



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2008136837/04, 06.02.2007

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
06.02.2007

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
13.02.2006 JP 2006-035638

(43) Дата публикации заявки: 20.03.2010 Бюл. № 8

(45) Опубликовано: 27.05.2011 Бюл. № 15

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: JP 10-053776 А, 24.02.1998. JP 58-210029 А,
07.12.1983. US 3709817 А, 09.01.1973. RU
2228947 С2, 20.05.2004. RU 2160764 С2,
20.12.2000.(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 15.09.2008(86) Заявка РСТ:
JP 2007/051990 (06.02.2007)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2007/094199 (23.08.2007)

Адрес для переписки:

129090, Москва, ул.Б.Спасская, 25, стр.3,
ООО "Юридическая фирма Городисский и
Партнеры", пат.пов. Е.Е.Назиной

(72) Автор(ы):

ТАНАКА Юити (JP),
ТАКАХАСИ Синя (JP),
ТИБА Йосифуми (JP)

(73) Патентообладатель(и):

НИППОН ОЙЛ КОРПОРЕЙШН (JP)

**(54) СПОСОБ ГИДРИРОВАНИЯ СИНТЕТИЧЕСКОЙ НЕФТИ И СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ
БАЗОВОГО ТОПЛИВА**

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу гидроочистки синтетической нефти, осуществляемому контактированием синтетической нефти, полученной посредством синтеза Фишера-Тропша и имеющей содержание углеводородов C9-21 90 массовых % или более, с катализатором гидроочистки, который представляет собой катализатор, который содержит носитель, содержащий одну или более твердых кислот,

выбранных из сверхстабильного Y-(USY) цеолита, алюмосиликатного, циркониевосиликатного и алюмоборного окисного катализатора, и по меньшей мере один металл, выбранный из группы, состоящей из металлов, принадлежащих к группе VIII Периодической Таблицы, нанесенный на носитель, в присутствии водорода с регулированием температуры реакции при контактировании катализатора гидроочистки с синтетической нефтью, для гидроочистки

синтетической нефти таким образом, что содержание (массовые %) С8 и более низких углеводородов в синтетической нефти после контакта составляет на 3-9 массовых % больше, чем перед контактом. Изобретение также касается способа изготовления

материала базового топлива. Технический результат - базовое масло с превосходными низкотемпературными реологическими свойствами при хорошем выходе средней фракции синтетической нефти. 2 н. и 4 з.п. ф-лы, 2 табл., 1 ил.

RU 2 4 1 9 6 4 9 C 2

RU 2 4 1 9 6 4 9 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.
C10G 45/10 (2006.01)
C10G 45/12 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: **2008136837/04, 06.02.2007**

(24) Effective date for property rights:
06.02.2007

Priority:

(30) Priority:
13.02.2006 JP 2006-035638

(43) Application published: **20.03.2010 Bull. 8**

(45) Date of publication: **27.05.2011 Bull. 15**

(85) Commencement of national phase: **15.09.2008**

(86) PCT application:
JP 2007/051990 (06.02.2007)

(87) PCT publication:
WO 2007/094199 (23.08.2007)

Mail address:

**129090, Moskva, ul.B.Spaskaja, 25, str.3, OOO
"Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery",
pat.pov. E.E.Nazinoj**

(72) Inventor(s):

**TANAKA Juiti (JP),
TAKAKhASI Sinja (JP),
TIBA Josifumi (JP)**

(73) Proprietor(s):

NIPPON OJL KORPOREJShN (JP)

(54) METHOD OF HYDROGENATING SYNTHETIC OIL AND METHOD OF PRODUCING BASE FUEL

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a method of hydrofining synthetic oil, realised by bringing synthetic oil, obtained via Fischer-Tropsch synthesis and having content of C-9-21 hydrocarbons greater than or equal to 90 wt %, into contact with a hydrofining catalyst which has a support which contains one or more solid acids selected from ultra-stable Y-(USY) zeolite, aluminosilicate, zirconia-silicate and aluminium-bromine oxide catalyst and at least one metal selected from a group comprising group VIII metals, deposited on the support, in the

presence of hydrogen with regulation of the reaction temperature when the hydrofining catalyst is in contact with the synthetic oil, in order to hydrofine the synthetic oil such that content (wt %) of C8 or lower hydrocarbons in the synthetic oil after contact is 3-9 wt % higher than before contact. The invention also relates to a method of producing base fuel material.

EFFECT: obtaining base oil with excellent low-temperature rheological properties with good output of the middle fraction of the synthetic oil.

6 cl, 8 ex, 2 tbl, 1 dwg

Область техники

Настоящее изобретение относится к процессу гидроочистки синтетической нефти и конкретно к процессу гидроочистки синтетической нефти, полученной посредством синтеза Фишера-Тропша. Изобретение далее относится к процессу изготовления

5 материала базового топлива.

Уровень техники изобретения

10 Благоприятные для окружающей среды чистые жидкие топлива с низким содержанием серы и ароматических углеводородов были целью в недавние годы с точки зрения экологии. Один процесс изготовления чистых топлив, который изучался в нефтяной промышленности, представляет собой синтез Фишера-Тропша («именуемый в дальнейшем как синтез ФТ»), который использует монооксид углерода и водород как исходные материалы. Поскольку синтез ФТ дает возможность

15 изготовления жидких базовых топлив, богатых парафинами и не содержащих серы, это замечено как наличие большого потенциала.

Однако синтетические нефти, полученные посредством синтеза ФТ (в дальнейшем также упомянутые как «синтетические нефти ФТ»), имеют высокое содержание нормальных парафинов и включают кислородсодержащие соединения, как, например, спирты, и поэтому трудно непосредственно использовать такие синтетические нефти в качестве топлива. Более конкретно, октановое число таких синтетических нефтей является недостаточным для использования в качестве автомобильного бензина, в то время как их низкотемпературные реологические свойства являются неадекватными для использования в качестве дизельных топлив. Кроме того, кислородсодержащие соединения, как, например, спирты, неблагоприятно воздействуют на устойчивость

20 топлива к окислению. Следовательно, синтетические нефти ФТ обычно используются как материалы базового топлива после гидроочистки для превращения нормальных парафинов в синтетических нефтях в изопарафины и для превращения

30 кислородсодержащих соединений в другие вещества.

Конкретно для изготовления материалов базового дизельного топлива, материалов базового керосина, материалов базового авиационного топлива и тому подобного, например, низкотемпературные реологические свойства материала базового топлива

35 увеличиваются посредством соответствующего смешения богатой изопарафинами средней фракции, полученной посредством гидроочистки тяжелой парафиновой фракции синтетической нефти ФТ, или средней фракции с увеличенной степенью изомеризации парафинов, полученной посредством гидроизомеризации средней фракции синтетической нефти ФТ (например, см. Патентные документы 1 и 2).

40 [Патентный документ 1] Международная Публикация патента № 00/020535.

[Патентный документ 2] Опубликованный патент Франции № 2826971.

В данном случае увеличивается требование уменьшения стоимости изготовления дизельного топлива, и эти требования также относятся к изготовлению топлив посредством синтеза ФТ. Поэтому желательной целью является максимизировать

45 объем материала базового дизельного топлива, который может быть изготовлен из синтетической нефти ФТ.

Как упомянуто выше, источниками материала базового дизельного топлива в ФТ синтетической нефти являются тяжелая парафиновая фракция (особенно фракция с точкой кипения 360°C и выше) и средняя фракция (особенно фракция с точкой кипения 150-360°C), но хотя материалы базового топлива, полученные посредством гидроочистки парафиновых фракций, имеют превосходные реологические свойства, они могут быть произведены только в ограниченных количествах из синтетической

нефти ФТ и потому, что они часто используются как смазочные масла и тому подобное, не всегда возможно гарантировать достаточное количество материала базового топлива. При использовании технологии, описанной в патентном документе 2, трудно достичь низкотемпературных реологических свойств, требуемых для материалов базового дизельного топлива посредством простой гидроизомеризации средней фракции синтетической нефти ФТ, и выход средней фракции заметно сокращается, когда он объединяется с удалением тяжелой фракции.

Целью настоящего изобретения, которое было выполнено в свете обстоятельств, описанных выше, является обеспечение способа гидроочистки синтетической нефти, который может обрабатывать среднюю фракцию синтетической нефти, полученную посредством синтеза ФТ при адекватном улучшении низкотемпературных реологических свойств средней фракции, в то же время поддерживая удовлетворительный выход средней фракции. Другой целью изобретения является обеспечение процесса изготовления материала базового топлива, посредством которого может быть получен материал базового топлива с превосходными низкотемпературными реологическими свойствами при хорошем выходе средней фракции синтетической нефти, полученной посредством синтеза ФТ.

В результате большого исследования, направленного на достижение цели, установленной выше, изобретатели обнаружили, что, когда синтетическая нефть ФТ, содержащая конкретное количество определенной фракции, контактирует с катализатором гидроочистки, подбор условий реакции, основанных на конкретном содержании углеводородов, приводит в результате к существенно более низкой точке помутнения для полученной средней фракции, даже при существенном сокращении потерь средней фракции.

Конкретно, процесс гидроочистки синтетической нефти по изобретению отличается тем, что при контактировании синтетической нефти, полученной по синтезу Фишера-Тропша, имеющей содержание углеводородов C9-21 90 массовых % или более, с катализатором гидроочистки в присутствии водорода содержание (массовые %) C8 и более низких углеводородов в синтетической нефти после контакта составляет на 3-9 массовых % больше, чем перед контактом.

В процессе гидроочистки синтетической нефти по изобретению возможно достаточно улучшить низкотемпературные реологические свойства средней фракции при удовлетворительном поддержании ее выхода из синтетической нефти. Кроме того, процесс гидроочистки синтетической нефти по изобретению может адекватно понижать количество кислородсодержащих соединений, как, например, спиртов. Кроме того, поскольку возможно модифицировать средние фракции синтетической нефти ФТ в продукты, полезные как материалы базового дизельного топлива, посредством простой гидроочистки в соответствии с изобретением, это дает возможность изготавливать экологичное дизельное топливо экономичным способом.

Хотя причина этого эффекта процесса гидроочистки синтетической нефти по изобретению точно не понята, авторы настоящего изобретения предположили следующее. То есть было предположено, что вышеупомянутый эффект проявляется, потому что при условиях, в которых синтетическая нефть ФТ, имеющая состав, описанный выше, подвергается гидроочистке таким образом, что увеличение содержания C8 или более низких углеводородов находится в пределах диапазона, указанного выше, получение крекинг-лигроина, который может вызвать низкий выход средней фракции, существенно замедляется, в то время как n-парафины с высоким числом атомов углерода, которые являются причиной плохих реологических свойств

при низких температурах, соответственно разлагаются и изомеризуются.

В процессе гидроочистки синтетической нефти по изобретению синтетическая нефть предпочтительно подвергается гидроочистке с регулированием температуры реакции при контактировании катализатора гидроочистки с синтетической нефтью таким
5 способом, что содержание (массовые %) C8 и более низких углеводородов в синтетической нефти после контакта составляет на 3-9 массовых % больше, чем перед контактом.

В процессе гидроочистки синтетической нефти по изобретению синтетическая нефть
10 составляет предпочтительно нефть с содержанием углеводородов C9-14 не более чем 70 массовых % и синтетическая нефть предпочтительно подвергается гидроочистке таким образом, что содержание углеводородов C9-14 (массовые %) в синтетической нефти после контакта составляет по меньшей мере на 2 массовых %
15 больше, чем перед контактом, и содержание углеводородов C15-21 (массовые %) в синтетической нефти после контакта составляет по меньшей мере на 2 массовых % меньше, чем перед контактом.

Это может дополнительно улучшать реологические свойства при низких температурах, при удовлетворительном выходе средней фракции. Возможно, причина
20 этого эффекта состоит в том, что гидроочистка синтетической нефти в условиях, описанных выше, стимулирует гидроизомеризацию средней фракции и разлагает C15 или большие нормальные парафины до керосиновой фракции C9-14, приводя в результате к существенно улучшенным реологическим свойствам средней фракции при низкой температуре.

В процессе гидроочистки синтетической нефти по изобретению катализатор гидроочистки представляет собой предпочтительно катализатор, содержащий
25 носитель, содержащий сверхстабильный Y-цеолит и один или более катализатор, выбранный из алюмосиликатного, алюмоборного окисного и циркониевосиликатного катализаторов, и по меньшей мере один металл, выбранный из группы, состоящей из
30 металлов, принадлежащих к Группе VIII Периодической Таблице, нанесенный на указанный носитель.

Также для контакта между синтетической нефтью и катализатором гидроочистки в процессе гидроочистки синтетической нефти по изобретению предпочтительно
35 температура реакции составляет 200-370°C, парциальное давление водорода составляет 1,0-5,0 МПа и объемная скорость жидкости составляет 0,3-3,5 ч⁻¹.

Процесс изготовления материала базового топлива в соответствии с изобретением отличается наличием стадии гидроочистки, в которой синтетическая нефть,
40 полученная посредством синтеза Фишера-Тропша и имеющая содержание углеводородов C9-21 90 массовых % или более, входит в контакт с катализатором гидроочистки для гидроочистки синтетической нефти в присутствии водорода таким образом, что содержание (массовые %) C8 и более низких углеводородов в синтетической нефти после контакта составляет на 3-9 массовых % больше, чем перед
45 контактом, и стадии, на которой средняя фракция получается из синтетической нефти, полученной из стадии гидроочистки.

В соответствии с изобретением возможно обеспечить процесс гидроочистки синтетической нефти, который может адекватно улучшать низкотемпературные
50 реологические свойства средней фракции, в то же время поддерживая удовлетворительный выход средней фракции, даже при обработке средней фракции синтетической нефти, полученной посредством синтеза ФТ. Также изобретение обеспечивает способ изготовления материала базового топлива, посредством

которого материал базового топлива с превосходными низкотемпературными реологическими свойствами может быть получен при хорошем выходе средней фракции синтетической нефти, полученной посредством синтеза ФТ.

Краткое описание чертежа

5 Чертеж представляет собой блок-схему, показывающую пример предпочтительного устройства для изготовления экологически безопасного топлива.

10 10 - Реакционная колонна, 12: слой катализатора гидроочистки, 20 - перегонная колонна, 100: устройство для изготовления материала базового топлива.

10 Процесс гидроочистки синтетической нефти по изобретению отличается контактированием синтетической нефти, полученной посредством синтеза Фишера-Тропша и имеющей содержание углеводов С9-21 90 массовых % или более, с катализатором гидроочистки для гидроочистки синтетической нефти в присутствии водорода таким образом, что содержание (массовые %) С8 и более низких
15 углеводов в синтетической нефти после контакта составляет на 3-9 массовых % больше, чем перед контактом.

Синтетическая нефть, поставляемая для процесса гидроочистки синтетической нефти по изобретению, может быть средней фракцией (например, фракция с точкой
20 кипения 150-360°C), полученной посредством фракционной перегонки сырой нефти из синтеза Фишера-Тропша, имеющей содержание углеводов С9-21 90 массовых % или более. В соответствии с изобретением является предпочтительным использовать среднюю фракцию, полученную посредством фракционной перегонки таким образом, что содержание углеводов С9-14 составляет не более чем 70 массовых %.

25 Как примеры катализаторов гидроочистки в данном описании могут быть упомянуты катализаторы, произведенные посредством нанесения металла Группы VIII Периодической Таблицы в качестве активного металла на носитель, содержащий твердую кислоту.

30 Как предпочтительные носители в данном описании могут быть упомянуты содержащие одну или более твердых кислот, выбранных из сверхстабильного Y-(USY) цеолита, алюмосиликатного, циркониевосиликатного и алюмоборного окисного катализатора. Носитель представляет собой более предпочтительно носитель, содержащий USY цеолит и по меньшей мере одну твердую кислоту, выбранную из
35 алюмосиликатного, алюмоборного окисного и циркониевосиликатного катализатора, и даже более предпочтительно носитель, содержащий USY цеолит и алюмоборный окисный катализатор или USY цеолит и алюмоборный окисный катализатор.

40 Когда USY цеолит представляет собой Y-цеолит, который был сверхстабилизирован посредством гидротермальной обработки и/или кислотной обработки, и он вновь образует поры размером 20-100Å в дополнение к «микропористой структуре» из 20Å и менее типичного Y-цеолита. Когда USY цеолит используется как носитель катализатора гидроочистки, нет конкретных ограничений в среднем размере частиц, но они предпочтительно имеют размер не более чем 1,0 мкм и более предпочтительно
45 не более чем 0,5 мкм. Молярное отношение кремнезем/глинозем (молярное отношение кремнезема по отношению к глинозему, далее упоминаемое как отношение «кремнезем/глинозем») в USY цеолите составляет предпочтительно 10-200, более предпочтительно 15-100 и даже более предпочтительно 20-60.

50 Носитель катализатора может быть получен формованием смеси, содержащей твердую кислоту и связующее, и последующим обжигом. Соотношение смешения твердой кислоты составляет предпочтительно 1-70 массовых % и более предпочтительно 2-60 массовых % на основе общего веса носителя. Когда носитель

содержит USY цеолит, содержание USY цеолита составляет предпочтительно 0,1-10 массовых % и более предпочтительно 0,5-5 массовых % на основе общего веса носителя. Когда носитель содержит USY цеолит и алюмоборный окисный катализатор, соотношение смешения USY цеолита и алюмоборного окисного катализатора (USY цеолита/алюмоборного окисного катализатора) составляет предпочтительно весовое отношение 0,03-1. Когда носитель содержит USY цеолит и алюмосиликатный катализатор, соотношение смешения USY цеолита и алюмосиликатного катализатора (USY цеолит/алюмосиликатный катализатор) также предпочтительно составляет весовое отношение 0,03-1.

В данном изобретении не имеется конкретных ограничений на связующее, но глинозем, кремнезем, алюмосиликатный катализатор, оксид титана и оксид магния являются предпочтительными, и глинозем является особенно предпочтительным. Соотношение смешения связующего составляет предпочтительно 20-98 массовых % и более предпочтительно 30-96 массовых % на основе общего веса носителя.

Температура обжига для смеси предпочтительно находится в диапазоне 400-550°C, более предпочтительно в диапазоне 470-530°C и еще более предпочтительно в диапазоне 490-530°C.

В качестве конкретных примеров металлов из Группы VIII в данном изобретении могут быть упомянуты кобальт, никель, родий, палладий, иридий и платина. Среди них предпочтительно использовать один или сочетание двух или более металлов, выбранных из никеля, палладия и платины.

Эти металлы могут быть нанесены на вышеупомянутые носители посредством обычных способов, как, например, пропитки или ионообмена. Количество нанесенного металла особенно не ограничено, но общий вес металла предпочтительно составляет 0,1-3,0 массовых % по отношению к носителю.

В данном изобретении не имеется конкретных ограничений на конструкцию устройства, используемого для процесса гидроочистки синтетической нефти по изобретению, и оно может быть оборудовано одной реакционной колонной или более чем одной реакционной колонной. В соответствии с изобретением реактор с фиксированным циркулирующим слоем, с набивкой катализатором, предпочтительно используется для гидроочистки синтетической нефти.

Гидроочистка синтетической нефти может проводиться в следующих условиях реакции. Парциальное давление водорода может быть 0,5-12 МПа и предпочтительно составляет 1,0-5,0 МПа. Объемная скорость жидкости (LHSV) синтетической нефти может быть 0,1-10,0 ч⁻¹ и предпочтительно составляет 0,3-3,5 ч⁻¹. Здесь не имеется конкретных ограничений на отношении водород/нефть, и оно может быть 50-1000 NL/L или предпочтительно 70-800 NL/L.

Во всех существующих технических требованиях термин «LHSV (часовая объемная скорость жидкости)» относится к объемному расходу сырой нефти при нормальных условиях (25°C, 101,325 Па) на единицу объема слоя катализатора с набивкой катализатором, и это выражено как ч⁻¹, или обратные часы. Единицы «NL» для объема водорода в отношении водород/нефть представляет собой объем водорода (L) при нормальных условиях (0°C, 101,325 Па).

Температура реакции (средняя температура в слое катализатора) для гидроочистки может быть 180-400°C, предпочтительно 200-370°C, более предпочтительно 250-350°C и даже более предпочтительно 280-350°C. Если температура реакции для гидроочистки превышает 370°C, не только выход средней фракции будет существенно понижен, но продукт будет окрашен и его использование как материала базового топлива будет

ограничено. Если температура реакции составляет ниже 200°C, компоненты спирта не будут удаляться и останутся.

В соответствии с изобретением синтетическая нефть предпочтительно подвергается гидроочистке с регулированием температуры реакции при контактировании катализатора гидроочистки с синтетической нефтью таким образом, что содержание (массовые %) C8 и более низких углеводородов в синтетической нефти после контакта составляет на 3-9 массовых % больше, чем перед контактом.

Содержание C8 и более низких углеводородов (массовые %), содержание углеводородов C9-21 (массовые %), содержание углеводородов C9-14 (массовые %) и содержание углеводородов C14-21 (массовые %) синтетической нефти перед контактом и после контакта может быть определено, например, газовой хроматографией или другим известным способом анализа образца, взятого на входе или выходе реакционной колонны.

Для процесса гидроочистки синтетической нефти по изобретению условия реакции, в которых содержание C8 и более низких углеводородов (массовые %) в синтетической нефти после контакта составляет на 3-9 массовых % больше, чем перед контактом, являются заданными, в то же время подтверждая содержания углеводородов с различным числом атомов углерода в синтетической нефти перед и после контакта посредством способа, описанного выше, и гидроочистка выполняется при тех условиях. Также в дополнение к условиям для содержания C8 и более низких углеводородов гидроочистка может также быть произведена при заданных условиях реакции, в результате чего содержание углеводородов C9-14 (массовые %) в синтетической нефти после контакта составляло по меньшей мере на 2 массовых % больше, чем перед контактом, и содержание углеводородов C15-21 (массовые %) в синтетической нефти после контакта было по меньшей мере на 2 массовых % меньше, чем перед контактом.

Синтетическая нефть (текучая среда) после контакта, которая вышла из реакционной колонны, разделяется в сепараторе газ-жидкость, например, на непрореагировавший газообразный водород или легкий газообразный углеводород, состоящий из C4 и более низких углеводородов, и легкую углеводородную нефть, состоящую из C5 и больших углеводородов.

Разделенная жидкая углеводородная нефть дополнительно фракционируется для использования как материал базового топлива, как, например, базовый бензин, базовое дизельное топливо, базовый керосин, базовые светлые нефтепродукты или материал базового авиационного топлива.

Процесс изготовления материала базового топлива по изобретению будет теперь объяснен. Процесс изготовления материала базового топлива в соответствии с изобретением отличается содержанием стадии гидроочистки, в которой синтетическая нефть, полученная посредством синтеза Фишера-Тропша и имеющая содержание углеводородов C9-21 90 массовых % или больше, контактирует с катализатором гидроочистки для гидроочистки синтетической нефти в присутствии водорода таким образом, что содержание (массовые %) C8 и более низких углеводородов в синтетической нефти после контакта составляет на 3-9 массовых % больше, чем перед контактом, и стадии, в которой средняя фракция получается из синтетической нефти, полученной на стадии гидроочистки.

Гидроочистка синтетической нефти на стадии гидроочистки предпочтительно осуществляется в условиях для процесса гидроочистки синтетической нефти по изобретению, описанному выше.

Средняя фракция может быть фракцией с точкой кипения в диапазоне 150°C-360°C. Для того чтобы получить материал базового дизельного топлива, фракция в диапазоне 150°C-360°C предпочтительно получается как средняя фракция.

5 Устройство для изготовления материала базового топлива, используемое для получения материала базового топлива по изобретению, будет теперь объяснена. Чертеж представляет собой блок-схему, показывающую пример предпочтительного устройства для изготовления материала базового топлива в соответствии с изобретением. Устройство 100 для изготовления топлива, показанное на чертеже, 10 состоит из реакционной колонны 10 и перегонной колонны 20 для перегонки продукта реакции, полученного из реакционной колонны 10. Реакционная колонна 10 представляет собой реакционную колонну со стационарным слоем, включающую слой катализатора гидроочистки 12. В реакционной колонне 10 синтетическая нефть 15 подвергается гидроочистке посредством процесса гидроочистки синтетической нефти по изобретению, как описано выше. Вверху с реакционной колонной 10 соединяется трубопровод L1 для подачи синтетической нефти в реакционную колонну 10, и трубопровод L2 для подачи водорода соединяется выше по потоку, чем трубопровод L1 с реакционной колонной 10. Также внизу с реакционной колонной 10 20 соединяется трубопровод L3 для удаления продукта реакции из реакционной колонны 10, причем другой конец трубопровода L3 соединяется с перегонным устройством 20 с обычным давлением.

Перегонное устройство 20 используется для фракционирования продукта реакции, полученного посредством реакции в реакционной колонне 10, на различные фракции с 25 конкретными диапазонами точек кипения. Перегонное устройство 20 обеспечивает получение фракции в диапазоне 150°C-360°C, подходящей как материал базового дизельного топлива, например. Продукт реакции из перегонного устройства 20 может быть фракционирован на газовую фракцию (C4 и более легкие углеводороды), 30 фракцию тяжелого лигроина (фракцию с точкой кипения 80-145°C), фракцию керосина (фракцию с точкой кипения 145-260°C), фракцию светлых нефтепродуктов (фракцию с точкой кипения 260-360°C) и фракцию остатка от разгонки (фракцию с точкой кипения 360°C и выше), чтобы получить желательный материал базового топлива. Каждая фракция, отделенная посредством перегонного устройства 20, 35 транспортируется на последующие стадии по трубопроводам (L4-L8), соединенным с перегонным устройством.

ПРИМЕРЫ

Настоящее изобретение будет теперь объяснено более подробно посредством 40 следующих примеров, понимая, что эти примеры не являются никоим образом ограничительными для изобретения.

<Подготовка Катализатора >

<Катализатор 1>

45 После смешивания и перемешивания USY цеолита со средним размером частиц 0,9 мкм (молярное отношение кремнезем/глинозем: 37), алюмосиликатного катализатора (молярное отношение кремнезем/глинозем 14) и связующего глинозема в весовом отношении 3:57:40 смесь была отформована в цилиндрическую форму с диаметром примерно 1,6 мм и длиной примерно 3 мм и прокалена при 500°C в течение 1 часа, 50 чтобы получить носитель. Носитель был пропитан водным раствором платинохлористоводородной кислоты для нанесения платины. Он затем был высушен при 120°C в течение 3 часов и прокален при 500°C в течение 1 часа, чтобы получить катализатор 1. Вес нанесенной платины составлял 0,8 массовых % по отношению к

носителю.

<Катализатор 2>

Катализатор 2 был приготовлен посредством формования носителя и прокаливания, нанесения металла, сушки и обжига тем же самым способом, как катализатор 1, за исключением того, что алюмоборный окисный катализатор был использован вместо алюмосиликатного катализатора для катализатора 1.

<Катализатор 3>

Катализатор 3 был приготовлен посредством формования носителя и прокаливания, нанесения металла, сушки и прокаливания тем же самым способом, как катализатор 1, за исключением того, что носитель был пропитан водным раствором платинохлористоводородной кислоты и водным раствором хлорида палладия вместо водного раствора платинохлористоводородной кислоты для катализатора 1, и веса нанесенных платины и палладия

составляли 0,7 массовых % и 0,1 массовых % соответственно по отношению к носителю.

<Гидроочистка синтетической нефти ФТ>

(Пример 1)

После набивки катализатора 1 (150 мл) в реактор со стационарным слоем синтетическая нефть, полученная посредством фракционированной перегонки нефти, синтезированной посредством синтеза ФТ и имеющей содержание углеводорода C9-21 (точка кипения 150-360°C) 100 массовых % и содержание углеводорода C9-14 (точка кипения 150-250°C) 45 массовых % (нормальное содержание парафинов C9-21: 90 массовых %, содержание спиртов: 5 массовых %, содержание олефинов: 5 массовых % (все на основе общего веса исходного материала)) (далее также упоминаемая как «синтетическая исходная нефть»), подавалась как исходный материал со скоростью 300 мл/ч и гидроочистка производилась потоком водорода со следующими условиями реакции.

Сначала водород подавался в синтетическую исходную нефть с верха колонны при отношении водород/нефть 340 нл/л, причем обратный клапан давления был отрегулирован для постоянного давления на входе в реакционную колонну 3,0 МПа, и температура реакции (средняя температура по слою катализатора) была отрегулирована для содержания C8 и более низких углеводородов 7 массовых % в синтетической нефти после контакта (продукт реакции) при этих условиях. Отрегулированная температура реакции составляла 308°C.

Подвергшаяся гидроочистке синтетическая нефть (продукт реакции) была проанализирована газовой хроматографией, и содержание C8 и более низких углеводородов в синтетической нефти (массовые %), содержание углеводородов C9-21 (массовые %), содержание углеводородов C9-14 (массовые %) и содержание углеводородов C15-21 (массовые %), так же как и содержание спиртов (массовые %), были определены. Синтетическая исходная нефть также была измерена этим способом, и содержание (массовые %) каждого компонента было определено.

Четкая перегонка синтетической нефти после гидроочистки (продукт реакции) производила фракцию углеводородов C9-21 (фракцию с точкой кипения 150-360°C), и ее точка помутнения была измерена. Четкая перегонка синтетической исходной нефти также производила фракцию углеводородов C9-21 (фракцию с точкой кипения 150-360°C), и ее точка помутнения была измерена. Точки помутнения были измерены с использованием автоматического испытательного прибора для определения температуры потери текучести/точки помутнения (MPC-101A, продукт Tanaka

Scientific, Ltd.).

Результаты анализа показаны в таблице 1. Содержание каждого компонента, показанное в таблице 1, представляет собой значение, основанное на общем весе синтетической нефти.

5

		Таблица 1					
	Синтетич. исходная нефть	Пример 1	Пример 2	Пример 3	Пример 4	Пример 5	
10	Температура реакции (°C)	-	308	297	318	308	308
	Парциальное давление водорода (МПа)	-	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
	Объемная скорость жидкости (ч ⁻¹)	-	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
15	Отношение водород/нефть (нл/л)	-	340	340	340	340	340
	Содержание ≤C8 (массовые %)	0	7	3	9	7	7
	Содержание C9-C21 (массовые %)	100	93	97	91	93	93
20	Содержание C9-C14 (массовые %)	45	50	48	55	49	51
	Содержание C15-C21 (массовые %)	55	43	49	36	44	42
	Содержание спиртов (массовые %)	5	0	0	0	0	0
25	Точка помутнения - фракции C9-C21 (°C)	7	-15	-8	-21	-14	-16
	Понижение точки помутнения по отношению к синтетической исходной нефти (°C)	-	22	15	28	21	23
30	Понижение содержания C15-C21 по отношению к синтетической исходной нефти (массовые %)	-	12	7	19	11	13
35	Повышение содержания C9-C14 по отношению к синтетической исходной нефти (массовые %)	-	5	3	10	4	6

(Пример 2)

40

Гидроочистка была выполнена тем же самым способом, как в Примере 1, кроме того, что температура реакции была отрегулирована для содержания C8 и более низких углеводородов 3 массовых % в синтетической нефти после контакта (продукт реакции). Температура реакции (средняя температура по весу слоя катализатора) составляла 297°C. Синтетическая нефть после контакта (продукт реакции) была

45

(Пример 3)

50

Гидроочистка была выполнена тем же самым способом, как в Примере 1, кроме того, что температура реакции была отрегулирована для содержания C8 и более низких углеводородов 9 массовых % в синтетической нефти после контакта (продукт реакции). Температура реакции (средняя температура по весу слоя катализатора) составляла 318°C. Синтетическая нефть после контакта (продукт реакции) была

проанализирована тем же самым способом, как в Примере 1. Результаты показаны в таблице 1.

(Пример 4)

5 Гидроочистка была выполнена тем же самым способом, как в Примере 1, за исключением того, что катализатор 2 использовался вместо катализатора 1 в Примере 1. Температура реакции (средняя температура по весу слоя катализатора), отрегулированная для содержания C8 и более низких углеводородов 7 массовых % в синтетической нефти после контакта (продукт реакции) тем же самым способом, как в 10 Примере 1, была обнаружена равной 308°C. Синтетическая нефть после контакта (продукт реакции) была проанализирована тем же самым способом, как в Примере 1. Результаты показаны в таблице 1.

(Пример 5)

15 Гидроочистка была выполнена тем же самым способом, как в Примере 1, за исключением того, что катализатор 3 использовался вместо катализатора 1 в Примере 1. Температура реакции (средняя температура по весу слоя катализатора), отрегулированная для содержания C8 и более низких углеводородов 7 массовых % в синтетической нефти после контакта (продукт реакции), полученная тем же самым 20 способом, как в Примере 1, была равна 308°C. Синтетическая нефть после контакта (продукт реакции) была проанализирована тем же самым способом, как в Примере 1. Результаты показаны в таблице 1.

(Сравнительный Пример 1)

25 Гидроочистка была выполнена тем же самым способом, как в Примере 1, кроме того, что температура реакции была отрегулирована для содержания C8 и более низких углеводородов 1 массовый % в синтетической нефти после контакта (продукт реакции). Температура реакции (средняя температура по весу слоя катализатора) составляла 270°C. Синтетическая нефть после контакта (продукт реакции) была 30 проанализирована тем же самым способом, как в Примере 1. Результаты показаны в таблице 2. Содержание каждого компонента, показанного в таблице 2, представляет собой величину, основанную на общем весе синтетической нефти.

Таблица 2					
	Синтетич. исходная нефть	Сравнит. пример 1	Сравнит. пример 2	Сравнит. пример 3	
35	Температура реакции (°C)	-	270	245	324
	Парциальное давление водорода (МПа)	-	3,0	3,0	3,0
	Объемная скорость жидкости (ч ⁻¹)	-	2,0	2,0	2,0
40	Отношение водород/нефть (нл/л)	-	340	340	340
	Содержание ≤C8 (массовые %)	0	1	0	12
	Содержание C9-C21 (массовые %)	100	99	100	88
	Содержание C9-C14 (массовые %)	45	45,5	45	60
	Содержание C15-C21 (массовые %)	55	53,5	55	28
45	Содержание спиртов (массовые %)	5	0	1,5	0
	Точка помутнения фракции C9-C21 (°C)	7	3	3	-23
	Понижение точки помутнения по отношению к синтетической исходной нефти (°C)	-	4	4	30
50	Понижение содержания C15-C21 по отношению к синтетической исходной нефти (массовые %)	-	1,5	0	27
	Повышение содержания C9-C14 по отношению к синтетической исходной нефти (массовые %)	-	0,5	0	15

(Сравнительный Пример 2)

Гидроочистка была выполнена тем же самым способом, как в Примере 1, кроме того, что температура реакции была установлена для содержания С8 и более низких углеводородов 0 массовых % в синтетической нефти после контакта (продукт реакции). Температура реакции (средняя температура по слою катализатора) составляла 245°C. Синтетическая нефть после контакта (продукт реакции) была проанализирована тем же самым способом, как в Примере 1. Результаты показаны в таблице 2.

(Сравнительный Пример 3)

Гидроочистка была выполнена тем же самым способом, как в Примере 1, кроме того, что температура реакции была отрегулирована для содержания С8 и более низких углеводородов 12 массовых % в синтетической нефти после контакта (продукт реакции). Температура реакции (средняя температура по весу слоя катализатора) составляла 324°C. Синтетическая нефть после контакта (продукт реакции) была проанализирована тем же самым способом, как в Примере 1. Результаты показаны в таблице 2.

Как показано в таблице 1, было подтверждено, что гидроочистка в Примерах 1-5 может понизить точку помутнения средней фракции (С9-С21) по меньшей мере на 15°C, в то же время поддерживая высокий выход средней фракции (С9-С21) 91 % или более. Это показывает, что процесс гидроочистки синтетической нефти по изобретению дает возможность производительности с высоким выходом материала базового дизельного топлива с превосходным низкотемпературным реологическим свойством точки помутнения ниже 0°C из синтетической нефти ФТ.

Применение в промышленности

В соответствии с изобретением возможно обеспечить процесс гидроочистки синтетической нефти, который может адекватно улучшить низкотемпературные реологические свойства средней фракции, в то же время поддерживая удовлетворительный выход средней фракции, даже при обработке средней фракции синтетической нефти, полученной посредством синтеза ФТ. Изобретение также предусматривает процесс изготовления материала базового топлива, посредством чего материал базового топлива с превосходными низкотемпературными реологическими свойствами может быть получен при хорошем выходе средней фракции синтетической нефти, полученной посредством синтеза ФТ.

Формула изобретения

1. Способ гидроочистки синтетической нефти, отличающийся: контактированием синтетической нефти, полученной посредством синтеза Фишера-Тропша и имеющей содержание углеводородов С9-21 90 мас.% или более, с катализатором гидроочистки, который представляет собой катализатор, который содержит носитель, содержащий одну или более твердых кислот, выбранных из сверхстабильного Y-(USY) цеолита, алюмосиликатного, циркониевосиликатного и алюмоборного окисного катализатора, и по меньшей мере один металл, выбранный из группы, состоящей из металлов, принадлежащих к группе VIII Периодической таблицы, нанесенный на носитель, в присутствии водорода с регулированием температуры реакции при контактировании катализатора гидроочистки с синтетической нефтью, для гидроочистки синтетической нефти таким образом, что содержание (мас.%) С8

и более низких углеводов в синтетической нефти после контакта составляет на 3-9 мас.% больше, чем перед контактом.

2. Способ гидроочистки синтетической нефти по п.1, отличающийся тем, что синтетическая нефть имеет содержание углеводов C9-C14 не более чем 70 мас.%, и

синтетическую нефть подвергают гидроочистке таким образом, что содержание углеводов C9-14 (мас.%) в синтетической нефти после контакта составляет по меньшей мере на 2 мас.% больше, чем перед контактом, и содержание углеводов C15-21 (мас.%) в синтетической нефти после контакта составляет по меньшей мере на 2 мас.% меньше, чем перед контактом.

3. Способ гидроочистки синтетической нефти по п.1 или 2, отличающийся тем, что катализатор гидроочистки представляет собой катализатор, содержащий носитель, содержащий сверхстабильный Y-цеолит и один или более катализаторов, выбранных из алюмосиликатного, алюмоборного окисного и циркониевосиликатного катализатора, и по меньшей мере один металл, выбранный из группы, состоящей из металлов, принадлежащих к Группе VIII Периодической таблицы, нанесенный на носитель.

4. Способ гидроочистки синтетической нефти по п.1 или 2, отличающийся тем, что для контакта между синтетической нефтью и катализатором гидроочистки температура реакции составляет 200-370°C, парциальное давление водорода составляет 1,0-5,0 МПа и объемная скорость жидкости составляет 0,3-3,5 ч⁻¹.

5. Способ изготовления материала базового топлива, отличающийся тем, что он содержит стадию гидроочистки, в которой синтетическая нефть, полученная посредством синтеза Фишера-Тропша и имеющая содержание углеводов C9-21 90 мас.% или более, входит в контакт

с катализатором гидроочистки, который представляет собой катализатор, который содержит носитель, содержащий одну или более твердых кислот, выбранных из сверхстабильного Y-(USY) цеолита, алюмосиликатного, циркониевосиликатного и алюмоборного окисного катализатора, и по меньшей мере один металл, выбранный из группы, состоящей из металлов, принадлежащих к группе VIII Периодической таблицы, нанесенный на носитель,

в присутствии водорода с регулированием температуры реакции при контактировании катализатора гидроочистки с синтетической нефтью,

для гидроочистки синтетической нефти таким образом, что содержание (мас.%) C8 и более низких углеводов в синтетической нефти после контакта составляет на 3-9 мас.% больше, чем перед контактом, и

стадию, на которой средняя фракция - базовое топливо - получается из синтетической нефти, полученной из стадии гидроочистки.

6. Способ изготовления материала базового топлива по п.5, отличающийся тем, что катализатор гидроочистки представляет собой катализатор, содержащий носитель, содержащий сверхстабильный Y-(USY) цеолит и один или несколько катализаторов, выбранных из алюмосиликатного, циркониевосиликатного и алюмоборного окисного катализатора, и по меньшей мере один металл, выбранный из группы, состоящей из металлов, принадлежащих к группе VIII Периодической таблицы, нанесенный на носитель.

