



(51) МПК  
*B01J 37/03* (2006.01)  
*B01J 21/12* (2006.01)  
*C01B 33/26* (2006.01)  
*B01J 23/888* (2006.01)  
*C10G 45/60* (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

*B01J 37/031* (2006.01); *B01J 21/12* (2006.01); *C01B 33/26* (2006.01); *C10G 45/60* (2006.01)

(21)(22) Заявка: 2015131017, 18.12.2013

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
18.12.2013

Дата регистрации:  
06.06.2018

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:  
27.12.2012 US 61/746,203

(43) Дата публикации заявки: 31.01.2017 Бюл. № 4

(45) Опубликовано: 06.06.2018 Бюл. № 16

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на  
национальной фазе: 27.07.2015

(86) Заявка РСТ:  
US 2013/076016 (18.12.2013)

(87) Публикация заявки РСТ:  
WO 2014/105553 (03.07.2014)

Адрес для переписки:  
129090, Москва, ул. Б. Спасская, 25, стр. 3, ООО  
"Юридическая фирма Городисский и Партнеры"

(72) Автор(ы):

ДОМОКОС Ласло (NL),  
 АЛКЕМА Сьюрд (NL),  
 КУПЕР Дэвид Аллен (US),  
 ВИНТЕР Ферри (NL),  
 ОНГ Лай Хва (NL),  
 ПЕЛГРИМ Барт (NL)

(73) Патентообладатель(и):

ШЕЛЛ ИНТЕРНЭШНЛ РИСЕРЧ  
 МААТСХАППИЙ Б.В. (NL)

(56) Список документов, цитированных в отчете  
о поиске: US 2011/0000824 A1, 06.01.2011. RU  
2463108 C2, 10.10.2012. US 20120091034 A1,  
19.04.2012. US 6399530 B1, 04.06.2002. SU  
1551242 A3, 15.03.1990. US 8278241 B2,  
02.10.2012.

## (54) ПРИГОТОВЛЕНИЕ КАТАЛИЗАТОРА КОНВЕРСИИ УГЛЕВОДОРОДОВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу приготовления катализатора конверсии углеводородов, который включает в себя специально изготовленную алюмосиликатную композицию и металл или соединение металла, выбираемого из металлов группы VIB и VIII, и к способу гидрокрекинга углеводородного сырья в присутствии катализатора, полученного указанным способом. Аллюмосиликатную композицию получают следующим образом: а) приготавливают водную смесь, содержащую сульфат алюминия и имеющую значение рН от 1,2 до 4,0; (b) добавляют в смесь, полученную на

стадии (а), алюминат щелочного металла для повышения рН смеси до значения в диапазоне от 7,2 до 10; (с) добавляют в смесь, полученную на стадии (b), сульфат алюминия для понижения рН смеси до значения в диапазоне от 3,1 до 5,1; (d) добавляют в смесь, полученную на стадии (с), силикат щелочного металла для повышения рН смеси до значения в диапазоне от 7,2 до 8,5, причем на заключительных стадиях способа приготовления: (v) добавляют сульфат алюминия в смесь, которая получена в процессе, состоящем из стадий (а)-(d), для понижения рН смеси до значения в диапазоне от 2,5 до 7,5; (w) добавляют

в смесь, полученную на стадии (v), силикат щелочного металла для повышения значения рН смеси, (x) добавляют в смесь, полученную на стадии (w), (i) алюминат щелочного металла для сдвига рН смеси в диапазон от 7,8 до 11 и (ii) сульфат алюминия для сдвига рН смеси в диапазон от 3 до 7,5, причем этап (i) может предшествовать этапу (ii) или же следовать за ним, (y) обрабатывают полученную на стадии (x) смесь щелочным раствором, имеющим значение рН от 8 до 11, с осаждением твердого алюмосиликата и выделяют твердый алюмосиликат из раствора, и (z) извлекают из

полученной на стадии (y) смеси твердый осадок, с получением алюмосиликатной композиции, содержащей от 30 до 70 вес.% диоксида кремния и от 70 до 30 вес.% оксида алюминия, после чего полученную алюмосиликатную композицию формуют, сформованную композицию обжигают в кислородосодержащей атмосфере при температуре обжига от 500 до 900°C. Технический результат - приготовление алюмосиликатной композиции с большой площадью поверхности при сохранении высокой макропористости алюмосиликата. 2 н. и 11 з.п. ф-лы, 8 табл., 2 пр.

R U 2 6 5 6 5 9 4 C 2

R U 2 6 5 6 5 9 4 C 2



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.  
*B01J 37/03* (2006.01)  
*B01J 21/12* (2006.01)  
*C01B 33/26* (2006.01)  
*B01J 23/888* (2006.01)  
*C10G 45/60* (2006.01)

**(12) ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

*B01J 37/031* (2006.01); *B01J 21/12* (2006.01); *C01B 33/26* (2006.01); *C10G 45/60* (2006.01)(21)(22) Application: **2015131017, 18.12.2013**(24) Effective date for property rights:  
**18.12.2013**Registration date:  
**06.06.2018**

Priority:

(30) Convention priority:  
**27.12.2012 US 61/746,203**(43) Application published: **31.01.2017 Bull. № 4**(45) Date of publication: **06.06.2018 Bull. № 16**(85) Commencement of national phase: **27.07.2015**(86) PCT application:  
**US 2013/076016 (18.12.2013)**(87) PCT publication:  
**WO 2014/105553 (03.07.2014)**

Mail address:

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

(72) Inventor(s):

**DOMOKOS Laslo (NL),  
ALKEMA Syurd (NL),  
KUPER Devid Allen (US),  
VINTER Ferri (NL),  
ONG Laj Khva (NL),  
PELGRIM Bart (NL)**

(73) Proprietor(s):

**SHELL INTERNESHNL RISERCH  
MAATSKHAPPIJ B.V. (NL)****(54) PREPARATION OF HYDROCARBON CONVERSION CATALYST**

(57) Abstract:

FIELD: tungsten.

SUBSTANCE: invention relates to a process for the preparation of a hydrocarbon conversion catalyst that includes a specifically prepared aluminosilicate composition and a metal or a compound of a metal selected from Group VIB and VIII metals, and to a process for hydrocracking a hydrocarbon feed in the presence of a catalyst prepared by said process. Aluminosilicate composition is prepared as follows: (a) preparing an aqueous mixture containing aluminium sulphate and having a pH value from 1.2 to 4.0; (b) adding an alkali metal aluminate to the mixture obtained in step (a) to increase the pH of the mixture to a value in the range of 7.2 to 10; (c) adding aluminium sulphate

to the mixture obtained in step (b) to lower the pH of the mixture to a value in the range of 3.1 to 5.1; (d) adding an alkali metal silicate to the mixture obtained in step (c) to increase the pH of the mixture to a value in the range of 7.2 to 8.5, in the final stages of the preparation process: (v) adding aluminium sulphate to the mixture obtained in the process consisting of steps (a) to (d) to lower the pH of the mixture to a value in the range of 2.5 to 7.5; (w) adding an alkali metal silicate to the mixture obtained in step (v) to increase the pH of the mixture, (x) adding to the mixture obtained in step (w), (i) an alkali metal aluminate to shift the pH of the mixture to a range from 7.8 to 11 and (ii) aluminium sulphate to shift the pH of the

mixture to a range of from 3 to 7.5, wherein step (i) may precede or follow step (ii) (y) treating the mixture obtained in step (x) with an alkaline solution having a pH value of 8 to 11, precipitating the solid aluminosilicate, and recovering the solid aluminosilicate from the solution, and (z) recovering the solid precipitate from the mixture obtained in step (y), to obtain an aluminosilicate composition comprising 30 to 70 wt% silica and 70 to 30 wt% alumina, after which

the resulting aluminosilicate composition is moulded, the moulded composition is calcined in an oxygen-containing atmosphere at a firing temperature of 500 to 900°C.

EFFECT: technical result is the preparation of an aluminosilicate composition with a large surface area while maintaining high macroporosity of aluminosilicate.

13 cl, 8 tbl, 2 ex

R U 2 6 5 6 5 9 4 C 2

R U 2 6 5 6 5 9 4 C 2

Данная заявка испрашивает приоритет согласно предварительной заявке на патент США № 61/746,203, поданной 27 декабря 2012 года, которая включена в настоящий документ посредством ссылки.

Настоящее изобретение относится к процессу приготовления катализатора конверсии углеводов из алюмосиликатной композиции, в котором содержание диоксида кремния составляет от 30 до 70 вес. %, а содержание оксида алюминия - от 70 до 30 вес. %.

Способы приготовления алюмосиликатных композиций хорошо известны из предшествующего уровня техники. Особенно желательным является способ под названием «приготовление перепадами рН», который позволяет производить аморфный алюмосиликат в одной емкости, меняя рН реакционной смеси и осаждая таким образом диоксид кремния и оксид алюминия. Недостаток способов приготовления перепадами рН заключается в том, что площадь поверхности полученного алюмосиликата обычно оказывается относительно мала, а именно значительно меньше 300 м<sup>2</sup>/г. Столь малая площадь поверхности приводит к пониженной активности, а кроме того, ограничивает содержание присоединяемого металла.

Способ приготовления аморфного алюмосиликата перепадами рН описан в WO-A-2009/029580. Получаемый аморфный алюмосиликат, согласно указанному документу, имеет площадь поверхности от 225 до 325 м<sup>2</sup>/г. Дополнительные сведения о получаемых составах даны в WO-A-2009/029579, где описываются получаемые композиции с объемом порового пространства более 51% (точнее, более 54%) при диаметре пор более 350 ангстрем. Верхний предел составляет менее 90%, или менее 80%, или даже менее 70%.

Задачей настоящего изобретения является приготовление алюмосиликатной композиции с большой площадью поверхности, которая сохраняла бы как преимущество высокой макропористости алюмосиликата, приготовленного способом из WO-A-2009/029580.

Способ согласно настоящему изобретению относится к процессу приготовления катализатора конверсии углеводов, и этот способ включает в себя следующие стадии:

(a) приготавливают водную смесь со значением рН от 1,0 до 6,5, содержащую сульфат алюминия;

(b) добавляют в смесь, полученную на стадии (a), алюминат щелочного металла для повышения рН смеси до значения в диапазоне от 7,1 до 12;

(c) добавляют в смесь, полученную на стадии (b), сульфат алюминия для понижения рН смеси до значения в диапазоне от 1,5 до 6,5;

(d) добавляют в смесь, полученную на стадии (c), силикат щелочного металла для повышения рН смеси до значения в диапазоне от 6,5 до 11, причем заключительные стадии процесса таковы:

(v) добавляют сульфат алюминия в смесь, которая получена в процессе, состоящем из стадии (a)-(d), что понижает рН смеси до значения в диапазоне от 2 до 8;

(w) добавляют в смесь, полученную на стадии (v), силикат щелочного металла для повышения рН смеси,

(x) добавляют в смесь, полученную на стадии (w), (i) алюминат щелочного металла для сдвига рН смеси в диапазон от 7,8 до 12, и (ii) сульфат алюминия для сдвига рН смеси в диапазон от 1,5 до 7,7, причем стадия (i) может предшествовать стадия (ii) или же следовать за ним,

(y) обрабатывают полученную на стадии (x) смесь щелочным раствором с рН от 7,5 до 12, и

(z) извлекают из полученной на стадии (y) смеси твердый осадок для получения алюмосиликатной композиции, содержащей от 30 до 70 вес.% диоксида кремния и от 70 до 30 вес.% оксида алюминия,

после чего полученную алюмосиликатную композицию формуют, и примешивают к формованной алюмосиликатной композиции один или более металлов или соединений металлов, выбираемых из металлов групп VIB и VIII, в результате чего получают катализатор конверсии углеводородов.

Альтернативный способ дополнительно включает в себя следующие стадии: (e) добавляют в смесь, полученную на стадии (d), сульфат алюминия для понижения рН смеси до значения в диапазоне от 1,5 до 7,0, и (f) добавляют в смесь, полученную на стадии (e), алюминат щелочного металла для повышения рН смеси до значения в диапазоне от 7,5 до 12.

Не привязываясь к какой-либо теории, авторы считают, что увеличение площади поверхности алюмосиликата, приготовленного согласно настоящему изобретению, достигается добавлением сульфата алюминия, затем силиката, затем алюмината и сульфата алюминия на заключительных стадиях процесса осаждения, в силу чего последние два соединения могут добавляться в любом порядке.

Более того, в алюмосиликате, полученном согласно настоящему изобретению, была выявлена относительно большая доля оксида алюминия на внешней стороне частиц, что может дать преимущество в распределении основных металлов, а также улучшить экструдированность полученного алюмосиликата. Дополнительно было обнаружено относительно равномерное распределение оксида алюминия на внешней стороне, при этом алюминий координирован тетраэдрически, что позволяет ожидать более интенсивного возникновения и роста кислотных центров, чем в случае с пентакоординированным или октаэдрически координированным алюминием.

Преимуществами процесса, согласно настоящему изобретению, являются достаточная простота и экономичность.

Применяемые в настоящем изобретении силикат щелочного металла и алюминат щелочного металла могут содержать любой щелочной металл. Предпочтительными щелочными металлами являются натрий и калий. Натрий - наиболее предпочтительный щелочной металл в составе силиката и алюмината.

Способ согласно настоящему изобретению заключается в приготовлении смеси воды и сульфата алюминия, после чего рН смеси повышается добавлением алюмината, понижается добавлением сульфата алюминия, повышается добавлением силиката, с возможным повторением последовательного добавления сульфата алюминия и алюмината, а завершается способ приготовления добавлением сульфата алюминия, за которым последовательно идет добавление силиката, алюмината и сульфата алюминия, причем последние соединения добавляются в любом порядке.

Авторы считают, что способ приготовления перепадами рН обеспечивает получение алюмосиликатных композиций с увеличенной площадью поверхности в сочетании с дополнительными уникальными физическими и каталитическими свойствами.

Одним из признаков, связанных с преимуществами процесса перепадов рН согласно настоящему изобретению, является возможность использования одной емкости для смешивания и реакции осаждения в ходе процесса. Следует заметить, что многие способы изготовления алюмосиликата в предшествующем уровне техники требуют наличия нескольких резервуаров для различных стадий процессов; к примеру, стадия гелеобразования может осуществляться в отдельной емкости, а не в той, где готовился силикатный золь, и для некоторых других стадиях процессов из предшествующего

уровня техники могут применяться отдельные емкости. В свою очередь, способ согласно изобретению предполагает использование единой зоны смешивания или реакции, куда вносятся различные компоненты. Это устраняет часть производственных сложностей, которые зачастую сопутствуют процессам производства алюмосиликата в

5 предшествующем уровне техники, где требуется использование нескольких емкостей или резервуаров для смешивания, реакции и перекачки.

Другим преимуществом процесса перепадов рН согласно изобретению является возможность значительного сокращения общего времени приготовления и осаждения, которое уходит на изготовление конечной пульпы, откуда извлекаются твердый осадок,

10 содержащий аморфный алюмосиликат (в соответствии с процессом согласно изобретению). Время, потребовавшееся на добавление в готовящуюся смесь компонентов для каждой стадии одного или нескольких перепадов рН, можно минимизировать для обеспечения короткого общего времени осаждения в приготовлении конечной пульпы, содержащей твердый осадок. Во многих случаях, по сравнению с процессами из

15 предшествующего уровня техники, можно значительно сократить время, требующееся на приготовление конечной пульпы. Способ согласно настоящему изобретению, от первого добавления сульфата алюминия до извлечения твердого осадка на стадии (z), может осуществляться за промежуток времени от 10 минут до 6 часов, точнее, от 15 до 350 минут, точнее, от 20 до 300 минут, точнее всего - от 30 до 200 минут.

В целом, способ согласно изобретению включает в себя первичное смешивание воды и сульфата алюминия в таких количествах, чтобы получить смесь с кислотным рН. рН

20 первичной смеси должен составлять, желательно, от 1,0 до 6,5, предпочтительно - от 1 до 6, наиболее предпочтительно - от 1,0 до 5,0, и особенно предпочтительно - от 1,2 до 4,0.

На следующем после образования упомянутой первичной смеси стадии способа в первичную смесь добавляют алюминат в количестве, достаточном для увеличения рН

25 результирующей смеси до щелочного. рН должен лежать в диапазонах, предпочтительно, от 7,1 до 12 и, предпочтительно, от 7,2 до 11. Наиболее предпочтительное значение рН - в диапазоне от 7,2 до 10.

В настоящем документе одним перепадом рН считаются совместно эти две стадии

30 процесса, которые заключаются в сдвиге рН смеси после добавления сульфата алюминия для понижения рН смеси, за которым следует отдельное добавление алюмината натрия или силиката натрия для увеличения рН смеси.

Между двумя стадиями добавления в способе перепадов рН может пройти совсем

35 немного времени, но оно должно быть достаточным для тщательного перемешивания добавленных компонентов. В случае смешивания компонентов в единой зоне смешивания желательно отвести на смешивание достаточно времени, чтобы компоненты образовали преимущественно гомогенную подготовительную смесь. Важный признак способа согласно изобретению - это применение нескольких перепадов рН при

40 получении подготовительной смеси, которая становится конечной пульпой алюмосиликатной композиции, представленного когелем диоксида кремния и оксида алюминия, либо пульпой твердого осадка с содержанием алюмосиликата.

Емкость для реакции или смешивания может быть любой подходящей емкостью и

45 сопутствующим ей оборудованием, известным специалистам в данной области техники, в том числе емкостью со средством перемешивания своего содержимого (например, с вращающимся импеллером) для перемешивания и распределения компонентов, а также суспендирования и распределения твердого осадка в подготовительной смеси по способу согласно изобретению. Емкость может быть также оборудована средством теплообмена

со своим содержимым для контроля температуры содержимого.

Время, отводимое на смешивание добавляемых компонентов на каждой стадии способа, желательно сократить до минимума, требуемого для получения гомогенной смеси в зоне смешивания. Хотя время смешивания может различаться в зависимости от используемого оборудования, размеров оборудования и других факторов, время на объединение, перемешивание и распределение компонентов должно обычно составлять от 1 до 30 минут на каждой стадии добавления.

После завершения вышеупомянутого перепада рН сульфат алюминия снова вводится в зону смешивания и смешивается с находящейся там подготовительной смесью. Количество сульфата алюминия должно быть таким, чтобы понизить рН подготовительной смеси до значения в диапазоне от 1,5 до 6,5, предпочтительно - от 2 до 6, наиболее предпочтительно - от 2,5 до 5,5, и особенно предпочтительно - от 3,1 до 5,1. Эту стадию следует за введением силиката в зону смешивания и смешиванием силиката с находящейся в зоне смешивания подготовительной смесью. Количество силиката должно быть таким, чтобы увеличить рН смеси до значения в диапазоне от 6,5 до 11, предпочтительно от 6,5 до 9,2, предпочтительнее - от 7 до 8,8, и наиболее предпочтительно - от 7,2 до 8,5. Так завершается второй перепад рН.

После завершения второго перепада рН полученная алюмосиликатная композиция может быть подвергнута дополнительному перепаду рН или направлена на завершающие стадии процесса приготовления.

Если алюмосиликатные композиции подвергаются дополнительному перепаду рН, этот третий перепад рН будет похож на первый. Необязательный третий перепад рН заключается во введении сульфата алюминия в зону смешивания и в его смешивании с подготовительной смесью, находящейся в зоне смешивания. Количество вводимого сульфата должно быть таким, чтобы понизить рН смеси до значения в диапазоне от 1,5 до 7,0, предпочтительно - от 2 до 6, наиболее предпочтительно - от 2,5 до 5,5, и особенно предпочтительно - от 3,0 до 5,1. За этой стадией следует введение алюмината в зону смешивания и смешивание алюмината с находящейся там подготовительной смесью. Количество алюмината должно быть таим, чтобы увеличить рН смеси до значения в диапазоне от 7,5 до 12, предпочтительно - от 8 до 11, и наиболее предпочтительно - от 9 до 10. Так завершается необязательный третий перепад рН.

Заключительные стадии процесса согласно настоящему изобретению - это предпоследний перепад рН, который схож со вторым перепадом рН, и последний перепад рН, который состоит в добавлении сульфата алюминия и алюмината в любом порядке.

На предпоследнем перепаде рН сульфат алюминия вводится в зону смешивания и смешивается с находящейся там подготовительной смесью. Количество сульфата алюминия должно быть таким, чтобы снизить рН смеси предпочтительно до значения в диапазоне от 2 до 8 (предпочтительно от 2,5 до 7,5). Если присутствует стадия с третьим перепадом рН, то рН в ходе этого предпоследнего перепада рН должен составить предпочтительно от 3 до 7,5, точнее от 4 до 7,5. Если третий перепад рН не применяется и смесь, полученная на стадии (d), используется на стадии (v), рН смеси на стадии (v) составляет от 2,5 до 6, точнее - от 2,5 до 5.

За стадией (v) следует введение в зону смешивания силиката и его смешивание с находящейся в этой зоне подготовительной смесью. Количество силиката должно быть таким, чтобы увеличить рН смеси. Если применяется третий перепад рН, рН смеси, полученной на стадии (w), составляет предпочтительно от 6 до 10, точнее - от 7 до 9,5. Если третий перепад рН не применяется, рН смеси, полученной на стадии (w), составляет

предпочтительно от 2,5 до 6, точнее - от 2,5 до 5.

Последний перепад рН осуществляется следующим образом: (i) добавляют алюминат щелочного металла в таком количестве, чтобы получить смесь с рН от 7,8 до 12 (желательно), от 7,8 до 11 (предпочтительно); (ii) добавляют сульфат алюминия в таком количестве, чтобы получить смесь с рН от 1,5 до 7,7, а предпочтительно - от 2 до 7,7, точнее - от 3 до 7,5.

По завершении последнего перепада рН смесь обрабатывают щелочным раствором, например, гидроксидом щелочного металла, предпочтительно - гидроксидом натрия. рН щелочного раствора - от 7,5 до 12, предпочтительнее - от 8 до 11. Согласно настоящему изобретению, эта обработка заставляет твердый алюмосиликат осаждаться и выделяться из раствора. Заключительная стадия состоит в извлечении твердых осадков, содержащихся в конечной пульпе.

Из алюмосиликатной композиции следует предпочтительно удалить все примеси и/или загрязнения. Часто встречающиеся примеси и/или загрязнения - это щелочные металлы, в частности, натрий, и/или сульфаты. Предпочтительно включить в стадию (z) удаление нежелательных компонентов. Такое удаление предпочтительно осуществляется обработкой твердого осадка промыванием и/или ионным обменом. Любой вид обработки может проводиться так часто, как требуется. В реальной практике твердый осадок предпочтительно промывается водой, затем обрабатывается ионным обменом, а после этого вновь промывается водой. Ионообмен предпочтительно осуществляется путем обработки твердого осадка ионообменным раствором, в частности, раствором, содержащим одно или более веществ из следующего множества: соли кальция, соли редкоземельных металлов, крепкие кислоты наподобие соляной и серной кислот, соли аммония (в частности, хлорид аммония и нитрат аммония). Промывка водой и/или ионообмен могут повторяться так часто, как требуется.

Предпочтительно, чтобы содержание оксида натрия в полученном алюмосиликатном составе не превышало 0,5 вес.%, точнее - не превышало 0,1 вес.% от общего количества композиции. Содержащийся в составе натрий считается присутствующим в форме оксида натрия независимо от фактически присутствующего соединения натрия.

Температурные условия, при которых в зоне смешивания формируется подготовительная смесь (в ходе процесса согласно изобретению), могут влиять на свойства конечного алюмосиликатного продукта: более высокие температуры приводят к получению более кристаллизованного материала, а более низкие температуры приводят к получению более аморфного материала. Таким образом, представляется желательным удерживать температуру смешивания и реакции на различных стадиях процесса в некоторых определенных диапазонах. Обычно температуры смешивания и реакции для каждого перепада рН должны находиться в диапазоне от 20°C до 90°C, предпочтительно - от 30°C до 80°C, и наиболее предпочтительно - от 40°C до 70°C. Особенно желательно создать для смешивания компонентов и реакции между ними условия настолько близкие к изотермическим, насколько это возможно. Это обеспечивается использованием стандартного, имеющегося на рынке смесительного и реакционного оборудования.

Помимо контроля рН смеси на различных стадиях добавления в каждом из перепадов рН, желательно сочетать компоненты в таких количествах, чтобы получить для извлечения осадка конечную пульповую смесь, в которой содержание твердого осадка составляет от 1 до 30 вес.% от общей массы подготовительной смеси. Доля твердого осадка в конечной пульповой смеси составляет, предпочтительно, от 2 до 20 вес.%, а наиболее предпочтительно - от 3 до 15 вес.%

В ходе процесса согласно изобретению для обеспечения желаемого весового процентного содержания твердого осадка в конечной пульпе относительные количества сульфата алюминия, алюмината натрия и силиката натрия при каждом перепаде рН удерживаются в некоторых желаемых диапазонах. Например, в перепадах рН с добавлением сульфата алюминия и последующим добавлением алюмината натрия весовое отношение алюмината натрия к сульфату алюминия для компонентов, добавляемых в подготовительную смесь, должно обычно находиться в диапазоне от 0,1 до 1,5, но предпочтительно - от 0,3 до 1,1, а наиболее предпочтительно - от 0,5 до 0,9. В перепадах рН с добавлением сульфата алюминия и последующим добавлением силиката натрия весовое отношение силиката натрия к сульфату алюминия обычно должно находиться в диапазоне от 0,5 до 5, но предпочтительно - от 1 до 4, а наиболее предпочтительно - от 1,5 до 3.

В ходе процесса согласно настоящему изобретению сульфат алюминия, алюминат натрия и силикат натрия добавляются в подготовительную смесь либо в виде твердой сухой массы, либо в виде водного раствора конкретного компонента.

Для извлечения твердого осадка может использоваться любой известный специалистам в данной области техники способ, пригодный для отделения твердого осадка от остаточной жидкости в конечной пульпе или подготовительной смеси. К таким способам относятся гравитационное разделение, разделение давлением, вакуумное разделение. Они могут осуществляться с использованием оборудования, например, ленточных фильтров, рамных фильтров-прессов, вращающихся вакуумных фильтров.

Отфильтрованный твердый осадок, или фильтрационный осадок, полученный на стадии (z), промывается водой для удаления примесей, таких, как сульфаты и различные соли натрия. Количество воды для промывки твердого осадка должно быть достаточным для того, чтобы значение рН промытого порошка находилось в пределах от 2 до 7, а предпочтительно - от 2,5 до 5,5. Весовое отношение воды к сухому порошку для одной стадии промывки может составлять от 0,1:1 до 100:1, предпочтительно от 0,5:1 до 50:1. Промывка отфильтрованного твердого осадка может осуществляться в одну стадию или большее число стадий.

Осадок, полученный на стадии (z), может подвергаться дальнейшей обработке - сушке и/или обжигу.

Осадок, полученный на стадии (z), может также подвергаться быстрой сушке, ленточной сушке или распылительной сушке с использованием любых подходящих способов сушки, известных специалистам в данной области техники. Предпочтительно подвергать композиции ленточной сушке или быстрой сушке.

Алюмосиликатная композиция, полученная в ходе процесса согласно изобретению, может дополнительно подвергаться сушке или обжигу, или же обеим разновидностям обработки. Сушка может осуществляться в воздушной или в любой другой пригодной атмосфере при прочих подходящих условиях. Температура сушки составляет от 50°C до 200°C, предпочтительно от 60°C до 180°C. Композиция может подвергаться обжигу, предпочтительно - после сушки. Обжиг производится в подходящих условиях обжига, в частности, в кислородосодержащей атмосфере (например, воздухе), при температуре от 250°C до 1000°C, предпочтительно - от 275°C до 850°C, и наиболее предпочтительно - от 300°C до 850°C.

Алюмосиликатная композиция может иметь долю диоксида кремния от 30 до 70 вес.%, исчисляемых относительно общей массы алюмосиликатной композиции в сухом веществе. Однако предпочтительная доля диоксида кремния варьируется от 40 до 60 вес.%. Оксид алюминия в алюмосиликатном составе может присутствовать в количестве

от 30 до 70 вес.%, точнее говоря, от 40 до 60 вес.%.

Получаемая согласно настоящему изобретению алюмосиликатная композиция характеризуется значительной площадью поверхности и значительным объемом порового пространства. Площадь поверхности может варьироваться от 300 м<sup>2</sup>/г до 500 м<sup>2</sup>/г, но, говоря точнее, варьируется от 320 м<sup>2</sup>/г до 450 м<sup>2</sup>/г, а точнее - от 330 м<sup>2</sup>/г до 420 м<sup>2</sup>/г. Площадь поверхности измеряется способом Брунауэра-Эммета-Тейлора, согласно испытанию ASTM D3663-03.

Общий объем порового пространства аморфного алюмосиликатного композиция варьируется от 0,8 см<sup>3</sup>/г до 1,3 см<sup>3</sup>/г, точнее, от 0,9 см<sup>3</sup>/г до 1,2 см<sup>3</sup>/г, и наиболее точно - от 0,95 см<sup>3</sup>/г до 1,1 см<sup>3</sup>/г. Общий объем порового пространства измеряется согласно ASTM D6761-07(2012).

Алюмосиликатная композиция, получаемая согласно настоящему изобретению, может использоваться как катализатор - непосредственно или после дополнительной обработки, например, формовки любым образом, известным специалистам в данной области техники. Предпочтительный способ формования заключается в смешивании композиции (предпочтительно - порошка, высушенного распылением) с водой и экструдировании полученной смеси. Сформованная композиция направляется, предпочтительно, на сушку, а затем, предпочтительно, обжигается в кислородосодержащей атмосфере (предпочтительно - воздухе) при температуре от 400 до 1000°C, предпочтительно - от 500 до 900°C, наиболее предпочтительно - от 600 до 850°C.

В силу особых свойств алюмосиликата, полученного согласно настоящему изобретению, представляется возможным экструзия смеси алюмосиликатной композиции (полученной согласно настоящему изобретению), воды и кислоты, предпочтительнее - неорганической кислоты, наиболее предпочтительно - азотной кислоты. Такая экструзия положительно сказывается на кислотности получаемого материала, особенно если для обжига применяются относительно высокие температуры.

Использовать алюмосиликат в качестве катализатора предпочтительно после добавления к алюмосиликату одного или нескольких металлов или соединений металлов. Упомянутые металлы выбираются из множества, образованного металлом группы VIII и металлами группы VIB, классифицируемыми согласно нотации Реферативной службы по химии (CAS) в периодической таблице, опубликованной в справочнике по химии и физике CRC Handbook of Chemistry and Physics, 63<sup>rd</sup> Edition, 1982, CRC Press, Inc.

Металл группы VIII предпочтительно выбирается из следующих: никель, кобальт, платина, палладий, их смеси; точнее, выбирается из следующих: никель, кобальт, смесь никеля и кобальта, платина, палладий, смесь платины и палладия. Металл группы VIB выбирается из следующих: молибден, вольфрам, их смеси. В предпочтительном варианте реализации металл группы VIII представлен никелем, а металл группы VIB представлен молибденом и/или вольфрамом, предпочтительно - молибденом.

Количество металла группы VIII и металла группы VIB, присутствующих в катализаторе, может варьироваться в зависимости от типа металла и предназначения катализатора. Однако, количество металла группы VIII предпочтительно составляет от 0,1 до 10 вес.%, в то время, как количество металла группы VIB предпочтительно составляет от 3 до 30 вес.% (исчисляется для металла по отношению к общей массе катализатора). Предпочтительный катализатор содержит никель в количестве от 1 до 6 вес.%, предпочтительнее от 3 до 6 вес.%; и молибден в количестве от 6 до 19 вес.%,

предпочтительнее от 10 до 16 вес.%, или вольфрам в количестве от 10 до 25 вес.%, предпочтительно от 15 до 22 вес.%. Альтернативный предпочтительный катализатор содержит от 0,1 до 5 вес.% платины и/или палладия. Альтернативный предпочтительный катализатор показал хорошие результаты в крекинге синтетического сырья, особенно сырья, полученного из синтез-газа предпочтительно с помощью процесса Фишера-Тропша.

В катализатор может также входить фосфорная кислота. В качестве фосфорной кислоты может выступать метафосфорная кислота, пирофосфорная кислота, ортофосфорная кислота, трифосфорная кислота и тетрафосфорная кислота. Может также использоваться растворимая соль кислоты, такая, как фосфат никеля. Типичное содержание в катализаторе - 0,1-10 вес.%.

Полученный таким образом катализатор может применяться в разнообразных углеводородных процессах, включая, например, гидрокрекинг, гидроочистка (например, гидродесульфурация, гидроденитрогенация и гидродеметаллизация), гидродеароматизация, очистка гидрированием, изомеризация, полимеризация, каталитическое обеспарафинивание, каталитический крекинг. К возможному сырью для обработки или переработки с использованием аморфного алюмосиликата согласно изобретению относятся углеводороды, кипящие в интервале кипения бензина, дистиллированные углеводороды (включая дизель и керосин), газойли (включая атмосферный газойль и вакуумный газойль), атмосферные или вакуумные остатки, деасфальтированная нефть, каталитически крекированные рецикловые газойли, газойль коксования и прочие термически крекированные газойли и сырая синтетическая нефть.

Алюмосиликат, приготовленный в ходе процесса согласно настоящему изобретению, особенно пригоден для использования в качестве катализатора гидрокрекинга и, конкретнее, в качестве второго катализатора в двухстадийном процессе гидрокрекинга. Этот двухстадийный способ гидрокрекинга заключается в контакте углеводородного сырья с первым катализатором в присутствии водорода для гидроочистки и гидрогенизации, после чего следует контакт со вторым катализатором для гидрокрекинга и дополнительной гидрогенизации. На каждой стадии может присутствовать один или более слоев катализаторов, расположенных вертикально в несколько ярусов друг над другом и разделенных пустотами, в которые может вдуваться холодный газообразный водород как закалочный агент. Сырьем предпочтительно является газойль, более предпочтительно - вакуумный газойль.

Катализатор согласно настоящему изобретению предпочтительно используется в способе гидрокрекинга углеводородного сырья, и способ этот состоит в контакте катализатора согласно настоящему изобретению с газообразным сырьем в присутствии водорода при температуре реакции от 250 до 500°C и полном давлении на входе реактора от  $3 \cdot 10^6$  до  $3 \cdot 10^7$  Па, причем газообразное сырье содержит аммиак в количестве менее 150 весовых частей на миллион. В более предпочтительном случае сырье дополнительно содержит сероводород в количестве менее 150 весовых частей на миллион.

Следующий пример дополнительно иллюстрирует некоторые аспекты изобретения, но не должен толковаться как ограничивающий объем изобретения.

#### Пример 1

Данный пример иллюстрирует способ перепадов рН согласно настоящему изобретению и физические свойства аморфного алюмосиликатного продукта, полученного способом перепадов рН.

Аморфный алюмосиликатный порошок был приготовлен способом перепадов рН с осаждением, который включал в себя четыре или пять перепадов рН и проводился в

одном резервуаре. В процедуре приготовления в пустой резервуар сперва добавлялся запас воды. Затем в жидкость, находящуюся в резервуаре, поочередно и в относительных количествах согласно таблицам 1-5 добавлялись водные растворы сульфата алюминия, алюмината натрия и силиката натрия, в результате чего устанавливался рН раствора, указанный в каждой из таблиц. Таблица 1 описывает приготовление Композиции А, Таблица 2 описывает приготовление Композиции В, Таблица 3 описывает приготовление Композиции С, Таблица 4 описывает приготовление Композиции D.

Таблица 5 описывает Композицию для сравнения, приготовленную согласно пункту 5 формулы изобретения заявки WO-A-2009/029580 с тем исключением, что для промывки осадка вместо воды использовался щелочной раствор.

Различные перепады рН осуществлялись при температуре приблизительно 55°C и постоянной скорости перемешивания 43 об/мин. Время добавления и смешивания для каждой стадии составляло приблизительно пять минут. В конце последнего перепада рН доля твердого содержимого конечной жидкости, или пульпы, составляла около 6 вес.%. В полученную смесь добавлялся раствор гидроксида натрия (доля гидроксида натрия 10 вес.%, рН = 9,5), твердые вещества извлекались и промывались водой. Извлеченные и промытые твердые вещества проходили ионный обмен, промывались, а затем подвергались быстрой сушке для образования конечного аморфного алюмосиликатного порошка.

Перепад рН	№ стадии	Добавляемый компонент	Относительная масса добавляемого компонента	рН жидкости после добавления
	1	Количество воды	60,4	7
Первый перепад рН	2	Сульфат алюминия	5,4	1,8
	3	Алюминат натрия	3,3	8,9
Второй перепад рН	4	Сульфат алюминия	1,9	3,8
	5	Силикат натрия	5,4	8,1
Третий перепад рН	6	Сульфат алюминия	5,3	3,5
	7	Алюминат натрия	4,0	9,4
Четвертый перепад рН	8	Сульфат алюминия	1,9	6,4
	9	Силикат натрия	5,4	8,5
Пятый перепад рН	10	Сульфат алюминия	4,6	4,1
	11	Алюминат натрия	2,4	8,5

Перепад рН	№ стадии	Добавляемый компонент	Относительная масса добавляемого компонента	рН жидкости после добавления
	1	Количество воды	64,9	7
Первый перепад рН	2	Сульфат алюминия	5,8	2,5
	3	Алюминат натрия	3,5	7,8
Второй перепад рН	4	Сульфат алюминия	2,1	3,6
	5	Силикат натрия	5,8	7,7
Третий перепад рН	6	Сульфат алюминия	5,6	3,3
	7	Силикат натрия	5,8	3,8
Четвертый перепад рН	8	Алюминат натрия	4,3	10,3
	9	Сульфат алюминия	2,1	7,1

Перепад рН	№ стадии	Добавляемый компонент	Относительная масса добавляемого компонента	рН жидкости после добавления
	1	Количество воды	60,4	7
Первый перепад рН	2	Сульфат алюминия	5,4	1,8

	3	Алюминат натрия	3,3	8,9
Второй перепад рН	4	Сульфат алюминия	1,9	3,8
	5	Силикат натрия	5,4	8,1
Третий перепад рН	6	Сульфат алюминия	5,3	3,5
	7	Алюминат натрия	4,0	9,4
Четвертый перепад рН	8	Сульфат алюминия	1,9	6,4
	9	Силикат натрия	5,4	8,5
Пятый перепад рН	10	Алюминат натрия	2,4	10,4
	11	Сульфат алюминия	4,6	5,4

10 Таблица 4  
Композиция D

Перепад рН	№ стадии	Добавляемый компонент	Относительная масса добавляемого компонента	рН жидкости после добавления
	1	Количество воды	57,7	7
Первый перепад рН	2	Сульфат алюминия	5,1	1,8
	3	Алюминат натрия	3,1	8,9
Второй перепад рН	4	Сульфат алюминия	1,8	3,8
	5	Силикат натрия	5,2	8,1
Третий перепад рН	6	Сульфат алюминия	5,0	3,5
	7	Алюминат натрия	3,8	9,4
Четвертый перепад рН	8	Сульфат алюминия	1,8	6,4
	9	Силикат натрия	5,2	8,5
Пятый перепад рН	10	Сульфат алюминия	4,4	4,1
	11	Алюминат натрия	2,3	8,5

25 Таблица 5  
Композиция для сравнения

Перепад рН	№ стадии	Добавляемый компонент	Относительная масса добавляемого компонента	рН жидкости после добавления
	1	Количество воды	64,3	7
Первый перепад рН	2	Сульфат алюминия	6,0	3,2
	3	Алюминат натрия	3,3	8,3
Второй перепад рН	4	Сульфат алюминия	2,1	4,1
	5	Силикат натрия	6,0	9,1
Третий перепад рН	6	Сульфат алюминия	6,2	3,6
	7	Алюминат натрия	4,1	9,1
Четвертый перепад рН	8	Сульфат алюминия	2,0	6,5
	9	Силикат натрия	6,1	9,6

35 В таблице 6 показаны физические свойства получаемых порошков. Новые материалы имеют большую площадь поверхности по сравнению с композицией, приготовленным пункту 5 формулы изобретения из заявки WO-A-2009/29580.

40 Таблица 6  
Физические свойства

Тип	Площадь поверхности (м <sup>2</sup> /г)	вес.% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	вес.% SiO <sub>2</sub>
Сравнительный образец	234	46,3	51,6
Проба А	366	53,5	45,7
Проба В	369	43,0	50,2
Проба С	355	54,5	46,3
Проба D	393	55,9	44,3

### Пример 2

45 Катализаторы А, В и С были приготовлены добавлением к вышеупомянутым составам А, В и С воды, азотной кислоты и простых эфиров целлюлозы марки Methocel для содействия экструзии (Methocel является товарным знаком компании Dow Chemical). Смесь обрабатывалась смесительными бегунами до получения экструдированной смеси.

После обработки на смесительных бегунах проводилась экструзия катализаторов в трехдольчатую форму. Обжиг конечных экструдатов осуществлялся сушкой при 120°C в течение 2 часов и обжигом при 600°C в течение 2 часов.

Полученные экструдаты пропитывались гомогенизированным водным раствором нитрата никеля и метавольфрамата аммония. В растворе присутствовала лимонная кислота. Пропитанные экструдаты сушились 1 час в условиях окружающей среды в горячем циркулирующем воздухе, затем 2 часа при 120°C, и, наконец, обжигались при 450°C на протяжении 2 часов. Полученные катализаторы содержали 5 вес.% никеля (исчисленного как оксид никеля) и 21 весовой процент вольфрама (исчисленного как оксид вольфрама).

Катализаторы применялись в гидрокрекингных испытаниях в так называемых двустадийных условиях и сравнивались с доступным на рынке эталонным катализатором, который выполнен на основе соосажденного аморфного алюмосиликата и содержит 5 массовых процентов никеля (исчисленного как оксид никеля) и 21 массовый процент вольфрама (исчисленного как оксид вольфрама).

В этом образце  $H_2S$  и  $NH_3$  удаляются в ректификационной колонне после первой стадии, благодаря чему на второй стадии присутствуют очень малые количества аммиака. Содержание аммиака менее 150 частей на миллион позволяет установить более низкую температуру реакции для гидрокрекинга в последнем реакторе. Эти рабочие условия особенно выигрышны в установках для гидрокрекинга с высокой дизельной селективностью, где применяются аморфные катализаторы.

Производительность катализаторов в гидрокрекинге оценивалась в двустадийных имитационных испытаниях. Испытания проводились на однопроточном нанопотоковом оборудовании с использованием 0,8 мл катализатора (в качестве экструдатов), разбавленных 0,8 мл 0,1-миллиметровых частиц диоксида циркония. Перед испытаниями катализаторы были предварительно сульфидированы.

Сырьем служил тяжелый вакуумный газойль, описанный ниже в Таблице 7. Условия процесса включали в себя объемную скорость 1,5 кг тяжелого газойля на литр катализатора в час ( $kg \cdot l^{-1} \cdot h^{-1}$ ), соотношение газообразный водород / тяжелый газойль 1500 Нл/кг. Сульфидирующий агент Sulfrzol (товарный знак Brenntag) добавлялся в количестве 3,936 г/кг<sub>сырья</sub> для достижения парциального давления сероводорода 0,14 бар при полном давлении 140 бар.

Таблица 7 Свойства сырья	
Содержание углерода	86,63 вес.%
Содержание водорода	13,37 вес.%
Содержание серы (S)	0,0175 вес.%
Содержание азота (N)	20 весовых частей на миллион
Плотность 70/4 °C	0,8459 г/мл
Начальная точка кипения	172 °C
Точка кипения 50 вес.%	468 °C
Конечная точка кипения	583 °C

Производительность гидрокрекинга оценивалась при уровнях конверсии от 40% до 90% чистого веса компонентов сырья, кипящих при температуре выше 370°C. Для сравнения каталитической активности полученные результаты были представлены в Таблице 8 в виде температуры, необходимой для конверсии 55% чистого веса компонентов сырья, кипящих при температуре выше 370°C.

Таблица 8 Результаты оценки производительности				
Катализатор	Катализатор А	Катализатор В	Катализатор С	Рыночный эталон
Требуемая температура (°С)	377	384	386	388

5

## (57) Формула изобретения

1. Способ приготовления катализатора конверсии углеводородов, способ включает стадии, на которых:

(а) приготавливают водную смесь, содержащую сульфат алюминия и имеющую значение рН от 1,2 до 4,0;

10 (b) добавляют в смесь, полученную на стадии (а), алюминат щелочного металла для повышения рН смеси до значения в диапазоне от 7,2 до 10;

(с) добавляют в смесь, полученную на стадии (b), сульфат алюминия для понижения рН смеси до значения в диапазоне от 3,1 до 5,1;

15 (d) добавляют в смесь, полученную на стадии (с), силикат щелочного металла для повышения рН смеси до значения в диапазоне от 7,2 до 8,5,

причем на заключительных стадиях способа приготовления:

(v) добавляют сульфат алюминия в смесь, которая получена в процессе, состоящем из стадий (а)-(d), для понижения рН смеси до значения в диапазоне от 2,5 до 7,5;

20 (w) добавляют в смесь, полученную на стадии (v), силикат щелочного металла для повышения значения рН смеси,

(х) добавляют в смесь, полученную на стадии (w), (i) алюминат щелочного металла для сдвига рН смеси в диапазон от 7,8 до 11 и (ii) сульфат алюминия для сдвига рН смеси в диапазон от 3 до 7,5, причем этап (i) может предшествовать этапу (ii) или же следовать за ним,

25 (у) обрабатывают полученную на стадии (х) смесь щелочным раствором, имеющим значение рН от 8 до 11, с осаждением твердого алюмосиликата и выделяют твердый алюмосиликат из раствора, и

30 (z) извлекают из полученной на стадии (у) смеси твердый осадок, с получением алюмосиликатной композиции, содержащей от 30 до 70 вес.% диоксида кремния и от 70 до 30 вес.% оксида алюминия,

после чего полученную алюмосиликатную композицию формуют, сформованную композицию обжигают в кислородосодержащей атмосфере при температуре обжига от 500 до 900°С и добавляют к сформованной алюмосиликатной композиции один или более металлов или соединений металлов, выбираемых из металлов групп VIВ и VIII для получения катализатора конверсии углеводородов.

2. Способ по п. 1, в котором способ дополнительно включает стадии, на которых:

(е) добавляют в смесь, полученную на стадии (d), сульфат алюминия для понижения рН смеси до значения в диапазоне от 3,0 до 5,1, и

40 (f) добавляют в смесь, полученную на стадии (е), алюминат щелочного металла для повышения рН смеси до значения в диапазоне от 9 до 10, причем значение рН смеси на стадии (v) составляет от 4 до 7,5 и на стадии (w) от 7 до 9,5.

3. Способ по п. 1 или 2, в котором алюминат щелочного металла является алюминатом натрия.

45 4. Способ по любому из пп. 1-3, в котором силикат щелочного металла является силикатом натрия.

5. Способ по любому из пп. 1-4, в котором на стадии (z) извлеченный твердый осадок дополнительно промывают и/или подвергают ионному обмену.

6. Способ по любому из пп. 1-5, в котором алюмосиликатную композицию,

полученную на стадии (z), дополнительно сушат.

7. Способ по п. 6, в котором алюмосиликатную композицию, полученную на стадии (z), сушат распылением.

8. Способ по п. 6 или 7, в котором высушенную алюмосиликатную композицию обжигают при температуре от 600 до 850°C.

9. Способ по любому из пп. 1-8, в котором алюмосиликат формуют, смешивая полученную алюмосиликатную композицию с водой и кислотой, с последующим экструдированием полученной смеси.

10. Способ по п. 9, в котором кислота является неорганической кислотой.

11. Способ по любому из пп. 1-10, в котором сформованную алюмосиликатную композицию дополнительно сушат и/или обжигают.

12. Способ по п. 11, в котором сформованную алюмосиликатную композицию обжигают при температуре от 600 до 850°C.

13. Способ гидрокрекинга углеводородного сырья, в котором газообразное сырье при температуре реакции от 250 до 500°C и полном давлении на входе реактора от  $3 \cdot 10^6$  до  $3 \cdot 10^7$  Па в присутствии водорода приводят в контакт с катализатором, приготовленным по способу по любому из пп. 1-12, при этом газообразное сырье содержит аммиак в количестве менее 150 весовых частей на миллион.

20

25

30

35

40

45