

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **035008**

(13) **B1**

**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

- |  |   |
|--|---|
| <p><b>(45)</b> Дата публикации и выдачи патента<br/><b>2020.04.16</b></p> <p><b>(21)</b> Номер заявки<br/><b>201990318</b></p> <p><b>(22)</b> Дата подачи заявки<br/><b>2017.07.25</b></p> | <p><b>(51)</b> Int. Cl. <b>C10G 27/00</b> (2006.01)<br/><b>B01J 29/46</b> (2006.01)<br/><b>B01J 29/26</b> (2006.01)<br/><b>B01J 29/16</b> (2006.01)<br/><b>B01J 21/00</b> (2006.01)<br/><b>B01J 21/02</b> (2006.01)<br/><b>B01J 23/00</b> (2006.01)<br/><b>B01J 23/72</b> (2006.01)<br/><b>B01J 23/28</b> (2006.01)<br/><b>B01J 23/06</b> (2006.01)<br/><b>B01J 35/02</b> (2006.01)<br/><b>B01J 35/10</b> (2006.01)<br/><b>B01J 37/03</b> (2006.01)<br/><b>B01J 37/04</b> (2006.01)</p> |
|--|---|

**(54) ДОБАВКИ ДЛЯ КАТАЛИЗАТОРОВ ГАЗОФАЗНОЙ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСУЛЬФУРИЗАЦИИ**

- |  |   |
|--|---|
| <p><b>(31)</b> 15/219,749</p> <p><b>(32)</b> 2016.07.26</p> <p><b>(33)</b> US</p> <p><b>(43)</b> 2019.05.31</p> <p><b>(86)</b> PCT/US2017/043684</p> <p><b>(87)</b> WO 2018/022596 2018.02.01</p> <p><b>(71)(73)</b> Заявитель и патентовладелец:<br/><b>САУДИ АРАБИАН ОЙЛ<br/>КОМПАНИ (SA); ФЕДЕРАЛЬНОЕ<br/>ГОСУДАРСТВЕННОЕ<br/>БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ<br/>НАУКИ ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА<br/>ИМ. Г.К. БОРЕСКОВА<br/>СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РАН<br/>(RU)</b></p> <p><b>(72)</b> Изобретатель:<br/><b>Косеоглу Омер Рефа, Цзинь Ямин<br/>(SA), Исмагилов Зинфер, Яшник<br/>Светлана, Керженцев Михаил,<br/>Пармон Валентин (RU)</b></p> <p><b>(74)</b> Представитель:<br/><b>Медведев В.Н. (RU)</b></p> | <p><b>(56)</b> US-A-5580534<br/>US-A1-2013026072<br/>US-A1-2009272675</p> |
|--|---|

**(57)** В изобретении представлена композиция, применимая при окислительной десульфуризации газообразных углеводородов. Она содержит смешанный оксид CuZnAl-O и H-форму цеолита. Смешанный оксид может содержать один или несколько металлооксидных промоторов. H-форма цеолита может быть обескремнена и может также содержать один или несколько переходных металлов.

**035008 B1**

**035008 B1**

### Область техники, к которой относится изобретение

Данное изобретение относится к каталитическим композициям, применимым при окислительной десульфуризации газообразных серосодержащих углеводородов. Более конкретно оно относится к катализаторам, называемым далее в данном документе как катализаторы "CuZnAl", объединенным с H-формами цеолитов, чтобы образовать каталитические композиции.

### Предшествующий и известный уровень техники

Окислительная десульфуризация серосодержащих углеводородных топлив является высокоразвитой областью (см., например, находящуюся на рассмотрении заявку на патент США 14/987141, зарегистрированную 4 января 2016 г., а также опубликованные заявки на патент США 2013/0028822 и 2013/0026072, которые все включены посредством ссылки во всей их полноте. Эти материалы раскрывают наряду с прочим каталитические композиции, которые содержат от 10 до 50 мас.% оксида меди, от 5 до менее чем 20 мас.% оксида цинка и от 20 до 70 мас.% оксида алюминия, вместе с рентгеноаморфными фазами (описанными ниже), имеющими формулу  $Cu_xZn_{1-x}Al_2O_4$ , где x находится в интервале от 0 до 1, и которые также содержат кристаллические ZnO и CuO. Эти катализаторы могут быть "легированы" посредством одного или нескольких промоторов, предпочтительно оксидом металла группы VIB, таким как оксид Mo, W, Si, V или P. Промотор может присутствовать в количестве вплоть до 20 мас.% композиции.

Эти каталитические композиции, так же как композиции по данному изобретению, являются эффективными катализаторами для селективного окисления органических соединений серы в газообразных углеводородах предпочтительно при температуре выше 300°C.

Исследования в данной области показали, однако, что каталитическая окислительная десульфуризация не выполняется при удовлетворительном уровне, когда катализаторы известного уровня техники применяют сами по себе. Соответственно имеет место интерес в комбинировании катализаторов с добавками, чтобы сделать их более эффективными при окислительной десульфуризации. Одним из подходов является применение цеолитов в комбинации с катализаторами. В этом отношении см., например, патенты США №№ 4673557; 6579347; 4405443 и 7749376, публикации патентов США №№ 2010/0037774 и 2007/0131589 и PCT/NL 93/00282, которые все включены посредством ссылки во всей их полноте.

Ни один из этих ссылочных материалов, однако, не раскрывает H-формы цеолитов в комбинации с катализаторами типа, описанного ранее. Такие формы цеолитов раскрыты, например, посредством патентов США №№ 3875290; 3948760; и 4346067, которые все включены посредством ссылки.

### Сущность изобретения

Данное изобретение относится к каталитической композиции, содержащей катализатор окислительной десульфуризации, объединенный с H-формой цеолита в качестве добавки. Примерами, однако без ограничения ими, таких цеолитов H-формы являются HZSM-5, HY, HX, H-морденит, H-β и другие топологии цеолита, такие как MFI, FAU, BEA, MOR, FER в их H-формах, а также в их обескремненных формах. Часть цеолита каталитической композиции необязательно замещена одним или несколькими переходными металлами. Также отличительным признаком данного изобретения являются способы получения этих катализаторов, а также их применение в окислительной десульфуризации газообразных серосодержащих углеводородов.

Подробное описание предпочтительных вариантов осуществления, которое представлено ниже, разъясняет в деталях различные варианты осуществления данного изобретения.

### Краткое описание чертежей

Фиг. 1 показывает результаты испытаний различных катализаторов в соответствии с данным изобретением. Испытания включали измерение удаления серы и преобразования S в SO<sub>2</sub> при применении опытного образца дибензотиофена (DBT) в толуоле.

Фиг. 2 показывает результату испытаний при применении каталитической композиции по данному изобретению на дизельном топливе.

### Подробное описание предпочтительных вариантов осуществления

Пример 1.

CuZnAl-оксидные композиции синтезировали способом осаждения, описанным, например, в опубликованной заявке на патент США 2013/0026072, включенной посредством ссылки во всей ее полноте.

В краткой форме Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (0,2 моль), Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (0,07 моль) и Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (0,235 моль) растворяли в 500 мл дистиллированной воды до формы, на которую далее в данном документе будет делаться ссылка как на "раствор А". Величина pH раствора составляла 2,3.

Подобным образом 19,08 г Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, (0,18 моль) и 48 г NaOH (1,2 моль) растворяли в 600 мл дистиллированной воды, чтобы получить "раствор В" который имеет pH 13.

Раствор А нагревали до 65°C и раствор В добавляли к раствору А при скорости примерно 5 мл/мин при постоянном перемешивании до тех пор, пока весь раствор В не был добавлен. Результирующая смесь имела pH 11,0. Полученный осадок выдерживали в течение 6 ч при 65°C, pH 11. Раствор охлаждали до комнатной температуры и фильтровали фильтровальной воронкой Бюхнера. Осадок многократно промывали дистиллированной водой. Анализ показал, что все Cu, Zn и Al были осаждены из раствора (99%), пока pH не достигала нейтральной величины.

Осадок затем сушили при комнатной температуре в течение 12 ч при 110°C, обжигали при 500°C в течение 4 ч и измельчали до тонкого порошка.

Пример 2.

Композицию, приготовленную в примере 1, затем обрабатывали, чтобы включить в нее оксид молибдена (MoO<sub>3</sub>), посредством хорошо известного метода пропитки по влагоемкости. Для преобразования высушенную композицию CuZnAl, полученную в примере 1, помещали в импрегнирующий барабан, и импрегнирующий раствор, содержащий (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub> (0,22 моль/л) и H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> (0,5 моль/л), подавали в барабан во время его вращения. Объем раствора рассчитывали из влагоемкости композиции CuZnAl и увеличивали на 10%. Импрегнированный образец оставляли во вращающемся барабане в течение 20-30 мин или более, чтобы распределить влагу равномерно по всему образцу.

Образец затем сушили при 110°C в течение 12 ч и затем обжигали при 500°C в течение 4 ч.

Высушенный материал имел темно-коричневый цвет. Обожженный продукт содержал 34-37 мас.% элементарной Cu, 14-14,8 мас.% элементарного Zn, 12-135 мас.% элементарного Al, 3-8 мас.% элементарного Mo, 0,4-1,5 мас.% элементарного B и 0,08-0,14 мас.% элементарного Na (во всех последующих примерах массовый процент представлен в отношении чистого элемента, а не в отношении оксида). Атомное отношение компонентов Cu:Zn:Al составляло (2,5-3):1:(2,5-3). Модифицированный катализатор имел удельную поверхность 35-70 м<sup>2</sup>/г, объем пор 0,15-0,35 см<sup>3</sup>/г и преобладающий диаметр пор, равный 10-20 нм.

Образец содержал следовые количества высокодиспергированных CuO, ZnO и MoO<sub>3</sub> с рентгеноаморфной оксидной фазой. "Рентгеноаморфная оксидная фаза", как применено в данном документе, означает, что при обследовании просвечивающей электронной микроскопией высокого разрешения (HRTEM) наблюдали кристаллические частицы в интервале 2-10 нм и обычно 2-5 нм. Параметры решетки (7,896 Å) были близки к параметрам шпинелей, соответственно химический состав, установленный посредством данных энергодисперсионного флуоресцентного рентгеновского анализа (EDX), являлся Cu<sub>0,3</sub>Zn<sub>0,7</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Свойства композиций CuZnAl, модифицированных оксидами молибдена и бора, представлены в табл.1. Каталитические композиции могут быть гранулированы посредством известных способов. Они также могут быть подвергнуты экструзии или таблетированию посредством, например, прессования.

Таблица 1

Основные характеристики композиций CuZnAl, модифицированных посредством Mo и B

#	Наименование	Условия получения		Химический состав, данные AAS-ICP, масс. %	Композиция, данные XRD	Структурные свойства, изотерма десорбции N <sub>2</sub>		
		Метод	Температура прокаливании, °C			S <sub>вель</sub> , м <sup>2</sup> /г	V <sub>г</sub> (N <sub>2</sub> ), см <sup>3</sup> /г	D <sub>вель</sub> , нм
1a	0,5В-10MoO <sub>3</sub> /Cu-Zn-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Начальное влажное импрегнирование композиции CuZnAl раствором (NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> +H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	500	Cu-37,4, Zn-14,1, Al-11,9, Na-0,08, 6,9%Mo, 0,44%B Na <sub>0,017</sub> Cu <sub>2,68</sub> Zn <sub>1</sub> Al <sub>2,0</sub>	высокодиспергированные в установленном состоянии шпинельные структуры (Cu,Zn)Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , a=7,896 Å - CuO (5-661), основная фаза - MoO <sub>3</sub> (35-609), следовое количество	67	0,19	11,4
1b	0,5В-10MoO <sub>3</sub> /Cu-Zn-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Начальное влажное импрегнирование композиции CuZnAl раствором (NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> +H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	500	Cu-34,6, Zn-14,8, Al-13,5, Na-0,14, 6,72%Mo, 0,48%B Na <sub>0,027</sub> Cu <sub>2,37</sub> Zn <sub>1</sub> Al <sub>2,2</sub>	высокодиспергированные в установленном состоянии шпинельные структуры (Cu,Zn)Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , a=7,896 Å - CuO (5-661), основная фаза - MoO <sub>3</sub> (35-609), следовое количество	69	0,19	11,1

Пример 3.

Этот пример описывает получение цеолитовой добавки.

Коммерческую партию ZSM-5 цеолита в H-форме при силикатном модуле (атомном отношении Si/Al), равном 30, применяли в качестве цеолитовой добавки к композициям катализатора, описанным в предшествующих примерах. Свойства цеолита представлены в табл.2 вместе со свойствами других типичных цеолитов. "La" и "Y" относятся к переходным металлам, лантану и иттрию, наряду с тем, что "DeSi" означает цеолит в обескремненной форме. Силикатный модуль может варьироваться в интервале 15-90 мас.%. Все из этих композиций описаны ниже.

Таблица 2

## Основные характеристики добавок

#	Цеолитовая структура	Химический состав <sup>1</sup> , масс. %							Атомное соотношение Si/Al	Модифицирующая добавка, масс. %	Структурные свойства <sup>2</sup>			
		Al	Si	K	Na	Mg	Ca	Fe			S <sub>вст</sub> , м <sup>2</sup> /г	S <sub>t</sub> , м <sup>2</sup> /г	V <sub>Σ</sub> , см <sup>3</sup> /г	V <sub>μ</sub> , см <sup>3</sup> /г
1	H-ZSM-5-30	1,43	42,89	0,01	0,06	0,03	0,04	0,65	30	-	450	28	0,255	0,125
2	La/H-ZSM-5-30	1,43	42,89	0,01	0,06	0,03	0,04	0,65	30	4,75				
3	Y/H-ZSM-5-30	1,43	42,89	0,01	0,06	0,03	0,04	0,65	30	4,26				
4	H-DeSi-ZSM5-(30)	1,84	40,2	0,01	0,01	0,01	0,01	0,65	21	-	618	300	0,52	0,11
5	H-Y	11,6	27,3	0,15	0,15	0,00	0,44	0,44	2,2	-	1087	1080	0,60	0,38

<sup>1</sup> - данные элементарного анализа: рентгенофлуоресцентный анализ (образцы 1-4) и атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой (ААС-ICP) (образцы 5-7);

<sup>2</sup> - определено из изотерм сорбции азота, здесь S<sub>вст</sub> - площадь поверхности по БЭТ (вычисленная при P/P<sub>0</sub> от 0,05 до 0,20), S<sub>t</sub> - площадь внешней поверхности кристаллитов (рассчитанная методом t-plot, t-величины находились между 0,6 и 1,0 нм после t, приблизительно равного  $5,27 * [(-1000/\ln(P/P_0))]^{0,331}$ );

V<sub>Σ</sub> - объем мезопор, рассчитанный из изотермы сорбции азота при P/P<sub>0</sub>, близком к 1;

V<sub>μ</sub> - объем микропор, определенный анализом методом t-plot.

## Пример 4.

Композицию CuZnAl примера 2 и ZSM-5 примера 3 отвешивали и смешивали при массовом соотношении 85:15%. Смесь тщательно измельчали в течение 10 мин, спрессовывали и фракционировали без термической обработки.

Основные физико-химические свойства полученного материала представлены в табл.3 вместе с физико-химическими свойствами других композиций, описанных в данном документе.

Таблица 3

Структурные свойства модифицированных катализаторов 0,5B-10MoO<sub>2</sub>/Cu-Zn-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (B-Mo/CuZnAl) (85 мас.%) с добавками (15 мас.%)

# Добавка/Катализатор <sup>1</sup>	Структурные свойства, изотерма десорбции N <sub>2</sub>		
	S <sub>вст</sub> , м <sup>2</sup> /г	V <sub>Σ</sub> (N <sub>2</sub> ) см <sup>3</sup> /г	D <sub>вн</sub> , нм
1 Добавка: H-ZSM-5+Катализатор: B-Mo/CuZnAl	85,5	0,19	18,6
2 Добавка: La/ZSM-5+Катализатор: B-Mo/CuZnAl	76	0,15	16,3
3 Добавка: Y/ZSM-5+Катализатор: B-Mo/CuZnAl	76	0,15	17,0
4 Добавка: DeSi-ZSM-5 (Si/Al=30)+Катализатор: B-Mo/CuZnAl	85	0,17	14,1
5 Добавка: H-Y+Катализатор: B-Mo/CuZnAl	84	0,19	10,5
6 Добавка: Na-DeSi-Y+Катализатор: B-Mo/CuZnAl	82	0,21	10,4
7 Добавка: H-DeSi-Y+Катализатор: B-Mo/CuZnAl	73	0,19	10,5

<sup>1</sup> - все катализаторы получали посредством физического смешивания добавки (15%) с 85% B-Mo/CuZnAl катализатора, приготавливали посредством прессования 3 раза с последующим обжигом при 500°C. Химические свойства и свойства, определенные дифракционным рентгеновским анализом (XRD), B-Mo/CuZnAl и добавок представлены в табл.1 и 2 соответственно.

## Пример 5.

Этот пример описывает приготовление композиции CuZnAl, модифицированной MoO<sub>3</sub>, B и цеолитовой добавкой, содержащей La: 0,5B-10MoO<sub>3</sub>/Cu-Zn-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+15% La/H-ZSM-5.

Композицию приготавливали таким же образом, что и композицию примера 4 с единственной разницей, заключающейся в том, что композиция цеолитовой добавки являлась цеолитом со структурой ZSM-5, модифицированной лантаном (La/H-ZSM-5). La и Y могут быть введены в ZSM-5 известными способами иными, чем те, что применены здесь, например, посредством ионного обмена при применении водного раствора солей La и Y. Содержание La и Y может варьироваться в пределах интервала от 0,1 до 5 мас. %.

Для синтеза этой цеолитовой добавки образец H-ZSM-5 в H-форме с силикатным модулем, равным 30, как описано выше, подвергали импрегнированию с пропиткой по влагоемкости водным раствором нитрата лантана La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Объем раствора, примененного для импрегнирования, рассчитывали из влагоемкости порошка цеолита (VH<sub>2</sub>O=0,6 мл/г), увеличенной на 10%. Концентрация La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> в растворе составляла 0.65 моль/л.

Образец затем сушили в течение 4 ч при 110°C и обжигали в течение 4 ч при 500°C.

Содержание лантана в La/H-ZSM-5 составляло 4,75 мас.%. Некоторые из свойств представлены в табл.2 выше.

Композиция и некоторые свойства катализатора CuZnAl, модифицированного Mo, B и La/H ZSM-5,

представлены в табл.3 выше.

Пример 6.

Этот пример описывает приготовление композиции CuZnAl, модифицированной MoO<sub>3</sub>, В и цеолитовой добавкой, содержащей Y: 0,5B-10MoO<sub>3</sub>/Cu-Zn-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+15Y% La/H-ZSM-5. La и Y могут быть введены в ZSM-5 способами иными, чем те, что применены здесь, например, посредством ионного обмена при применении водного раствора соли La или Y. Содержание La и Y может варьироваться от 0,1 до 5 мас.%.  
 Примененный способ приготовления соответствует примеру 4 выше, однако применяли цеолит со структурой ZSM-5, модифицированный иттрием (Y/H-ZSM-5). [0032] Для синтеза Y/H-ZSM-5 образец ZSM-5 в H-форме с силикатным модулем, равным 30, как описано выше, подвергали импрегнированию с пропиткой по влагоемкости посредством водного раствора нитрата иттрия Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Объем раствора, примененного для импрегнирования, рассчитывали из влагоемкости порошка цеолита (VH<sub>2</sub>O=0,6 мл/г), увеличенной на 10%. Концентрация Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> в растворе составляла 1 моль/л.

Образец затем сушили в течение 4 ч при 110°C и обжигали в течение 4 ч при 500°C.

Содержание иттрия в Y/H-ZSM-5 составляло 4,75 мас.%. Основные свойства представлены в табл.2 выше.

Композиция и основные свойства катализатора CuZnAl, модифицированного Mo, В и Y/H ZSM-5, представлены в табл.3 выше.

Пример 7.

Описано приготовление композиции CuZnAl, модифицированной MoO<sub>3</sub>, В и десицированной структуры ZSM-5 (H-DeSi-ZSM-5) - 0,5B-10MoO<sub>2</sub>/Cu-Zn-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+15% H-DeSi-ZSM-5.

Опять же приготовление соответствует примеру 4, однако при применении десицированной структуры ZSM-5 (H-DeSi-ZSM-5).

Для синтеза H-DeSi-ZSM-5 коммерчески доступный образец H-ZSM-5 в H-форме с силикатным модулем, равным 30, помещали в реактор с водяной рубашкой и подвергали удалению кремния в растворе 0,2 М NaOH при 80°C в течение 2 ч. Отношение массы цеолита (г) к объему раствора (мл) составляло 30. Затем образец фильтровали и промывали 5-кратным объемом воды.

После промывки катионы натрия удаляли из образца посредством ионообменной процедуры с применением 0,5 М NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> при 60°C в течение 1 ч. Отношение массы обескремненного цеолита (г) к объему раствора (мл) составляло 30. Затем образец подвергали фильтрованию и промывали водой, чтобы достигнуть нейтральной величины pH промывочной воды.

Полученный материал сушили при 110°C в течение 4 ч и обжигали при 500°C в течение 4 ч.

Основные свойства H-DeSi-ZSM-5 представлены в табл. 2 выше.

Композиция и основные свойства катализатора CuZnAl, модифицированного Mo, В и H-DeSi-ZSM-5, представлены в табл.3 выше.

Пример 8.

Получение композиции CuZnAl, модифицированной MoO<sub>3</sub>, В и десицированной Na-Y структурой (Na-DeSi-Y)-0,5B-10MoO<sub>3</sub>/Cu-Zn-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+15% описано в данном документе.

Снова выполняли пример 4 при применении десицированного цеолита с H-Y структурой.

Условия получения десицированного цеолита с H-Y структурой были подобны условиям получения десицированного цеолита с HZSM-5 структурой. После обработки посредством NaOH образец называли как Na-DeSi-Y, и его не подвергали дополнительно ионному обмену. Свойства обескремненной цеолитовой добавки Na-DeSi-Y и катализатора CuZnAl, модифицированного добавлением Mo, В и Na-DeSi-Y, представлены в табл.2 и 3 выше.

Пример 9.

Этот пример описывает получение композиции CuZnAl, модифицированной MoO<sub>3</sub>, В и десицированным цеолитом с H-Y структурой (H-DeSi-Y)-0,5B-10MoO<sub>2</sub>/Cu-Zn-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+15%.

Снова выполняли пример 4 при применении десицированного цеолита с H-Y структурой. Базовый цеолит является коммерчески доступным.

Условия получения десицированного цеолита с H-Y структурой были подобны условиям получения десицированного цеолита с HZSM-5 структурой. После обработки посредством NaOH образец подвергали ионному обмену с применением раствора нитрата аммония. Продукт называли как H-DeSi-Y.

Свойства обескремненной цеолитовой добавки H-DeSi-Y и катализатора CuZnAl, модифицированного добавлением Mo, В и H-DeSi-Y, представлены в табл.2 и 3 выше.

Пример 10.

Каталитические композиции, полученные в соответствии с данным изобретением, подвергали испытанию, чтобы определить их способность к окислительной десульфуризации углеводородов. В этом примере дибензотиофен (DBT) растворяли в толуоле, чтобы получить тестовую смесь, содержащую 1% серы. Каталитические композиции, как описано выше, представляющие собой

0,5B+10 Mo/CuZnAl,

ZSM-5/0,5B+10 Mo/CuZnAl,

La-ZSM-5/0,5 B+10 Mo/CuZnAl,

Y-ZSM-5/0,5 B+10 Mo/CuZnAl,  
DeSi - ZSM -/0,5 B+10 Mo/CuZnAl,  
NaDeSi-Y/0,5 B+10 Mo/CuZnAl,  
HDeSi-Y/0,5 B+10 Mo/CuZnAl,

испытывали.

В испытаниях тестовую смесь, описанную в данном документе, объединяли с каждой из перечисленных каталитических композиций и нагревали. Преобразование серы в SO<sub>2</sub> и процент удаления серы измеряли, и данные представлены на фиг. 1. При температурах испытания (240-440°C) тестовая смесь находилась в газообразной фазе.

Обзор этой фигуры показывает, что максимальная каталитическая активность была значительно выше, когда применяли цеолиты, чем без них.

Пример 11.

Каталитические композиции, описанные выше, затем испытывали в отношении их способности каталитизировать окислительную десульфуризацию остаточного топливного нефтепродукта. Свойствами испытываемого материала (остаточного топливного нефтепродукта) являлись следующие:

Плотность:	0,96 г/см <sup>3</sup>
Углерод (масс.%)	86,0
Водород (масс.%)	9,25
Сера (масс.%)	2,6
Азот (млн-1 по массе)	5,800
Микроуглеродный остаток (масс.%)	6,0
Точка кипения:	370°C или более

Условия, применяемые для испытания, приведены в табл.4, которая представлена ниже. Отмечено увеличение в десульфуризации при применении композиции по данному изобретению по сравнению с известным уровнем техники (56,6 в сравнении с 37,1).

Таблица 4

Результаты исследования реакционного взаимодействия озоноразрушающего вещества (ODS) с остаточным топливным нефтепродуктом на катализаторе CuZnAl, модифицированном В, Мо, и катализаторе, модифицированном В, Мо и Y-цеолитом

Катализатор	Добавка	Температура	Добавка S	O <sub>2</sub> /S	Часовая объемная скорость подачи газа (GHSV)	Массово-объемная скорость (WHSV)	CO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	COS	DSL <sup>1</sup>
		°C	масс. %		ч <sup>-1</sup>	ч <sup>-1</sup>	об. %	об. %	об. %	об. %	масс. %
1B-5MoO <sub>3</sub> /CuZnAl	-	485	2,6027	25	7850	6	21,812	0,315	0,006	0	-
1B-5MoO <sub>3</sub> /CuZnAl	-	500	2,6027	25	7850	6	27,021	0,525	0,016	0	46,8
0.5B-10MoO <sub>3</sub> /CuZnAl	Y-цеолит	400	2,6027	25	7855	6	20,903	0,679	0,001	0	57,6

DSL<sup>1</sup> - десульфуризация на основании жидкостного анализа элементарной серы в жидкой фазе.

Пример 12.

Подобные эксперименты выполняли для смеси дизельного и остаточного топлива. Релевантные свойства следующие:

Плотность:	0,906 г/см <sup>3</sup>
Сера (масс.%)	1,3
Микроуглеродный остаток (масс.%)	1,8

Табл. 5, которая представлена ниже, показывает условия и результаты обработки. Обнаружено увеличение в десульфуризации от 57,4 до 71,1.

Таблица 5

Результаты исследования реакционного взаимодействия озоноразрушающего вещества (ODS) со смесью на катализаторе CuZnAl, модифицированном В, Мо, и катализаторе, модифицированном В, Мо и Y-цеолитом

Катализатор	Катализатор	Температура	Добавка S	O <sub>2</sub> /S	GHSV	WHSV	CO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	COS	DSL <sup>1</sup>
		°C	масс. %		ч <sup>-1</sup>	ч <sup>-1</sup>	об. %	об. %	об. %	об. %	масс. %
0.5B+10MoO <sub>3</sub> /CuZnAl	-	415	1,0882	25	7850	6	3,334	0,033	0,006	0	57,4
0.5B+10MoO <sub>3</sub> /CuZnAl	Y-цеолит	400	1,452	30	7855	6	1,105	0,02	0,035	0	71,1

DSL<sup>1</sup> - десульфуризация на основании жидкостного анализа элементарной серы в жидкой фазе.

Пример 13.

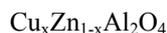
Каталитическую композицию Y-цеолит/0,5 B - 10 MoO<sub>3</sub>CuZn испытывали в отношении ее способности удалять серу из дизельного топлива. Испытание выполняли при 400°C, часовой объемной скорости подачи газа (GHSV)=7860 ч<sup>-1</sup>, массово-объемной скорости (WHSV) ч<sup>-1</sup>. Содержание серы составляло 0,97

мас.%. Фиг. 2 показывает удаление серы, преобразование серы в  $\text{SO}_2$  и потребление кислорода при различных отношениях  $\text{O}_2/\text{S}$ .

Предшествующее описание определяет признаки данного изобретения, которые включают каталитическую композицию и ее применение. Каталитическая композиция содержит смешанный оксид  $\text{CuZnAl-O}$ , где массовые проценты оксидов составляют

10-50  $\text{CuO}$ ,  
5->20  $\text{ZnO}$ ,  
20-70  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Эти смешанные оксиды также содержат высокодиспергированную шпинельную оксидную фазу, где эта фаза имеет формулу



при  $x$  в интервале от 0 до 1, предпочтительно от 0,1 до 0,6 и наиболее предпочтительно от 0,2 до 0,5. Необязательно смешанный оксид может содержать по меньшей мере один оксидный промотор, такой как один или несколько оксидов  $\text{Mo}$ ,  $\text{W}$ ,  $\text{Si}$ ,  $\text{V}$  или  $\text{P}$ .

Композиция также включает по меньшей мере один цеолит в H-форме, такой как HZSM-5, HY, HX, H-морденит, H- $\beta$ , MF1, FAU, BEA, MOR или FER. Эти H-формы могут обескремненными и/или содержать один или несколько переходных металлов, таких как  $\text{La}$  или  $\text{Y}$ .

Компонент смешанного оксида может быть в гранулированной форме, и композиция в целом может быть образована при применении известных способов в виде цилиндра, сферы, трилистника, четверолистника или любой желательной формы. В случае гранулированной формы гранулы смешанного оксида имеют диаметр от 1 до 4 мм. Смешанный оксид также предпочтительно имеет площадь поверхности от 10 до 100  $\text{m}^2/\text{г}$ , предпочтительно от 50 до 100  $\text{m}^2/\text{г}$  и/или общий объем пор от примерно 0,1 до примерно 0,5  $\text{cm}^3/\text{г}$ .

При ссылке снова на композицию смешанного оксида предпочтительным массовым распределением является

20-45 мас.%  $\text{CuO}$ ,  
10->20  $\text{ZnO}$ ,  
20-70  $\text{Al}_2\text{O}_3$   
и даже более предпочтительно  
30-45  $\text{CuO}$ ,  
12->20  $\text{ZnO}$ ,  
20-40  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

H-форма цеолита может содержать от примерно 5 до примерно 50 мас.% композиции и силикатный модуль от 2 до 90.

Композиция может быть применена для окислительной десульфуризации газообразного углеводорода или углеводородной смеси, такой как нефтяное топливо, сырая нефть, дизельное топливо и т.д., посредством контактирования газообразного углеводорода, который содержит серу, с указанной композицией при температуре, например, от 200 до 500°C, предпочтительно от 240 до 440°C. Другие рабочие параметры, такие как скорость подачи, отношение  $\text{O}_2/\text{S}$ , часовая объемная скорость подачи газа (GHSV), массово-объемная скорость (WHSV) и т.д., являются параметрами, которые устанавливают конкретные специалисты.

Другие признаки данного изобретения будут ясны специалистам в данной области техники, и не требуется их повторение здесь.

Термины и выражения, которые были использованы, применяют в качестве терминов описания, а не для ограничения, и в применении таких терминов и выражений отсутствует намерение исключить любые эквиваленты показанных и описанных признаков или их частей, и следует сознавать, что различные модификации возможны в пределах объема данного изобретения.

#### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Композиция, применимая при окислительной десульфуризации газообразных серосодержащих углеводородов, содержащая (i) компонент смешанного оксида  $\text{CuZnAl-O}$ , содержащий номинальный оксид меди в количестве, находящемся в интервале от 10 до 50 мас.%, оксид цинка в количестве в интервале от 5 до менее чем 20 мас.% и оксид алюминия в количестве в интервале от 20 до 70 мас.%, при этом указанная каталитическая композиция имеет высокодиспергированную шпинельную оксидную фазу формулы  $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ , где  $x$  находится в интервале от 0,1 до 0,6, диспергированные кристаллические  $\text{ZnO}$  и  $\text{CuO}$ , (ii) по меньшей мере один обескремненный цеолит в H-форме, имеющий силикатный модуль (атомное отношение кремния к алюминию) от 2 до 90, и (iii) указанный компонент смешанного оксида  $\text{CuZnAl-O}$  дополнительно содержит оксидный промотор.

2. Композиция по п.1, где указанный компонент смешанного оксида  $\text{CuZnAl-O}$  находится в гранулированной форме.

3. Композиция по п.1, сформированная в виде цилиндра, сферы, трилистника или четверолистника.

4. Композиция по п.2, где гранулы указанного компонента смешанного оксида CuZnAl-O имеют диаметр от 1 до 4 мм.

5. Композиция по п.1, где указанный компонент смешанного оксида CuZnAl-O имеет площадь поверхности от 10 до 100 м<sup>2</sup>/г.

6. Композиция по п.1, где общий объем пор указанного компонента смешанного оксида CuZnAl-O составляет от 0,1 до 0,5 см<sup>3</sup>/г.

7. Композиция по п.1, где указанный компонент смешанного оксида CuZnAl-O содержит от 20 до 45 мас.% CuO, от 10 до менее чем 20 мас.% ZnO и от 20 до 70 мас.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

8. Композиция по п.7, где указанный компонент смешанного оксида CuZnAl-O содержит от 30 до 45 мас.% CuO, от 12 до менее чем 20 мас.% ZnO и от 20 до 40 мас.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

9. Композиция по п.5, где указанный компонент смешанного оксида CuZnAl-O имеет площадь поверхности от 50 до 100 м<sup>2</sup>/г.

10. Композиция по п.1, где x составляет от 0,2 до 0,5.

11. Композиция с оксидными промоторами по п.1, где указанный оксидный промотор является смесью оксидов Mo, W, Si, B или P.

12. Композиция по п.1, где указанная H-форма цеолита является HZSM-5, HY, HX, H-морденитом, MFI, FAU, BEA, MOR или FER.

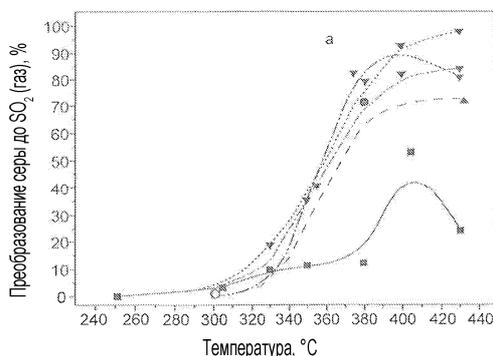
13. Композиция по п.1, где указанный обескремненный цеолит в H-форме содержит переходный металл.

14. Композиция по п.13, где указанный переходный металл является La или Y.

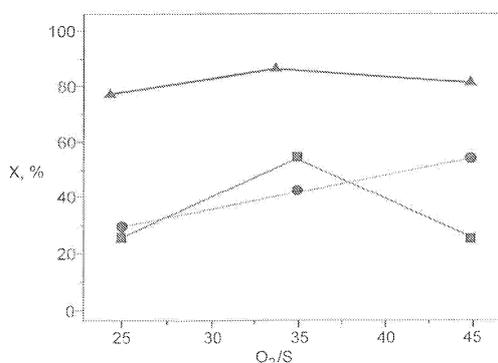
15. Композиция по п.1, где указанный обескремненный цеолит в H-форме составляет от примерно 5 до примерно 50 мас.% от указанной композиции.

16. Композиция по п.1, где указанный обескремненный цеолит в H-форме имеет аморфную или кристаллическую структуру.

17. Способ окислительного уменьшения содержания серы в исходном газообразном углеводородном материале, включающий контактирование указанного исходного газообразного углеводородного материала с композицией по п.1 при условиях, способствующих окислительной десульфуризации.



Фиг. 1



Фиг. 2

