

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **038249**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

- | | |
|---|--|
| <p>(45) Дата публикации и выдачи патента
2021.07.29</p> <p>(21) Номер заявки
201900236</p> <p>(22) Дата подачи заявки
2017.11.08</p> | <p>(51) Int. Cl. C10G 45/08 (2006.01)
B01J 31/22 (2006.01)
B01J 21/02 (2006.01)
B01J 21/04 (2006.01)
B01J 23/04 (2006.01)</p> |
|---|--|

(54) КАТАЛИЗАТОР ГИДРООЧИСТКИ СЫРЬЯ ГИДРОКРЕКИНГА

- | | |
|--|--|
| <p>(31) 2016143894</p> <p>(32) 2016.11.09</p> <p>(33) RU</p> <p>(43) 2020.01.31</p> <p>(86) PCT/RU2017/000834</p> <p>(87) WO 2018/088938 2018.05.17</p> <p>(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
"ГАЗПРОМНЕФТЬ-ОМСКИЙ
НПЗ" (АО "ГАЗПРОМНЕФТЬ-
ОНПЗ") (RU)</p> <p>(72) Изобретатель:
Климов Олег Владимирович,
Данилевич Владимир Владимирович,
Герасимов Евгений Юрьевич,
Казиков Максим Олегович, Надеина
Ксения Александровна, Носков
Александр Степанович (RU)</p> <p>(74) Представитель:
Мазуровская М.М. (RU)</p> | <p>(56) RU-C1-2534999
RU-C1-2472585
RU-C1-2008972
RU-C1-2484896
US-B2-7737071</p> |
|--|--|

- (57) Изобретение относится к катализаторам предварительной гидроочистки нефтяных фракций с температурой начала кипения выше 360°C для получения сырья с низким содержанием серы, которое далее перерабатывается в процессе гидрокрекинга. Описан катализатор, содержащий, мас. %: $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]$ 29,0-36,0%; носитель - остальное; при этом носитель содержит, мас. %: борат алюминия Al_3BO_6 со структурой норбергита - 5,0-25,0; натрий - не более 0,03; $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ - остальное. Борат алюминия Al_3BO_6 со структурой норбергита представляет собой частицы с размерами от 10 до 200 нм, характеризующиеся межплоскостными расстояниями 3,2 и 2,8 Å с углом между ними 53,8°. Катализатор имеет удельную поверхность 130-180 м²/г, объем пор 0,35-0,65 см³/г, средний диаметр пор 10-15 нм, и представляет собой частицы с сечением в виде круга, трилистника или четырехлистника с диаметром описанной окружности 1,0-1,6 мм и длиной до 20 мм. После сульфидирования катализатор содержит, мас. %: Mo - 10,0-14,0; Ni - 3,0-4,3; S - 6,7-9,4; носитель - остальное; при этом носитель содержит, мас. %: борат алюминия Al_3BO_6 со структурой норбергита - 5,0-25,0; натрий - не более 0,03; $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ - остальное. Технический результат - максимальная активность в обессеривании и деазотировании при гидроочистке нефтяных фракций с температурой начала кипения выше 360°C с получением качественного сырья гидрокрекинга.

038249
B1

038249
B1

Изобретение относится к катализаторам предварительной гидроочистки нефтяных фракций с температурой начала кипения выше 360°C для получения сырья с низким содержанием серы и азота, которое далее перерабатывается в процессе гидрокрекинга.

В настоящее время процесс гидрокрекинга является наиболее динамично развивающимся каталитическим процессом нефтепереработки, поскольку позволяет увеличить глубину переработки нефти и повысить качество получаемой продукции за счёт превращения тяжёлых нефтяных фракций в малосернистые средние дистилляты, из которых получают высококачественные авиационные керосины и дизельные топлива. Поскольку характеристики конкретных вариантов процессов гидрокрекинга и качество получаемой продукции во многом определяются свойствами используемых катализаторов, разработка улучшенных катализаторов гидрокрекинга, включая катализаторы подготовки сырья для гидрокрекинга, является чрезвычайно важной и актуальной задачей.

Современные процессы гидрокрекинга, как правило, включают несколько последовательных стадий, на первой из которых осуществляется предварительная гидроочистка фракций с температурой начала кипения выше 360°C с получением сырья с пониженным содержанием серы, азота и полициклических ароматических соединений. Необходимость максимально возможного снижения содержания этих компонентов в сырье обусловлена тем, что они являются каталитическими ядами для катализаторов последующих стадий. Далее такое гидроочищенное сырьё подаётся на гидрокрекинг, проводящийся на цеолитсодержащих катализаторах. Наиболее типичные примеры многостадийных процессов описаны в патентах [Пат. РФ № 2470989, 27.11.2011; Пат. РФ № 2565669, 20.10.2015; Пат. РФ № 2595041, 20.08.2016]. В данных вариантах процесса на первой стадии используются известные катализаторы, содержащие металлы VIb и VIII групп Периодической системы, нанесённые на алюмооксидный или алюмосиликатный носитель. Основным недостатком этих катализаторов является их низкая обессеривающая и деазотирующая активность.

В связи с этим, в мире активно разрабатываются катализаторы и способы приготовления катализаторов, предназначенные для гидрообработки или гидроочистки углеводородного сырья, сочетающие высокую обессеривающую и деазотирующую активность.

Так, известен катализатор [Заявка РФ № 2012154275, В01J 31/02, 10.07.14], композиция которого включает, по меньшей мере, один металл группы 6 Периодической таблицы элементов, по меньшей мере, один металл групп 8-10 Периодической таблицы элементов и продукт реакции, образованный первым органическим соединением, содержащим по меньшей мере одну аминогруппу и по меньшей мере 10 атомов углерода, или вторым органическим соединением, содержащим по меньшей мере одну группу карбоновой кислоты и по меньшей мере 10 атомов углерода, но не обоими соединениями, в которой продукт реакции содержит дополнительные ненасыщенные атомы углерода по отношению к первому органическому соединению или второму органическому соединению, металлы композиции предшественника катализатора расположены в кристаллической решетке и продукт реакции не локализован в кристаллической решетке.

Известен способ получения катализатора гидрообработки [Заявка РФ № 2010102058, В01J 27/185, 27.07.2011], включающий следующие стадии: а) по меньшей мере, одну стадию пропитки сухого и/или прокаленного предшественника катализатора, содержащего, по меньшей мере, один элемент группы VIII и/или, по меньшей мере, один элемент группы VIb и аморфный носитель, с помощью пропиточного раствора, состоящего по меньшей мере из одного фосфорсодержащего соединения, растворенного по меньшей мере в одном полярном растворителе с диэлектрической проницаемостью выше 20; б) по меньшей мере одну стадию созревания указанного пропитанного предшественника катализатора, полученного на стадии а); причем указанную стадию созревания осуществляют при атмосферном давлении, при температуре в интервале от температуры окружающей среды до 60°C в течение периода созревания от 12 до 340 ч; в) стадию сушки без последующей стадии прокаливания указанного предшественника катализатора, полученного на стадии б).

Известен также способ получения катализатора [Заявка РФ № 2014130016, В01J 37/02, 10.02.2016]. Данный способ, исходя из предшественника катализатора, содержащего носитель на основе оксида алюминия и/или диоксида кремния-оксида алюминия и/или цеолита и содержащего, по меньшей мере, один элемент VIb группы и, возможно, по меньшей мере, один элемент VIII группы, причем указанный способ включает пропитку указанного предшественника раствором (C₁-C₄)диалкилсукцината, отличающийся тем, что он включает следующие стадии:

1) пропитку (стадия 1) указанного высушенного, прокаленного или регенерированного предшественника по меньшей мере одним раствором, содержащим по меньшей мере одну карбоновую кислоту, отличную от уксусной кислоты, затем выдерживание и сушку при температуре меньше 200°C, возможно, с последующей термообработкой при температуре меньше 350°C;

2) последующую пропитку (стадия 2) раствором, содержащим по меньшей мере один (C₁-C₄)диалкилсукцинат, затем выдержку и сушку при температуре меньше 200°C без последующей стадии прокаливания; и тем, что предшественник катализатора и/или раствор стадии 1 и/или раствор стадии 2 содержит фосфор.

Общим недостатком для описанных катализаторов, или катализаторов, приготовленных известными

ми способами, является высокое остаточное содержание серы и азота в получаемых с их использованием гидроочищенных продуктах.

Наиболее близким к предлагаемому техническому решению является описанный в [Пат. РФ № 2472585, В01J 23/882, 20.01.2013] катализатор, содержащий, мас. %: Mo - 8,0-15,0; Co или Ni - 2,0-5,0; S - 5,0-15,0; B - 0,5-2,0; C - 0,5-7,0; Al₂O₃ - остальное, при этом носитель содержит, мас. %: B - 0,7-3,0; Al₂O₃ - остальное и имеет удельную поверхность 170-300 м²/г, объём пор 0,5-0,95 см³/г и средний диаметр пор 7-22 нм, и представляет собой частицы с сечением в виде трилистника с диаметром описанной окружности 1,0-1,6 мкм и длиной до 20 мкм, имеющие механическую прочность 2,0-2,5 кг/мм.

Основным недостатком известного катализатора является то, что он имеет неоптимальный химический состав, что обуславливает его низкую активность в гидроочистке и высокое содержание серы и азота в получаемых при гидроочистке продуктах.

Предлагаемое изобретение решает задачу создания улучшенного катализатора гидроочистки нефтяных фракций с температурой начала кипения выше 360°C, характеризующегося следующим.

1. Оптимальным химическим составом катализатора, носителем которого содержит в качестве компонента, определяющего каталитические свойства, борат алюминия Al₃BO₆ со структурой норбергита с концентрацией 5,0-25,0 мас. %. Данный компонент обеспечивает уровень кислотности, способствующий минимизации нежелательного химического взаимодействия между активными металлами (Ni и Mo) и носителем, и селективному получению наиболее активного в гидроочистке сульфидного компонента -NiMoS фазы типа II.

2. Оптимальными текстурными характеристиками, носителя и катализатора, объём и размер пор которого обеспечивают доступ всех подлежащих превращению молекул сырья к активному компоненту. Достижение этих характеристик обеспечивается, с одной стороны, присутствием в катализаторе частиц бората алюминия Al₃BO₆ со структурой норбергита, представляющего собой частицы с размерами от 10 до 200 нм, с другой стороны, пептизацией формовочной пасты при повышенной концентрации аммиака.

3. Наличием в его составе соединения никеля, который имеет повышенную обессеривающую, гидрирующую и дезотирующую активность при условиях процесса, используемых для гидроочистки нефтяных фракций с температурой начала кипения выше 360°C.

Задача решается катализатором гидроочистки сырья гидрокрекинга, который содержит, мас. %: [Ni(H₂O)₂]₂[Mo₄O₁₁(C₆H₅O₇)₂] 29,0-36,0%; носитель - остальное; при этом носитель содержит, мас. %: борат алюминия Al₃BO₆ со структурой норбергита - 5,0-25,0; натрий - не более 0,03; γ-Al₂O₃ - остальное. При этом входящий в состав катализатор борат алюминия Al₃BO₆ со структурой норбергита представляет собой частицы с размерами от 10 до 200 нм, характеризующиеся межплоскостными расстояниями 3.2 и 2.8 Å, с углом между ними 53.8°. Катализатор имеет удельную поверхность 130-180 м²/г, объём пор 0,35-0,65 см³/г, средний диаметр пор 10-15 нм, и представляет собой частицы с сечением в виде круга, трилистника или четырёхлистника с диаметром описанной окружности 1,0-1,6 мкм и длиной до 20 мкм.

После сульфидирования по известным методикам катализатор содержит, мас. %: Mo - 10,0-14,0; Ni - 3,0-4,3; S - 6,7-9,4; носитель - остальное; при этом носитель содержит, мас. %: борат алюминия Al₃BO₆ со структурой норбергита - 5,0-25,0; натрий - не более 0,03; γ-Al₂O₃ - остальное.

Отличительным признаком предлагаемого катализатора по сравнению с прототипом является его химический состав, а именно, то, что заявляемый катализатор содержит, мас. %: [Ni(H₂O)₂]₂[Mo₄O₁₁(C₆H₅O₇)₂] 29,0-36,0%; носитель - остальное; при этом носитель содержит, мас. %: борат алюминия Al₃BO₆ со структурой норбергита - 5,0-25,0; натрий - не более 0,03; γ-Al₂O₃ - остальное. Выход содержания компонентов катализатора за заявляемые границы приводит к снижению активности катализатора.

Вторым отличительным признаком предлагаемого катализатора по сравнению с прототипом является то, что он имеет удельную поверхность 130-180 м²/г, объём пор 0,35-0,65 см³/г, средний диаметр пор 10-15 нм, и представляет собой частицы с сечением в виде круга, трилистника или четырёхлистника с диаметром описанной окружности 1,0-1,6 мкм и длиной до 20 мкм. Выход среднего диаметра пор за заявляемые рамки приводит к снижению активности катализатора.

Третьим отличительным признаком предлагаемого катализатора по сравнению с прототипом является то, что входящий в состав катализатора борат алюминия Al₃BO₆ со структурой норбергита представляет собой частицы с размерами от 10 до 200 нм, характеризующиеся межплоскостными расстояниями 3.2 и 2.8 Å с углом между ними 53.8°.

Технический эффект предлагаемого катализатора складывается из следующих составляющих.

1. Заявляемый химический состав катализатора обуславливает максимальную активность в целевых реакциях, протекающих при гидроочистке нефтяных фракций с температурой начала кипения выше 360°C. Наличие в составе катализатора бората алюминия Al₃BO₆ со структурой норбергита с заявляемой концентрацией обеспечивает уровень кислотности, способствующий минимизации нежелательного химического взаимодействия между активными металлами (Ni и Mo) и носителем, и селективному получению наиболее активного в гидроочистке сульфидного компонента -NiMoS фазы типа II.

2. Наличие в составе катализатора бората алюминия Al₃BO₆ со структурой норбергита, представ-

ляющего собой частицы с размерами от 10 до 200 нм, характеризующиеся межплоскостными расстояниями 3.2 и 2.8 Å с углом между ними 53.8°, способствует достижению оптимальных текстурных характеристик катализатора, в частности, среднего диаметра пор в интервале 10-15 нм, обеспечивающих доступ всех подлежащих превращению молекул сырья к активному компоненту.

3. Наличие в составе катализатора биметаллических комплексных соединений $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]$ обеспечивает дальнейшее формирование в катализаторе при его эксплуатации в гидроочистке наиболее активного компонента - NiMoS фазы типа II в форме частиц оптимальной для катализа морфологии, локализованных в доступных для всех подлежащих превращению молекул, входящих в нефтяные фракций с температурой начала кипения выше 360°C.

Описание предлагаемого технического решения

Готовят носитель, содержащий борат алюминия Al_3BO_6 со структурой норбергита и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Берут навеску продукта термической активации гидраргиллита (ПТАГ), приготовленного по технологии центробежной термоактивации, или любой другой технологии, обеспечивающей получение ПТАГ со следующими характеристиками: массовая доля рентгеноаморфной фазы, %, не менее 80; доля потери массы при прокаливании при $(900\pm 20)^\circ\text{C}$, % - 10-12; удельная поверхность, $\text{m}^2/\text{г}$, не менее 120; суммарный объем пор (влагоемкость), $\text{cm}^3/\text{г}$, не менее 0,1; массовая доля гиббсита (гидраргиллита), %, не более 5; массовая доля натрия оксида, %, не более 0,5. Навеску измельчают на планетарной мельнице до частиц со средним размером 20 мкм.

Навеску измельченного порошка гидратируют при перемешивании в течение двух часов в нагретых до 50°C слабоконцентрированных растворах азотной кислоты (кислотный модуль 0,03). После чего полученную суспензию фильтруют под вакуумом и многократно промывают дистиллированной водой. В результате получают влажный осадок. Гидротермальную обработку отмытого осадка проводят в автоклаве в водных растворах азотной кислоты с добавлением заданного количества борной кислоты при температуре раствора выше 100°C . После завершения гидротермальной обработки раствор охлаждают до комнатной температуры, автоклав разгружают, содержимое сосуда репульпируют дистиллированной водой до получения суспензии, пригодной для распылительной сушки. Далее проводят сушку на распылительной сушилке при температуре воздуха на входе в сушилку не менее 150°C и непрерывном перемешивании суспензии. Готовый порошок борсодержащего гидроксида алюминия выгружают из стакана циклонного пылеуловителя распылительной сушилки.

Далее готовят формовочную массу методом смешения и пептизации полученного порошка в лабораторном смесителе с Z-образными лопастями в присутствии 2,5%-ного водного раствора аммиака. Готовую пластичную массу перегружают из смесителя в формовочный цилиндр лабораторного экструдера и продавливают через отверстие фильеры, обеспечивающее получение экструдатов готового носителя с сечением в форме круга, трилистника или четырёхлистника с размером от вершины трилистника до середины основания от 1,0 до 1,6 мм.

Затем проводят термообработку экструдатов, включающую в себя сушку и прокалку. Сушку экструдатов проводят в сушильном шкафу при температуре $(110\pm 10)^\circ\text{C}$ в течение 2-х ч. Термическую обработку проводят в муфельной печи с подачей сжатого воздуха в печь. Экструдаты в фарфоровой чашке помещают в печь и прокаливают при температуре $(550\pm 10)^\circ\text{C}$ в течение 4 ч.

Готовый носитель содержит, мас. %: борат алюминия Al_3BO_6 со структурой норбергита - 5,0-25,0; натрий - не более 0,03; $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ - остальное, и имеет удельную поверхность 200-280 $\text{m}^2/\text{г}$, объем пор 0,6-0,8 $\text{cm}^3/\text{г}$, средний диаметр пор 10-15 нм, и представляет собой частицы с сечением в виде круга, трилистника или четырёхлистника с диаметром описанной окружности 1,0-1,6 мм и длиной до 20 мм.

Входящий в состав носителя борат алюминия Al_3BO_6 со структурой норбергита представляет собой частицы с размерами от 10 до 200 нм, характеризующиеся межплоскостными расстояниями 3.2 и 2.8 Å, с углом между ними 53.8°.

С использованием данного носителя готовят нанесённый катализатор. Сначала готовят пропиточный раствор, содержащий биметаллическое комплексное соединение $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]$. Для этого отвешивают заданные количества парамолибдата аммония $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, никеля (II) углекислого основного водного $\text{NiCO}_3\cdot m\text{Ni}(\text{OH})_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$, кислоты лимонной моногидрата. Мерным цилиндром отмеряют заданное количество воды дистиллированной. В колбу наливают отмеренное количество воды и помещают якорь магнитной мешалки. Колбу помещают на нагревательную поверхность магнитной мешалки с подогревом. Устанавливают скорость вращения мешалки 300 об/мин и температуру раствора 60°C . Загружают в колбу отмеренное количество кислоты лимонной и перемешивают при визуальном контроле. Затем в колбу к раствору кислоты лимонной добавляют навеску парамолибдата аммония при постоянном перемешивании и поддержании температуры раствора $(60\pm 5)^\circ\text{C}$. Раствор перемешивают до образования однородного прозрачного раствора, содержащего комплексное соединение - цитрат молибдена (VI) $(\text{NH}_4)_4[\text{Mo}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2\text{O}_{11}]$. Навеску никеля (II) углекислого основного водного добавляют к ранее полученному водному раствору цитрата молибдена (VI). При этом жидкость вспенивается, а её температура повышается до 70°C . Перемешивание продолжают при $(75-80)^\circ\text{C}$ до получения однородного прозрачного раствора ярко-зелёного цвета, не содержащего мути, пузырьков и пены. Раствор содержит

никель и молибден в форме биметаллического комплексного соединения $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]$.

Приготовленный раствор переливают в тарированный мерный цилиндр, после чего объем раствора доводят до заданного количества добавлением дистиллированной воды.

Полученным раствором пропитывают борсодержащий носитель, при этом используют либо пропитку носителя по влагоемкости, либо из избытка раствора. Пропитку проводят при температуре 20-80°C в течение 20-60 мин при периодическом перемешивании, в случае пропитки из избытка раствора после пропитки избыток раствора сливают с катализатора и используют для приготовления следующих партий катализатора. После пропитки катализатор сушат на воздухе при температуре 100-200°C.

В результате, получают катализатор, содержащий $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]$ 29,0-36,0%; носитель - остальное; при этом носитель содержит, мас. %: борат алюминия Al_3BO_6 со структурой норбергита-5,0-25,0; натрий - не более 0,03; $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ - остальное. При этом входящий в состав катализатор борат алюминия Al_3BO_6 со структурой норбергита представляет собой частицы с размерами от 10 до 200 нм, характеризующиеся межплоскостными расстояниями 3,2 и 2,8 Å, с углом между ними 53,8°.

Катализатор имеет удельную поверхность 130-180 м²/г, объем пор 0,35-0,65 см³/г, средний диаметр пор 10-15 нм, и представляет собой частицы с сечением в виде частицы, трилистника или четырехлистника с диаметром описанной окружности 1,0-1,6 мм и длиной до 20 мм.

После сульфидирования по известным методикам, катализатор содержит, мас. %: Mo - 10,0-14,0; Ni - 3,0-4,3; S - 6,7-9,4; носитель - остальное; при этом носитель содержит, мас. %: борат алюминия Al_3BO_6 со структурой норбергита - 5,0-25,0; натрий - не более 0,03; $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ - остальное.

Сущность изобретения иллюстрируется следующими примерами.

Пример 1. Согласно известному решению [Пат. РФ № 2472585]. К 100 г порошка гидроксида алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$, имеющего структуру бемита с размером кристаллов 60-80 Å, со средним размером агломератов 40-50 мкм, содержащего примеси в количестве, мас. %, не более: Na_2O - 0,002; Fe_2O_3 - 0,01; SiO_2 - 0,015, при непрерывном перемешивании в смесителе с Z-образными лопастями добавляют 2 мл концентрированной азотной кислоты, 70 мл водного раствора, содержащего 5 г борной кислоты H_3BO_3 и 3 г этиленгликоля. Весовые отношения компонентов смеси - гидроксид алюминия:вода:азотная кислота:борная кислота:этиленгликоль=1:0,7:0,02:0,05:0,03.

Образовавшуюся пасту перемешивают при комнатной температуре в течение 40 мин, затем формуют через фильеру с сечением в виде трилистника с диаметром описанной окружности 1,5 мм при давлении 6,0 МПа. Полученные гранулы сушат в термошкафу при 110°C 2 ч, затем прокаливают при 550°C 4 ч.

В результате получают носитель, содержащий В - 1,0 мас. %, Al_2O_3 - остальное; имеющий удельную поверхность 250 м²/г, объем пор 0,95 см³/г, средний диаметр пор 13 нм, представляющий собой частицы с сечением в виде трилистника с диаметром описанной окружности 1,4 мм, длиной до 20 мм.

Синтезируют биметаллическое соединение состава, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]$, для чего в 70 мл дистиллированной воды при перемешивании последовательно растворяют 40,5 г лимонной кислоты $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, 71,0 г парамолибдата аммония $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и 17,3 г гидроксида никеля $\text{Ni}(\text{OH})_2$. К полученному раствору добавляют 15 мл этиленгликоля и добавлением воды объем раствора доводят до 160 мл.

20 г носителя пропитывают по влагоёмкости 16 мл водного раствора $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]$ и этиленгликоля. Катализатор сушат на воздухе при 100°C 2 ч и сульфидируют по одной из известных методик.

В данном случае катализатор сульфидирован прямогонной дизельной фракцией, содержащей дополнительно 1,5 мас. % сульфидирующего агента - диметилдисульфида (ДМДС), при объемной скорости подачи сульфидирующей смеси 2 ч⁻¹ и соотношении водород/сырьё=300 по следующей программе:

сушка катализатора в реакторе гидроочистки в токе водорода при 140°C в течение 2 ч;
смачивание катализатора прямогонной дизельной фракцией в течение 2ч;
подача сульфидирующей смеси и увеличение температуры до 240°C со скоростью подъёма температуры 25°C/ч;

сульфидирование при температуре 240°C в течение 8 ч (низкотемпературная стадия);

увеличение температуры реактора до 340 С со скоростью подъёма температуры 25°C/ч;

сульфидирование проводят при температуре 340°C в течение 8 ч.

Полученный катализатор содержит, мас. %: Mo - 13,0; Ni - 3,4; S - 9,6; В - 0,5; С - 6,7; Al_2O_3 - остальное.

Далее проводят гидроочистку сырья гидрокрекинга, в качестве которого используют вакуумный газойль, имеющий интервал кипения 360-570°C, содержащий 3,5% серы и 0,2% азота. Гидроочистку проводят при давлении 10,0 МПа, расходе сырья 0,7 ч⁻¹, объемном отношении водород/сырьё 1200 нм³/м³, температуре 380°C.

Результаты тестирования катализатора в гидроочистке приведены в таблице.

Примеры 2-7 иллюстрируют предлагаемое техническое решение.

Пример 2. Сначала готовят носитель, для чего 150 г продукта термической активации гидраргилли-

та измельчают на планетарной мельнице до частиц размером в пределах 20-50 мкм. Далее порошок гидратируют при перемешивании и нагревании в растворе азотной кислоты с концентрацией 0,5%. Затем суспензию на воронке с бумажным фильтром промывают дистиллированной водой до остаточного содержания натрия в порошке не более 0,03%. Отмытую и отжатую лепешку переносят в автоклав, в который добавляют раствор 2,3 г борной кислоты в 1 л 1,5% раствора азотной кислоты, имеющий pH 1,4. Автоклав нагревают до 150°C и выдерживают 12 ч. Далее автоклав охлаждают до комнатной температуры и проводят сушку полученной суспензии на распылительной сушилке при температуре воздуха на входе в сушилку 155°C и непрерывном перемешивании суспензии; высушенный порошок собирают в приёмной ёмкости сушилки. Навеску 150 г порошка помещают в корыто смесителя с Z-образными лопастями, пептизируют 2,5%-ным водным раствором аммиака, после чего экструдуют при давлении 60,0 МПа, через фильеру, обеспечивающую получение частиц с сечением в виде трилистника с диаметром описанной окружности 1,6 мм. Сформованные гранулы сушат при температуре 120°C и прокаливают при температуре 550°C. В результате получают носитель, содержащий мас. %: борат алюминия Al_3BO_6 со структурой норбергита - 5,0; натрий - 0,03; $\gamma-Al_2O_3$ - остальное. Далее готовят раствор биметаллического комплексного соединения $[Ni(H_2O)_2]_2[Mo_4O_{11}(C_6H_5O_7)_2]$, для чего в 100 мл дистиллированной воды при перемешивании последовательно растворяют 48,91 г лимонной кислоты $C_6H_8O_7$; 89,87 г парамolibдата аммония $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ и 31,4 г основного карбоната никеля $NiCO_3 \cdot mNi(OH)_2 \cdot nH_2O$. После полного растворения всех компонентов, добавлением дистиллированной воды объём раствора доводят до 200 мл.

100 г полученного носителя пропитывают по влагоёмкости 67 мл раствора биметаллического комплексного соединения $[Ni(H_2O)_2]_2[Mo_4O_{11}(C_6H_5O_7)_2]$ при 20°C в течение 60 мин. Затем катализатор сушат на воздухе при 100°C.

Полученный катализатор содержит, мас. %: $[Ni(H_2O)_2]_2[Mo_4O_{11}(C_6H_5O_7)_2]$ - 32,4%; носитель - остальное; при этом носитель содержит, мас. %: борат алюминия Al_3BO_6 со структурой норбергита - 5,0; натрий - 0,03; $\gamma-Al_2O_3$ - остальное.

Катализатор имеет удельную поверхность 150 м²/г, объём пор 0,55 см³/г, средний диаметр пор 13 нм, и представляет собой частицы с сечением в виде трилистника с диаметром описанной окружности 1,6 мм и длиной до 20 мм. Входящий в состав катализатора борат алюминия Al_3BO_6 со структурой норбергита представляет собой частицы с размерами от 10 до 200 нм, характеризующиеся межплоскостными расстояниями 3.2 и 2.8 Å с углом между ними 53.8°.

Далее катализатор сульфидируют аналогично примеру 1.

В результате получают катализатор, который содержит мас. %: Mo - 12,5; Ni - 3,85; S - 8,3; носитель - остальное; при этом носитель содержит, мас. %: борат алюминия Al_3BO_6 со структурой норбергита - 5,0; натрий - 0,03; $\gamma-Al_2O_3$ - остальное.

Далее проводят гидроочистку сырья гидрокрекинга аналогично примеру 1.

Результаты тестирования катализатора в гидроочистке приведены в таблице.

Пример 3. Готовят носитель аналогично примеру 2, с той разницей, что отмытую и отжатую лепешку переносят в автоклав, в который добавляют раствор 5,98 г борной кислоты в 1 л 1,5% раствора азотной кислоты. Остальные операции и загрузки компонентов при приготовлении носителя аналогичны примеру 2.

В результате получают носитель, содержащий, мас. %: борат алюминия Al_3BO_6 со структурой норбергита - 12,0; натрий - 0,028; $\gamma-Al_2O_3$ - остальное. 100 г полученного носителя пропитывают по влагоёмкости 67 мл раствора биметаллического комплексного соединения $[Ni(H_2O)_2]_2[Mo_4O_{11}(C_6H_5O_7)_2]$ из примера 2. Затем катализатор сушат на воздухе при 100°C.

Полученный катализатор содержит, мас. %:

$[Ni(H_2O)_2]_2[Mo_4O_{11}(C_6H_5O_7)_2]$ - 32,4%; носитель - остальное; при этом носитель содержит, мас. %: борат алюминия Al_3BO_6 со структурой норбергита - 12,0; натрий - 0,028; $\gamma-Al_2O_3$ - остальное.

Далее катализатор сульфидируют аналогично примеру 1.

В результате получают катализатор, который содержит, мас. %: Mo - 12,5; Ni - 3,85; S - 8,3; носитель - остальное; при этом носитель содержит, мас. %: борат алюминия Al_3BO_6 со структурой норбергита - 12,0; натрий - 0,028; $\gamma-Al_2O_3$ - остальное.

Далее проводят гидроочистку сырья гидрокрекинга аналогично примеру 1.

Результаты тестирования катализатора в гидроочистке приведены в таблице.

Пример 4. Готовят носитель аналогично примеру 2, с той разницей, что отмытую и отжатую лепешку переносят в автоклав, в который добавляют раствор 14,63 г борной кислоты в 1 л 1,5% раствора азотной кислоты. Остальные операции и загрузки компонентов при приготовлении носителя аналогичны примеру 2.

В результате получают носитель, содержащий, мас. %: борат алюминия Al_3BO_6 со структурой норбергита - 25,0; натрий - 0,023; $\gamma-Al_2O_3$ - остальное. 100 г полученного носителя пропитывают по влагоёмкости 66 мл раствора биметаллического комплексного соединения $[Ni(H_2O)_2]_2[Mo_4O_{11}(C_6H_5O_7)_2]$ из примера 2. Затем катализатор сушат на воздухе при 200°C.

Полученный катализатор содержит, мас. %: $[Ni(H_2O)_2]_2[Mo_4O_{11}(C_6H_5O_7)_2]$ - 32,4%; носитель - ос-

тальное; при этом носитель содержит, мас. %: борат алюминия Al_3BO_6 со структурой норбергита - 25,0; натрий - 0,023; $\gamma-Al_2O_3$ - остальное.

Далее катализатор сульфидируют аналогично примеру 1.

В результате получают катализатор, который содержит, мас. %: Mo - 12,5; Ni - 3,85; S - 8,3; носитель - остальное; при этом носитель содержит, мас. %: борат алюминия Al_3BO_6 со структурой норбергита - 25,0; натрий - 0,023; $\gamma-Al_2O_3$ - остальное.

Далее проводят гидроочистку сырья гидрокрекинга аналогично примеру 1.

Результаты тестирования катализатора в гидроочистке приведены в таблице.

Пример 5. Готовят носитель аналогично примеру 3.

Затем готовят раствор биметаллического комплексного соединения $[Ni(H_2O)_2]_2[Mo_4O_{11}(C_6H_5O_7)_2]$, для чего в 100 мл дистиллированной воды при перемешивании последовательно растворяют 42,23 г лимонной кислоты $C_6H_8O_7$; 77,58 г парамолибдата аммония $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ и 27,1 г основного карбоната никеля $NiCO_3 \cdot mNi(OH)_2 \cdot nH_2O$. После полного растворения всех компонентов, добавлением дистиллированной воды объём раствора доводят до 200 мл.

100 г полученного носителя при комнатной температуре пропитывают по влагоёмкости 67 мл раствора биметаллического комплексного соединения $[Ni(H_2O)_2]_2[Mo_4O_{11}(C_6H_5O_7)_2]$. Затем катализатор сушат на воздухе при 120°C.

Полученный катализатор содержит, мас. %: $[Ni(H_2O)_2]_2[Mo_4O_{11}(C_6H_5O_7)_2]$ - 29,3%; носитель - остальное; при этом носитель содержит, мас. %: борат алюминия Al_3BO_6 со структурой норбергита - 12,0; натрий - 0,028; $\gamma-Al_2O_3$ - остальное.

Катализатор имеет удельную поверхность 180 м²/г, объём пор 0,65 см³/г, средний диаметр пор 15 нм, и представляет собой частицы с сечением в виде трилистника с диаметром описанной окружности 1,6 мм и длиной до 20 мм. Входящий в состав катализатор борат алюминия Al_3BO_6 со структурой норбергита представляет собой частицы с размерами от 10 до 200 нм, характеризующиеся межплоскостными расстояниями 3.2 и 2.8 Å с углом между ними 53.8°.

Далее катализатор сульфидируют аналогично примеру 1.

В результате получают катализатор, который содержит, мас. %: Mo - 10,0; Ni - 3,0; S - 6,7; носитель - остальное; при этом носитель содержит, мас. %: борат алюминия Al_3BO_6 со структурой норбергита - 12,0; натрий - 0,028; $\gamma-Al_2O_3$ - остальное.

Далее проводят гидроочистку сырья гидрокрекинга аналогично примеру 1.

Результаты тестирования катализатора в гидроочистке приведены в таблице.

Пример 6. Готовят носитель также, как в примере 3, с той разницей, что формовочную пасту экструдуют при давлении 60,0 МПа через фильеру, обеспечивающую получение частиц с сечением в виде круга диаметром 1,0 мм.

Затем готовят раствор биметаллического комплексного соединения $[Ni(H_2O)_2]_2[Mo_4O_{11}(C_6H_5O_7)_2]$, для чего в 100 мл дистиллированной воды при нагревании до 80°C и перемешивании последовательно растворяют 56,9 г лимонной кислоты $C_6H_8O_7$; 104,53 г парамолибдата аммония $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ и 36,5 г основного карбоната никеля $NiCO_3 \cdot mNi(OH)_2 \cdot nH_2O$. После полного растворения всех компонентов, добавлением дистиллированной воды объём раствора доводят до 200 мл. Далее используют пропитку носителя из избытка раствора. 100 г полученного носителя загружают в колбу, помещённую в водяную баню, нагретую до 80°C, в колбу приливают 200 мл раствора биметаллического комплексного соединения $[Ni(H_2O)_2]_2[Mo_4O_{11}(C_6H_5O_7)_2]$, также нагретого до 80°C. Пропитку продолжают в течение 20 мин при периодическом перемешивании, после чего избыток раствора отделяют от влажного катализатора. Затем катализатор сушат на воздухе при 200°C.

Полученный катализатор содержит, мас. %: $[Ni(H_2O)_2]_2[Mo_4O_{11}(C_6H_5O_7)_2]$ - 35,8%; носитель - остальное; при этом носитель содержит, мас. %: борат алюминия Al_3BO_6 со структурой норбергита - 12,0; натрий - 0,028; $\gamma-Al_2O_3$ - остальное.

Катализатор имеет удельную поверхность 130 м²/г, объём пор 0,35 см³/г, средний диаметр пор 10 нм, и представляет собой частицы с сечением в виде круга с диаметром 1,0 мм и длиной до 20 мм. Входящий в состав катализатора борат алюминия Al_3BO_6 со структурой норбергита представляет собой частицы с размерами от 10 до 200 нм, характеризующиеся межплоскостными расстояниями 3.2 и 2.8 Å, с углом между ними 53.8°.

Далее катализатор сульфидируют аналогично примеру 1.

В результате получают катализатор, который содержит, мас. %: Mo - 14,0; Ni - 4,3; S - 9,4; носитель - остальное; при этом носитель содержит, мас. %: борат алюминия Al_3BO_6 со структурой норбергита - 12,0; натрий - 0,028; $\gamma-Al_2O_3$ - остальное.

Далее проводят гидроочистку сырья гидрокрекинга аналогично примеру 1.

Результаты тестирования катализатора в гидроочистке приведены в таблице.

Пример 7. Готовят носитель также, как в примере 3, с той разницей, что формовочную пасту экструдуют при давлении 60,0 МПа через фильеру, обеспечивающую получение частиц с сечением в виде четырёхлистника диаметром 1,6 мм. Далее используют пропитку носителя из избытка раствора. 100 г

полученного носителя загружают в колбу, помещённую в водяную баню, нагретую до 30°C, в колбу приливают 133 мл раствора биметаллического комплексного соединения $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]$ из примера 5, также нагретого до 30°C. Пропитку продолжают в течение 60 минут при периодическом перемешивании, после чего избыток раствора отделяют от влажного катализатора. Затем катализатор сушат на воздухе при 120°C.

Полученный катализатор содержит, мас. %: $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]$ - 30,6%; носитель - остальное; при этом носитель содержит, мас. %: борат алюминия Al_3VO_6 со структурой норбергита - 12,0; натрий - 0,028; $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ - остальное.

Катализатор имеет удельную поверхность 175 м²/г, объём пор 0,6 см³/г, средний диаметр пор 14 нм, и представляет собой частицы с сечением в виде четырёхлистника с диаметром описанной окружности 1,6 мкм и длиной до 20 мкм. Входящий в состав катализатора борат алюминия Al_3VO_6 со структурой норбергита представляет собой частицы с размерами от 10 до 200 нм, характеризующиеся межплоскостными расстояниями 3.2 и 2.8 Å, с углом между ними 53.8°.

Далее катализатор сульфидируют аналогично примеру 1.

В результате получают катализатор, который содержит, мас. %: Mo - 11,7; Ni - 3,6; S - 7,9; носитель - остальное; при этом носитель содержит, мас. %: борат алюминия Al_3VO_6 со структурой норбергита - 12,0; натрий - 0,028; $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ - остальное.

Далее проводят гидроочистку сырья гидрокрекинга аналогично примеру 1.

Результаты тестирования катализатора в гидроочистке приведены в таблице.

Остаточное содержание серы и азота в продуктах гидроочистки

Катализатор из примера	1 (прототип)	2	3	4	5	6	7
Остаточное содержание серы, ppm	350	160	150	155	190	195	165
Остаточное содержание азота, ppm	300	185	180	180	240	250	200

Таким образом, как видно из приведенных примеров, предлагаемый катализатор, который содержит, мас. %: $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]$ 29,0-36,0, носитель - остальное; при этом носитель содержит, мас. %: борат алюминия Al_3VO_6 со структурой норбергита - 5,0-25,0; натрий - не более 0,03; $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ - остальное; позволяет получить сырьё гидрокрекинга с гораздо меньшим содержанием серы и азота, чем с использованием катализатора-прототипа.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Катализатор гидроочистки сырья гидрокрекинга, включающий в свой состав никель, молибден и носитель, отличающийся тем, что он содержит, мас. %: $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]$ 29,0-36,0%; носитель - остальное; при этом носитель содержит, мас. %: борат алюминия Al_3VO_6 со структурой норбергита - 5,0-25,0; натрий - не более 0,03; $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ - остальное.

2. Катализатор по п.1, отличающийся тем, что входящий в состав катализатора борат алюминия Al_3VO_6 со структурой норбергита представляет собой частицы с размерами от 10 до 200 нм, характеризующиеся межплоскостными расстояниями 3.2 и 2.8 Å с углом между ними 53.8°.

3. Катализатор по п.1, отличающийся тем, что он имеет удельную поверхность 130-180 м²/г, объём пор 0,35-0,65 см³/г, средний диаметр пор 10-15 нм и представляет собой частицы с сечением в виде круга, трилистника или четырёхлистника с диаметром описанной окружности 1,0-1,6 мкм и длиной до 20 мкм.

4. Катализатор по п.1, отличающийся тем, что после сульфидирования он содержит, мас. %: Mo - 10,0-14,0; Ni - 3,0-4,3; S - 6,7-9,4; носитель - остальное; при этом носитель содержит, мас. %: борат алюминия Al_3VO_6 со структурой норбергита - 5,0-25,0; натрий - не более 0,03; $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ - остальное.

