

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

B01J 23/656

C10G 49/08 C10G 49/06

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 97196834.9

[43]公开日 2000 年 12 月 6 日

[11]公开号 CN 1275928A

[22]申请日 1997.7.22 [21]申请号 97196834.9
[30]优先权
[32]1996.7.29 [33]EP [31]96401693.5
[86]国际申请 PCT/EP97/04013 1997.7.22
[87]国际公布 WO98/04345 英 1998.2.5
[85]进入国家阶段日期 1999.1.28
[71]申请人 国际壳牌研究有限公司
地址 荷兰海牙
[72]发明人 G·巴里 M·T·格兰德瓦莱特
S·C·莱比格里

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事
务所
代理人 龙传红

权利要求书 2 页 说明书 10 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 催化剂、其应用及制备方法

[57]摘要

本发明公开了一种催化剂,它包括加载在酸性载体上的 0.1—15 重量%的 贵金属和 2—40 重量%的锰和/或铈,贵金属选自于铂、钯和铱的一种或多 种金属,所说的重量百分数指以载体总重量为基准的金属数量。本发明也公开 了该催化剂在其中使包括芳香族化合物的烃原料在高温和高压及存在氢气的条 件下与催化剂接触的 工艺中的应用。本发明还公开了上述催化剂的制备方法,该方法包括将催化活性金属引入到载体中,接着干 燥和煅烧。

ISSN 1008-4274

权利要求书

1.一种催化剂，它包括加载在酸性载体上的 0.1-15 重量% 的贵金属和 2-40 重量% 的锰和/或铈，贵金属选自于铂、钯和铱的一种或多种金属，所说的重量百分数指以载体总重量为基准的金属数量。

2.权利要求 1 的催化剂，它包括 3-10 重量% 的贵金属和 2-30 重量% 的锰和/或铈。

3.前述权利要求任何之一的催化剂，它包括钯和铈。

4.前述权利要求任何之一的催化剂，其中酸性载体包括硅铝酸盐沸石、磷硅铝酸盐、无定型二氧化硅-氧化铝、氧化铝、含氟氧化铝、层状硅酸盐、或其两种或两种以上的混合物。

5.权利要求 4 的催化剂，其中酸性载体包括硅铝酸盐沸石。

6.权利要求 5 的催化剂，其中硅铝酸盐沸石是改性沸石 Y，它的晶胞尺寸小于 24.60 埃、优选为 24.20-24.45 埃，而 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 5-150、优选为 5-110。

7.前述权利要求任何之一的催化剂，其中酸性载体也包括 5-95 重量% 的胶结剂，而胶结剂优选为二氧化硅和/或氧化铝。

8.一种权利要求 1-7 任何之一的催化剂在下述工艺中的应用，所述工艺包括使含芳香族化合物的烃原料在高温和高压及存在氢气的条件下与催化剂接触。

9.权利要求 8 的应用，其中烃原料也包括含硫和/或含氮化合物。

10.权利要求 8 或 9 的应用，其中所述工艺是加氢处理工艺。

11.权利要求 8 或 9 的应用，其中所述工艺是基础润滑油生产工艺。

12.权利要求 8 或 9 的应用，其中工艺是加氢裂解工艺。

13 一种权利要求 1-7 任何之一的催化剂制备方法，该方法包括将催化活性金属引入到载体中，接着干燥和煅烧。

14.权利要求 13 的方法，该方法包括以下步骤：（a）用一种或多种含有贵金属化合物的溶液、和一种或多种含有锰和/或铈化合物的溶液浸渍载体，贵金属选自于铂、钯、铱，任选地进行中间干燥和/或煅烧；（b）

在 250-650 ℃ 的温度下干燥和煅烧如此浸渍的载体，接着任选 (c) 预硫化在步骤 (b) 中获得的煅烧后的催化剂。

说明书

催化剂、其应用及制备方法

本发明涉及一种催化剂组合物及其在加氢转化工艺中的应用，其中使包括芳香族化合物的烃类油在该催化剂组合物的存在下与氢接触。该催化剂组合物的制备方法也为本发明的一部分。

加氢工艺在现有技术中是众所周知的，常规的加氢处理催化剂包括至少一种 VIII 族金属组分和/或至少一种 VIB 族金属组分，它们被加载在耐火氧化物载体上。VIII 族金属组分可是非贵金属如镍 (Ni) 和/或钴 (Co)，也可是贵金属如铂 (Pt) 和/或钯 (Pd)。可使用的 VIB 族金属组分包括以钼 (Mo) 和钨 (W) 为基础的组分。最常用的耐火氧化物载体材料是无机氧化物如二氧化硅、氧化铝和二氧化硅-氧化铝和硅铝酸盐如改性的沸石 Y。常规的加氢处理催化剂的特定实例是 NiMo/氧化铝、CoMo/氧化铝、NiW/二氧化硅-氧化铝、Pt/二氧化硅-氧化铝、PtPd/二氧化硅-氧化铝、Pt/改性沸石 Y 和 PtPd/改性沸石 Y。

加氢处理催化剂通常用在其中使烃类油原料与氢接触以便减少其芳香族化合物、硫化合物、和/或氮化合物含量的工艺中。典型地，其中主要目的是减少芳香族化合物含量的加氢处理工艺称为加氢工艺，而主要目的是减少硫和/或氮含量的工艺分别称为加氢脱硫工艺和加氢脱氮工艺。现行的环境标准要求油产品中的芳香族化合物含量、硫和氮含量很低，并且预计对芳香族化合物、硫和氮的规定将来会越来越严厉。因此在烃类油馏分的精炼中，深加氢、深加氢脱硫、深加氢脱氮的能力会变得越来越重要。

用常规的加氢处理催化剂通常难于使单芳香族化合物达到有效的加氢。而另一方面，常规的专用芳香族化合物加氢催化剂常常具有较低的硫和/或氮容限，因此，它们在存在大量含硫和/或含氮化合物的条件下表现出较差的加氢活性。出于这一原因，减少芳香族化合物和含硫和含氮化合物数量的常规方法是两步法，第一步是加氢脱硫和/或加氢脱氮过程（通

常是在除去所形成的硫化氢和氨水之后)，第二步是留下的芳香族化合物的加氢过程。

本发明目的是提供一种即表现出优异的芳香族化合物加氢活性、同时又具有优异的加氢脱硫和/或加氢脱氮活性的加氢处理催化剂。因此，这意味着该催化剂组合物在存在大量含硫和含氮化合物的条件下仍能有效地促进芳香族化合物的加氢过程。本发明进一步的目的是提供一种对单芳香族化合物表现出优异的加氢活性的催化剂。人们应该明白：在加氢处理工艺中使用该催化剂使得满足未来对（单）芳香族化合物、硫和氮的低含量规定的可能性提高了。

因此，本发明第一方面涉及一种加载在酸性载体上的催化剂组合物，它包括 0.1-15 重量% 选自于铂、钯、铱的一种或多种贵金属、和 2-40 重量% 的锰和/或铈，所说的重量百分数指以载体全部重量为基准的金属数量。

锰和铈属于元素周期表中 VIIB 族。就像熟悉现有技术的专业人员所理解的那样，VIIB 族第三个金属铈由于不稳定而不使用。一方面催化活性金属如铂和/或钯和/或铱能以元素的形式如氧化物、硫化物或其两种或两种以上的混合物存在，而另一方面锰和/或铈也能以元素的形式如氧化物、硫化物或其两种或两种以上的混合物存在。就像下文详细讨论的那样，用于制备本催化剂的合适制备方法包括在空气中煅烧这一最后步骤，其导致催化活性金属至少有一部分转变成其氧化物。通常，这一最后煅烧步骤将基本使所有的催化活性金属转变为其氧化物。如果随后使该催化剂与含硫原料接触，则至少有一部分该氧化物被硫化并因此转变为相应的硫化物（“现场”硫化）。在这种情况下观察到非常好的催化性能，因此认为本发明优选的技术方案应使催化活性金属至少一部分作为硫化物而存在于催化剂中。因此，也可使催化剂在与原料接触之前进行单独的预硫化处理。通过相关的参数如氢、硫化氢、水和/或氧气的温度和分压可控制金属氧化物的硫化程度。金属氧化物可完全转变为相应的硫化物，但在催化活性金属的氧化物和硫化物之间应适当地形成一种平衡状态，以便使催化活性金属即作为氧化物又作为硫化物而存在。

如下文详细描述的那样，本发明催化剂能适用于各种加氢转化工工艺中。已发现该催化剂特别适用于瓦斯油、热和/或催化裂化馏分（如轻循环油和裂解循环油）和其两种或两种以上混合物的加氢处理。这些油通常含有较大数量的芳香族化合物、含硫和含氮的化合物。从环保法规的角度考虑，这些化合物的数量通常必须减少。为了达到某些技术质量规定如汽车用汽油的十六烷数量、喷气式发动机燃料的发烟点、和润滑油馏分的颜色和稳定性也可能需要减少芳香族化合物。当在瓦斯油、热和/或催化裂化馏分和其两种或两种以上混合物的加氢处理中使用本发明的催化剂时，可一步实现例如为满足汽车用汽油标准而需要减少这些化合物的目的。已发现本发明催化剂对减少成品中单芳香族化合物的数量特别有效。甚至在存在有大量含硫和含氮化合物的条件下亦如此。

本发明催化剂包括 0.1-15 重量铂和/或钯和/或铱催化活性金属和 2-40 重量%的锰和/或铈。如果所用催化活性金属数量较低，催化剂活性就变得太低以至于在工业上没有吸引力。而另一方面，如果催化活性金属的数量高于所指出的上限，催化活性的进一步增加将不能补偿多余数量的金属成本的增加。这种情况特别发生在铂和钯的身上。用包括 3-10 重量%的贵金属、即铂和/或钯和/或铱和 2-30 重量%、优选地为 5-30 重量%的锰和铈的催化剂能获得良好的结果。

对于贵金属组分来说，单使用钯是优选的，而对于锰和铈来说，铈是优选的金属。因此，非常优选的催化剂是包括钯和铈作为催化活性金属的催化剂。

用于加载催化活性金属的载体是酸性载体。酸性载体在现有技术中是已知的。适用于本发明的载体的实例包括由硅铝酸盐或磷硅铝酸盐、沸石、无定型二氧化硅-氧化铝、氧化铝、含氟氧化铝、层状硅酸盐或其两种或两种以上混合物组成的酸性载体。应该明白所用的酸性载体的种类主要取决于催化剂的最终用途。然而，对于大多数的应用而言，包括沸石的载体是优选的。合适的沸石的实例是磷硅铝酸盐、如 SAPO-11、SAPO-31 和 SAPO-41 和硅铝酸盐沸石如镁碱沸石、ZSM-5、ZSM-23、SSZ-32、丝光沸石、 β -沸石和八面沸石型沸石如八面沸石和合成沸石 Y。例

如，当在包括加氢转化步骤的润滑油生产工艺中使用本催化剂时可考虑使用磷硅铝酸盐。然而，通常使用硅铝酸盐沸石是优选的。特别优选的硅铝酸盐沸石是沸石 Y，其常常以改性的形式、即脱氧化铝的形式使用。特别是当将本发明催化剂用作减少芳香族化合物、含硫和含氮化合物含量的加氢处理催化剂时，使用包括改性沸石 Y 的酸性载体是极优选的。特别有用的改性沸石 Y 是晶胞尺寸在 24.6 埃以下、优选为 24.2-24.45 埃、更优选为 24.2-24.35 埃、和 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 5 或 10-150、例如 5、10 或 15-110 或 5、10、15、或 30-90 的改性沸石 Y。这样的载体在现有技术中是已知的，例如其实例是在 EP-A-0247678；EP-A-0303332 和 EP-A-0512652 中描述的载体。碱金属（通常为钠）含量增加的改性沸石 Y、如在 EP-A-0519573 中描述的沸石也是适用的。

除了任何上述载体材料外，载体也可包括胶结剂材料。在催化剂载体中使用胶结剂在现有技术中是已知的，并且合适的胶结剂包括无机氧化物、如二氧化硅、氧化铝、二氧化硅-氧化铝、氧化硼、氧化锆和氧化钛，和粘土。当然，本发明使用二氧化硅和/或氧化铝是优选的。现在，载体的胶结剂含量可在 5-95 重量%（以载体总重量为基准）之间变化。在优选的技术方案中载体包括 10-60 重量%的胶结剂。发现胶结剂含量为 10-40 重量%是特别有利的。

本发明催化剂可用在各种加氢转化工艺中。其中使包括芳香族化合物的烃原料在高温和高压及氢存在的条件下与该催化剂接触。该工艺的特定实例是加氢裂解、润滑油生产（加氢裂解/加氢异构化）、和加氢处理。

因此，本发明也涉及上述催化剂在其中使包括芳香族化合物的烃原料在高温和高压及氢存在的条件下与该催化剂接触的工艺中的应用。因此本催化剂不仅对加氢处理芳香族化合物有效，而且对除去含硫和/或含氮化合物也有效，除了包括芳香族化合物外还包括含硫和/或含氮化合物的烃原料是特别合适的。

本发明催化剂由于其优异的加氢处理性能而特别地用作两步加氢裂解工艺中的第一步催化剂。第二步催化剂则是专用的加氢裂解催化剂。

在润滑油生产工艺中，可包括至少一个加氢转化步骤以便从原料中除

去含硫和/或含氮的污染物和对芳香族化合物加氢和/或将直链和少许侧链化的烃加氢异构化为进一步侧链化的烃和/或使蜡分子（通常为长链石蜡分子或含有少许该结构的分子）加氢裂解为小分子。本发明催化剂优选地包括含有无定型二氧化硅-氧化铝、含氟氧化铝或沸石、并且二氧化硅和/或氧化铝作为胶结剂的载体。如果主要发生加氢处理反应，使用包括改性沸石 Y 的载体是优选的。如果裂解和/或加氢异构化蜡分子是主要目的，优选的载体包括含氟氧化铝、无定型二氧化硅-氧化铝、或沸石如丝光沸石、ZSM-5、ZSM-23、ZSM-32 和 SAPO-11。在润滑油生产工艺中加氢转化步骤典型地包括使润滑油原料在 200-450 °C 温度和不大 于 200 巴压力及存在氢气的条件下与合适的催化剂接触。其中可使用本发明催化剂的润滑油生产工艺的实例是在 GB-A-1546504 和 EP-A-0178710 中公开的工艺。

已发现本发明催化剂特别适用于加氢处理工艺中。合适的加氢处理操作条件是温度为 200-450 °C、优选为 210-350 °C 或 400 °C，而总压为 10-200 巴、优选为 25-100 巴。在欧洲专利申请（公开）0553920 和 0611816 中已描述了合适的加氢处理工艺的实例。该加氢处理工艺合适的原料是催化裂解的汽油、瓦斯油、轻瓦斯油、热和/或催化裂解的馏分（如轻循环油和裂解循环油）和其两种或两种以上的混合物。许多这样的原料通常包括至少 70 重量% 沸点在 150-450 °C 的烃。当在这样的加氢处理催化剂中使用载体时，载体包括上述数量的胶结剂是优选的。在加氢处理的情况下，载体中优选的酸性材料是硅铝酸盐沸石、最优选的是改性沸石 Y。已发现本催化剂表现出优异的加氢处理活性，并对加氢处理单芳香族化合物特别有效，甚至在存在大量含硫或含氮化合物的条件下亦如此。本催化剂对二芳香族化合物和更高级的芳香族化合物（三芳香族化合物）也特别有效。

本发明也涉及一种上述催化剂的制备方法，该方法包括用适当的浸渍或离子交换技术将催化活性金属引入到耐火氧化物载体中，接着干燥和煅烧及任选地预硫化。为了获得催化活性特别好的催化剂，可用以下步骤实施该方法：

(a) 用一种或多种含有选自于铂、钯和铱的贵金属化合物的溶液和一种或多种含有锰和/或铈化合物的溶液浸渍载体，任选地进行中间干燥和/或煅烧；(b) 在 250-650 °C 的温度下干燥和煅烧如此浸渍的载体。

浸渍载体的优选方法是称之为孔体积浸渍的方法，其包括用一定体积的浸渍溶液处理载体，所说浸渍溶液的体积基本上等于载体的孔体积。这样，就充分利用了浸渍溶液。已发现本发明使用该浸渍方法是特别合适的，因为最终的催化剂表现出特别好的性能。可使用含有全部金属组分的一种溶液进行浸渍步骤 (a)，或可用两步独立的浸渍过程进行浸渍步骤 (a)，一步是浸渍铂和/或钯和/或铱，而另一步是浸渍锰和/或铈，也可进行中间干燥和/或煅烧步骤。

在用于制备本发明催化剂的浸渍溶液中可使用的金属化合物在现有技术中是已知的。典型的锰化合物是溶于水的盐如硫酸锰、硝酸锰和乙酸锰。典型的铈化合物是高铈酸、高铈酸铵、和高铈酸钾。在浸渍溶液中所使用的典型钯化合物是四氯钯酸 (H_2PdCl_4)、硝酸钯、氯化钯 (II) 及其胺配合物。使用 H_2PdCl_4 是优选的。在浸渍溶液中所使用的典型铂化合物是六氯铂酸 (H_2PtCl_6)、其任选地存在有盐酸、氢氧化铂胺和适当的铂胺配合物。

在催化剂制备过程中，通常的做法是在最后步骤中在空气中煅烧催化剂，由此将金属变为其氧化物形式。为了将至少一部分金属转变为其磷化物，在最终煅烧步骤之后和与原料接触之前，可对该催化剂预硫化。合适的预硫化方法在现有技术中是已知的，例如从欧洲专利申请 (公开) 0181254、0329499、0448435、和 0564317 和国际专利申请 (公开) WO93/02793 和 WO94/25157 中可知道这些现有技术。因此，在本发明进一步的技术方案中，制备本催化剂的方法还包括步骤：

(C) 对干燥和煅烧后的催化剂进行预硫化处理。

也可经现场预硫化来进行预硫化过程从而取代上述预硫化方法。这包括在合适的条件下使煅烧后的催化剂与含硫烃原料接触。该合适条件通常没有所设想的操作条件苛刻。

用在现有技术中已知的方法可再生本发明的催化剂。从废催化剂中回

收催化活性金属的典型方法包括：从反应器中取出失活催化剂、清洗催化剂从而除去烃、烧掉焦炭并随后回收贵金属和/或锰和/或铼。

用以下实施例来说明本发明，但并不将本发明限制为这些特定的技术方案。

实施例 1

使用由 80 重量% 脱氧化铝的沸石 Y（晶胞尺寸为 24.25 埃、二氧化硅/氧化铝摩尔比为 80）和 20 重量% 氧化铝胶结剂组成的酸性催化剂。用高铼酸（ HReO_4 ）水溶液浸渍该载体试样从而达到 20 重量% ReO_2 （对应于 17.1 重量% Re，所说的重量百分数以载体重量为基准）。随后在 400 °C 下干燥和煅烧该催化剂半成品达 2 小时，接着用 H_2PdCl_4 水溶液进行浸渍从而使 PdO 含量达到 5 重量%（对应于 4.3 重量% 的 Pd）。最后，在 350 °C 下在空气中干燥和煅烧催化剂成品达 2 小时。将该催化剂以下称为 PdRe/Y。

实施例 2

将由 20 立方厘米上述 PdRe/Y 和 80 立方厘米碳化硅颗粒（SiC；直径为 0.21 毫米）的混合物组成的催化床放入反应器中。按照在 EP-A-0181254 中公开的方法预硫化如此获得的 PdRe/Y 床。该方法包括用溶解在正-庚烷中的二-叔壬基聚硫化物浸渍、接着在氮中在大气压和 150 °C 下干燥 2 小时。随后借助于氢气（气体浓度为 500 标准升/千克）使反应器总压达到 50 巴从而激活该催化剂。在 2 小时内使温度从室温上升到 250 °C，接着引入原料并使温度以 10 °C/小时的速度从 250 °C 上升到 310 °C。保持 310 °C 的温度达 100 小时。

完成激活步骤后，使原料通过 PdRe/Y 床，原料具有表 I 所示的性能（BP 是沸点、IBP 和 FBP 分别称为初始沸点和最终沸点）。该原料是 75 重量% 直馏汽油和 25 重量% 轻循环油的混合物。工艺条件包括：PdRe/Y 催化床的重量平均温度（WABT）为 350 °C、总压为 50 巴、气体浓度为 500 标准升/千克、重量小时空间速度（WHSV）为 1.0 千克/升.小时。

表 I 原料性能

S (重量%)	1.37	BP 分布 (℃)	
N (ppmw)	228	IBP	150
芳香族化合物 (毫摩尔/100克)		10 重量%	229
单	77.3	50 重量%	287
二	55.3	90 重量%	357
多	20.4	FBP	424

确定硫含量和氮含量(均为 ppmw)、裂解量(用所形成的沸点低于原料 IBP (即 150 ℃) 的材料重量%表示)和单、二和多芳香族化合物含量(用毫摩尔/100 克产物表示)。

结果示于表 II 中。

表 II 产物性能

	产物
S (ppmw)	519
N (ppmw)	7.2
裂解量 (重量% 150 ℃ ⁻)	2
芳香族化合物 (毫摩尔/100 克)	
单	66.0
二	6.3
多	3.0

从表 II 中可看出原料裂解为低沸点材料的数量减少到了最小, 而 PdRe/Y 催化剂的加氢除硫活性和加氢除氮活性优异: 硫和氮含量分别减少 96.2 % 和 96.8%。

表 II 也表明; 芳香族化合物转化非常好。在该方面人们能想到多(三)芳香族化合物和二芳香族化合物的转化最初增加了单芳香族化合物的含量。通过假设用连续的反应途径来加氢处理芳香族化合物从而可计算转化

率(重量%),即假设多芳香族化合物转变为二芳香族化合物,二芳香族化合物转变为单芳香族化合物,和单芳香族化合物转变为环烃。这是有效的假设。因为已知在多核结构中含有的芳香环通过加氢处理通常变得在动力学方面优势较少,因为在多核结构中芳香环的数量减少了。在产物中发现的单芳香族化合物可有三种来源:(i)来自于在原料中已存在的未转化的单芳香族化合物,(ii)来自于已转化的起初在原料中存在的二芳香族化合物,和(iii)来自于已转化的二芳香族化合物,而这些二芳香族化合物又来自于已转化的存在于原料中的多芳香族化合物。在该连续途径机理的基础上,发现多芳香族化合物、二芳香族化合物和单芳香族化合物的转化率分别高达85.3%、91.3%、和54.1%。

实施例3

除了使用包括在酸性载体上的5重量% PdO(对应于4.3重量%的Pd)和5重量% ReO₂(对应于4.3重量%的Re)的PdRe/Y催化剂外重复实施例2的过程,酸性载体由65重量%改性沸石Y(晶胞为24.32埃,二氧化硅/氧化铝摩尔比为9.2)和35重量%二氧化硅组成。

原料是直馏汽油和轻循环油的混合物,该混合物具有以下表III所示的性能,除了在360℃温度下使原料与催化剂接触外,所用的工艺条件完全与以前相同。

表 III 原料性能

S (ppmw)	3900	BP 分布 (°C)	
N (ppmw)	320	IBP	196
芳香族化合物 (毫摩尔/100克)		10 重量%	287
单	54.4	50 重量%	358
二	24.8	90 重量%	403
三	9.8		
多(三+)	14.8	FBP	435

确定硫含量和氮含量(均为ppmw)、裂解量(用所形成的沸点低于

150 ℃ 的材料重量 % 表示) 和单、二和多芳香族化合物转化率百分数。
结果示于表 IV 中。

表 IV 产物性能

	产物
S (ppmw)	380
N (ppmw)	39.0
裂解量 (重量 % 150 ℃)	0.9
芳香族化合物转化率 (%)	
单	50.2
二	81.3
三	73.1

实施例 4

除了使工艺温度上升到 380 ℃ 从而用轻度加氢裂解的方式 (与实施例 3 加氢处理的方式相反) 进行该工艺过程外重复实施例 3 的过程。所有其它的工艺条件保持相同。

确定硫含量和氮含量 (均为 ppmw)、裂解量 (用所形成的沸点低于 150 ℃ 的材料重量 % 表示) 和单、二和三芳香族化合物转化率百分数和倾点。

结果示于表 V 中。

表 V 产物性能

	产物
S (ppmw)	24
N (ppmw)	<1
裂解量 (重量 % 150 ℃)	18.9
芳香族化合物转化率 (%)	
单	44.0
二	85.1
三	85.1
*倾点 (℃)	-3

*原料的倾点为 15 ℃。