



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 245 191** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) МПК⁷ **B 01 J 29/06, 23/882, 23/883,**
37/02, 37/04, C 10 G 45/08, 45/60

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: **2000105594/04, 10.03.2000**

(24) Дата начала действия патента: **10.03.2000**

(30) Приоритет: **12.03.1999 IT MI99A000504**

(43) Дата публикации заявки: **27.11.2001**

(45) Опубликовано: **27.01.2005 Бюл. № 3**

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **US 5378352A, 03.01.1995. EP 0748652A1, 18.12.1996. RU 2067023 C1, 27.09.1996. RU 2142339 C1, 19.12.1999. EP 0448117A, 25.09.1991. US 5152885 A, 06.10.1992.**

Адрес для переписки:

191036, Санкт-Петербург, а/я 24, "НЕВИНПАТ", пат.пов. А.В.Поликарпову, рег.№ 0009

(72) Автор(ы):

**ДЗАНИБЕЛЛИ Лаура (ИТ),
ФЕРРАРИ Марко (ИТ),
АРРИГОНИ Вирджинио (ИТ)**

(73) Патентообладатель(ли):

**Аджип Петроли С.п.А. (ИТ),
Эникетнолодже С.п.А. (ИТ)**

(54) КАТАЛИТИЧЕСКАЯ КОМПОЗИЦИЯ ДЛЯ ОБЛАГОРАЖИВАНИЯ УГЛЕВОДОРОДНЫХ СМЕСЕЙ, СПОСОБ ЕЕ ПРИГОТОВЛЕНИЯ (ВАРИАНТЫ) И СПОСОБ ГИДРООЧИСТКИ УГЛЕВОДОРОДНЫХ СМЕСЕЙ

(57) Реферат:

Настоящее изобретение относится к каталитической композиции, способам его приготовления и способу гидроочистки углеродных смесей, имеющих диапазон кипения в интервале от 35 до 250°C, содержащих примеси серы. Описана каталитическая композиция, содержащая бета-цеолит, металл VIII группы, металл VI в группы, возможно, один или более оксидов в качестве носителя. Описаны способы ее приготовления (варианты) путем пропитки

бета-цеолита одновременно или последовательно растворами солей металлов VIII и VI в групп, либо смешением, либо посредством золь-гелевой технологии. Описан также способ гидроочистки углеродных смесей с использованием вышеуказанной каталитической композиции. Технический эффект – повышенная изомеризирующая активность каталитической системы, высокая степень конверсии смеси углеводородов, осуществление процесса в одну стадию. 9 н. и 31 з.п. ф-лы, 2 табл.

RUSSIAN FEDERATION



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 245 191** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) Int. Cl.⁷ **B 01 J 29/06, 23/882, 23/883,
37/02, 37/04, C 10 G 45/08, 45/60**

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: **2000105594/04, 10.03.2000**

(24) Effective date for property rights: **10.03.2000**

(30) Priority: **12.03.1999 IT MI99A000504**

(43) Application published: **27.11.2001**

(45) Date of publication: **27.01.2005 Bull. 3**

Mail address:

**191036, Sankt-Peterburg, a/ja 24, "NEVINPAT",
pat.pov. A.V.Polikarpovu, reg.№ 0009**

(72) Inventor(s):

**DZANIBELLI Laura (IT),
FERRARI Marko (IT),
ARRIGONI Virzhinio (IT)**

(73) Proprietor(s):

**Adzhip Petroli S.p.A. (IT),
Ehnikolodzhe S.p.A. (IT)**

(54) **CATALYTIC COMPOSITION FOR REFINING HYDROCARBON MIXTURES, METHOD FOR PREPARATION THEREOF (OPTIONS), AND METHOD OF HYDROFINING OF HYDROCARBON MIXTURES**

(57) Abstract:

FIELD: petroleum processing catalysts.

SUBSTANCE: invention related to hydrofining of hydrocarbon mixtures with boiling range 35 to 250°C and containing no sulfur impurities provides catalytic composition containing β-zeolite, group VIII metal, group VI metal, and possibly one or more

oxides as carrier. Catalyst is prepared either by impregnation of β-zeolite, simultaneously or consecutively, with groups VIII and VI metal salt solutions, or by mixing, or by using sol-gel technology.

EFFECT: increased isomerization activity of catalytic system at high degree of hydrocarbon conversion performed in a single stage.

40 cl, 2 tbl, 19 ex

RU 2 245 191 C2

RU 2 245 191 C2

Настоящее изобретение относится к каталитическим композициям, которые содержат бета-цеолит, металл VIII группы, металл VI B группы и, возможно, один или более оксидов в качестве носителя. Каталитическая система, в соответствии с настоящим изобретением, может применяться для гидроочистки углеводородных смесей и более точно для
5 облагораживания углеводородных смесей, кипящих в диапазоне кипения бензино-лигроиновой фракции, содержащих примеси серы, т.е. при гидродесульфурации с одновременным скелетной изомеризацией и пониженной степенью гидрогенизации олефинов, содержащихся в указанных углеводородных смесях, причем весь процесс осуществляют в одну стадию. В частности, эта каталитическая система может
10 использоваться для облагораживания смесей углеводородов, кипящих в диапазоне кипения бензино-лигроиновой фракции (нафты) и получаемых после крекинговых процессов, предпочтительно смесей углеводородов, имеющих точку кипения в диапазоне бензино-лигроиновой фракции и получаемых после флюид-каталитического крекинга (ФКК).

Углеводороды, которые кипят в диапазоне бензино-лигроиновой фракции нефти,
15 получаемые после ФКК (т.е. бензиновая фракция), используют как компонент для смешивания с получением бензинов. Для этого им необходимо иметь высокое октановое число и вместе с тем низкое содержание серы, чтобы соответствовать накладываемым законодательством ограничениям, которые становятся все более строгими, для того, чтобы сократить выброс загрязняющих веществ. На самом деле сера, присутствующая в
20 бензиновых смесях, в основном (>90%) появляется из бензиновой фракции, получаемой в результате ФКК.

Эта фракция также богата олефинами, которые имеют высокое октановое число. В процессах гидрирования, используемых для десульфурации, также происходит гидрирование присутствующих олефинов с соответствующим значительным снижением
25 октанового числа (RON и MON). Поэтому возникла необходимость в поиске каталитической системы, которая сокращала бы содержание серы в углеводородных смесях, которые кипят в диапазоне кипения бензино-лигроиновой фракции, и в то же самое время уменьшала бы октановые потери (RON и MON), что могло бы быть достигнуто, например, скелетной изомеризацией присутствующих олефинов и/или замедлением гидрирования двойных
30 олефиновых связей.

Известно использование цеолитов со средним размером пор в качестве катализаторов изомеризации и последующего восстановления октана в загрузках, уже подвергавшихся десульфурации (патенты США 5298150, США 5320742, США 5326462, США 53118690, США 5360532, США 5500108, США 5510016, США 5554274, США 599439). В этих известных
35 процессах для того, чтобы обеспечить гидродесульфурацию со снижением потерь октанового числа, необходимы две стадии, с использованием на первой стадии катализаторов, пригодных для десульфурации, а на второй стадии - катализаторов для восстановления октанового числа.

В патенте США 5378352 описан одностадийный процесс десульфурации
40 углеводородных фракций с температурами кипения в диапазоне бензиновых фракций, с использованием катализатора, который содержит металл VIII группы, металл VI группы, цеолит, выбранный из ZSM-5, ZSM-11, ZSM-22, ZSM-23, ZSM-35, ZSM-48, ZSM-50, MCM-22 и морденита, и оксид металла в качестве лиганда, с температурой процесса предпочтительно выше 340° C.

Некоторые каталитические материалы, содержащие металлы VIII группы и VI B группы, огнеупорный носитель и цеолит, выбранный из ZSM-35, ZSM-5, морденита и фюзита, описанные в EP 442159, EP 437877, EP 434123, используются при изомеризации и диспропорционировании олефинов; в патенте США 4343692 - при гидродепарафинизации; в патенте США 4519900 - при гидроденитрации; в EP 072220 - в двухстадийных процессах,
50 состоящих из депарафинизации и гидродесульфурации; в патенте США 4959140 - для проводимого в две стадии процесса гидрокрекинга.

Авторы неожиданно обнаружили новую каталитическую систему, которую можно использовать для гидроочистки углеводородных смесей, и более точно каталитическую

систему, с помощью которой возможна десульфурация с высокой степенью конверсии смеси углеводородов, которые кипят в диапазоне бензино-лигроиновой фракции, содержащих серу и олефины, с одновременным осуществлением скелетной изомеризации присутствующих олефинов с низкой степенью гидрирования двойных олефиновых связей.

5 Эта новая каталитическая система также активна при температурах и давлениях, которые ниже, чем предпочтительно применяемые в известных способах десульфурации.

Как скелетная изомеризация, так и сокращенное олефиновое гидрирование дают возможность получения углеводородных смесей, кипящих в диапазоне бензино-лигроиновой фракции, с очень низким RON (исследовательским октановым

10 числом) и MON (моторным октановым числом).

Каталитические композиции в соответствии с настоящим изобретением могут использоваться не только для десульфурации углеводородных фракций, которые кипят в диапазоне бензино-лигроиновой фракции (130-250° C), т.е. фракций с низким содержанием олефинов, но также и сырья из всей бензино-лигроиновой фракции, которое кипит в

15 диапазоне от 35 до 250° C, т.е. в случае фракций с высоким содержанием олефинов. На самом деле каталитическая система по настоящему изобретению обладает высокой селективностью десульфурации по сравнению с гидрированием, что дает дополнительные преимущества в отношении восстановления октанового числа в конечном бензине.

Задачей настоящего изобретения, следовательно, является каталитическая композиция,

20 которая содержит бета-цеолит, металл VIII группы, металл VI B группы и, возможно, один или более оксидов в качестве носителя.

Бета-цеолит - это пористый кристаллический материал, описанный в патенте США 3308069, имеющий молярный состав оксидов, отвечающий следующей формуле:



25 в которой: x меньше 1, предпочтительно меньше 0,75; y изменяется в интервале от 5 до 100; w изменяется в диапазоне от 0 до 4; M - металл, выбранный из металлов IA, IIA, IIIA групп или переходный металл; n - валентность M и Q - ион водорода, ион аммония, органический катион или их смесь. Предпочтительно y больше 5 и меньше 50.

В соответствии с наиболее предпочтительным вариантом изобретения бета-цеолит

30 находится в кислотной форме, т.е. в форме, в которой катионные центры цеолита в основном заняты ионами водорода. Более предпочтительно, чтобы не менее 80% катионных центров были заняты ионами водорода.

В соответствии с вариантом изобретения, в котором каталитическая композиция

35 содержит бета-цеолит и металлы VIII и VI B групп, предпочтительно, чтобы указанный цеолит присутствовал в количестве, составляющем от 70 до 90%; когда каталитическая композиция содержит также один или более оксидов в качестве носителя, предпочтительно, чтобы указанный цеолит присутствовал в количестве, составляющем от 5 до 30% (масс.) по отношению к общей массе катализатора.

Катализаторы, используемые в настоящем изобретении, предпочтительно содержат

40 кобальт или никель в качестве металла VIII группы, в то время как металл VI B группы предпочтительно выбирают из молибдена или вольфрама. Согласно наиболее предпочтительному варианту изобретения используют кобальт и молибден. Массовое содержание металла VIII группы предпочтительно составляет от 1 до 10% по отношению к общей массе катализатора, еще более предпочтительно от 2 до 6%; массовое содержание

45 металла VI B группы предпочтительно составляет от 4 до 20% по отношению к общей массе катализатора, еще более предпочтительно от 7 до 13%. Массовые содержания металла VI B группы и металла VIII группы относятся к содержанию металлов, выраженных в виде элементарного металла VI B группы и элементарного металла VIII группы; в полученном катализаторе металлы VI B и VIII групп находятся в форме оксидов. В

50 соответствии с наиболее предпочтительным вариантом изобретения молярное соотношение между металлом VIII группы и металлом VI B группы меньше или равно 2, предпочтительно меньше или равно 1.

Оксид, используемый в качестве носителя, предпочтительно представляет собой оксид

элемента Z, выбранного из кремния, алюминия, титана, циркония и их смеси. Носитель каталитической композиции может состоять из одного или более оксидов, и используемый оксид предпочтительно является оксидом алюминия или же оксидом алюминия, смешанным с оксидом, выбранным из оксида кремния или оксида циркония.

5 Каталитические композиции в соответствии с настоящим изобретением могут быть приготовлены традиционными способами, например пропиткой бета-цеолита раствором, содержащим соль металла VI В группы и соль металла VIII группы, сушкой и прокаливанием. Пропитку можно также производить с использованием раствора, содержащего соль металла VI В группы, и раствора, содержащего соль металла VIII

10 группы.

Если катализатор содержит один или более оксидов в качестве носителя, он может быть приготовлен смешиванием цеолита с оксидом с последующей экструзией, прокаливанием, возможным обменным процессом, который снижает содержание натрия, сушкой, пропиткой раствором, содержащим соль металла VI В группы, сушкой, прокаливанием, пропиткой

15 раствором соли металла VIII группы, сушкой и прокаливанием.

В соответствии с наиболее предпочтительным вариантом выполнения настоящего изобретения каталитические композиции, которые содержат один или более оксидов в качестве носителя, готовят посредством золь-гелевой технологии, осуществляемой следующим образом:

20 а) готовят спиртовую дисперсию, содержащую растворимую соль металла VIII группы, бета-цеолит и одно или более органических соединений, способных образовывать оксид или оксиды-носители;

б) готовят водный раствор, содержащий растворимую соль металла VI В группы и, возможно, гидроксид тетраалкиламмония, имеющий формулу R_4NOH ;

25 в) спиртовую дисперсию и водный раствор перемешивают и получают гель;

г) осуществляют старение геля при температуре в интервале от 10 до 40° C;

д) гель высушивают;

е) гель прокаливают.

30 Каталитические композиции, полученные таким образом, имеют высокую площадь поверхности ($> 200 \text{ м}^2/\text{г}$) и большой объем пор ($>0.5 \text{ см}^3/\text{г}$) с распределением внутри мезопористого (среднепористого) диапазона.

На операции а) этого приготовления соль металла VIII группы представляет собой, например, нитрат, гидроксид, ацетат, оксалат, предпочтительно нитрат.

35 Органическое соединение, способное образовывать оксид или оксиды-носители посредством гидролиза и последующих операций гелеобразования и прокаливания, представляет собой соответствующий алкоксид или алкоксиды, в которых алкоксидные заместители имеют формулу $(R'O)-$, в которой R' представляет собой алкил, содержащий от 2 до 6 углеродных атомов. Алкоксид предпочтительно является алкоксидом элемента Z, выбранного из кремния, алюминия, титана, циркония и их смесей; в частности, когда Z

40 является алюминием, то это триалкоксид, имеющий формулу $(R'O)_3Al$, в котором R' предпочтительно представляет собой изопропил или вторичный бутил; когда Z является кремнием, то это тетраалкоксид, имеющий формулу $(R'O)_4Si$, в котором R' является предпочтительно этилом, и когда Z представляет собой Zr, то это алкоксид, имеющий формулу $(R'O)_4Zr$, в котором R' предпочтительно является изопропилом.

45 На операции б) растворимая соль металла VI В группы может представлять собой ацетат, оксалат или соли аммония и предпочтительно является аммонийной солью. Гидроксид тетраалкиламмония имеет формулу R_4NOH , в которой R является алкильной группой, содержащей от 2 до 7 углеродных атомов. В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления изобретения раствор на операции б) содержит также формамид

50 (химический агент, регулирующий сушку), который способствует стабилизации пористой структуры на операции сушки.

Количества реагентов выбирают в зависимости от состава конечного катализатора.

На операции в), согласно предпочтительной последовательности, раствор, полученный

на операции б), добавляют к суспензии, полученной на операции а).

На операции г) полученный гель выдерживают при температуре, составляющей от 10 до 40° С, в течение 15-25 часов.

Операцию д) осуществляют при температуре, составляющей от 80 до 120° С.

5 Операцию е) проводят при температуре, составляющей от 400 до 600° С.

Согласно другому варианту осуществления настоящего изобретения каталитическая система, содержащая одни или более оксидов в качестве носителя, может быть приготовлена следующим образом:

10 а) готовят спиртовую дисперсию, содержащую бета-цеолит и одно или более органических соединений, способных образовывать оксид или оксиды-носители;

б) готовят водный раствор, содержащий гидроксид тетраалкиламмония, имеющий формулу R_4NOH ;

в) спиртовую дисперсию и водный раствор перемешивают и получают гель;

15 г) осуществляют старение геля при температуре, составляющей от 10 до 40° С;

д) гель сушат;

е) гель прокаливают;

ж) прокаленный продукт пропитывают раствором, содержащим соль металла VI В группы, сушат, прокаливают, пропитывают раствором, содержащим соль металла VIII группы, сушат и прокаливают.

20 Количества реагентов выбирают в зависимости от состава конечного катализатора. Используемые реагенты те же, что и при золь-гелевом синтезе.

В соответствии с еще одним вариантом осуществления изобретения каталитические композиции, содержащие оксид или оксиды-носители, можно готовить следующим образом:

25 а) готовят спиртовую дисперсию, содержащую растворимую соль металла VIII группы, и одно или более органических соединений, способных образовывать оксид или оксиды-носители;

б) готовят водный раствор, содержащий растворимую соль металла VI В группы и, возможно, гидроксид тетраалкиламмония, имеющий формулу R_4NOH ;

30 в) спиртовую дисперсию и водный раствор перемешивают и получают гель;

г) осуществляют старение геля при температуре, составляющей от 10 до 40° С;

д) гель сушат;

е) осуществляют механическое смешивание высушенного продукта с бета-цеолитом;

ж) проводят прокаливание.

35 Используемые реагенты те же самые, что и при золь-гелевом синтезе. Количества реагентов выбирают в зависимости от состава конечного катализатора.

Согласно следующему варианту осуществления настоящего изобретения каталитические композиции, содержащие один или более оксидов в качестве носителя, можно готовить следующим образом:

40 а) пропиткой носителя, состоящего из одного или более оксидов, солью металла VI В группы и солью металла VIII группы;

б) сушкой и прокаливанием материала, полученного на операции а);

в) смешиванием пропитанного оксида, полученного на операции б), с бета-цеолитом.

Количества реагентов выбирают в зависимости от состава конечного катализатора.

45 Пропитки на операции а) осуществляют любым традиционным способом, соли металлов VI В и VIII групп находятся в водных растворах. Когда используют отдельные водные растворы металла VI В группы и металла VIII группы, то операция сушки и прокаливания может быть введена между двумя пропитками. До операции в) пропитанный оксид может быть измельчен и просеян до частиц размером <0,2 мм и затем, на операции в), перемешан с цеолитом путем физического смешивания или диспергирования частиц в органическом растворителе типа циклогексана или циклогексанола. Растворитель выпаривают, а частицы катализатора сушат и прокаливают. Смешивание на операции в) можно осуществлять также смешиванием и гомогенизацией твердой смеси, содержащей пропитанный оксид (с размерами частиц <0,2 мм), цеолит, лиганд и, возможно, горючие

органические полимеры.

Полученная таким образом смесь может быть смешана с пептизирующим кислотным раствором, экструдирована, высушена и прокалена любым традиционным способом. В альтернативном варианте паста может быть гранулирована, высушена и прокалена любым традиционным способом.

Катализаторы, используемые в способе по настоящему изобретению, могут быть использованы как таковые или предпочтительно экструдированы в соответствии с известными технологиями, например с использованием пептизирующего агента, такого как раствор уксусной кислоты, и, возможно, лиганда псевдобогемитового типа, добавляемого к катализатору для получения пасты, которую можно экструдировать. В частности, когда катализаторы готовятся золь-гелевым способом, добавление лиганда во время процесса экструдирования необязательно.

Продукты по настоящему изобретению можно использовать в качестве катализаторов для гидроочистки углеводородных смесей и более точно для облагораживания углеводородных смесей, которые кипят в диапазоне бензино-лигроиновой фракции.

Задачей настоящего изобретения, следовательно, также является гидроочистка углеводородных смесей, характеризуемая использованием каталитической композиции, которая состоит из бета-цеолита, металла VIII группы, металла VI В группы и, возможно, одного или нескольких оксидов в качестве носителя.

В соответствии с этим наиболее предпочтительный вариант осуществления изобретения относится к гидродесульфурации углеводородных смесей, имеющих диапазоны температур кипения в интервале примерно от 35 до 250 ° С, содержащих олефины и по меньшей мере 150 млн ч. (ppm) серы, с одновременной скелетной изомеризацией этих олефинов, которая включает контактирование этих смесей в присутствии водорода с каталитической композицией, которая содержит бета-цеолит, металл VIII группы, металл VI В группы и, возможно, один или более оксидов в качестве носителя.

Когда используют каталитическую композицию, содержащую бета-цеолит, металл VI В группы и металл VIII группы, способ в соответствии с настоящим изобретением осуществляют при температуре, составляющей от 220 до 360 ° С, предпочтительно между 300 и 350 ° С, под давлением, составляющим от 5 до 20 кг/см², с объемной скоростью (WHSV), составляющей от 1 до 10 час⁻¹. Количество водорода превышает в 100-500 раз количество присутствующих углеводородов (норм. л/л).

Когда каталитическая композиция содержит также один или более оксидов в качестве носителя, процесс гидродесульфурации с одновременной скелетной изомеризацией присутствующих олефинов осуществляют при температуре, составляющей от 220 до 320 ° С, предпочтительно между 250 и 300 ° С, под давлением, составляющим от 5 до 20 кг/см², и с объемной скоростью (WHSV) между 1 и 10 час⁻¹. Количество водорода превышает количество присутствующих углеводородов (норм.л/л) в 100-500 раз.

Углеводородная смесь, которая может быть десульфурована в соответствии с настоящим изобретением, содержит более 150 млн ч. серы. Например, углеводородные смеси с содержанием серы выше 600 млн ч. или даже выше 10000 млн ч. могут быть подвергнуты гидродесульфурации.

Углеводородные смеси, которые предпочтительно подвергают гидродесульфурации, кипят в диапазоне от С₅ до примерно 220 ° С, где С₅ относится к точке кипения смеси углеводородов с пятью углеродными атомами.

Катализаторы по настоящему изобретению активируют до начала использования сульфидированием согласно известным способам. В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления настоящего изобретения возможно осуществлять процесс десульфурации и изомеризации в реакторе, в котором каталитическая композиция разделена на два слоя: первый, содержащий бета-цеолит, и второй, содержащий оставшийся каталитический компонент, содержащий металл VI В группы, металл VIII

группы и один или более оксидов в качестве носителя.

ПРИМЕР 1 - Приготовление катализатора А

1,17 г $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (CoN) растворяют в 53,32 г BuOH при комнатной температуре.

5 Добавляют 0,79 г бета-цеолита (в кислотной форме, имеющего формулу $\text{H}^+(\text{AlO}_2)^-$, $13,2 \text{ SiO}_2$, то есть $x=0$, $Q=H$, $y=13,2$, $w=0$, с отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=26,3$, приготовленного в соответствии с патентом США 3308069), который суспендируют в спиртовом растворе, нагревая до 60°C в течение 10 минут. 30,33 г $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ (втор-бутоксид алюминия) добавляют к полученной суспензии, которую нагревают до 60°C в течение 20 минут, с получением суспензии А1.

10 Используемый бета-цеолит получен путем смешивания 11,6 г алюмината натрия NaAlO_2 и 116 мл 2,58 н. раствора гидроксида тетраэтиламмония, ТЕАОН, к полученной смеси добавлено 290,7 г золя кремниевой кислоты (30% SiO_2 , Ludox LS) с образованием плотного геля, подвергнутого нагреванию в автоклаве при 150°C в течение 6 суток с образованием кристаллического вещества, которое фильтровали и сушили на воздухе. Из полученного бета-цеолита в форме, содержащей натрий в количестве 2,9% в расчете на оксид натрия, путем ионного обмена с 2% водным раствором хлорида аммония в течение 48 ч с последующей промывкой и прокаливанием (3 ч при 540°C) получен бета-цеолит в кислотной форме, почти не содержащий натрия (содержание натрия 0,07%).

15 20 1,66 г $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (гептамолибдат аммония, ЕМА) растворяют в 19,60 г $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{NOH}$ (гидроксид тетрапропиламмония, ТРАОН, 19,2% раствор) при комнатной температуре с получением раствора А2 (рН 10).

Раствор А2 медленно приливают к суспензии А1 при нагревании и перемешивании, получая очень вязкую жидкость, которую выдерживают при температуре 80°C в течение 1 часа. После этого проводят старение при комнатной температуре в течение 21 часа, сушку в вакуумной печи при температуре 100°C в течение 6 часов, прокаливание в муфельной печи при следующих температурных условиях: нагревание до 200°C ($5^\circ \text{C}/\text{мин}$); пауза при 200°C на 2 часа; нагревание до 550°C ($5^\circ \text{C}/\text{мин}$); пауза при 550°C на 3 часа; остывание до комнатной температуры. Свойства материала приведены в таблице 1, в которой A_{surf} обозначает площадь поверхности и V_{pores} обозначает объем пор.

ПРИМЕР 2 - Приготовление катализатора В

1,37 г CoN растворяют в 36,28 г BuOH при комнатной температуре. Добавляют 2,05 г бета-цеолита из примера 1, который суспендируют в спиртовом растворе, нагревая до 50°C в течение 10 минут. 32,26 г $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ (втор-бутоксид алюминия) добавляют к этой суспензии, которую нагревают до 60°C в течение 20 минут, получая суспензию В1.

1,61 г ЕМА растворяют в 18,60 г ТРАОН (19,2% раствор) при комнатной температуре, получая раствор В2 (рН 10).

Раствор В2 медленно приливают к суспензии В1 при нагревании и перемешивании, получая очень вязкую жидкость, которую выдерживают при температуре 80°C в течение 1 часа. После этого проводят старение при комнатной температуре в течение 19 часов, сушку в вакуумной печи при 100°C в течение 6 часов и прокаливание в муфельной печи при температурных условиях, описанных в примере 1. Свойства материала приведены в таблице 1.

ПРИМЕР 3 - Приготовление катализатора С (сравнительного)

45 Сравнительный катализатор готовят, как описано в EP 748652. 1,04 г CoN растворяют в 47,16 г BuOH при комнатной температуре. Добавляют 1,03 г $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (тетраэтилортосиликат) и 26,53 г $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ (втор-бутоксид алюминия) и смесь нагревают до 60°C в течение 10 минут, получая суспензию С1.

50 1,47 г ЕМА растворяют в 17,56 г ТРАОН (19,2% раствор) при комнатной температуре, получая раствор С2 (рН 11).

Раствор С2 медленно приливают к суспензии С1 при нагревании и перемешивании, получая очень вязкую жидкость, которую выдерживают при температуре 60°C в течение 1

часа. После этого проводят старение при комнатной температуре в течение 21 часа, сушку в вакуумной печи при 100° С в течение 6 часов и прокаливание в муфельной печи при температурных условиях, описанных в примере 1. Свойства материала приведены в таблице 1.

5 ПРИМЕР 4 - Приготовление катализатора D (сравнительного)

Сравнительный катализатор готовят, как описано в EP 748652. 3,30 г CoN растворяют в 47,48 г BuOH, при этом температуру 60° С поддерживают в течение 15 минут. Добавляют 1,00 г Si(OC₂H₅)₄ (тетраэтилортосиликат) и 25,10 г Al(OC₄H₉)₃ (втор-бутоксид алюминия) и смесь нагревают до 60° С в течение 15 минут, получая суспензию D1.

10 3,20 г ЕМА растворяют в 33,00 г ТРАОН (19,2% раствор) при комнатной температуре, получая раствор D2 (рН 11).

Раствор D2 медленно приливают к суспензии D1 при нагревании и перемешивании, получая очень вязкую жидкость, которую выдерживают при температуре 60° С в течение 1 часа. После этого проводят старение при комнатной температуре в течение 16 часов, сушку в вакуумной печи при 100° С в течение 6 часов и прокаливание в муфельной печи при тех же условиях, как и в примере 1. Свойства материала приведены в таблице 1.

15 ПРИМЕР 5 - Приготовление катализатора Е (сравнительного)

1,18 г CoN растворяют в 36,17 г BuOH при комнатной температуре. Добавляют 0,63 г промышленного цеолита ZSM-5 (PQ 3070E) и суспендируют в спиртовом растворе, нагревая до 50 ° С в течение 10 минут. 30,11 г Al(OC₄H₉)₃ (втор-бутоксид алюминия) добавляют к этой суспензии и смесь нагревают до 60° С в течение 20 минут, получая суспензию E1.

20 1,67 г ЕМА растворяют в 19,41 г ТРАОН (19,2% раствор) при комнатной температуре, получая раствор E2 (рН 10).

25 Раствор E2 медленно приливают к раствору E1 при нагревании и перемешивании, получая очень вязкую жидкость, которую выдерживают при температуре 80° С в течение 1 часа. После этого проводят старение при комнатной температуре в течение 22 часов, сушку в вакуумной печи при 100° С в течение 6 часов и прокаливание в муфельной печи в температурном режиме, приведенном в примере 1. Свойства материала приведены в таблице 1.

30 ПРИМЕР 6 - Катализатор F(сравнительный)

Используется стандартный промышленный катализатор, состоящий из системы, основанной на оксиде алюминия, кобальте и молибдене. Свойства этого катализатора приведены в таблице 1.

ТАБЛИЦА 1						
Катализатор	Цеолит (мас.%)	Co	Mo	Co/Mo	A _{surf}	V _{pores}
		(мас.%)	(мас.%)	(мол.)	(м ² /г)	(см ³ /г)
A	9,0 бета	2,2	8,1	0,44	380	1,10
B	19,6 бета	2,5	8,2	0,49	465	1,24
C	-	2,3	8,9	0,42	360	0,74
D	-	6,8	18,1	0,61	430	0,72
E	7,4 ZSM-5	2,8	10,5	0,45	410	1,05
F	-	3,2	12,0	0,43	245	0,51

40 ИСПЫТАНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОПЫТНЫХ ЗАГРУЗКАХ

Результаты катализа, полученные при обработке сырья, определяемого в качестве опытной загрузки, представляющей собой образец состава бензина ФКК в отношении содержания S и олефиновой фракции, представлены ниже. Опытная загрузка имеет следующий состав:

- 50 - 30% (масс.) 1-пентен;
 - 0,25% (масс.) тиофен (1000 млн ч. S);
 - н-гексан дополняет до 100.

Все катализаторы активировали, следуя одинаковой процедуре, в потоке H₂S/H₂.

Активность катализатора определяли с использованием следующих параметров:

а) конверсия гидродесульфурации (HDS %), рассчитанная как:

$$\text{HDS}\% = 100 \times (\text{ppm } S_{\text{вх}} - \text{ppm } S_{\text{вых}}) / \text{ppm } S_{\text{вх}}$$

б) изомеризирующие свойства ISO%, рассчитанные как:

$$\text{ISO}\% = 100 \times (1\text{-пентаны} + i\text{-пентены}) / \sum C_5$$

в) гидрирующие свойства, HYD %, рассчитанные как:

$$\text{HYD}\% = 100 \times (\text{н-пентан}_{\text{вых}} / 1\text{-пентен}_{\text{вх}})$$

ПРИМЕР 6: Каталитическая активность катализатора А

2 г катализатора А, разбавленные в корунде, загружали в реактор (40-70 меш) и активировали в присутствии $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ (10% объемн.) до 400°C в течение 3 часов; затем в системе создают атмосферу водорода под давлением до 10 бар (1 МПа) и подают опытное сырье с отношением $\text{H}_2/\text{углеводородная загрузка}$, равным 300 норм.л/л. Рабочие условия и результаты катализа представлены в таблице 2.

ПРИМЕР 7: Каталитическая активность катализатора В

2 г катализатора В обрабатывали так же, как в примере 6 в части, касающейся процедуры активации, и затем проверяли на опытной загрузке в рабочих условиях, описанных в таблице 2, в которой также представлены результаты катализа.

ПРИМЕР 8: Каталитическая активность катализатора D

2 г катализатора D обрабатывали так же, как в примере 6 в части, касающейся процедуры активации, и затем проверяли на опытной загрузке в рабочих условиях, описанных в таблице 2, в которой также представлены результаты катализа.

ПРИМЕР 9: Каталитическая активность катализатора E

2 г катализатора E обрабатывали так же, как в примере 6 в части, касающейся процедуры активации, и затем проверяли на опытной загрузке в рабочих условиях, описанных в таблице 2, в которой также представлены результаты катализа.

ПРИМЕР 10: Каталитическая активность катализатора F

2 г катализатора F обрабатывали так же, как в примере 6 в части, касающейся процедуры активации, и затем проверяли на опытной загрузке в рабочих условиях, описанных в таблице 2, в которой также представлены результаты катализа.

Катализатор	T(° C)	WHSV (час. ⁻¹)	HDS (%)	ISO (%)	HDS/HYD	HYD/ISO
A	256	4,3	84,1	15,5	2,1	2,6
A	295	10,0	96,9	14,7	1,7	3,9
C	254	6,6	91,0	2,5	1,2	29,9
C	282	6,6	92,7	2,5	0,9	40,4
D	273	3,9	88,0	0,7	1,0	120,95
D	290	3,9	95,0	0,7	1,05	127,9
E	254	3,3	40,3	13,3	0,7	4,5
F	250	4,0	89,7	2,5	2,4	15,0

Катализатор в соответствии с настоящим изобретением (А) увеличивает изомеризирующую активность примерно на один порядок величины по сравнению с катализаторами без цеолита, независимо от того, что содержание металла было таким же, как в катализаторе С, или вдвое выше в случае катализатора D. То же самое наблюдается в отношении промышленного катализатора F.

Пример 11

1,17 г $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (CoN) растворяют в 53,32 г BuOH при комнатной температуре. Добавляют 6,6 г бета-цеолита (в кислотной форме с отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=26,3$, приготовленного в соответствии с патентом США 3308069), который суспендируют в спиртовом растворе, нагревая до 60°C в течение 30 минут, с получением суспензии А1.

Используемый бета-цеолит получен путем смешивания 11,6 г алюмината натрия NaAlO_2 и 116 мл 2,58 н. раствора гидроксида тетраэтиламмония, ТЕАОН, к полученной

смеси добавлено 290,7 г золя кремниевой кислоты (30% SiO₂, Ludox LS) с образованием плотного геля, подвергнутого нагреванию в автоклаве при 150 ° С в течение 6 суток с образованием кристаллов, которые фильтровали и сушили на воздухе. Получен бета-цеолит в форме, содержащей натрий в количестве 2,9% в расчете на оксид натрия, из которого путем ионного обмена с 2% водным раствором хлорида аммония в течение 48 ч с последующей промывкой и прокаливанием (3 ч при 540° С) получен бета-цеолит в кислотной форме, почти не содержащий натрия (содержание натрия 0,07%).

1,66 г (NH₄)₆Mo₇O₂₄· 4H₂O (гептамолибдат аммония, ЕМА) растворяют в 19,60 г (С₃Н₇)₄NOH (гидроксид тетрапропиламмония, ТРАОН, 19,2% раствор) при комнатной температуре с получением раствора А2 (рН 10).

Раствор А2 медленно приливают к суспензии А1 при нагревании и перемешивании, получая очень вязкую жидкость, которую выдерживают при температуре 80° С в течение 1 часа. После этого проводят старение при комнатной температуре в течение 21 часа, сушку в вакуумном шкафу при температуре 100° С в течение 6 часов и прокалывание в муфельной печи при следующих температурных условиях: нагревание до 200 ° С (5 ° С/мин); пауза при 200° С на 2 часа; нагревание до 550° С (5° С/мин); пауза при 550° С на 3 часа; остывание до комнатной температуры.

Пример 12

Готовят водный раствор (примерно 50 мл), содержащий 7,02 г СоN и 9,96 г ЕМА. Этим водным раствором пропитывают 4,74 г бета-цеолита в кислотной форме, имеющего соотношение SiO₂/Al₂O₃=26,3, полученного в соответствии с US 3308069. Затем осуществляют старение при комнатной температуре в течение 20 ч, сушку в вакуумном шкафу при 100° С в течение 1 часа и прокалывание в муфельной печи при следующих температурных условиях: нагревание до 200° С (5° С/мин); пауза при 200° С на 2 часа; нагревание до 550° С (5°С/мин); пауза при 550° С на 3 часа; остывание до комнатной температуры.

Пример 13

Готовят водный раствор (примерно 30 мл), содержащий 7,02 г СоN. Этим водным раствором пропитывают 4,74 г бета-цеолита. Затем осуществляют старение при комнатной температуре в течение 21 ч, сушку в вакуумном шкафу при 100° С в течение 6 часов и прокалывание в муфельной печи при следующих температурных условиях: нагревание до 200° С (5° С/мин); пауза при 200° С на 2 часа; нагревание до 550° С (5° С/мин); пауза при 550° С на 3 часа; остывание до комнатной температуры.

Прокаленное твердое вещество пропитывают раствором 9,96 г ЕМА в воде (30 мл).

Пример 14

30,33 г Al(OC₄H₉)₃ (втор-бутоксид алюминия) растворяют в 53,32 г бутанола (BuOH) при комнатной температуре с последующим нагреванием до 60° С в течение 20 минут. Затем туда медленно добавляют 19,60 г (С₃Н₇)NOH (гидроксид тетрапропиламмония, ТРАОН, 19,2% раствор) при нагревании и перемешивании с получением высоковязкой жидкости, которую выдерживают при 80° С в течение 1 часа. Затем осуществляют старение при комнатной температуре в течение 21 ч, сушку в вакуумном шкафу при 100° С в течение 6 часов и прокалывание в муфельной печи при следующих температурных условиях: нагревание до 200° С (5° С/мин); пауза при 200° С на 2 часа; нагревание до 550° С (5° С/мин); пауза при 550° С на 3 часа; остывание до комнатной температуры.

Полученный таким способом прокаленный Al₂O₃ после механического смешивания с 0,79 г бета-цеолита, такого как использован в примере 1, пропитывают раствором 1,17 г СоN в воде (30 мл). Затем осуществляют старение при комнатной температуре в течение 21 ч, сушку в вакуумном шкафу при 100° С в течение 6 ч и прокалывание в муфельной печи при следующих температурных условиях: нагревание до 200 ° С (5° С/мин); пауза при 200 ° С на 2 часа; нагревание до 550° С (5° С/мин); пауза при 550° С на 3 часа; остывание до комнатной температуры.

Прокаленный продукт затем пропитывают вторым водным раствором (1,66 г ЕМА в 40 мл воды), после чего осуществляют старение при комнатной температуре в течение 20 ч, сушку в вакуумном шкафу при 100° С в течение 1 часа и прокаливание в муфельной печи при следующих температурных условиях: нагревание до 200 ° С (5° С/мин); пауза при 200 ° С на 2 часа; нагревание до 550° С (5° С/мин); пауза при 550° С на 3 часа; остывание до комнатной температуры.

Пример 15

2,05 г бета-цеолита, такого как использован в примере 1, суспендируют в 36,28 г бутанола (BuOH) при комнатной температуре с последующим нагреванием до 50° С в течение 10 минут. К этой суспензии добавляют 32,26 г Al(OС₄H₉)₃ (втор-бутоксид алюминия) с последующим нагреванием до 60° С в течение 20 минут; затем туда медленно добавляют 18,60 г (С₃H₇)₄NOH (гидроксид тетрапропиламмония, ТРАОН, 19,2% раствор) при нагревании и перемешивании с получением высоковязкой жидкости, которую выдерживают при 80° С в течение 1 часа. Затем осуществляют старение при комнатной температуре в течение 19 ч, сушку в вакуумном шкафу при 100° С в течение 6 часов и прокаливание в муфельной печи при следующих температурных условиях: нагревание до 200° С (5° С/мин); пауза при 200° С на 2 часа; нагревание до 550° С (5° С/мин); пауза при 550° С на 3 часа; остывание до комнатной температуры.

Прокаленный продукт затем пропитывают раствором 1,61 г ЕМА в 30 мл воды, после чего осуществляют старение при комнатной температуре в течение 21 ч, сушку в вакуумном шкафу при 100° С в течение 1 часа и прокаливание в муфельной печи при следующих температурных условиях: нагревание до 200° С (5° С/мин); пауза при 200° С на 2 часа; нагревание до 550° С (5° С/мин); пауза при 550° С на 3 часа; остывание до комнатной температуры.

Далее продукт пропитывают раствором 1,37 г СоN в воде (30 мл). Затем осуществляют старение при комнатной температуре в течение 21 ч, сушку в вакуумном шкафу при 100° С в течение 6 ч и прокаливание в муфельной печи при следующих температурных условиях: нагревание до 200° С (5°С/мин); пауза при 200° С на 2 часа; нагревание до 550° С (5° С/мин); пауза при 550° С на 3 часа; остывание до комнатной температуры.

При использовании в способах, описанных в примерах 14 и 15, алкоксида кремния или алкоксида циркония, например тетраэтоксид кремния или тетраизопропоксида циркония, вместо буюксида алюминия в качестве органических соединений, способных образовывать оксид или оксиды-носители, могут быть получены каталитические композиции, содержащие в качестве носителей оксид кремния или оксид циркония.

Пример 16

1,37 г СоN растворяют в 36,28 г BuOH при комнатной температуре с последующим нагреванием до 50° С в течение 10 минут. К этой суспензии добавляют 32,26 г Al(OС₄H₉)₃ (втор-бутоксид алюминия) с последующим нагреванием до 60° С в течение 20 минут, с получением суспензии А1.

1,61 г (NH₄)₆Mo₇O₂₄· 4H₂O (гептамолибдат аммония, ЕМА) растворяют в 18,60 г (С₃H₇)₄NOH (гидроксид тетрапропиламмония, ТРАОН, 19,2% раствор) при комнатной температуре с получением раствора А2 (рН 10).

Раствор А2 медленно приливают к суспензии А1 при нагревании и перемешивании с получением очень вязкой жидкости, которую выдерживают при температуре 80 ° С в течение 1 часа. После этого проводят старение при комнатной температуре в течение 19 ч, сушку в вакуумном шкафу при температуре 100° С в течение 6 часов и прокаливание в муфельной печи при следующих температурных условиях: нагревание до 200 ° С (5° С/мин); пауза при 200° С на 2 часа; нагревание до 550° С (5° С/мин); пауза при 550° С на 3 часа; остывание до комнатной температуры.

Прокаленный продукт механически смешивают с 2,05 г бета-цеолита, такого как использован в примере 1, и вновь прокаливают в муфельной печи при следующих

температурных условиях: нагревание до 200° С (5° С/мин); пауза при 200° С на 2 часа; нагревание до 550° С (5° С/мин); пауза при 550° С на 3 часа; остывание до комнатной температуры.

Пример 17

5 30,33 г $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ (втор-бутоксид алюминия) растворяют в 53,32 г бутанола (BuOH) при комнатной температуре с последующим нагреванием до 60° С в течение 20 минут. Затем туда медленно добавляют 19,60 г $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{NOH}$ (гидроксид тетрапропиламмония, ТРАОН, 19,2% раствор) при нагревании и перемешивании с получением высоковязкой жидкости, которую выдерживают при 80° С в течение 1 часа. Затем осуществляют старение при
10 комнатной температуре в течение 21 ч, сушку в вакуумном шкафу при 100° С в течение 6 часов и прокаливание в муфельной печи при следующих температурных условиях: нагревание до 200° С (5° С/мин); пауза при 200° С на 2 часа; нагревание до 550° С (5° С/мин); пауза при 550° С на 3 часа; остывание до комнатной температуры.

15 Полученный таким способом прокаленный Al_2O_3 пропитывают раствором 1,17 г CoN в воде (30 мл). Затем осуществляют старение при комнатной температуре в течение 21 ч, сушку в вакуумном шкафу при 100° С в течение 6 ч и прокаливание в муфельной печи при следующих температурных условиях: нагревание до 200° С (5° С/мин); пауза при 200° С на 2 часа; нагревание до 550° С (55° С/мин); пауза при 550° С на 3 часа; остывание до
20 комнатной температуры.

Прокаленный продукт затем пропитывают вторым водным раствором (1,66 г ЕМА в 40 мл воды), после чего осуществляют старение при комнатной температуре в течение 21 ч, сушку в вакуумном шкафу при 100° С в течение 6 ч и прокаливание в муфельной печи при
25 следующих температурных условиях: нагревание до 200° С (5° С/мин); пауза при 200° С на 2 часа; нагревание до 550° С (5° С/мин); пауза при 550° С на 3 часа; остывание до комнатной температуры.

30 Продукт, полученный после последнего прокаливания, механически смешивают с 0,79 г бета-цеолита, такого как использован в примере 1, и вновь прокаливают в муфельной печи при следующих температурных условиях: нагревание до 200° С (5° С/мин); пауза при 200° С на 2 часа; нагревание до 550° С (5° С/мин); пауза при 550° С на 3 часа; остывание до комнатной температуры.

Пример 18

35 Повторяют условия предыдущего примера, за исключением последней стадии смешивания бета-цеолита с продуктом, полученным после пропитки вторым раствором, сушки и прокаливания, вместо чего эти два компонента каталитической композиции используют путем их отдельного размещения в реакторе в виде двух слоев и проведения процесса гидроочистки в условиях, аналогичных описанным выше для других катализаторов.

40 Присутствие бета-цеолита увеличивает конверсию гидродесульфурации HDS по сравнению с гидрирующими свойствами HYD, как отражено в большем значении отношения HDS/HYD, а также уменьшает гидрирование по отношению к изомеризации (более низкое значение отношения HYD/ISO) по сравнению с обоими составами без цеолита (С и D) и с катализатором (Е), содержащим цеолит ZSM-5.

45 Кроме того, катализатор в соответствии с настоящим изобретением также достигает высокого HDS при мягкой температуре ($T=256^\circ\text{C}$), в частности в два раза выше по сравнению с катализатором Е, содержащим ZSM-5.

50 Высокие значения отношения HDS/HYD и низкие значения HYD/ISO (т.е. высокая десульфурующая активность со сниженной гидрирующей активностью и высокой скелетной изомеризацией) показывают, насколько катализаторы в соответствии с настоящим изобретением способны восстанавливать потери октанового числа в углеводородных смесях, которые подвергаются гидродесульфурации, имеющих диапазоны кипения от 35 до 250° С, содержащих олефины и не менее 150 млн ч. серы.

Формула изобретения

1. Каталитическая композиция, содержащая цеолит, металл VIII группы, металл VI В группы и, возможно, один или более оксидов в качестве носителя, отличающаяся тем, что в качестве цеолита использован бета-цеолит.
- 5 2. Каталитическая композиция по п.1, где бета-цеолит находится в форме, в которой катионные центры цеолита преимущественно заняты ионами водорода.
3. Каталитическая композиция по п.2, в которой не менее 80% катионных центров заняты ионами водорода.
4. Каталитическая композиция по п.1, содержащая бета-цеолит, металл VI В группы и
10 металл VIII группы, в которой указанный цеолит присутствует в количестве, составляющем от 70 до 90 мас.%.
5. Каталитическая композиция по п.1, содержащая бета-цеолит, металл VI В группы и металл VIII группы и один или более оксидов металлов, в которой указанный цеолит присутствует в количестве, составляющем от 5 до 30% к общей массе катализатора.
- 15 6. Каталитическая композиция по п.1, в которой металл VIII группы выбирают из кобальта и никеля.
7. Каталитическая композиция по п.1, в которой металл VI В группы выбирают из молибдена и вольфрама.
8. Каталитическая композиция по пп.6 и 7, в которой металлом VI В группы является Мо
20 и металлом VIII группы является Со.
9. Каталитическая композиция по п.1, в которой содержание металла VIII группы составляет от 1 до 10% к общей массе катализатора.
10. Каталитическая композиция по п.9, в которой содержание металла VIII группы составляет от 2 до 6% к общей массе катализатора.
- 25 11. Каталитическая композиция по п.1, в которой содержание металла VI В группы составляет от 4 до 20% к общей массе катализатора.
12. Каталитическая композиция по п.11, в которой содержание металла VI В группы составляет от 7 до 13 мас.%.
13. Каталитическая композиция по п.1, в которой молярное отношение металла VIII
30 группы к металлу VI В группы меньше или равно 2.
14. Каталитическая композиция по п.13, в которой молярное отношение металла VIII группы и металла VI В группы меньше или равно 1.
15. Каталитическая композиция по п.1, в которой оксид или оксиды, используемые в качестве носителя, являются оксидами элемента Z, выбранного из кремния, алюминия,
35 титана, циркония и их смесей.
16. Каталитическая композиция по п.15, в которой оксид выбран из оксида алюминия или оксида алюминия, смешанного с оксидом, выбранным из оксида кремния и оксида циркония.
17. Способ приготовления каталитической композиции по п.1, содержащей бета-цеолит,
40 металл VI В группы и металл VIII группы, посредством пропитки бета-цеолита раствором, содержащим соль металла VI В группы и соль металла VIII группы, сушки и прокаливания.
18. Способ приготовления каталитической композиции по п.1, содержащей бета-цеолит, металл VI В группы и металл VIII группы, включающий пропитку цеолита раствором, содержащим соль металла VI В группы, и раствором, содержащим соль металла VIII
45 группы, сушку и прокаливание.
19. Способ приготовления каталитической композиции по п.1, содержащей бета-цеолит, металл VI В группы, металл VIII группы и один или более оксидов в качестве носителя, включающий смешивание цеолита с оксидом, экструзию, прокаливание, возможно обменный процесс, который снижает содержание натрия, сушку, пропитку раствором,
50 содержащим соль металла VI В группы, сушку, прокаливание, пропитку раствором соли металла VIII группы, сушку и прокаливание.
20. Способ приготовления каталитической композиции по п.1, содержащей цеолит, металл VI В группы, металл VIII группы и один или более оксидов в качестве носителя,

посредством золь-гелевой технологии следующим образом:

а) готовят спиртовую дисперсию, содержащую растворимую соль металла VIII группы, цеолит и одно или более органических соединений, способных образовывать оксид или оксиды-носители;

5 б) готовят водный раствор, содержащий растворимую соль металла VI В группы и, возможно, гидроксид тетраалкиламмония, имеющий формулу R_4NOH ;

в) спиртовую дисперсию и водный раствор смешивают и получают гель;

г) осуществляют старение геля при температуре от 10 до 40°C;

д) гель сушат;

10 е) гель прокаливают,

отличающийся тем, что в качестве цеолита на операции а) используют бета-цеолит.

21. Способ приготовления каталитической композиции по п.1, содержащей бета-цеолит, металл VI В группы, металл VIII группы и один или более оксидов в качестве носителя, следующим образом:

15 а) готовят спиртовую дисперсию, содержащую бета-цеолит и одно или более органических соединений, способных образовывать оксид или оксиды-носители;

б) готовят водный раствор, содержащий гидроксид тетраалкиламмония, имеющий формулу R_4NOH ;

в) спиртовую дисперсию и водный раствор смешивают и получают гель;

20 г) осуществляют старение геля при температуре от 10 до 40°C;

д) гель сушат;

е) гель прокаливают;

ж) прокаленный продукт пропитывают раствором, содержащим соль металла VI В группы, сушат, прокаливают, пропитывают раствором, содержащим соль металла VIII группы, сушат и прокаливают.

22. Способ приготовления каталитической композиции по п.1, содержащей бета-цеолит, металл VI В группы, металл VIII группы и один или более оксидов, следующим образом:

а) готовят спиртовую дисперсию, содержащую растворимую соль металла VIII группы и одно или более органических соединений, способных образовывать оксид или оксиды-носители;

30 б) готовят водный раствор, содержащий растворимую соль металла VI В группы и, возможно, гидроксид тетраалкиламмония, имеющий формулу R_4NOH ;

в) спиртовую дисперсию и водный раствор смешивают и получают гель;

г) осуществляют старение геля при температуре от 10 до 40°C;

35 д) гель сушат;

е) осуществляют механическое смешивание высушенного продукта с бета-цеолитом;

ж) прокаливание.

23. Способ по пп.20, 21 или 22, при котором соль металла VIII группы является нитратом.

24. Способ по пп.20, 21 или 22, при котором органическое соединение, способное образовывать оксид, представляет собой соответствующий алкоксид, в котором заместители алкоксида имеют формулу $(R'O)-$, где R' представляет собой алкил, содержащий от 2 до 6 атомов углерода.

25. Способ по п.24, при котором используют алкоксид элемента Z, выбранного из кремния, алюминия, титана, циркония и их смесей.

45 26. Способ по пп.24 и 25, при котором используют триалкоксид, имеющий формулу $(R'O)_3Al$, где R' представляет собой изопропил или втор-бутил.

27. Способ по пп.24 и 25, при котором используют тетраалкоксид, имеющий формулу $(R'O)_4Si$, где R' представляет собой этил.

50 28. Способ по пп.24 и 25, при котором используют тетраалкоксид, имеющий формулу $(R'O)_4Zr$, где R' представляет собой изопропил.

29. Способ по пп.20, 21 или 22, при котором растворимая соль металла группы VI В является солью аммония.

30. Способ по пп.20, 21 или 22, при котором гидроксид тетраалкиламмония имеет

формулу R_4NOH , где R является алкильной группой, содержащей от 2 до 7 атомов углерода.

31. Способ приготовления каталитической композиции по п.1, содержащей бета цеолит, металл VI В группы, металл VIII группы и один или более оксидов в качестве носителя, включающий

- а) пропитку оксидного носителя солью металла VI В группы и солью металла VIII группы;
- б) сушку и прокаливание материала, полученного на операции а);
- в) смешивание пропитанного оксида, полученного на операции б), с бета-цеолитом.

32. Способ гидроочистки углеводородных смесей, включающий использование каталитической композиции, которая содержит цеолит, металл VIII группы, металл VI В группы и, возможно, один или более оксидов в качестве носителя, отличающийся тем, что в качестве цеолита используют бета-цеолит.

33. Способ по п.32 гидродесульфурации углеводородных смесей, имеющих диапазоны температур кипения от примерно 35 до примерно 250°C, содержащих олефины и не менее 150 млн.ч. серы, с одновременной скелетной изомеризацией этих олефинов, включающий приведение этих смесей в контакт в присутствии водорода с каталитической композицией, содержащей бета-цеолит, металл VIII группы, металл VI В группы и, возможно, один или более оксидов в качестве носителя.

34. Способ по п.33, осуществляемый в присутствии каталитической композиции, содержащей бета-цеолит, металл VI В группы, металл VIII группы, при температуре, от 220 до 360°C, под давлением от 5 до 20 кг/см², с объемной скоростью (WHSV) от 1 до 10 ч⁻¹, с количеством водорода в 100-500 раз больше количества присутствующих углеводородов (норм.л/л).

35. Способ по п.34, осуществляемый при температуре от 300 до 350°C.

36. Способ по п.33, осуществляемый в присутствии каталитической композиции, содержащей бета-цеолит, металл VI В группы, металл VIII группы, один или более оксидов в качестве носителя, при температуре от 220 до 320°C, под давлением от 5 до 20 кг/см³, с объемной скоростью (WHSV) от 1 до 10 ч⁻¹, с количеством водорода в 100-500 раз больше количества присутствующих углеводородов (норм.л/л).

37. Способ по п.36, осуществляемый при температуре от 250 до 300°C.

38. Способ по п.33, при котором углеводородная смесь, которая подвергается десульфурации, содержит более чем 600 млн.ч. серы.

39. Способ по п.33, осуществляемый в реакторе, в котором каталитическая композиция разделена на два слоя - первый, содержащий бета-цеолит, и второй, содержащий металл VI В группы, металл VIII группы и один или более оксидов в качестве носителя.

40. Способ по п.33, при котором углеводородные смеси, которые подвергают гидродесульфурации, имеют диапазоны температур кипения, от C₅ до примерно 220°C.