



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,  
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: **2001125423/04, 08.02.2000**(24) Дата начала действия патента: **08.02.2000**(30) Приоритет: **15.02.1999 (пп.1-10) US 09/250,208**(43) Дата публикации заявки: **10.08.2003**(45) Опубликовано: **20.01.2005 Бюл. № 2**(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **US 5198100 A, 30.03.1993. RU 2082749 C1, 27.06.1997. US 5336654 A, 09.08.1994. EP 396206 A, 07.11.1990.**(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу: **17.09.2001**(86) Заявка РСТ:  
**US 00/03219 (08.02.2000)**(87) Публикация РСТ:  
**WO 00/47321 (17.08.2000)**

Адрес для переписки:  
**129010, Москва, ул. Б.Спасская, 25, стр.3, ООО  
"Юридическая фирма Городиский и Партнеры",  
пат.пов. Е.Е.Назиной**

(72) Автор(ы):

**ГАБРИЕЛОВ Алексей Григорьевич (US),  
БХАН Опиндер Кишан (US)**

(73) Патентообладатель(ли):

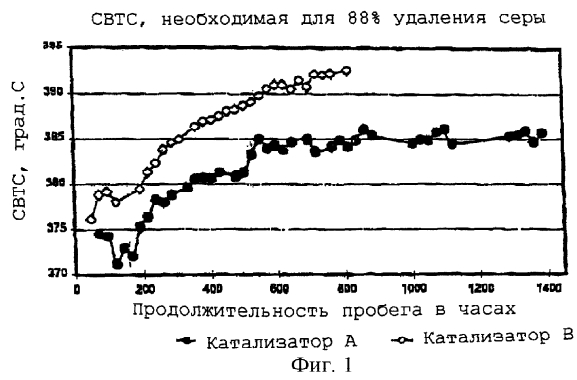
**ШЕЛЛ ИНТЕРНЭШНЛ РИСЕРЧ МААТСХАППИЙ  
Б.В. (NL)**

## (54) ПРИГОТОВЛЕНИЕ КАТАЛИЗАТОРА ГИДРООЧИСТКИ

(57) Реферат:

Способ приготовления непрокаленного катализатора для гидроочистки загрязненного гетероатомами углеводородного сырья, включающий: соединение пористого носителя с одним или несколькими каталитически активными металлами, выбранными из группы VI и группы VIII Периодической таблицы, пропиткой, совместным формованием или соосаждением с образованием предшественника катализатора, содержащего летучие соединения, снижение содержания летучих соединений в предшественнике катализатора за одну или несколько стадий, где по меньшей мере одну стадию снижения содержания летучих проводят в присутствии по меньшей мере одного

содержащего серу соединения; где перед указанной по меньшей мере одной объединенной стадией снижения содержания летучих соединений - сульфуризации - указанный предшественник катализатора не доводят до температур прокали и содержание летучих соединений в нем составляет более 0,5%. Также заявлен непрокаленный катализатор и способ каталитической гидроочистки. Заявленное изобретение позволяет готовить катализатор при более низких температурах, за меньше стадий и без прокали, что дает катализатор с превосходными активностью и стабильностью при гидроочистке. 3 н. и 7 з.п. ф-лы, 4 ил.



RU 2 2 4 4 4 5 9 2 С 2

RU 2 2 4 4 4 5 9 2 С 2



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,  
PATENTS AND TRADEMARKS

(19) **RU** <sup>(11)</sup> **2 244 592** <sup>(13)</sup> **C2**  
(51) Int. Cl.<sup>7</sup> **B 01 J 37/20, 23/881, 23/882,  
23/883, C 10 G 45/08**

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: **2001125423/04, 08.02.2000**  
(24) Effective date for property rights: **08.02.2000**  
(30) Priority: **15.02.1999 (cl.1-10) US 09/250,208**  
(43) Application published: **10.08.2003**  
(45) Date of publication: **20.01.2005 Bull. 2**  
(85) Commencement of national phase: **17.09.2001**  
(86) PCT application:  
**US 00/03219 (08.02.2000)**  
(87) PCT publication:  
**WO 00/47321 (17.08.2000)**

Mail address:  
**129010, Moskva, ul. B.Spasskaja, 25, str.3, OOO  
"Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery",  
pat.pov. E.E.Nazinoj**

(72) Inventor(s):  
**GABRIELOV Aleksej Grigor'evich (US),  
BKhan Opinder Kishan (US)**  
(73) Proprietor(s):  
**SHELL INTERNEhShNL RISERCh MAATSKhAPPIJ  
B.V. (NL)**

RU 2 244 592 C 2

(54) **PREPARATION OF CATALYST OF HYDROREFINING**

(57) Abstract:

FIELD: production of hydrorefining catalyst.

SUBSTANCE: the invention presents a method of production of hydrorefining catalysts, that provides for preparation of non-calcined catalyst for hydrorefining of hydrocarbonaceous raw materials polluted with low-purity heteroatoms. The method includes: combining of a porous carrying agent with one or several catalytically active metals chosen from group VI and group III of the Periodic table of elements by impregnation, joint molding or joint sedimentation with formation of a predecessor of the catalyst containing volatile compounds, decrease of the share of the volatile compounds in the predecessor of the catalyst during one or several stages, where at least one stage of decrease of the shares of the volatile compounds is carried out in presence of at least one compound containing sulfur; where before the indicated at least one integrated stage of decrease of the share of volatile compounds - sulfurization the indicated predecessor of the catalyst is not brought up to the temperatures of calcination and the share of the volatile compounds

in it makes more than 0.5 %. Also is offered a not-calcined catalyst and a method of catalytic hydrorefining. The invention ensures production of a catalyst of excellent activity and stability at hydrorefining using lower temperatures, less number of stages and without calcination.

EFFECT: the invention ensures production of a catalyst of excellent activity and stability at hydrorefining using lower temperatures, less number of stages and without calcination.

10 cl, 8 ex, 4 dwg

СВТС, необходимая для 88% удаления серы



Фиг. 1

RU 2 244 592 C 2

## ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ

Данное изобретение относится к каталитической гидроочистке углеводородного сырья  
УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

Нефтяные углеводородные сырьевые потоки характеризуются относительно высоким  
5 содержанием загрязнений, включающих серу, азот, коксовый остаток по Конрадсону, ароматические соединения и металлы, такие как никель, ванадий и железо. Во время каталитической гидропереработки гетерогенные катализаторы вводят в контакт с сырьем в присутствии водорода в условиях повышенной температуры и давления для того, чтобы  
10 снизить концентрацию загрязнений в сырье. Процесс гидроочистки промотирует такие реакции, как гидродесульфуризацию (ГДС), гидроденитрогенизацию (ГДН), удаление кокса по Конрадсону, гидродеметаллизацию (ГДМ) и насыщение ароматических соединений, сопровождающиеся сдвигом пределов кипения к продуктам с более низкой температурой кипения. В то время как сернистые и азотистые компоненты превращаются в сероводород и аммиак, металлы осаждаются на катализаторе. Результатом является получение  
15 экологически чистых углеводородных продуктов, таких как топлива, и защита других катализаторов вторичной нефтепереработки от деактивации. Способы удаления гетероатомов из сырьевых потоков, а также катализаторы для такого удаления известны в практике.

Обычно катализаторы гидропереработки содержат активные компоненты металлов  
20 группы VI и/или VIII, нанесенные на пористые огнеупорные окислы, такие как окись алюминия, окись алюминия-двуокись кремния, двуокись кремния, цеолиты, двуокись титана, двуокись циркония, окись бора, окись магния и их сочетания. Такие катализаторы часто готовят путем соединения активных металлов с носителем. Носители, содержащие металлические компоненты, обычно сушат и прокаливают при температурах в пределах от  
25 примерно 370 до 600°C для того, чтобы убрать любой растворитель и перевести металлы в оксидную форму. Прокаленные металлооксидные катализаторы затем обычно активируют путем контактирования с содержащим серу соединением, таким как сероводород, сероорганические соединения или элементарная сера, для того, чтобы превратить оксиды металлов в каталитически активные сульфиды металлов.

Важной и сохраняющей свое значение задачей в области катализаторов  
30 нефтепереработки является разработка новых катализаторов гидропереработки с улучшенной характеристикой для того, чтобы получить высококачественные нефтепродукты и улучшить экономические показатели переработки нефти. Достичь этих целей пытались изменениями характеристик состава или способов приготовления  
35 катализаторов гидропереработки.

В данной области известно, что непрокаленные катализаторы обычно обеспечивают более высокое диспергирование активных компонентов, улучшая тем самым активность гидроочистки. Существенным для непрокаленных катализаторов является то, что активные  
40 компоненты, такие как соединения металлов группы VI и/или группы VIII, и промоторы, такие как фосфор, не превращаются в оксидную форму во время высокотемпературной стадии. Иначе говоря, активные компоненты сохраняются без химического разложения до сульфуризации. Например, US 5198100, US 5336654 и US 5338717 описывают способ приготовления катализатора гидроочистки пропиткой огнеупорного носителя солью металлов группы VI и гетерополикислотами металла группы VIII. Катализатор не  
45 прокаливают или не подвергают воздействию высоких температур, сохраняя тем самым гетерополикислоты на носителе в их первоначальной форме. Однако перед сульфуризацией катализатора требуется полное удаление влаги из катализатора в ходе стадии сушки под глубоким вакуумом.

В общем случае, поскольку активность непрокаленного катализатора повышена, условия  
50 гидроочистки, требуемые для получения заданного нефтепродукта, становятся более мягкими. Более мягкие условия гидроочистки требуют меньших капиталовложений для получения желаемых показателей качества продукта, таких как допустимые концентрации серы, азота, коксового остатка по Конрадсону, металлов и ароматических соединений, а

продолжительность работы катализатора возрастает благодаря меньшему коксообразованию и другим факторам.

5 Было неожиданно найдено, что приготовление непрокаленного катализатора при использовании объединенной стадии снижения содержания летучих - сульфуризации - позволяет готовить катализатор при более низких температурах, за меньше стадий и без прокалики, что дает катализатор с превосходными активностью и стабильностью при гидроочистке.

#### КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

10 Способ по изобретению позволяет готовить катализатор, используя объединенную стадию снижения содержания летучих - сульфуризации. Способ включает:

обеспечение пористым носителем;

соединение указанного носителя с одним или несколькими каталитически активными металлами, в результате чего образуется предшественник катализатора, содержащий летучие;

15 снижение содержания летучих в предшественнике катализатора за одну или несколько стадий, где по меньшей мере одну стадию снижения содержания летучих проводят в присутствии по меньшей мере одного содержащего серу соединения;

20 где предшественник катализатора не доводят до температур прокалики до указанной по меньшей мере одной объединенной стадии снижения содержания летучих - сульфуризации.

Предложен также способ приготовления катализатора, пригодного для гидроочистки углеводородистого сырья, который включает:

соединение пористого носителя с одним или несколькими каталитически реакционноспособными металлами, выбранными из металлов группы VI и группы VIII

25 Периодической таблицы, в результате чего образуется предшественник катализатора, содержащий летучие;

снижение содержания летучих в предшественнике катализатора за одну или несколько стадий, где по меньшей мере одну стадию снижения содержания летучих проводят в присутствии по меньшей мере одного содержащего серу соединения;

30 где предшественник катализатора не доводят до температур прокалики до указанной по меньшей мере одной объединенной стадии снижения содержания летучих - сульфуризации.

Далее, предложен способ гидроочистки углеводородного сырья, где указанный способ включает контактирование указанного сырья при повышенной температуре и повышенном

35 давлении в присутствии водорода с одним или несколькими слоями катализатора, где по меньшей мере один слой катализатора содержит катализатор, приготовленный по способу, включающему соединение пористого носителя с одним или несколькими каталитически активными металлами, выбранными из металлов группы VI и группы VIII Периодической

40 таблицы, в результате чего образуется предшественник катализатора, содержащий летучие; и снижение содержания летучих в предшественнике катализатора за одну или несколько стадий, где по меньшей мере одну стадию снижения содержания летучих проводят в присутствии одного или нескольких содержащих серу соединений; и где предшественник катализатора не доводят до температур прокалики до указанной по

45 меньшей мере одной объединенной стадии снижения содержания летучих - сульфуризации.

Далее, предложен катализатор, изготовленный по способу, включающему соединение пористого носителя с одним или несколькими каталитически активными металлами, в результате чего образуется предшественник катализатора, содержащий летучие; и

50 снижение содержания летучих в предшественнике катализатора за одну или несколько стадий, где по меньшей мере одну стадию снижения содержания летучих проводят в присутствии по меньшей мере одного содержащего серу соединения; где указанный предшественник катализатора не доводят до температур прокалики до указанной по

меньшей мере одной объединенной стадии снижения содержания летучих -

сульфуризации.

#### КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ЧЕРТЕЖЕЙ

Фиг.1 показывает средневзвешенную температуру слоя (СВТС), требуемую для 88% ГДС активности катализатора, изготовленного способом по изобретению в сравнении с катализатором, изготовленным обычным способом.

Фиг.2 показывает СВТС, требуемую для 88% ГДС активности катализатора, изготовленного способом по изобретению, в сравнении с промышленным катализатором.

Фиг.3 показывает температуру, требуемую для 30% удаления общего азота на катализаторе, изготовленном способом по изобретению, в сравнении с промышленным катализатором.

Фиг.4 показывает температуру, требуемую для 30% удаления основного азота на катализаторе, изготовленном способом по изобретению, в сравнении с промышленным катализатором.

#### ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

При обычном приготовлении сульфурисованных катализаторов неорганический носитель сушат, прокаливают и соединяют с одним или несколькими каталитически активными металлами, чтобы образовать предшественник катализатора. Затем предшественник необязательно состаривают и удаляют влагу из пор предшественника путем сушки. Затем предшественник катализатора прокаливают при высоких температурах в непосредственном контакте с горячим газом, чтобы удалить остаточную влагу и перевести металлический предшественник в оксидную форму. "Температуры прокалики", как использовано здесь, должны обозначать температуры прокалики от 400 до 600°C, которые обычно используют на практике. После завершения прокалики предшественник сульфуризируют, чтобы получить катализатор.

В способе по настоящему изобретению катализатор готовят соединением пористого носителя с одним или несколькими каталитически активными металлами для получения предшественника катализатора, содержащего летучие. Затем содержание летучих в предшественнике катализатора снижают за одну или несколько стадий. Снижение содержания летучих может быть осуществлено, например, обработкой предшественника воздухом при температурах ниже температур прокалики или просто дегидратацией при условиях окружающей среды. По меньшей мере одну из стадий снижения содержания летучих проводят в присутствии одного или нескольких содержащих серу соединений и до этой объединенной стадии снижения содержания летучих - сульфуризации - предшественнику катализатора не дают возможности достичь температур прокалики.

Объединенную стадию (объединенные стадии) снижения содержания летучих - сульфуризации - можно проводить in-situ или ex-situ. После завершения снижения содержания летучих и сульфуризации катализатор может быть дополнительно активирован при использовании жидкофазной активации при повышенных температурах. Например, если применялась предсульфуризация ex-situ, катализатор можно ввести в контакт с более легким сырьем, чтобы получить катализатор с сульфидом металла на носителе. Для одновременного получения сульфированного катализатора и удаления растворителей из пор катализатора можно применить множество других способов сульфуризации. Нет необходимости в обычно высоких температурах прокалики катализатора или предшественника катализатора.

Катализатор претерпевает потерю массы во время переработки, когда удаляются летучие соединения, такие как растворители и/или органические и неорганические лиганды (функциональные координационные группы, имеющие одну или несколько пар электронов для образования координационных связей с металлами). Термин "содержание летучих", как он используется здесь, должен означать потерю массы, рассчитанную после выдержки образца на воздухе при 482°C в течение двух часов:

$$\frac{(\text{масса образца перед обработкой}) - (\text{масса образца после обработки})}{(\text{масса образца перед обработкой})} \times 100$$

Термин "предшественник катализатора", как он использован здесь, означает носитель, который соединен с одним или несколькими каталитически активными металлами, которые еще не были активированы.

5 "Сульфуризация", как она использована здесь, означает контактирование предшественника катализатора с одним или несколькими содержащими серу соединениями. "Сульфуризованный катализатор" - это катализатор, в котором активные металлические компоненты превращены, по меньшей мере частично, в сульфиды металлов.

10 В способе по изобретению предшественник катализатора, т.е. носитель с отложенными активными металлами и, необязательно, промоторами, не прокаливают. По меньшей мере одну стадию снижения содержания летучих проводят в присутствии одного или нескольких содержащих серу соединений. Содержание летучих в предшественнике катализатора обычно составляет не менее 0,5%, предпочтительно от 2% до 25%, более предпочтительно от 3 до 10%, наиболее предпочтительно от 6 до 10% перед тем, как предшественник  
15 катализатора подают на объединенную стадию снижения содержания летучих - сульфуризацию. Прокалка предшественника катализатора не является необходимой и не проводится, и, в действительности, достижение предшественниками катализатора температур прокалики означает ухудшение результатов применения способа по изобретению. Объединенную стадию снижения содержания летучих - сульфуризации -  
20 можно проводить in-situ (в реакторе, где будет использован катализатор) или ex-situ. Работа полученного катализатора при гидроочистке существенно улучшается по сравнению с катализатором, приготовленным обычным способом, и способ упрощается за счет устранения стадии высокотемпературной прокалики традиционных процессов.

Пористую подложку обычно используют для того, чтобы нести каталитически активный  
25 металл (металлы). Для катализаторов гидроочистки носителями обычно являются окись алюминия, окись алюминия-двуокись кремния, двуокись кремния, двуокись титана, двуокись циркония, окись бора, окись магния, цеолиты и их сочетания. Могут быть использованы также пористые материалы на основе углерода, такие как активированный уголь и/или пористый графит. Предпочтительными носителями в данном изобретении  
30 являются носители на основе окиси алюминия и окиси алюминия-двуокиси кремния. На носитель наносят каталитически активные металлы, обычно выбранные из групп VI и VIII Периодической таблицы. Обычно металлы выбирают из молибдена, вольфрама, кобальта, никеля и их смесей. В сочетании с каталитически активными металлами можно использовать промоторы, такие как фосфор. Вариации в способах приготовления  
35 катализатора включают пропитку, совместное формование и соосаждение. Предпочтительным способом в данном изобретении является пропитка, причем наиболее предпочтительным способом является пропитка изначальной влажностью. Использование водных растворов является общепринятым, однако для отложения растворимых активных компонентов и промоторов на носитель можно также использовать органические  
40 растворители, такие как алифатические и ароматические углеводороды, спирты, кетоны и т.д. Примеры водных растворов включают растворы, содержащие молибдаты (такие как ди- и гептамолибдаты), молибдо- и вольфрамофосфаты и силикаты, полиоксометаллаты (такие как гетерополиоксокислоты и их комплексы с переходным металлом), различные комплексы хелатов металлов, и т.д. Величина pH водных растворов обычно лежит в  
45 интервале от 1 до 12. Способы приготовления растворов и методы пропитки хорошо известны из практики.

Содержание летучих в предшественнике катализатора по настоящему изобретению может быть частично снижено в воздухе при температурах ниже температур прокалики, включая условия окружающей среды, или же предшественник катализатора по настоящему  
50 изобретению может быть подан непосредственно на стадию сульфуризации. Частичное снижение содержания летучих для удаления физически адсорбированных растворителей (остающихся после стадии пропитки) облегчает транспортировку катализатора, если снижение содержания летучих должно будет проводиться in-situ.

Считается, без привязки к конкретной теории, что способ по изобретению регулирует образование объемных фаз оксидов металлов в порах катализатора путем прямого взаимодействия каталитического металла с содержащим серу соединением при температурах ниже температур прокалики, так что не происходит термическая агломерация активного компонента. Когда предшественник сульфурезуют, сернистые соединения замещают растворитель и сера реагирует с металлами, образуя высокодисперсные сульфиды металлов, прежде чем сможет образоваться существенное количество объемных оксидов металлов. В способе по изобретению предшественник катализатора, содержащий остаточную влагу, подвергается воздействию содержащих серу соединений при температурах, что превращает металлические предшественники в каталитически активные сульфиды металлов и удаляет влагу из пор катализатора.

При типичной сульфурезации in-situ можно использовать либо газообразный сероводород в присутствии водорода или жидкофазные сульфурезующие агенты, такие как сероорганические соединения, включая алкилсульфиды и полисульфиды, тиолы, сульфоксиды, и т.д.

При сульфурезации ex-situ катализатор обычно поставляется пользователю (нефтепереработчику) в "предсульфидированной" форме, где окислы металлов превращены, по меньшей мере частично, в сульфиды металлов. Промышленные способы сульфурезации ex-situ включают, например, процесс ACTICAT® (CRI International Inc.), описанный в US 5468372 и US 5688736, и процесс SULFICAT® (Eurecat US Inc.). В практике настоящего изобретения сульфурезация ex-situ является предпочтительной.

В настоящем изобретении известные описанные процессы ex-situ и in-situ модифицированы тем, что перед контактированием катализатора с соединениями серы не проводят прокалику катализатора при высоких температурах. По меньшей мере одну из стадий снижения содержания летучих проводят в присутствии одного или нескольких содержащих серу соединений. Достигается существенно более высокая активность и стабильность непрокаленного катализатора по сравнению с катализаторами, изготовленными по обычным способам с отдельными стадиями сушки, прокалики и сульфурезации. Считается, что более высокая активность при гидроочистке достигается благодаря более высокой дисперсии активных компонентов, поскольку во время приготовления катализатора не происходит термическая агломерация.

Катализаторы, изготовленные способом по изобретению, могут быть использованы в процессе удаления гетероатомов и других загрязнений из углеводородного сырья, сопровождающемся снижением температуры кипения. Такой процесс включает контактирование катализатора с сырьем при повышенной температуре и повышенном давлении в присутствии водорода при одном или нескольких слоях катализатора. Температуры обычно находятся в интервале от примерно 200 до примерно 470 °C, общее давление обычно находится в интервале от примерно 443 до примерно 24233 кПа, и объемные часовые скорости по жидкости (ОЧСЖ) обычно варьируются от 0,05 до 25 ч<sup>-1</sup>.

Примеры

Испытания активности катализатора

Активность при гидроочистке катализаторов в нижеследующих примерах сопоставлялась на волуметрической основе при использовании микрореакторов струйного потока. Для каждого набора параметров испытания использовали одинаковый объем катализатора на основе объемной плотности слежавшегося катализатора. Реакторы работали в изотермическом режиме. Для того чтобы обеспечить надлежащее орошение и характеристики поршневого режима, экструдированные таблетки катализатора трехдольной формы разбавляли SiC размером 180-250 микрон (80-60 меш) в объемном соотношении катализатор:разбавитель или 1:1 (условия испытаний 1-3), или 1:2,5 (условия испытания 4) и загружали в реактор четырьмя аликвотами.

Сульфурезация катализатора in-situ

Для сульфурезации катализатора использовали газообразную смесь 5% H<sub>2</sub>S в водороде. Давление сульфурезации поддерживали около 443 кПа (условия испытаний 1-3)

и 1,128 кПа (условия испытания 4). Подъем температуры во время сульфуризации был следующим: от температуры окружающей среды до 204°C со скоростью 1,5°C/мин, выдержка в течение 2 часов; нагрев до 316°C со скоростью 2°C/мин, выдержка в течение 1 часа; нагрев до 371°C со скоростью 3°C/мин, выдержка в течение 2 часов; охлаждение до 204°C и ввод испытуемого сырья.

Предсульфуризация катализатора ex-situ

Предсульфуризацию ex-situ проводили, используя процесс АСТІСАТ®. Образец катализатора обрабатывали стехиометрическим количеством порошковой элементарной серы в расчете на содержание металла в катализаторе плюс 1,0% масс. избытка в расчете на общую массу катализатора с последующим нагревом катализатора с введенной серой в присутствии жидкого олефинового углеводорода. Предсульфуризованные предшественники катализатора активировали in-situ, используя стандартную жидкофазную активацию.

Жидкофазная активация катализатора

Ex-situ предсульфуризованные предшественники катализатора помещали в микрореактор струйного потока и активировали дизельным топливом для превращения соединений серы в порах в сульфиды металлов. Активация катализатора происходила при давлении в установке 6307 кПа, скорости потока водорода 220 мл/мин и ОЧСЖ дизельного топлива 1,5 ч<sup>-1</sup>. Температуру поднимали до 135°C и поддерживали в течение 1 часа; поднимали со скоростью 24°C/час до 371°C и поддерживали в течение 1 часа; и понижали до 204°C и поддерживали в течение двух часов, после чего вводили испытуемое сырье.

Условия испытания 1:

Катализатор:	100 см <sup>3</sup> многослойного катализатора
Промышленный катализатор ГДМ - 33,3%. Экспериментальный катализатор - 66,7%	
Давление:	13201 кПа
ОЧСЖ:	0,33 ч <sup>-1</sup> (вся система)
СВТС:	385°C
Скорость газа:	712,4 м <sup>3</sup> Н <sub>2</sub> /м <sup>3</sup>
Испытуемое сырье:	Мазут прямой гонки (атмосферный) расширенного фракционного состава:
Сера	4,34% масс.
Азот	0,26% масс.
Никель	18,5 ч/млн
Ванадий	62,0 ч/млн
Основной азот	667 ч/млн
Микрококсовый остаток	11,4% масс.
Плотность при 15°C	0,97 г/л

Условия испытания 2

Катализатор:	50 см <sup>3</sup> , один слой катализатора
Давление:	6996 кПа
ОЧСЖ:	1,5 ч <sup>-1</sup>
СВТС:	354°C
Скорость газа:	356,2 м <sup>3</sup> Н <sub>2</sub> /м <sup>3</sup>
Испытуемое сырье:	Тяжелый вакуумный газойль:
Сера	1,07% масс.
Азот	0,29% масс.
Никель	0,8 ч/млн
Ванадий	0,6 ч/млн
Основной азот	930 ч/млн
Микрококсовый остаток	0,3% масс.
Плотность при 15°C	0,92 г/л

Условия испытания 3

Катализатор:	25 см <sup>3</sup> , один слой катализатора
Давление:	14580 кПа
ОЧСЖ:	0,3 ч <sup>-1</sup>

	СВТС:	385°C
	Скорость газа:	356,2 м <sup>3</sup> Н <sub>2</sub> /м <sup>3</sup>
	Испытуемое сырье:	Деметаллизированный вакуумный остаток:
5	Сера	2,15% масс.
	Азот	0,39% масс.
	Никель	19,0 ч/млн
	Ванадий	33,0 ч/млн
	Основной азот	1354 ч/млн
	Микрококсовый остаток	12,0% масс.
10	Плотность при 15°C	0,98 г/л
	Условия испытания 4	
	Катализатор:	20 см <sup>3</sup> , один слой катализатора
	Давление:	11478 кПа
	ОЧЖ:	2,2 ч <sup>-1</sup>
	СВТС:	343°C и 363°C
15	Скорость газа:	623,35 м <sup>3</sup> Н <sub>2</sub> /м <sup>3</sup>
	Испытуемое сырье:	Прямогонный газойль:
	Сера	1,80% масс.
	Азот	0,0448% масс.
20	Плотность при 15°C	0,86 г/л

### Пример 1

Экструдат окиси алюминия (трехдольный, 1,2 мм) сушили воздухом при 482°C в течение двух часов. Экструдат имел следующие физические свойства:

Объемная плотность слежавшегося катализатора 0,475 г/см<sup>3</sup>

Водный объем пор 0,94 см<sup>3</sup>/г

Поверхность по БЭТ 296 м<sup>2</sup>/г

Пропиточный раствор готовили растворением 39,1 г фосформолибденовой кислоты (75%, получена от ACROS) и 9,72 г NiCO<sub>3</sub> в 100 г деионизированной воды при 60°C. После полного растворения добавляли 7,02 г 85% Н<sub>3</sub>РО<sub>4</sub>. Объем раствора доводили до величины, эквивалентной водному объему пор носителя. 200 г носителя пропитывали раствором и состаривали в течение 2 часов. Количество введенных металлов (на сухое вещество) составило 8% масс. Мо, 2% масс. Ni и 1% масс. Р.

Для удаления избыточной влаги предшественник катализатора обрабатывали воздухом при температуре ниже 85°C в течение 1 часа и понижали содержание летучих до 6%, после чего извлекали предшественник, еще содержащий остаточную влагу. Предшественник дополнительно дегидратировали одновременно с сульфуризацией в ходе процесса АСТІСАТ®. Никакие стадии прокалики не применяли. Полученный катализатор обозначен как катализатор А.

Катализатор А помещали в микрореактор и активировали дизельным топливом, после чего проводили испытания согласно условиям испытания 1. ГДС активность катализатора А как средневзвешенная температура слоя (СВТС), требуемая для 88% ГДС, показана на фиг.1.

### Пример 2 - сравнительный

Для приготовления катализатора В использовали экструдат окиси алюминия (1,2 мм, трехдольный) со следующими свойствами:

Объемная плотность слежавшегося катализатора 0,484 г/см<sup>3</sup>

Водный объем пор 0,95 см<sup>3</sup>/г

Поверхность по БЭТ 308 м<sup>2</sup>/г

Катализатор В готовили пропиткой объема пор носителя, как описано в примере 1, с последующей сушкой воздухом при 121°C в течение 4 часов и прокаликой в токе воздуха при 482°C в течение 2 часов. Затем катализатор сульфуризовали in-situ обычным способом, используя смесь 5% Н<sub>2</sub>S в водороде, как описано ниже. Катализатор В прокаливали и сульфуризировали за две отдельные стадии.

Катализатор В испытывали при условиях испытания 1. ГДС активность катализатора В как СВТС, требуемая для 88% ГДС, показана на фиг.1.

Пример 3

Для приготовления катализатора С использовали промышленный 1,3 трехдольный  
5 экструдированный носитель #1.

Пропиточный раствор готовили смешением 21,62 г NiO, 35,2 г MoO<sub>3</sub>, 9,05 г 86,1% фосфорной кислоты и деионизированной воды. Объем смеси составлял примерно 168 мл. Смесь нагревали при перемешивании до примерно 99°C в течение примерно 3 часов до  
10 растворения компонентов пропиточного раствора. Затем смесь охлаждали до комнатной температуры. Объем раствора доводили до объема пор 200 г носителя, который пропитывали, как описано в примере 1. Количество введенных металлов (на сухое вещество) составило 3,8% масс. Ni, 13,6% масс. Mo и 2,0% масс. P.

Предшественник катализатора дегидратировали воздухом при 99°C в течение четырех часов до тех пор, пока содержание летучих не составило 6%. Затем предшественник  
15 катализатора обрабатывали по способу АСТІСАТ® без применения каких-либо стадий прокалки. Полученный катализатор обозначен как катализатор С.

Катализатор С испытывали при условиях испытания 1 в сравнении с промышленным катализатором, обработанным по стандартному способу АСТІСАТ® при использовании  
20 отдельных стадий прокалки и предварительной сульфуризации (катализатор D). ГДС активности катализаторов С и D как СВТС, требуемая для 88% ГДС, показаны на фиг.2.

Пример 4

Свойства экструдата окиси алюминия (трехдольный, 1,2 мм), использованного для приготовления катализаторов Е и F, были следующими:

25 Объемная плотность слежавшегося катализатора 0,505 г/см<sup>3</sup>

Водный объем пор 0,87 см<sup>3</sup>/г

Поверхность по БЭТ 277 м<sup>2</sup>/г

Пропиточный раствор готовили растворением 5,25 г NiCO<sub>3</sub> и 16,67 г димолибдата аммония (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (56,45% масс. Mo) в 60 мл 14,8% раствора NH<sub>3</sub> в воде. Объем  
30 раствора доводили до 87 см<sup>3</sup> и пропитывали 100 г носителя, как описано в примере 1. Количество введенных металлов (на сухое вещество) составило 2,3% масс. Ni и 8,0% масс. Mo. Предшественник катализатора дегидратировали в течение ночи на воздухе при 127°C для удаления избыточной влаги и аммиака, затем охлаждали до комнатной температуры и делили на две равные порции. Первую порцию непосредственно предсульфуризовали,  
35 используя процесс АСТІСАТ® без какой-либо прокалки, для удаления остаточной влаги и ввода серы в катализатор, как описано в примере 3. Полученный катализатор обозначен как катализатор Е. Вторую порцию прокаливали как обычно при 482°C в течение 2 часов и сульфурисовали in-situ, используя газовую смесь H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S (катализатор F).

Катализатор Е испытывали в сравнении с катализатором F, используя условия  
40 испытания 1. Сравнительная объемная ГДС активность (определенная из констант скоростей второго порядка для двух катализаторов) при 400 часах на потоке для катализатора Е была на 25% выше по сравнению со скоростью для катализатора F.

Пример 5

Катализатор С испытывали, используя условия испытания 2, в сопоставлении с  
45 промышленным катализатором (катализатор G), в котором был использован тот же носитель, что и для катализатора С. Промышленный катализатор (предварительно прокаленный) сульфурисовали in-situ, используя газовую смесь H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S. Результаты сравнительных испытаний представлены на фиг.3 и 4.

Пример 6

50 Катализатор С испытывали в сравнении с промышленным стандартным катализатором (таким же, как катализатор D, за исключением того, что сульфуризацию предварительно прокаленного катализатора проводили in-situ, используя газовую смесь H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S). Промышленный катализатор обозначили как катализатор H.

ГДС активности двух катализаторов сопоставляли, используя условия испытаний 3. Сравнительная объемная ГДС активность (определенная из констант скоростей второго порядка для двух катализаторов) при 400 часах на потоке для катализатора С была на 20% выше по сравнению со скоростью для катализатора Н.

5 Пример 7

Для приготовления катализатора I использовали промышленный 1,3 трехдольный экструдированный носитель #2. Пропиточный раствор готовили, используя методику, описанную в примере 6, однако содержание металлов (на сухое вещество) составило 13,0% масс. Мо, 3,0% масс. Ni, 13, 3,2% масс. Р. Предшественник катализатора  
10 дегидратировали воздухом при 99°C в течение трех часов до тех пор, пока содержание летучих не составило 8%. Затем предшественник катализатора обрабатывали по способу АСТІСАТ® без каких-либо дополнительных стадий сушки/прокалки.

Катализатор I испытывали при условиях испытания 4 в сравнении с промышленным катализатором (катализатор J), имевшим такой же носитель и такое же процентное  
15 содержание металлов, что и катализатор I. Промышленный катализатор (предварительно прокаленный) сульфурезировали in-situ, используя газовую смесь H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S. Сравнительная объемная ГДН активность (определенная из констант скоростей второго порядка для двух катализаторов) для катализатора I была на 20% выше по сравнению со скоростью для катализатора J при 200 часах на потоке при СВТС 343°C и на 40% выше для катализатора I  
20 при 300 часах на потоке при СВТС 363°C.

Пример 8 - сравнительный

Промышленный катализатор, обработанный по стандартному способу АСТІСАТ® при использовании отдельных стадий прокалки и сульфурезации (катализатор D), сравнивали  
25 с промышленным катализатором того же типа, сульфурезованным in-situ газовой смесью H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S (катализатор K), используя условия испытаний 1. Катализатор D и катализатор K оказались статистически неразличимыми по характеристикам ГДС и ГДН в ходе испытательного пробега (1400 часов на потоке), показывая, что эффекты, наблюдаемые благодаря способу по изобретению, не обусловлены различиями в способе предсульфурезации.

Как показано в примерах и видно из фиг.1-4, ГДС и ГДН активности катализаторов, приготовленных по способу изобретения (катализаторы А, С, Е и I), существенно выше, чем  
30 активности катализаторов, приготовленных обычными способами при использовании отдельных стадий сушки, прокалки и сульфурезации. Следовательно, объединение стадий сушки/сульфурезации и устранение стадии прокалки позволяет достичь более низкого содержания серы и/или азота в нефтепродукте. Более высокая активность катализатора делает возможной работу промышленной установки при менее жестких  
35 условиях при получении отвечающего требованиям продукта. Это в свою очередь должно повысить срок жизни катализатора и понизить производственные затраты.

40

#### Формула изобретения

1. Способ приготовления непрокаленного катализатора для гидроочистки загрязненного гетероатомами углеводородного сырья, включающий соединение пористого носителя с одним или несколькими каталитически активными металлами, выбранными из группы VI и группы VIII Периодической таблицы, пропиткой, совместным формованием или  
45 соосаждением с образованием предшественника катализатора, содержащего летучие соединения, снижение содержания летучих соединений в предшественнике катализатора за одну или несколько стадий, где по меньшей мере одну стадию снижения содержания летучих проводят в присутствии по меньшей мере одного содержащего серу соединения, где перед указанной по меньшей мере одной объединенной стадией снижения содержания летучих соединений - сульфурезацией - указанный предшественник катализатора не  
50 доводят до температур прокалки и содержание летучих соединений в нем составляет более 0,5%.

2. Способ по п.1, в котором указанную по меньшей мере одну стадию снижения

содержания летучих соединений - сульфуризацию - завершают ex-situ или in-situ.

3. Способ по п.1 или 2, в котором указанные один или несколько каталитически активных металлов выбирают из молибдена, вольфрама, кобальта, никеля и их оксидов, сульфидов и их смесей.

5 4. Способ по любому из пп.1-3, в котором указанный пористый носитель выбирают из окиси алюминия, окиси алюминия-двуокиси кремния, двуокиси кремния, двуокиси титана, окиси бора, цеолитов, двуокиси циркония, окиси магния и их сочетаний.

10 5. Способ по любому из пп.1-4, в котором перед указанной по меньшей мере одной комбинированной стадией уменьшения содержания летучих соединений - сульфуризацией - указанный предшественник катализатора имеет содержание летучих соединений в интервале 3-10%.

6. Способ по п.5, где указанный предшественник катализатора имеет содержание летучих соединений в интервале 6-10%.

15 7. Способ каталитической гидроочистки загрязненного гетероатомами углеводородного сырья, включающий контактирование указанного сырья при повышенной температуре и повышенном давлении в присутствии водорода с одним или несколькими слоями катализатора, где по меньшей мере один слой катализатора содержит непрокаленный катализатор, приготовленный по способу по любому из пп.1-6.

20 8. Способ по п.7, в котором по меньшей мере одна стадия снижения содержания летучих происходит во время жидкофазного процесса сульфуризации.

9. Непрокаленный катализатор для гидроочистки загрязненного гетероатомами углеродного сырья, содержащий один или более каталитически активных металлов, выбранных из группы VI и группы VIII Периодической таблицы, и пористый носитель, полученный по способу по любому из пп.1-6.

25 10. Катализатор по п.9, в котором указанные один или несколько каталитически активных металлов выбирают из молибдена, вольфрама, кобальта, никеля и их оксидов, сульфидов и смесей и в котором указанный пористый носитель выбирают из окиси алюминия, окиси алюминия-двуокиси кремния, двуокиси кремния, двуокиси титана, окиси бора, цеолитов, двуокиси циркония, окиси магния и их сочетаний.

30

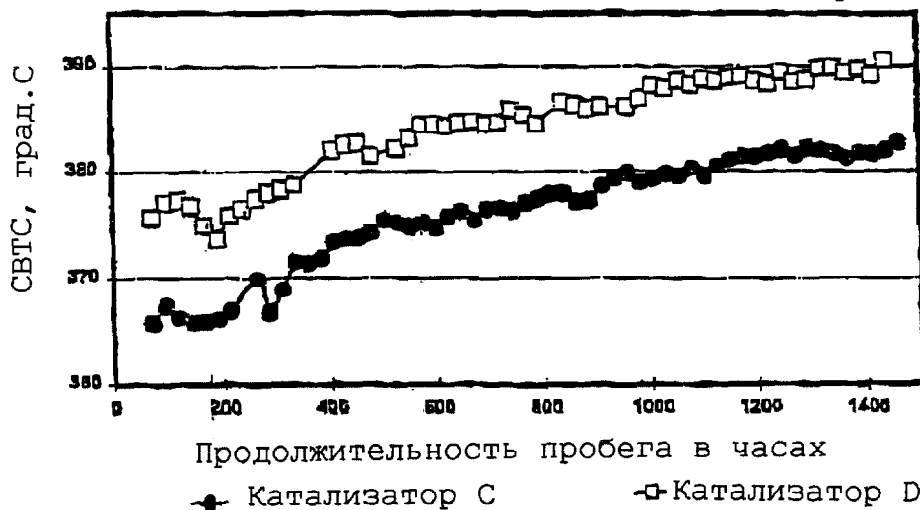
35

40

45

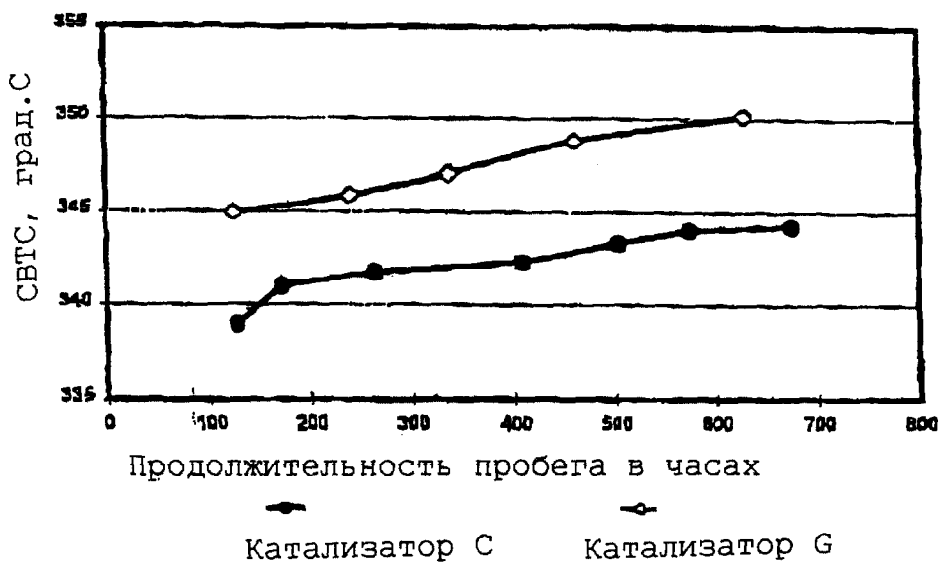
50

СВТС, необходимая для 88% удаления серы



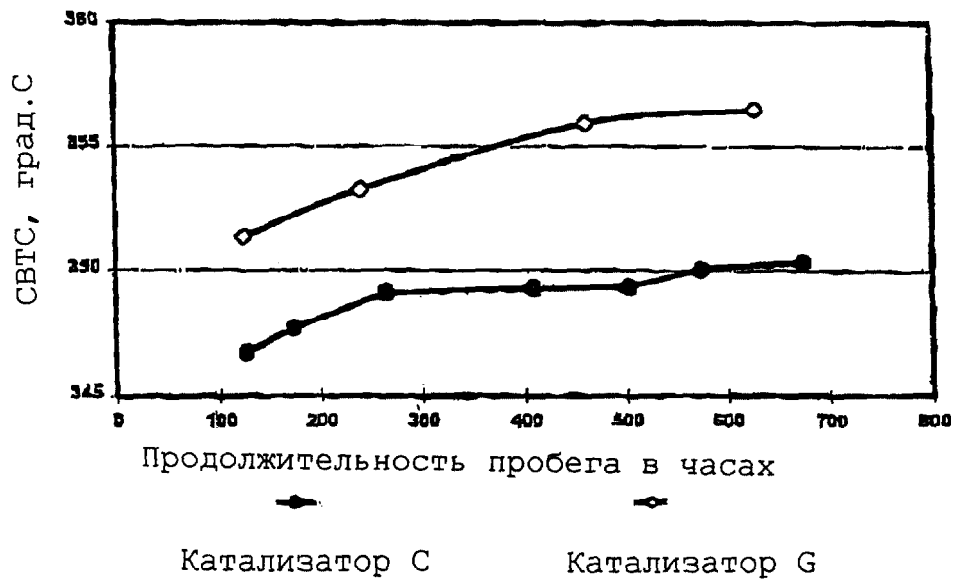
Фиг. 2

СВТС, необходимая для 30% удаления азота



Фиг. 3

СВТС, необходимая для 30% удаления основного азота



Фиг. 4