

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202490898** (13) **A1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**

(43) Дата публикации заявки
2024.07.17

(51) Int. Cl. *B01J 23/83* (2006.01)

(22) Дата подачи заявки
2022.10.24

(54) **СИСТЕМА ГРАДИЕНТНОЙ ЗАГРУЗКИ КАТАЛИЗАТОРА ГИДРИРОВАНИЯ И
ЕЕ ПРИМЕНЕНИЕ, И СПОСОБ ГРАДИЕНТНОЙ ЗАГРУЗКИ КАТАЛИЗАТОРА
ГИДРИРОВАНИЯ**

(31) 202111242776.0

(32) 2021.10.25

(33) CN

(86) PCT/CN2022/127053

(87) WO 2023/071986 2023.05.04

(71) Заявитель:

**ЧАЙНА ПЕТРОЛИУМ ЭНД
КЕМИКАЛ КОРПОРЕЙШН;
СИНОПЕК ДАЛЯНЬ РИСЕРЧ
ИНСТИТЬЮТ ОФ ПЕТРОЛЕУМ
ЭНД ПЕТРОКЕМИКАЛС КО., ЛТД.
(CN)**

(72) Изобретатель:

**Ян Чжаньлинь, Дин Сыцзя, Лю Йи,
Пэн Шаочжун, Ван Хуэйган, Цзян
Хун, Ван Цифэн, Ван Фанчжао, Ван
Пин (CN)**

(74) Представитель:

**Билык А.В., Поликарпов А.В.,
Соколова М.В., Путинцев А.И.,
Черкас Д.А., Игнатъев А.В., Дмитриев
А.В., Бельтюкова М.В. (RU)**

(57) Настоящее изобретение относится к области гидрирования нефтепродуктов и относится к системе градиентной загрузки и применению катализатора гидрирования, и к способу градиентной загрузки катализатора гидрирования. Система включает М катализаторов гидрирования, последовательно засыпанных в направлении потока материала, где М представляет собой целое число более 2; при этом значение R N-го катализатора гидрирования не менее значения R (N-1)-го катализатора гидрирования, и значение R по меньшей мере одного N-го катализатора гидрирования больше, чем значение R (N-1)-го катализатора гидрирования, где N представляет собой целое число более 2 и не более М; где значение R представляет собой отношение молярного содержания металлического элемента VIII группы в катализаторе гидрирования, определяемого с помощью рентгеновского фотоэлектронного спектра, к массовому содержанию металлического элемента VIII группы в пересчете на оксиды в катализаторе гидрирования, определяемому с помощью рентгеновского флуоресцентного спектра. В соответствии с системой градиентной загрузки катализатора гидрирования, обеспечиваемой в настоящем изобретении, для градиентной загрузки используют катализаторы гидрирования, имеющие различные концентрации атомов никеля на поверхности, посредством чего способствуют улучшению общего эффекта деазотирования устройства и улучшению характеристик насыщения гидрированием каталитической системы.

A1

202490898

202490898

A1

Система градиентной загрузки и применение катализатора гидрирования, и способ градиентной загрузки катализатора гидрирования

Перекрестные ссылки на родственные заявки

По заявке испрашивается приоритет согласно заявке на патент Китая № 202111243451.4, поданной 25 октября 2021 г., содержание которой специально включено в данную заявку во всей полноте посредством ссылки.

Область техники

Настоящее изобретение относится к области гидрирования нефтепродуктов, в частности, к системе градиентной загрузки катализатора гидрирования и ее применению, и к способу градиентной загрузки катализатора гидрирования.

Уровень техники

В современных технологиях нефтепереработки гидрокрекинг относится к процессам гидрирования, при которых более 10% соединений большого размера в сырье превращаются в более мелкие соединения посредством реакции гидрирования. Гидрокрекинг обладает такими характеристиками, как сильная адаптируемость сырья, большая гибкость производственной схемы и требуемое качество продукции, а также возможность напрямую преобразовывать различное тяжелое и низкосортное сырье в высококачественные продукты, которые остро необходимы рынкам, такие как топливо для реактивных двигателей, дизельное топливо, базовые материалы смазочных масел, химический лигроин и сырье для парового крекинга хвостовых фракций нефти для производства этилена и т.д. Гидрокрекинг стал одним из наиболее важных процессов глубокой переработки тяжелой нефти в современной нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности и применяется во все более обширных областях в Китае и за рубежом.

Ключевым фактором технологии гидрокрекинга являются катализаторы, включая катализаторы предварительной обработки и катализаторы крекинга, при этом катализатор предварительной обработки гидрокрекингом выполняет следующие основные функции: сырье гидрируют для удаления из него примесей, таких как сера, азот, кислород и тяжелые металлы, и полициклические ароматические соединения подвергают насыщению

гидрированием, так что свойства нефтепродукта улучшаются. Поскольку нитриды, особенно основные нитриды в сырьевой нефти, могут отравить кислотный центр катализатора крекинга, эффективность гидродеазотирования является важным показателем катализатора предварительной обработки гидрокрекингом.

Промышленная установка представляет собой адиабатический реактор, температура реакции значительно увеличивается в процессе реакции, парциальное давление водорода немного снижается, парциальные давления сероводорода и аммиака увеличиваются, содержание азота в реагентах уменьшается, и остаточные азотсодержащие соединения представляют собой молекулы, которые трудно подвергаются деазотированию и обычно имеют структуру с множеством боковых цепей. Условия реакции верхнего и нижнего слоя катализатора существенно различаются. Для того, чтобы адаптироваться к различным реакционным средам, можно разработать систему градиентной загрузки катализаторов, чтобы улучшить эксплуатационные характеристики и максимально продлить срок службы катализаторов.

В CN 112725014A раскрыт способ градиентной загрузки катализатора гидроочистки, при этом в способе обеспечивают заполнение N слоями катализатора, N представляет собой целое число не менее 2, и содержание кислоты при температуре от 250°C до 500°C катализатора, заполняющего слой m катализатора, является наиболее высоким, где m представляет собой целое число более 1 и менее N ; содержание кислоты при температуре от 250 до 500°C в катализаторе увеличивается от первого к слою m катализатора, и содержание кислоты при температуре от 250 до 500°C в катализаторе снижается от слоя m к слою N катализатора; и температура реакции слоев катализатора увеличивается вдоль потока материала. Этот способ не только может улучшить общие характеристики деазотирования и десульфирования реактора гидроочистки, но также может улучшить стабильность работы каталитической системы.

CN 109718867A относится к области катализаторов гидроочистки и раскрывает каталитическую систему гидроочистки и ее применение, способ получения катализатора гидроочистки и способ гидроочистки дистиллятного нефтепродукта. Каталитическая система включает первый и второй слои катализатора; где первый катализатор содержит оксид алюминия, каталитический активный компонент гидродесульфирования и карбоновую кислоту; второй катализатор содержит неорганический тугоплавкий компонент, каталитический активный компонент гидродесульфирования и карбоновую кислоту; второй неорганический тугоплавкий компонент содержит аморфный алюмосиликат и/или молекулярное сито и оксид алюминия; как первый, так и второй

катализаторы имеют диаметр пор 4-40 нм и диаметр пор 100-300 нм, при этом объемы пор соответствующих диаметров составляют соответственно 60-95% и 0,5-30% от общего объема пор. Как первый, так и второй катализаторы имеют диаметр пор 100-300 нм, так что каталитическая система имеет требуемые характеристики и сокращает процесс получения, а также повышает производительность каталитической системы по очистке дистиллятного нефтепродукта.

В CN 106669861A раскрыт способ градиентной загрузки катализатора гидрокрекинга и процесс каталитической конверсии гидрированием дизельного топлива. Способ градиентной загрузки катализатора гидрокрекинга включает следующее: реактор гидрокрекинга разделяют на 2-8 реакционных зон по направлению потока материала, каждую реакционную зону заполняют смесью катализатора гидрокрекинга и регенерированного катализатора при массовом отношении катализатора гидрокрекинга к регенерированному катализатору, составляющем 10:1-1:10, и в направлении потока материала массовое отношение катализатора гидрокрекинга к регенерированному катализатору в каждой реакционной зоне постепенно снижается. Одновременно обеспечивают процесс каталитической конверсии гидрированием дизельного топлива посредством вышеуказанной градиентной загрузки катализатора. Заполнение реактора гидрокрекинга катализаторами, имеющими различные реакционные свойства, повышает селективность гидрирования дизельной/бензиновой фракции в процессе конверсии и увеличивает выход высокооктановых бензиновых продуктов.

Краткое описание изобретения

Настоящее изобретение обеспечивает систему градиентной загрузки катализатора гидрирования и ее применение, и способ градиентной загрузки катализатора гидрирования. Применение системы градиентной загрузки катализатора гидрирования, обеспечиваемой изобретением, в процессе гидрирования нефтепродуктов обеспечивает улучшение показателей общего деазотирования и насыщения ароматических соединений.

В первом аспекте изобретения обеспечивают систему градиентной загрузки катализаторов гидрирования, причем система включает M катализаторов гидрирования, последовательно засыпанных в направлении потока материала, где M представляет собой целое число не менее 2;

при этом значение R N -го катализатора гидрирования не менее значения R $(N-1)$ -го катализатора гидрирования, а значение R по меньшей мере одного N -го катализатора

гидрирования больше, чем значение R ($N-1$)-го катализатора гидрирования, где N представляет собой целое число не менее 2 и не более M ;

где значение R представляет собой отношение молярного содержания металлического элемента VIII группы в катализаторе гидрирования, определяемого с помощью рентгеновского фотоэлектронного спектра, к массовому содержанию металлического элемента VIII группы в пересчете на оксиды в катализаторе гидрирования, определяемому с помощью рентгеновского флуоресцентного спектра.

Предпочтительно значение R N -го катализатора гидрирования на 1-20% выше, предпочтительно на 2-10% выше, чем значение R ($N-1$)-го катализатора гидрирования.

Во втором аспекте настоящего изобретения обеспечивают применение системы градиентной загрузки катализатора гидрирования согласно первому аспекту при гидроочистке нефтепродуктов, предпочтительно применение при гидрокрекинге нефтепродуктов, более предпочтительно применение при предварительной обработке гидрокрекингом нефтепродуктов.

В третьем аспекте настоящее изобретение обеспечивает способ градиентной загрузки катализатора гидрирования, который осуществляют в системе градиентной загрузки согласно первому аспекту.

Предпочтительно температура реакции N -го слоя катализатора гидрирования не ниже, чем температура реакции 1-го слоя катализатора гидрирования.

Согласно системе градиентной загрузки катализатора гидрирования, обеспечиваемой настоящим изобретением, для градиентной загрузки используют катализаторы гидрирования, имеющие различные концентрации атомов никеля на поверхности, тем самым способствуя улучшению общего эффекта деазотирования устройства и улучшению характеристик насыщения гидрированием каталитической системы.

Подробное описание предпочтительного воплощения

Конечные значения и любое значение диапазонов, раскрытых в данном документе, не ограничиваются точными диапазонами или значениями, такие диапазоны или значения следует понимать как включающие значения, соседние с этими диапазонами или значениями. Что касается численных диапазонов, значения конечных точек различных диапазонов, значения конечных точек и значения отдельных точек различных диапазонов, а также значения отдельных точек могут быть объединены друг с другом для создания одного или более новых численных диапазонов, которые следует считать конкретно

раскрытыми в данном документе.

В первом аспекте изобретения обеспечивают систему градиентной загрузки катализаторов гидрирования, причем система включает M катализаторов гидрирования, последовательно засыпанных в направлении потока материала, где M представляет собой целое число не менее 2;

при этом значение R N -го катализатора гидрирования не менее значения R $(N-1)$ -го катализатора гидрирования, и значение R по меньшей мере одного N -го катализатора гидрирования больше, чем значение R $(N-1)$ -го катализатора гидрирования, где N представляет собой целое число не менее 2 и не более M ;

где значение R представляет собой отношение молярного содержания металлического элемента VIII группы в катализаторе гидрирования, определяемого с помощью рентгеновского фотоэлектронного спектра, к массовому содержанию металлического элемента VIII группы в пересчете на оксиды в катализаторе гидрирования, определяемому с помощью рентгеновского флуоресцентного спектра.

Если в изобретении не указано иное, содержание металлического элемента VIII группы в катализаторе гидрирования, определяемое с помощью рентгеновского флуоресцентного спектра, относится к молярному процентному содержанию металлического элемента VIII группы в пересчете на элемент в катализаторе гидрирования, определяемому с помощью рентгеновского флуоресцентного спектра.

В настоящем изобретении анализ с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) проводят на спектрометре для рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии типа Multilab 2000, производимого Thermo Fisher Scientific Incorporation, где источником возбуждения является $MgK\alpha$, $C1s$ (284,8 эВ) используют в качестве внутренней метки для корректировки эффектов заряжения.

Если в изобретении не указано иное, содержание металлического элемента VIII группы в катализаторе гидрирования, определяемое с помощью рентгеновского флуоресцентного (РФ) спектра, относится к массовому процентному содержанию металлического элемента VIII группы в пересчете на оксиды в катализаторе гидрирования, определяемому с помощью рентгеновского флуоресцентного спектра.

В настоящем изобретении определение с помощью рентгеновского флуоресцентного (РФ) спектра выполняют с использованием рентгеновского флуоресцентного спектрометра с дисперсией длины волны ZSX100e, производимого Rigaku Corporation, Япония, кристаллы для анализа ПЭТ (полиэтилентерефталата) используют для анализа таких элементов, как алюминий и кремний, кристаллы для

анализа из LiF1 используют для анализа таких элементов, как Ni, Co, Mo и W, и результаты подвергают нормализации с помощью программного обеспечения ZSX для анализа нестандартных образцов.

Согласно изобретению можно понять, что система градиентной загрузки, обеспечиваемая изобретением, включает M катализаторов гидрирования, последовательно засыпанных в направлении потока материала, и конкретный режим засыпки в ней особо не ограничен, M катализаторов гидрирования могут быть засыпаны в M слоев катализатора гидрирования или два или более M катализаторов гидрирования могут быть засыпаны в слой катализатора гидрирования при условии, что поток материала последовательно контактирует с M катализаторами гидрирования. Расположение слоев катализатора гидрирования особо не ограничено в изобретении, слои катализатора гидрирования могут быть расположены в одном и том же реакторе гидрирования или расположены в двух или более реакторах гидрирования, соединенных последовательно, при условии, что M катализаторов гидрирования последовательно засыпаны по направлению потока материала.

В настоящем изобретении значение R катализаторов гидрирования, последовательно засыпанных в направлении потока материала, демонстрирует тенденцию от низкого к высокому, т.е. значение R N-го катализатора не менее значения R (N-1)-ого катализатора гидрирования, где то, что значение R демонстрирует тенденцию от низкого к высокому, означает, что значение R всей системы в целом демонстрирует тенденцию от низкого к высокому, но допускают, что значение R одного или более засыпанных катализаторов гидрирования, является таким же или близким к значению R предыдущего катализатора гидрирования.

Фраза «значение R по меньшей мере одного N-го катализатора гидрирования больше, чем значение R (N-1)-го катализатора гидрирования» относится к тому, что значение R по меньшей мере одного катализатора гидрирования, засыпанного следующим (т.е., N-ого) во всей системе должно быть больше, чем значение R ранее засыпанного ((N-1)-ого) катализатора гидрирования.

Изобретение не накладывает специальных ограничений на засыпку катализаторов гидрирования и расположение слоев катализатора гидрирования, специалисты в данной области техники могут реализовать решения изобретения любыми способами, и каждое из решений попадает в объем защиты системы градиентной загрузки, обеспечиваемой изобретением.

В настоящем изобретении численный диапазон M выбирают из широкого диапазона, то есть количество катализаторов гидрирования, засыпанных в систему градиентной загрузки, можно выбирать из широкого диапазона, принимая во внимание как эффективность, так и экономические перспективы, предпочтительно, M представляет собой целое число, более или равное 3, и может представлять собой целое число от 3 до 10, например, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 или 10, предпочтительно целое число от 3 до 7.

Согласно предпочтительному воплощению изобретения значение R N -го катализатора гидрирования на 1-20% выше, предпочтительно на 2-10% выше, чем значение R ($N-1$)-го катализатора гидрирования. Предпочтительное воплощение в большей степени способствует улучшению способности системы градиентной загрузки к гидродеазотированию и насыщению ароматических углеводородов.

Согласно системе градиентной загрузки, обеспечиваемой изобретением, содержание металлического элемента VIII группы в катализаторе гидрирования, определяемое с помощью рентгеновского фотоэлектронного спектра, в значениях молярного содержания предпочтительно находится в диапазоне 0,1-6%, и более предпочтительно в диапазоне 0,5-3%.

Согласно системе градиентной загрузки, обеспечиваемой изобретением, содержание металлического элемента VIII группы в пересчете на оксиды в катализаторе гидрирования, определяемое с помощью рентгеновского флуоресцентного спектра, предпочтительно находится в диапазоне 1-15% и более предпочтительно в диапазоне 1,5-10%.

Согласно предпочтительному воплощению изобретения значение R катализатора гидрирования находится в диапазоне 3-150%, предпочтительно в диапазоне 10-50%.

Согласно предпочтительному воплощению изобретения температура восстановления ($N-1$)-го катализатора гидрирования не ниже температуры восстановления N -го катализатора гидрирования, температура восстановления катализатора гидрирования относится к максимальной температуре пика восстановления, полученного посредством анализа H_2 -TPR. В этом предпочтительном воплощении среди M катализаторов гидрирования, последовательно засыпанных в направлении потока материала, температуры восстановления катализаторов гидрирования демонстрируют тенденцию от высокой к низкой, при этом «температуры восстановления демонстрируют тенденцию от высокой к низкой» означает, что вся система в целом имеет тенденцию от высокого к низкому, но допускают, что температура восстановления одного или более катализаторов

гидрирования является такой же или близкой к температуре восстановления предыдущего катализатора гидрирования.

Предпочтительно температура восстановления (N-1)-го катализатора гидрирования на 5-150°C выше, более предпочтительно на 10-50°C выше, чем температура восстановления слоя засыпки N-го катализатора гидрирования.

В изобретении температуру восстановления катализатора гидрирования определяют посредством анализа H₂-TPR. В частности, анализ H₂-TPR выполняют с использованием полностью автоматического прибора для химической адсорбции (типа AMI-200), производимого Altamira Corporation в Соединенных Штатах Америки (США). Газ-носитель представляет собой аргон высокой чистоты, в качестве реакционного газа используют 5 об.% H₂-Ar, и повышение температуры программируют до 700°C со скоростью повышения температуры 10°C/мин.

Предпочтительно температура восстановления первого засыпанного катализатора гидрирования составляет 350-550°C.

Засыпаемое количество каждого катализатора гидрирования не ограничено особым образом в настоящем изобретении, специалисты в данной области техники могут подходящим образом подобрать засыпаемое количество на основе приведенного выше описания. Предпочтительно соседние катализаторы гидрирования засыпаны в объемном отношении 1:20-20:1, более предпочтительно 1:10-10:1 и еще более предпочтительно 1:5-5:1.

В системе градиентной загрузки, обеспечиваемой изобретением, носитель и активный компонент каждого катализатора гидрирования могут быть одинаковыми или различными. Состав катализатора гидрирования не ограничен особым образом в изобретении, в изобретении можно использовать любой катализатор, используемый в реакции гидроочистки в данной области техники. Предпочтительно каждый катализатор гидрирования независимо содержит носитель, активный компонент на основе металла группы VIB и активный компонент на основе металла группы VIII.

Предпочтительно активный компонент на основе металла группы VIB представляет собой W и/или Mo, а активный компонент на основе металла группы VIII представляет собой Ni и/или Co.

Носитель может представлять собой различные неорганические термостойкие оксиды, обычно используемые в данной области техники, предпочтительно, носитель представляет собой по меньшей мере один носитель, выбранный из группы, состоящей из

оксида алюминия, диоксида кремния, диоксида кремния-оксида алюминия, оксида магния, диоксида циркония, оксида бора и диоксида титана.

В настоящем изобретении носитель может дополнительно содержать легирующий элемент, и, например, легирующий элемент может представлять собой один или более из фосфора, кремния, бора, фтора, натрия и другого элемента. Добавляемое количество легирующий элемента может быть обычным добавляемым количеством и предпочтительно составляет 0,5-6% по массе носителя.

Изобретение имеет широкий диапазон выбора компонентов каждого катализатора гидрирования, компоненты можно варьировать и регулировать в более широком диапазоне, при условии соблюдения тенденции в системе градиентной загрузки. Содержание активного компонента на основе металла группы VIB и активного компонента на основе металла группы VIII в каждом катализаторе гидрирования может быть одинаковым или различным. В направлении потока материала содержание активного компонента на основе металла группы VIB и активного компонента на основе металла группы VIII в различных катализаторах гидрирования может соответственно и независимо проявлять тенденцию от низкого значения к высокому, от высокого к низкому, стабильно или неупорядоченно, содержание не ограничено особым образом изобретением. Предпочтительно содержание активного компонента на основе металла группы VIII и активного компонента на основе металла группы VIB N-го катализатора гидрирования не меньше, чем содержание активного компонента на основе металла группы VIII и активного компонента на основе металла группы VIB (N-1) катализатора гидрирования.

Предпочтительно содержание активного компонента на основе металла группы VIB в пересчете на оксиды составляет 9-50 масс.%, а содержание активного компонента на основе металла группы VIII в пересчете на оксиды составляет 1-15 масс.% в расчете на общую массу катализатора гидрирования.

В системе градиентной загрузки по изобретению засыпанный катализатор гидрирования может быть имеющимся в продаже товаром или может быть получен с использованием любой традиционной технологии приготовления катализатора. Например, в процессе получения носителя и катализатора можно вводить различные неорганические или органические промотеры, температуру термообработки катализатора можно изменять, чтобы улучшить распределение атомов металла VIII группы и регулировать температуру восстановления катализатора гидрирования. На примере введения различных неорганических или органических промотеров в процессе получения носителя и катализатора, неорганические промотеры могут представлять собой один или более из

фтора, кремния, фосфора, бора, магния и циркония, а органические промоторы могут представлять собой одно или более из азотсодержащих органических соединений, серосодержащих органических соединений и кислородсодержащих органических соединений. Неорганические или органические промоторы можно вводить на любой стадии, например, на любой стадии или стадиях до, одновременно и после пропитки металлическими компонентами группы VIB и группы VIII. Азотсодержащее органическое соединение может представлять собой органическое соединение, содержащее по меньшей мере один ковалентно связанный атом азота, такое как этаноламин, диэтанолламин, триэтанолламин, этилендиаминтетрауксусную кислоту (ЭДТК), нитрилтриуксусную кислоту (НТК) и циклоэтилендиаминтетрауксусную кислоту. Серосодержащее органическое соединение может представлять собой органическое соединение, содержащее по меньшей мере один ковалентно связанный атом серы, такое как тиол (представленный общей формулой R-SH), простой тиоэфир (представленный общей формулой R-S-R), дисульфид (представленный общей формулой R-S-S-R), причем R в серосодержащих органических соединениях может представлять собой алкильную группу, содержащую от 1 до 10 атомов углерода, такую как этантиол, этилпропилсульфид, диметилдисульфид. Серосодержащее органическое соединение может содержать один или более заместителей, содержащих карбоксильные, карбонильные, сложноэфирные, эфирные, гидроксильные, меркаптогруппы, такие как тиогликолевая кислота, меркаптопропионовая кислота, димеркаптопропанол. Помимо вышеуказанных серосодержащих органических соединений, серосодержащие органические соединения могут представлять собой сульфоновые соединения и сульфоксидные соединения, такие как диметилсульфоксид, диметилсульфон. Кислородсодержащее органическое соединение представляет собой органическое соединение, содержащее по меньшей мере один атом углерода и один атом кислорода. Кислородсодержащая группа может представлять собой карбоксильную, карбонильную, гидроксильную группу или их комбинацию. Соединениями могут быть кислоты (например, уксусная кислота, щавелевая кислота, малоновая кислота, винная кислота, яблочная кислота, лимонная кислота), спирты (например, этиленгликоль, пропиленгликоль, бутиленгликоль, глицерин, триметилолетан), простые эфиры (например, диэтиленгликоль, дипропиленгликоль, триэтиленгликоль, трибутиленгликоль, тетраэтиленгликоль, полиэтиленгликоль), сахараиды (например, глюкоза, фруктоза, лактоза, мальтоза, сахароза) или кетоны, фенолы, альдегиды и липиды.

Различия в температурах термообработки сушкой и/или прокаливанием также оказывают существенное влияние на концентрацию атомов металла VIII группы на поверхности катализатора гидрирования. На примере Ni, концентрация атомов никеля на поверхности катализатора гидрирования при том же массовом содержании элемента никеля относительно высока, если катализатор обрабатывают при более низкой температуре, и температура восстановления полученного катализатора гидрирования является относительно низкой; концентрация атомов никеля на поверхности катализатора гидрирования при одинаковом массовом содержании элемента никеля является относительно низкой, если катализатор обрабатывают при более высокой температуре, а температура восстановления полученного катализатора гидрирования является относительно высокой. Более низкая температура и более высокая температура являются относительными, диапазон температур обработки составляет 80-700°C, например, температуру термообработки 80-300°C, предпочтительно 120-200°C, можно произвольно определить как более низкую температуру обработки; температуру термообработки 350-800°C, предпочтительно 400-600°C, можно произвольно определить как более высокую температуру обработки.

Второй аспект настоящего изобретения обеспечивает применение системы градиентной загрузки катализатора гидрирования согласно первому аспекту при гидроочистке нефтепродуктов, предпочтительно применение при гидрокрекинге нефтепродуктов, более предпочтительно применение при предварительной обработке гидрокрекингом нефтепродуктов. Когда систему градиентной загрузки, обеспечиваемую изобретением, используют для предварительной обработки гидрокрекингом нефтепродуктов, она может обеспечивать в максимальной степени удаление примесей (например, серы, азота, кислорода и тяжелых металлов) из нефтепродукта и насыщение гидрированием полициклических ароматических соединений, улучшение свойств нефтепродукта и выполнение надлежащим образом функции предварительной обработки гидрокрекингом.

В третьем аспекте настоящего изобретения обеспечивают способ градиентной загрузки катализатора гидрирования, который осуществляют в системе градиентной загрузки согласно первому аспекту.

Предпочтительно способ включает введение нефтепродукта, подлежащего гидроочистке, в систему градиентной загрузки для проведения реакции гидрирования. В частности, нефтепродукт, подлежащий гидроочистке, вводят в систему градиентной загрузки, он контактирует с первым засыпанным катализатором гидрирования, а затем

последовательно контактирует с катализаторами гидрирования, засыпанными в систему градиентной загрузки, для проведения реакции.

Предпочтительно условия реакции гидрирования включают давление реакции в диапазоне 3-20 МПа, общую часовую объемную скорость жидкости в диапазоне 0,2-4 ч⁻¹ и температуру реакции в диапазоне 260-430°C; кроме того, предпочтительно условия реакции гидрирования включают: давление реакции в диапазоне 8-17 МПа, общую часовую объемную скорость жидкости в диапазоне 0,8-2 ч⁻¹ и температуру реакции в диапазоне 300-400°C.

Способ градиентной загрузки, обеспечиваемый настоящим изобретением, позволяет перерабатывать разнообразное сырье, включая нефтяные фракции, сжиженные масла на основе угля, масла биомассы, сланцевые масла, масла каменноугольной смолы и т.п., предпочтительно нефтяные фракции, включая, помимо прочего, по меньшей мере одну выбранную из группы, состоящей из дизельного топлива, VGO (вакуумный газойль), CGO (газойль коксования) и DAO (деасфальтированная нефть). Его основные свойства предпочтительно включают: начальную температуру перегонки выше 180°C, конечную температуру перегонки ниже 600°C, плотность в диапазоне 0,8-0,95 г/см³ (20°C), содержание азота 100-6000 мкг/г, содержание серы в диапазоне 0,05-3 масс.%, общее содержание ароматических соединений в диапазоне 20-80 масс.%.

Согласно схеме, обеспечиваемой настоящим изобретением, предпочтительно реакция гидрирования включает по меньшей мере один из гидродесульфирования, гидродеазотирования, гидродеоксигенации и насыщения гидрированием.

Согласно способу, обеспечиваемому изобретением, предпочтительно температура реакции N-го слоя катализатора гидрирования не ниже, чем температура реакции 1-го слоя катализатора гидрирования; более предпочтительно, температура реакции N-го слоя катализатора гидрирования не ниже, а предпочтительно на 5-50°C выше, чем температура реакции (N-1)-го слоя катализатора гидрирования; например, на 5°C, 10°C, 15°C, 20°C, 25°C, 30°C, 35°C, 40°C, 45°C, 50°C или в любом диапазоне, состоящем из любых двух указанных температур. В ходе исследовательского процесса было обнаружено, что расположение системы градиентной загрузки катализаторов гидрирования с определенным распределением металлических элементов VIII группы в соответствии с тенденцией изменения температуры реакции в большей степени способствует улучшению эффективности гидродеазотирования и насыщения гидрированием ароматических углеводородов системы градиентной загрузки.

В настоящем изобретении N-ый слой катализатора гидрирования относится к секции гидрирования, образованной N-ым катализатором гидрирования.

На промышленной установке согласно изобретению температура реакции относится к средней температуре реакции, гидрирование является экзотермической реакцией, температура слоя катализатора гидрирования постепенно растет, и алгебраическую сумму температур каждого участка катализатора делят на число участков, частное обозначают как среднюю температуру реакции. В случае лабораторной оценки или мелкомасштабного оборудования, если температура реакции фиксирована, и выполняют изотермическую операцию, температура реакции является фиксированной температурой реакции.

Предпочтительно температура реакции последнего слоя катализатора гидрирования не превышает 410°C , например, составляет $370-410^{\circ}\text{C}$. Выбор предпочтительного воплощения имеет большее преимущество для обеспечения стабильности катализаторов гидрирования в системе градиентной загрузки.

Система градиентной загрузки и применение, обеспечиваемые изобретением, дополнительно описаны ниже со ссылкой на примеры и сравнительные примеры, но примеры не следует рассматривать как ограничивающие системы и способы по настоящему изобретению.

В катализаторах гидрирования нижеследующих примеров и сравнительного примера значение R представляет собой отношение содержания металлического элемента VIII группы в катализаторе гидрирования, определенного с помощью рентгеновского фотоэлектронного спектра, к содержанию металлического элемента VIII группы в пересчете на оксиды в катализаторе гидрирования, определенному с помощью рентгеновского флуоресцентного спектра. Метод определения с помощью рентгеновского фотоэлектронного спектра и методы определения с помощью рентгеновского флуоресцентного спектра такие, как описано выше; температуру восстановления измеряли с помощью H_2 -TPR, конкретный метод такой, как описано выше.

Если в изобретении не указано иное, процентное содержание в нижеследующих примерах и сравнительных примерах обозначает массовые проценты.

Нижеследующие примеры получения были предоставлены для иллюстрации получения катализаторов гидрирования. Свойства носителя, использованного в нижеследующих примерах получения, показаны в таблице 1 ниже.

Таблица 1. Физико-химические свойства носителя

Показатели	Носитель Z из оксида алюминия
Удельная площадь поверхности, м ² /г	305
Объем пор, мл/г	0,73
Насыпная плотность, г/100 мл	55
Адсорбция насыщенной жидкости, мл/100 г	92

Пример получения 1

Способ получения катализатора А: носитель Z из оксида алюминия пропитывали методом начального увлажнения пропиточным раствором, содержащим Mo и Ni, причем пропиточный раствор содержал диэтиленгликоль и лимонную кислоту, и молярное соотношение диэтиленгликоля, лимонной кислоты и атомов никеля составляло 0,5:0,5:1. Пропитанный носитель из оксида алюминия подвергали сушке при 120°C в течение 3 ч и прокаливали при 540°C в течение 2 ч. Полученный катализатор обозначили как катализатор А.

Способ получения катализатора В: носитель Z из оксида алюминия пропитывали методом начального увлажнения пропиточным раствором, содержащим Mo и Ni, причем пропиточный раствор содержал диэтиленгликоль и лимонную кислоту, и молярное соотношение диэтиленгликоля, лимонной кислоты и атомов никеля составляло 0,5:0,5:1, пропитанный носитель из оксида алюминия подвергали сушке при 120°C в течение 3 ч и прокаливали при 440°C в течение 2 ч, полученный катализатор обозначили как катализатор В.

Способ получения катализатора С: носитель Z из оксида алюминия пропитывали методом начального увлажнения пропиточным раствором, содержащим Mo и Ni, причем пропиточный раствор содержал диэтиленгликоль и лимонную кислоту, и молярное соотношение диэтиленгликоля, лимонной кислоты и атомов никеля составляло 0,5:0,5:1, пропитанный носитель из оксида алюминия подвергали сушке при 120°C в течение 3 ч, полученный катализатор обозначили как катализатор С.

Способ получения катализатора D: носитель Z из оксида алюминия пропитывали пропиточным раствором, содержащим Mo и Ni, методом начального увлажнения, где пропиточный раствор содержал диэтиленгликоль и лимонную кислоту, и молярное соотношение диэтиленгликоля, лимонной кислоты и атомов никеля составляло 0,5:0,5:1, пропитанный носитель из оксида алюминия подвергали сушке при 120°C в течение 3 ч, полученный катализатор обозначили как катализатор D.

Свойства катализаторов, полученных в примере получения 1, показаны в таблице 2 ниже.

Таблица 2. Физико-химические свойства катализаторов

Обозначение катализатора	A	B	C	D
MoO ₃ , масс.%	23,9	24,0	24,3	24,2
NiO, масс.%	4,5	4,5	4,3	5,2
Удельная площадь поверхности, м ² /г	175	173	172	170
Объем пор, мл/г	0,41	0,41	0,41	0,40
R, %	21,3	26,2	33,5	30,9
Температура восстановления, °C	435	403	381	378

Пример 1

Пример служит для иллюстрации системы градиентной загрузки и способа градиентной загрузки, обеспечиваемых настоящим изобретением.

Система градиентной загрузки включала три слоя катализатора гидрирования, расположенные по направлению потока материала, объемы слоев составляли 30 мл, 30 мл и 30 мл соответственно, и температуру реакции регулировали так, чтобы она составляла 340°C, 360°C и 380°C соответственно.

Испытание № PS1: катализатор A, катализатор B и катализатор C последовательно засыпали в три реакционных слоя по направлению потока реакционного материала.

Испытание № PS2: катализатор A, катализатор A и катализатор C последовательно засыпали в три реакционных слоя по направлению потока реакционного материала.

Испытание № PS3: катализатор B, катализатор B и катализатор C последовательно засыпали в три реакционных слоя по направлению потока реакционного материала.

Испытание № PS4: катализатор A, катализатор B и катализатор D последовательно засыпали в три реакционных слоя по направлению потока реакционного материала.

Пример 2

Пример служит для иллюстрации системы градиентной загрузки и способа градиентной загрузки, обеспечиваемых настоящим изобретением.

Система градиентной загрузки включала четыре слоя катализатора гидрирования, расположенные в одном и том же реакторе гидрирования с неподвижным слоем по

направлению потока материала; катализатор А, катализатор В, катализатор D и катализатор С последовательно засыпали в четыре реакционных слоя по направлению потока реакционного материала, объемы слоев составляли 10 мл, 20 мл, 30 мл и 30 мл соответственно, и температуру реакции регулировали так, чтобы она составляла 330°C, 345°C, 360°C и 380°C соответственно.

Сравнительный пример 1

Система градиентной загрузки включала три слоя катализатора гидрирования, расположенные в одном и том же реакторе гидрирования с неподвижным слоем по направлению потока материала; объемы слоев составляли 30 мл, 30 мл и 30 мл соответственно, и температуру реакции регулировали так, чтобы она составляла 340°C, 360°C и 380°C соответственно.

Испытание № PD1: катализатор С, катализатор В и катализатор А последовательно засыпали в три реакционных слоя по направлению потока реакционного материала.

Испытание № PD2: катализатор В, катализатор В и катализатор В последовательно засыпали в три реакционных слоя по направлению потока реакционного материала.

Испытание № PD3: катализатор С, катализатор С и катализатор С последовательно засыпали в три реакционных слоя по направлению потока реакционного материала.

Сравнительный пример 2

Сравнительный пример служит для иллюстрации способа обеспечения традиционного содержания металлов от низкого к высокому, схемы получения 3 катализаторов и обеспечения градиентной загрузки катализаторов.

Способ получения катализатора cat-21: носитель Z из оксида алюминия пропитывали методом начального увлажнения пропиточным раствором, содержащим Mo и Ni, пропитанный носитель из оксида алюминия подвергали сушке при 120°C в течение 3 ч и прокаливали при 500°C в течение 2 ч, полученный катализатор обозначили как катализатор cat-21.

Способ получения катализатора cat-22: носитель Z из оксида алюминия пропитывали методом начального увлажнения пропиточным раствором, содержащим Mo и Ni, пропитанный носитель из оксида алюминия подвергали сушке при 120°C в течение 3 ч и прокаливали при 500°C в течение 2 ч, полученный катализатор обозначили как катализатор cat-22.

Способ получения катализатора cat-23: носитель Z из оксида алюминия пропитывали методом начального увлажнения пропиточным раствором, содержащим Mo и Ni, пропитанный носитель из оксида алюминия подвергали сушке при 120°C в течение 3 ч и прокаливали при 500°C в течение 2 ч, полученный катализатор обозначили как катализатор cat-23.

Обеспечивали градиентную загрузку катализаторов по принципу обеспечения градиента содержания металлов от низкого к высокому, свойства, составов и схем засыпки катализаторов при эксплуатации приведены в таблице 3.

Таблица 3. Схема градиентной загрузки с общим содержанием металлов от низкого к высокому

№ катализатора	Cat-21	Cat-22	Cat-23
MoO ₃ , масс.%	18,4	24,0	28,2
NiO, масс.%	3,9	4,6	5,3
Удельная площадь поверхности, м ² /г	212	182	169
Объем пор, мл/г	0,45	0,42	0,40
R, %	25,1	23,0	20,4
Положение загрузки	Верхнее	Среднее	Нижнее
Загружаемое количество, мл	30	30	30

Сравнительный пример 3

Схему градиентной загрузки реализовывали путем постепенного увеличения содержания Ni, и градиентную загрузку катализаторов осуществляли при условии сохранения содержания Mo в катализаторах по существу одинаковым; свойства используемых катализаторов и схема засыпки приведены в таблице 4.

Способ получения катализатора cat-31: носитель Z из оксида алюминия пропитывали методом начального увлажнения пропиточным раствором, содержащим Mo и Ni, пропитанный носитель из оксида алюминия подвергали сушке при 120°C в течение 3 ч и прокаливали при 550°C в течение 2 ч, полученный катализатор обозначили как катализатор cat-31.

Способ получения катализатора cat-32: носитель Z из оксида алюминия пропитывали методом начального увлажнения пропиточным раствором, содержащим Mo и Ni, пропитанный носитель из оксида алюминия подвергали сушке при 120°C в течение

3 ч и прокаливали при 550°C в течение 2 ч, полученный катализатор обозначили как катализатор cat-32.

Способ получения катализатора cat-33: носитель Z из оксида алюминия пропитывали методом начального увлажнения пропиточным раствором, содержащим Mo и Ni, пропитанный носитель из оксида алюминия подвергали сушке при 120°C в течение 3 ч и прокаливали при 550°C в течение 2 часов, полученный катализатор обозначили как катализатор cat-33.

Таблица 4. Схема градиентной загрузки с содержанием никеля от низкого к высокому

№ катализатора	Cat-31	Cat-32	Cat-33
MoO ₃ , масс.%	23,5	23,8	23,3
NiO, масс.%	3,0	4,5	6,0
Удельная площадь поверхности, м ² /г	184	179	164
Объем пор, мл/г	0,44	0,43	0,41
R, %	26,6	22,7	19,1
Положение загрузки	Верхнее	Среднее	Нижнее
Загружаемое количество, мл	30	30	30

Пример применения

В примере применения была проведена оценка эффективности системы градиентной загрузки и способа градиентной загрузки, обеспечиваемых в вышеуказанных примерах и сравнительных примерах, эксперименты по оценке эффективности были проведены на мелкомасштабной установке гидрирования, катализатор подвергали предварительному сульфированию перед оценкой эффективности, и условия сульфирования включали вулканизированное масло, представляющее собой авиационный керосин прямой перегонки, содержащий 3 об.% диметилдисульфида, давление сульфирования, составляющее 14,5 МПа, общую часовую объемную скорость жидкости, составляющую 2 ч⁻¹, объемное отношение водород/нефтепродукт, составляющее 1000:1, температуру, поддерживаемую постоянной при 230°C и 370°C в течение 8 часов соответственно.

Условия оценки включали общее реакционное давление, составляющее 14,5 МПа, общую часовую объемную скорость жидкости, составляющую 1 ч⁻¹, и объемное

отношение водород/нефтепродукт, составляющее 1000:1. Свойства сырьевого нефтепродукта, использованного в эксперименте по оценке эффективности, показаны в таблице 5, а результаты оценки эффективности показаны в таблице 6.

Активность деазотирования, указанную в таблице 6, рассчитывали в соответствии с 1-стадийной реакцией, формула расчета была следующей:

Относительная активность деазотирования = $\ln(\text{содержание азота в продукте}/\text{содержание азота в сырье})/\ln(\text{содержание азота в продукте PD1}/\text{содержание азота в сырье}) \times 100\%$. Активность деазотирования в испытании PD1 в сравнительном примере 1 принимали за 100%.

Таблица 5. Свойства сырьевого нефтепродукта

Сырье	VGO
Плотность (20°C), г/см ³	0,9153
Содержание серы, масс. %	1,83
Содержание азота, мкг/г	1136
Интервал температур перегонки, °C	
Начальная температура кипения/Конечная температура кипения	295/522
Общее содержание ароматических соединений, масс. %	44,8

Таблица 6. Результаты оценки активности катализаторов через 500 часов

№ эксперимента	Относительная активность деазотирования, %	Общее содержание ароматических соединений, %
Пример 1		
PS1	137	20,5
PS2	127	20,8
PS3	134	20,6
PS4	139	20,3
Пример 2	131	20,1
Сравнительный пример 1		
PD1	100	22,6
PD2	104	24,5
PD3	108	20,2
Сравнительный пример 2	95	23,5
Сравнительный пример 3	97	25,1

Как видно из результатов оценки активности катализаторов через 500 часов, представленных в таблице 6, по сравнению со сравнительными примерами, использование системы градиентной загрузки катализаторов гидрирования может значительно улучшить активность деазотирования, и характеристики насыщения ароматических соединений являются необходимыми для возможности обеспечения высококачественного сырья для секций гидрокрекинга.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Система градиентной загрузки катализаторов гидрирования, отличающаяся тем, что система включает M катализаторов гидрирования, последовательно засыпанных в направлении потока материала, где M представляет собой целое число не менее 2;

при этом значение R N -го катализатора гидрирования не менее значения R $(N-1)$ -го катализатора гидрирования, а значение R по меньшей мере одного N -го катализатора гидрирования больше, чем значение R $(N-1)$ -го катализатора гидрирования, где N представляет собой целое число не менее 2 и не более M ;

где значение R представляет собой отношение молярного содержания металлического элемента VIII группы в катализаторе гидрирования, определяемого с помощью рентгеновского фотоэлектронного спектра, к массовому содержанию металлического элемента VIII группы в пересчете на оксиды в катализаторе гидрирования, определяемому с помощью рентгеновского флуоресцентного спектра.

2. Система градиентной загрузки по п.1, в которой M представляет собой целое число не менее 3, предпочтительно целое число от 3 до 7.

3. Система градиентной загрузки по п.1 или п.2, в которой значение R N -го катализатора гидрирования на 1-20% выше, предпочтительно на 2-10% выше, чем значение R $(N-1)$ -го катализатора гидрирования.

4. Система градиентной загрузки по любому из пп.1-3, в которой значение R катализатора гидрирования находится в диапазоне 3-150%, предпочтительно в диапазоне 10-50%.

5. Система градиентной загрузки по любому из пп.1-4, в которой температура восстановления $(N-1)$ -го катализатора гидрирования не ниже, предпочтительно на 5-150°C выше, более предпочтительно на 10-50°C выше температуры восстановления N -го катализатора гидрирования, при этом температура восстановления катализатора гидрирования относится к максимальной температуре пика восстановления, полученного посредством H_2 -TPR анализа;

предпочтительно температура восстановления первого засыпанного катализатора гидрирования находится в диапазоне 350-550°C.

6. Система градиентной загрузки по любому из пп.1-5, в которой соседние катализаторы гидрирования засыпаны в объемном отношении 1:20-20:1, предпочтительно 1:10-10:1, более предпочтительно 1:5-5:1.

7. Система градиентной загрузки по любому из пп.1-6, в которой каждый катализатор гидрирования независимо содержит носитель, активный компонент на основе металла группы VIB и активный компонент на основе металла группы VIII;

предпочтительно активный компонент на основе металла группы VIB представляет собой W и/или Mo, и активный компонент на основе металла группы VIII представляет собой Ni и/или Co;

предпочтительно содержание активного компонента на основе металла группы VIB в пересчете на оксиды составляет 9-50 масс.%, и содержание активного компонента на основе металла группы VIII в пересчете на оксиды составляет 1-15 масс.% в расчете на общую массу катализатора гидрирования;

предпочтительно носитель представляет собой по меньшей мере один носитель, выбранный из группы, состоящей из оксида алюминия, диоксида кремния, диоксида кремния-оксида алюминия, оксида магния, диоксида циркония, оксида бора и диоксида титана.

8. Применение системы градиентной загрузки катализатора гидрирования по любому из пп.1-7 при гидроочистке нефтепродукта, предпочтительно применение при гидрокрекинге нефтепродукта, более предпочтительно применение при предварительной обработке гидрокрекингом нефтепродукта.

9. Способ градиентной загрузки катализаторов гидрирования, осуществляемый в системе градиентной загрузки по любому из пп.1-7.

10. Способ градиентной загрузки по п.9, включающий введение нефтепродукта, подлежащего гидроочистке, в систему градиентной загрузки для проведения реакции гидрирования;

предпочтительно условия реакции гидрирования включают реакционное давление в диапазоне 3-20 МПа, общую часовую объемную скорость жидкости в диапазоне 0,2-4 ч⁻¹ и температуру реакции в диапазоне 260-430°C;

более предпочтительно условия реакции гидрирования включают реакционное давление в диапазоне 8-17 МПа, общую часовую объемную скорость жидкости в диапазоне 0,8-2 ч⁻¹ и температуру реакции в диапазоне 300-400°C;

предпочтительно нефтепродукт, подлежащий гидроочистке, представляет собой по меньшей мере один нефтепродукт, выбранный из группы, состоящей из дизельного топлива, вакуумного газойля (VGO), газойля коксования (CGO) и деасфальтированной нефти (DAO);

предпочтительно реакция гидрирования включает по меньшей мере одну из гидродесульфирования, гидродеазотирования, гидродеоксигенации и насыщения гидрированием.

11. Способ градиентной загрузки по п.9 или п.10, в котором температура реакции N-го слоя катализатора гидрирования не ниже температуры реакции 1-го слоя катализатора гидрирования;

предпочтительно температура реакции N-го слоя катализатора гидрирования не ниже, а предпочтительно на 5-50°C выше, чем температура реакции (N-1)-го слоя катализатора гидрирования;

предпочтительно температура реакции последнего слоя катализатора гидрирования не превышает 410°C.