



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(51) МПК
B01J 31/02 (2006.01)
B01J 31/04 (2006.01)
B01J 23/882 (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01)
B01J 37/20 (2006.01)
C10G 45/08 (2006.01)
C10G 45/50 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

B01J 31/0201 (2019.08); B01J 31/04 (2019.08); B01J 23/882 (2019.08); B01J 37/20 (2019.08); C10G 45/08 (2019.08); C10G 45/50 (2019.08)

(21)(22) Заявка: 2017134939, 11.03.2016

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
11.03.2016

Дата регистрации:
07.11.2019

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
30.04.2015 FR 15-53914

(43) Дата публикации заявки: 08.04.2019 Бюл. № 10

(45) Опубликовано: 07.11.2019 Бюл. № 31

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 05.10.2017

(86) Заявка РСТ:
EP 2016/055326 (11.03.2016)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2016/173759 (03.11.2016)

Адрес для переписки:
129090, Москва, ул. Большая Спасская, д. 25,
строение 3, ООО "Юридическая фирма
Городисский и Партнеры"

(72) Автор(ы):

КАРРЕТТ Пьер-Луи (FR)

(73) Патентообладатель(и):

ИФП ЭНЕРЖИ НУВЕЛЛЬ (FR)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: EP 482817 A1, 29.04.1992. RU 2351634
C2, 10.04.2009. US 20140305842 A1, 16.10.2014.
CN 101462078 A, 24.06.2009. CN 101733123 A,
16.06.2010. WO 2014/056846 A1, 17.04.2014.

(54) КАТАЛИЗАТОР НА ОСНОВЕ γ -ВАЛЕРОЛАКТОНА И/ИЛИ ПРОДУКТОВ ЕГО ГИДРОЛИЗА И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ В ПРОЦЕССЕ ГИДРООЧИСТКИ И/ИЛИ ГИДРОКРЕКИНГА

(57) Реферат:

Объектом изобретения является катализатор для гидроочистки и/или гидрокрекинга углеводородных фракций, способ его получения и применение. Катализатор содержит подложку на основе оксида алюминия, или оксида кремния, или алюмосиликата, по меньшей мере один элемент группы VIII, по меньшей мере один элемент группы VIB и по меньшей мере одну добавку, выбранную из Г-валеролактона, 4-гидроксивалериановой кислоты, 2-пентеновой

кислоты, 3-пентеновой кислоты или 4-пентеновой кислоты. Полное мольное отношение указанной (ых) добавки или добавок к элементу(ам) группы VIB в предшественнике катализатора составляет от 0,2 до 2,0 моль/моль в расчете на компоненты, введенные в пропиточный раствор или растворы, и полное мольное отношение указанной(ых) добавки или добавок к элементу(ам) группы VIII в предшественнике катализатора составляет от 0,1 до 5,0 моль/моль в расчете на компоненты,

введенные в пропиточный раствор или растворы. Указанный катализатор является по меньшей мере частично сульфидированным. Способ получения катализатора включает следующие стадии: а) приведение по меньшей мере одного компонента, содержащего элемент группы VIB, по меньшей мере одного компонента, содержащего элемент группы VIII, по меньшей мере одной добавки, выбранной из Г-валеролактона, 4-гидроксивалериановой кислоты, 2-пентеновой кислоты, 3-пентеновой кислоты или 4-пентеновой кислоты, и, необязательно, фосфора в контакт с подложкой или приведение регенерированного катализатора, содержащего подложку на основе оксида алюминия, или оксида кремния, или алюмосиликата, по меньшей мере один компонент, содержащий элемент группы

VIB, по меньшей мере один компонент, содержащий элемент группы VIII и, необязательно, фосфор, в контакт с по меньшей мере одной добавкой, выбранной из Г-валеролактона, 4-гидроксивалериановой кислоты, 2-пентеновой кислоты, 3-пентеновой кислоты или 4-пентеновой кислоты, с получением предшественника катализатора, б) сушку указанного предшественника катализатора, полученного на стадии а), при температуре ниже 200°C, без последующего обжига; с) по меньшей мере частичное сульфидирование полученного катализатора *ex situ* или *in situ*. Технический результат – получение новых катализаторов гидроочистки и/или гидрокрекинга с улучшенными характеристиками. 3 н. и 13 з.п. ф-лы, 1 табл., 5 пр.

RU 2705382 C2

RU 2705382 C2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

B01J 31/02 (2006.01)*B01J 31/04* (2006.01)*B01J 23/882* (2006.01)*B01J 37/02* (2006.01)*B01J 37/20* (2006.01)*C10G 45/08* (2006.01)*C10G 45/50* (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

B01J 31/0201 (2019.08); *B01J 31/04* (2019.08); *B01J 23/882* (2019.08); *B01J 37/20* (2019.08); *C10G 45/08* (2019.08); *C10G 45/50* (2019.08)

(21)(22) Application: **2017134939**, 11.03.2016

(24) Effective date for property rights:
11.03.2016

Registration date:
07.11.2019

Priority:

(30) Convention priority:
30.04.2015 FR 15-53914

(43) Application published: **08.04.2019** Bull. № 10(45) Date of publication: **07.11.2019** Bull. № 31(85) Commencement of national phase: **05.10.2017**

(86) PCT application:
EP 2016/055326 (11.03.2016)

(87) PCT publication:
WO 2016/173759 (03.11.2016)

Mail address:
**129090, Moskva, ul. Bolshaya Spasskaya, d. 25,
stroenie 3, OOO "Yuridicheskaya firma
Gorodisskij i Partnery"**

(72) Inventor(s):

KARRETT Per-Lui (FR)

(73) Proprietor(s):

IFP ENERZHI NUVELL (FR)

(54) **CATALYST BASED ON γ -VALEROLACTONE AND/OR HYDROLYSIS PRODUCTS THEREOF AND USE THEREOF DURING HYDROPROCESSING AND/OR HYDROCRACKING METHOD**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a catalyst for hydrofining and / or hydrocracking of hydrocarbon fractions, a method for production thereof and use thereof. Catalyst contains substrate based on aluminium oxide, or silicon oxide, or aluminosilicate, at least one element of group VIII, at least one element of group VIB and at least one additive selected from γ -valerolactone, 4-hydroxyvaleric acid, 2-pentenoic acid, 3-pentenoic acid or 4-pentenoic acid. Total molar ratio of said additive or additives to element(s) of group VIB

in catalyst precursor ranges from 0.2 to 2.0 mol/mol in terms of components added to impregnating solution or solutions, and the total molar ratio of said additive or additives to element(s) of group VIII in catalyst precursor ranges from 0.1 to 5.0 mol/mol in terms of components added to impregnating solution or solutions. Said catalyst is at least partially sulphided. Method of producing catalyst includes following steps: a) bringing at least one component containing a VIB group element, at least one component containing a group VIII element, at least one additive selected from γ -valerolactone, 4-

hydroxyvaleric acid, 2-pentenoic acid, 3-pentenoic acid or 4-pentenoic acid, and, optionally, phosphorus in contact with substrate or bringing regenerated catalyst containing substrate based on aluminium oxide, or silicon oxide, or aluminosilicate, at least one component containing element of group VIB, at least one component containing element of group VIII and, optionally, phosphorus, in contact with at least one additive selected from γ -valerolactone, 4-hydroxyvaleric acid, 2-pentenoic acid, 3-pentenoic acid or 4-pentenoic

acid to obtain a catalyst precursor, b) drying said catalyst precursor obtained in step a) at temperature lower than 200 °C, without subsequent annealing; c) at least partial sulphidisation of the obtained catalyst ex situ or in situ.

EFFECT: technical result is production of new hydrotreatment and/or hydrocracking catalysts with improved characteristics.

16 cl, 1 tbl, 5 ex

R U 2 7 0 5 3 8 2 C 2

R U 2 7 0 5 3 8 2 C 2

ОПИСАНИЕ

Изобретение относится к катализатору с добавкой Г-валеролактона, 4-гидроксивалериановой кислоты, 2-пентеновой кислоты, 3-пентеновой кислоты и/или 4-пентеновой кислоты, к способу его получения и его применению в области

5 гидроочистки и/или гидрокрекинга.

Обычно назначение катализатора гидроочистки углеводородных фракций состоит в удалении присутствующих в них соединений серы или азота, чтобы, например, довести нефтепродукт до спецификаций (содержание серы, содержание ароматики и т.д.), требуемых для заданного назначения (автомобильное топливо, бензин или газойль, 10 мазут, реактивное топливо). Речь может идти также о предварительной обработке этого сырья, чтобы удалить примеси или провести его гидролиз прежде чем подвергнуть различным процессам превращения для изменения физико-химических свойств, таким, например, как процессы риформинга, гидрокрекинг вакуумных дистиллятов, каталитический крекинг, гидроконверсия атмосферных или вакуумных остатков. Состав 15 и применение катализаторов гидроочистки особенно хорошо описаны в статье B.S Clausen, H.T. Topsøe, F.E. Massoth, опубликованной в *Catalysis Science and Technology*, v.11 (1996), Springer-Verlag.

Ужесточение стандартов на автомобильные загрязнения в Европейском Сообществе (*Journal Officiel de l'Union européenne*, L76, 22.03.2003, Directive 2003/70/CE, pp L76/10-L76/ 20 19) заставило производителей нефти очень сильно снизить содержание серы в дизельном и бензиновом топливе (до максимум 10 весовых частей на миллион (ppm) серы на 1 января 2009 по сравнению с 50 ppm на 1 января 2005). Кроме того, нефтеперерабатывающие предприятия вынуждены использовать сырье, все хуже поддающееся процессам гидроочистки, с одной стороны, потому что сырая нефть 25 становится все более тяжелой и, следовательно, содержит все больше примесей, а с другой стороны из-за повышения доли процессов конверсии на нефтеперерабатывающих заводах. Действительно, эти процессы создают фракции, гидроочистка которых сложнее, чем фракций, вышедших непосредственно с атмосферной дистилляции. Под большей сложностью гидроочистки обычно понимается, что требуются более высокие рабочие 30 температуры для достижения такого же содержания серы в полученных потоках и, следовательно, продолжительности циклов могут снизиться. Это сырье требует катализаторов, обладающих намного лучшими гидродесульфурирующими и гидрирующими функциями, чем традиционные катализаторы.

Кроме того, в процессах конверсии, таких как каталитический крекинг или 35 гидрокрекинг, используются катализаторы, обладающие кислотной функцией, что делает их особенно чувствительными к присутствию азотсодержащих примесей, в частности, основных соединений азота. Поэтому необходимо использовать катализаторы предварительной обработки этого сырья, чтобы удалить указанные соединения.

40 Классические катализаторы гидроочистки обычно содержат оксидную подложку и активную фазу на основе металлов групп VIB и VIII в их оксидных формах, а также фосфор. Получение этих катализаторов обычно включает стадию пропитки подложки металлами и фосфором, а затем сушку и обжиг, что позволяет получить активную фазу в ее оксидных формах. Перед применением этих катализаторов в реакции гидроочистки 45 и/или гидрокрекинга их, как правило, подвергают сульфированию, чтобы создать активные центры.

Специалистами рекомендовалось добавлять органическое соединение в катализаторы гидроочистки в целях повышения их активности, в частности, для катализаторов,

которые были получены пропиткой с последующей сушкой, но без позднейшего обжига. Эти катализаторы часто называют "сухими катализаторами с добавками".

Многие документы описывают использование в качестве добавок различных семейств органических соединений, таких как органические соединения, содержащие азот, и/или органические соединения, содержащие кислород.

Так, из литературы хорошо известно семейство соединений, относящихся к азотсодержащим хелатообразователям (EP0181035, EP1043069 и US6540908), например, с этилендиаминтетрауксусной кислотой (EDTA), этилендиамином, диэтилентриамином или нитрилотриуксусной кислотой (NTA).

Что касается семейства органических соединений, содержащих кислород, в документах WO96/41848, WO01/76741, US4012340, US3954673, EP601722 и WO2005/035691 описано использование одно-, двух- или многоатомных спиртов, возможно этерифицированных. Реже в документах уровня техники упоминаются добавки, содержащие сложноэфирные группы (EP1046424, WO2006/077326).

Имеется также несколько патентов, в которых описано применение карбоновых кислот (EP1402948, EP0482817). В частности, в документе EP0482817 были описаны лимонная кислота, а также винная, масляная, гидроксигексановая, яблочная, глюконовая, глицериновая, гликолевая, гидроксимасляная кислоты. Особенностью является сушка, которая должна проводиться при температуре ниже 200°C.

Документ US2014/0305842 описывает применение гетероциклических соединений, содержащих кислород или азот в цикле, таких, как лактамы, оксациклоалканы или лактоны. Что касается, в частности, лактонов, в этом документе указан (β -пропиолактон, γ -бутиролактон и δ -валеролактон).

Однако, ни один из этих документов, относящихся к добавкам, не описывает использование ни γ -валеролактона, ни 4-гидроксивалериановой кислоты или же 2-пентеновой кислоты, 3-пентеновой кислоты или 4-пентеновой кислоты, которые могут быть получены напрямую или опосредованно гидролизом γ -валеролактона.

Каковы бы ни были выбранные соединения, произведенные изменения не всегда позволяют в достаточной мере повысить характеристики катализатора, чтобы соответствовать требованиям в отношении содержания серы и/или азота в топливе. Кроме того, часто очень сложно осуществить их промышленное внедрение, так как эти способы являются сложными в реализации.

Таким образом, производителям катализаторов необходимо найти новые катализаторы гидроочистки и/или гидрокрекинга с улучшенными характеристиками.

Сущность изобретения

Изобретение относится к катализатору, содержащему подложку на основе оксида алюминия, или оксида кремния, или алюмосиликата, по меньшей мере один элемент группы VIII, по меньшей мере один элемент группы VIB и по меньшей мере одну добавку, выбранную из γ -валеролактона, 4-гидроксивалериановой кислоты, 2-пентеновой кислоты, 3-пентеновой кислоты или 4-пентеновой кислоты.

Фактически авторы заявки установили, что использование по меньшей мере одной добавки, выбранной из γ -валеролактона, 4-гидроксивалериановой кислоты, 2-пентеновой кислоты, 3-пентеновой кислоты или 4-пентеновой кислоты, в качестве органической добавки в катализатор, содержащий по меньшей мере один элемент группы VIII и по меньшей мере один элемент группы VIB, позволяет получить катализатор гидроочистки и/или гидрокрекинга, имеющий улучшенные каталитические характеристики.

Действительно, катализатор согласно изобретению обнаруживает более высокую

активность по сравнению с катализаторами без добавок и с известными сухими катализаторами с добавками. Как правило, благодаря повышению активности температуру, необходимую для достижения желаемого содержания серы или азота (например, 10 ppm серы, когда сырье представляет собой газойль в варианте ULSD (от английского Ultra Low Sulfur Diesel, дизельное топливо с ультранизким содержанием серы), можно уменьшить. Равным образом, повышается стабильность, так как продолжительность цикла увеличивается благодаря снижению требуемой температуры.

Катализатор по настоящему изобретению легче в изготовлении благодаря высокой растворимости Г-валеролактона, 4-гидроксивалериановой кислоты, 2-пентеновой кислоты, 3-пентеновой кислоты и 4-пентеновой кислоты в воде или любом другом полярном протонном растворителе. Кроме того, катализатор согласно изобретению, можно приготовить из сырья, полученного из биомассы, предпочтительно содержащей главным образом Г-валеролактон (J-C. Serrano-Ruiz, *Green Chem.*, 2010, 12, 574-577, или W.R.H. Wright, R. Palkovits, *ChemSusChem* 2012, 5, 9, 1657-1667), сохраняя при этом приемлемую себестоимость.

Согласно одному варианту, содержание элемента группы VIB, выраженное в расчете на оксид металла группы VIB, составляет от 5 до 40 вес.% от полного веса катализатора, а содержание элемента группы VIII, выраженное в расчете на оксид металла группы VIII, составляет от 1 до 10 вес.% от полного веса катализатора.

Согласно одному варианту, мольное отношение элемента группы VIII к элементу группы VIB в катализаторе составляет от 0,1 до 0,8.

Согласно одному варианту, катализатор дополнительно содержит фосфор, причем содержание фосфора, выраженное в расчете на P_2O_5 , составляет от 0,1 до 20 вес.% от полного веса катализатора, и соотношение содержания фосфора и элемента группы VIB в катализаторе больше или равно 0,05.

Согласно одному варианту, полное содержание добавок, выбранных из Г-валеролактона, 4-гидроксивалериановой кислоты, 2-пентеновой кислоты, 3-пентеновой кислоты или 4-пентеновой кислоты, составляет от 1 до 35 вес.% от полного веса катализатора.

Согласно одному варианту, катализатор, в дополнение к добавке, выбранной из Г-валеролактона, 4-гидроксивалериановой кислоты, 2-пентеновой кислоты, 3-пентеновой кислоты или 4-пентеновой кислоты, содержит также другое органическое соединение, причем указанное органическое соединение содержит кислород, и/или азот, и/или серу. В соответствии с этим вариантом, органическое соединение предпочтительно выбрано из соединений, содержащих одну или несколько химических функциональных групп, выбранных из карбоксильной, спиртовой, тиоловой, тиоэфирной, сульфоновой, сульфоксидной групп, группы простого эфира, альдегидной, кетонной, сложноэфирной, карбонатной групп, аминогруппы, нитрильной, имидной, оксимовой, мочевиной и амидной групп. Предпочтительно оно выбрано из триэтиленгликоля, диэтиленгликоля, этилендиаминтетрауксусной кислоты (EDTA), малеиновой кислоты, лимонной кислоты, диметилформамида, бицина или трицина.

Согласно одному варианту, подложка содержит от 0,1 до 50 вес.% цеолита.

Согласно одному варианту, катализатор по меньшей мере частично сульфирован.

Изобретение относится также к способу получения указанного катализатора, включающему следующие стадии:

а) приведение по меньшей мере одного компонента, содержащего элемент группы VIB, по меньшей мере одного компонента, содержащего элемент группы VIII, по

меньшей мере одной добавки, выбранной из Г-валеролактона, 4-гидроксивалериановой кислоты, 2-пентеновой кислоты, 3-пентеновой кислоты или 4-пентеновой кислоты, и, необязательно, фосфора в контакт с подложкой на основе оксида алюминия, или оксида кремния, или алюмосиликата, или приведение регенерированного катализатора, содержащего подложку на основе оксида алюминия, или оксида кремния, или алюмосиликата, по меньшей мере одно соединение элемента группы VIB, по меньшей мере один компонент, содержащий элемент группы VIII и, необязательно, фосфор, в контакт с по меньшей мере одной добавкой, выбранной из Г-валеролактона, 4-гидроксивалериановой кислоты, 2-пентеновой кислоты, 3-пентеновой кислоты или 4-пентеновой кислоты, чтобы получить предшественник катализатора,

b) сушку указанного предшественника катализатора, полученного на стадии а), при температуре ниже 200°C, без последующего обжига.

Согласно одному варианту, стадия а) представляет собой следующую стадию:

a') пропитка подложки на основе оксида алюминия, или оксида кремния, или алюмосиликата, по меньшей мере одним раствором, содержащим по меньшей мере один элемент группы VIB, по меньшей мере один элемент группы VIII, по меньшей мере одну добавку, выбранную из Г-валеролактона, 4-гидроксивалериановой кислоты, 2-пентеновой кислоты, 3-пентеновой кислоты или 4-пентеновой кислоты, и, необязательно, фосфор, чтобы получить предшественник катализатора.

Согласно другому варианту, стадия а) включает следующие этапы:

a1) пропитка подложки на основе оксида алюминия, или оксида кремния, или алюмосиликата по меньшей мере одним раствором, содержащим по меньшей мере один элемент группы VIB, по меньшей мере один элемент группы VIII и, возможно, фосфор, чтобы получить пропитанную подложку,

a2) сушка пропитанной подложки, полученной на этапе a1), при температуре ниже 200°C, чтобы получить сухую пропитанную подложку, и, необязательно, обжиг сухой пропитанной подложки, чтобы получить обожженную пропитанную подложку,

a3) пропитка сухой пропитанной подложки, необязательно возможно обожженной, полученной на этапе a2), пропиточным раствором, содержащим по меньшей мере одну добавку, выбранную из Г-валеролактона, 4-гидроксивалериановой кислоты, 2-пентеновой кислоты, 3-пентеновой кислоты или 4-пентеновой кислоты, чтобы получить предшественник катализатора,

a4) необязательно, созревание предшественника катализатора, полученного на этапе a3).

Согласно другому варианту, стадия а) включает следующие этапы:

a1') приготовление подложки, содержащей по меньшей мере одну добавку, выбранную из Г-валеролактона, 4-гидроксивалериановой кислоты, 2-пентеновой кислоты, 3-пентеновой кислоты или 4-пентеновой кислоты, и, необязательно, по меньшей мере часть фосфора,

a2') пропитка подложки, полученной на этапе a1'), пропиточным раствором, содержащим по меньшей мере один элемент группы VIB, по меньшей мере один элемент группы VIII и, необязательно, фосфор, чтобы получить предшественник катализатора,

a3') необязательно, созревание предшественника катализатора, полученного на этапе a2').

Согласно другому варианту, стадия а) включает следующие этапы:

a1'') приведение раствора, содержащего по меньшей мере один элемент группы VIB, по меньшей мере один элемент группы VIII, по меньшей мере одно содержащее кислород, и/или азот, и/или серу органическое соединение, и, необязательно, фосфор, путем

совместной пропитки в контакт с подложкой на основе оксида алюминия, или оксида кремния, или алюмосиликата, чтобы получить пропитанную подложку,

a2") сушка пропитанной подложки, полученной на этапе a1"), при температуре ниже 200°C, без последующего обжига, чтобы получить сухую пропитанную подложку,

5 a3") приведение сухой пропитанной подложки, полученной на этапе a2"), в контакт с раствором органического соединения, содержащего кислород, и/или азот, и/или серу, идентичного соединению, использовавшемуся на этапе a1"), или отличного от него, чтобы получить предшественник катализатора,

10 a4") необязательно, созревание предшественника катализатора, полученного на этапе a3"),

причем по меньшей мере одно из органические соединений на этапе a1") или этапе a3") выбрано из Г-валеролактона, 4-гидроксивалериановой кислоты, 2-пентеновой кислоты, 3-пентеновой кислоты или 4-пентеновой кислоты.

Согласно одному вариант, когда катализатор по изобретению желательного получить из регенерированного катализатора, стадия а) способа получения включает следующие этапы:

15 a1") пропитка регенерированного катализатора, содержащего подложку на основе оксида алюминия, или оксида кремния, или алюмосиликата, по меньшей мере одно соединение элемента группы VIB, по меньшей мере одно соединение элемента группы VIII и, необязательно, фосфор, пропиточным раствором, содержащим по меньшей мере одну добавку, выбранную из Г-валеролактона, 4-гидроксивалериановой кислоты, 2-пентеновой кислоты, 3-пентеновой кислоты или 4-пентеновой кислоты, чтобы получить предшественник катализатора,

25 a2") необязательно, созревание предшественника катализатора, полученного на этапе a1").

Согласно одному варианту, полное мольное отношение добавок, выбранных из γ-валеролактона, 4-гидроксивалериановой кислоты, 2-пентеновой кислоты, 3-пентеновой кислоты или 4-пентеновой кислоты, к элементу(ам) группы VIII составляет от 0,1 до 5,0 моль/моль.

30 Изобретение относится также к применению катализатора согласно изобретению или полученного способом получения согласно изобретению в способе (процессе) гидроочистки и/или гидрокрекинга углеводородных фракций.

Далее группы химических элементов указываются в соответствии с классификацией CAS (GRC Handbook of Chemistry and Physics, GRC Press, под ред. D.R. Lide, изд. 81, 2000-35 2001). Например, группа VIII по классификации CAS соответствует металлам столбцов 8, 9 и 10 согласно новой классификации ИЮПАК.

Под гидроочисткой понимаются реакции, охватывающие, в частности, гидродесульфирование (HDS), гидродеазотирование (HDN) и гидрирование ароматических соединений (HDA).

40 Подробное описание изобретения

Катализатор

Катализатор согласно изобретению является катализатором, содержащим по меньшей мере одну добавку, выбранную из Г-валеролактона, 4-гидроксивалериановой кислоты, 2-пентеновой кислоты, 3-пентеновой кислоты или 4-пентеновой кислоты. Более 45 конкретно, катализатор согласно изобретению содержит подложку на основе оксида алюминия, или оксида кремния, или алюмосиликата, по меньшей мере один элемент группы VIII, по меньшей мере один элемент группы VIB и по меньшей мере одну добавку, выбранную из Г-валеролактона, 4-гидроксивалериановой кислоты, 2-

пентеновой кислоты, 3-пентеновой кислоты или 4-пентеновой кислоты.

Катализатор согласно изобретению может быть свежим катализатором, то есть еще не использовавшимся в качестве катализатора в каталитической установке, в частности, для гидроочистки и/или гидрокрекинга.

5 Катализатор согласно изобретению может быть также обновленным катализатором. Под обновленным катализатором понимается катализатор, который использовался в качестве катализатора в каталитической установке, в частности, при гидроочистке и/или гидрокрекинге, и подвергался по меньшей мере одной стадии обжига, чтобы сжечь кокс (регенерация). Затем в этот регенерированный катализатор добавляют по меньшей мере одну добавку, выбранную из Γ -валеролактона, 4-гидроксивалериановой кислоты, 2-пентеновой кислоты, 3-пентеновой кислоты или 4-пентеновой кислоты, чтобы получить обновленный катализатор. Этот обновленный катализатор может содержать одну или несколько других органических добавок, которые можно добавить перед, после или одновременно с добавкой или добавками, выбранными из Γ -валеролактона, 4-гидроксивалериановой кислоты, 2-пентеновой кислоты, 3-пентеновой кислоты или 4-пентеновой кислоты.

Гидрирующая функция указанного катализатора, называемая также активной фазой, обеспечивается по меньшей мере одним элементом группы VIB и по меньшей мере одним элементом группы VIII.

20 Предпочтительными элементами группы VIB являются молибден и вольфрам. Предпочтительными элементами группы VIII являются неблагородные элементы, в частности, кобальт и никель. Предпочтительно, гидрирующая функция выбрана из группы, состоящей из комбинаций элементов кобальт-молибден, никель-молибден, никель-вольфрам, никель-кобальт-молибден или никель-молибден-вольфрам.

25 В случае, когда желательна высокая активность в гидродесульфировании или гидродеазотировании и в гидрировании ароматических соединений, гидрирующая функция предпочтительно обеспечивается сочетанием никеля и молибдена; может быть также выгодным сочетание никеля и вольфрама в присутствии молибдена. В случае, когда сырье представляет собой вакуумный дистиллят или более тяжелые углеводороды, можно с успехом использовать комбинации типа кобальт-никель-молибден.

Полное содержание элементов группы VIB и группы VIII, выраженное в оксиде, предпочтительно составляет более 6 вес.% от полного веса катализатора.

35 Содержание элемента группы VIB, выраженное на оксид металла группы VIB, составляет от 5 до 40 вес.%, предпочтительно от 8 до 35 вес.% и более предпочтительно от 10 до 30 вес.% от полного веса катализатора.

Содержание элемента группы VIII, выраженное на оксид металла группы VIII, составляет от 1 до 10 вес.%, предпочтительно от 1,5 до 9 вес.% и более предпочтительно от 2 до 8 вес.% от полного веса катализатора.

40 Мольное отношение элемента группы VIII к элементу группы VIB в катализаторе предпочтительно составляет от 0,1 до 0,8, предпочтительно от 0,15 до 0,6 и еще более предпочтительно от 0,2 до 0,5.

Катализатор согласно изобретению предпочтительно содержит также фосфор в качестве легирующей примеси. Легирующая примесь представляет собой добавочный элемент, который сам по себе не имеет каталитических свойств, но который повышает каталитическую активность активной фазы.

Содержание фосфора в указанном катализаторе, выраженное в P_2O_5 , предпочтительно составляет от 0,1 до 20 вес.%, предпочтительно от 0,2 до 15 вес.% и очень предпочтительно от 0,3 до 10 вес.%.

Мольное отношение фосфора к элементу группы VIB в катализаторе больше или равно 0,05, предпочтительно больше или равно 0,07, предпочтительно составляет от 0,08 до 1, предпочтительно от 0,08 до 0,7 и очень предпочтительно от 0,08 до 0,5.

Катализатор согласно изобретению предпочтительно может содержать также по меньшей мере одну легирующую примесь, выбранную из бора, фтора и смеси бора и фтора.

Когда катализатор содержит бор, содержание бора, выраженное в оксиде бора, предпочтительно составляет от 0,1 до 10 вес.%, предпочтительно от 0,2 до 7 вес.% и очень предпочтительно от 0,2 до 5 вес.%.

Когда катализатор содержит фтор, содержание фтора, выраженное на фтор, предпочтительно составляет от 0,1 до 10 вес.%, предпочтительно от 0,2 до 7 вес.% и очень предпочтительно от 0,2 до 5 вес.%.

Когда катализатор содержит бор и фтор, полное содержание бора и фтора, выраженное в оксиде бора и фторе, предпочтительно составляет от 0,1 до 10 вес.%, предпочтительно от 0,2 до 7 вес.% и очень предпочтительно от 0,2 до 5 вес.%.

Катализатор согласно изобретению содержит подложку на основе оксида алюминия, или оксида кремния, или алюмосиликата.

Когда подложка указанного катализатора имеет в основе оксид алюминия, она содержит более 50% оксида алюминия, обычно она состоит исключительно из оксида алюминия или алюмосиликата, как определено ниже.

Предпочтительно, подложка содержит оксид алюминия, предпочтительно экструдированный оксид алюминия. Предпочтительно, оксид алюминия является оксидом гамма-алюминия.

Алюмооксидная подложка благоприятно имеет полный объем пор от 0,1 до 1,5 см³/г, предпочтительно от 0,4 до 1,1 см³/г. Полный объем пор измеряют методом ртутной порозиметрии в соответствии со стандартом ASTM D4284 при угле смачивания 140°, как описано в работе Rouquerol F.; Rouquerol J.; Singh K. "Adsorption by Powders & Porous Solids: Principle, methodology and applications", Academic Press, 1999, например, с помощью устройства модели Autopore IIITM марки MicromeriticsTM.

Удельная поверхность алюмооксидной подложки благоприятно составляет от 5 до 400 м²/г, предпочтительно от 10 до 350 м²/г, более предпочтительно от 40 до 350 м²/г. В настоящем изобретении удельная поверхность определена по методу БЭТ согласно стандарту ASTM D3663, этот метод описан в работе, цитированной выше.

В другом предпочтительном случае подложка указанного катализатора состоит из алюмосиликата, содержащего по меньшей мере 50 вес.% оксида алюминия. Содержание оксида кремния в подложке составляет не более 50 вес.%, чаще всего оно меньше или равно 45 вес.%, предпочтительно меньше или равно 40 вес.%.

Источники кремния хорошо известны специалисту. В качестве примера можно назвать кремниевую кислоту, оксид кремния в виде порошка или в коллоидной форме (силиказоль), тетраэтилортосиликат Si(OEt)₄.

Когда подложка указанного катализатора имеет в основе оксид кремния, она содержит более 50 вес.% оксида кремния, обычно она состоит исключительно из оксида кремния.

Согласно одному особенно предпочтительному варианту, подложка состоит из оксида алюминия, оксида кремния или алюмосиликата.

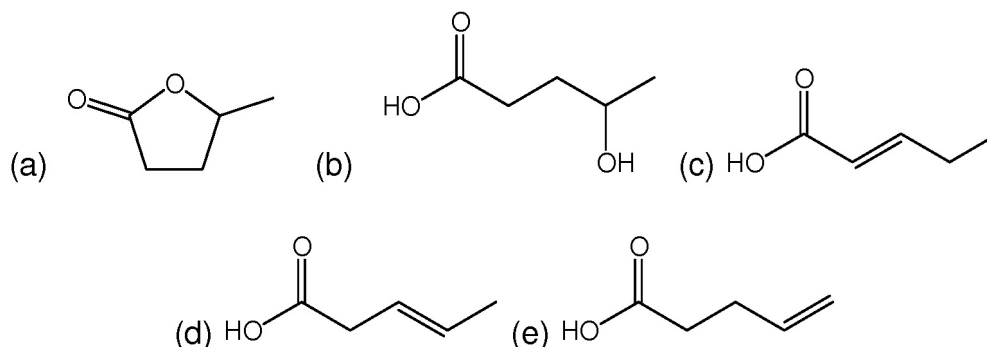
Кроме того, подложка может также с успехом содержать от 0,1 до 50 вес.% цеолита. В этом случае можно использовать любые источники цеолита и любые соответствующие

способы получения, известные специалисту. Предпочтительно, цеолит выбран из группы FAU, BEA, ISV, IWR, IWW, MEI, UWY, и предпочтительно цеолит выбран из группы FAU и BEA, как цеолит Y и/или β .

В некоторых особых случаях подложка может также содержать по меньшей мере часть металла(ов) групп VIB и VIII, и/или по меньшей мере часть легирующих примесей, в том числе фосфор, и/или по меньшей мере часть органических соединений, содержащих кислород (по меньшей мере одна добавка, выбранная из γ -валеролактона, 4-гидроксивалериановой кислоты, 2-пентеновой кислоты, 3-пентеновой кислоты или 4-пентеновой кислоты, или другая кислородсодержащая добавка), и/или азот, и/или серу, которые были введены не через пропитку (например, введены во время приготовления подложки).

Подложка предпочтительно находится в виде шариков, экструдатов, таблеток или несферических агломератов неправильной формы, конкретная форма которых может определяться дроблением.

Катализатор согласно изобретению содержит также по меньшей мере одну добавку, выбранную из γ -валеролактона, 4-гидроксивалериановой кислоты, 2-пентеновой кислоты, 3-пентеновой кислоты или 4-пентеновой кислоты. γ -Валеролактон, 4-гидроксивалериановая кислота и 2-пентеновая, 3-пентеновая и 4-пентеновая кислоты отвечают, соответственно, следующим формулам (a), (b), (c), (d) и (e), приведенным ниже:



2-пентеновая кислота и 3-пентеновая кислота могут находиться в виде изомера E или Z или в виде смеси этих двух изомеров.

Присутствие по меньшей мере одной добавки, выбранной из γ -валеролактона, 4-гидроксивалериановой кислоты, 2-пентеновой кислоты, 3-пентеновой кислоты или 4-пентеновой кислоты, в катализаторе позволяет установить повышение активности по сравнению с катализаторами без добавок или с известными сухими катализаторами с добавками.

Не желая связывать себя какой-либо теорией, отметим, что 4-гидроксивалериановая кислота или же 2-пентеновая кислота, 3-пентеновая кислота или 4-пентеновая кислота могут быть получены напрямую или опосредованно гидролизом γ -валеролактона. Действительно, γ -валеролактон может в результате гидролиза образовывать 4-гидроксивалериановую кислоту, как предполагается в работах Raghunath V. Chaudhari, *Top Catal* (2012) 55:439-445 или в William N. Fishbein, Samuel P. Bessman, *The Journal of Biological Chemistry*, Vol. 241, No. 21, Issue of November 10, pp. 4842-4847, 1966. Эту последнюю можно затем дегидратировать в кислой среде (J.Q. Bond, D.M. Alonso, R.M. West, J.A. Dumesic; *Langmuir*, 2010, 26 (21), pp 16291-16298), что приводит к смеси 2-пентеновой кислоты, 3-пентеновой кислоты и/или 4-пентеновой кислоты.

Согласно одному варианту, присутствие по меньшей мере одной добавки, выбранной из Г-валеролактона, 4-гидроксивалериановой кислоты, 2-пентеновой кислоты, 3-пентеновой кислоты и/или 4-пентеновой кислоты, в катализаторе может быть обусловлено их добавлением как таковых в качестве добавки, по отдельности или в смеси.

Согласно другому варианту, присутствие по меньшей мере одной добавки, выбранной из 4-гидроксивалериановой кислоты, 2-пентеновой кислоты, 3-пентеновой кислоты и/или 4-пентеновой кислоты, в катализаторе может быть обусловлено гидролизом γ-валеролактона, содержащегося в пропиточном растворе, добавленном к указанному предшественнику катализатора или подложке, и, возможно, последующей стадии дегидратации.

Полное содержание добавок, выбранных из γ-валеролактона, 4-гидроксивалериановой кислоты, 2-пентеновой кислоты, 3-пентеновой кислоты и/или 4-пентеновой кислоты, в катализаторе согласно изобретению составляет от 1 до 35 вес.%, предпочтительно от 2 до 30 вес.% и более предпочтительно от 3 до 25 вес.% от полного веса катализатора. При получении катализатора стадию или стадии сушки после введения одной или нескольких добавок проводят при температуре ниже 200°C, чтобы предпочтительно сохранить по меньшей мере 30%, предпочтительно по меньшей мере 50% и очень предпочтительно по меньшей мере 70% количества введенных добавок в расчете на углерод, оставшийся в катализаторе.

Помимо добавок, выбранных из Г-валеролактона, 4-гидроксивалериановой кислоты, 2-пентеновой кислоты, 3-пентеновой кислоты и/или 4-пентеновой кислоты, катализатор согласно изобретению может содержать другое органическое соединение или группу органических соединений, известных в качестве добавок. Функцией добавок является повышение каталитической активности по сравнению с катализаторами без добавок.

Далее в тексте под "указанными добавками" понимается по меньшей мере одна добавка, выбранная из Г-валеролактона, 4-гидроксивалериановой кислоты, 2-пентеновой кислоты, 3-пентеновой кислоты или 4-пентеновой кислоты.

Более конкретно, катализатор согласно изобретению может также содержать одно или несколько органических соединений, содержащих кислород, отличных от указанных добавок, и/или одно или несколько органических соединений, содержащих азот, и/или одно или несколько органических соединений, содержащих серу. Предпочтительно, катализатор согласно изобретению может дополнительно содержать одно или несколько органических соединений, содержащих кислород, отличных от указанных добавок, и/или одно или несколько органических соединений, содержащих азот. Предпочтительно, органическое соединение содержит по меньшей мере 2 атома углерода и по меньшей мере один атом кислорода и/или азота.

Обычно органическое соединение выбирают из соединений, содержащих одну или несколько химических групп, выбранных из карбоксильной, спиртовой, тиоловой, тиоэфирной, сульфоновой, сульфоксидной групп, группы простого эфира, альдегидной, кетонной, сложноэфирной, карбонатной групп, аминогруппы, нитрильной, имидной, оксимовой, мочевиной и амидной групп. Предпочтительно, органическое соединение выбрано из соединений, содержащих две спиртовые группы, и/или две карбоксильные группы, и/или две сложноэфирные группы, и/или по меньшей мере одну амидную группу.

Органическое соединение, содержащее кислород, может представлять собой одно или несколько соединений, выбранных из соединений, содержащих одну или несколько химических групп, выбранных из карбоксильной, спиртовой группы, группы простого

эфира, альдегидной, кетонной, сложноэфирной или карбонатной групп. Например, органическое соединение, содержащее кислород, может представлять собой одно или несколько соединений, выбранных из группы, состоящей из этиленгликоля, диэтиленгликоля, триэтиленгликоля, полиэтиленгликоля (с молекулярным весом от 200 до 1500 г/моль), пропиленгликоля, 2-бутоксиглицерола, 2-(2-бутоксиглицерил)этанол, 2-(2-метоксиглицерил)этанол, диметилового эфира триэтиленгликоля, глицерина, ацетофенона, 2,4-пентандиона, пентанона, уксусной кислоты, малеиновой кислоты, яблочной кислоты, малоновой кислоты, яблочной кислоты, щавелевой кислоты, глюконовой кислоты, винной кислоты, лимонной кислоты, Г-кетовалериановой кислоты, C1-C4 диалкилсукцината, метилацетоацетата, лактона, дибензофурана, краун-эфира, ортофталевой кислоты, глюкозы и пропиленкарбоната.

Органическое соединение, содержащее азот, может быть одним или несколькими соединениями, выбранными из соединений, содержащих одну или несколько химических групп, выбранных из аминной группы или нитрильной группы. В качестве примера, органическое соединение, содержащее азот, может представлять собой одно или несколько соединений, выбранных из группы, состоящей из этилендиамина, диэтилентриамин, гексаметилендиамина, триэтилентетрамина, тетраэтиленпентамина, пентаэтиленгексамина, ацетонитрила, октиламина, гуанидина или карбазола.

Органическое соединение, содержащее кислород и азот, может быть одним или несколькими соединениями, выбранными из соединений, содержащих одну или несколько химических групп, выбранных из карбоксильной группы, спиртовой, группы простого эфира, альдегидной, кетонной, сложноэфирной, карбонатной групп, аминной, нитрильной, имидной, амидной, мочевиной и оксимовой групп. Например, органическое соединение, содержащее кислород и азот, может представлять собой одно или несколько соединений, выбранных из группы, состоящей из 1,2-циклогександиаминтетрауксусной кислоты, моноэтаноламина (MEA), N-метилпирролидона, диметилформамида, этилендиаминтетрауксусной кислоты (EDTA), аланина, глицина, нитрилтриуксусной кислоты (NTA), N-(2-гидроксиэтил)этилендиамин-N,N',N'-триуксусной кислоты (HEDTA), диэтилентриаминпентауксусной кислоты (DTPA), тетраметилмочевины, глутаминов, кислоты, диметилглиоксима, бигидрамина или тригидрамина, или же лактама.

Органическое соединение, содержащее серу, может быть одним или несколькими соединениями, выбранными из соединений, содержащих одну или несколько химических групп, выбранных из тиоловой, тиоэфирной, сульфоновой или сульфоксидной групп. Например, органическое соединение, содержащее серу, может представлять собой одно или несколько соединений, выбранных из группы, состоящей из тиогликолевой кислоты, 2-гидрокси-4-метилтиобутановой кислоты, сульфонового производного бензотиофена или сульфоксидного производного бензотиофена.

Предпочтительно, органическое соединение содержит кислород, предпочтительно оно выбрано из триэтиленгликоля, диэтиленгликоля, этилендиаминтетрауксусной кислоты (EDTA), малеиновой кислоты, лимонной кислоты, диметилформамида, бигидрамина или тригидрамина.

Когда в катализаторе по изобретению присутствует одно или несколько органических соединений с функцией добавки (отличное от указанных добавок), содержащих кислород, и/или азот, и/или серу, их полное содержание составляет от 1 до 30 вес.%, предпочтительно от 1,5 до 25 вес.% и более предпочтительно от 2 до 20 вес.% от полного веса катализатора.

Способ получения

Катализатор по изобретению может быть получен любым способом получения

нанесенного катализатора с добавкой органического соединения, известным специалисту.

Катализатор согласно изобретению может быть получен способом получения, включающим следующие стадии:

- а) приведение по меньшей мере одного компонента, содержащего элемент группы VIB, по меньшей мере одного компонента, содержащего элемент группы VIII, по меньшей мере одной добавки, выбранной из Г-валеролактона, 4-гидроксивалериановой кислоты, 2-пентеновой кислоты, 3-пентеновой кислоты или 4-пентеновой кислоты, и, необязательно, фосфора в контакт с подложкой на основе оксида алюминия, или оксида кремния, или алюмосиликата, или приведение регенерированного катализатора, содержащего подложку на основе оксида алюминия, или оксида кремния, или алюмосиликата, по меньшей мере один компонент, содержащий элемент группы VIB, по меньшей мере один компонент, содержащий элемент группы VIII и, возможно, фосфор, с по меньшей мере одной добавкой, выбранной из Г-валеролактона, 4-гидроксивалериановой кислоты, 2-пентеновой кислоты, 3-пентеновой кислоты или 4-пентеновой кислоты, чтобы получить предшественник катализатора,

б) сушку указанного предшественника катализатора, полученного на стадии а), при температуре ниже 200°C без позднейшего обжига.

Сначала будет описан способ получения свежего катализатора, а затем способ получения обновленного катализатора.

Способ получения свежего катализатора

Стадия а) контактирования предусматривает несколько вариантов осуществления, которые отличаются, в частности, моментом введения добавки, выбранной из Г-валеролактона, 4-гидроксивалериановой кислоты, 2-пентеновой кислоты, 3-пентеновой кислоты или 4-пентеновой кислоты, которое можно осуществить или одновременно с пропиткой металлами (совместная пропитка), или после пропитки металлами (пост-пропитка), или же перед пропиткой металлами (предварительная пропитка). Кроме того, стадия контактирования может объединять по меньшей мере два варианта осуществления, например, совместную пропитку и пост-пропитку. Эти разные варианты осуществления будут описаны ниже. Каждый вариант, взятый отдельно или в комбинации, может быть реализован в один или несколько этапов.

Важно подчеркнуть, что катализатор согласно изобретению в ходе процесса его получения не подвергают обжигу после введения добавки или добавок, выбранных из Г-валеролактона, 4-гидроксивалериановой кислоты, 2-пентеновой кислоты, 3-пентеновой кислоты или 4-пентеновой кислоты, или любого другого органического соединения, содержащего кислород, и/или азот, и/или серу, чтобы сохранить по меньшей мере часть добавок, выбранных из Г-валеролактона, 4-гидроксивалериановой кислоты, 2-пентеновой кислоты, 3-пентеновой кислоты или 4-пентеновой кислоты, или любого другого органического соединения в катализаторе. Здесь под обжигом понимается термообработка в атмосфере газа, содержащего воздух или кислород, при температуре больше или равной 200°C.

Однако предшественник катализатора можно подвергнуть стадии обжига перед введением по меньшей мере одной добавки, выбранной из Г-валеролактона, 4-гидроксивалериановой кислоты, 2-пентеновой кислоты, 3-пентеновой кислоты или 4-пентеновой кислоты, или любого другого органического соединения, содержащего кислород, и/или азот, и/или серу, в частности, после пропитки элементами группы VIB и VIII (пост-пропитка), возможно в присутствии фосфора и/или другой легирующей примеси, или во время регенерации уже использованного катализатора. Гидрирующая

функция катализатора согласно изобретению, содержащая элементы группы VIB и группы VIII, называемая также активной фазой, в таком случае находится в оксидной форме.

Согласно другому варианту, предшественник катализатора не подвергают обжигу после пропитки элементами группы VIB и VIII (пост-пропитка), его просто сушат. Гидрирующая функция катализатора согласно изобретению, содержащая элементы группы VIB и группы VIII, называемая также активной фазой, в этом случае не находится в оксидной форме.

Независимо от варианта осуществления, стадия а) контактирования обычно включает по меньшей мере один этап пропитки, предпочтительно этап сухой пропитки, на котором подложку пропитывают пропиточным раствором, содержащим по меньшей мере один элемент группы VIB, по меньшей мере один элемент группы VIII и, возможно, фосфор. В случае совместной пропитки, подробно описываемой ниже, этот пропиточный раствор содержит также по меньшей мере одну добавку, выбранную из γ -валеролактона, 4-гидроксивалериановой кислоты, 2-пентеновой кислоты, 3-пентеновой кислоты или 4-пентеновой кислоты. Элементы группы VIB и группы VIII обычно вводят пропиткой, предпочтительно сухой пропиткой или пропиткой избытком раствора. Предпочтительно, все элементы группы VIB и группы VIII вводят путем пропитки, предпочтительно путем сухой пропитки, в любом варианте осуществления.

Элементы группы VIB и группы VIII также можно ввести частично во время формования указанной подложки в момент размешивания с по меньшей мере одним алюмогелем, выбранным в качестве матрицы, а остальные гидрирующие элементы вводят тогда позднее путем пропитки. Когда часть элементов группы VIB и группы VIII вводят в момент размешивания, доля элемента группы VIB, введенного в ходе этой стадии, предпочтительно составляет менее 5 вес.% от полного количества элемента группы VIB, введенного в конечный катализатор.

Предпочтительно, элемент группы VIB вводят одновременно с элементом группы VIII, независимо от варианта введения.

Подходящие для применения предшественники молибдена хорошо известны специалисту. Например, из источников молибдена можно использовать оксиды и гидроксиды, молибденовые кислоты и их соли, в частности, аммониевые соли, такие как молибдат аммония, гептамолибдат аммония, фосфорномолибденовую кислоту ($\text{H}_3\text{Pmo}_{12}\text{O}_{40}$) и ее соли и, возможно, кремнемолибденовую кислоту ($\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$) и ее соли. Источниками молибдена могут быть также гетерополисоединения, например, типа Кеггина, лакунарные типа Кеггина, замещенные типа Кеггина, типа Даусона, Анденсена, Странберга. Предпочтительно использовать триоксид молибдена и гетерополианионы типа Странберга, типа Кеггина, лакунарные типа Кеггина или замещенные типа Кеггина.

Подходящие для применения предшественники вольфрама также хорошо известны специалисту. Например, из источников вольфрама можно использовать оксиды и гидроксиды, вольфрамовые кислоты и их соли, в частности аммониевые соли, такие, как вольфрамат аммония, метавольфрамат аммония, фосфорновольфрамовую кислоту и ее соли, и, возможно, кремневольфрамовую кислоту ($\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$) и ее соли. Источники вольфрама могут также представлять собой гетерополисоединения, например, типа Кеггина, лакунарные типа Кеггина, замещенные типа Кеггина, типа Даусона. Предпочтительно используют оксиды и соли аммония, такие как метавольфрамат аммония, или гетерополианионы типа Кеггина, лакунарные типа Кеггина или замещенные типа Кеггина.

Подходящие для использования предшественники элементов группы VIII, предпочтительно выбраны из оксидов, гидроксидов, гидроксикарбонатов, карбонатов и нитратов элементов группы VIII, например, предпочтительно использовать гидроксикарбонат никеля, карбонат или гидроксид кобальта.

Когда присутствует фосфор, его можно ввести, полностью или частично, путем пропитки. Предпочтительно его вводят пропиткой, предпочтительно сухой пропиткой раствором, содержащим предшественники элементов группы VIB и группы VIII.

Указанный фосфор можно с успехом ввести самостоятельно или в смеси с по меньшей мере одним из элементов группы VIB и группы VIII, причем на любом из этапов пропитки гидрирующей функцией, если ее вводят в несколько шагов. Указанный фосфор можно также ввести, весь или часть, во время пропитки по меньшей мере одной добавкой, выбранной из Г-валеролактона, 4-гидроксивалериановой кислоты, 2-пентеновой кислоты, 3-пентеновой кислоты или 4-пентеновой кислоты, если ее вводят отдельно от гидрирующей функции (случай описываемых ниже пост-пропитки и предварительной пропитки), в присутствии или в отсутствие органического соединения, содержащего кислород, и/или азот, и/или серу, отличного от указанных добавок. Фосфор можно ввести также в процессе синтеза подложки на любой стадии синтеза. Таким образом, его можно вводить перед, во время или после размешивания выбранной алюмогелевой матрицы, такой, например и предпочтительно, как оксигидроксид алюминия (бемит), являющийся предшественником оксида алюминия.

Предпочтительным предшественником фосфора является ортофосфорная кислота H_3PO_4 , но подходят также ее соли и сложные эфиры, такие как фосфаты аммония. Фосфор можно также вводить одновременно с другими элементами группы VIB в виде гетерополианионов типа Кеггина, лакунарных типа Кеггина, замещенных типа Кеггина или типа Странберга.

Добавка или добавки, выбранные из Г-валеролактона, 4-гидроксивалериановой кислоты, 2-пентеновой кислоты, 3-пентеновой кислоты или 4-пентеновой кислоты, предпочтительно вводят в пропиточный раствор, который, в зависимости от варианта получения, может быть тем же раствором или раствором, отличным от раствора, содержащего элементы группы VIB и VIII, в полном количестве, соответствующем:

- полному мольному отношению добавки или добавок, выбранных из Г-валеролактона, 4-гидроксивалериановой кислоты, 2-пентеновой кислоты, 3-пентеновой кислоты или 4-пентеновой кислоты, к элементу(ам) группы VIB в предшественнике катализатора, составляющему от 0,2 до 2,0 моль/моль, предпочтительно от 0,3 до 1,7 моль/моль, предпочтительно от 0,5 до 1,5 моль/моль и очень предпочтительно от 0,8 до 1,2 моль/моль, в расчете на компоненты, введенные в пропиточный раствор или растворы, и

- полному мольному отношению добавки или добавок, выбранных из Г-валеролактона, 4-гидроксивалериановой кислоты, 2-пентеновой кислоты, 3-пентеновой кислоты или 4-пентеновой кислоты, к элементу(ам) группы VIII в предшественнике катализатора, в интервале от 0,1 до 5,0 моль/моль, предпочтительно от 0,5 до 4,0 моль/моль, предпочтительно от 1,0 до 3,0 моль/моль и очень предпочтительно от 1,5 до 3,0 моль/моль, в расчете на компоненты, введенные в пропиточный раствор или растворы.

Любой пропиточный раствор, описываемый в настоящем изобретении, может содержать любой полярный растворитель, известный специалисту. Указанный полярный растворитель предпочтительно выбран из группы, состоящей из метанола, этанола, воды, фенола, циклогексанола, взятых по отдельности или в смеси. Указанный полярный растворитель может также с успехом быть выбран из группы, состоящей из

пропиленкарбоната, DMSO (диметилсульфоксид), N-метилпирролидона (NMP) или сульфолана, взятых по отдельности или в смеси. Предпочтительно использовать протонный полярный растворитель. Список подходящих полярных растворителей, а также их диэлектрические постоянные можно найти в книге "Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry" C. Reichardt, Wiley-VCH, 3 ed., 2003, pp 472-474. Очень предпочтительно использовать в качестве растворителя воду или метанол, особенно предпочтительно растворитель является водой. В одном возможном варианте осуществления растворитель в пропиточном растворе может отсутствовать.

Когда катализатор дополнительно содержит легирующую примесь, выбранную из бора, фтора или смеси бора и фтора, ввести эти легирующие примеси можно аналогично введению фосфора, на различных стадиях получения и различным образом. Указанную легирующую примесь предпочтительно можно вводить одну или в смеси с по меньшей мере одним из элементов группы VIB и группы VIII, и на любом этапе пропитки гидрирующей функцией, если ее вводят в несколько шагов. Указанную легирующую примесь можно также ввести, всю или часть, во время пропитки по меньшей мере одной добавкой, выбранной из Γ -валеролактона, 4-гидроксивалериановой кислоты, 2-пентеновой кислоты, 3-пентеновой кислоты или 4-пентеновой кислоты, если ее вводят отдельно от гидрирующей функции (случай пост-пропитки и предварительной пропитки, описываемых ниже), причем в присутствии или в отсутствие органического соединения, содержащего кислород, и/или азот, и/или серу, отличного от указанных добавок. Ее можно ввести также в процессе синтеза подложки, на любой стадии синтеза. Таким образом, ее можно вводить до, во время или после размешивания выбранной алюмогелевой матрицы, такой, например и предпочтительно, как оксигидроксид алюминия (бемит), являющийся предшественником оксида алюминия.

Указанную легирующую примесь, когда она используется, предпочтительно вводят в смеси с предшественник(ами) элементов группы VIB и группы VIII, всю или часть, на формованную подложку путем сухой пропитки указанной подложки раствором, предпочтительно водным, содержащим предшественники металлов, предшественник фосфора и предшественники легирующих примесей (и, в варианте совместной пропитки, содержащим также по меньшей мере одну добавку, выбранную из Γ -валеролактона, 4-гидроксивалериановой кислоты, 2-пентеновой кислоты, 3-пентеновой кислоты или 4-пентеновой кислоты).

В качестве предшественников бора можно использовать борную кислоту, ортоборную кислоту H_3BO_3 , биборат или пентаборат аммония, оксид бора, сложные эфиры борной кислоты. Бор можно ввести, например, через раствор борной кислоты в водно-спиртовой смеси или же в смеси вода/этанолламин. Если бор вводят, его предпочтительным предшественником является ортоборная кислота.

Подходящие для применения предшественники фтора хорошо известны специалисту. Например, фторидные анионы можно ввести в виде фтористоводородной кислоты или ее солей. Эти соли образованы с щелочными металлами, аммонием или органическим соединением. В этом последнем случае соль предпочтительно образуют в реакционной смеси путем реакции между органическим соединением и фтористоводородной кислотой. Фтор можно ввести, например, пропиткой водным раствором фтористоводородной кислоты или фторида аммония или же бифторида аммония.

Когда катализатор содержит, кроме того, дополнительную добавку (не считая добавку или добавки, выбранные из Γ -валеролактона, 4-гидроксивалериановой кислоты, 2-пентеновой кислоты, 3-пентеновой кислоты или 4-пентеновой кислоты) или группу дополнительных добавок, выбранную из органических соединений, содержащих

кислород, и/или азот, и/или серу, отличных от указанных добавок, эти дополнительные добавки вводят в пропиточный раствор на стадии а).

Полное мольное отношение органических соединений, содержащих кислород, и/или азот, и/или серу, отличных от указанных добавок, к элементу(ам) группы VIB в катализаторе составляет от 0,05 до 5 моль/моль, предпочтительно от 0,1 до 4 моль/моль, предпочтительно от 0,2 до 3 моль/моль, в расчете на компоненты, введенные в пропиточный раствор или растворы.

Полное мольное отношение органических соединений, содержащих кислород, и/или азот, и/или серу, отличных от указанных добавок, к сумме γ -валеролактона, 4-гидроксивалериановой кислоты, 2-пентеновой кислоты, 3-пентеновой кислоты и/или 4-пентеновой кислоты, составляет от 0,05 до 6 моль/моль, предпочтительно от 0,1 до 5 моль/моль, предпочтительно от 0,2 до 4 моль/моль, в расчете на компоненты, введенные в пропиточный раствор или растворы.

Предпочтительно, после каждого этапа пропитки пропитанную подложку оставляют созревать. Созревание позволяет пропиточному раствору однородно распределиться внутри подложки.

Любую стадию созревания, описанную в настоящем изобретении, предпочтительно проводят при атмосферном давлении, в атмосфере, насыщенной влагой, и при температуре в интервале от 17°C до 50°C, предпочтительно при температуре окружающей среды. Обычно достаточно продолжительности созревания от десяти минут до 48 часов, предпочтительно от тридцати минут до пяти часов. Большее время созревания не исключается, но не обязательно приводит к улучшению.

В соответствии со стадией b) способа получения по изобретению, предшественник катализатора, полученный на стадии а), возможно созревший, подвергают стадии сушки при температуре ниже 200°C без последующей стадии обжига.

Любую стадию сушки после введения указанных добавок, описанных в настоящем изобретении, проводят при температуре ниже 200°C, предпочтительно от 50°C до 180°C, предпочтительно от 70°C до 150°C и очень предпочтительно от 75°C до 130°C.

Стадию сушки предпочтительно осуществляют любым способом, известным специалисту. Предпочтительно проводить ее при атмосферном давлении или пониженном давлении. Предпочтительно эту стадию реализуют при атмосферном давлении. Ее можно с успехом провести в проницаемом слое, используя воздух или любой другой нагретый газ. Предпочтительно, когда сушку проводят в неподвижном слое, в качестве газа используется либо воздух, либо инертный газ, как аргон или азот. Очень предпочтительно сушку проводят в проницаемом слое в присутствии азота и/или воздуха. Предпочтительно, стадия сушки имеет короткую продолжительность, составляющую от 5 минут до 4 часов, предпочтительно от 30 минут до 4 часов и очень предпочтительно от 1 часа до 3 часов. В этом случае при сушке предпочтительно сохраняется по меньшей мере 30% добавки или добавок, выбранных из γ -валеролактона, 4-гидроксивалериановой кислоты, 2-пентеновой кислоты, 3-пентеновой кислоты или 4-пентеновой кислоты, введенных на стадии пропитки, это количество предпочтительно составляет более 50% и еще более предпочтительно более 70%, в расчете на углерод, оставшийся в катализаторе. Когда присутствует органическое соединение, содержащее кислород, и/или азот, и/или серу, отличное от указанных добавок, стадию сушки реализуют так, чтобы сохранить предпочтительно по меньшей мере 30%, предпочтительно по меньшей мере 50% и очень предпочтительно по меньшей мере 70% от введенного количества, в расчете на углерод, оставшийся в катализаторе.

На выходе со стадии сушки b) получают сухой катализатор который не подвергают

позднейшей стадии обжига.

Совместная пропитка

Согласно первому варианту осуществления стадии а) способа получения (свежего) катализатора, проводят осаждение указанных соединений элементов группы VIB, группы VIII, по меньшей мере одной добавки, выбранной из γ -валеролактона, 4-гидроксивалериановой кислоты, 2-пентеновой кислоты, 3-пентеновой кислоты или 4-пентеновой кислоты, и, возможно, фосфора на указанную подложку, путем одного или нескольких этапов совместной пропитки, то есть указанные соединения элементов группы VIB, группы VIII, по меньшей мере одну добавку, выбранную из γ -валеролактона, 4-гидроксивалериановой кислоты, 2-пентеновой кислоты, 3-пентеновой кислоты или 4-пентеновой кислоты, и, возможно, фосфор вводят в указанную подложку одновременно ("совместная пропитка"). Согласно одному варианту, стадия а) представляет собой следующую стадию:

а) пропитка подложки на основе оксида алюминия, или оксида кремния, или алюмосиликата по меньшей мере одним раствором, содержащим по меньшей мере один элемент группы VIB, по меньшей мере один элемент группы VIII, по меньшей мере одну добавку, выбранную из γ -валеролактона, 4-гидроксивалериановой кислоты, 2-пентеновой кислоты, 3-пентеновой кислоты или 4-пентеновой кислоты, и, возможно, фосфор, чтобы получить предшественник катализатора.

Этап или этапы совместной пропитки предпочтительно осуществляют путем сухой пропитки или путем пропитки избытком раствора. Когда первый вариант включает осуществление нескольких этапов совместной пропитки, после каждого этапа совместной пропитки предпочтительно проводят стадию промежуточной сушки при температуре ниже 200°C, благоприятно от 50°C до 180°C, предпочтительно от 70°C до 150°C, очень предпочтительно от 75°C до 130°C и, факультативно, с интервалом созревания между пропиткой и сушкой.

Очень предпочтительно, чтобы при получении путем совместной пропитки элементы группы VIB и группы VIII, по меньшей мере одну добавку, выбранную из γ -валеролактона, 4-гидроксивалериановой кислоты, 2-пентеновой кислоты, 3-пентеновой кислоты или 4-пентеновой кислоты, возможно фосфор, возможно, другую легирующую примесь, выбранную из бора и/или фтора, и, возможно, органическое соединение, содержащее кислород, и/или азот, и/или серу, отличное от указанных добавок, вводили на стадии а) полностью после формования указанной подложки, путем сухой пропитки указанной подложки водным пропиточным раствором, содержащим предшественники элементов группы VIB и группы VIII, по меньшей мере одну добавку, выбранную из γ -валеролактона, 4-гидроксивалериановой кислоты, 2-пентеновой кислоты, 3-пентеновой кислоты или 4-пентеновой кислоты, возможно предшественник фосфора, возможно предшественник легирующей примеси, выбранной из бора и/или фтора, и, возможно, органическое соединение, содержащее кислород, и/или азот, и/или серу, отличное от указанных добавок.

Пост-пропитка

В соответствии со вторым вариантом осуществления стадии а) способа получения (свежего) катализатора согласно изобретению, приводят в контакт по меньшей мере одну добавку, выбранную из γ -валеролактона, 4-гидроксивалериановой кислоты, 2-пентеновой кислоты, 3-пентеновой кислоты или 4-пентеновой кислоты, с сухой пропитанной и, факультативно, обожженной подложкой, содержащей по меньшей мере одно соединение элемента группы VIB, по меньшей мере одно соединение элемента группы VIII и, возможно, фосфор, причем указанная подложка имеет в основе оксид

алюминия, или оксид кремния, или алюмосиликат, чтобы получить предшественник катализатора.

Этот второй вариант осуществления представляет собой получение путем "пост-пропитки" по меньшей мере одной добавкой, выбранной из γ -валеролактона, 4-гидроксивалериановой кислоты, 2-пентеновой кислоты, 3-пентеновой кислоты или 4-пентеновой кислоты. Его реализуют, например, сухой пропиткой.

Согласно этому второму варианту осуществления, контактирование на стадии а) включает следующие последовательные этапы, которые будут подробнее описаны ниже:

а1) пропитка подложки на основе оксида алюминия, или оксида кремния, или алюмосиликата по меньшей мере одним раствором, содержащим по меньшей мере один элемент группы VIB, по меньшей мере один элемент группы VIII и, возможно, фосфор, чтобы получить пропитанную подложку,

а2) сушка пропитанной подложки, полученной на этапе а1), при температуре ниже 200°C, чтобы получить сухую пропитанную подложку, и, факультативно, обжиг сухой пропитанной подложки, чтобы получить обожженную пропитанную подложку,

а3) пропитка сухой и, возможно, обожженной пропитанной подложки, полученной на этапе а2), пропиточным раствором, содержащим по меньшей мере одну добавку, выбранную из Γ -валеролактона, 4-гидроксивалериановой кислоты, 2-пентеновой кислоты, 3-пентеновой кислоты или 4-пентеновой кислоты, чтобы получить предшественник катализатора,

а4) факультативно, созревание предшественника катализатора, полученного на этапе а3).

На этапе а1) получения путем пост-пропитки, введение элементов группы VIB и группы VIII и, возможно, фосфора на подложку можно с успехом осуществить путем одной или нескольких пропиток подложки избытком раствора или, предпочтительно, путем одной или нескольких сухих пропиток, предпочтительно, единственной сухой пропиткой указанной подложки раствором или растворами, предпочтительно водными, содержащим один или несколько предшественников металлов и, предпочтительно, предшественник фосфора.

Когда проводится несколько этапов пропитки, после каждого этапа пропитки предпочтительно проводят этап промежуточной сушки при температуре ниже 200°C, благоприятно от 50°C до 180°C, предпочтительно от 70°C до 150°C, очень предпочтительно от 75°C до 130°C, причем, факультативно, между пропиткой и сушкой имеется период созревания. После каждого этапа промежуточной сушки и перед введением по меньшей мере одной добавки, выбранной из Γ -валеролактона, 4-гидроксивалериановой кислоты, 2-пентеновой кислоты, 3-пентеновой кислоты или 4-пентеновой кислоты, может проводиться стадия обжига в условиях, описанных для стадии а2).

Очень предпочтительно, чтобы при получении путем пост-пропитки элементы группы VIB и группы VIII и, возможно, фосфор, а также, возможно, другая легирующая примесь, выбранная из бора и/или фтора и, возможно, органическое соединение, содержащее кислород, и/или азот, и/или серу, отличное от указанных добавок, вводились на этапе а1) полностью после формования указанной подложки, путем сухой пропитки указанной подложки водным пропиточным раствором, содержащим предшественники элементов группы VIB и группы VIII, предшественник фосфора, и, возможно, предшественник легирующей примеси, выбранной из бора и/или фтора, и, возможно, органическое соединение, содержащее кислород, и/или азот, и/или серу, отличное от указанных

добавок.

Согласно другому варианту, элементы группы VIB и группы VIII и, возможно, фосфор, а также, факультативно, другую легирующую примесь, выбранную из бора и/или фтора, и, возможно, органическое соединение, содержащее кислород, и/или азот, и/или серы, отличное от указанных добавок, можно ввести на этапе а1) последовательно через несколько пропиточных растворов, содержащих один или несколько компонентов.

Предпочтительно, пропитанную подложку, полученную на этапе а1), оставляют созреть в описанных выше условиях созревания.

В соответствии с этапом а2), пропитанную подложку, полученную на этапе а1), сушат при температуре ниже 200°C в условиях, описанных выше для сушки, чтобы получить сухую пропитанную подложку.

Факультативно, сухую пропитанную подложку можно затем подвергнуть обжигу. Обжиг обычно проводят при температуре в интервале от 200°C до 900°C, предпочтительно от 250°C до 750°C. Продолжительность обжига обычно составляет от 0,5 до 16 часов, предпочтительно от 1 часа до 5 часов. Его обычно проводят на воздухе. Обжиг позволяет превратить предшественники металлов групп VIB и VIII в оксиды.

На этапе а3) сухую пропитанную подложку, полученную на этапе а2), пропитывают пропиточным раствором, содержащим по меньшей мере одну добавку, выбранную из Г-валеролактона, 4-гидроксивалериановой кислоты, 2-пентеновой кислоты, 3-пентеновой кислоты или 4-пентеновой кислоты, чтобы получить предшественник катализатора.

Добавка или добавки, выбранные из Г-валеролактона, 4-гидроксивалериановой кислоты, 2-пентеновой кислоты, 3-пентеновой кислоты или 4-пентеновой кислоты, можно с успехом осадить в один или несколько этапов либо пропиткой в избытке, либо сухой пропиткой, либо любым другим способом, известным специалисту. Предпочтительно, указанную добавку или добавки вводят сухой пропиткой, в присутствии или в отсутствие растворителя, какой описан выше.

Предпочтительно, растворитель в пропиточном растворе, использующемся на этапе а3), является водой, что облегчает применение на промышленном масштабе.

Добавка или добавки, выбранные из Г-валеролактона, 4-гидроксивалериановой кислоты, 2-пентеновой кислоты, 3-пентеновой кислоты или 4-пентеновой кислоты, предпочтительно вводят в пропиточный раствор на этапе а3) в вышеописанных мольных отношениях к элементу группы VIB или группы VIII.

Когда, кроме того, желательно ввести дополнительную добавку (не считая добавки или добавок, выбранных из Г-валеролактона, 4-гидроксивалериановой кислоты, 2-пентеновой кислотой, 3-пентеновой кислоты или 4-пентеновой кислоты) или группу дополнительных добавок, выбранную из органических соединений, содержащих кислород, и/или азот, и/или серу, отличных от указанных добавок, эту добавку можно ввести в пропиточный раствор на этапе а1) и/или в пропиточный раствор на этапе а3), или же путем дополнительного этапа пропитки в любой момент процесса получения до окончательной сушки на стадии b), при условии, что стадию обжига после ее введения не проводят. Это соединение вводят в пропорциях, описанных выше.

Согласно этапу а4), предшественник катализатора, полученный на этапе а3), оставляют созреть (факультативно) в вышеописанных условиях созревания.

Согласно стадии b) способа получения по изобретению, предшественник катализатора, который факультативно созрел на этапе а4), подвергают стадии сушки при температуре ниже 200°C без позднейшей стадии обжига, как описано выше.

Предварительная пропитка

В соответствии с третьим вариантом осуществления стадии а) способа получения (свежего) катализатора согласно изобретению, приводят в контакт по меньшей мере одно соединение элемента группы VIB, по меньшей мере одно соединение элемента группы VIII и, возможно, фосфор с подложкой на основе оксида алюминия, или оксида кремния, или алюмосиликата, которая содержит по меньшей мере одну добавку, выбранную из Г-валеролактона, 4-гидроксивалериановой кислоты, 2-пентеновой кислоты, 3-пентеновой кислоты или 4-пентеновой кислоты, чтобы получить предшественник катализатора.

Этот третий вариант осуществления представляет собой получение путем "предварительной пропитки" по меньшей мере одной добавкой, выбранной из Г-валеролактона, 4-гидроксивалериановой кислоты, 2-пентеновой кислоты, 3-пентеновой кислоты или 4-пентеновой кислоты. Ее реализуют, например, путем сухой пропитки.

В соответствии с этим третьим вариантом осуществления, контактирование на стадии а) включает следующие последовательные этапы:

а1') приготовление подложки, содержащей по меньшей мере одну добавку, выбранную из Г-валеролактона, 4-гидроксивалериановой кислоты, 2-пентеновой кислоты, 3-пентеновой кислоты или 4-пентеновой кислоты и, возможно, по меньшей мере часть фосфора,

а2') пропитка подложки, полученной на этапе а1'), пропиточным раствором, содержащим по меньшей мере один элемент группы VIB, по меньшей мере один элемент группы VIII и, возможно, фосфор, чтобы получить предшественник катализатора,

а3') факультативно, созревание предшественника катализатора, полученного на этапе а2').

На этапе а1') осуществления путем предварительной пропитки готовят подложку, содержащую по меньшей мере одну добавку, выбранную из Г-валеролактона, 4-гидроксивалериановой кислоты, 2-пентеновой кислоты, 3-пентеновой кислоты или 4-пентеновой кислоты, и, возможно, по меньшей мере часть фосфора. Добавку или добавки, выбранные из Г-валеролактона, 4-гидроксивалериановой кислоты, 2-пентеновой кислоты, 3-пентеновой кислоты или 4-пентеновой кислоты, можно ввести в любой момент приготовления подложки, предпочтительно при ее формовании, или ввести путем пропитки уже сформованной подложки.

Если выбрано введение по меньшей мере одной добавки, выбранной из Г-валеролактона, 4-гидроксивалериановой кислоты, 2-пентеновой кислоты, 3-пентеновой кислоты или 4-пентеновой кислоты, на подложку до формования, то его осуществляют так, как указано для этапа а3) пост-пропитки. В таком случае после этого проводят факультативную стадию созревания и сушки при температуре ниже 200°C в условиях созревания и сушки, какие описаны выше.

Если выбрано введение во время формования, указанное формование предпочтительно реализуют путем размешивания-экструзии, таблетированием, методом капельной коагуляции (oil-drop по-английски), гранулированием на вращающемся барабане или любым другим способом, хорошо известным специалисту. Очень предпочтительно, указанное формование проводят путем смешения-экструзии, при этом Г-валеролактон, 4-гидроксивалериановую кислоту, 2-пентеновую кислоту, 3-пентеновую кислоту и/или 4-пентеновую кислоту можно ввести в любой момент смешения-экструзии. Формованный материал, полученный на выходе стадии формования, затем предпочтительно подвергают термообработке при такой температуре, чтобы сохранить по меньшей мере часть указанной добавки или добавок.

Это же справедливо для фосфора, возможно присутствующего в указанной подложке

с этапа а1'). Фосфор можно ввести в любой момент приготовления подложки, предпочтительно во время формования, или путем пропитки уже сформированной подложки, как описано выше. Если фосфор вводят только при формировании, то есть без добавки, выбранной из γ -валеролактона, 4-гидроксивалериановой кислоты, 2-пентеновой кислоты, 3-пентеновой кислоты или 4-пентеновой кислоты, которую в таком случае вводят путем пропитки, обжиг после введения можно с успехом осуществить при температуре ниже 1000°C.

На этапе а2') осуществления путем предварительной пропитки, введение элементов группы VIB и группы VIII и, возможно, фосфора можно с успехом провести путем одной или нескольких пропиток подложки избытком раствора или, предпочтительно, путем одной или нескольких сухих пропиток, предпочтительно, путем единственной сухой пропитки указанной подложки одним или несколькими растворами, предпочтительно водными, содержащим один или несколько предшественников металлов и, возможно, предшественник фосфора.

Предпочтительно, предшественника катализатора, полученный на этапе а2'), оставляют созревать в вышеописанных условиях созревания.

Когда желательно ввести также дополнительную добавку (не считая добавки или добавок, выбранных из γ -валеролактона, 4-гидроксивалериановой кислоты, 2-пентеновой кислоты, 3-пентеновой кислоты или 4-пентеновой кислоты) или группу дополнительных добавок, выбранных из органических соединений, содержащих кислород, и/или азот, и/или серу, отличных от указанных добавок, эти дополнительные соединения можно ввести в подложку на этапе а1') во время формования, или путем пропитки, и/или в пропиточный раствор на этапе а2'), или же путем стадии дополнительной пропитки в любой момент процесса получения перед окончательной сушкой на стадии b), при условии, что стадию обжига после их введения не проводят.

Три описанные выше варианта можно, в зависимости от технических и практических ограничений, осуществлять по отдельности, как описано выше, или в комбинации, что приводит к другим, гибридным вариантам осуществления.

Согласно другому альтернативному варианту осуществления, контактирование на стадии а) сочетает по меньшей мере два варианта контактирования, например, совместную пропитку органическим соединением и пост-пропитку органическим соединением, которое может быть тем же или отличающимся от соединения, использовавшегося для совместной пропитки, при условии, что по меньшей мере одно из органических соединений выбрано из γ -валеролактона, 4-гидроксивалериановой кислоты, 2-пентеновой кислоты, 3-пентеновой кислоты или 4-пентеновой кислоты.

Согласно этому альтернативному варианту осуществления, контактирование на стадии а) включает следующие последовательные этапы:

а1") контактирование, путем совместной пропитки, раствора, содержащего по меньшей мере один элемент группы VIB, по меньшей мере один элемент группы VIII, по меньшей мере одно органическое соединение, содержащее кислород, и/или азот, и/или серу, и, возможно, фосфор, с подложкой на основе оксида алюминия, или оксида кремния, или алюмосиликата, чтобы получить пропитанную подложку,

а2") сушка пропитанной подложки, полученной на этапе а1"), при температуре ниже 200°C, без позднейшего обжига, чтобы получить сухую пропитанную подложку,

а3") контактирование сухой пропитанной подложки, полученной на этапе а2"), с раствором органического соединения, содержащего кислород, и/или азот, и/или серу, тем же или отличным от соединения, использовавшегося на этапе а1"), чтобы получить предшественник катализатора,

а4") факультативно, созревание предшественника катализатора, полученного на этапе а3"),

причем по меньшей мере одно из органических соединений на этапе а1") или этапе а3") выбрано из Г-валеролактона, 4-гидроксивалериановой кислоты, 2-пентеновой кислоты, 3-пентеновой кислоты или 4-пентеновой кислоты.

Само собой разумеется, рабочие условия, описанные выше, применимы и в рамках этого последнего варианта осуществления.

Способ получения обновленного катализатора

Катализатор согласно изобретению может быть обновленным катализатором. Этот катализатор можно получить способом, включающим следующие стадии:

а) контактирование регенерированного катализатора, содержащего подложку на основе оксида алюминия, или оксида кремния, или алюмосиликата, по меньшей мере одно соединение элемента группы VIB, по меньшей мере одно соединение элемента группы VIII и, возможно, фосфор, с по меньшей мере одной добавкой, выбранной из Г-валеролактона, 4-гидроксивалериановой кислоты, 2-пентеновой кислоты, 3-пентеновой кислоты или 4-пентеновой кислоты, чтобы получить предшественник катализатора,

б) сушка указанного предшественника катализатора, полученного на стадии а), при температуре ниже 200°C, без позднейшего обжига.

В соответствии со стадией а) регенерированный катализатор приводят в контакт с по меньшей мере одной добавкой, выбранной из Г-валеролактона, 4-гидроксивалериановой кислоты, 2-пентеновой кислоты, 3-пентеновой кислоты или 4-пентеновой кислоты, чтобы получить предшественник катализатора. Регенерированный катализатор представляет собой катализатор, который использовался в каталитической установке, в частности, при гидроочистке и/или гидрокрекинге, и который подвергся по меньшей мере одной стадии обжига, чтобы сжечь кокс (регенерация). Регенерация позволяет сжечь углерод, осажденный на катализаторе при его промышленном применении. Ее можно осуществить любыми средствами, известными специалисту. Обычно регенерацию проводят при температурах от 350°C до 550°C, чаще всего от 400°C до 520°C, или от 420°C до 520°C, или же от 450°C до 520°C, причем часто предпочитают температуры ниже 500°C.

Регенерированный катализатор содержит подложку на основе оксида алюминия, или оксида кремния, или алюмосиликата, по меньшей мере одно соединение элемента группы VIB, по меньшей мере одно соединение элемента группы VIII и, возможно, фосфор в соответствующих пропорциях, указанных выше. После регенерации (стадия обжига) гидрирующая функция регенерированного катализатора, содержащая элементы группы VIB и группы VIII, находится в оксидной форме. Наряду с фосфором она может также содержать и другие легирующие добавки, какие описаны выше.

Согласно этому варианту осуществления, контактирование на стадии а) включает следующие последовательные этапы:

а1") пропитка регенерированного катализатора, содержащего подложку на основе оксида алюминия, или оксида кремния, или алюмосиликата, по меньшей мере одно соединение элемента группы VIB, по меньшей мере одно соединение элемента группы VIII и, возможно, фосфор, пропиточным раствором, содержащим по меньшей мере одну добавку, выбранную из Г-валеролактона, 4-гидроксивалериановой кислоты, 2-пентеновой кислоты, 3-пентеновой кислоты или 4-пентеновой кислоты, чтобы получить предшественник катализатора,

а2") факультативно, созревание предшественника катализатора, полученного на этапе а1").

Предпочтительно, контактирование на стадии а) осуществляют путем пропитки регенерированного катализатора пропиточным раствором, содержащим по меньшей мере одну добавку, выбранную из Г-валеролактона, 4-гидроксивалериановой кислоты, 2-пентеновой кислоты, 3-пентеновой кислоты или 4-пентеновой кислоты, чтобы получить

предшественник катализатора.
Добавка или добавки, выбранные из Г-валеролактона, 4-гидроксивалериановой кислоты, 2-пентеновой кислоты, 3-пентеновой кислоты или 4-пентеновой кислоты, можно с успехом осадить в один или несколько этапов либо пропиткой в избытке, либо сухой пропиткой, либо любым другим способом, известным специалисту.

Предпочтительно, добавку или добавки, выбранные из Г-валеролактона, 4-гидроксивалериановой кислоты, 2-пентеновой кислоты, 3-пентеновой кислоты или 4-пентеновой кислоты, вводят сухой пропиткой, в присутствии или отсутствии растворителя, как описано выше.

Предпочтительно, растворитель в используемом пропиточном растворе является водой, что облегчает внедрение в промышленном масштабе.

Добавка или добавки, выбранные из Г-валеролактона, 4-гидроксивалериановой кислоты, 2-пентеновой кислоты, 3-пентеновой кислоты или 4-пентеновой кислоты, предпочтительно вводят пропиточный раствор в вышеописанных мольных отношениях к элементу группы VIB или группы VIII.

Когда, кроме того, желательно ввести дополнительную добавку (не считая добавки или добавок, выбранных из Г-валеролактона, 4-гидроксивалериановой кислоты, 2-пентеновой кислоты, 3-пентеновой кислоты или 4-пентеновой кислоты) или группу дополнительных добавок, выбранных из органических соединений, содержащих кислород, и/или азот, и/или серу, отличных от указанных добавок, эти дополнительные соединения можно ввести в пропиточный раствор на этапе a1''') или же путем дополнительного этапа пропитки в любой момент процесса получения до окончательной сушки на стадии b), при условии, что стадию обжига после введения не проводят. Эти соединения вводятся в пропорциях, описанных выше.

Согласно этапу a2'''), предшественник катализатора, полученный на этапе a1'''), оставляют созревать (факультативно) в вышеописанных условиях созревания.

В соответствии со стадией b) способа получения согласно изобретению, предшественник катализатора, который факультативно созревал на этапе a2'''), подвергают стадии сушки при температуре ниже 200°C без последующей стадии обжига, такая описана выше.

Сульфирование

Перед применением катализатора для реакции гидроочистки и/или гидрокрекинга выгодно преобразовать сухой катализатор, полученный согласно любому из вариантов введения, описанных в настоящем изобретении, в сульфированный катализатор, чтобы образовать его активные центры. Стадию активации или сульфирования осуществляют способами, хорошо известными специалисту, предпочтительно в сульфидо-восстановительной атмосфере в присутствии водорода и сероводорода.

После стадии b), осуществленной в соответствии с различными вариантами получения способа по изобретению, полученный катализатор предпочтительно подвергают стадии сульфирования без промежуточной стадии обжига.

Указанный сухой катализатор предпочтительно сульфируют *ex situ* или *in situ*. В качестве сульфидирующих агентов используются газообразный H₂S или любое другое соединение, содержащее серу, используемое для активации углеводородного сырья в целях сульфирования катализатора. Указанные серосодержащие соединения

предпочтительно выбирают из алкилдисульфидов, как, например, диметилдисульфид (DMDS), алкилсульфидов, как, например, диметилсульфид, тиолов, как, например, н-бутилмеркаптан (или 1-бутантиол), полисульфированных соединений типа трет-нонилполисульфида, или из любых других соединений, известных специалисту, которые позволяют достичь хорошего сульфирования катализатора. Предпочтительно, катализатор сульфuriруют *in situ* в присутствии сульфuriрующего агента и углеводородного сырья. Очень предпочтительно, катализатор сульфuriруют *in situ* в присутствии углеводородного сырья, дополненного диметилдисульфидом.

Способ гидроочистки и/или гидрокрекинга

Наконец, другим объектом изобретения является применение катализатора согласно изобретению или полученного способом получения согласно изобретению в процессах гидроочистки и/или гидрокрекинга углеводородных фракций.

Катализатор согласно изобретению, который предварительно предпочтительно был подвергнут стадии сульфирования, можно с успехом использовать для реакций гидроочистки и/или гидрокрекинга углеводородного сырья, такого как нефтяные фракции, фракции, полученные из угля, или углеводороды, полученные из природного газа, возможно в смесях, или же из углеводородной фракции, полученной из биомассы, и более конкретно, для реакций гидрирования, гидродеазотирования, гидродеароматизации, гидродесульфирования, гидродезоксигенирования, гидродеметаллизации или гидроконверсии углеводородного сырья.

В этих областях применения катализатор по изобретению, предпочтительно предварительно повергнутой стадии сульфирования, имеет улучшенную активность по сравнению с катализаторами прежнего уровня. Этот катализатор можно также с успехом использовать для предварительной обработки сырья для каталитического крекинга или гидрокрекинга, для гидродесульфирования остатков или глубокого гидродесульфирования газойлей (ULSD, от английского Ultra Low Sulfur Diesel).

Сырье, используемое в процессе гидроочистки, представляет собой, например, бензины, газойли, вакуумные газойли, атмосферные остатки, вакуумные остатки, атмосферные дистилляты, вакуумные дистилляты, тяжелый мазут, масла, воски и парафины, отработанные масла, деасфальтированные остатки или деасфальтированную сырую нефть, сырье с процессов термической или каталитической конверсии, лигноцеллюлозное сырье или, в более общем смысле, сырье из биомассы, используемое по отдельности или в смеси. Обработанное сырье, в частности, перечисленное выше, обычно содержит гетероатомы, такие, как сера, кислород и азот, а в случае тяжелого сырья оно чаще всего содержит также металлы.

Рабочие условия, используемые в процессах, осуществляющих реакции гидроочистки вышеописанного углеводородного сырья, обычно следующие: температура благоприятно составляет от 180°C до 450°C, предпочтительно от 250°C до 440°C, давление благоприятно составляет от 0,5 до 30 МПа, предпочтительно от 1 до 18 МПа, объемная часовая скорость благоприятно составляет от 0,1 до 20 ч⁻¹, предпочтительно от 0,2 до 5 ч⁻¹, и отношение водород/сырье, выраженное в объеме водорода, измеренном в нормальных условиях по температуре и давлению, деленном на объем жидкого сырья, благоприятно составляет от 50 л/л до 5000 л/л, предпочтительно 80-2000 л/л.

Согласно первому варианту применения, указанный способ гидроочистки по изобретению является способом гидроочистки, в частности, гидродесульфирования (HDS) фракции газойля, осуществляемым в присутствии по меньшей мере одного катализатора по изобретению. Указанный способ гидроочистки по изобретению

направлен на удаление соединений серы, присутствующих в указанной фракции газойля, чтобы достичь действующих экологических стандартов, а именно, допустимого содержания серы до 10 ppm. Он позволяет также снизить содержание ароматики и азота во фракции газойля, подвергнутой гидроочистке.

5 Указанная фракция газойля, подлежащая гидроочистке способом по изобретению, содержит от 0,02 до 5,0 вес.% серы. Она предпочтительно поступает с прямой перегонки (по-английски straight run gasoil), с установки коксования (по-английски coking), установки висбрекинга (visbreaking по-английски), установки парового крекинга (steam cracking по-английски), установки гидроочистки и/или гидрокрекинга более тяжелого сырья и/

10 или с установки каталитического крекинга (Fluid Catalytic Cracking по-английски). Указанная фракция газойля предпочтительно содержит по меньшей мере 90% соединений, температура кипения которых составляет от 250°C до 400°C при атмосферном давлении.

Способ гидроочистки указанной фракции газойля согласно изобретению

15 осуществляют в следующих рабочих условиях: температура от 200°C до 400°C, предпочтительно от 300°C до 380°C, полное давление от 2 МПа до 10 МПа, более предпочтительно от 3 МПа до 8 МПа, при отношении объема водорода к объему углеводородного сырья, выраженному в объеме водорода, измеренном в нормальных условиях по температуре и давлению и деленном на объем жидкого сырья, от 100 до

20 600 литров на литр, более предпочтительно от 200 до 400 литров на литр, и объемная часовая скорость от 1 до 10 ч⁻¹, предпочтительно от 2 до 8 ч⁻¹. Скорость VVH соответствует величине, обратной времени контакта, выраженному в часах, и определена как отношение объемного расхода жидкого углеводородного сырья к объему катализатора, загруженного в реакционную установку, осуществляющую способ

25 гидроочистки согласно изобретению. Реакционная установка, в которой осуществляется способ гидроочистки указанной фракции газойля согласно изобретению, предпочтительно работает с неподвижным слоем, с движущимся слоем или с кипящим слоем, предпочтительно с неподвижным слоем.

Согласно второму варианту применения, указанный способ гидроочистки и/или

30 гидрокрекинга по изобретению является способом гидроочистки (в частности, гидродесульфирования, гидродезазотирования, гидрирования ароматики) и/или гидрокрекинга фракции вакуумного дистиллята, осуществляемым в присутствии по меньшей мере одного катализатора по изобретению. Указанный способ гидроочистки и/или гидрокрекинга, называемый иначе способом предварительной обработки путем

35 гидрокрекинга, или гидрокрекингом согласно изобретению, направлен, в зависимости от конкретной ситуации, на удаление соединений серы, азота или ароматических соединений, присутствующих в указанной фракции дистиллята, чтобы осуществить предварительную обработку перед конверсией в процессах каталитического крекинга или гидроконверсии, или чтобы гидрокрекировать фракцию дистиллята, которая,

40 возможно, при необходимости была предварительно обработана раньше.

Вышеописанными способами гидроочистки и/или гидрокрекинга вакуумных дистиллятов можно обрабатывать самое разнообразное сырье. Обычно оно содержит по меньшей мере 20 об.% и часто по меньшей мере 80 об.% соединений, кипящих выше

45 340°C при атмосферном давлении. Сырье может представлять собой, например, вакуумные дистилляты, а также сырье, поступающее с установок экстракции ароматики из базовых смазочных масел или с установок депарафинизации растворителем базовых смазочных масел и/или деасфальтированных масел, или же может быть деасфальтированным маслом или парафинами с процесса Фишера-Тропша, или любой

смесью названных выше видов сырья. Обычно сырье имеет температуру кипения T5 выше 340°C при атмосферном давлении, еще лучше выше 370°C при атмосферном давлении, то есть 95% соединений, присутствующих в сырье, имеют точку кипения выше 340°C, еще лучше выше 370°C. Содержание азота в сырье, обрабатываемом способами согласно изобретению, обычно превышает 200 в.ч./млн, предпочтительно составляет от 500 до 10000 в.ч./млн. Содержание серы в сырье, обрабатываемом способами согласно изобретению, обычно составляет от 0,01 до 5,0 вес.%. В известных случаях сырье может содержать металлы (например, никель и ванадий). Содержание асфальтенов обычно ниже 3000 в.ч./млн.

Катализатор гидроочистки и/или гидрокрекинга обычно приводят в контакт в присутствии водорода с описанным выше сырьем при температуре выше 200°C, часто от 250°C до 480°C, благоприятно от 320°C до 450°C, предпочтительно от 330°C до 435°C, давлении выше 1 МПа, часто от 2 до 25 МПа, предпочтительно от 3 до 20 МПа, при объемной скорости от 0,1 до 20,0 ч⁻¹, предпочтительно 0,1-6,0 ч⁻¹, предпочтительно 0,2-3,0 ч⁻¹, и таком количестве введенного водорода, чтобы объемное отношение (в литрах водорода на литр углеводорода), выраженное в объеме водорода, измеренном в нормальных условиях по температуре и давлению, деленном на объем жидкого сырья, составляло от 80 до 5000 л/л, чаще всего от 100 до 2000 л/л. Указанные рабочие условия, применяющиеся в способах согласно изобретению, обычно позволяют достичь за один проход конверсии в продукты с точками кипения ниже 340°C при атмосферном давлении, лучше ниже 370°C при атмосферном давлении, более 15%, еще более предпочтительно в интервале от 20% до 95%.

Способы гидроочистки и/или гидрокрекинга вакуумных дистиллятов, в которых применяются катализаторы согласно изобретению, охватывают диапазоны давления и конверсии от мягкого гидрокрекинга до гидрокрекинга высокого давления. Под мягким гидрокрекингом понимается гидрокрекинг, приводящий к умеренным конверсиям, обычно ниже 40%, и осуществляемый при низком давлении, обычно от 2 МПа до 6 МПа.

Катализатор согласно изобретению может применяться самостоятельно, в одном или нескольких неподвижных каталитических слоях, в одном или нескольких реакторах в схеме гидрокрекинга, называемой одностадийной, с или без рециркуляции жидкости из непрореагировавшей фракции, или же в схеме гидрокрекинга, называемой двухстадийной, возможно в комбинации с катализатором гидроафинирования, находящимся до катализатора по настоящему изобретению.

Согласно третьему варианту применения, указанный способ гидроочистки и/или гидрокрекинга по изобретению предпочтительно проводится как предварительная обработка в процессе каталитического крекинга в псевдоожигенном слое (или FCC от английского Fluid Catalytic Cracking). Рабочие условия при предварительной обработке, что касается диапазона температуры, давления, степени рециркуляции водорода, объемной часовой скорости, обычно идентичны условиям, описанным выше для способов гидроочистки и/или гидрокрекинга вакуумных дистиллятов. Процесс FCC можно осуществить классическим способом, известным специалисту, в условиях крекинга, подходящих для получения углеводородных продуктов с более низким молекулярным весом. Краткое описание каталитического крекинга можно найти, например, в энциклопедии ULLMANS ENCYCLOPEDIA OF INDUSTRIAL CHEMISTRY, V. A18, 1991, pp 61-64.

Согласно четвертому варианту применения, указанный способ гидроочистки и/или гидрокрекинга по изобретению является способом гидроочистки (в частности,

гидродесульфирования) бензиновой фракции в присутствии по меньшей мере одного катализатора согласно изобретению.

В отличие от других способов гидроочистки, гидроочистка (в частности, гидродесульфирование) бензинов должна обеспечить достижение двух противоположных требований: глубокое гидродесульфирование бензинов и ограниченное гидрирование присутствующих ненасыщенных соединений, чтобы уменьшить снижение октанового числа.

Сырье обычно представляет собой углеводородную фракцию с интервалом кипения от 30°C до 260°C. Предпочтительно, эта углеводородная фракция является бензиновой фракцией. Очень предпочтительно, бензиновая фракция является фракцией олефинового бензина, поступающей, например, с установки каталитического крекинга (по-английски Fluid Catalytic Cracking).

Способ гидроочистки состоит в контактировании углеводородной фракции с катализатором согласно изобретению и водородом в следующих условиях: температура в интервале от 200°C до 400°C, предпочтительно от 230°C до 330°C, полное давление в интервале от 1 до 3 МПа, предпочтительно от 1,5 до 2,5 МПа, объемная часовая скорость VVH (Vitesse Volumique Horaire), определенная как объемный расход сырья, отнесенный к объему катализатора, в интервале от 1 до 10 ч⁻¹, предпочтительно от 2 до 6 ч⁻¹, и объемное отношение водород/бензиновое сырье в интервале от 100 до 600 Нл/л, предпочтительно от 200 до 400 Нл/л.

Способ гидроочистки бензинов можно осуществить в одном или нескольких последовательных реакторах типа реактора с неподвижным слоем или с кипящим слоем. Если способ реализуют в по меньшей мере двух последовательных реакторах, можно предусмотреть устройство удаления H₂S из потока, выходящего из первого реактора гидродесульфирования, прежде чем обрабатывать указанный поток во втором реакторе гидродесульфирования.

Следующие примеры демонстрируют значительное повышение активности катализаторов, полученных способом согласно изобретению, по сравнению с катализаторами уровня техники и детализируют изобретение, не ограничивая, тем не менее, его объем.

Примеры

Пример 1 : Получение катализаторов СоМоР на оксиде алюминия без органического соединения (C1 и C2 не по изобретению)

На алюмооксидную подложку, имеющую поверхность по БЭТ 230 м²/г, объем пор, определенный по ртутной порозиметрии, 0,78 мл/г и средний диаметр пор, определенный как среднеобъемный диаметр согласно ртутной порозиметрии, 11,5 нм, и имеющую форму экструдата, добавляют кобальт, молибден и фосфор. Пропиточный раствор готовят, растворяя при 90°C оксид молибдена (24,34 г) и гидроксид кобальта (5,34 г) в 7,47 г 85%-ного раствора фосфорной кислоты в воде. После сухой пропитки экструдаты оставляют созревать в атмосфере, насыщенной влагой, на 12 ч при температуре окружающей среды, затем сушат при 90°C в течение 16 часов. Полученный в результате сухой предшественник катализатора обозначен C1. Обжиг предшественника катализатора C1 при 450°C в течение 2 часов приводит к обожженному катализатору C2. Конечный состав катализаторов C1 и C2, выраженный в виде оксидов и отнесенный к массе сухого катализатора, следующий: MoO₃=22,5±0,2 вес.%, СоО=4,1±0,1 вес.% и Р₂О₅=4,0±0,1 вес.%.

Пример 2: Получение катализаторов СоМоР на оксиде алюминия путем совместной

пропитки (С3 и С4 не по изобретению, С5 и С6 по изобретению)

На алюмооксидную подложку, описанную выше в примере 1, которая представляет собой экструдат, добавляют кобальт, молибден и фосфор. Пропиточный раствор готовят, растворяя при 90°C оксид молибдена (28,13 г) и гидроксид кобальта (6,62 г) в 7,88 г 85%-ного раствора фосфорной кислоты в воде. После гомогенизации полученной смеси добавляют 37,79 г лимонной кислоты, после чего доводят объем раствора до объема пор в подложке, добавляя воду. Мольное отношение (лимонная кислота)/Мо равно 1 моль/моль, а отношение (лимонная кислота)/Со равно 2,8 моль/моль. После сухой пропитки экструдаты оставляли созревать в атмосфере, насыщенной влагой, на 12 часов при температуре окружающей среды, затем сушили при 120°C в течение 16 часов. Высушенный таким способом предшественник катализатора обозначен С3. Конечный состав катализатора С3, выраженный в виде оксидов и отнесенный к массе сухого катализатора, следующий: $\text{MoO}_3=22,7\pm0,2$ вес.%, $\text{CoO}=4,2\pm0,1$ вес.% и $\text{P}_2\text{O}_5=3,8\pm0,1$ вес.%.

Катализатор С4 готовили аналогично катализатору С3, но после гомогенизации раствора металлов, содержащего кобальт, молибден и фосфор, добавляли триэтиленгликоль (ТЕG), также в пропорции 1 моль на моль молибдена или же 2,8 моля на моль кобальта. Катализатор С4 оставляли созревать в атмосфере, насыщенной влагой, на 12 часов при температуре окружающей среды, затем сушили при 120°C в течение 16 часов. Конечный состав катализатора С4, выраженный в виде оксидов и отнесенный к массе сухого катализатора, следующий: $\text{MoO}_3=22,6\pm0,2$ вес.%, $\text{CoO}=4,1\pm0,1$ вес.% и $\text{P}_2\text{O}_5=3,9\pm0,1$ вес.%.

Катализаторы С5 и С6 по изобретению получали следующим образом. На алюмооксидную подложку, описанную выше в примере 1, которая представляет собой экструдат, добавляют кобальт, молибден и фосфор. Пропиточный раствор готовили, растворяя при 90°C оксид молибдена (78,75 г) и гидроксид кобальта (18,54 г) в 22,08 г 85%-ного раствора фосфорной кислоты в воде. После гомогенизации полученной смеси в раствор добавляли γ -валеролактон в эквимольной пропорции относительно молибдена, то есть 2,8 моля на моль кобальта, чтобы получить катализатор С5. Аналогично, добавляли 4-гидроксивалериановую кислоту в раствор в эквимольной пропорции относительно молибдена, то есть 2,8 моля на моль кобальта, чтобы получить катализатор С6. Объем раствора довели до объема пор в подложке, добавляя воду перед каждой пропиткой. После сухой пропитки экструдаты обоих катализаторов оставляли созревать в атмосфере, насыщенной влагой, на 12 часов при температуре окружающей среды, затем сушили при 120°C в течение 16 часов. Конечный состав катализатора С5, выраженный в виде оксидов и отнесенный к массе сухого катализатора, следующий: $\text{MoO}_3=22,4\pm0,2$ вес.%, $\text{CoO}=4,0\pm0,1$ вес.% и $\text{P}_2\text{O}_5=4,0\pm0,1$ вес.%. Конечный состав катализатора С6, выраженный в виде оксидов и отнесенный к массе сухого катализатора, следующий: $\text{MoO}_3=22,3\pm0,2$ вес.%, $\text{CoO}=3,8\pm0,1$ вес.% и $\text{P}_2\text{O}_5=4,2\pm0,1$ вес.%.

Пример 3 : Получение катализатора СоМоР на оксиде алюминия путем предварительной пропитки (С7 по изобретению)

На алюмооксидную подложку, описанную выше в примере 1, которая представляет собой экструдат, добавляют 24,7 г γ -валеролактона, разбавленного в воде, чтобы получить раствор с полным объемом, равным объему пор подложки. Затем полученным таким способом раствором пропитывают подложку путем сухой пропитки, после чего оставляют созревать в течение 3 часов в атмосфере, насыщенной влагой, при

температуре окружающей среды, затем проводят сушку при 120°C в течение 2 часов. Затем модифицированную подложку пропитывают новым пропиточным раствором, полученным путем растворения при высокой температуре оксида молибдена (27,00 г) и гидроксида кобальта (6,36 г) в 7,57 г 85%-ного раствора фосфорной кислоты в воде, заботясь о том, чтобы добавлением воды довести объем этого последнего раствора до объема пор в модифицированной подложке. После сухой пропитки экструдаты оставляли созревать в атмосфере, насыщенной влагой, на 3 ч при температуре окружающей среды, затем сушили при 120°C в течение 16 часов, получая катализатор С7. Конечный состав катализатора С7, выраженный в виде оксидов и отнесенный к массе сухого катализатора, следующий: $\text{MoO}_3=22,5\pm0,2$ вес.%, $\text{CoO}=4,1\pm0,1$ вес.% и $\text{P}_2\text{O}_5=4,0\pm0,1$ вес.%. Использовались такие количества, чтобы количество γ -валеролактона составляло один моль на моль молибдена и 2,8 молей на моль кобальта.

Пример 4: Получение катализаторов СоМоР на оксиде алюминия путем совместной пропитки при низком отношении "органическое соединение/Мо" (С8 не по изобретению и С9 по изобретению)

На алюмооксидную подложку, описанную выше в примере 1, которая представляет собой экструдат, добавляют кобальт, молибден и фосфор как для получения катализатора С3. Однако при приготовлении пропиточного раствора устанавливали молярное отношение лимонной кислоты к молибдену на уровне 0,25 моль/моль, то есть 0,70 моля лимонной кислоты на моль кобальта. После сухой пропитки экструдаты оставляли созревать в атмосфере, насыщенной влагой, на 12 часов при температуре окружающей среды, затем сушили 16 часов при 120°C. Полученный в результате сухой предшественник катализатора обозначен С8. Конечный состав катализатора С8, выраженный в виде оксидов и отнесенный к массе сухого катализатора, следующий: $\text{MoO}_3=22,5\pm0,2$ вес.%, $\text{CoO}=4,0\pm0,1$ вес.% и $\text{P}_2\text{O}_5=3,9\pm0,1$ вес.%).

На алюмооксидную подложку, описанную выше в примере 1, которая представляет собой экструдат, добавляют кобальт, молибден и фосфор как для получения катализатора С5. Однако при приготовлении пропиточного раствора устанавливали молярное отношение γ -валеролактона к молибдену на уровне 0,25 моль/моль, то есть 0,70 моля γ -валеролактона на моль кобальта. После сухой пропитки экструдаты оставляли созревать в атмосфере, насыщенной влагой, на 12 часов при температуре окружающей среды, затем сушили 16 часов при 120°C. Полученный в результате сухой предшественник катализатора обозначен С9. Конечный состав катализатора С9, выраженный в виде оксидов и отнесенный к массе сухого катализатора, следующий: $\text{MoO}_3=22,3\pm0,2$ вес.%, $\text{CoO}=4,1\pm0,1$ вес.% и $\text{P}_2\text{O}_5=4,3\pm0,1$ вес.%.

Пример 5 : Оценка катализаторов С1, С2, С3, С4 и С8 (не по изобретению) и С5, С6, С7 и С9 (по изобретению) в HDS газойля

Катализаторы С1, С2, С3, С4 и С8 (не по изобретению) и катализаторы С5, С6, С7 и С9 (по изобретению) исследовали в отношении HDS газойля.

Характеристики газойля, используемого как сырье: плотность при 15°C: 0,8522 г/см³, сера: 1,44 вес.%.

- Имитированная дистилляция:

PI:	155°C
10%:	247°C
50%:	315°C
90%:	392°C
PF:	444°C

Испытание проводилось в изотермическом пилотном реакторе с неподвижным слоем, через который жидкости движутся снизу вверх. После сульфирования *in situ* при 350°C в установке под давлением исследуемого газойля, к которому добавлено 2 вес.% диметилдисульфида, проводили испытание на гидродесульфирование в следующих

5 рабочих условиях: полное давление 7 МПа, объем катализатора 30 см³, температура 330-360°C, расход водорода 24 л/ч и расход сырья 60 см³/ч.

Каталитические характеристики исследованных катализаторов приведены в таблице 1. Они выражены в градусах Цельсия, исходя из сравнительного катализатора С2, выбранного в качестве эталона: они соответствуют разнице температуры, какую нужно

10 использовать, чтобы достичь содержания серы в выходящем потоке 50 ppm. Отрицательная величина означает, что целевое содержание серы достигается при более низкой температуре и, таким образом, имеет место повышение активности. Положительная величина означает, что целевое содержание серы достигается при более

15 высокой температуре и, следовательно, имеет место снижение активности. Полученные результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1 четко демонстрирует повышение каталитической активности, обеспечиваемое γ-валеролактоном, а также 4-гидроксивалериановой кислотой. Действительно, катализаторы С5, С6 и С7 (по изобретению) имеют более высокую

20 активность по сравнению с активностью, полученной для всех других катализаторов, оценивавшихся при одинаковых мольных долях органического соединения (1 моль/моль_{Mo}).

При одинаковом количестве добавки выигрыш максимален для катализаторов С5 и С6, которые более активны, чем катализаторы С3 и С4, полученные соответственно

25 с лимонной кислотой или TEG, которые являются менее активными.

Активность катализатора С7 остается намного выше, чем у базового катализатора С2 или у сухого катализатора С1 без Г-валеролактона и без 4-гидроксивалериановой кислоты.

Преимущество катализатора согласно изобретению остается значительным и при

30 очень низком содержании органического соединения, как это показывает катализатор С9 с γ-валеролактоном, собственная эффективность которого выше, чем у других соединений, которые необходимо вводить в большей пропорции, чтобы наблюдался значительный каталитический эффект.

Таблица 1. Относительная активность катализаторов С1, С2, С3, С4 и С8 (не по изобретению) и С5, С6, С7 и С9 (по изобретению) в сравнении с катализатором С2 (не по изобретению) в гидродесульфировании газойля при одинаковом объеме

35

Катализатор (сравнительный или по изобретению)	Используемое органическое соединение и мольное отноше- ние/Mo	Способ введения органическо- го соединения (пост-/со-/пред-пропитка)	Термообработка	Активность в HDS
С1 (сравн.)	нет	-	сушка 120°C	база+1,1°C
С2 (сравн.)	нет	-	обжиг	база
С3 (сравн.)	лимонная кислота - 1,0	СО	сушка 120°C	база - 3,1°C
С4 (сравн.)	ТЕГ - 1,0	СО	сушка 120°C	база - 5,3°C
С5 (изобр.)	Г-валеролактон - 1,0	СО	сушка 120°C	база - 7,3°C
С6 (изобр.)	4-гидроксивалериановая кисло- та - 1,0	СО	сушка 120°C	база - 6,8°C
С7 (изобр.)	Г-валеролактон - 1,0	ПРЕД	сушка 120°C	база - 6,2°C
С8 (сравн.)	лимонная кислота - 0,25	СО	сушка 120°C	база -2,2°C
С9 (изобр.)	Г-валеролактон - 0,25	СО	сушка 120°C	база - 4,4°C

(57) Формула изобретения

1. Катализатор для гидроочистки и/или гидрокрекинга углеводородных фракций, содержащий подложку на основе оксида алюминия, или оксида кремния, или алюмосиликата, по меньшей мере один элемент группы VIII, по меньшей мере один элемент группы VIB и по меньшей мере одну добавку, выбранную из Γ -валеролактона, 4-гидроксивалериановой кислоты, 2-пентеновой кислоты, 3-пентеновой кислоты или 4-пентеновой кислоты,

где полное мольное отношение указанной(ых) добавки или добавок к элементу(ам) группы VIB в предшественнике катализатора составляет от 0,2 до 2,0 моль/моль в расчете на компоненты, введенные в пропиточный раствор или растворы, и

где полное мольное отношение указанной(ых) добавки или добавок к элементу(ам) группы VIII в предшественнике катализатора составляет от 0,1 до 5,0 моль/моль в расчете на компоненты, введенные в пропиточный раствор или растворы,

причем указанный катализатор является по меньшей мере частично сульфидированным.

2. Катализатор по п. 1, в котором содержание элемента группы VIB, выраженное в расчете на оксид металла группы VIB, составляет от 5 до 40 вес.% от полного веса катализатора, а содержание элемента группы VIII, выраженное в расчете на оксид металла группы VIII, составляет от 1 до 10 вес.% от полного веса катализатора.

3. Катализатор по п. 1 или 2, в котором мольное отношение элемента группы VIII к элементу группы VIB в катализаторе составляет от 0,1 до 0,8.

4. Катализатор по одному из пп. 1-3, который дополнительно содержит фосфор, причем содержание фосфора, выраженное в расчете на P_2O_5 , составляет от 0,1 до 20 вес.% от полного веса катализатора и соотношение содержания фосфора и элемента группы VIB в катализаторе больше или равно 0,05.

5. Катализатор по одному из пп. 1-4, у которого полное содержание добавки или добавок, выбранных из Γ -валеролактона, 4-гидроксивалериановой кислоты, 2-пентеновой кислоты, 3-пентеновой кислоты или 4-пентеновой кислоты, составляет от 1 до 35 вес.% от полного веса катализатора.

6. Катализатор по одному из пп. 1-5, который в дополнение к добавке, выбранной из Γ -валеролактона, 4-гидроксивалериановой кислоты, 2-пентеновой кислоты, 3-пентеновой кислоты или 4-пентеновой кислоты, содержит также органическое соединение, причем указанное органическое соединение содержит кислород, и/или азот, и/или серу.

7. Катализатор по п. 6, в котором органическое соединение выбрано из соединений, содержащих одну или несколько химических функциональных групп, выбранных из карбоксильной, спиртовой, тиоловой, тиоэфирной, сульфоновой, сульфоксидной групп, группы простого эфира, альдегидной, кетоновой, сложноэфирной, карбонатной групп, аминоксидной, нитрильной, имидной, оксимовой, мочевиной и амидной групп.

8. Катализатор по п. 7, в котором органическое соединение выбрано из триэтиленгликоля, диэтиленгликоля, этилендиаминтетрауксусной кислоты, малеиновой кислоты, лимонной кислоты, диметилформамида, бицина или трицина.

9. Катализатор по одному из пп. 1-8, в котором подложка содержит от 0,1 до 50 вес.% цеолита.

10. Способ получения катализатора по одному из пп. 1-9, включающий следующие стадии:

а) приведение по меньшей мере одного компонента, содержащего элемент группы

VIB, по меньшей мере одного компонента, содержащего элемент группы VIII, по меньшей мере одной добавки, выбранной из Г-валеролактона, 4-гидроксивалериановой кислоты, 2-пентеновой кислоты, 3-пентеновой кислоты или 4-пентеновой кислоты, и, необязательно, фосфора в контакт с подложкой на основе оксида алюминия, или оксида кремния, или алюмосиликата или приведение регенерированного катализатора, содержащего подложку на основе оксида алюминия, или оксида кремния, или алюмосиликата, по меньшей мере один компонент, содержащий элемент группы VIB, по меньшей мере один компонент, содержащий элемент группы VIII и, необязательно, фосфор, в контакт с по меньшей мере одной добавкой, выбранной из Г-валеролактона, 4-гидроксивалериановой кислоты, 2-пентеновой кислоты, 3-пентеновой кислоты или 4-пентеновой кислоты, с получением предшественника катализатора,

где полное мольное отношение указанной(ых) добавки или добавок к элементу(ам) группы VIB в предшественнике катализатора составляет от 0,2 до 2,0 моль/моль в расчете на компоненты, введенные в пропиточный раствор или растворы, и

где полное мольное отношение указанной(ых) добавки или добавок к элементу(ам) группы VIII в предшественнике катализатора составляет от 0,1 до 5,0 моль/моль в расчете на компоненты, введенные в пропиточный раствор или растворы,

б) сушку указанного предшественника катализатора, полученного на стадии а), при температуре ниже 200°C без последующего обжига;

с) по меньшей мере частичное сульфидирование полученного катализатора *ex situ* или *in situ*.

11. Способ по п. 10, в котором стадия а) является следующей:

а') пропитка подложки на основе оксида алюминия, или оксида кремния, или алюмосиликата по меньшей мере одним раствором, содержащим по меньшей мере один элемент группы VIB, по меньшей мере один элемент группы VIII, по меньшей мере одну добавку, выбранную из Г-валеролактона, 4-гидроксивалериановой кислоты, 2-пентеновой кислоты, 3-пентеновой кислоты или 4-пентеновой кислоты, и, необязательно, фосфор, с получением предшественника катализатора.

12. Способ по п. 10, в котором стадия а) включает следующие этапы:

а1) пропитка подложки на основе оксида алюминия, или оксида кремния, или алюмосиликата по меньшей мере одним раствором, содержащим по меньшей мере один элемент группы VIB, по меньшей мере один элемент группы VIII и, необязательно, фосфор, чтобы получить пропитанную подложку,

а2) сушка пропитанной подложки, полученной на этапе а1), при температуре ниже 200°C, чтобы получить сухую пропитанную подложку, и, необязательно, обжиг сухой пропитанной подложки, чтобы получить обожженную пропитанную подложку,

а3) пропитка сухой и, необязательно, обожженной пропитанной подложки, полученной на этапе а2), пропиточным раствором, содержащим по меньшей мере одну добавку, выбранную из Г-валеролактона, 4-гидроксивалериановой кислоты, 2-пентеновой кислоты, 3-пентеновой кислоты или 4-пентеновой кислоты, чтобы получить предшественник катализатора,

а4) необязательно созревание предшественника катализатора, полученного на этапе а3).

13. Способ по п. 10, в котором стадия а) включает следующие этапы:

а1') подготовка подложки, содержащей по меньшей мере одну добавку, выбранную из Г-валеролактона, 4-гидроксивалериановой кислоты, 2-пентеновой кислоты, 3-пентеновой кислоты или 4-пентеновой кислоты, и, необязательно, по меньшей мере часть фосфора,

а2') пропитка подложки, полученной на этапе а1'), пропиточным раствором, содержащим по меньшей мере один элемент группы VIB, по меньшей мере один элемент группы VIII и, необязательно, фосфор, чтобы получить предшественник катализатора, а3') необязательно, созревание предшественника катализатора, полученного на этапе а2').

14. Способ по п. 10, в котором стадия а) включает следующие этапы:

а1") приведение раствора, содержащего по меньшей мере один элемент группы VIB, по меньшей мере один элемент группы VIII, по меньшей мере одно содержащее кислород, и/или азот, и/или серу органическое соединение и, необязательно, фосфор, путем совместной пропитки в контакт с подложкой на основе оксида алюминия, или оксида кремния, или алюмосиликата, чтобы получить пропитанную подложку,

а2") сушка пропитанной подложки, полученной на этапе а1"), при температуре ниже 200°C без последующего обжига, чтобы получить сухую пропитанную подложку,

а3") приведение сухой пропитанной подложки, полученной на этапе а2"), в контакт с раствором органического соединения, содержащего кислород, и/или азот, и/или серу, идентичного соединению, использовавшемуся на этапе а1"), или отличного от него, чтобы получить предшественник катализатора,

а4") необязательно, созревание предшественника катализатора, полученного на этапе а3"),

причем по меньшей мере одно из органических соединений на этапе а1") или этапе а3") выбрано из Г-валеролактона, 4-гидроксивалериановой кислоты, 2-пентеновой кислоты, 3-пентеновой кислоты или 4-пентеновой кислоты.

15. Способ по п. 10, в котором стадия а) включает следующие этапы:

а1''') пропитка регенерированного катализатора, содержащего подложку на основе оксида алюминия, или оксида кремния, или алюмосиликата, по меньшей мере одно соединение элемента группы VIB, по меньшей мере одно соединение элемента группы VIII и, необязательно, фосфор, пропиточным раствором, содержащим по меньшей мере одну добавку, выбранную из Г-валеролактона, 4-гидроксивалериановой кислоты, 2-пентеновой кислоты, 3-пентеновой кислоты или 4-пентеновой кислоты, чтобы получить предшественник катализатора,

а2''') необязательно, созревание предшественника катализатора, полученного на этапе а1''').

16. Применение катализатора по одному из пп. 1-9 или полученного способом по одному из пп. 10-15 в способе гидроочистки и/или гидрокрекинга углеводородных фракций.