



(19) **UA** (11) **80 329** (13) **C2**
(51)МПК

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
УКРАИНЫ

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ УКРАИНЫ

(21), (22) Заявка: а200509436, 26.03.2004

(24) Дата начала действия патента: 10.09.2007

(30) Приоритет: 07.04.2003 FR 03/04261

(46) Дата публикации: 10.09.2007B01J 37/20
20060101AFI20070115BHUA C10G
45/02 20060101CLI20070515BHUA
B01J 23/85
20060101ALI20070115BHUA

(86) Заявка PCT:
PCT/FR2004/000768, 20040326

(72) Изобретатель:

Брен Клод, FR,
Фреми Жорж, FR,
Умбло Франси, FR

(73) Патентовладелец:

АРКЕМА, FR

(54) Способ обработки металлического катализатора гидрогенизации ортофталатом и способ его сульфидирования

(57) Реферат:

Способ обработки металлического катализатора гидрогенизации в форме оксида, по крайней мере, одним ортофталатом, необязательно растворенным или распределенным в жидкости. А также способ сульфидирования металлического катализатора гидрогенизации в форме оксида, который включает: этап а) обработки по указанному способу, после которого проводят этап б) введения в контакт катализатора, обработанного

таким образом, с веществом для сульфидирования, и этап в) введения в контакт с водородом; после этапа б) выполняют этап в) или этапы б) и в) проводят одновременно.

Официальный бюллетень "Промышленная собственность". Книга 1 "Изобретения, полезные модели, топографии интегральных микросхем", 2007, N 14, 10.09.2007. Государственный департамент интеллектуальной собственности Министерства образования и науки Украины.



(19) **UA** (11) **80 329** (13) **C2**
(51) Int. Cl.

MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE OF
UKRAINE

STATE DEPARTMENT OF INTELLECTUAL
PROPERTY

(12) **DESCRIPTION OF PATENT OF UKRAINE FOR INVENTION**

(21), (22) Application: a200509436, 26.03.2004

(24) Effective date for property rights: 10.09.2007

(30) Priority: 07.04.2003 FR 03/04261

(46) Publication date: 10.09.2007B01J 37/20
20060101AFI20070115BHUA C10G
45/02 20060101CLI20070515BHUA
B01J 23/85
20060101ALI20070115BHUA

(86) PCT application:
PCT/FR2004/000768, 20040326

(72) Inventor:

Brun Claude, FR,
Fremy George, FR,
Humblo Francis, FR

(73) Proprietor:

ARKEMA, FR

(54) method for TREATing hydroprocessing metal catalyst with An orthophthalate and method of its sulphuration

(57) Abstract:

The invention relates to a method for impregnating a hydroprocessing metal catalyst in the oxide form with at least one orthophthalate, either dissolved or dispersed in a liquid. The invention further relates to a method for sulphuration of a hydroprocessing metal catalyst in the oxide form, comprising a) an impregnation step as above followed by b) a step for bringing the catalyst treated thus into contact with a

sulphuration agent and c) a step for bringing into contact with hydrogen, where step b) is followed by step c) or steps b) and c) are carried out simultaneously.

Official bulletin "Industrial property". Book 1 "Inventions, utility models, topographies of integrated circuits", 2007, N 14, 10.09.2007. State Department of Intellectual Property of the Ministry of Education and Science of Ukraine.



(19) **UA** (11) **80 329** (13) **C2**
(51)МПК

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ

(12) ОПИС ВІНАХОДУ ДО ПАТЕНТУ УКРАЇНИ

(21), (22) Дані стосовно заявки:
a200509436, 26.03.2004

(24) Дата набуття чинності: 10.09.2007

(30) Дані стосовно пріоритету відповідно до Паризької
конвенції : 07.04.2003 FR 03/04261

(46) Публікація відомостей про видачу патенту
(деклараційного патенту): 10.09.2007B01J 37/20
20060101AFI20070115BNUA C10G
45/02 20060101CLI20070515BNUA
B01J 23/85
20060101ALI20070115BNUA

(86) Номер та дата подання міжнародної заявки
відповідно до договору РСТ:
PCT/FR2004/000768, 20040326

(72) Винахідник(и):
Брен Клод, FR,
Фремі Жорж, FR,
Умбло Франсі, FR

(73) Власник(и):
АРКЕМА, FR

(54) СПОСІБ ОБРОБКИ МЕТАЛЕВОГО КАТАЛІЗАТОРА ГІДРОГЕНІЗАЦІЇ ОРТОФТАЛАТОМ ТА СПОСІБ ЙОГО СУЛЬФІДУВАННЯ

(57) Реферат:

Спосіб обробки металевого каталізатора гідрогенізації у формі оксиду хоча б одним ортофталатом, необов'язково розчиненим або розподіленим в рідині. А також спосіб сульфидування металевого каталізатора гідрогенізації у формі оксиду, який включає: етап

а) обробку, за зазначеним способом, після якого проводять етап б) введення в контакт каталізатора, обробленого таким чином, з речовиною для сульфидування, і етап в) введення в контакт з гідрогеном; після етапу б) виконують етап в) або етапи б) і в) проводять одночасно.

Опис винаходу

Представлений винахід має відношення до гідрогенізації гідрокарбонОВОЇ сировини на очисних заводах. Предметом винаходу є спосіб обробки каталізаторів, які можна використовувати з такою метою, і застосування винаходу в способі для сульфидування зазначених каталізаторів.

ГідрокарбонОВА сировина, така як масляні фракції, що утворюється з установках атмосферної дистиляції або вакуумної дистиляції очисних заводів, формує об'єкт обробки гідрогеном, спрямованої, зокрема, на зниження вмісту органосульфурних сполук (таких як сульфіді, тіофени, бензотіофени, дибензотіофени і їхні похідні), нітрогенних сполук і/або оксигенних сполук. Така обробка відома як гідрогенізація і в основному проводиться для масляних фракцій у рідкій формі при температурі від 300 до 400°C і тиску від 10 до 250 бар.

Каталізатори для гідрогенізації гідрокарбонОВОЇ сировини, до яких має відношення винахід, використовуються, при відповідних умовах, для перетворення, за наявності гідрогену, органосульфурних сполук на гідроген сульфід (операція відома як гідродесульфидування або ГДС), органонітрогенних сполук на аміак (операція позначена як гідроденітрогенація або ГДН) і/або оксигенних сполук на воду і гідрокарбони (операція відома під назвою гідродеоxygenація або ГДО).

Ці каталізатори в основному ґрунтуються на металах з Груп VIb і VIII періодичної таблиці елементів, таких як молібден, вольфрам, нікель і кобальт. Найбільш поширені у використанні каталізатори гідрогенізації утворюють з систем кобальт-молібден (Co-Mo), нікель-молібден (Ni-Mo) і нікель вольфрам (Ni-W), або з системи, яка містить комбінацію цих трьох металів, на пористих неорганічних основах, таких як алюмінієва, силіцієва, силіцієва/алюмінієва і неолітова.

Ці каталізатори, які виробляються на промисловому рівні у великих кількостях, постачаються користувачеві, особливо очисним заводам, в їхніх оксидних формах (наприклад, кобальт оксид - молібден оксид каталізатори на алюмінію, які мають аббревіатуру Co-Mo/alumina). Однак, вони є активними при гідрогенізаційних операціях тільки у формі металсульфідів. Тому, перед використанням, вони заздалегідь повинні бути піддані операції активації, яка являє собою сульфидування у присутності гідрогену.

Ця операція активації, також відома як сульфидування, і тому є важливою для покращення ефективності каталізаторів гідрогенізації, особливо їхньої активності і стійкості у часі, і багато зусиль докладають для покращення процедур сульфидування.

Промислові процедури для сульфидування каталізаторів звичайно проводять під тиском гідрогену з рідкою гідрокарбонОВОЇ сировиною, яка вже містить органосульфурні сполуки в якості речовин сульфидування, наприклад, які є доступними на очисному заводі. Однак, існують суттєві недоліки цього способу, так як потрібно починати сульфидування при низькій температурі і повільно підвищувати температуру для отримання повного сульфидування каталізаторів.

Сульфуровмісні домішки були використані для покращення сульфидування каталізаторів. Спосіб складається зі з'єднання сульфурної сполуки (відомої як "spiking речовина") із сировиною, такою як нафта, або зі специфічною фракцією, такою як ВГО (вакуум газойль) або ПГГО (газойль прямої гонки), яка є газойлем, отриманим безпосередньо з установки для атмосферної дистиляції.

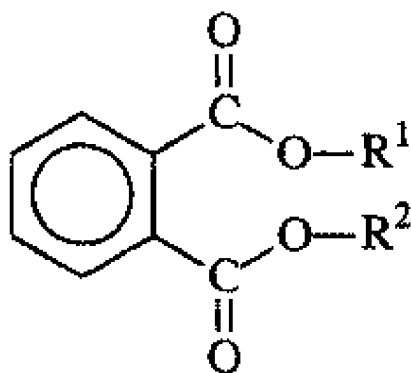
Відоме, зокрема з патенту EP 64 429, таке застосування ДиМетил - ДиСульфиду (формули $\text{CH}_3\text{-S-S-CH}_3$, також відомої як ДМДС) для сульфидування каталізаторів. З цією метою, ДМДС (доданий до рідкої гідрокарбонОВОЇ сировини) і гідроген завантажують в промислові гідрогенізаційні реактори, заповнені відповідними каталізаторами, це має місце після переривання реакції гідрогенізації. Така технологія внесення речовини сульфидування в промисловий гідрогенізаційний реактор описана як операція „на місці”.

Нещодавно були вдосконалені нові технології для сульфидування каталізаторів, які складаються з двох етапів. В патенті EP 130 850 розкривається така технологія. На першому етапі, "відомому етапі", каталізатор попередньо активують при відсутності гідрогену за межами очисного заводу за допомогою обробки, яка являє собою насичення речовиною для сульфидування, в даному випадку органічним полісульфідом. Повне сульфидування каталізатора проводиться у промисловому гідрогенізаційному реакторі при наявності гідрогену без подальшого додавання речовини сульфидування. Попереднє сульфидування вивільняє від необхідності ввезення речовини для сульфидування на очисний завод під час сульфидування каталізатора у присутності гідрогену.

Відносно ДМДС, в заявці EP 1 046 424 сказано, що додавання до останнього естеру ортофталевої кислоти, з метою сульфидування каталізатора гідрогенізації, уможливорює подальше покращення активності каталізаторів, таким чином активованих, особливо при гідродесульфидуванні. Цей документ вказує на те, що додавання ортофталату з цією метою повинно бути виконане одночасно з додаванням ДМДС і що такий спосіб може бути застосований однаково успішно як для на місці (згідно з наведеним прикладом), так і попередньо.

Було помічено, що послідовне додавання ортофталату і потім ДМДС уможливорює активацію каталізаторів гідрогенізації, що призводить до покращеної активності останніх.

Таким чином, об'єктом винаходу є, по-перше, спосіб обробки каталізатора гідрогенізації металу у формі оксиду, який відрізняється тим, що вводять його в контакт, при відсутності сульфурної сполуки, з хоча б однією сполукою, вибраною з ортофталевої кислоти, фталевого ангідриду або естеру з загальною формулою (I):



в якій символи R^1 і R^2 , які є однаковими або різними, відображають алкіл (лінійний або розгалужений), циклоалкіл, арил, алкіларил або ариларил радикал, причому цей радикал може містити від 1 до 18 атомів карбону і необов'язково один або більше гетероатомів.

Операція введення в контакт може бути проведена за допомогою розпилювання естеру формули (I) у рідкому стані на дозу каталізатора для обробки за допомогою відповідного пристрою, наприклад, за допомогою двоконусного змішувача або роторного змішувача. Ортофталева кислота, фталевий ангідрид і, при необхідності, естер формули (I) можуть бути розпилені після розчинення їх у розчиннику з точкою кипіння нижчою 200°C , переважно нижчою 180°C ; в цьому випадку, розчинник випаровують за допомогою нагрівання. Естер формули (I) може також бути розпилений після емульгування його у воді відповідною диспергуючою або емульгуючою речовиною.

В якості розчинника, можуть застосовуватися органічні розчинники, такі як аліфатичні, ароматичні або аліциклічні гідрокарбони, або такі як спирти, ефіри або кетони.

Переважним є введення в контакт естера загальної формули (I) з каталізатором. Переважним є, в цьому випадку, застосовувати естера загальної формули (I) в розчині у толуолі.

Естерами ортофталевої кислоти, які є переважними за винаходом, є ті, в яких символи R^1 і R^2 відображають однакові алкіл радикали, які містять від 1 до 8 атомів карбону і, більш переважно, диметил ортофталат, діетил ортофталат і біс(2-етилексил) ортофталат, тому що вони є промислово доступними і мають помірну ціну.

Диетил ортофталат є більш переважним.

Кількість естеру формули (I), розпиленого на каталізатор залежить від поглинальної здатності останнього і в загальному випадку становить 1-60%, переважно 5-50% (виражена як відношення маси естеру до маси каталізатора у формі оксиду). Якщо не вказано іншого, процентні співвідношення, використані в даному тексті, є процентними співвідношеннями по масі.

Каталізатором гідрогенізації металу, який використовується у способі за винаходом, в загальному випадку є каталізатор, оснований на молібдені, вольфрамі, нікель і/або кобальт оксидах, які осажені на пористій неорганічній основі.

Особливо переважним є застосування, в якості каталізатора, суміші оксидів кобальту і молібдену, суміші оксидів нікелю і молібдену або суміші оксидів нікелю і вольфраму, ці суміші оксидів основані на алюмінію, силіцію, силіцію/алюмінію.

Іншим об'єктом винаходу є спосіб сульфидування каталізатора гідрогенізації металу у формі оксиду, який складається з:

- а) етапу обробки останнього, як зазначено вище, після якого проводять
 - б) етап введення в контакт каталізатора, обробленого таким чином, з речовиною для сульфидування, і далі
 - в) етапу введення в контакт з воднем;
- після етапу б) виконують етап в) або етапи б) і в) проводять одночасно.

В якості речовини для сульфидування може застосуватися будь-яка відома спеціалісту в цій області речовина для сульфидування, така як гідрокарбонова сировина, яка може бути гідродесульфидована, необов'язково додаванням сполуки сульфуру, такої як карбон дисульфід, органічний сульфід, дисульфід або полісульфід, сполука тіофену або сульфуровмісний олефін.

Переважним є використовувати ДМДС в якості речовини для сульфидування, яка додається до гідрокарбонової сировини в пропорції 0,5-5%, переважно 1-3%.

Кількість речовини для сульфидування, яка використовується, в загальному випадку залежить від стехіометрії стійких форм метал сульфідів, які необхідно отримати для активації каталізатора гідрогенізації, і від кількості сульфидованого каталізатора. Ця кількість речовини сульфидування, яка може бути визначена без надмірних зусиль спеціалістом в цій галузі за допомогою декількох випробувань, в загальному випадку на практиці становить 10-50% (відповідне відношення еквівалентної маси сульфуру речовини сульфидування до маси каталізатора).

За першою переважною альтернативною формою способу сульфидування за винаходом, етап а) проводять у підходящому пристрої змішування, і отриманий продукт сульфидують у промисловому гідрогенізаційному реакторі, при одночасному виконанні етапів б) і в). Застосоватись може, для етапу а), будь-який підходящий пристрій, наприклад, двоконусний змішувач або роторний змішувач. В цьому випадку, сульфидування проводять

за технологією типу „на місці”.

За другою альтернативною формою способу за винаходом, етап а) і операцію, при якій отриманий каталізатор приводять у контакт з речовиною сульфідуювання (за етапом б)), проводять у двох підходящих пристроях змішування, які є однаковими або різними, таких як зазначені вище змішувачі. Потім проводять етап в) у промисловому гідрогенізаційному реакторі. В цьому випадку, сульфідуювання проводять за технологією типу „попередньої”.

За іншою альтернативною формою способу за винаходом, етап а) проводять у промисловому гідрогенізаційному реакторі, після чого виконують сульфідуювання каталізатора, обробленого таким чином, в тому самому реакторі при одночасному виконанні етапів б) і в). В цьому випадку, сульфідуювання проводять за технологією типу „на місці”.

Інші умови для проведення сульфідуювання каталізатора, такі як ті, що стосуються прийнятих температур, необхідного часу або величини потоку речовини для сульфідуювання або тиску гідрогену, є звичайно відомими для спеціаліста в цій галузі.

Наведені далі приклади ілюструють винахід і не обмежують його границь.

Приклад 1: (порівняльний) Сульфідуювання каталізатора за допомогою ДМДС.

1.1. Застосування сульфідуювання:

Застосовується циліндричний реактор, виготовлений з нержавіючої сталі (з внутрішнім об'ємом 120мл), розміщений в реакційній камері, і комерційний каталізатор гідродесульфідуювання на алюмінієвій основі, який містить 3,3% кобальту і 8,6% молібдену (у формі оксидів).

40мл (31г) каталізатора поміщають у реактор між двома шарами силікон карбїду (SiC), інертна речовина сприяє гомогенному розподілу газу і потоків рідини і також виступає в ролі термічного буфера.

Після висушування під дією потоку нітрогену при 150 °C, каталізатор зволожують (при тій самій температурі) газойлем, утвореним в результаті атмосферної дистиляції сирої нафти (газойль прямої гонки, далі ПГГО) і який має характеристики, наведені в наступній таблиці:

Таблиця 1		
Вид сировини		ПГГО
Густина, 15°C	г/см ³	0.8741
Нітроген	млн ⁻¹	239
Сульфур	% ваги	1.1
ASTM D86		
S.P.	°C	227.3
5% об.	°C	274.5
10% об.	°C	292.0
30% об.	°C	315.5
50% об.	°C	332.0
70% об.	°C	348.0
90% об.	°C	367.0
95% об.	°C	373.0
F.p.	°C	373.7

Після того, як в реакторі створили тиск гідрогену, ДМДС впорскують з витратою потоку 1,05г/год в ПГГО. Сульфідуювання за допомогою ДМДС проводять при наступних умовах:

- 30бар тиску гідрогену
- відношення: витрати гідрогену (виражений в літрах, виміряний при стандартних умовах температури і тиску) / потік ПГГО (виражений в літрах) дорівнює 250SI/I
- щогодинна об'ємна швидкість (відношення витрати потоку по об'єму ПГГО до об'єму каталізатора) ЩОШ=2 год⁻¹
- підвищення температури від 150°C до 220°C зі швидкістю 30°C/год
- фаза стійкої температури при 220°C, яка підтримується, поки не одержать 0,3% об'єму H₂S у вихідних газах з реактора;
- підвищення температури до 320°C зі швидкістю 30°C/год
- стійка фаза при 320°C протягом 14 годин

На виході з реактора, після проходження через сепаратор типу газ/рідина, рідинну фазу піддають рециркулюванню перед каталітичним реактором. Загальний час сульфідуювання становить 24 години. Каталізатор відновлюють, мють і висушують під дією потоку нітрогену.

1.2 Випробування активності каталізатора при реакції гідродесульфідуювання тіофену:

Активність активованого (або сульфідованого) каталізатора, отриманого при операціях за п. 1.1, описаним вище, випробовують у реакції гідродесульфідуювання тіофену.

Ця реакція, яку проводять у присутності гідрогену, має перетворити тіофен на гідрокарбоніві продукти, такі як бутадієн, бутан або бутен, з одночасним утворенням H₂S. Активність каталізатора у цій реакції є показовою для його активності при гідродесульфідуюванні гідрокарбоніві сировини.

Порцію каталізатора, активованого при операціях за п. 1.1 перемелюють під аргоном для виготовлення частинок з розміром 0,2-0,5мм, які змішують з силікон карбїдом (SiC).

15мг цієї суміші поміщають у трубчастий скляний реактор з об'ємом 10мл.

Цей реактор, доведений до температури 400°C, наповнюють:

- водородом з витратою потоку 5.4 л/год і

- тиофеном при парціальному тиску 8кПа, що відповідає величині потоку маси 1,5г/год, до загального тиску 101кПа.

Активність каталізатора визначається коефіцієнтом кінетики к реакції на грам каталізатора і виражається у відносній ваговій активності (ВВА), з метою уможливити порівняння активностей в результаті різних активаційних (або сульфідувальних) обробок. Ця ВВА обчислюється наступним чином.

Після кожної активаційної обробки за допомогою ДМДС (з попереднім або без попереднього 1-го етапу, який являє собою насичення ортофталатом), обчислюють коефіцієнт кінетики (к) вимірюванням за допомогою хроматографічних аналізів залишкового вмісту тиофену в газах на виході з реактора. ВВА є відношенням цього коефіцієнту активності до коефіцієнту з даного випробування (каталізатор, сульфідований за допомогою ДМДС), вираженим в процентах, наприклад $100 \times k/k_{ref}$.

Таким чином, ВВА каталізатора, сульфідованого за допомогою ДМДС за Прикладом 1, дорівнює 100%.

1.3 Випробування активності каталізатора у реакції гідродесульфидування масляної фракції:

Це випробування активності являє собою вимірювання залишкового вмісту сульфуру масляної фракції після реакції каталітичної гідрогенізації. Цей вид випробування є дуже схожим на промислові умови застосування каталізаторів гідрогенізації.

У цих випробуваннях, масляною фракцією є газойль, основні характеристики якого наведені в Таблиці 2.

Таблиця 2		
Основні фізико-хімічні характеристики газойлю, який застосовується для визначення активності каталізаторів гідрогенізації		
Вид сировини		ПГГО
Густина, 15°C	г/см ³	0.8517
Нітроген	млн ⁻¹	114
Сульфур	% ваги	1.32
ASTM D86		
S.P.	°C	207.3
5% vol.	°C	247.8
10% vol.	°C	259.9
30% vol.	°C	283.4
50% vol.	°C	301.2
70% vol.	°C	320.3
90% vol.	°C	347.5
95% vol.	°C	357.7
F.p.	°C	363.9

Змл каталізатора, активованого як наведено у п. 1.1 прикладу, перемелюють для отримання порошку з розміром частинки 200-500µм. Цей каталізатор змішують з порошком силікон карбіді того ж об'єму і поміщають в центральну частину трубчастого реактора (з внутрішнім діаметром 10мм і висотою 190мм). Вхід і вихід реактора заповнені шаром силікон карбіді, який відіграє роль термічного буфера і який забезпечує каталітичну ванну з доброю механічною стійкістю.

Після цього водород і газойль вводять при температурі навколишнього середовища в потік, що підіймається.

Реактор після цього доводять до 350 °C при швидкості підвищення температури 60 °C/год. Після 15 годинного періоду стабілізації, зразки рідини видаляють з виходу реактора протягом 8 годин і потім дегазують за допомогою нітрогену для видалення будь-яких слідів розчиненого водород сульфіді. Умови випробування наведені у Таблиці 3.

Таблиця 3	
Умови проведення випробування активності	
Температура	350° C
Тиск водороду	40 бар
Напрямок потоку	вгору
Витрата потоку газойлю	6мл/год
Об'єм каталізатора	3мл
Витрата потоку водороду	2 л/год

Залишкова концентрація сульфуру в рідині на виході з реактора вимірюється для кожного зразка і, після обчислення середньої концентрації сульфуру, коефіцієнт кінетики (к), який характеризує активність одного мілілітра. каталізатора, визначається за допомогою наступної формули:

$$k = \frac{P_{SHO}}{n-1} \times \left(\frac{1}{C_{n-1}^{вихід_газойлю}} - \frac{1}{C_{n-1}^{сировина}} \right)$$

в якій

- РЩШО відображає рідинну щогодинну швидкість обертання, виражену в год⁻¹, де РЩШО визначається за допомогою формули:

$$РЩШО = \frac{\text{величина_потоку_газойлю_}(мл/год)}{\text{об'єм_катализатора_}(мл)}$$

- n: номер реакції, який дорівнює 1,65 у випадку гідродесульфидування газойлю,

- С_{вихід газойлю}: концентрація сульфуру, наявного в зразку (млн⁻¹),

- С_{сировина}: концентрація сульфуру, наявного у застосованій газойлевій сировині (наприклад, 13200 млн⁻¹)

З метою уможливити порівняння активностей в результаті різних активаційних обробок, особливо відносно згаданої обробки, активність катализатора (яка характеризується коефіцієнтом кінетики (κ)) виражається за допомогою відносної об'ємної активності (ВОА) за наступною формулою:

$$ВОА = \frac{\kappa_{\text{зразка}}}{\kappa_{\text{стандарт}}} \times 100$$

в якій:

- κ_{зразка} - коефіцієнт кінетики випробуваного катализатора

- κ_{стандарт} - коефіцієнт кінетики згаданого катализатора (катализатора, сульфидованого за допомогою ДМДС за Прикладом 1)

Таким чином, ВОА катализатора, сульфидованого за допомогою ДМДС за Прикладом 1, дорівнює 100%.

Приклад 2: Насичення катализатора з Прикладу 1 9,2% ДіЕтилФталатом (або ДЕФ).

Застосовується той самий катализатор, що і в Прикладі 1, і трубчастий скляний реактор об'ємом 200мл, обладнаний пористим склом, привареним до його нижньої частини.

40мл (що відповідає 31г) катализатора поміщують на пористе скло реактора, в який після цього додають розчин 2,86г ДЕФ у 32,5г толуолу. Відношення ДЕФ до загальної ваги катализатора у формі відповідного оксиду дорівнює 9,2% ваги. ДЕФ і завантажену каталітичну речовину утримують в контакті при температурі навколишнього середовища протягом 30 хвилин.

Після цього температуру реактора доводять до 100 °С і пропускають нітроген через реактор для випаровування толуолу.

Приклад 3: Сульфидування за допомогою ДМДС катализатора, обробленого за Прикладом 2.

Сульфидувальну обробку за допомогою ДМДС за п. 1.1 Прикладу 1 повторюють для катализатора, отриманого в Прикладі 2.

Активність катализатора, отриманого таким чином, вимірюють випробуванням гідродесульфидування тіофену, описаним в п. 1.2 Прикладу 1.

Отримали ВВА, яка дорівнює 116.

Попереднє насичення ДЕФ уможливорює значно підвищити активність катализатора, сульфидованого за допомогою ДМДС.

Приклад 4: Насичення катализатора з Прикладу 1 за допомогою 19,6% ДЕФ.

Приклад 2 повторюють для отримання відношення ДЕФ до загальної маси катализатора (у формі оксиду) 19,6%.

Приклад 5: Сульфидування за допомогою ДМДС катализатора, обробленого за Прикладом 4.

Приклад 3 повторюють, застосовуючи в якості катализатора такий, який було застосовано за Прикладом 4.

Вимірюють ВВА при десульфидуванні тіофену, яка дорівнює 112.

Приклад 6: Насичення катализатора гідрогенізації за допомогою 28,3% ДЕФ.

230мл (180г) комерційного катализатора для гідродесульфидування, який містить 3,3% кобальту і 12,1% молибдену (у формі оксидів) на алюмінієвій основі, вміщують в 500мл скляну колбу з круглим дном і після цього додають до катализатора розчин, який містить 46мл (51г) ДЕФ і 51мл (44г) толуолу. Об'єднану суміш залишають при температурі навколишнього середовища на 12 годин і після цього толуол випаровують під вакуумом при 60°C за допомогою роторного випаровувача.

Кількість ДЕФ, який додають таким чином до катализатора, відповідає 28,3% маси комерційного катализатора для гідродесульфидування (у формі оксиду).

Приклад 7: Сульфидування за допомогою ДМДС катализатора, обробленого за Прикладом 6.

Сульфидування за допомогою ДМДС за п. 1.1 Прикладу 1 повторюють для катализатора, отриманого в Прикладі 6, однак, без рециркулювання рідинної фази перед реактором.

Активність катализатора, сульфидованого таким чином, вимірюють випробуванням гідродесульфидування на масляній фракції, описаним в п. 1.3 Прикладу 1, в якому зазначений коефіцієнт кінетики κ_{стандарт} є тим, що виміряний для комерційного катализатора, який застосовувався у Прикладі 6 і сульфидованого за допомогою ДМДС.

Отримали ВОА, яка дорівнює 116.

Таким чином, підтверджується той факт, що в результаті цього попереднє насичення ДЕФ уможливорює значно підвищити активність катализатора, сульфидованого за допомогою ДМДС.

Приклад 8: Насичення катализатора, який використовується в Прикладі 6, за допомогою 40,5% ДЕФ.

53мл (41г) катализатора, який використовується в Прикладі 6, вміщують в 250мл скляну колбу з круглим дном. Після цього до катализатора додають розчин, який містить 14,8мл (16,6г) ДЕФ і 8,4мл (7,2г) толуолу. Об'єднану суміш залишають при температурі навколишнього середовища на 12 годин і після цього толуол випаровують під вакуумом при 60°C за допомогою роторного випаровувача.

Кількість ДЕФ, який додають таким чином до каталізатора, відповідає 40,5% ваги комерційного каталізатора гідродесульфидування (у формі оксиду).

Приклад 9: Сульфидування за допомогою ДМДС каталізатора, обробленого за Прикладом 8.

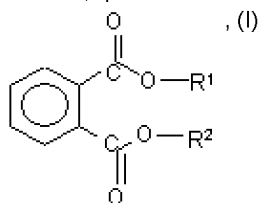
Сульфидування за допомогою ДМДС за Прикладом 1 повторюють для каталізатора, обробленого за Прикладом 8, однак, без рециркулювання рідинної фази перед реактором.

Активність каталізатора, сульфидованого таким чином, вимірюють випробуванням гідродесульфидування на масляній фракції, описаній в п. 1.3 Прикладу 1, в якому зазначений коефіцієнт кінетики $k_{\text{стандарт}}$ є тим, що виміряний для комерційного каталізатора, який застосовувався для Прикладу 6 і сульфидованого за допомогою ДМДС.

Випробування активності при гідродесульфидуванні газойлю (описане в п. 1.3 Прикладу 1) приводить до ВОА, що дорівнює 137.

Формула винаходу

1. Спосіб обробки металевого каталізатора гідрогенізації у формі оксиду, який відрізняється тим, що його вводять в контакт, при відсутності сульфурної сполуки, з хоча б однією сполукою, вибраною з ортофталевої кислоти, фталевого ангідриду або естеру загальної формули (I):



в якій символи R^1 і R^2 , які є однаковими або різними, відображають алкіл (лінійний або розгалужений), циклоалкіл, арил, алкіларил або алкіларил радикал, який може містити від 1 до 18 атомів карбону і, необов'язково, один або більше гетероатомів.

2. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що сполукою, яку вводять в контакт з каталізатором, є естер загальної формули (I).

3. Спосіб за будь-яким з пп. 1 або 2, який відрізняється тим, що естер формули (I) є таким, що символи R^1 і R^2 відображають однакові алкіл радикали, які мають від 1 до 8 атомів карбону.

4. Спосіб за будь-яким з пп. 1-3, який відрізняється тим, що естером формули (I) є діетил ортофталат.

5. Спосіб за будь-яким з пп. 1-4, який відрізняється тим, що каталізатор гідрогенізації заснований на оксидах молібдену, вольфраму, нікелю і/або кобальту, осаджених на пористій неорганічній основі.

6. Спосіб за будь-яким з пп. 1-5, який відрізняється тим, що естер формули (I), який приводять в контакт з каталізатором, є розчинений у толуолі.

7. Спосіб сульфидування металевого каталізатора для гідрогенізації у формі оксиду, який включає:

а) етап обробки, як визначено в пп. 1-6, після якого проводять

б) етап введення каталізатора, обробленого таким чином, в контакт з речовиною для сульфидування, і

в) етап введення в контакт з воднем;

після етапу б) виконують етап в) або ж етапи б) і в) проводять одночасно.

8. Спосіб за п. 7, який відрізняється тим, що речовиною для сульфидування є гідрокарбонова сировина для гідродесульфурізації, необов'язково з додаванням сульфурної сполуки, такої як карбон дисульфід, органічний сульфід, дисульфід або полісульфід, тіофенової сполуки або сульфуровмісного олефіну.

9. Спосіб за будь-яким з пп. 7 або 8, який відрізняється тим, що диметил дисульфід використовують як речовину для сульфидування, в пропорції 0,5-5%, переважно 1-3%, у гідрокарбоновій сировині.

10. Спосіб за будь-яким з пп. 7-9, який відрізняється тим, що етап а) виконують в придатному змішувальному пристрої і одержаний продукт сульфидують у промисловому реакторі гідрогенізації, при одночасному виконанні етапів б) і в).

11. Спосіб за будь-яким з пп. 7-9, який відрізняється тим, що етап а) і операцію, при якій одержаний каталізатор вводять в контакт з речовиною для сульфидування у відповідності з етапом б), виконують в двох змішувальних пристроях, які є однаковими або різними, а етап в) виконують у промисловому реакторі для гідрогенізації.

12. Спосіб за будь-яким з пп. 7-9, який відрізняється тим, що етап а) виконують у промисловому реакторі для гідрогенізації, після чого виконують сульфидування каталізатора, таким чином обробленого в тому ж реакторі при одночасному виконанні етапів б) і в).

Офіційний бюлетень "Промислова власність". Книга 1 "Винаходи, корисні моделі, топографії інтегральних мікросхем", 2007, N 14, 10.09.2007. Державний департамент інтелектуальної власності Міністерства освіти і науки України.