



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2016144856, 16.11.2016

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
16.11.2016Дата регистрации:
11.08.2017

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 16.11.2016

(45) Опубликовано: 11.08.2017 Бюл. № 23

Адрес для переписки:

117997, Москва, Софийская наб., 26/1, ПАО "НК
"Роснефть", ДНТРИИ, Антимоновой Е.П.

(72) Автор(ы):

Фадеев Вадим Владимирович (RU),
Герасимов Денис Николаевич (RU),
Петрова Екатерина Григорьевна (RU),
Смолин Роман Алексеевич (RU),
Логинова Анна Николаевна (RU),
Абрамова Анна Всеволодовна (RU),
Хемчян Левон Львович (RU),
Лямин Денис Владимирович (RU),
Уварова Надежда Юрьевна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Публичное акционерное общество "Нефтяная
компания "Роснефть" (ПАО "НК "Роснефть")
(RU)(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: Герасимов Д.Н., Фадеев, В.В.,
Логинова А.Н. и др. Катализаторы на
основе цеолита ZSM-23 в процессе
изодепарафинизации масляного сырья.
Катализ в промышленности, номер 1, 2013.
RU 2570649 C1, 10.12.2015. RU 2277526 C1,
10.06.2006. ЕА 199801038 A1, 24.06.1999. ЕР
0092376 В1, 14.04.1983. US 3668113 А,
06.06.1972.

(54) Катализатор изодепарафинизации углеводородного сырья C10+ для получения низкозастывающих масел и дизельных топлив и способ получения низкозастывающих масел и топлив с его использованием

(57) Реферат:

Изобретение относится к области катализа и нефтепереработки, в частности к составу и способу приготовления катализатора изодепарафинизации, а также способу получения низкозастывающих масел или дизельных топлив путем преимущественной изомеризации н-парафинов углеводородного сырья с использованием данного катализатора. Катализатор изодепарафинизации углеводородного сырья C₁₀₊ для получения низкозастывающих масел или дизельных топлив содержит 20-60 мас.% цеолита структуры МТТ, 1-3 мас.% цеолита структуры MOR, 0,2-0,4 мас.% платины, остальное - связующее. Катализатор

может быть дополнительно модифицирован металлом, выбранным из группы: Ca, Mg, Ba, In, Се. Предложен процесс получения низкозастывающих масел или дизельных топлив путем контактирования смеси углеводородного сырья и водорода с указанным катализатором изодепарафинизации при следующих условиях: температура 250-350°C, давление 2-15 МПа, объемная скорость подачи сырья 0,5-3,0 ч⁻¹, соотношение водорода к сырью 350-2000 нл/л. Технический результат – повышение выхода целевого продукта в процессе изодепарафинизации углеводородного сырья. 2 н. и 3 з.п. ф-лы, 9 пр., 8 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11) **2 627 770**⁽¹³⁾ **C1**

(51) Int. Cl.
C10G 45/60 (2006.01)
C10G 45/62 (2006.01)
B01J 29/06 (2006.01)
B01J 29/068 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: **2016144856**, 16.11.2016

(24) Effective date for property rights:
16.11.2016

Registration date:
11.08.2017

Priority:

(22) Date of filing: **16.11.2016**

(45) Date of publication: **11.08.2017** Bull. № 23

Mail address:

**117997, Moskva, Sofijskaya nab., 26/1, PAO "NK
"Rosneft", DNTRI, Antimonovoj E.P.**

(72) Inventor(s):

**Fadeev Vadim Vladimirovich (RU),
Gerasimov Denis Nikolaevich (RU),
Petrova Ekaterina Grigorevna (RU),
Smolin Roman Alekseevich (RU),
Loginova Anna Nikolaevna (RU),
Abramova Anna Vsevolodovna (RU),
Khemchyan Levon Lvovich (RU),
Lyamin Denis Vladimirovich (RU),
Uvarova Nadezhda Yurevna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Publichnoe aktsionernoe obshchestvo
"Neftyanaya kompaniya "Rosneft" (PAO "NK
"Rosneft") (RU)**

(54) **CATALYST FOR ISODEWAXING HYDROCARBON FEEDSTOCK C₁₀₊ FOR PRODUCTION OF WAXY OILS AND DIESEL FUELS AND METHOD OF PRODUCING WAXY OILS AND FUELS WITH ITS USE**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: catalyst for isodewaxing hydrocarbon feedstock C₁₀₊ for the production of waxy oils or diesel fuels contains 20-60 wt % of the MTT zeolite structure, 1-3 wt % of the MOR zeolite structure, 0.2-0.4 wt % of platinum, the rest is a binder. The catalyst can be further modified with a metal selected from the group: Ca, Mg, Ba, In, Ce. The method for producing waxy oils or diesel fuels is proposed by

contacting a mixture of a hydrocarbon feedstock and hydrogen with the said isodewaxing catalyst under the following conditions: a temperature of 250-350°C, a pressure of 2-15 MPa, a volumetric feedstock rate of 0.5-3.0 h⁻¹, the ratio of hydrogen to feedstock is 350-2000 nl/l.

EFFECT: increasing the yield of the target product in the process of isodewaxing hydrocarbon feedstock.

5 cl, 9 ex, 8 tbl

Изобретение относится к области катализа и нефтепереработки, в частности к составу и способу приготовления катализатора изодепарафинизации и способу получения низкозастывающих масел или дизельных топлив путем преимущественной изомеризации n-парафинов углеводородного сырья с использованием данного катализатора.

Под углеводородным сырьем подразумевается смесь углеводородов минерального (углеводороды нефти) или синтетического происхождения (продукты синтеза Фишера-Тропша; углеводороды, полученные при деоксигенировании различных видов биосырья, к примеру - растительных масел), которая преимущественно состоит из молекул с длиной цепи C_{10} и более. Так, к углеводородному сырью C_{10+} относятся масляные и дизельные фракции, выделенные из нефти или полученные в синтезе Фишера-Тропша. Для получения из данных видов сырья низкозастывающих масел и топлив необходима их гидрокаталитическая переработка. Желательным является, если в ходе гидрокаталитической переработки преимущественно протекают реакции гидроизомеризации. В описании и примерах представленного изобретения процесс, направленный на получение низкозастывающих базовых масел и топлив из углеводородного сырья, в ходе которого целевыми являются реакции гидроизомеризации, обозначен термином «изодепарафинизация».

Из литературных данных известно, что высокую селективность в реакциях гидроизомеризации длинноцепочечных парафинов проявляют бифункциональные катализаторы на основе цеолитов специфичной структуры - TON (например - ZSM-22), МТТ (например - ZSM-23), *MRE (например - ZSM-48), AEL (например - SAPO-11), АТО (например - SAPO-31) и AFO (например - SAPO-41). Подобные цеолиты характеризуются одномерной системой пор с десятичленными или малыми двенадцатичленными кольцами в устьях каналов, не имеющих больших полостей и могут быть отнесены к группе так называемых 1-D, 10-R молекулярных сит [Герасимов Д.Н., Фадеев В.В., Логинова А.Н., Лысенко С.В. Гидроизомеризация длинноцепочечных парафинов: механизм и катализаторы. Катализ в промышленности, ч. I, 2015, №1. с. 27-54].

Бифункциональные катализаторы на основе цеолитов указанных типов, содержащие металлический компонент, активный в реакциях гидрирования-дегидрирования, отличаются более высокой селективностью по отношению к реакциям гидроизомеризации по сравнению с катализаторами, содержащими такие распространенные цеолиты, как Y, β , ZSM-5, а также катализаторами на основе аморфных алюмосиликатов и галогенированного оксида алюминия [Deldari H. Suitable catalysts for hydroisomerization of long-chain normal paraffins. Applied Catalysis A. 2005, v. 293. p. 1-10. Akhmedov V.M. Al-Khowaiter S.H. Recent advances and future aspects in the selective isomerization of high n-alkanes. Catalysis Reviews. 2007. v. 49. p. 33-139. Герасимов Д.Н., Фадеев В.В., Логинова А.Н., Лысенко С.В. Гидроизомеризация длинноцепочечных парафинов: механизм и катализаторы. Катализ в промышленности, ч. I, 2015, №1. с. 27-54].

Следует отметить, что бифункциональные катализаторы на основе различных 1-D, 10-R молекулярных сит имеют схожие значения селективности. При этом алюмосиликатные цеолиты (структуры МТТ, TON, *MRE), обладая кислотными центрами большей силы, активнее и позволяют проводить гидроизомеризацию при более низких температурах по сравнению с алюмофосфатами (структуры АТО, AEL, AFO) [Герасимов Д.Н., Фадеев В.В., Логинова А.Н., Лысенко С.В. Гидроизомеризация длинноцепочечных парафинов: механизм и катализаторы. Катализ в промышленности, ч. I, 2015, №1. с. 27-54]. Указанные особенности оказывают значительное влияние на

протекание процесса изодепарафинизации с использованием реального сырья - масляных и дизельных фракций. Более низкие температуры процесса изодепарафинизации при использовании катализаторов на основе алюмосиликатных цеолитов позволяют снизить энергозатраты на получение продукта и избежать интенсивного протекания реакций дегидрирования нафтеновых углеводородов, содержащихся в масляных и дизельных фракциях, до ароматических углеводородов, содержание которых в конечных продуктах (базовых маслах и дизельных топливах) строго регламентировано. Таким образом, для данных типов углеводородного сырья, использование катализаторов изодепарафинизации на основе алюмосиликатных 1-D, 10-R цеолитов является предпочтительным. Так, известны катализаторы изодепарафинизации на основе цеолитов структуры MTT, TON, *MRE [WO 2013/085533 A1, 13.06.2013, RU 2519747 C2, 20.06.2014, RU 2500473 C2, 10.12.2013, US 2011/0180453 A1].

В различных источниках упоминаются подходы, позволяющие улучшить активность и/или селективность катализаторов изодепарафинизации на основе алюмосиликатных 1-D, 10-R цеолитов:

- введение в состав катализатора модификаторов (Mg, Ca, Cs, Na, Sr, Ba, K, Pr, Nd, Cr, Ce, La);
- использование связующего с относительно низкой площадью поверхности;
- введения в состав катализатора дополнительного цеолита.

В ряде источников указано, что модифицирование катализатора изодепарафинизации на основе алюмосиликатных цеолитов, путем внесения в их состав таких элементов, как: Mg, Ca, Cs, Na, Sr, Ba, K, Pr, Nd, Cr, Ce, La, позволяет повысить его селективность, при снижении активности [US 2011/0315598, US 2011/0319685, US 8475648, US Patent 2014/0291206, US 2013/028415, US 2013/0008827, RU 2009116476/04].

Согласно данным, представленным в нескольких патентах [US 2011/0192766 A1, US 8,617,383, US 2009/0186754 A1], для использования в составе катализаторов изодепарафинизации предпочтительными являются связующие с относительно низкой площадью поверхности - не более 100 м²/г. Считается, что в таких катализаторах большая доля поверхности относится к цеолитной, что ведет к большей селективности катализатора. Следует отметить, что катализаторы, содержащие связующее с малой площадью поверхности, могут отличаться невысокой прочностью, что несколько снижает преимущества их использования [US 2011/0192766 A1].

В ряде литературных источников, посвященных катализаторам гидроизомеризации (изодепарафинизации) предложено использование катализаторов, содержащих не один 1-D, 10-R цеолит, а сочетание двух цеолитов. Так, упоминаются синергетические эффекты при использовании следующих структур цеолитов:

- TON+*MRE [Hastoy G., Guillon E., Martens J. Synergetic effects in intimate mixtures of Pt/ZSM-48 and Pt/ZSM-22 zeolites in bifunctional catalytic chain branching of n-alkanes// Studies in Surface Science and Catalysis Volume 158, Part B. - 2005. - P. 1359-1366];
- TON+FAU [Parton R., Uytterhoeven L., Martens J., Jacobs P., Froment G. Synergism of ZSM-22 and Y Zeolites in the Bifunctional Conversion of n-Alkanes// Applied Catalysis. - 1991. - V. 76.- P. 131-142];
- MTT+GON [US 2007/0029229 A1];
- MTT или *MRE+MFI (цеолит Sn-ZSM-5) [US 8030240].

Для экспериментов с использованием модельного сырья было показано, что использование сочетания цеолитов TON+*MRE, TON+FAU позволяет увеличить максимальный выход продуктов гидроизомеризации н-алканов. Введение в состав катализатора изодепарафинизации цеолита структуры GON, дополнительно к цеолиту

структуры МТТ, позволило увеличить конверсию наиболее тяжелых n-парафинов сырья.

Известен катализатор гидроизомеризации, описанный в [Parton R., Uytterhoeven L., Martens J., Jacobs P., Froment G. Synergism of ZSM-22 and Y Zeolites in the Bifunctional Conversion of n-Alkanes// Applied Catalysis. - 1991. - V. 76. - P. 131-142], содержащий платину, нанесенную на смесь цеолитов ZSM-22 (структура TON) и обработанного паром цеолита Y (структура FAU). Сочетание этих двух цеолитов при их определенном соотношении (75:25 по массе) позволило увеличить выход целевых продуктов при гидроизомеризации декана по отношению к использованию каждого из этих цеолитов по отдельности. К недостаткам данного катализатора можно отнести то, что:

- в процессе гидроизомеризации использовали прессованные катализаторы, малопригодные для промышленных реакторов изодепарафинизации;

- цеолит Y требовал дополнительной паровой обработки перед использованием в составе катализатора;

- эффективность катализатора не была подтверждена с использованием реального углеводородного сырья.

Техническая задача предлагаемого изобретения заключается в разработке состава и способа приготовления катализатора изодепарафинизации углеводородного сырья C₁₀₊ для получения низкозастывающих масел и дизельного топлива на основе алюмосиликатного цеолита и способа получения низкозастывающих базовых масел и дизельных топлив с его использованием.

Технический результат заключается в повышении выхода целевого продукта в процессе изодепарафинизации углеводородного сырья.

Технический результат достигается тем, что в составе катализатора изодепарафинизации используют смесь цеолита структуры МТТ и цеолита структуры MOR, причем содержание цеолита структуры MOR в катализаторе не превышает 3% мас. Катализатор изодепарафинизации содержит в своем составе 20-60% мас. цеолита структуры МТТ, 1-3% мас. цеолита структуры MOR, 0,2-0,4% мас. платины, остальное - связующее. Катализатор может быть дополнительно модифицирован путем введения 0,1-1,0% мас. металла, выбранного из группы: Ca, Mg, Ba, In, Ce.

Процесс изодепарафинизации углеводородного сырья с использованием данного катализатора проводят при подаче смеси углеводородного сырья и водорода через слой катализатора при следующих условиях процесса: температура 250-350°C, давление 2-15 МПа, объемная скорость подачи сырья 0,5-3,0 ч⁻¹, соотношение водорода к сырью 350-2000 нл/л.

Изобретение иллюстрируется следующими примерами.

Пример 1

Для приготовления катализатора 1 в качестве кислотного компонента использовали образец, представляющий собой смесь 95% мас. цеолита структуры МТТ имеющего молярное соотношение SiO₂:Al₂O₃ (SAR), равное 30 и 5% мас. цеолита структуры MOR (SAR=30). В качестве прекурсора связующего использовали псевдобемит, который при прокаливании переходит в γ-Al₂O₃, имеющий площадь поверхности 250 м²/г.

Приготовление катализатора осуществляют следующим образом.

Цеолит перетирали в ступке, выделяли фракцию порошка менее 0,1 мм с помощью лабораторного сита. 44,7 г просеянного порошка цеолита смешивали с 76,5 г псевдобемита. К полученной смеси небольшими порциями приливали раствор, состоящий из 85 мл дистиллированной воды, 2,5 мл пептизатора - 65% азотной кислоты

и 4,3 мл пластификатора - триэтиленгликоля. Полученную массу перемешивали до состояния однородной пасты. Полученную пасту формовали с использованием лабораторного поршневого экструдера (диаметр фильеры 1,5 мм). Экструдаты сушили при ступенчатом подъеме температуры (60, 80, 110°C) и выдержке при каждой температуре в течение 3 ч, а затем измельчали до гранул длиной 2-5 мм. Гранулы носителя прокаливали в токе воздуха при следующем температурном режиме: подъем до 550°C - 10 ч, выдержка при этой температуре - 10 ч. 104,9 г носителя (99,7 г сухого носителя) засыпали в коническую колбу. В отдельной емкости готовили 249 мл пропиточного раствора, содержащего 0,54 г $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ (0,3 г в пересчете на металлическую платину) и 4,4 мл 25%-ного водного раствора аммиака, растворенных в дистиллированной воде. В коническую колбу с носителем приливали пропиточный раствор. Нанесение платины проводили при температуре 95°C в течение 6 ч без перемешивания. Для нагрева образца использовали масляную баню, а для предотвращения испарения пропиточного раствора применяли обратный холодильник. После окончания пропитки раствор декантировали и катализатор сушили при ступенчатом подъеме температуры (60, 80, 110°C) и выдержке при каждой температуре в течение 3 ч. Просушенный катализатор прокаливали в токе воздуха по следующей температурной программе: нагрев до 300°C - 6 ч, выдержка при этой температуре - 6 ч.

Полученный катализатор содержит 40% мас. цеолита структуры MTT (SAR=30), 2% мас. цеолита структуры MOR (SAR=30), 0,3% мас. Pt, остальное - оксид алюминия.

Пример 2 (сравнение)

Катализатор 2 синтезировали аналогично катализатору 1, за исключением того, что вместо смеси цеолита структуры MTT (95% мас.) и цеолита структуры MOR (5% мас.), использовали только цеолит структуры MTT (SAR=30).

Пример 3

Катализатор 3 синтезировали аналогично катализатору 1, за исключением того, что катализатор 3 содержит 60% мас. цеолита структуры MTT (SAR=40), 3% мас. цеолита структуры MOR (SAR=30), в качестве прекурсора связующего использовали псевдобемит, который при прокаливании переходит в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, имеющий площадь поверхности 340 $\text{м}^2/\text{г}$, в состав катализатора дополнительно введен модифицирующий металл: 0,2% мас. Mg (катализатор 3а) или 0,3% мас. Ca (катализатор 3б) или 1,0% мас. Ba (катализатор 3в) или 0,1% мас. In (катализатор 3г) или 0,1% мас. Ce (катализатор 3д);.

Внесение модифицирующего металла проводили методом ионообмена на образец цеолита, имеющего SAR=30 и представляющего собой смесь цеолита структуры MTT (95% мас.) и цеолита структуры MOR (5% мас.). Для ионообмена цеолита использовали 0,04 М раствор соли соответствующего металла (хлорида или нитрата). Процесс проводили по следующей программе:

- выдержка смеси порошка цеолита и раствора соли при комнатной температуре - 1,5 ч;
- нагрев смеси до 70°C с использованием масляной бани и обратного холодильника; выдержка при 70°C - 5 ч.

После ионообмена образец промывали дистиллированной водой и сушили при температуре 110°C в течение 16 ч.

Пример 4

Катализатор 4 синтезировали аналогично катализатору 1, за исключением того, что катализатор 4 содержит 60% мас. цеолита структуры MTT (SAR=50), 3% мас. цеолита

структуры MOR (SAR=30), 0,4% масс. Pt, остальное - оксид алюминия; а в качестве прекурсора связующего использовали псевдобемит, который при прокаливании переходит в γ -Al₂O₃ имеющий площадь поверхности 170 м²/г.

Пример 5

Катализатор 5 синтезировали аналогично катализатору 1, за исключением того, что катализатор 5 содержит 20% мас. цеолита структуры MTT (SAR=30), 1% мас. цеолита структуры MOR (SAR=30), 0,2% мас. платины, остальное - оксид алюминия.

Пример 6 (сравнение)

Катализатор 6 синтезировали аналогично катализатору 2, за исключением того, что в качестве прекурсора связующего использовали псевдобемит, который при прокаливании переходит в γ -Al₂O₃ имеющий площадь поверхности 100 м²/г.

Состав синтезированных катализаторов представлен в таблице 1.

Таблица 1 – Состав катализаторов изодепарафинизации

| Наименование образца | Состав катализатора, %мас. | | | | |
|----------------------|----------------------------|----------------------|----------------------|--------------------------|--------------------------------|
| | Pt | Цеолит структуры MTT | Цеолит структуры MOR | Модификатор (содержание) | Al ₂ O ₃ |
| Катализатор 1 | 0,3 | 40 ^a | 2 | - | Остальное ^d |
| Катализатор 2 | 0,3 | 40 ^a | - | - | Остальное ^d |
| Катализатор 3а | 0,3 | 60 ^b | 3 | Mg (0,2) | Остальное ^e |
| Катализатор 3б | 0,3 | 60 ^b | 3 | Ca (0,3) | Остальное ^e |
| Катализатор 3в | 0,3 | 60 ^b | 3 | Ba (1,0) | Остальное ^e |
| Катализатор 3г | 0,3 | 60 ^b | 3 | In (0,1) | Остальное ^e |
| Катализатор 3д | 0,3 | 60 ^b | 3 | Ce (0,1) | Остальное ^e |
| Катализатор 4 | 0,4 | 60 ^c | 3 | - | Остальное ^f |
| Катализатор 5 | 0,2 | 20 ^a | 1 | - | Остальное ^d |
| Катализатор 6 | 0,3 | 40 ^a | - | - | Остальное ^g |

a – SAR=30

b – SAR=40

c – SAR=50

d – удельная площадь поверхности связующего – 250 м²/г

e – удельная площадь поверхности связующего – 340 м²/г

f – удельная площадь поверхности связующего – 170 м²/г

g – удельная площадь поверхности связующего – 100 м²/г

Пример 7

Изодепарафинизация остатка гидрокрекинга, представляющего собой смесь углеводородов C₁₀+

Синтезированные катализаторы испытывали в процессе изодепарафинизации с использованием в качестве сырья фракции 280°C-КК, выделенной из продуктов гидрокрекинга вакуумного газойля. Физико-химические свойства сырья представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Физико-химические свойства фракции 280 °С-КК остатка гидрокрекинга

| Наименование метода | Значение |
|--|----------|
| Температура текучести, °С | +12 |
| Содержание серы, мг/кг | Менее 7 |
| Температура вспышки в закрытом тигле, °С | 145 |
| Вязкость кинематическая при 40 °С, сСт | 8,429 |
| Вязкость кинематическая при 100 °С, сСт | 2,369 |
| Индекс вязкости | 95 |
| Плотность при 20 °С, г/см ³ | 0,8416 |

Процесс изодепарафинизации проводили на проточной лабораторной установке. Эксперименты проводили следующим образом.

При атмосферном давлении восстанавливали катализатор при ступенчатом подъеме температуры до 250 и 450°С с выдержкой на каждой ступени в течение 1 и 3 ч, соответственно. Реактор охлаждали до рабочей температуры, набирали требуемое давление водорода. Восстановление катализатора проводили однократно для каждого катализатора. После выхода на рабочую температуру включали подачу сырья с заданной объемной скоростью. Катализатор прирабатывали в токе сырья в течение 1 часа, затем производили отбор промежуточной не анализируемой пробы. После этого начинали накопление целевой пробы.

Продукты изодепарафинизации стабилизировали для удаления легких продуктов при давлении 500 Па и температуре 130°С в течение 1 часа.

Условия проведения процесса изодепарафинизации фракции 280°С-КК остатка гидрокрекинга представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Условия процесса изодепарафинизации фракции 280 °С-КК остатка гидрокрекинга

| Показатель | Значения |
|---|----------|
| Давление, МПа | 3,0 |
| Объемная скорость подачи сырья, ч ⁻¹ | 1,5 |
| Соотношение водород : сырье, нл/л | 500:1 |

Данные по выходам и низкотемпературным свойствам полученных депарафинированных продуктов представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Выходы и низкотемпературные свойства продуктов изодепарафинизации фракции 280 °С-КК остатка гидрокрекинга

| Катализатор | Температура, °С | Выход, мас% | Температура текучести, °С |
|----------------|-----------------|-------------|---------------------------|
| Катализатор 1 | 283 | 83,0 | -45 |
| Катализатор 2 | 280 | 81,7 | |
| Катализатор 3а | 290 | 83,5 | |
| Катализатор 3б | 295 | 83,2 | |
| Катализатор 3в | 300 | 83,8 | |
| Катализатор 3г | 290 | 83,5 | |
| Катализатор 3д | 285 | 84,0 | |
| Катализатор 4 | 290 | 85,0 | |
| Катализатор 5 | 292 | 84,5 | |
| Катализатор 6 | 288 | 78,6 | |

Как видно из представленных данных, использование катализаторов, содержащих смесь цеолитов структуры МТТ и MOR (до 3% мас.) позволяет достичь более высоких

выходов целевого низкозастывающего продукта по сравнению с образцами сравнения, не содержащими цеолита структуры MOR (катализаторы 2 и 6). Кроме того, в отличие от данных, приведенных в литературных источниках, использование связующего с относительно высокой площадью поверхности ($170 \text{ м}^2/\text{г}$ и более) позволило достичь больших выходов целевого низкозастывающего продукта.

Пример 8

Катализаторы 1 и 3в были испытаны в процессе изодепарафинизации с использованием в качестве сырья фракции 280°C -КК, выделенной из продуктов гидрокрекинга вакуумного газойля по методике, описанной в примере 7, за исключением того, что параметры процесса изодепарафинизации варьировали в диапазонах: температура $250\text{--}350^\circ\text{C}$, давление $2\text{--}15 \text{ МПа}$, объемная скорость подачи сырья $0,5\text{--}3,0 \text{ ч}^{-1}$. Результаты испытаний представлены в таблице 5.

Таблица 5 – Выходы и низкотемпературные свойства продуктов изодепарафинизации фракции 280°C -КК остатка гидрокрекинга

| Катализатор | Условия процесса (температура; давление; объемная скорость подачи сырья; соотношение водорода к сырью) | Выход, мас. % | Температура текучести, $^\circ\text{C}$ |
|-------------|--|------------------|--|
| 1 | 250°C ; $2,0 \text{ МПа}$; $0,5 \text{ ч}^{-1}$; 500 нл/л | 92,0 | -21 |
| 3в | 350°C ; 15 МПа ; $3,0 \text{ ч}^{-1}$; 2000 нл/л | 79,0 | -60 |

Пример 9

Изодепарафинизация гидроочищенной дизельной фракции

Катализатор 5 был испытан в процессе изодепарафинизации с использованием в качестве сырья гидроочищенной дизельной фракции (таблица 6).

Методика проведения испытаний катализатора аналогична описанной в примере 7.

Продукты изодепарафинизации стабилизировали при давлении 1500 Па и температуре 30°C в течение 15 минут.

Условия проведения процесса изодепарафинизации дизельной фракции представлены в таблице 7.

Таблица 6 – Физико-химические свойства гидроочищенной дизельной фракции

| Наименование параметра | Значение параметра |
|---|-----------------------|
| Предельная температура фильтруемости, $^\circ\text{C}$ | -9 |
| Температура помутнения, $^\circ\text{C}$ | -7 |
| Содержание серы, мг/кг | 4,3 |
| Цетановый индекс | 55,0 |
| Кинематическая вязкость при 40°C , $\text{мм}^2/\text{с}$ | 2,746 |
| Температура вспышки в закрытом тигле, $^\circ\text{C}$ | 65 |
| Плотность при 15°C , кг/м^3 | 825,6 |
| Фракционный состав: | $^\circ\text{C}$ |
| Температура начала кипения | 170 |
| 10% | 212 |
| 20% | 230 |
| 50% | 265 |
| 90% | 318 |
| Температура конца кипения | 348 |

Таблица 7 – Условия процесса изодепарафинизации гидроочищенной дизельной фракции

| Показатель | Значения |
|---|----------|
| Давление, МПа | 4,0 |
| Объемная скорость подачи сырья, ч ⁻¹ | 2,0 |
| Соотношение водород:сырье, нл/л | 350:1 |

Данные по выходам и низкотемпературным свойствам полученных депарафинированных продуктов представлены в таблице 8.

Таблица 8 – Выходы и низкотемпературные свойства продуктов изодепарафинизации дизельной фракции

| Температура, °С | Выход, мас% | Предельная температура фильтруемости, °С | Температура помутнения, °С |
|-----------------|-------------|--|----------------------------|
| 300 | 91,5 | -45 | -40 |

Как видно из результатов испытаний, заявленное сочетание отличительных признаков изобретения позволяет существенно повысить выход целевого продукта.

(57) Формула изобретения

1. Катализатор изодепарафинизации углеводородного сырья C₁₀₊ для получения низкозастывающих масел или дизельных топлив, содержащий 20-60 мас.% цеолита структуры МТТ, 1-3 мас.% цеолита структуры MOR, 0,2-0,4 мас.% платины, остальное - связующее.

2. Катализатор по п. 1, отличающийся тем, что дополнительно содержит 0,1-1,0 мас.% металла, выбранного из группы: Ca, Mg, Ba, In, Ce.

3. Катализатор по п. 1, отличающийся тем, что в качестве связующего содержит оксид алюминия с удельной площадью поверхности 170-340 м²/г.

4. Катализатор по п. 1, отличающийся тем, что цеолит структуры МТТ имеет молярное соотношение SiO₂:Al₂O₃ от 30 до 50.

5. Способ получения низкозастывающих масел или дизельных топлив путем контактирования смеси углеводородного сырья и водорода с катализатором изодепарафинизации по п. 1 при следующих условиях: температура 250-350°С, давление 2-15 МПа, объемная скорость подачи сырья 0,5-3,0 ч⁻¹, соотношение водорода к сырью 350-2000 нл/л.