

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

C10G 65/12

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 94193683.X

[45]授权公告日 1999 年 11 月 24 日

[11]授权公告号 CN 1046755C

[22]申请日 94.10.7 [24]颁证日 99.9.4

[21]申请号 94193683.X

[30]优先权

[32]93.10.8 [33]EP [31]93202853.3

[86]国际申请 PCT/EP94/03323 94.10.7

[87]国际公布 WO95/10578 英 95.4.20

[85]进入国家阶段日期 96.4.5

[73]专利权人 阿克佐诺贝尔公司

地址 荷兰阿纳姆

共同专利权人 菲纳研究公司

[72]发明人 J·W·M·索尼曼 F·M·诺尔

J·F·J·格鲁特詹斯

[56]参考文献

US4437925 1984. 3. 30 C10G47/16

US4597854 1986. 7. 1 C10G13/02

US4743354 1988. 5. 10 C10G65/12

US4749191 1988. 1. 7 B60R3/04

US4749191 1988. 1. 7 B60R3/04

US4810356 1989. 3. 7 C10G65/00

[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 任宗华

审查员 雷春海

权利要求书 2 页 说明书 17 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 含蜡烃原料的加氢裂解和加氢脱蜡方法

[57]摘要

降低含蜡烃原料的蜡含量以生产包括低凝固点喷气式发动机 燃油和/或低倾点及低浊点的柴油机燃油和燃料油的柴油产品的 方法。本方法包括将原料与一含有一种载体,至少一种选自于 VIB 族和 VII 族金属的加氢作用金属组分,和一种大孔沸石,如一种 Y 型沸石的加氢裂解催化剂,在加氢裂解区,在氢气存在下 升温加压进行接触反应,并且加氢裂解区的全部流出物在加氢脱蜡区在氢气存在下与含有一结晶体,选自于金属硅酸盐,如硅酸 硼,硅酸铁,和硅酸铝的中等孔径的分子筛和硅铝磷酸盐,如 SAPO-11 的脱蜡催化剂在升温加压条件下进行接触反应。

ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1.一种将至少含 20 % (重量) 的在 343 °C 以上沸腾的烃组分的含蜡烃原料转化为蜡含量降低的柴油产物的方法, 该柴油产品中至少 50 % (重量) 在 371 °C 以下沸腾, 它包括:

(a) 在氢气存在下, 将原料与含载体, 至少一选自元素周期表中 VIB 族和 VIII 族的加氢作用金属组分, 和孔径在 0.7~1.5nm 范围内的大孔沸石的加氢裂解催化剂, 在加氢裂解区在温度为 260 ~ 455 °C 和压力为 3 ~ 21 MPa 的条件下进行接触反应,

(b) 加氢裂解区的全部流体在氢存在下, 在加氢脱蜡区在温度为 260 ~ 455 °C 和压力为 3 ~ 21 MPa 条件下与脱蜡催化剂接触反应, 该脱蜡催化剂含具有中等孔尺寸的孔直径为 0.5~0.7nm 的选自于金属硅酸盐和硅铝磷酸盐的晶体分子筛, 及

(c) 回收蜡含量降低了的柴油产物。

2.按照权利要求 1 的方法, 其中加氢裂解催化剂中的大孔沸石为一种 Y 型沸石。

3.按照权利要求 1 或 2 的方法, 其中脱蜡催化剂中的分子筛为 ZSM - 5 族中的一种沸石。

4.按照权利要求 1 的方法, 其中脱蜡催化剂含至少一种选自于 VIB 族和 VIII 族的加氢作用金属组分。

5.按照权利要求 1 的方法, 其中, 在蜡含量降低了的柴油产物回收前, 至少部分的加氢脱蜡区的液体流出物在氢存在下, 与加氢处理催化剂在加氢处理区, 在温度为 260 ~ 455 °C 和压力为 3 ~

21 MPa条件下进行接触反应，加氢处理催化剂含一种载体和至少一种选自于 VIB 族和 VIII 族的金属组分。

说明书

含蜡烃原料的加氢裂解和加氢脱蜡方法

本发明涉及降低含蜡烃原料的蜡含量的一种方法,更具体说,本发明涉及将含蜡烃原料转化为高品质柴油产品,包括具有低凝固点的喷气式发动机燃料和/或具有低倾点和低浊点的柴油机燃料和燃料油。

许多液态烃原料含有相对高浓度的具有 8~40 个碳原子的直链和轻度支化链、通常称为蜡的脂肪族化合物。这些化合物在烃油冷却时易结晶,这种结晶经常足以阻塞液态烃油的流动及妨碍泵送,或从一个位置输送至另一个位置。烃油不能流动时的温度常称为“倾点”。油中形成混浊或光雾状石蜡晶体时的温度通常称为“浊点”。这些参数通过标准的测试程序确定。

将这种含蜡烃原料转化为高品质产品的一种途径是利用催化转化—将蜡和其它高分子量烃组分在氢气存在下裂解为低分子量组分的一种方法。通过这种方法可生产出柴油,而且由于日益增长的对诸如喷气式发动机柴油,柴油机燃料和燃料油等柴油的需求,开发出好的生产方法,即有效地将令人讨厌的高分子量原料组分转化以获得具有合乎要求性能的柴油产品的方法是十分重要的。

最近,在美国专利说明书 NO. 4,743,354 中提出了这样一种方法,该文献提出了一种将其中相当比例在 343℃ 以上沸腾的一种蜡状烃原料进行脱蜡或加氢脱蜡及将该流出物随后加氢裂解而制备柴

油的方法。使用的脱蜡催化剂为含有一种粘合剂和一种结晶体—孔径通过氧原子的十元环定义的中孔径尺寸的分子筛,诸如硅石, ZSM-5 族沸石,磷酸硅铝盐等;该脱蜡催化剂可含有至少一种加氢作用金属。使用的加氢裂解催化剂为含有一种载体,一 VIB 族金属组分和/或 VIII 族金属组分,及一酸性的裂解组分的组合物,诸如硅—铝与或不与一大孔径型沸石,如 X 型沸石、Y 型沸石, LZY-80 和 LZ-10 等联合使用。因此,该文献提出可得到具有低凝固点的喷射式发动机燃料和低倾点及低浊点的柴油机燃料和燃料油等柴油产品。本发明的目的是改善前述美国专利说明书中已知的那种方法。更具体说,本发明的目的是要通过使用与前述专利说明书中已知的那些催化剂相似的催化剂类型,提供一种能够生产出具有低凝固点的喷射式发动机燃料和具有低倾点和低浊点的柴油机燃料和燃料油等柴油产品的方法。

人们已经发现通过一种将原料进行加氢裂解和随后将加氢裂解后的流出物进行脱蜡或加氢脱蜡处理的方法可达到这些目的;换句话说,步骤完全与前述专利说明书中已知的那些步骤相反。

按照前面所说,本发明是要提供一种将所含相当比例烃组分在 343℃ 以上沸腾的一种含蜡烃原料转化为与原料的蜡含量相比,蜡含量降低了的一种柴油产品的方法,该方法包括:

(a) 将原料在氢存在下与含一载体,至少一种选自于元素周期表中 VIB 族和 VIII 族的加氢作用金属组分,和孔直径在 0.7~1.5nm 范围内的大孔径型沸石的加氢裂解催化剂在加氢裂解区升温加压进行接触反应;

(b) 将从该加氢裂解区流出的全部流出物在氢存在下与一含

(c)回收蜡含量降低的柴油产品。

如果该原料含大量令人讨厌的硫和/或氮，在输送至加氢裂解区前，它可利用通常含有吸附在多孔性无机耐高温氧化物载体上的VIB族和VIII族金属组分的加氢处理催化剂进行常规的加氢脱硫化/加氢脱氮化。根据不同的情况的需要，这一加氢处理步骤可以分别进行，让生成的硫化物和/或氮气从流出物中去除，或者整个流出物可直接从加氢处理区输送至加氢裂解区。

可利用含有一种孔径在 $0.7 \sim 1.5 \text{ nm}$ 范围内的大孔径型沸石, 氧原子和已知适合用于生产柴油的各种加氢裂解催化剂。

这种催化剂中合适的载体材料包括氧化铝,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,及磷酸铝。

合适的加氢作用金属组分选自于 VIB 族和 VIII 族元素的金属,氧化物和硫化物。最合适的金属组分是选自铂,钯,镍,钴,钼,和钨的金属,氧化物,和硫化物;另外,这些金属组分可结合使用,特别是镍和钨,钴和钼,及镍和钼组分。当使用贵金属时,加氢裂解催化剂中金属组分含量一般在 0.2~2.0wt% 范围内(以金属为基础计算);如果使用 VIB 族和 VIII 族金属,分别以三氧化物和氧化物计算,它们的使用量在 5~30wt% 和 0.5~15wt% 的连续范围内。

如果需要,该催化剂也可包含一三价磷组分;有经验的技术人员很清楚,在催化剂中引入这样一种三价磷组分的一个方便的方式是将适量的含三价磷的化合物如亚磷酸加入至含一种或多种加氢作用金属组分的前体浸渍液中。

合适的大孔径型沸石包括 X 型沸石, Y 型沸石, L 型沸石, Ω 型沸石, ZSM-4, β 型沸石, 丝光沸石及它们的变体。这些沸石的孔径在 0.7~1.5nm 范围内, 优选在 0.7~1.2nm 范围内。

这些沸石中优选的是 Y 型沸石及其变体, 也即单位晶胞尺寸在 2.420~2.475nm 范围内, 和氧化硅:氧化铝摩尔比为 3.5 至 100 范围内的 Y 型沸石。

合适的 Y 型沸石以 Y 型沸石本身为例说明, 它是一种单位晶胞尺寸在 2.452~2.475nm 范围内及氧化硅:氧化铝摩尔比在 3.5 至约 7 范围内的 Y 型沸石;对这种沸石的描述参见美国专利 3,130,007。其它的例子包括通过将 Y 型沸石与一种或多种铵离子交换剂进行一次或多次(蒸汽)联合煅烧而制取的超稳定化的 Y 型沸

石。后面这种 Y 型沸石单位晶胞尺寸在 $2.420 \sim 2.455 \text{ nm}$ 之间，以及氧化硅:氧化铝摩尔比在晶格中达到 100, 优选为达到 60。对于这种超稳定的 Y 型沸石的描述参见美国专利 3,293,192; 3,449,070 和 3,929,672。这种超稳定 Y 型沸石也是以商标如 LZY-82 (按专利 US. 3,929,672 制造) 和 LZ-10 (两者都是 Union Carbide Corporation/UOP 生产) 进行市售; LZ-10 是 Y 型沸石的一个变体, 氧化硅:氧化铝摩尔比为 $3.5 \sim 6$, 表面积为 $500 \sim 700 \text{ m}^2/\text{g}$, 单位晶胞尺寸范围为 $2.425 \sim 2.435 \text{ nm}$, 25°C 及水压为 4.6 mmHg 时, 水的吸收能力低于 8% (重量), 离子交换能力低于同样氧化硅:氧化铝比的未改性的 Y 型沸石的 20%。另一种适当的超稳定 Y 型沸石是 GB2,114,594 中描述的那一种; 它的制备也包括铵离子交换和蒸汽煅烧联合制备, 但蒸汽煅烧的沸石不进一步与铵离子交换, 而是用一种有机螯合剂如 EDTA, 或一种有机或无机的酸浸提去除多余的固架氧化铝。然而另一种合适的超稳定 Y 型沸石可利用六氟代硅酸二铵以美国专利 4,503,023 中揭示的方式处理而得到, 这些沸石, 它们的商标已知为 LZ-210, 也可从 Union Carbide Corporation/UOP 购买, 它们的单位晶胞尺寸为 $2.420 \sim 2.455 \text{ nm}$ 氧化硅:氧化铝摩尔比 (SAR) 在晶格中为 $8 \sim 60$ 。

当它们以酸的形式使用时, Y 型沸石的氧化钠含量通常低于 0.5wt%, 最好低于 0.2wt%。

加氢裂解催化剂组合物中的大孔径型沸石的用量通常为 $5 \sim 50 \text{ wt}\%$ 。

加氢裂解催化剂组合物可通过常用方式制备, 包括熟知的共研磨, 挤出, 煅烧及浸渍技术。

整个流出物从加氢裂解区输送至加氢脱蜡区，在那里，在氢气存在下，流出物与脱蜡催化剂接触反应。通常，这一区的温度为 260~455℃，优选为 315~427℃；总压通常为 3~21MPa，优选为在 5~15MPa 之间，液体的时空速通常为 0.3 ~ 10，优选为 0.5~5，而氢气流速通常在 $89\text{m}^3/\text{m}^3$ 以上的进料，优选为 $265\sim 1780\text{m}^3/\text{m}^3$ 。

脱蜡催化剂的基本组分为晶体—孔径为 0.5~0.7nm 的中等孔径分子筛，选自于金属硅酸盐和磷酸硅铝盐。这种分子筛也可通过约束因子来表征，约束因子将具有 1~12 范围内的一个值。约束因子是该沸石形状选择性能的指标；对于它的确定参见美国专利 4,016,218;4,711,710 和 4,872,968。这些材料的孔径通过氧原子的十元环来定义。

有效的金属硅酸盐，包括硅酸硼（如 EP-A-O,279,180 中描述的），硅酸铁（如美国专利 4,961,836 描述的）和硅酸铝。有效的磷酸硅铝盐包括 SAPO-11,SAPO-31,SAPO-34,SAPO-40 和 SAPO-41，其中优选的为 SAPO-11；对于这些磷酸硅铝盐中几种盐的描述，参见美国专利 4,440,871。

硅酸铝也是优选的，这些例子包括 TMA-offretite (*Journal of catalysis*,86(1984):24-31),ZSM-5 (美国专利 3,702,886),ZSM-11(美国专利 3,709,979),ZSM-12(美国专利 3,823,449),ZSM-23(美国专利 4,076,842),ZSM-35(美国专利 4,016,245),和 ZSM-38(美国专利 4,046,859)。优选 ZSM-5。氧化硅：氧化铝摩尔比可为 12~500，比值为 20~300 为宜，特别优选 30~250。

该制备工艺通常以它们的钠盐形式获得硅酸铝，且建议以尽可

能多的氢离子取代众多的钠离子,如,通过一次或多次与铵离子交换,随后进行煅烧步骤。除分子筛,脱蜡催化剂通常还将含一种多孔的无机耐高温氧化物粘合剂材料,诸如(伽马)氧化铝。分子筛/粘合剂组合物中分子筛的含量在2~90wt%的范围内变化。

另外,脱蜡催化剂可含一种或多种选自于VIB族和VIII族金属的金属,氧化物和硫化物中的加氢作用金属组分。

偶而地,如果脱蜡催化剂中含上述的一种或多种加氢作用金属组分,它也可被称为加氢脱蜡催化剂,但是对于本说明书的目的,用语“脱蜡催化剂”是用于标明这些实施方案中两者的差别的。在说明书的上下文人们也应已注意到在整个说明书中使用了用语“加氢化脱蜡区”不管是否脱蜡催化剂中含有加氢作用金属组分,这是因为此区域中氢气存在的原因。

最适当的加氢作用金属组分是选自于铂, 钯, 镍的金属、氧化物, 和硫化物, 镍和钨的结合, 及钴和钼的结合。通常, 按三氧化物计算, 这些VIB族金属组分的用量为5~30wt%, 按氧化物计算, 非贵金属的VIII族金属组分为0.3~8wt%。如果使用贵金属, 它的用量可为0.1~2.0wt%。

脱蜡催化剂可以一种与已知方式不同的方式, 通过将分子筛与一粘合剂母体材料, 如氧化铝水凝胶, 如胶溶的 *Catapal^R*, 胶溶的 *Versal^R*, 或沉积的氧化铝凝胶混合, 挤出该混合物, 并随后煅烧该挤出物而制备。

如果要求加入一种或多种加氢作用金属组分, 常规的技术, 诸如在挤出前, 在分子筛/粘合剂前体混合物中加入含一种或多种金属组分前体的适当固体或溶液, 或让无金属的挤出物浸渍含一种或多

种金属组分前体的溶液，都可采用。三价磷组分也可作为该脱蜡催化剂的一部分。一种引入三价磷组分的方便方法包括将含或不含一种或多种加氢用金属组分的挤出物浸渍含适量的含三价磷化合物，如亚磷酸的溶液。显然，如果该催化剂也制成含一种或多种加氢作用金属组分，另一引入三价磷组分的方便方式是包括将适当量的含三价磷的化合物，如亚磷酸，加入含所说的一种或多种加氢作用金属组分的前体的浸渍液中。在一代替的方法中，人们希望在挤出步骤前将含三价磷的化合物加入包含分子筛和粘合剂前体的混合物中。

反应条件（温度，压力，LHSV 和氢气分压）在加氢裂解和加氢脱蜡区可以是一样的，但这并不要求如此。总压和氢气流速通常是一样的，两催化床的 LHSV 可集中在比率范围 0.2~5 内变化，及两催化床间的温差通常不超过 50℃。

为了利用本发明的方法获得最佳可能的效果，两区的反应条件应该小心选择以提供要求的转化率和依据环境而定的低倾点，雾点和/或冰点，而降低向不合要求的低沸点产物的转化。通常，优化的反应条件将依据催化剂的反应活性，原料的性质，及所要求的转化率和选择性之间的平衡而定，而转化率和选择性是逆相关的。较高的转化通常将导致低的选择性。反应条件的优化最好在技术人员的经验范围内。最好，两区的反应条件这样选择或匹配以便所得到的产物的相当比例，最好为 50wt% 以上的具有低于 371℃ 的沸点，更具体说，在 149℃~371℃ 的柴油范围内。

对于商业生产，常要求降低在柴油范围以下沸腾的产物的含量。在那种情况下，要求选择反应条件以便原料组分转化为在 149℃ 或低于 149℃ 沸腾的产物组分不超过 50wt%，优选为不多于 30wt%，

更优选为不多于 20wt%。

必要的话，加氢脱蜡区产物，可进行催化加氢处理，即，加氢化和/或温和的加氢裂解。这可通过让全部的流出物从加氢脱蜡区传送至加氢处理催化床，该催化床设置在位于加氢脱蜡区出液口位置的加氢处理区。或者，可仅输送部分上述的流出物至出液口加氢处理催化剂，余下部分送至中间馏分回收单元。或是加氢处理的产物液流可去除它的气态组分，主要为 H_2S 和/或 NH_3 ，此后在加氢处理步骤前加入新鲜的氢气。

典型的加氢处理条件包括在 $260^\circ C \sim 455^\circ C$ ，优选为 $260^\circ C \sim 380^\circ C$ 范围内的一温度， $2 \sim 21 MPa$ 范围内的一总压力，在 $0.3 \sim 8$ 范围内的液体时空流速，和高于 $89 m^3/m^3$ ，优选在 $100 \sim 2000 m^3/m^3$ 范围内的氢气流速。通常，加氢处理催化剂将包括一多孔的无机耐高温氧化物载体，诸如三氧化二铝，氧化硅—氧化铝，或分散在氧化铝中的氧化硅—氧化铝，和至少一种选自于 VIB 族和 VIII 族包括贵金属的金属组分。

这样一种后处理是有利的，如果产物要求考虑满足某种要求，如十六烷指数和/或在紫外线影响下的氧化稳定性，而且人们发现按照本发明的加氢裂解和脱蜡后得到的产物不能满足这些要求。这样一种情况会出现，即，如果在加氢脱蜡区使用了一种不含一种加氢作用金属组分或多种加氢作用金属组分的催化剂，但即使该催化剂含有加氢作用金属组分，这些金属组分的用量和/或严格的处理条件证明不足以影响要求的非饱和化合物的加氢化以获得要求的十六烷值和/或氧化稳定性。

加氢脱蜡区的流出物或如果加氢脱蜡区的流出物的全部或部分

已进行了后续加氢处理的流出物,大大降低了蜡含量,即如前所述,它的相当比例的组分在 371℃ 以下沸腾。如果需要,通过分馏可从流出物中回收得到符合要求的产物。如果要求的产品是喷射式发动机燃油,它通常在约 149℃~约 288℃ 之间沸腾,并且具有一相对低的冻结点,典型的是低于 -40℃,及优选在 -60℃ 下。如果要求的产物是柴油机燃油或燃料油,它将主要在约 200℃~371℃ 间沸腾,或在约 288℃~371℃ 之间沸腾(根据具体的产品而不同),并且具有一相当低的倾点和一相当低的浊点,典型的是 5℃ 以下。

下面的实施例具体阐述本发明。

在实施例中,浊点按照 ASTM D2500 确定,倾点按照 ASTM D97 确定,溴指数按照 ASTM D2710 确定,及十六烷值按照 ASTM D976 确定。

实施例 1

物性特征列于表 1 中的原料按照本发明的方法加氢裂解和脱蜡。

第一催化床由含 4.2wt% 的钴组分(以 CoO 计算)、24wt% 的钼组分(以 MoO₃ 计算)的加氢裂解催化剂浸渍在由 10wt% 的处于氢气状态的 LZ-10 和 90wt% 的氧化铝组成的挤出物上组成;使用前该催化剂利用氢气和硫化氢的混合物在常规温度程控条件下预硫化。

第二催化床由含 40wt% 的氧化铝载体和 60% (重量)的 SAPO-11 磷酸硅铝盐的脱蜡催化剂组成。反应器中流体自上而下。第一催化床对第二催化床的体积比为 7:3。第一催化床的全部流出物传送至第二催化床。操作条件和结果列于表 2。

表 1

原料物性指标

比重(15/4℃)	: 0.871
硫(wt%)	: 0.51
氮	: 190
- 基本的(ppm)	: 632
- 总量(ppm)	: 30
浊点(℃)	: 27
倾点(℃)	
ASTM 分馏法 D1160 (°C)	
IBP	: 245
10% (vol)	: 336
30	: 363
50	: 378
70	: 390
90	: 409
FBP	: 426

实施例 2

本实施例用于阐述本发明的加工方法,其中原料是首先与加氢裂解催化剂接触反应并随后与脱蜡催化剂接触反应,是对美国专利 4,743,354 中的方法的改进,其中原料首先与一脱蜡催化剂、随后与一加氢裂解催化剂进行接触反应。

该加氢催化剂载体通过将 12750 克市售的去铝化的 Y 型沸石,其 α_0 为 2.430nm(如 PQ 沸石)(烧失量 (LOI)37.6%,82300g 的假勃姆石氧化铝(LOI 27.1%)、54710g 氧化硅:氧化铝(25.0wt% 氧化铝 LOI=13.7%),11.56 升 54% HNO_3 和 122.5 升水的混合物挤出而制备。该挤出物在 120℃干燥,随后在 550℃在空气中煅烧 1 小时。

将 10kg 煅烧的载体浸以含偏钨酸铵和硝酸镍的浸渍液,浸渍后,浸渍上的粒子干燥并在 550℃的流动空气中煅烧。最终的催化剂含 3.8%wt% 的镍组分(以 NiO 计算),23.1wt% 的钨组分(以 WO_3 计算),5.2wt% 的 Y 型沸石,28wt% 的氧化硅—氧化铝,余下的为氧化铝。

脱蜡催化剂载体通过将按美国专利 3,702,886 所述制取的氧化硅:氧化铝摩尔比(SAR)为 40(LOI 3%)的 5150gZSM-5 和 6860g 假勃姆石氧化铝(LOI 27.1%)混合,加入足量的稀释的 HNO_3 以使部分的氧化铝胶粘,挤出该混合物,在 120℃干燥挤出物,450℃在空气中煅烧该干燥的挤出物 1 小时。镍和钨的加入可按上述制备加氢裂解催化剂时同样的方式加入。最后的催化剂含 0.7wt% 的镍组分(以 NiO 计算),15.3wt% 的钨组分(以 WO_3 计算),和 42wt% 的 ZSM-5。

本实施例中使用的原料的性能列于表 3。

表 3

原料物性指标

比重(15/4℃)	: 0.8589
硫(wt%)	: 0.5447
氮	
- 基本的(ppm)	: 20
- 总量(ppm)	: 21
浊点(℃)	: 26
倾点(℃)	: 24
ASTM 分馏法 D1160 (℃)	
IBP	: 282
5% (vol)	: 346
10	: 360
20	: 374
30	: 390
40	: 398
50	: 406
60	: 414
70	: 423
80	: 431
90	: 443
95	: 451
DSC°石蜡	
浊点(℃)	: 23.1
18.1℃石蜡含量(wt%)	: 3.45
13.1℃石蜡含量(wt%)	: 5.72
8.1℃石蜡含量(wt%)	: 7.77
3.1℃石蜡含量(wt%)	: 9.66
-13.1℃石蜡含量(wt%)	: 14.8
-60℃石蜡含量(wt%)	: 27.34

°DSC 表示差热扫描量热仪, 一种用于确定样品在某一温度下固体石蜡的含量的方法。

进行两种方式的反应, 一种按本发明, 其中进料首先与加氢裂解催化剂接触反应, 随后与脱蜡催化剂接触反应, 而另一种方式按照美国专利 4,743,354, 其中原料首先与脱蜡催化剂接触并随后与加氢裂解催化剂接触。流体在反应器中自上而下。在两种情况下, 整个催化床含 70wt% 加氢裂解催化剂和 30wt% 的脱蜡催化剂。全部流出物从第一催化床输送至第二催化床。两套催化剂系统首先在 370°C 进行, 并随后在 360°C 进行, 使用同样的催化剂。

操作条件及结果列于表 4。

表 4

操作条件和测试结果

操作条件

总 LHSV

: 0.5

总压

: 6 MPa

温度

: 360°, 370°C

H₂/HC

: 500 Nl/l

360°C

370°C

产品

HC→DW (i)

DW→HC (c)

HC→DW (i)

DW→HC (c)

180°C+产品性能

密度 15°C (g/ml)

0.8045

0.8181

0.8056

0.8129

硫 (ppm)

26

15

42

76

倾点 (°C)

<-57

-21

<-57

-39

浊点 (°C)

<-59

-3

<-59

-44

溴指数

333

70

95.9

434

十六烷值

58.2

58.2

54.4

55.6

ASTM D86 分馏法 180+产物 (°C)

IBP

196

202

187

190

5 (vol.%)

210

212

199

211

10

212

215

202

215

20

216

222

208

218

30

222

232

213

227

40

231

246

224

235

50

244

266

234

245

60

261

294

252

263

70

284

324

277

283

80

314

359

312

314

90

349

-°

353

356

95

365

-°

368

379

FBP

367

-°

382

-°

° 不能测定

在此表格中，(i)代表按照本发明进行的实验，而(c)代表按照美国专利 4,743,354 进行的比较实验。

从表 4 可以看出，无论在 360°C 还是 370°C，按照本发明方法得到的产物的倾点和浊点都相应低于利用比较方法得到的产物。