

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **038067**(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2021.06.30

(51) Int. Cl. **C10G 47/02** (2006.01)
C10G 47/14 (2006.01)

(21) Номер заявки
201990637

(22) Дата подачи заявки
2017.09.04

**(54) СПОСОБ АКТИВАЦИИ И РАБОТА КАТАЛИЗАТОРА, УЛУЧШАЮЩЕГО
ПЕРЕРАБОТКУ УГЛЕВОДОРОДОВ**

(31) 62/383694

(32) 2016.09.06

(33) US

(43) 2019.11.29

(86) PCT/EP2017/072130

(87) WO 2018/046449 2018.03.15

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
БП П.Л.К. (GB)

(72) Изобретатель:
Немек Лэрри (US)

(74) Представитель:
**Веселицкая И.А., Веселицкий М.Б.,
Кузенкова Н.В., Каксис Р.А., Белоусов
Ю.В., Куликов А.В., Кузнецова Е.В.,
Соколов Р.А., Кузнецова Т.В. (RU)**

(56) US-A1-2006189504

JUNGSHIK KANG ET AL: "Hydrocracking and Hydroisomerization of Hexadecane, -Octacosane and Fischer-Tropsch Wax Over a Pt/SiO-AlO", CATALYSIS LETTERS, KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS-PLENUM PUBLISHERS, NE, vol. 142, no. 11, 3 October 2012 (2012-10-03), pages 1295-1305, XP035134092, ISSN: 1572-879X, DOI: 10.1007/510562-012-0910-5 page 1296, column 1 page 1296, column 2 - page 1297, column 1

US-A1-2006011512

US-B1-7973086

US-A-3211642

US-A-3586620

(57) В изобретении описан способ улучшения продукта, полученного по методике Фишера-Тропша, путем проводимого в реакторе гидрокрекинга в присутствии катализатора гидрокрекинга, где способ инициируют с помощью последовательности стадий (i)-(iv). (i) Катализатор гидрокрекинга вводят во взаимодействие с содержащим водород потоком, обладающим температурой сырья, равной от 360 до 420°C; (ii) температуру сырья содержащего водород потока понижают до температуры, равной от 220 до 280°C; (iii) катализатор вводят во взаимодействие с потоком продукта, полученного по методике Фишера-Тропша, обладающим температурой сырья, равной от 220 до 280°C, который загружают совместно с содержащим водород потоком; и (iv) катализатор загружают совместно с потоком продукта, полученного по методике Фишера-Тропша, и содержащим водород потоком, обладающими температурами сырья, равными от 380 до 400°C, в течение не менее 4 дней, и где катализатор гидрокрекинга не активирован путем сульфидирования.

038067 B1

038067 B1

Изобретение относится к способу улучшения продукта, полученного по методике Фишера-Тропша, путем гидрокрекинга с использованием катализатора гидрокрекинга. В частности, способ, предлагаемый в настоящем изобретении, включает процедуру инициирования, предназначенную для активации катализатора гидрокрекинга без проведения сульфидирования, указанная процедура инициирования включает введение катализатора во взаимодействие с водородом при определенной температуре, проводимое до совместной загрузки в систему с продуктом, полученным по методике Фишера-Тропша.

При получении углеводородов путем разделения сырой нефти или по методике Фишера-Тропша существенная часть углеводородного продукта состоит из тяжелых углеводородов и восков. Эти продукты обычно являются гораздо менее предпочтительными, чем более легкие фракции, такие как керосин или дизельное топливо, и поэтому такие тяжелые углеводороды предпочтительно превратить в более легкие фракции.

Тяжелые углеводороды превращают в более легкие фракции по методике крекинга и существует несколько его типов. Термический крекинг включает превращение тяжелых углеводородов в более легкие фракции при высоких температурах и давлениях. Методики термического крекинга в значительной степени были заменены методиками каталитического крекинга, такими как флюидкаталитический крекинг и гидрокрекинг. В методике флюидкаталитического крекинга часто используют катализаторы на основе цеолита и получают смесь олефинов и алканов. Гидрокрекинг представляет собой методику, в которой тяжелые углеводороды превращают в более легкие фракции в присутствии водорода и катализатора. Катализаторы гидрокрекинга хорошо известны и они часто содержат сульфид металла, который обычно получают путем проведения процедуры активации, включающей восстановление окисленного металла путем сульфидирования. Это часто осуществляют путем введения во взаимодействие с восстановительным газом, таким как водород, и серусодержащим потоком, таким как поток, содержащий сульфид водорода.

В случае обладающего низким содержанием серы углеводородного сырья, такого как тяжелые углеводородные продукты, полученные по методике Фишера-Тропша, по экологическим соображениям обычно предпочтительно предотвратить попадание серы в поток продукта. В этих случаях можно использовать несulfидированные катализаторы гидрокрекинга, где катализатор гидрокрекинга можно активировать, например, путем восстановления водородом, без проведения стадии сульфидирования.

Ранее установлено, что наличие значительных количеств воды мешает проведению процедур активации, включающих восстановление и необязательные стадии сульфидирования. Это привело к использованию сложных проводимых при высоких температурах процедур сушки блоков реактора, а также к использованию проводимых при высоких температурах реакций восстановления водородом, часто в совокупности с проводимым до сульфидирования эффективным удалением из реактора воды, образующейся при восстановлении.

В US 3211642 раскрыт способ получения активированного катализатора гидрокрекинга на основе сульфида никеля, включающий процедуру восстановительной активации, в которой на конечной стадии восстановления катализатор обрабатывают восстановительным газом, таким как водород, при температурах, предпочтительно равных от 850 до 950°F (от 454 до 510°C). Указано, что обработку восстановительным газом обычно проводят в течение примерно 24 ч или даже дольше, чтобы обеспечить полное восстановление. Проведение самой стадии восстановления приводит к образованию воды и указано, что необходимо использование омывающего катализатор восстановительного газа в объеме, достаточном для обеспечения быстрого удаления продуктов реакции восстановления и предотвращения их соприкосновения с катализатором.

В US 3861005 раскрыта каталитическая изомеризация воскообразных углеводородов, проводимая с использованием каталитической комбинации, включающей катализаторы гидрирования (например, Ni, Co, Mo, W, Pt, Pd, Re, Ru и т.п.) и их комбинации (например, NiCo, NiW, CoMo, NiMo и т.п.), которые восстанавливают в токе водорода при 1000°F (538°C) в течение 2 ч (столбец 8, строки 36-40). В приведенном в этом документе примере I температуру проведения конечной стадии восстановления поддерживали равной 1000°F (538°C), ниже и выше которой во многих случаях в выпускном отверстии реактора замечено образование воды. Обработку в токе водорода проводили при 1000°F (538°C) в течение 2 ч, затем восстановленный катализатор охлаждали в токе азота и затем его использовали в реакции гидрокрекинга.

Таким образом, активацию катализатора гидрокрекинга путем восстановления предпочтительно проводить с использованием как можно более сухого восстановительного газа и пропуска достаточного количества потока восстановительного газа, чтобы предотвратить соприкосновение с катализатором продуктов реакции восстановления (т.е. воды). При этом предпочтительными температурами проведения восстановления являются превышающие 450°C, необходимые для обеспечения достаточного восстановления, а также для обеспечения того, чтобы температуры сильно превышали температуру конденсации любого находящегося в реакторе водяного пара, чтобы также предотвратить его соприкосновение с катализатором. По этим причинам в промышленных технологиях такие восстановленные несulfидированные катализаторы обычно активируют в токе водорода при температурах, равных примерно 450°C и выше, в течение нескольких часов. Поэтому необходимо устанавливать вспомогательное оборудование

специально для работы при высоких температурах во время восстановления катализатора, что может оказать значительное неблагоприятное воздействие на рентабельность всей технологии гидрокрекинга.

Согласно изобретению неожиданно было установлено, что катализаторы гидрокрекинга, включая такие, которые обычно используют в сульфидированной форме, можно успешно активировать газообразным водородом без использования источника серы при температуре, более низкой, чем обычно используемая в промышленных технологиях, где активация включает последующую совместную загрузку с продуктом, полученным по методике Фишера-Тропша, при температурах сырья, находящихся в диапазоне от 380 до 400°C, обычно от 380 до 400°C, проводимую до введения катализатора в реакцию гидрокрекинга. Согласно изобретению было установлено, что эта процедура активации обеспечивает получение восстановленного катализатора, обладающего рабочими характеристиками, сравнимыми с рабочими характеристиками восстановленных катализаторов, полученных при более высоких температурах, обычно используемых в предшествующем уровне техники, и не обладающего каким-либо неблагоприятными характеристиками. Таким образом, настоящее изобретение относится к активации катализатора, которую проводят при температуре, которая также может являться сходной с температурой последующей самой реакции гидрокрекинга и не превышающей ее, это означает, что процедуру активации можно проще включить во всю технологию гидрокрекинга. Проведение процедуры активации и последующей реакции гидрокрекинга при одной и той же температуре уменьшает текущие расходы и расходы на оборудование, поскольку оборудование является подходящим для проведения всех стадий технологии. Благоприятным является то, что процедура активации требует существенно меньших затрат энергии, чем процедура предшествующего уровня техники.

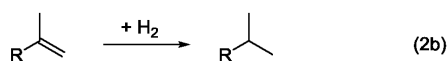
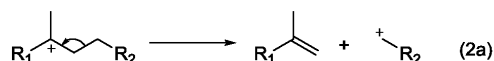
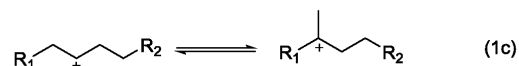
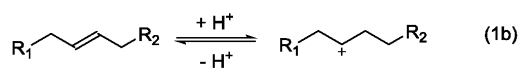
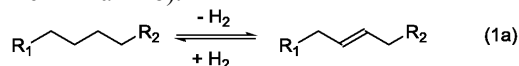
Таким образом, первым объектом настоящего изобретения является проводимый в реакторе способ улучшения продукта, полученного по методике Фишера-Тропша, путем проводимого в реакторе гидрокрекинга в присутствии катализатора гидрокрекинга, где способ инициируют с помощью последовательности стадий (i)-(iv). (i) Катализатор гидрокрекинга вводят во взаимодействие с содержащим водород потоком, обладающим температурой сырья, находящейся в диапазоне от 360 до 420°C; (ii) температуру сырья содержащего водород потока понижают до температуры, находящейся в диапазоне от 220 до 280°C; (iii) катализатор вводят во взаимодействие с потоком продукта, полученного по методике Фишера-Тропша, обладающим температурой сырья, находящейся в диапазоне от 220 до 280°C, который предпочтительно загружают совместно с содержащим водород потоком в течение промежутка времени, равного по меньшей мере от 1 до 10 ч, более предпочтительно от 2 до 5 ч, например, в течение 2 ч; и (iv) катализатор вводят во взаимодействие с потоком продукта, полученного по методике Фишера-Тропша, и содержащим водород потоком, обладающими температурами сырья, находящимися в диапазоне от 380 до 400°C, предпочтительно в течение промежутка времени, равного не менее 4 дней, т.е. не менее 96 ч, и где катализатор гидрокрекинга не активирован путем сульфидирования.

Процедура инициирования, соответствующая способу, предлагаемому в настоящем изобретении, обеспечивает получение эффективного катализатора гидрокрекинга при существенно меньших затратах энергии, чем затраты при проведении обычных процедур активации предшествующего уровня техники. Более важным является то, что стадию (i) способа, предлагаемого в настоящем изобретении, успешно проводят при температуре, сходной с температурой реакции гидрокрекинга, что уменьшает текущие расходы и расходы на оборудование, поскольку оборудование является подходящим для проведения всех стадий способа. Точнее, более низкая рабочая температура обеспечивает уменьшение капитальных затрат на реакторную установку для гидрокрекинга и дополнительное оборудование, такое как теплообменное оборудование и насосы. Проводимое на стадии (ii) понижение температуры сырья содержащего водород потока до проведения на стадии (iii) совместной загрузки с потоком продукта, полученного по методике Фишера-Тропша, при сходной температуре сырья обеспечивает то преимущество, что устраняется возможность выделения большого количества тепла, что может являться опасным и может привести к преждевременной инактивации катализатора, когда поток продукта, полученного по методике Фишера-Тропша, первый раз взаимодействует с катализатором. Сама реакция гидрокрекинга начинает протекать при существенных степенях превращения только после завершения стадий (i)-(iii) и после того, как на стадии (iv) температуру сырья повышают до температуры, находящейся в диапазоне от 380 до 400°C. Предполагается, что активация катализатора протекает до завершения во время проведения стадии (iv).

Приведенное в настоящем изобретении указание на "инициировать" или "инициирование" применительно к стадиям (i)-(iv) способа, предлагаемого в настоящем изобретении, означает, что эти стадии необходимы для завершения активации катализатора. Кроме того, "инициировать" или "инициирование" также означает, что после того, как катализатор на подложке помещают в реактор, перед проведением стадии (i) не проводят другие стадии, оказывающие существенное воздействие на окисляющую способность катализатора гидрокрекинга. В некоторых вариантах осуществления после того, как катализатор помещают в реактор, до проведения стадий (i)-(iv) способа может быть проведена стадия сушки, например путем пропускания над катализатором инертного газа, предпочтительно азота. Считается, что такая стадия сушки не оказывает существенное воздействие на окисляющую способность катализатора.

Полагают, что гидрокрекинг обычно протекает посредством дегидрирования, протонирования и гидроизомеризации с получением разветвленных углеводородов (уравнения 1a-1c) с последующей ста-

дией гидрокрекинга, включающей β -расщепление, в результате которого получают обладающие более короткими цепями карбокатионы и олефины, которые гидрируют с получением обладающих более короткими цепями алканов (уравнения 2a и 2b).



Катализаторы гидрокрекинга обычно содержат компонент гидрирования/дегидрирования и кислотный компонент. Компонент гидрирования/дегидрирования часто содержит по меньшей мере один переходный металл и он также может действовать в качестве катализатора гидроизомеризации. Кислотный компонент обычно содержит кислотный материал подложки, на который нанесены металл или металлы.

Катализатор гидрокрекинга, применяющийся в способе, предлагаемом в настоящем изобретении, может быть выбран из числа любых катализаторов, для которых в данной области техники известно, что они являются активными в реакции гидрокрекинга. В одном варианте осуществления катализатор может содержать металл или оксид металла, выбранного из группы, включающей железо, кобальт, никель, платину, палладий, рений, рутений, молибден, вольфрам или их смеси.

В некоторых или во всех вариантах осуществления катализатор гидрокрекинга содержит смесь благородного металла, такого как железо, кобальт или никель, а также необязательно металла группы 6, например молибдена или вольфрама, которые также могут находиться в форме оксидов металлов; например катализатор гидрокрекинга содержит железо, кобальт или никель, и необязательно металл группы 6, например молибден или вольфрам, которые также могут находиться в форме оксидов металлов. Предпочтительно, если катализатор гидрокрекинга содержит смесь благородного металла, такого как железо, кобальт или никель, и металла группы 6, например молибдена или вольфрама, которые также могут находиться в форме оксидов металлов.

В некоторых или во всех вариантах осуществления настоящего изобретения катализатор гидрокрекинга содержит платину или палладий.

В особенно предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения катализатор гидрокрекинга содержит кобальт и молибден.

В некоторых или во всех вариантах осуществления настоящего изобретения катализатор гидрокрекинга содержит подложку. Предпочтительно, если катализатор гидрокрекинга нанесен на обычный тугоплавкий материал подложки, например на диоксид кремния, оксид алюминия, диоксид кремния/оксид алюминия, цеолиты, диоксид церия, диоксид циркония, диоксид титана и оксид цинка, более предпочтительно, если подложкой является диоксид кремния/оксид алюминия.

Катализатор на подложке можно получить по любой подходящей методике, которая известна специалисту в данной области техники. Так, например, его можно получить путем пропитки, осаждения или гелеобразования. Подходящий катализатор также можно получить путем размола или замешивания оксида алюминия и/или диоксида кремния с растворимыми или нерастворимыми соединениями металла с последующими экструзией, сушкой и прокаливанием продукта.

Подходящая методика пропитки включает, например, пропитку материала подложки соединением металла, которое может термически разлагаться с образованием оксида. Можно использовать любую подходящую методику пропитки, включая методику пропитки по влагоемкости или методику с использованием избытка раствора, которые обе хорошо известны в данной области техники. Методика пропитки по влагоемкости обладает таким названием, поскольку в ней необходимо использовать заранее заданный объем пропитывающего раствора, чтобы обеспечить минимальный объем раствора, необходимый лишь для смачивания всей поверхности подложки без использования избытка жидкости. Как следует из ее названия, в методике с использованием избытка раствора необходим избыток пропитывающего раствора с последующим удалением растворителя, обычно путем выпаривания.

Предпочтительно, если пропитывающим раствором может являться водный раствор или неводный органический раствор термически разлагающегося соединения металла. Подходящие неводные органические растворители включают, например, спирты, кетоны, жидкие парафиновые углеводороды и про-

стые эфиры. Альтернативно, можно использовать водные органические растворы, например водный спиртовой раствор термически разлагающегося соединения металла.

Пропитку можно провести с использованием материала подложки, который находится в форме порошка, гранул или пеллет. Альтернативно, пропитку можно провести с использованием материала подложки, который находится в форме формованного экструдата.

Методика осаждения, подходящая для получения катализатора, включает, например, стадии: (1) проводимого при температуре, находящейся в диапазоне от 0 до 100°C, осаждения металла в виде его нерастворимого термически разлагающегося соединения с использованием осаждающего реагента, включающего гидроксид аммония, карбонат аммония, бикарбонат аммония, тетраалкиламмонийгидроксид или органический амин, и (2) извлечения осадка, полученного на стадии (1).

В отличие от методик пропитки в этом случае можно использовать любое растворимое соединение металла. Подходящие соли включают, например, карбоксилаты, хлориды и нитраты. Предпочтительно использовать водные растворы соли (солей) металла, однако при необходимости можно использовать, например, водные спиртовые растворы.

В качестве осаждающего реагента, в дополнение к карбонату аммония, бикарбонату аммония и гидроксиду аммония, также можно использовать тетраалкиламмонийгидроксиды и органические амины. Предпочтительно, если содержащейся в тетраалкиламмонийгидроксидах алкильной группой является C₁-C₄-алкильная группа. Подходящим органическим амином является циклогексиламин. Карбонат аммония предпочтительно можно использовать в форме, имеющейся в продаже, которая содержит смесь бикарбоната аммония и карбамата аммония. Вместо заранее приготовленных карбоната или бикарбоната можно использовать предшественники этих солей, например растворимую соль и диоксид углерода.

Независимо от методики получения содержащего металл материала обычно необходимо превратить содержащий металл материал в катализатор, содержащий металл в форме оксида, предназначенный для последующей активации, предлагаемой в настоящем изобретении. Для получения катализатора, содержащего металл в форме оксида, можно использовать прокаливание, например, путем проведения термического разложения полученного ранее термически разлагающегося соединения металла. Прокаливание можно провести по любой методике, известной специалистам в данной области техники, например, в печи с псевдоожиженным слоем или во вращающейся печи при температуре, предпочтительно находящейся в диапазоне от 200 до 700°C.

В некоторых предпочтительных вариантах осуществления настоящего изобретения катализатор гидрокрекинга представляет собой использовавшийся ранее катализатор гидрокрекинга, который по меньшей мере частично инактивирован. Таким образом, настоящее изобретение также может быть особенно полезным в случаях, когда в системе для гидрокрекинга имеются затруднения, приводящие к инаktivации катализатора вследствие окисления. С помощью настоящего изобретения можно обеспечить повторную активацию катализатора с использованием процедуры инициирования, предлагаемой в настоящем изобретении.

В соответствии со стадией (i) способа, предлагаемого в настоящем изобретении, катализатор гидрокрекинга вводят во взаимодействие с содержащим водород потоком, обладающим температурой сырья, находящейся в диапазоне от 360 до 420°C. Поэтому способ, предлагаемый в настоящем изобретении, обладает тем преимуществом, что активацию катализатора гидрокрекинга проводят при температуре, которая не превышает температуру последующей реакции гидрокрекинга, что уменьшает текущие расходы и расходы на оборудование, поскольку оборудование является подходящим для проведения всех стадий способа. В предпочтительных вариантах осуществления настоящего изобретения на стадии (i) катализатор гидрокрекинга сначала вводят во взаимодействие с содержащим водород потоком, обладающим температурой сырья, находящейся в диапазоне от 360 до 420°C, например от 360 до 390°C, более предпочтительно от 380 до 390°C, например равной 385°C.

Давлением в реакторе во время проведения стадии введения во взаимодействие (i) способа может являться любое необходимое давление, которое является подходящим для обеспечения восстановления водородом. В некоторых вариантах осуществления катализатор гидрокрекинга можно ввести во взаимодействие с содержащим водород потоком на стадиях (i)-(iv) при атмосферном давлении. В других вариантах осуществления катализатор гидрокрекинга можно ввести во взаимодействие с содержащим водород потоком на стадиях (i)-(iv) при давлении, находящемся в диапазоне от 0,1 до 10 МПа, например в диапазоне от атмосферного давления до 10 МПа, и предпочтительно при давлении, равном 7 МПа. Первое введение во взаимодействие катализатора гидрокрекинга с содержащим водород потоком, соответствующее стадии (i), можно провести в течение промежутка времени, находящегося в диапазоне от 6 до 72 ч, например от 6 до 36 ч, предпочтительно от 20 до 30 ч, например в течение 24 ч.

Приведенное в настоящем изобретении указание на "содержащий водород поток" означает газообразный поток, содержащий не менее 50 мас.% водорода и остальное составляют разбавляющие инертные газы. Предпочтительно, если содержащий водород поток содержит 80 мас.% водорода или более, более предпочтительно 90 мас.% или более; наиболее предпочтительно 95 мас.% или более; при этом остальное составляют разбавляющие инертные газы. Подходящими разбавляющими инертными газами являются азот, аргон, гелий, метан. Предпочтительно, если разбавляющие инертные газы выбраны из группы,

включающей азот, аргон и гелий, более предпочтительно, если разбавляющим инертным газом является азот. Необходимо, чтобы содержащий водород поток, используемый в настоящем изобретении, не содержал серу и серосодержащие соединения.

В соответствии со стадией (ii) способа, предлагаемого в настоящем изобретении, температуру сырья содержащего водород потока понижают до температуры, равной от 220 до 280°C. На этой стадии способа катализатор эффективно охлаждают для последующего проводимого на стадии (iii) способа введения во взаимодействие с потоком продукта, полученного по методике Фишера-Тропша, при низкой температуре, чтобы свести к минимуму интенсивность протекания гидрокрекинга и предотвратить нежелательное выделение тепла. В предпочтительных вариантах осуществления настоящего изобретения после проводимого на стадии (i) первого введения катализатора гидрокрекинга с содержащим водород потоком на стадии (ii) температуру сырья содержащего водород потока понижают до температуры, находящейся в диапазоне от 240 до 260°C, предпочтительно от 245 до 255°C, например до равной 250°C. Содержащий водород поток можно ввести во взаимодействие с катализатором гидрокрекинга при часовой объемной скорости газа (ЧОСГ), находящейся в диапазоне от 100 до 10000 (Нл/л)·ч⁻¹ (Нл - литр при нормальных условиях).

В соответствии со стадией (iii) способа, предлагаемого в настоящем изобретении, катализатор гидрокрекинга вводят во взаимодействие с потоком продукта, полученного по методике Фишера-Тропша, обладающим температурой сырья, находящейся в диапазоне от 220 до 280°C, путем совместной загрузки с содержащим водород потоком.

В предпочтительных вариантах осуществления настоящего изобретения во время проведения стадии (iii) способа катализатор вводят во взаимодействие с продуктом, полученным по методике Фишера-Тропша, обладающим температурой сырья, находящейся в диапазоне от 240 до 260°C, более предпочтительно от 245 до 255°C, например равной 250°C. Предпочтительно, если введение катализатора гидрокрекинга с потоком продукта, полученного по методике Фишера-Тропша, обладающим температурой сырья, находящейся в диапазоне от 220 до 280°C, который загружают совместно с содержащим водород потоком, проводят в течение промежутка времени, составляющего не менее 1 ч, например в течение промежутка времени, составляющего по меньшей мере от 1 до 10 ч, более предпочтительно от 2 до 5 ч, например в течение 2 ч. Использование этой более низкой температуры обеспечивает то преимущество, что можно избежать нежелательного выделения тепла.

Стадию (iv) способа, предлагаемого в настоящем изобретении, проводят с использованием потока продукта, полученного по методике Фишера-Тропша, обладающего температурой сырья, равной от 380 до 400°C, предпочтительно от 380 до 390°C, например равной 385°C, в течение не менее 96 ч. В одном варианте осуществления настоящего изобретения реакцию гидрокрекинга проводят при давлении, равном от 3 до 8 МПа. Предполагается, что активация катализатора протекает до завершения во время совместной загрузки в реактор с потоком продукта, полученного по методике Фишера-Тропша, обладающим температурой сырья, равной от 380 до 400°C. Согласно изобретению установлено, что совместная загрузка потока продукта, полученного по методике Фишера-Тропша, обладающего температурой сырья, равной от 380 до 400°C, проводимая в течение не менее 4 дней (стадия (iv)) во время активации катализатора, обеспечивает возможность использования более низких температур при восстановлении водородом (стадия (i)), чем температуры, используемые в технологиях предшествующего уровня техники, и при этом обеспечена сравнимая активность катализатора.

Изменения температуры, проводимые в способе, предлагаемом в настоящем изобретении, можно осуществлять при постоянной скорости, пошагово и можно проводить остановки на некоторые промежутки времени во время изменения температуры.

В некоторых вариантах осуществления катализатор гидрокрекинга можно ввести во взаимодействие с потоком продукта, полученного по методике Фишера-Тропша, при часовой объемной скорости жидкости (ЧОСЖ), равной от 0,1 до 10 ч⁻¹.

В одном варианте осуществления реакцию гидрокрекинга, которую осуществляют после процедуры инициирования, предлагаемой в настоящем изобретении, проводят с использованием потока продукта, полученного по методике Фишера-Тропша, обладающего температурой сырья, равной примерно 366°C, при 70 бар избыточного давления, ЧОСЖ, равной 1 ч⁻¹, и ЧОСГ, равной 1000 (Нл/л)·ч⁻¹.

Потоком продукта, полученного по методике Фишера-Тропша, используемым для улучшения, предлагаемого в настоящем изобретении, может являться любая фракция тяжелых углеводородов, полученная по методике Фишера-Тропша. В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения продуктом, полученным по методике Фишера-Тропша, является воск, полученный по методике Фишера-Тропша. В контексте настоящего изобретения воск, полученный по методике Фишера-Тропша, включает воски, полученные по методике Фишера-Тропша, в основном содержащие парафиновые C₁₀-C₆₀-углеводороды.

Настоящее изобретение дополнительно проиллюстрировано с помощью приведенных ниже примеров и со ссылкой на табл. 1 и 2, а также на чертеже.

При использовании в примерах термин "степень превращения воска" определен, как

$$\frac{360^{+}_{\text{сырье}} - 360^{+}_{\text{продукт}}}{360^{+}_{\text{сырье}}}$$

где "360+" означает выраженное в мас.% содержание материала, обладающего температурой кипения, превышающей 360°C, в сырье и в продукте.

На чертеже приведено сопоставление активности катализатора, активированного при максимальной температуре, равной 385°C, и при 450°C.

Пример 1. Активация и гидрокрекинг с использованием катализатора CoMo, проводимые в соответствии с настоящим изобретением.

Катализатор гидрокрекинга, содержащий кобальт и молибден, активировали путем пропускания водорода через катализатор при ЧОСГ, равной 2000 (Нл/л)·ч⁻¹, в течение 24 ч при температуре сырья - водорода, равной 385°C. После охлаждения до обеспечения температуры сырья, равной 250°C, начинали совместную загрузку воска, полученного по методике Фишера-Тропша. Затем температуру сырья повышали до 370°C, затем начинался гидрокрекинг и такую температуру поддерживали в течение 1 дня, затем ее повышали до 385°C и поддерживали такую температуру в течение 4 дней. В заключение определяли степень превращения воска при разных температурах, как это показано в табл. 1.

Таблица 1. Степень превращения воска после восстановления водородом при низкой температуре, равной 385°C

Температура [°C]	Степень превращения воска [мас.%/мас.%]
378	91,3
374	81,4
374	78,5
373	75,2
366	56,4
364	46,8
365	49,9

Сравнительный пример А. Активация и гидрокрекинг с использованием катализатора CoMo, проводимые не в соответствии с настоящим изобретением.

Катализатор гидрокрекинга, содержащий кобальт и молибден, активировали путем пропускания водорода через катализатор в течение 12 ч при ЧОСГ, равной 2000 (Нл/л)·ч⁻¹, и температуре сырья - водорода, равной 450°C. После охлаждения до обеспечения температуры сырья, равной 250°C, восстановленный катализатор использовали для гидрокрекинга, проводимого путем его введения во взаимодействие с воском, полученным по методике Фишера-Тропша, обладающим температурой сырья, равной 368°C, в течение 10 дней, затем температуру сырья повышали до 383°C и поддерживали в течение 4 дней. В заключение определяли степень превращения воска при разных температурах, как это показано в табл. 2.

Таблица 2. Степень превращения воска после восстановления водородом при высокой температуре, равной 450°C

Температура [°C]	Степень превращения воска [мас.%/мас.%]
380	93,0
375	82,3
375	83,0
374	79,7
Температура [°C]	Степень превращения воска [мас.%/мас.%]
370	63,6
369	64,7
366	51,7
361	30,3
360	24,7
360	24,7

Степени превращения воска в последующих реакциях гидрокрекинга, соответствующих примеру 1 и сравнительному примеру А, определяли при разных температурах, использующихся в ходе процедуры

улучшения. Эти результаты в виде графика представлены на чертеже. На чертеже показано, что с помощью обеих процедур активации получают катализаторы гидрокрекинга, которые обеспечивают практически одинаковые степени превращения в реакции гидрокрекинга при разных используемых температурах. Таким образом, настоящее изобретение относится к процедуре инициирования, которая обеспечивает сравнимую активность катализатора гидрокрекинга в реакции гидрокрекинга, и при этом в ней не используют проводимые при высокой температуре и потребляющие большое количество энергии процедуры активации, обычно используемые в способах предшествующего уровня техники.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ улучшения продукта, полученного по методике Фишера-Тропша, путем проводимого в реакторе введения катализатора гидрокрекинга во взаимодействие с потоком продукта, полученного по методике Фишера-Тропша, обладающим температурой, находящейся в диапазоне от 360 до 420°C, где до введения катализатора во взаимодействие с потоком продукта, полученного по методике Фишера-Тропша, обладающим температурой, находящейся в диапазоне от 360 до 420°C, указанный способ иницируют путем:

(i) введения катализатора гидрокрекинга во взаимодействие с содержащим водород потоком, обладающим температурой, находящейся в диапазоне от 360 до 420°C;

(ii) понижения температуры содержащего водород потока до температуры, находящейся в диапазоне от 220 до 280°C; и

(iii) введения катализатора во взаимодействие с потоком продукта, полученного по методике Фишера-Тропша, обладающим температурой, находящейся в диапазоне от 220 до 280°C, путем совместной загрузки с содержащим водород потоком;

(iv) введения катализатора во взаимодействие с потоком продукта, полученного по методике Фишера-Тропша, обладающим температурой, находящейся в диапазоне от 380 до 400°C, путем совместной загрузки с содержащим водород потоком, и

где катализатор не активирован путем сульфидирования.

2. Способ по п.1, в котором катализатор гидрокрекинга содержит металл или оксид металла, выбранного из группы, включающей железо, кобальт, никель, платину, палладий, рений, рутений, молибден, вольфрам или их смеси.

3. Способ по п.1, в котором катализатор гидрокрекинга содержит любой из следующих: железо, кобальт или никель и необязательно металл группы 6, предпочтительно молибден или вольфрам.

4. Способ по п.3, в котором катализатор гидрокрекинга содержит кобальт и молибден.

5. Способ по п.1, в котором катализатор гидрокрекинга содержит платину или палладий.

6. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором на стадии (i) катализатор гидрокрекинга вводят во взаимодействие с содержащим водород потоком в течение промежутка времени, находящегося в диапазоне от 6 до 36 ч, предпочтительно от 20 до 30 ч, предпочтительно в течение 24 ч.

7. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором катализатор содержит подложку, предпочтительно выбранную из группы, включающей диоксид кремния, оксид алюминия, диоксид кремния/оксид алюминия, цеолиты, диоксид церия, диоксид циркония, диоксид титана и оксид цинка, более предпочтительно, если подложкой является диоксид кремния/оксид алюминия.

8. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором на стадии (i) температура содержащего водород потока находится в диапазоне от 360 до 390°C, предпочтительно равна 385°C.

9. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором на стадии (iv) поток продукта, полученного по методике Фишера-Тропша, обладает температурой, находящейся в диапазоне от 380 до 390°C, предпочтительно равной 385°C.

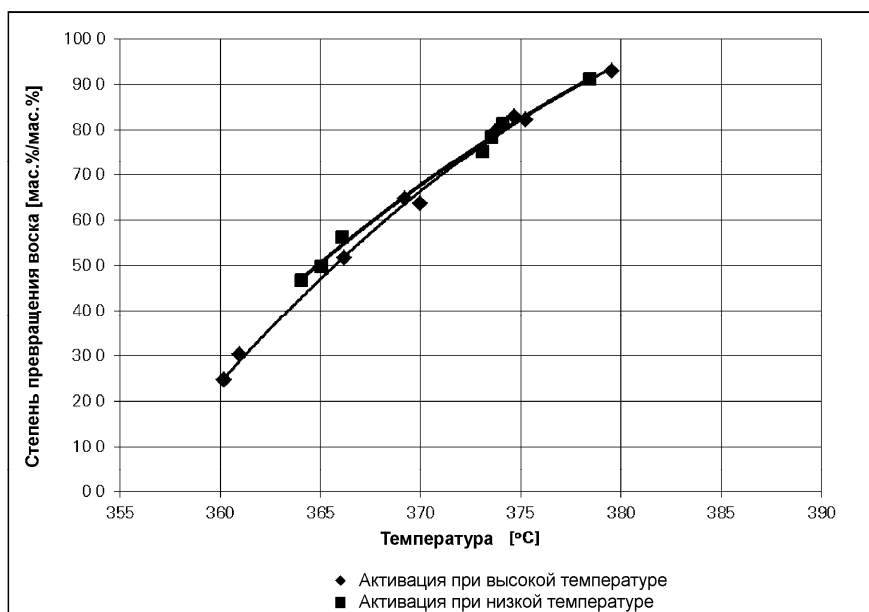
10. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором стадию (iv) проводят в течение промежутка времени, равного не менее 96 ч.

11. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором на стадии (ii) температура содержащего водород потока и/или на стадии (iii) температура потока продукта, полученного по методике Фишера-Тропша, находится в диапазоне от 240 до 260°C, предпочтительно от 245 до 255°C, предпочтительно равна 250°C.

12. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором поток продукта, полученного по методике Фишера-Тропша, содержит воск, полученный по методике Фишера-Тропша.

13. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором содержащий водород поток содержит не менее 50 мас.% водорода, предпочтительно 80 мас.% или более, более предпочтительно 90 мас.% или более, наиболее предпочтительно 95 мас.% или более, при этом остальное составляют разбавляющие инертные газы.

14. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором на стадиях (i)-(iv) катализатор гидрокрекинга вводят во взаимодействие с содержащим водород потоком при давлении, находящемся в диапазоне от атмосферного давления до 10 МПа, предпочтительно при давлении, равном 7 МПа.



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2