剂床层来完成, 所说的催化剂床被置于按上文所述顺序安置的各区域中处于下游的加氢区域中. 另外, 也可以使部分所说的流出物流经下游的加氢催化剂, 而将其余的流出物送入中间馏分的回收单元. 另外, 在加氢步骤之前, 在加入

新鲜氢气之前，将气体组分，即硫化氢和/或氨从进行加氢反应的产物物流分离出去。

5 通常的加氢条件包括温度为 260 °C - 455 °C、优选 260 °C - 380 °C，总压为 2 - 21MPa，液时空速为 0.3 - 8，氢流量为 89 米³/米³ 以上，优选为 100 - 2000 米³/米³。加氢催化剂一般含有多孔无机耐高温氧化物载体，如氧化铝、氧化硅-氧化铝、或分散在氧化铝中的氧化硅-氧化铝、和至少一种选自第 VIB 组和包括贵金属的第 VIII 组元素的金属组分。

10 如果制得的产物必须满足某些要求如十六烷指数和/或紫外光照下的氧化稳定性，则上述这种后处理是有利的，而经过本发明的加氢裂解和脱蜡之后制得的产物不能满足上述要求。例如，在加氢脱蜡区域中使用不含加氢金属组分的催化剂或使用含有加氢金属组分的催化剂但这些金属组分的用量和/或方法中所用的条件不能有效地使不饱和化合物发生充分的氢化以达到所需的十六烷指数和/氧化稳定性，则就会出现上面所说的情况。

15 来自各反应区域或后续加氢区域的流出物，如果这些流出物的全部或其中的一部分经过了后续的加工，极大地减少了其中的蜡含量，并且如上述所述，流出物中的大部分物质的沸点为低于 371 °C。如果需要进行分馏，则可以从流出物中回收所需的产物。如果所需的产物是喷气式发动机燃料，则其沸程通常为约 149 °C - 288 °C 并且具有相当低的冰点，一般为 - 40 °C、优选为低于 - 60 °C。如果所需的产物是柴油发动机燃料或燃料油，则其沸点一般 20 一般为 200 °C - 371 °C 或具有相当低的倾点和相当低的浊点，通常为低于 5 °C。

下面将通过实施例来说明本发明。

25 在下面的实施例中，浊点是用 ASTM D2500 来测定，倾点是用 ASTM D97 来测定，溴指数是用 ASTM D2710 来测定，颜色是用 ASTM D1500 来测定，十六烷指数用 ASTM D976 来测定。用 ASTM D86 或 D2892 来获得精馏数据。CFPP 是指“冷却过滤器堵塞点”。

实施例 1

用本发明的方法处理具有表 1 中（第一栏）所给特性的原料。

表 1

特性		原料	预处理
硫	(ppm)	2866	2736
15 °C 下的密度	(克/毫升)	0.886	0.8841
基本氮气	(ppm)	116	12
氮气总量	(ppm)	404	184
40 °C 下的粘度	(10^{-6} 米 ² /克)	9.7	9.7
十六烷指数	(-)	47.1	47.5
颜色	(-)	<1	<1
浊点	(°C)	8	7
倾点	(°C)	0	- 15
CFPP	(°C)	10	8
苯胺点	(°C)	71.2	71.7
C3 浓度	(重量%)	<0.01	<0.01
iC4 浓度	(重量%)	<0.01	<0.01
nC4 浓度	(重量%)	<0.01	<0.01
HPLC 芳烃			
一	(重量%)	27.8	24.8
二	(重量%)	15	11.1
三	(重量%)	3.5	1.4
总计	(重量%)	46.3	37.3
精馏 ASTM D86			
IBP	(°C)	280	274
5 体积%	(°C)	305	307
10 体积%	(°C)	313	315
20 体积%	(°C)	321	323
30 体积%	(°C)	329	331
40 体积%	(°C)	334	336
50 体积%	(°C)	339	340
60 体积%	(°C)	343	345
70 体积%	(°C)	347	349

80 体积%	(°C)	353	355
90 体积%	(°C)	362	363
95 体积%	(°C)	368	371
FBP	(°C)	371	375
精馏后	(体积%)	98	98
残留物	(体积%)	2	2

通过将下述物质送入混合澄清器来进行预处理:

- 100 体积份 (pbv) 原料,
- 19.8 体积份水
- 2.1 体积份硫酸 (95 %), 和
- 5 - 178.1 体积份甲醇。

在 60 °C 和 800rpm 下混合 1 小时后, 使混合物澄清并回收预处理后原料, 其特性如表 1 中 (第二栏) 所示。

然后将原料送入按顺序安置的区域中。

10 第一和第三催化剂床由加氢裂解催化剂所组成, 所说的加氢裂解催化剂含有约 4 重量% 镍组分 (以 NiO 计)、 20 重量% 载于由活性氧化铝组成的挤出物之上的钼组分 (以 MoO₃ 计); 使用前, 在常温条件下, 使用氢和硫化氢的混合物对催化剂进行预硫化。

第二催化剂床由脱蜡催化剂所组成, 所说的脱蜡催化剂含有 20 重量% 的氧化铝载体和 80 重量% 硅酸盐 (silicalite)。

15 每个催化剂床的容积如下:

- 第一催化剂床: 35.6 体积% (顶部)
- 第二催化剂床: 45.2 体积%
- 第三催化剂床: 19.2 体积% (底部)

从顶部往下流动。从每个床层流出的流出物进入下一床层。

20 操作条件如下:

- 温度 (°C) 375
- LHSV (总) 0.8
- 表压 (MPa) 4.14
- H₂/原料 (NI/1) 423

25 使用的氢气是精制氢气 (85 体积% 氢气和 13 体积% 甲烷)

回收所有的液体流出物。TLP（总的液体产物）的特性如表2中（第一栏）所示。另两种馏分的特性也列于表2中。

表2

TLP		实施例 1	对比实施例
颜色		<6	<1.5
C3 浓度	(重量%)	0.02	0.02
iC4 浓度	(重量%)	0.05	0.03
nC4 浓度	(重量%)	0.11	0.03
15 °C 下的密度	(克/毫升)	0.8824	0.8843
浊点	(°C)	- 23	- 7
倾点	(°C)	- 45	- 39
硫	(ppm)	273	383
氮气总量	(ppm)	115	
基本氮气量	(ppm)	4	
TBP 精馏 ASTM D2892			
	IBP - 150 (重量%)	5.7	3
	150 + (重量%)	94.3	97
IBP - 150			
	15 °C 下的密度 (克/毫升)	0.7117	0.7053
	基本氮气量 (ppm)	n.d.	7
150 +			
	15 °C 下的密度 (克/毫升)	0.8937	0.891
	硫 (ppm)	267	366
	倾点 (°C)	- 51	- 15
	浊点 (°C)	- 21	- 7
	CFPP (°C)	5	5
	氮气总量 (ppm)	123	341
	基本氮气量 (ppm)	17	54
	40 °C 下的粘度 (10^{-6} 米 ² /克)	10.2	9.5
	十六烷指数 (-)	45.2	45.7

颜色	(-)	<2	<2
苯胺点	(°C)	66.2	66.9
HPLC 芳烃			
一	(重量%)	29.4	27.6
二	(重量%)	11.2	11.6
三	(重量%)	1.3	2.2
总计	(重量%)	41.9	41.4

物质平衡列于表 3 中(第一栏)

表 3

<u>物质平衡(重量份)</u>	<u>实施例 1</u>	<u>对比实施例</u>
<u>进入反应器</u>		
原料	100	100
H ₂	4.62	4.33
CH ₄	6.16	6.93
<u>流出反应器</u>		
H ₂	4.21	4.12
H ₂ S	0.18	0.17
C ₁ - C ₂	5.45	6.09
C ₃	1.16	1.02
C ₄	2.69	2.18
C ₅ - 150	7.18	5.17
150 +	89.91	92.51
150 + 转化率(%)	10.09	7.48
H ₂ 化学消耗(NL/L)	(36)	(33.1)

对比实施例 1

重复实施例 1, 但其中没有预处理步骤。所得结果列于表 2 中(第二栏)

5 和表 3 (第二栏)。

结果表明甚至当第一催化剂床是加氢处理催化剂时,产物特性得到了提高。