



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 141 380** ⁽¹³⁾ **C1**

(51) МПК⁶ **B 01 J 23/38, 21/12, 35/10, C
10 G 45/10**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 95104891/04, 31.03.1995
(24) Дата начала действия патента: 31.03.1995
(30) Приоритет: 01.04.1994 FR 9403866
01.04.1994 FR 9403867
(46) Дата публикации: 20.11.1999
(56) Ссылки: EP 0160475 A2, 06.11.85. SU 381196
A, 31.08.73. SU 786910 A, 07.12.80. EP
0157674 A1, 09.10.85. US 4929795 A, 29.05.90.
(98) Адрес для переписки:
129010, Москва, ул.Б.Спасская, д.25, стр.3,
"Городисский и партнеры", Патентному
поверенному Лебедевой Н.Г.

(71) Заявитель:
Энститю Франсэ Дю Петроль (FR)
(72) Изобретатель: Самюель Миньар (FR),
Натали Маршаль (FR), Славик Касзтелан
(FR), Пьер-Анри Бижар (FR), Ален Бийон (FR)
(73) Патентообладатель:
Энститю Франсэ Дю Петроль (FR)

(54) КАТАЛИЗАТОР ДЛЯ ГИДРОКОНВЕРСИИ С ГИДРОИЗОМЕРИЗАЦИЕЙ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ И СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ С ГИДРОИЗОМЕРИЗАЦИЕЙ ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЯНЫХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ФРАКЦИЙ

(57) Реферат:
Описывается катализатор для гидроконверсии с гидроизомеризацией углеводородного сырья, содержащий, по крайней мере один благородный металл VIII группы, нанесенный на аморфный носитель из оксида алюминия с гомогенно распределенным диоксидом кремния. Катализатор содержит носитель с содержанием диоксида кремния 5 -70 вес.% и удельной поверхностью, определенной по методу БЭТ, 100-500 м²/г, и имеет средний

диаметр пор 1 - 12 нм, объем пор с диаметром, составляющим величину между средним диаметром +3 нм, более 40% общего объема пор, дисперсию благородного металла 20-100%, коэффициент распределения благородного металла выше 0,1 при содержании благородного металла 0,05-10 вес.%. Описывается также способ переработки гидроизомеризацией тяжелых нефтяных углеводородных фракций. Технический результат - получение более простого и эффективного катализатора. 2 с. и 13 з.п.ф-лы, 2 табл.

RU 2 141 380 C1

RU 2 141 380 C1



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 141 380** ⁽¹³⁾ **C1**

(51) Int. Cl.⁶ **B 01 J 23/38, 21/12, 35/10, C
10 G 45/10**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 95104891/04, 31.03.1995

(24) Effective date for property rights: 31.03.1995

(30) Priority: 01.04.1994 FR 9403866
01.04.1994 FR 9403867

(46) Date of publication: 20.11.1999

(98) Mail address:
129010, Moskva, ul.B.Spasskaja, d.25, str.3,
"Gorodisskij i partnery", Patentnomu
poverennomu Lebedevoj N.G.

(71) Applicant:
Ehnstitju Franseh Dju Petrol' (FR)

(72) Inventor: Samjuel' Min'ar (FR),
Natali Marshal' (FR), Slavik Kasztelan
(FR), P'er-Anri Bizhar (FR), Alen Bijon (FR)

(73) Proprietor:
Ehnstitju Franseh Dju Petrol' (FR)

(54) **CATALYST FOR HYDROCONVERSION WITH HYDROISOMERIZATION OF HYDROCARBON RAW MATERIALS AND METHOD OF PROCESSING WITH HYDROISOMERIZATION OF HEAVY OIL HYDROCARBON FRACTIONS**

(57) Abstract:

FIELD: catalyst for hydroconversion with hydroisomerization of hydrocarbon raw materials. SUBSTANCE: catalyst has, at least, one noble metal from group VIII applied to amorphous carrier from aluminum oxide with homogeneously distributed silicon dioxide. Catalyst is distinguished by the fact that it has carrier with content of silicon dioxide of 5-70 wt.% and specific surface, determined by BAT method and equalling 100-500 sq.m/g, with medium pore

diameter of 1-12 nm, volume of pores with diameter amounting to value between mean diameter of ± 3 nm, exceeding 40 % of total pore volume, dispersion of noble metal of 20-100%, coefficient of noble metal distribution in excess of 0.1 with noble metal content of 0.05-10 wt.%. Method of processing with hydroisomerization of heavy oil hydrocarbon fraction is offered. EFFECT: more simple and highly efficient catalyst. 15 cl, 2 tbl

RU 2 1 4 1 3 8 0 C 1

RU 2 1 4 1 3 8 0 C 1

Изобретение относится к катализатору, применяемому в способах гидроконверсии углеводородного сырья, которое содержит небольшие количества металлов.

Настоящее изобретение также относится к способу гидроконверсии с гидроизомеризацией углеводородного сырья, температуры кипения которого по существу выше 350°C и которое содержит небольшие количества металлов.

Катализатор особенно предпочтителен для переработки с гидроизомеризацией углеводородного сырья (такого, как остатки гидрокрекинга) для получения очень высокоценных продуктов, таких, как керосин, газойли и базовые масла.

Для осуществления реакции гидроизомеризации могут быть использованы различные катализаторы. Например, в патенте США 4929795 описывается применение катализатора, состоящего из 0,5 вес.% платины, нанесенной на галогенированный оксид алюминия, содержащий 7,2 вес.% фтора, для получения базовых масел из парафинов. Заявитель проводил поиск в направлении получения пригодного в способе изомеризации более простого катализатора без галогена, так как таким образом описанный катализатор требует непрерывного введения фторированного соединения в каталитическую установку.

В патенте США 4428819 описывается содержащий цеолит катализатор, который применяют для осуществления реакции изомеризации смеси парафинов, происходящих из нефти, причем продукт реакции примешивают к базовому маслу, получаемому путем каталитической депарафинизации, с целью улучшения его температуры помутнения. Наконец, в патенте США 4547283 описывается катализатор гидроизомеризации парафинов, происходящих из нефти, содержащий по крайней мере один активный металл из группы 2а, 3а, 4а и/или 4б Периодической системы элементов и в котором носителем предпочтительно является диоксид кремния.

Заявитель проводил поиск в направлении получения пригодного, более простого катализатора, избегая применения цеолита или добавления дополнительных элементов во время получения катализатора.

В настоящее время в гидроконверсии применяются катализаторы бифункционального типа, комбинирующие кислотную функцию с гидрирующей функцией. Кислотная функция обусловлена носителями с большим поверхностными (обычно 150-800 м²/г), обладающими поверхностной кислотностью, такими, как галогенированные (особенно хлорированные или фторированные) оксиды алюминия, содержащие фосфор, оксиды алюминия, комбинации оксидов бора и алюминия, аморфные алюмосиликаты - и смеси оксидов алюминия с диоксидами кремния. Гидрирующая функция обусловлена наличием либо одного, либо нескольких металлов группы VIII Периодической системы элементов, таких, как железо, кобальт, никель, рутений, родий, палладий, осмий, иридий и платина, либо комбинации по крайней мере одного металла группы VI, такого, как хром, молибден и вольфрам, по

крайней мере с одним металлом группы VIII.

Равновесие между двумя, кислотной и гидрирующей, функциями представляет собой основной параметр, который определяет активность и селективность катализатора. Слабая кислотная функция и сильная гидрирующая функция дают малоактивные и малоселективные катализаторы по отношению к изомеризации, тогда как сильная кислотная функция и слабая гидрирующая функция дают очень активные и селективные катализаторы в отношении крекинга. Третьей возможностью является использование сильной кислотной функции и сильной гидрирующей функции, чтобы получить очень активный, а также очень селективный катализатор в отношении изомеризации. Следовательно, путем разумного выбора каждой из функций, можно подбирать пару активность/селективность катализатора.

В результате поисковых работ, проведенных заявителем на многочисленных смесях диоксида кремния с оксидом алюминия, было обнаружено, что использование катализатора, содержащего особую смесь диоксида кремния с оксидом алюминия, позволяет получать очень активные, а также очень селективные катализаторы в некоторых реакциях, таких, как изомеризация сырья, такого, как указанное ниже.

Более конкретно, согласно изобретению, катализатор, по существу, состоит из 0,05-10 вес. % по крайней мере одного благородного металла группы VIII, нанесенного на аморфный носитель из диоксида кремния - (оксида алюминия), который содержит 5-70 вес.% диоксида кремния и имеет удельную поверхность, определенную по методу БЭТ, 100-500 м²/г, и катализатор имеет

- средний диаметр пор 1-12 нм;
- объем пор, диаметр которых составляет величину между средним диаметром, указанным выше, минус 3 нм, и средним диаметром, указанным выше, плюс 3 нм, более 40% общего объема пор;
- дисперсию благородного металла 20-100%;
- коэффициент распределения благородного металла выше 0,1.

Эти характеристики ниже приводятся более детально.

Содержание диоксида кремния: носитель, используемый для приготовления катализатора согласно изобретению, состоит из диоксида кремния SiO₂ и оксида алюминия Al₂O₃. Содержание диоксида кремния, выраженное в весовых процентах, составляет 5-70% в предпочтительно 20-60% и еще более предпочтительно 22-45%. Это содержание вполне измеримо с помощью X-флуоресценции. Оно является постоянным во всем катализаторе, т.е. концентрация диоксида кремния не является более высокой, например, на поверхности катализатора; катализатор является гомогенным в отношении распределения диоксида кремния.

Природа благородного металла: для этого особого типа реакции металлическая функция вносится благородным металлом группы VIII Периодической системы элементов и преимущественно платиной.

Содержание благородного металла, выраженное в вес.% металла от общего веса

катализатора, составляет 0,05-10 и более предпочтительно 0,1-5.

Дисперсия благородного металла: дисперсия, представляющая собой фракцию металла, доступную реагентам, по отношению к общему количеству металла в катализаторе, может быть измерена, например, путем титрования H_2/O_2 . Металл предварительно восстанавливают, т.е. подвергают его обработке током водорода при высокой температуре в таких условиях, чтобы все доступные водороду атомы платины превратились в металлическую форму. Затем в адекватных условиях работы подают ток кислорода, чтобы все атомы восстановленной платины, доступные кислороду, окислились до PtO_2 . Путем подсчета разницы между вводимым количеством кислорода и выходящим количеством кислорода получают потребленное количество кислорода; таким образом, можно из этой последней величины определить количество платины, доступной кислороду. Дисперсия равна соотношению количества доступной кислороду платины к общему количеству платины в катализаторе. В случае катализатора по изобретению дисперсия составляет 20-100% и предпочтительно 30-100%.

Распределение благородного металла: распределение благородного металла обозначает распределение металла внутри гранулы катализатора, причем металл может быть хорошо или плохо диспергирован. Так, можно получать плохо распределенную (например, находящуюся в виде слоя, толщина которого отчетливо меньше радиуса гранулы), но хорошо диспергированную платину, т.е. так, что все атомы платины, расположенные в слое, доступны реагентам. В катализаторе по изобретению распределение платины хорошее, т.е. профиль платины, измеряемый по методу микрозонда Castaing, имеет коэффициент распределения выше 0,1 и предпочтительно выше 0,2.

Определенная по методу БЭТ поверхность: определенная по методу БЭТ поверхность носителя составляет 100-500 $\text{м}^2/\text{г}$ и предпочтительно 250-450 $\text{м}^2/\text{г}$ и еще более предпочтительно 310-450 $\text{м}^2/\text{г}$.

Средний диаметр пор: средний диаметр пор катализатора измеряют исходя из профиля распределения пор по радиусам получаемого с помощью прибора для определения пористости при применении ртути. Средний диаметр пор определяют как диаметр, соответствующий аннулированию производной кривой, получаемой из кривой пористости, определяемой с помощью ртути. Таким образом, найденный средний диаметр пор составляет, величину между 1 нм ($1 \cdot 10^{-9}$ м) и 12 нм ($12 \cdot 10^{-9}$ м) и предпочтительно между 2,5 нм ($2,5 \cdot 10^{-9}$ м) и 11 нм ($11 \cdot 10^{-9}$ м) и еще более предпочтительно между 4 нм ($4 \cdot 10^{-9}$ м) и 10,5 нм ($10,5 \cdot 10^{-9}$ м) и преимущественно составляет 3-9 нм.

Распределение пор: катализатор по изобретению имеет такое распределение пор, что объем пор, диаметр которых составляет величину между средним диаметром, указанным выше, минус 3 нм, и средним диаметром, указанным выше, плюс 3 нм (или средний диаметр ± 3 нм), составляет более

40% общего объема пор и предпочтительно составляет 50-90% общего объема пор, еще более предпочтительно 50-80% общего объема пор и наиболее предпочтительно 50-70% общего объема пор. Следовательно, катализатор имеет равномерное распределение пор мономодального типа, скорее чем бимодального типа.

Общий объем пор носителя: он обычно ниже 1,0 $\text{мл}/\text{г}$ и предпочтительно составляет 0,3-0,9 $\text{мл}/\text{г}$ и еще более предпочтительно меньше 0,85 $\text{мл}/\text{г}$. Вообще, носитель имеет общий объем пор 0,55 $\text{мл}/\text{г}$ и предпочтительнее по крайней мере 0,6 $\text{мл}/\text{г}$.

Приготовление и обработку смеси диоксида кремния с оксидом алюминия осуществляют обычными, хорошо известными специалисту способами. Предпочтительно, до импрегнирования металлом, носитель можно подвергать прокаливанию, как, например, термообработке при 300-750°C (предпочтительно 600°C) в течение 0,25-10 ч (предпочтительно 2 ч) под действием 2-30 об. % водяного пара (предпочтительно 7,5%).

Соль металла вводят одним из обычных способов, используемых для нанесения металла (предпочтительно платины) на поверхность носителя. Одним из предпочтительных способов является пропитка по влагоемкости, которая заключается во введении соли металла в объеме раствора, который равен объему пор массы пропитываемого катализатора. Перед операцией восстановления катализатор можно подвергать прокаливанию, как, например, обработка в сухом воздухе при 300-750°C (предпочтительно 520°C) в течение 0,25-10 ч (предпочтительно в течение 2 ч).

Перед применением в реакции конверсии содержащийся в катализаторе металл должен быть восстановлен. Одним из предпочтительных способов осуществления восстановления металла является обработка в атмосфере водорода при температуре 150-650°C и при общем давлении 0,1-25 МПа. Например, восстановление заключается в выдерживании при температуре 150°C в течение 2 ч, затем повышении температуры вплоть до 450°C со скоростью 1°C/мин, затем выдерживании при температуре 450°C в течение 2 ч; в течение всей этой стадии восстановления расход водорода составляет 1000 л водорода/л катализатора. Также нужно заметить, что пригоден любой метод восстановления *sos-situ*.

Катализатор по изобретению активен, например, для гидроизомеризации углеводородного сырья, такого, как нижеописанное, с получением значительного количества продуктов, образующихся в результате гидроизомеризации присутствующих в исходном сырье молекул. В особенности представляет интерес получение продуктов, которые затем можно использовать в качестве компонентов смазок.

Может быть обработано любое подходящее сырье, как, например, вакуумные дистилляты, остаток перегонки под вакуумом, остаток перегонки при атмосферном давлении или парафиновые продукты, происходящие из процесса депарафинизации нефтяного сырья, и, например, когда сырье представляет собой дезасфальтированный

остаток перегонки под вакуумом. Это сырье содержит молекулы по крайней мере примерно с 10 атомами углерода. Оно может содержать парафиновые фрагменты или может целиком представлять собой парафиновые молекулы, и количество ароматических атомов углерода составляет самое большее 20 вес.% от общего количества атомов углерода сырья. Под подходящим сырьем понимают сырье, содержание серы в котором ниже 1000 вес.м.д. и предпочтительно менее 500 вес. м. д. и еще более предпочтительно менее 300 вес.м.д., а содержание азота ниже 200 вес. м. д. и предпочтительно ниже 100 вес.м.д. и еще более предпочтительно ниже 50 вес. м.д. Содержание металлов в сырье, таких, как никель и ванадий, крайне незначительное, т.е. менее 50 вес.м.д. и более предпочтительно менее 10 вес.м.д.

Предпочтительно перерабатывают путем гидроизомеризации тяжелое углеводородное сырье, такое, как остатки гидрокрекинга, т.е. которое имеет температуры кипения по существу выше 350°C. Это сырье содержит молекулы по крайней мере примерно с 20 атомами углерода, причем оно включает парафиновые фрагменты или целиком состоит из парафиновых молекул. Гидроизомеризации подвергаются главным образом парафины, по существу, n-парафины, и в результате получают изопарафины.

Рабочими условиями этой реакции гидроизомеризации являются: температура 200-450°C и предпочтительно 250-430°C и преимущественно выше 340°C; парциальное давление водорода 2-25 МПа и предпочтительно 3-20 МПа; объемная почасовая скорость 0,1-10 ч⁻¹ и предпочтительно 0,2-2 ч⁻¹, и количество водорода 100-2000 л водорода на 1 л сырья и предпочтительно 150-1500 л водорода на 1 л сырья.

Применение этого катализатора не ограничивается гидроизомеризацией, вообще, он пригоден для конверсии углеводородов, проводимой в необходимых условиях.

Нижеприведенный пример иллюстрирует характеристики изобретения, однако не ограничивает объема изобретения.

Приготовление катализатора.

Носитель представляет собой смесь диоксида кремния с оксидом алюминия, используемую в форме экструдата. Эта смесь содержит 29,1 вес.% диоксида кремния SiO₂ и 70,9 вес.% оксида алюминия Al₂O₃. Смесь диоксида кремния с оксидом алюминия перед добавлением благородного металла имеет поверхность 389 м²/г и средний диаметр пор 6,6 нм. Общий объем пор носителя составляет 0,76 мл/г.

Соответствующий катализатор получают после пропитки благородным металлом носителя. Платиновую соль Pt(NH₃)₄Cl₂, растворяют в объеме раствора, соответствующем общему объему пор пропитываемого носителя. Пропитанную массу затем прокалывают в течение 2-х часов в атмосфере сухого воздуха при 520°C. Содержание платины составляет 0,60 вес.%. Дисперсия платины равна 60% и ее распределение равномерно в грануле. Измеренный для катализатора объем пор

равен 0,75 мл/г, определенная по методу БЭТ поверхность равна 332 м²/г, средний диаметр этих пор составляет 6,5 нм, а объем пор, диаметр которых 3,5-9,5 нм, составляет 0,46 мл/г или 59% общего объема пор.

Распределение пор в этом катализаторе следующее:

поры с диаметром

< 6 нм - объем пор = 0,6 мл/г или 21% общего объема пор;

6-15 нм - 0,36 мл/г или 48%;

15-60 нм - 0,06 мл/г или 8%;

> 60 нм - 0,17 мл/г или 23%.

Характеристики сырья.

В табл. 1 перечислены физико-химические характеристики сырья, используемого для реакции гидроизомеризации. Это остаток гидрокрекинга, происходящий из фракции от перегонки под вакуумом.

Получение базового масла после реакции.

Катализатор, приготовление которого только что описано, используют для получения базового масла путем гидроизомеризации описанного сырья.

Реакцию проводят при 355°C, под общим давлением 12 МПа, объемная почасовая скорость составляет 1 ч⁻¹ и расход водорода составляет 1000 л водорода/л сырья. В этих рабочих условиях четкая конверсия "фракции 400-" составляет 55 вес.% и выход базового масла равен 85 вес.%. Рекуперированное масло имеет индекс вязкости, равный 135.

В табл. 2 приводится сравнение характеристик базового масла после гидроизомеризации с характеристиками масла, извлеченного из остатка гидрокрекинга классическим способом экстракции растворителем (метилэтилкетон/толуол).

Следует заметить, что эти два масла очень близки по плотности в вязкости. Напротив, индексы вязкости, температуры истечения и особенно выход масло/остаток лучшие в случае гидроизомеризованного продукта.

Формула изобретения:

1. Катализатор для гидроконверсии с гидроизомеризацией углеводородного сырья, содержащий, по крайней мере, один благородный металла VIII группы, нанесенный на аморфный носитель из оксида алюминия с гомогенно распределенным диоксидом кремния, отличающийся тем, что катализатор содержит носитель с содержанием диоксида кремния 5 - 70 вес.% и удельной поверхностью, определенной по методу БЭТ, 100 - 500 м²/г и имеет средний диаметр пор 1 - 12 нм, объем пор с диаметром, составляющим величину среднего диаметра ±3 нм, более 40% общего объема пор, дисперсию благородного металла 20 - 100%, коэффициент распределения благородного металла выше 0,1 при содержании благородного металла 0,05 - 10 вес.%.

2. Катализатор по п. 1, отличающийся тем, что он содержит носитель, имеющий общий объем пор менее 1,0 мл/г.

3. Катализатор по п.1 или 2, отличающийся тем, что он содержит носитель с общим объемом пор, по крайней мере, 0,3 мл/г и менее 0,9 мл/г.

4. Катализатор по любому из пп.1 - 3, отличающийся тем, что он содержит носитель с общим объемом пор менее 0,85 мл/г.

5. Катализатор по любому из пп.1 - 4,

отличающийся тем, что он имеет средний диаметр пор 2,5 - 11 нм.

6. Катализатор по любому из пп.1 - 5, отличающийся тем, что он имеет средний диаметр пор 4 - 10,5 нм.

7. Катализатор по любому из пп.1 - 6, отличающийся тем, что объем пор, диаметр которых составляет величину среднего диаметра ± 3 нм, составляет 50 - 90% от общего объема пор.

8. Катализатор по любому из пп.1 - 7, отличающийся тем, что объем пор, диаметр которых составляет величину среднего диаметра ± 3 нм, составляет 50 - 80% от общего объема пор.

9. Катализатор по любому из пп.1 - 8, отличающийся тем, что объем пор, диаметр которых составляет величину среднего диаметра ± 3 нм, составляет 50 - 70% от общего объема пор.

10. Катализатор по любому из пп.1 - 9, отличающийся тем, что он содержит носитель с содержанием 20 - 60 вес.% диоксида кремния.

11. Катализатор по любому из пп.1 - 10, отличающийся тем, что он содержит носитель

с содержанием 22 - 45 вес.% диоксида кремния.

12. Катализатор по любому из пп.1 - 11, отличающийся тем, что он содержит носитель, имеющий поверхность, определенную по методу БЭТ, 250 - 450 м²/г.

13. Катализатор по любому из пп.1 - 12, отличающийся тем, что он содержит носитель, имеющий поверхность, определенную по методу БЭТ, 310 - 450 м²/г.

14. Катализатор по любому из пп.1 - 13, отличающийся тем, что благородным металлом является платина.

15. Способ переработки с гидроизомеризацией тяжелых нефтяных углеводородных фракций с температурами кипения по существу выше 350 °С, содержание азота в которых ниже 200 вес. м.д. и содержание металлов в которых ниже 50 вес. м.д., отличающийся тем, что процесс ведут при температуре 200 - 450°С, под парциальным давлением водорода 2 - 25 МПа, с объемной почасовой скоростью 0,1 - 10 ч⁻¹ и с объемным соотношением водород/сырье 100 - 2000, при использовании катализатора по любому из пп.1 - 14.

25

30

35

40

45

50

55

60

Таблица 1

15	
d ₄	0,859
сера (вес.%)	0,0012
азот (вес.м.д.)	1,8
температура истечения	+30°C
температура воспламенения	
(PI)	104
5%	327
10%	385
50%	452
90%	519
95%	536
PF	573

Таблица 2

	Депарифинизация растворителем	Гидроизомеризация
d ₁₅	0,842	0,840
скорость (V) (100°C) (м ² /с)	5,0 x 10 ⁻⁶	4,9 x 10 ⁻⁶
индекс вязкости	125	135
температура застывания (°C)	-15	-18
выход масло/остаток (вес.%)	78	88,8

RU 2141380 C1

RU 2141380 C1