



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2013136528, 05.08.2013

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
05.08.2013Дата регистрации:
13.11.2017

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
09.08.2012 FR 1202215

(43) Дата публикации заявки: 10.02.2015 Бюл. № 4

(45) Опубликовано: 13.11.2017 Бюл. № 32

Адрес для переписки:

129090, Москва, ул. Б. Спасская, 25, строение 3,
ООО "Юридическая фирма Городисский и
Партнеры"

(72) Автор(ы):

ДЮФРЕН Пьер (FR),
БРЕМО Микаэль (FR),
ГАЛЛИУ Полин (FR),
КИРУМАККИ Шарат (US)

(73) Патентообладатель(и):

ЭРЕКА С.А. (FR)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: RU 2151641 C1, 27.06.2000. US
6187708 B1, 13.02.2001. RU 2351634 C2,
10.04.2009. WO 2011/153218 A1, 08.12.2011. US
4977117 A1, 11.12.1990.

(54) СПОСОБ ПАССИВАЦИИ АЗОТОСОДЕРЖАЩИМ СОЕДИНЕНИЕМ ЦЕОЛИТНОГО КАТАЛИЗАТОРА, В ЧАСТНОСТИ КАТАЛИЗАТОРА ГИДРОКРЕКИНГА

(57) Реферат:

Изобретение касается способа обработки ex-situ катализатора, содержащего, по меньшей мере, одну гидрирующую фазу и, по меньшей мере, один аморфный алюмосиликат или цеолит, содержащий кислотные центры. Способ включает: стадию введения азота контактированием при температуре меньше 100°C с по меньшей мере одним азотсодержащим соединением основного характера, которое представляет собой аммиак или соединение, разлагающееся с образованием аммиака, при

этом указанное соединение вводят из расчета от 0,5 до 10% (в расчете на массу N), и стадию сульфирования/активации газом, содержащим водород и сероводород, при температуре, по меньшей мере, 250°C, причем эту стадию осуществляют перед стадией введения указанного азотсодержащего соединения, и полученный катализатор, возможно, сушат. Эта обработка дает возможность быстрого запуска, эффективного на установке гидрокрекинга. 2 н. и 12 з.п. ф-лы, 1 табл., 4 пр.

RU 2 635 361 C2

RU 2 635 361 C2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

B01J 37/18 (2006.01)*B01J 37/20* (2006.01)*C10G 47/06* (2006.01)*C10G 45/12* (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2013136528, 05.08.2013**(24) Effective date for property rights:
05.08.2013Registration date:
13.11.2017

Priority:

(30) Convention priority:
09.08.2012 FR 1202215(43) Application published: **10.02.2015** Bull. № 4(45) Date of publication: **13.11.2017** Bull. № 32

Mail address:

**129090, Moskva, ul. B. Spasskaya, 25, stroenie 3,
OOO "Yuridicheskaya firma Gorodisskij i Partnery"**

(72) Inventor(s):

**DYUFREN Per (FR),
BREMO Mikael (FR),
GALLIU Polin (FR),
KIRUMAKKI Sharat (US)**

(73) Proprietor(s):

EREKA S.A. (FR)(54) **METHOD OF PASSIVATION BY NITROGEN CONTAINING CONNECTION OF ZEOLITE CATALYST, IN PARTICULAR OF HYDROCRACKING CATALYST**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention concerns an ex-situ treatment method for a catalyst comprising, at least, one hydrogenating phase and, at least, one amorphous silica-alumina or a zeolite containing acid sites. The method comprises: a step of introducing nitrogen by contacting at a temperature of less than 100°C with, at least, one nitrogen-containing basic compound that is ammonia or a compound that decomposes to form ammonia. This compound is introduced at the rate of

0.5 to 10% (based on N weight) and a sulfonation/activation step with a gas containing hydrogen and hydrogen sulphide at the temperature of, at least, 250°C. This step is carried out before the step of introducing the said nitrogen-containing compound, and the resulting catalyst is optionally dried.

EFFECT: possibility of quick start, effective in the installation of hydrocracking.

14 cl, 1 tbl, 4 ex

Изобретение касается способа обработки катализатора, в частности катализатора гидрокрекинга. Этот катализатор содержит гидрирующую функциональную группу и кислотную функциональную группу. Обработка будет приводить к сульфированию и активации гидрирующей функциональной группы и пассивации кислотной функциональной группы катализатора. Эта пассивация заключается в уменьшении активности в осуществлении гидрокрекинга кислотных центров, чтобы избежать слишком быстрых и плохо контролируемых реакций крекинга, во время стадии запуска установки гидрокрекинга. Катализатор, обработанный таким образом, может быть запущен быстро без опасности термического разгона и с гарантией хороших характеристик. Изобретение особенно подходит для катализаторов гидрокрекинга, содержащих цеолит, а именно катализаторов, которые являются самыми кислыми и, следовательно, самыми реакционноспособными и, следовательно, сложными для запуска.

ИЗВЕСТНЫЙ УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

Способы и катализаторы гидрокрекинга нефтяных фракций широко известны. Они позволяют превращать различные тяжелые фракции, в частности, вакуумные дистилляты (Vacuum Gas Oils, VGO), в более легкие и более гидрированные продукты.

Катализаторы гидрокрекинга содержат одновременно гидрирующую функциональную группу и кислотную функциональную группу (или крекирующую функциональную группу).

Гидрирующая функция обеспечивается чаще всего смешанными сульфидами по меньшей мере одного элемента VI В группы (предпочтительно, Mo, W) и по меньшей мере одного неблагородного элемента VIII группы (предпочтительно, Co, Ni).

Крекирующая функция происходит из кислотных центров, содержащихся в аморфном алюмосиликате или в кристаллическом алюмосиликате, типа цеолита. Применение благородного металла (например, палладия) в весьма особых случаях известного уровня техники связано с высоким содержанием цеолита в катализаторе.

Эти катализаторы обладают либо высокими селективностями по газойлю (дизельное топливо) и умеренными активностями (их кислотная функция обеспечивается в таком случае низким содержанием цеолитного соединения или аморфного алюмосиликата, кислотность которого считается умеренной), либо высокими селективностями по нефти и высокими активностями (их кислотная функция обеспечивается в таком случае более высоким содержанием цеолита). В промежуточном случае, производство максимизировано для керосина (реактивное топливо).

Перед их контактом с сырьем в реакторе гидрокрекинга катализаторы активируют сульфированием каталитических элементов гидрирующей фазы (обычно, комбинация никель-молибден NiMo или никель-вольфрам NiW), присутствующих в форме оксида. Активацию осуществляют или *in situ* (в реакторе) или *ex-situ* (вне реактора). Эти способы известны специалистам в данной области.

В способе *in situ* сульфидирующим агентом является сероводород, его вводят либо непосредственно в смеси с водородом, либо его генерируют в результате разложения добавляемого сульфидирующего агента, как, например, ДМДС (DMDS) (диметилдисульфид), или даже разложения серосодержащих соединений, содержащихся по своей природе в легкой фракции, питающей установку гидрокрекинга во время стадии запуска.

Способы *ex-situ* есть двух типов, и они производят катализаторы либо просто сульфированные, либо сульфированные и активированные. В первом случае катализатор смешивают с серосодержащим соединением, таким как элементарная сера или

органические полисульфиды, и, возможно, затем подвергают термообработке в отсутствие водорода. Активная сульфированная фаза (например, из сульфида никеля с молибденом или вольфрамом), таким образом, еще не образуется. Говорят о предварительном сульфированном катализаторе. Во втором случае предварительно сульфированный катализатор активируют в присутствии водорода, или не сульфированный катализатор непосредственно обрабатывают серосодержащим соединением, например сероводородом H_2S в смеси с водородом, что непосредственно генерирует активную сульфированную фазу (например, смешанные сульфиды NiS/MoS_2-WS_2). Говорят об активированном предварительно сульфированном катализаторе.

Катализаторы, полученные таким образом, являются предельно активными на уровне их кислотной функциональной группы и, следовательно, их крекирующей способности. В самом деле, они еще не достигают своего равновесного состояния (в режиме), так как они еще не были отравлены или, точнее, пассивированы элементами основного характера, содержащимися в сырье, органическими соединениями, уже более или менее разложившимися с образованием аммиака. Следовательно, эти катализаторы имеют значительную склонность к промотированию реакции гидрокрекинга в условиях раннего протекания (запуска), то есть при температуре, при которой катализатор в равновесном состоянии не будет активным.

Так как реакция гидрокрекинга является очень экзотермичной, опасность того, что эта реакция гидрокрекинга будет плохо контролируемой во время стадии запуска и что она вызовет экзотермические перегревы или образование горячих точек в каталитическом слое, является значительной. В худшем случае, неконтролируемая реакция может вызвать неконтролируемый разгон реактора, даже отклонение, которое может заставить температуру подняться до такой величины, что катализатор будет испорчен, а также внутренности реактора или сам реактор.

Следовательно, контролирование этой реакции гидрокрекинга на катализаторе во время стадии запуска (процедуры запуска) является необходимым по причинам безопасности.

Как только стадия запуска прошла, после нескольких дней работы, учитывая то, что сырье гидрокрекинга имеет содержания по азоту, часто находящиеся в интервале от 300 до 3000 ч/млн, катализатор в его режимном состоянии становится частично покрыт азотсодержащими молекулами основного характера, в том числе аммиаком. Таким образом, на кислотных центрах цеолита достигается определенный уровень адсорбционно-десорбционного равновесия азотсодержащих соединений основного характера, при этом наиболее кислые центры оказываются сильно нейтрализованными, наименее кислые центры оказываются слабо нейтрализованными, и катализатор функционирует таким образом стабильно в условиях, соответствующих тем, которые ожидали.

Ясно, что состояние катализатора в режиме весьма отлично от состояния свежего катализатора, что касается его кислой формы и, следовательно, его способности крекировать углеводородные молекулы, и вся проблема заключается в переходе из этого состояния свежего катализатора к катализатору в режимном состоянии.

Вот почему способы, называемые пассивацией, уже были предложены с целью уменьшения активности кислотных центров.

Эта пассивация была получена, вводя селективные яды для кислотной фазы катализатора во время стадии запуска установки гидрокрекинга, следовательно, *in situ*, и позволила получить качество продуктов, постоянное во времени. Так, патент US-5888377 (UOP) рекомендует добавление аммиака, а патент US-3794580 (Shell) - введение

аминов.

В патенте US-5141909 (Chevron) описан способ, нацеленный на придание цеолитному катализатору селективности по керосину добавлением *in situ* азотсодержащего вещества, улучшающего селективность, на несulfированный катализатор. Этот катализатор
 5 содержит значительное количество (от 5 до 95%, в примере 60%) особого цеолита Y (отношение диоксид кремния/оксид алюминия от 27 до 3) и благородный металл VIII группы (от 0,01 до 5%, в примере 0,28% Pd), при этом активная фаза (благородный металл) находится в металлической форме (отсутствие sulfирования). Так как крекирующая функция занимает преобладающее место по отношению к гидрирующей
 10 функции, чтобы направить реакцию на производство керосина надо уменьшить крекирующую активность с момента запуска реакции, чтобы не производить избыточное количество легких газов и нефти. С этой целью придания селективности азотсодержащее вещество добавляют к обрабатываемому сырью с начала цикла до тех пор, пока количество жидкости не будет максимальным, а количество газа минимальным. Эту
 15 операцию осуществляют *in situ* при температуре реакции, или 316°C, в примере и на металлической форме активной фазы.

В заявке на патент US-2009/308790 (China Petroleum) азотсодержащее соединение вводят на катализатор, содержащий серу, но не активированный *ex-situ*.

В этом патенте описан способ получения катализатора, содержащего гидрирующую
 20 функциональную группу, органическое азотсодержащее соединение, sulfирующий агент (элементарная сера или органический или неорганический сульфид) и органический растворитель (углеводородное масло или сложный эфир). Способ включает в себя в первую очередь введение азотсодержащего соединения на катализатор, который может содержать молекулярное сито (цеолит Y, например), и каталитическая фаза которого
 25 (NiW, например) находится в форме оксида, причем после этого введения следует введение sulfирующего агента (элементарная сера, например) в органическом растворителе (приводят примеры ацетатов, арахисового масла), затем, возможно, термообработка при температуре самое большее от 180 до 300°C в атмосфере инертного газа или кислорода. Когда введение sulfирующего агента проводят *ex-situ*,
 30 осуществляют конечную термообработку.

Катализатор, являющийся, таким образом, азотированным и sulfированным одновременно *ex-situ*, затем активируют *in situ* в атмосфере водорода. Следовательно, он в действительности не является готовым к применению, так как каталитическая фаза должна образоваться в реакторе во время специфической стадии запуска установки.
 35 Действительно, необходима активация, которая имеет место при 350°C в атмосфере водорода. Затем температура должна быть понижена до 300°C, которая представляет собой температуру, называемую температурой начала работы, чтобы обрабатывать сырье, например, при гидрокрекинге. С другой стороны, надо отметить, что применение органического растворителя во время стадии получения представляет неудобства на
 40 уровне безопасности и охраны окружающей среды.

В патенте EP-333754 фирма-заявитель тоже рекомендует способ с одновременным введением серы и азота и последующей активацией в атмосфере водорода. Этот способ включает на первой стадии, при температуре от 0 до 50°C, введение в катализатор жидкого полисульфида и жидкого органического азотсодержащего соединения,
 45 способного разлагаться с образованием аммиака. Этот продукт обрабатывают термически на второй стадии, при температуре от 65 до 275°C, в присутствии водяного пара или влажного инертного газа, но в отсутствие водорода. Температуру поднимают выше 275°C в присутствии водорода, чтобы осуществить sulfирование/активацию,

причем это осуществляют *in-situ* или *ex-situ*.

Можно наблюдать, что активация в атмосфере водорода катализатора, содержащего также органический полисульфид, может осуществляться достаточно бурно, так как серосодержащее соединение, быстро разлагающееся в диапазоне от 130 до 150°C с образованием сероводорода, который при содействии водорода осуществляет сульфирование металлических веществ. Эти реакции являются экзотермическими и могут вызывать нагрев каталитического слоя, амплитуда которого может быть плохо контролируемой и фиксируемой. Он зависит от степени удаления калорий расходуемым газом. Подъем температуры может также вызывать частичную десорбцию азотсодержащего соединения, так что часто трудно оценить его количество, которое остается в качестве количества азота на катализаторе перед введением жидкого сырья, и, в частности, осталось ли количество, достаточное для эффективной пассивации катализатора без опасности преждевременной реакции гидрокрекинга. Подъем температуры может быть более слабым, если активация осуществляется в присутствии углеводородных фракций, которые являются более эффективными для удаления калорий, чем один газ. Тем не менее введение крекируемого сырья на этом уровне является сложным, так как если экзотермический пик все же проявится в этот момент, все условия будут объединены для того, чтобы вызвать максимальное ускорение реакции.

На практике этот способ является мало применимым без принятия очень существенных и дорогих мер предосторожности, чтобы уменьшить риски.

Это неудобство относится также к заявке на патент US-2009/308790 (China Petroleum), относящейся к катализатору, содержащему серу и азот, но еще не активированному.

Загрузка в реактор не активированного катализатора имеет важные последствия для процедуры запуска. Действительно, эта процедура должна обязательно содержать стадию постепенного подъема температуры с последующим температурным плато продолжительностью несколько часов при температурах от 320 до 350°C, стадию активации, необходимую для получения этой активной фазы, образованной смешанными сульфидами, которую осуществляют с участием водорода и серы, предварительно введенной на катализатор. Эта дополнительная стадия, когда ее осуществляют *in situ*, добавляет время к периоду запуска, время, потерянное для производства установки.

Способы обработки катализаторов азотсодержащими соединениями также были использованы, но для пассивации гидрирующих центров в цеолитных катализаторах. В таком случае это больше способы повышения селективности, чем способы пассивации. Так, в патенте US-6120679 (Nippon Mitsubishi Oil) описан способ, называемый способом пассивации, применяемый на катализаторе, содержащем серу. В способе обессеривания бензина FCC (каталитический крекинг в псевдоожигенном слое) добиваются удаления серы, все еще минимизируя потерю октана, при этом октан подается олефинами. Таким образом, надо сохранять центры, активные в отношении обессеривания, все еще уменьшая активность центров, активных в отношении гидрирования олефинов. С этой целью вводят на катализатор азотсодержащее соединение основного характера, которое обладает свойством адсорбироваться главным образом на центрах, активных в гидрировании. Используемые катализаторы представляют собой катализаторы типа GVIB-GVIII/оксид алюминия, например, CoMo или NiMo/оксид алюминия и свободны от цеолита. Азотсодержащее соединение вводят на катализатор в газообразной или в жидкой форме и, например, в смеси с углеводородным растворителем, и из расчета больше 10 моль (соединения)/моль металлов; указывают, что температура должна быть самое большее 200°C, так как в противном случае проявится реакция гидрокрекинга, которая уменьшит адсорбцию азотсодержащего соединения. Примеры показывают,

что катализатор с гидрирующей фазой в форме оксида загружают в реактор, вводят серосодержащее соединение, затем катализатор обрабатывают азотсодержащим соединением (например, пиридином) в присутствии водорода при 150°C и затем подают на катализатор сырье.

5 Итак, можно констатировать, что способ пассивации *in situ*, который применяют в известном уровне техники, имеет следующие недостатки:

- он удлиняет время запуска установки гидрокрекинга и требует особого внимания со стороны оператора;

- он требует введения азотсодержащего соединения, часто аммиака, что влечет за собой особые меры предосторожности с точки зрения безопасности и охраны

- окружающей среды (хранение продукта, инжектирование, очистка эфлюентов ...);

- количество азота трудно определить, так как катализатор его много адсорбирует. В самом деле, при температуре, при которой должна осуществляться пассивация *in situ*, адсорбция азота не происходит селективно на кислотных центрах. Другие центры, по-

- видимому металлические элементы, вносят свой вклад в адсорбцию азота, временно

- при низкой температуре, что приводит вообще к избыточным количествам адсорбированного азота;

- избыток аммиака будет затем десорбироваться с катализатора во время стадии подъема температуры, что представляет двойное неудобство. С одной стороны, он

- может внести вклад в образование сульфида аммония в оборудовании ниже реактора, что может генерировать нежелательные потери сырья, даже затруднить работу газовых компрессоров. В самом деле, NH_3 и H_2S легко соединяются в сульфид аммония, который кристаллизуется в холодных частях установки. Вообще, предусмотрено оборудование

- для промывки водой, предназначенное для непрерывного растворения этого соединения,

- но тем не менее значительный приток NH_3 может создать необычную ситуацию. С

- другой стороны, этот избыточный азот целиком оказывается в жидких водных отходах, которые надо очищать на станции очистки эфлюентов.

СУЩНОСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

30 Существует потребность в разработке нового способа, приемлемого в плане охраны окружающей среды и безопасности, эффективного в обеспечении быстрого и безопасного запуска установки на нефтеперерабатывающем заводе. Выигрыш во времени на уровне стадии запуска реактора позволяет быстрее достичь условий производства нефтяных продуктов по спецификации и соответствующих значительному

35 выигрышу в производительности.

Изобретение не имеет недостатков, присущих способам известного уровня техники.

Важные преимущества заключаются в том, что благодаря введению азота *ex-situ*, введению серы *ex-situ*, активации (получение активной фазы) *ex-situ*, неприменению азотсодержащих соединений *in-situ*, катализатору, загружаемому в реактор, содержащему

40 количество азота, регулируемое в зависимости от числа кислотных центров, время запуска становится минимальным, количество аммиака, десорбируемого катализатором, является минимальным, безопасность способа повышается.

В изобретении предложен способ, в котором катализатор прибывает готовым к применению на место нефтеперерабатывающего завода, то есть сульфированный и активированный, нагруженный азотом, без того, чтобы имела потребность в

45 осуществлении активации сульфированием катализатора в реакторе, как это есть в известном уровне техники. Катализатор содержит азот. Он пассивирован или окончательное пассивирующее воздействие получают в реакторе без дополнительной операции.

Изобретение особенно подходит для катализаторов, таких как катализаторы гидрокрекинга, содержащие цеолит. Эти катализаторы являются самыми активными и наиболее реакционноспособными и, следовательно, сложными при запуске. Обработка включает в себя сульфирование и активацию гидрирующей функциональной группы и пассивацию кислотной функциональной группы катализатора. Эта пассивация заключается в уменьшении исходной гидрокрекирующей активности кислотных центров цеолита, чтобы избежать слишком быстрых реакций крекинга и, следовательно, неконтролируемого разгона, во время стадии запуска установки гидрокрекинга.

Точнее, изобретение касается способа обработки ex-situ катализатора, содержащего, по меньшей мере, одну гидрирующую фазу и, по меньшей мере, один аморфный алюмосиликат или цеолит, содержащий кислотные центры, причем указанный способ включает:

- стадию введения азота контактированием при температуре меньше 100°C с по меньшей мере одним азотсодержащим соединением основного характера, которое представляет собой аммиак или соединение, разлагающееся с образованием аммиака, при этом указанное соединение вводят из расчета от 0,5 до 10% масс. (выражено в эквивалентах N), и

- стадию активации сульфированием газом, содержащим водород и сероводород, при температуре по меньшей мере 250°C, причем эту стадию осуществляют перед стадией введения азота.

Полученный катализатор, возможно, сушат.

Пассивацию, то есть фиксацию азота на кислотных центрах, получают термообработкой в атмосфере водорода при температуре, по меньшей мере, 250°C.

Так как стадия сульфирования/активации была осуществлена до стадии введения указанного азотсодержащего соединения, полученный катализатор загружали в реактор и окончательную пассивацию получали, выгодно, в реакторе. Благоприятно, катализатор сушили ex-situ после введения жидкого азотсодержащего соединения.

Предпочтительно, азотсодержащее соединение выбирают из группы водорастворимых аминов. Благоприятно, азотсодержащее соединение вводят пропиткой в сухом состоянии в присутствии растворителя, предпочтительно воды. Предпочтительно катализатор затем сушат. Обычно стадию введения азота осуществляют в отсутствие водорода.

Серу и азот вводят таким образом, чтобы полученный катализатор содержал от 5 до 25% масс. серы и от 0,1 до 10% масс. азота, предпочтительно, от 8 до 15% S и от 1 до 5% N.

Предпочтительно, катализатор содержит в качестве гидрирующей фазы, по меньшей мере, один элемент VIB группы и, по меньшей мере, один неблагородный элемент VIII группы. Способ особенно хорошо применим к катализаторам, содержащим цеолит.

Способ особенно хорошо применяется для катализатора гидрокрекинга и, в частности, для катализаторов, содержащих цеолит, в частности цеолит Y или USY (Ultra Stable Y), и, по меньшей мере, один гидрирующий элемент, чаще всего элемент GVIII, благородный или неблагородный, предпочтительно неблагородный.

Предпочтительными катализаторами, которых касается изобретение, содержат, по меньшей мере, один цеолит и, по меньшей мере, один элемент VIII группы, обычно, никель, от 2 до 8% масс. (в расчете на оксид NiO), и по меньшей мере один неблагородный элемент VIB группы, обычно, молибден и вольфрам, от 10 до 30% масс. (в расчете на оксид MoO₃, WO₃). Предпочтительно, катализатор содержит пару NiMo или NiW. Другие элементы могут присутствовать в катализаторе в качестве добавок, такие как фосфор или бор.

Эти каталитические элементы VIB и VIII групп находятся в обрабатываемом катализаторе в форме оксида.

Способ согласно изобретению позволяет обрабатывать новые катализаторы (еще не использованные) или регенерированные катализаторы (использованные катализаторы, происходящие из каталитической реакции, которые были регенерированы, способы регенерации известны специалистам в данной области).

Изобретение касается также применения катализатора, полученного способом согласно изобретению, в способе переработки углеводородных фракций, который представляет собой, предпочтительно, способ гидрокрекинга.

ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Любой цеолит, содержащий кислотные центры, может быть обработан. Среди этих цеолитов, или молекулярных сит, можно назвать цеолиты типа Y или USY (Ultra Stable Y), MFI или ZSM5, бета, омега или любой кристаллический алюмосиликат, имеющий атомы алюминия в тетраэдрическом положении, окруженные кремнием посредством мостиковых связей, и генерирующий протон H^+ , связанный с каждым тетраэдрическим атомом алюминия. Цеолиты, которые могут быть выгодно использованы согласно изобретению, описаны в работе W.M, et al., Atlas of Zeolite Structure Types, 4th Ed., Elsevier: Boston (1996). Содержание цеолита в носителе (цеолит(ы) + связующее(ие)) находится в интервале от 1 до 70% масс., чаще от 3 до 50% масс., более предпочтительно от 5 до 30%.

На этом катализаторе осуществляют стадию введения азота контактированием с по меньшей мере одним азотсодержащим соединением основного характера. Эта стадия отделена от стадии сульфирования. Азот и серу вместе не вводят.

Это соединение представляет собой аммиак или соединение, разлагающееся с образованием аммиака в условиях операции гидрокрекинга. Азотсодержащее соединение может быть введено в газообразном состоянии, но, предпочтительно, в жидком состоянии.

Предпочтительными соединениями являются соединения из семейства аминов.

Например, первичные, вторичные или третичные амины, диамины и полиамины, алкиламины, ариламины, арилалкиламины, анилин, метиланилин, диметиланилин, дифениламин, трифениламин. Предпочтительными аминами являются алкиламины, в частности, этаноламины, как, например, N-метилдиэтанолламин (МДЭА)(MDEA) или N-метилэтанолламин (МЭА) (MAE), триэтанолламин (ТЭА) (TEA), другие, как 3-диэтиламинопропиламин (ДЭАПА) (DEAPA) или N,N-диметилдипропилен триамина (ДМДПТА) (DMAPAPA), три-н-бутиламин (ТБА) (TNBA), гексадециламин (ГДА) (HAD), олеиламин (ОЛА) (OL, окта-9-децениламин).

Водорастворимые амины являются наиболее легкими в применении. Но при необходимости равным образом можно использовать другие растворители, как, например, спирты, уайт-спирит или другие минеральные или органические жидкости, известные своей способностью растворять, в условиях способа, выбранные азотсодержащие соединения.

Введение азота на катализатор осуществляется при температуре меньше 100°C и, предпочтительно, в отсутствие водорода. Наилучшие эффекты пассивации получены, когда желаемое количество азота равномерно распределено по всем зернам катализатора. Эта равномерность является результатом, например, применения подвижного слоя для осуществления этой стадии.

Удобный способ введения этого азотсодержащего соединения заключается в его растворении в растворителе, затем приступают к пропитке в сухом состоянии, которая

позволяет заполнить объем пор катализатора. Затем катализатор сушат, чтобы частично испарить этот растворитель, предпочтительно, полностью. Предпочтительно, будут использовать водорастворимые азотсодержащие соединения, что позволяет использовать воду в качестве растворителя. Это положение является предпочтительным в плане охраны окружающей среды, безопасности и стоимости.

Окончательное пассивирующее действие заключается в селективной фиксации азотсодержащих соединений на кислотных центрах цеолита. Она заканчивается во время термообработки в атмосфере водорода при температуре по меньшей мере 250°C катализатора, содержащего азот. Эта фиксация может быть получена ex-situ, но так же хорошо in situ во время запуска реакции. Это окончательное действие заключается в том, что азотсодержащий предшественник частично десорбируется с временных центров адсорбции, чтобы селективно покрыть кислотные центры цеолита в исходном состоянии этой азотсодержащей молекулы или в форме, частично разложившейся до аммиака.

Азот вводят таким образом, чтобы полученный катализатор содержал от 0,1 до 10% масс. (в расчете на массу N), предпочтительно от 1 до 5% масс. N. Количество азота подбирают в зависимости от типа катализатора, точнее, в зависимости от числа кислотных центров и желаемой степени пассивации.

Число и сила кислотных центров катализатора гидрокрекинга зависит от содержания цеолита в этом катализаторе, а также от типа цеолита. Известно, что число и сила кислотных центров может регулироваться благодаря отношению диоксид кремния/оксид алюминия кристаллической решетки. Таким образом, самые кислые катализаторы, следовательно, самые крекирующие и позволяющие получать нефть в качестве предпочтительного продукта, содержат более значительное количество цеолита, который сам по себе обогащен кислотными центрами, благодаря умеренному отношению Si/Al кристаллической решетки. Катализаторы, позволяющие получать газойль в качестве предпочтительного продукта, содержат умеренное количество цеолита, который является сам по себе менее обогащенным кислотными центрами, благодаря высокому отношению Si/Al решетки. Некоторые катализаторы не содержат цеолита, просто аморфный алюмосиликат, кислотные центры которого являются менее сильными, чем кислотные центры кристаллической структуры. Промежуточная категория соответствует катализаторам скорее селективным по керосину (реактивное топливо).

Для катализаторов, селективных по нефти, количество азота будет часто от 2 до 10% масс. (в расчете на N) и оно будет скорее от 0,5 до 4% масс для катализаторов, ориентированных на получение дизельного топлива.

Способ включает в себя также сульфирование/активацию гидрирующей фазы. Ее осуществляют перед введением азотсодержащего соединения, но не одновременно.

Стадию сульфирования/активации всегда осуществляют в присутствии водорода. Ее осуществляют с применением газа, содержащего смесь водорода и сероводорода (H₂/H₂S) при температуре, по меньшей мере, 250°C и при давлении, которое может быть атмосферным давлением. Предпочтительно, ее осуществляют в отсутствие органического растворителя; это представляет собой преимущество на уровне безопасности и промышленного применения. Выгодно, температура составляет больше 300°C, или, лучше, по меньшей мере 320°C, даже 350°C, в частности, для пары NiW; это обеспечивает более полную активацию, а именно, наилучшее образование активной фазы сульфида.

Введение азота осуществляется ex-situ на катализатор, уже содержащий активную фазу, сульфированную и активированную ex-situ. Стадию сульфирования/активации

осуществляют, предпочтительно, с применением газа, содержащего смесь водорода и сероводорода (H_2/H_2S) при температуре, по меньшей мере, $250^\circ C$ и при атмосферном давлении.

Получают сульфированный, активированный и содержащий азот катализатор.

Завершение пассивации заключается в селективной фиксации на кислотных центрах азотсодержащего соединения кислотного характера, возможно, разлагающегося до аммиака, осуществляемой, предпочтительно, *in situ* во время подъема температуры катализатора в реакторе под давлением водорода. В этом случае сульфированный, активированный и нагруженный азотом катализатор может быть высушен *ex-situ*, затем загружен в реактор. Сушка позволяет удалить, по меньшей мере, часть растворителя, используемого для введения азота с жидким азотсодержащим соединением.

Завершение пассивации может быть к тому же осуществлено *ex-situ*.

Способ согласно изобретению является предпочтительным по отношению к способу не согласно изобретению, в котором стадию сульфирования/активации осуществляют после стадии введения указанного азотсодержащего соединения, по 2 причинам. Первая причина состоит в том, что в способе не согласно изобретению можно констатировать легкую потерю азота во время сульфирования/активации, что требует регулирования исходного количества адсорбированного азота и может усложнять процесс получения. Вторая причина касается характеристик авторазогрева сульфированных катализаторов.

Катализаторы гидрообработки/гидрокрекинга на основе металлов VI и VIII групп, типа кобальта или никеля и молибдена или вольфрама, содержащие серу, обладают свойством авторазогрева. Это свойство является более или менее выраженным соответственно количеству сульфидной фазы: сильно для активированных катализаторов, более слабо для катализаторов, содержащих еще по существу оксиды и соединение, содержащее серу. Это явление авторазогрева известно специалистам в данной области.

В изобретении, факт введения азота на уже активированный катализатор, следовательно, уже авторазогретый, позволяет уменьшить этот эффект. Причиной может быть присутствие азотсодержащего соединения, может быть также, что операция сушки имела следствием доведение катализатора до высокой температуры в присутствии некоторого количества кислорода. Таким образом, поверхностное окисление сульфидной фазы или, по крайней мере, хемосорбция кислорода на этой фазе металлического сульфида имеет следствием уменьшение эффекта авторазогрева. Это является ценным преимуществом изобретения. Если используемым растворителем является вода, сушка может быть осуществлена, например, при температурах от 120 до $140^\circ C$ в присутствии воздуха или воздуха, обедненного кислородом.

Введение азота осуществляют *ex-situ*, предпочтительно, на частицы катализатора в движении. Каталитический слой представляет собой в таком случае, предпочтительно, подвижный слой, например циркулирующий слой, псевдоожиженный слой, вспученный слой, кипящий слой или вращающийся слой.

Преимущество использования движущегося слоя заключается в возможности получения равномерного распределения азота по всему слою, в частности, когда его подают через жидкость.

Это не тот случай, когда, как в известном уровне техники, азот подают *in-situ* в реактор в неподвижный слой, или в жидкой форме, или в газообразной форме. Этот азот может быть распределен в реакторе очень неравномерно, с большими градиентами концентрации по азоту. Эти отклонения в уровнях пассивации могут локально породить экзотермические пики в зонах, в которых пассивация была недостаточной.

Взамен, могут констатировать, что в катализаторе согласно изобретению содержание азота изменяется статистически самое большее на 20% вокруг средней величины, соответствующей спецификации. Это среднее содержание находится в интервале от 0,5 до 10% масс. (в расчете на N), предпочтительно от 1 до 5% N.

5 Введение азота может осуществляться способом пропитки в сухом состоянии раствором, содержащим азотсодержащее соединение. Ее осуществляют известным способом, так чтобы заполнить более или менее полностью (и предпочтительно, полностью) объем пор катализатора.

10 Когда ее реализуют ex-situ, сульфирование/активацию осуществляют, выгодно, на частицах катализатора, находящихся в движении. Каталитический слой представляет собой в таком случае, предпочтительно, подвижный слой, например циркулирующий слой, псевдооживленный слой, вспученный слой, кипящий слой или вращающийся слой. Преимущество использования движущегося слоя, предпочтительно, подвижного слоя
15 заключается в возможности получения равномерного распределения серы по всему слою. Это преимущество является особенно интересным, когда катализатор уже содержит азот, который был введен ex-situ в типы слоев, указанные выше, так как сульфирование/активация и пассивация фиксации азота на кислотных центрах осуществляется равномерным образом.

Изобретение касается также применения катализатора, полученного способом
20 согласно изобретению в способе переработки углеводородных фракций, который, предпочтительно, представляет собой способ гидрокрекинга.

Способ гидрокрекинга заключается в превращении тяжелого нефтяного сырья, часто вакуумного дистиллята, в различные более очищенные и более легкие продукты, в частности основы смазочных масел, газойль, керосин (или реактивное топливо), бензины.
25 Он осуществляется в присутствии водорода при давлениях, находящихся обычно в интервале от 100 до 200 бар, при температурах от 300 до 400°C. Этот способ широко описан в известном уровне техники.

Приведение в действие способа гидрокрекинга начинается со стадии запуска, который включает в себя постепенный подъем температуры вплоть до температуры реакции в
30 присутствии водорода. Пассивация завершается, если необходимо, во время этой стадии. Впоследствии, при более высокой температуре аммиак частично десорбируется до равновесного уровня, и катализатор вновь обретает тогда активность, соответствующую его режимному состоянию.

Способ согласно изобретению обеспечивает, таким образом, наилучший контроль
35 обработок сульфирование/активация гидрирующей фазы и введение азота на кислотные центры; таким образом, получают катализатор, который не только лучше пассивирован, но также очень активный при работе в установившемся режиме, как показывают примеры, следующие ниже.

ПРИМЕРЫ:

40 Пример 1: сравнительный – катализатор А – сульфирование/активация H_2/H_2S , без введения азота

В стеклянный реактор загружали 200 мл коммерческого катализатора гидрокрекинга, содержавшего около 20% цеолита USY, оксид алюминия и 4,3% масс. NiO и 22,7% масс. WO_3 , и сульфировали в присутствии H_2/H_2S в следующих условиях: расход 25 литров
45 H_2S и 37 литров H_2 в час, подъем температуры со скоростью 2°C/мин до 350°C с плато при этой температуре 4 ч, охлаждение потоком N_2 , затем выдержка на окружающем воздухе в течение 4 ч. Получали сульфированный, активированный катализатор А,

который содержал 7,1% масс. серы, то соответствовало 95% теоретического стехиометрического количества для сульфидов WS_2 и Ni_3S_2 .

Пример 2: сравнительный – катализатор В – сульфирование, без активации с последующим введением азота через амин МДЭА (MDEA)

Двести миллилитров (200 мл) оксидного катализатора, как использованного в примере 1, пропитывали раствором ТНПС (TNPS) (третнонилполисульфид, содержащий 37% масс. серы) в толуоле и сушили в токе N_2 при 140°C.

Затем 120 г этого катализатора (выражено в пересчете на сухой катализатор) пропитывали 48 мл раствора 4 мл МДЭА (метилдиэтанолламин) в 44 мл воды, чтобы ввести 2% масс. N, затем вновь сушили в потоке смеси воздух/азот при 120°C. Содержание серы в катализаторе составляло 7,3% масс., и содержание азота – 2,16%.

Получали таким образом катализатор В, сульфированный, но не активированный, и содержащий азот. Этот катализатор сродни катализатору известного уровня техники US-2009/308790.

Пример 3: согласно изобретению: катализатор С1 и не согласно изобретению: катализатор С2 – сульфирование активация H_2/H_2S с последующим или предшествующим введением азота через амин МДЭА (MDEA)

Сто двадцать грамм (120 г) (выражено в пересчете на сухой катализатор) сульфированного катализатора А по примеру 1 пропитывали 48 мл раствора 4 мл МДЭА (метилдиэтанолламин) в 44 мл воды, чтобы ввести 2% масс. N, затем сушили в потоке смеси воздух/азот при 120°C, получали катализатор С1, сульфированный, активированный и содержащий азот. Содержание серы в катализаторе составляло 7,1% масс., и содержание азота – 2,03%.

Свойство авторазогрева измеряли следующим образом. Катализатор помещали в центр прокаливаемой кубической коробки со стороной 1 дюйм с термопарой, помещенной в центре коробки; куб помещали в сушильный шкаф, предварительно нагретый до температуры Т. Температуру регистрировали. Когда эта температура достигала уровня $T+60^\circ C$ в течение 6 часов после введения в печь, тест называли положительным и опыт начинали вновь при температуре на $10^\circ C$ ниже. Наоборот, если тест был отрицательным (температура, которая не достигала $T+60^\circ C$), тест повторяли при $T+10^\circ C$, и так до нахождения уровня температуры Т', которая давала положительный тест. Результат объявляли критической температурой авторазогрева КТАР (ТСАЕ), которая выражается величиной Т', уменьшенной на $5^\circ C$ ($T' - 5^\circ C$).

Величина КТАР катализатора С1 была равна $95^\circ C$, это означало, что катализатор классифицируется еще как авторазогревающийся согласно законодательству, но что манипулирование с ним на воздухе разрешено.

Катализатор С2 получали в порядке, обратном получению С1, а именно, сначала проводили пассивацию, затем сульфирование/активацию. Количество 130 г (выражено в пересчете на сухой катализатор) того же самого коммерческого катализатора гидрокрекинга, что катализатор, использовавшийся в примере 1, пропитывали 52 мл раствора, содержащего 4,3 мл МДЭА (метилдиэтанолламин) в 47,7 мл воды, чтобы ввести 2% N, затем сушили в потоке смеси воздух/азот при 120°C. Затем 120 г загружали в стеклянный реактор и сульфировали в присутствии H_2/H_2S (25 литров H_2S , 37 литров H_2 в час) с подъемом температуры со скоростью $2^\circ C/мин$ до $350^\circ C$ и плато в течение 4 ч при $350^\circ C$, охлаждением потоком N_2 , затем выдержка на окружающем воздухе. Получали сульфированный, активированный катализатор С2, который содержал 6,9% масс. серы и 1,58% масс. N.

КТАР катализатора С1 была равна 45°C, это означало, что катализатор еще очень чувствительный к авторазогреву, и что манипулирование с ним на воздухе в крупных масштабах может дать повод для явлений неконтролируемого разогрева.

Пример 4: Каталитическая оценка

5 Испытания, описанные ниже, показывают эффект введения азота ex-situ на катализатор, которое заключается в нейтрализации высоких исходных активностей, не ухудшая активностей при работе в установившемся режиме.

10 Протокол испытания использует конверсию н-гептана в крекированные и изомеризованные продукты. Ниже сообщают только величины конверсии, так как они являются показательными для силы каталитической активности. Конверсия выражена в массе конвертированного н-гептана, деленной на массу исходного н-гептана.

Испытание 1 на катализаторе А (сульфированный, активированный, без введенного азота):

15 В реактор испытательной установки загружали 10 г катализатора А. Сырье представляло собой н-гептан с добавками ДМДС (DMDS) (диметилдисульфид) и амина ДЭАПА (DEAPA) (диэтиламинопропиламин) до получения содержания 1% масс. S и 0,1% масс. (1000 ч/млн) N. Эти уровни серы и азота являются типичными для уровней, которые присутствуют в типичном VGO (Vacuum Gas Oil). Общее давление устанавливали 30 бар, температуру поддерживали на 100°C, затем сырье инжестировали с расходом, 20 соответствующим часовой объемной скорости (ЧОС) (LHSV) 1; температуру доводили до 300°C со скоростью подъема 2°C/минута, затем оставляли на плато в течение 2 ч. Конверсия н-гептана, измеренная при 300°C, составляла 26%.

Тогда сырье выдерживали в течение 36 ч, чтобы катализатор пришел в равновесие с 1000 ч/млн азота, приносимого сырьем. Тогда температуру поднимали со скоростью 25 2°C/мин вплоть до 400°C, затем сохраняли в течение 24 часов на плато. Измеренная конверсия метана составляла 33%.

Испытания 2a и 2b на катализаторе В (сульфированный, не активированный, с введенным N):

30 Протокол испытания 2 учитывает тот факт, что катализатор В не активирован и что он нуждается в стадии активации in situ температурным плато при 360°C в атмосфере водорода.

В реактор испытательной установки загружали 10 г катализатора В. Общее давление устанавливали 30 бар, температуру доводили до 350°C со скоростью подъема 2°C/минута, затем оставляли на плато в течение 2 ч. Затем температуру понижали до 100°C, 35 затем сырье инжестировали при ЧОС 1; температуру доводили до 300°C со скоростью подъема 2°C/минута, затем оставляли на плато в течение 2 ч.

Никакой конверсии не было измерено при 300°C (<1%), что является результатом пассивации кислотных центров. Температуру поднимали до 360°C со скоростью 2°C/мин, затем после выдержки на плато в течение 2 ч определяли конверсию. Она 40 составляла 10%.

Тогда сырье выдерживали в течение 34 ч, чтобы катализатор пришел в равновесие с 1000 ч/млн азота, приносимого сырьем. Тогда температуру поднимали до 400°C со скоростью 2°C/мин, затем после выдержки на плато в течение 24 ч определяли конверсию. Катализатор в таком случае рассматривали как находящийся в режиме. 45 Конверсия н-гептана составляла 28%.

В испытании 2В этот катализатор В сравнивали также с другими, используя стандартную процедуру, такую как использованную для катализатора А, а именно: загружали 10 г катализатора В, общее давление устанавливали 30 бар, температуру

поднимали до 100°C, сырье инжектировали при ЧОС 1. Температуру доводили до 300°C со скоростью подъема температуры 2°C/минута. После 2 ч при 300°C не было детектируемой конверсии (< 1%), что является результатом пассивации кислотных центров. Температуру поднимали до 360°C со скоростью 2°C/мин. После выдержки на

плато в течение 2 ч конверсия составляла 6%.
Тогда сырье выдерживали в течение 34 ч, затем температуру поднимали до 400°C со скоростью 2°C/мин, затем после выдержки на плато в течение 2 ч определяли конверсию, которая составляла 23%.

Испытания 3а и 3б на катализаторах C1 и C2 (сульфированный, активированный, с введенным N):

Десять грамм (10 г) катализатора С (сульфированный, активированный и содержащий «% масс. азота) испытывали по протоколу испытания 2б. После 2 ч при 300°C никакой конверсии не было зарегистрировано (< 1%), как для катализатора В, благодаря пассивации кислотных центров. Температуру поднимали до 360°C со скоростью 2°C/мин, затем после выдержки на плато в течение 2 ч, не было детектируемой конверсии (< 1%). Тогда сырье выдерживали в течение 34 ч, затем температуру поднимали до 400°C со скоростью 2°C/мин, затем после выдержки на плато в течение 24 ч определяли конверсию, которая составляла 34%.

Следующая таблица резюмирует результаты каталитических испытаний.

Испытание	Протокол испытания		Активность при 300°C (%)	Активность при 360°C (%)	Активность при 400°C (%)	Продолжительность испытания
1	Протокол активированного катализатора	Катализатор А, сульфированный, активированный (без N)	26	-	33	65
2a	Активация in situ	Катализатор В, сульфированный, неактивированный (S, затем N)	<1	10	28	72
2b	Протокол активированного катализатора	Катализатор В, сульфированный, неактивированный (S, затем N)	<1	6	23	65
3a	Протокол активированного катализатора	Катализатор C1, сульфированный, активированный (S, затем N)	<1	<1	34	65
3b	Протокол активированного катализатора	Катализатор C2, сульфированный, активированный (S, затем N)	<1	3	35	65

Результаты показывают, что катализатор А, который не был пассивирован, является очень активным с момента запуска реакции. По этой причине это катализатор, который будет опасен при применении, таком, как в реальных условиях эксплуатации, без специальной процедуры введения азотсодержащего соединения in situ. Следовательно, температурное плато, наблюдаемое при 300°C с азотсодержащей добавкой, позволяет его пассивировать, и он обладает стандартной активностью при 400°C.

Катализатор В является пассивированным, как это подтверждает отсутствие активности при 300°C. При 360°C, удивительным образом, он уже показывает определенную активность. Чтобы объяснить эту крекирующую активность в данной точке, можно сослаться на стадию активации in situ, которая начинается при 130-150°C с разложения в атмосфере H₂ сульфированного предшественника в H₂S, и продолжается сульфированием оксидов посредством H₂S и H₂. Эта реакция является быстрой и очень экзотермичной, что имеет два следствия. Во-первых, она вызывает десорбцию некоторого количества азотсодержащего соединения и, следовательно, приводит к

уменьшению эффективности пассивации. Это то, что может объяснить заметную конверсию при 360°C в случае испытания 2b. В случае испытания 2a, процедура активации заканчивалась стадией при 350°C, которая вызывала некоторую десорбцию азотсодержащего соединения, также усиливая этот эффект менее эффективной пассивации.

Во-вторых, сульфированные фазы, полученные *in situ*, менее хорошего качества, что выражается уменьшенной конверсией в установившемся режиме.

Наконец, надо отметить, что процедура испытания удлинена активацией *in situ*.

Катализаторы C1 и C2 представляют наилучший компромисс между легким запуском и хорошей конечной активностью. Они хорошо пассивированы (нулевая активность при 300°C, слабая при 360°C) и показывают хорошую активность в установившемся режиме. С другой стороны, КТАР (ТСАЕ) продукта C2 показывает, что с ним можно легко манипулировать на воздухе, что является дополнительным преимуществом.

(57) Формула изобретения

1. Способ обработки *ex-situ* катализатора, содержащего по меньшей мере одну гидрирующую фазу и по меньшей мере один аморфный алюмосиликат или цеолит, содержащий кислотные центры, причем указанный способ включает:

- стадию введения азота контактированием при температуре меньше 100°C с по меньшей мере одним азотсодержащим соединением основного характера, которое представляет собой аммиак или соединение, разлагающееся с образованием аммиака, при этом указанное соединение вводят из расчета от 0,5 до 10% (в расчете на массу N), и

- стадию сульфирования/активации газом, содержащим водород и сероводород, при температуре по меньшей мере 250°C, причем эту стадию осуществляют перед стадией введения указанного азотсодержащего соединения, и

- полученный катализатор, возможно, сушат.

2. Способ по п. 1, в котором способ далее включает достижение окончательной пассивации термообработкой в атмосфере водорода при температуре, по меньшей мере, 250°C.

3. Способ по одному из предыдущих пунктов, в котором катализатор, возможно, высушенный, загружают в реактор и окончательной пассивации достигают в реакторе.

4. Способ по п. 1, в котором серу и азот вводят таким образом, чтобы полученный катализатор содержал от 5 до 25 мас.% S и от 0,1 до 10 мас.% N, предпочтительно от 8 до 15% S и от 1 до 5% N.

5. Способ по п. 1, в котором катализатор содержит в качестве гидрирующей фазы, по меньшей мере, один элемент VIB группы и, по меньшей мере, один неблагородный элемент VIII группы.

6. Способ по п. 1, в котором катализатор содержит цеолит.

7. Способ по п. 1, в котором катализатор представляет собой катализатор гидрокрекинга.

8. Способ по п. 6, в котором цеолит представляет собой цеолит Y.

9. Способ по п. 1, в котором азотсодержащее соединение выбрано из группы водорастворимых аминов.

10. Способ по п. 1, в котором азотсодержащее соединение вводят пропиткой в сухом состоянии в присутствии растворителя, предпочтительно воды, затем катализатор сушат.

11. Способ по п. 1, в котором катализатор представляет собой новый катализатор

или регенерированный катализатор.

12. Способ по п. 1, в котором стадию введения азота осуществляют в отсутствие водорода.

13. Применение катализатора, полученного способом обработки по одному из
5 предыдущих пунктов, в процессе переработки углеводородного сырья.

14. Применение по п. 13 в процессе гидрокрекинга.

10

15

20

25

30

35

40

45