

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **037191**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2021.02.17

(21) Номер заявки
201900237

(22) Дата подачи заявки
2017.10.25

(51) Int. Cl. **B01J 23/882** (2006.01)
B01J 23/00 (2006.01)
B01J 21/02 (2006.01)
C10G 45/08 (2006.01)

(54) КАТАЛИЗАТОР ГИДРООЧИСТКИ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ(31) **2016143886**(32) **2016.11.09**(33) **RU**(43) **2019.09.30**(86) **PCT/RU2017/000778**(87) **WO 2018/088934 2018.05.17**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:

**АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
"ГАЗПРОМНЕФТЬ-ОМСКИЙ
НПЗ" (АО "ГАЗПРОМНЕФТЬ-
ОНПЗ") (RU)**

(72) Изобретатель:

**Климов Олег Владимирович,
Данилевич Владимир Владимирович,
Герасимов Евгений Юрьевич,
Корякина Галина Ивановна, Ватутина
Юлия Витальевна, Столярова Елена
Александровна, Носков Александр
Степанович (RU)**

(74) Представитель:

Мазуровская М.М. (RU)

(56) **RU-C1-2472585
RU-C1-2534998
EP-A1-2979760**

(57) Изобретение относится к катализаторам получения нефтяных дистиллятов с низким содержанием серы. Описан катализатор, содержащий, мас. %: $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]$ - 33,0-43,0%; носитель - остальное; при этом носитель содержит, мас. %: борат алюминия Al_3BO_6 со структурой норбергита - 5,0-25,0; натрий - не более 0,03; $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ - остальное. Входящий в состав катализатор борат алюминия Al_3BO_6 со структурой норбергита представляет собой частицы с размерами от 10 до 200 нм, характеризующиеся межплоскостными расстояниями 3.2 и 2.8 Å, с углом между ними 53.8°. Катализатор имеет удельную поверхность 130-180 м²/г, объём пор 0,35-0,65 см³/г, средний диаметр пор 7-12 нм и представляет собой частицы с сечением в виде круга, трилистника или четырёхлистника. После сульфидирования по известным методикам катализатор содержит, мас. %: Mo - 10,0-14,0; Co - 3,0-4,3; S - 6,7-9,4; носитель - остальное. Технический результат - получение катализатора, имеющего максимальную активность в целевых реакциях, протекающих при гидроочистке углеводородного сырья.

B1**037191****037191****B1**

Изобретение относится к катализаторам гидроочистки для получения нефтепродуктов с низким содержанием серы.

В настоящее время российские нефтеперерабатывающие заводы перешли к производству моторных топлив, по остаточному содержанию серы соответствующих новым российским и европейским стандартам. Поскольку существующие марки российских катализаторов не позволяют резко снизить содержание серы в получаемых продуктах без ужесточения условий проведения процесса гидроочистки, чрезвычайно актуальной задачей является создание новых катализаторов, позволяющих получать моторные топлива с низким остаточным содержанием серы при условиях проведения процессов, осуществимых на российских нефтеперерабатывающих заводах без их коренной реконструкции.

Известны различные нанесённые катализаторы гидроочистки углеводородного сырья, однако общим недостатком для них является высокое остаточное содержание серы в получаемых продуктах.

Чаще всего для проведения гидрообессеривания нефтяного сырья используют катализаторы, содержащие оксиды кобальта и молибдена, нанесенные на оксид алюминия. Так известен катализатор гидрообессеривания [Заявка РФ № 2002124681, С10G 45/08, В01J 23/887, 16.09.2002], содержащий в своем составе оксид кобальта, оксид молибдена и оксид алюминия, отличающийся тем, что имеет соотношение компонентов, мас. %: оксид кобальта 3,0-9,0, оксид молибдена 10,0-24,0 мас. %, оксид алюминия - остальное, удельную поверхность 160-250 м²/г, механическую прочность на раздавливание 0,6-0,8 кг/мм². При этом процесс гидроочистки ведут при температуре 310-340°C, давлении 3,0-5,0 МПа, при соотношении водород/сырье 300-500 нм³/м³ и объемной скорости подачи сырья 1,0-4,0 ч⁻¹. Основным недостатком такого катализатора гидроочистки является высокое содержание серы в получаемых продуктах.

Снижение остаточного содержания серы в получаемых нефтепродуктах достигается путем использования катализаторов, обладающих повышенной активностью. Ранее катализаторы гидроочистки чаще всего готовили методом влажного смешения гидроксида алюминия с соединениями активных металлов с последующей формовкой, сушкой и прокалкой. Такие катализаторы описаны в патентах РФ №№ 1774555, 2073566, 2103065, 2137541, 2147256, 2189860, 2271861. Общим недостатком для этих катализаторов является низкая активность в гидроочистке.

В последние годы для приготовления катализаторов гидроочистки используют метод нанесения активных металлов на уже сформованный носитель. В качестве носителя чаще всего используют оксид алюминия с определённым размером и формой гранул и определёнными текстурными характеристиками. Носитель часто модифицируют различными добавками, в том числе и соединениями бора. При этом, модифицирующие добавки вводят в носитель либо до стадии его формования, путем соосаждения модификаторов и алюминия из совместных растворов [Journal of Catalysis 115 (1989) 441-451], либо путем смешения гидроксида алюминия с модифицирующим соединением на стадии приготовления пасты для формовки [US № 6147432], либо вводят добавку методом пропитки в сформованный носитель, с последующей сушкой и прокалкой [Catalysis Today 107-108 (2005) 551-558].

Введение активных металлов, чаще всего Co, Ni, Mo и W в состав катализатора осуществляют путем пропитки сформованного носителя водными растворами их солей. При этом, могут использовать как раздельное нанесение активных металлов путем пропитки в несколько стадий [РФ №№ 2242501, 2246987], так и их нанесение из совместных растворов, стабилизированных различными агентами [РФ №№ 2073567, 2216404, 2306978].

С целью повышения гидрообессеривающей активности катализаторов при их приготовлении используют носитель с улучшенными текстурными характеристиками, при этом удельная поверхность катализатора достигает 300 м²/г, а средний диаметр пор лежит в интервале 8-11 нм, что обеспечивает хороший доступ серосодержащих молекул к активным центрам катализатора. Так, известен катализатор [РФ № 2192923, С10G 45/08, В01J 27/188, В01J 35/10, 20.11.2002] на основе оксида алюминия, который содержит в пересчете на весовое содержание оксида: 2-10 мас. % оксида кобальта CoO, 10-30 мас. % оксида молибдена MoO₃ и 4-10 мас. % оксида фосфора P₂O₅, с площадью поверхности по методу БЭТ в интервале 100 - 300 м²/г и средним диаметром пор в интервале 8-11 нм.

Известен катализатор гидроочистки нефтяных фракций [РФ № 2286846, В01J23/78, В01J23/83, С10G45/08, 10.11.2006], который содержит оксиды кобальта, молибдена, натрия, лантана, бора и фосфора и имеет следующий состав, мас. %: CoO 2,5-4,0; MoO₃ 8,0-12,0; Na₂O 0,01-0,08; La₂O₃ 1,5-4,0; P₂O₅ 2,0-5,0; B₂O₃ 0,5-3,0; Al₂O₃ - остальное.

Известен катализатор гидрообессеривания дизельной фракции [РФ № 2313392, В01J37/02, В01J21/02, С10G45/08, 13.10.2006], имеющий объем пор 0,3-0,7 мл/г, удельную поверхность 200-350 м²/г и средний диаметр пор 9-13 нм, содержащий следующие компоненты, мас. %: соединения кобальта с концентрацией 2,5-7,5 в пересчете на CoO, соединения молибдена с концентрацией 12-25 в пересчете на MoO₃, лимонную кислоту с концентрацией 15-35, соединения бора 0,5-3,0 в пересчете на B₂O₃, оксид алюминия Al₂O₃ -остальное, при этом кобальт, молибден, лимонная кислота и бор могут входить в состав комплексных соединений различной стехиометрии.

Общим недостатком для вышеперечисленных катализаторов, является то, что с их использованием не удаётся достичь низкого остаточного содержания серы в получаемых продуктах.

Наиболее близким к предлагаемому техническому решению является описанный в [Пат. РФ №

2472585, B01J23/882, 20.01.2013] катализатор, содержащий, мас. %: Mo - 8,0-15,0; Co или Ni - 2,0-5,0; S - 5,0-15,0; B - 0,5-2,0; C - 0,5-7,0; Al₂O₃ - остальное, при этом носитель содержит, мас. %: B - 0,7-3,0; Al₂O₃ - остальное и имеет удельную поверхность 170-300 м²/г, объём пор 0,5-0,95 см³/г, средний диаметр пор 7-22 нм, и представляет собой частицы с сечением в виде трилистника с диаметром описанной окружности 1,0-1,6 мм и длиной до 20 мм, имеющие механическую прочность 2,0-2,5 кг/мм.

Основным недостатком известного катализатора является то, что он имеет неоптимальный химический состав, что обуславливает его низкую активность в гидроочистке.

Предлагаемое изобретение решает задачу создания улучшенного катализатора гидроочистки, характеризующегося:

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

2) Оптимальными текстурными характеристиками, обусловленными присутствием в катализаторе частиц бората алюминия Al₃BO₆ со структурой норбергита, представляющего собой частицы с размерами от 10 до 200 нм, способствующими получению носителя и катализатора, объём и размер пор которого обеспечивают доступ всех подлежащих превращению молекул сырья к активному компоненту.

Технический результат - получение катализатора, имеющего максимальную активность в целевых реакциях, протекающих при гидроочистке углеводородного сырья.

Задача решается катализатором гидроочистки углеводородного сырья, который содержит, мас. %: [Co(H₂O)₂(C₆H₅O₇)₂][Mo₄O₁₁(C₆H₅O₇)₂] 33,0-43,0%; носитель - остальное; при этом носитель содержит, мас. %: борат алюминия Al₃BO₆ со структурой норбергита - 5,0-25,0; натрий - не более 0,03; γ-Al₂O₃ - остальное. При этом входящий в состав катализатор борат алюминия Al₃BO₆ со структурой норбергита представляет собой частицы с размерами от 10 до 200 нм, характеризующиеся межплоскостными расстояниями 3.2 и 2.8 Å, с углом между ними 53.8°.

Катализатор имеет удельную поверхность 130-180 м²/г, объём пор 0,35-0,65 см³/г, средний диаметр пор 7-12 нм, и представляет собой частицы с сечением в виде круга, трилистника или четырёхлистника с диаметром описанной окружности 1,0-1,6 мм и длиной до 20 мм.

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

Отличительным признаком предлагаемого катализатора по сравнению с прототипом является его химический состав, а именно, то, что заявляемый катализатор содержит, мас. %: [Co(H₂O)₂(C₆H₅O₇)₂][Mo₄O₁₁(C₆H₅O₇)₂] 33,0-43,0%; носитель - остальное; при этом носитель содержит, мас. %: борат алюминия Al₃BO₆ со структурой норбергита - 5,0-25,0; натрий - не более 0,03; γ-Al₂O₃ - остальное. Выход содержания компонентов катализатора за заявляемые границы приводит к снижению активности катализатора.

Вторым отличительным признаком предлагаемого катализатора по сравнению с прототипом является то, что он имеет удельную поверхность 130-180 м²/г, объём пор 0,35-0,65 см³/г, средний диаметр пор 7-12 нм, и представляет собой частицы с сечением в виде круга, трилистника или четырёхлистника с диаметром описанной окружности 1,0-1,6 мм и длиной до 20 мм.

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

Технический результат складывается из следующих составляющих:

1) Заявляемый химический состав катализатора обуславливает максимальную активность в целевых реакциях, протекающих при гидроочистке углеводородного сырья. Наличие в составе катализатора бората алюминия Al₃BO₆ со структурой норбергита с заявляемой концентрацией обеспечивает уровень кислотности, способствующий минимизации нежелательного химического взаимодействия между активными металлами (Co и Mo) и носителем, и селективному получению наиболее активного в гидроочистке сульфидного компонента - CoMoS фазы типа II.

2) Наличие в составе катализатора бората алюминия Al₃BO₆ со структурой норбергита представляющего собой частицы с размерами от 10 до 200 нм, характеризующиеся межплоскостными расстояниями 3.2 и 2.8 Å, с углом между ними 53.8° способствует достижению текстурных характеристик катализатора, обеспечивающих доступ всех подлежащих превращению молекул сырья к активному компоненту.

3) Наличие в составе катализатора биметаллических комплексных соединений [Co(H₂O)₂(C₆H₅O₇)₂][Mo₄O₁₁(C₆H₅O₇)₂] обеспечивает дальнейшее формирование в катализаторе, при его

эксплуатации в гидроочистке, наиболее активного компонента - CoMoS фазы типа II в форме частиц оптимальной для катализа морфологии, локализованных в доступных для всех подлежащих превращению молекул сырья.

Описание предлагаемого технического решения

Готовят носитель, содержащий борат алюминия Al_3BO_6 со структурой норбергита и $\gamma-Al_2O_3$.

Берут навеску продукта термической активации гидраргиллита (ПТАГ), приготовленного по технологии центробежной термоактивации (ИК СО РАН, ТУ 2175-040-03533913-2007), или любой другой технологии, обеспечивающей получение ПТАГ со следующими характеристиками: массовая доля рентгеноаморфной фазы, %, не менее 80; доля потери массы при прокаливании при $(900\pm 20)^\circ C$, % - 10-12; удельная поверхность, m^2/g , не менее 120; суммарный объем пор (влагоемкость), cm^3/g , не менее 0,1; массовая доля гиббсита (гидраргиллита), %, не более 5; массовая доля натрия оксида, %, не более 0,5. Навеску измельчают на планетарной мельнице до частиц со средним размером 20 мкм.

Навеску измельченного порошка гидратируют при перемешивании в течение двух часов в нагретых до $50^\circ C$ слабоконцентрированных растворах азотной кислоты (кислотный модуль 0,03). После чего полученную суспензию фильтруют под вакуумом и многократно промывают дистиллированной водой. В результате получают влажный осадок. Гидротермальную обработку отмытого осадка проводят в автоклаве в водных растворах азотной кислоты с добавлением заданного количества борной кислоты при температуре раствора выше $100^\circ C$. После завершения гидротермальной обработки раствор охлаждают до комнатной температуры, автоклав разгружают, содержимое сосуда репульпируют дистиллированной водой до получения суспензии пригодной для распылительной сушки. Далее проводят сушку на распылительной сушилке при температуре воздуха на входе в сушилку $280^\circ C$ и непрерывном перемешивании суспензии. Готовый порошок борсодержащего гидроксида алюминия выгружают из стакана циклонного пылеуловителя распылительной сушилки.

Далее готовят формовочную массу методом смешения и пептизации полученного порошка в лабораторном смесителе с Z-образными лопастями в присутствии водного раствора аммиака. Раствор аммиака готовили таким образом, чтобы количество аммиака водного 25% составляло 1,5 мл на 40 г порошка после распылительной сушки.

Готовую пластичную массу перегружают из смесителя в формовочный цилиндр лабораторного экструдера и продавливают через отверстие фильеры, обеспечивающее получение экструдатов готового носителя с сечением в форме круга, трилистника или четырёхлистника с размером от вершины трилистника до середины основания от 1,0 до 1,6 мм.

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

Готовый носитель содержит, мас. %: борат алюминия Al_3BO_6 со структурой норбергита - 5,0-25,0; натрий - не более 0,03; $\gamma-Al_2O_3$ - остальное и имеет удельную поверхность 200-280 m^2/g , объём пор 0,6-0,8 cm^3/g , средний диаметр пор 7-12 нм, и представляет собой частицы с сечением в виде круга, трилистника или четырёхлистника с диаметром описанной окружности 1,0-1,6 мм и длиной до 20 мм.

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

С использованием данного носителя готовят нанесённый катализатор. Сначала готовят пропиточный раствор, содержащий биметаллическое комплексное соединение $[Co(H_2O)_2(C_6H_5O_7)]_2[Mo_4O_{11}(C_6H_5O_7)_2]$. Для этого отвешивают заданные количества парамолибдата аммония $(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$, кобальта (II) основного карбоната $CoCO_3\cdot mCo(OH)_2\cdot nH_2O$, кислоты лимонной моногидрата. Мерным цилиндром отмеряют заданное количество воды дистиллированной. В колбу наливают отмеренное количество воды и помещают якорь магнитной мешалки. Колбу помещают на нагревательную поверхность магнитной мешалки с подогревом. Устанавливают скорость вращения мешалки 300 об/мин и температуру раствора $60^\circ C$. Загружают в колбу отмеренное количество кислоты лимонной и перемешивают при визуальном контроле. Затем в колбу к раствору кислоты лимонной добавляют навеску парамолибдата аммония при постоянном перемешивании и поддержании температуры раствора $(60\pm 5)^\circ C$. Раствор перемешивают до образования однородного прозрачного раствора, содержащего комплексное соединение - цитрат молибдена (VI) $(NH_4)_4[Mo_4(C_6H_5O_7)_2O_{11}]$. Навеску кобальта (II) основного карбоната добавляют к ранее полученному водному раствору цитрата молибдена (VI). При этом жидкость вспенивается, а её температура повышается до $70^\circ C$. Перемешивание продолжают при $(65-70)^\circ C$ до получения однородного прозрачного раствора тёмно-вишневого цвета, не содержащего мути, пузырьков и пены. Раствор содержит кобальт и молибден в форме биметаллического комплексного соединения $[Co(H_2O)_2(C_6H_5O_7)]_2[Mo_4O_{11}(C_6H_5O_7)_2]$.

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

Полученным раствором пропитывают борсодержащий носитель, при этом используют либо про-

питку носителя по влагоёмкости, либо из избытка раствора. Пропитку проводят при температуре 15-90°C в течение 5-60 мин при периодическом перемешивании, в случае пропитки из избытка раствора после пропитки избыток раствора сливают с катализатора и используют для приготовления следующих партий катализатора. После пропитки катализатор сушат на воздухе при температуре 100-200°C.

В результате, получают катализатор, содержащий $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]$ 33,0-43,0%; носитель - остальное; при этом носитель содержит, мас. %: борат алюминия Al_3BO_6 со структурой норбергита - 5,0-25,0; натрий - не более 0,03; $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ - остальное. При этом входящий в состав катализатора борат алюминия Al_3BO_6 со структурой норбергита представляет собой частицы с размерами от 10 до 200 нм, характеризующиеся межплоскостными расстояниями 3.2 и 2.8 Å, с углом между ними 53.8°.

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

Сущность изобретения иллюстрируется следующими примерами.

Пример 1. Согласно известному решению [Пат. РФ № 2472585].

К 100 г порошка гидроксида алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$, имеющего структуру бемита с размером кристаллов 45-60 Å, со средним размером агломератов 30-40 мкм, содержащего примеси в количестве, мас. %, не более: Na_2O - 0,002; Fe_2O_3 - 0,01; SiO_2 - 0,015 при непрерывном перемешивании в смесителе с Z-образными лопастями добавляют 3 мл концентрированной азотной кислоты, 80 мл водного раствора, содержащего 7 г оксида бора B_2O_3 и 5 г кислородсодержащих соединений, в качестве которых используют смесь 2,5 г триэтиленгликоля и 2,5 г пентаэритрита. Весовые отношения компонентов смеси - гидроксид алюминия:вода:азотная кислота:оксид бора:кислородсодержащие соединения = 1:0,8:0,03:0,07:0,05.

Образовавшуюся пасту перемешивают при 95°C в течение 10 мин, затем формуют через фильеру с сечением в виде трилистника с диаметром описанной окружности 1,6 мм при давлении 0,5 МПа. Полученные гранулы сушат в термощкафу при 150°C 2 ч, затем прокаливают при 600°C 4 ч.

В результате получают носитель, содержащий В - 3,0 мас. %, Al_2O_3 - остальное; имеющий удельную поверхность 300 м²/г, объём пор 0,5 см³/г, средний диаметр пор 7 нм, представляющий собой частицы с сечением в виде трилистника с диаметром описанной окружности 1,0 мм, длиной до 20 мм, имеющие механическую прочность 2,0 кг/мм.

Далее в растворе синтезируют биметаллическое соединение, соответствующее формуле $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]$, для чего в 70 мл дистиллированной воды при перемешивании последовательно растворяют 53,5 г лимонной кислоты $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$; 71,0 г парамолибдата аммония $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \times 4\text{H}_2\text{O}$, 17,3 г гидроксида кобальта $\text{Co}(\text{OH})_2$, 7,5 г диметилового эфира этиленгликоля. Далее, добавлением дистиллированной воды объём раствора доводят до 150 мл.

20 г полученного носителя пропитывают по влагоёмкости 10 мл раствора, содержащего 7,6 г биметаллического соединения состава $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]$ и 0,5 г диметилового эфира этиленгликоля. Катализатор сушат на воздухе при 250°C 2 ч и сульфидируют по одной из известных методик. В данном случае катализатор сульфидирован прямогонной дизельной фракцией, содержащей дополнительно 1,5 мас. % сульфидирующего агента - диметилдисульфида (ДМДС), при объёмной скорости подачи сульфидирующей смеси 2 ч⁻¹ и соотношении водород/сырьё = 300 по следующей программе:

сушка катализатора в реакторе гидроочистки в токе водорода при 140 °C в течение 2 ч;

смачивание катализатора прямогонной дизельной фракцией в течение 2 ч;

подача сульфидирующей смеси и увеличение температуры до 240°C со скоростью подъёма температуры 25°C/ч;

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

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

сульфидирование при температуре 340°C в течение 8 ч.

Полученный катализатор содержит, мас. %: Mo - 8,0; Co - 2,0; S - 5,0; В - 2,0; С - 0,5; Al_2O_3 - остальное.

Катализатор тестируют в гидроочистке дизельного топлива, содержащего 0,32% серы, 200 ppm азота, имеющего плотность 0,847 г/см³, интервал кипения 210-360°C, T_{95} - 352°C. Условия гидроочистки: объёмная скорость подачи сырья - 2,5 ч⁻¹, соотношении $\text{H}_2/\text{сырьё} = 500 \text{ нм}^3 \text{ H}_2/\text{м}^3 \text{ сырья}$, давление 3,8 МПа, температура 350°C.

Катализатор также тестируют в гидроочистке вакуумного газойля. Гидроочистку вакуумного газойля (3,0% серы, 1200 ppm азота, к.к. 560°C) проводят при 370°C, давлении 9,0 МПа, массовом расходе вакуумного газойля 1 ч⁻¹, объёмном отношении водород/сырьё 500.

Результаты тестирования катализатора в гидроочистке приведены в таблице. Примеры 2-7 иллюстрируют предлагаемое техническое решение.

Пример 2.

Сначала готовят носитель, для чего 150 г продукта термической активации гидраргиллита измельчают на планетарной мельнице до частиц размером в пределах 20-50 мкм. Далее порошок гидратируют при перемешивании и нагревании в растворе азотной кислоты с концентрацией 0,5%. Затем суспензию

на воронке с бумажным фильтром промывают дистиллированной водой до остаточного содержания натрия в порошке не более 0,03%. Отмытую и отжатую лепешку переносят в автоклав, в который добавляют раствор 2,3 г борной кислоты в 1 л 1,5%-ного раствора азотной кислоты, имеющий pH 1,4. Автоклав нагревают до 150°C и выдерживают 12 ч. Далее автоклав охлаждают до комнатной температуры и проводят сушку полученной суспензии на распылительной сушилке при температуре воздуха на входе в сушилку 155°C и непрерывном перемешивании суспензии, высушенный порошок собирают в приёмной ёмкости сушилки. Навеску 150 г порошка помещают в корыто смесителя с Z-образными лопастями, пептизируют 2,5%-ным водным раствором аммиака, после чего экструдировать при давлении 60,0 МПа, через фильеру, обеспечивающую получение частиц с сечением в виде трилистника с диаметром описанной окружности 1,6 мм. Сформованные гранулы сушат при температуре 120°C и прокаливают при температуре 550°C. В результате получают носитель, содержащий, мас. %: борат алюминия Al_3BO_6 со структурой норбергита - 5,0; натрий - 0,03; $\gamma-Al_2O_3$ - остальное. Далее готовят раствор биметаллического комплексного соединения $[Co(H_2O)_2(C_6H_5O_7)]_2[Mo_4O_{11}(C_6H_5O_7)_2]$, для чего в 100 мл дистиллированной воды при перемешивании последовательно растворяют 73,3 г лимонной кислоты $C_6H_8O_7$, 89,87 г парамолибдата аммония $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \times 4H_2O$ и 30,1 г кобальта (II) углекислого основного водного $CoCO_3 \cdot mCo(OH)_2 \cdot nH_2O$. После полного растворения всех компонентов, добавлением дистиллированной воды объём раствора доводят до 200 мл.

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

Катализатор содержит, мас. %: $[Co(H_2O)_2(C_6H_5O_7)]_2[Mo_4O_{11}(C_6H_5O_7)_2]$ 38,4%; носитель - остальное; при этом носитель содержит, мас. %: борат алюминия Al_3BO_6 со структурой норбергита - 5,0; натрий - 0,03; $\gamma-Al_2O_3$ - остальное.

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

Далее катализатор сульфидируют аналогично примеру 1. В результате получают катализатор, который содержит, мас. %: Mo - 12,5; Co - 3,85; S - 8,3; носитель - остальное; при этом носитель содержит, мас. %: борат алюминия Al_3BO_6 со структурой норбергита - 5,0; натрий - 0,03; $\gamma-Al_2O_3$ - остальное. Далее проводят гидроочистку углеводородного сырья аналогично примеру 1. Результаты тестирования катализатора в гидроочистке приведены в таблице.

Пример 3.

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

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

Катализатор содержит, мас. %: $[Co(H_2O)_2(C_6H_5O_7)]_2[Mo_4O_{11}(C_6H_5O_7)_2]$ -38,4%; носитель - остальное; при этом носитель содержит, мас. %: борат алюминия Al_3BO_6 со структурой норбергита - 12,0; натрий - 0,028; $\gamma-Al_2O_3$ -остальное.

Далее катализатор сульфидируют аналогично примеру 1. В результате получают катализатор, который содержит мас. %: Mo - 12,5; Co - 3,85; S - 8,3; носитель - остальное; при этом носитель содержит, мас. %: борат алюминия Al_3BO_6 со структурой норбергита -12,0; натрий - 0,028; $\gamma-Al_2O_3$ - остальное. Далее проводят гидроочистку углеводородного сырья аналогично примеру 1. Результаты тестирования катализатора в гидроочистке приведены в таблице.

Пример 4.

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

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

Катализатор содержит, мас. %: $[Co(H_2O)_2(C_6H_5O_7)]_2[Mo_4O_{11}(C_6H_5O_7)_2]$ 38,4%; носитель - остальное; при этом носитель содержит, мас. %: борат алюминия Al_3BO_6 со структурой норбергита - 25,0; натрий -

0,023; γ - Al_2O_3 -остальное.

Далее катализатор сульфидируют аналогично примеру 1. В результате получают катализатор, который содержит, мас. %: Мо - 12,5; Со - 3,85; S - 8,3; носитель - остальное; при этом носитель содержит, мас. %: борат алюминия Al_3BO_6 со структурой норбергита - 25,0; натрий - 0,023; γ - Al_2O_3 - остальное. Далее проводят гидроочистку углеводородного сырья аналогично примеру 1. Результаты тестирования катализатора в гидроочистке приведены в таблице.

Пример 5.

Готовят носитель по примеру 3.

Готовят раствор биметаллического комплексного соединения $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]$, для чего в 100 мл дистиллированной воды при перемешивании последовательно растворяют 63,27 г лимонной кислоты $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$; 77,58 г парамолибдата аммония $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и 26,0 г кобальта (II) углекислого основного водного $\text{CoCO}_3 \cdot m\text{Co}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. После полного растворения всех компонентов, добавлением дистиллированной воды объём раствора доводят до 200 мл.

100 г полученного носителя при комнатной температуре пропитывают по влагоёмкости 67 мл раствора биметаллического комплексного соединения $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]$. Затем катализатор сушат на воздухе при 120°C.

Катализатор содержит, мас. %: $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]$ - 32,7%; носитель - остальное; при этом носитель содержит, мас. %: борат алюминия Al_3BO_6 со структурой норбергита -12,0; натрий - 0,028; γ - Al_2O_3 - остальное.

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

Далее катализатор сульфидируют аналогично примеру 1. В результате получают катализатор, который содержит, мас. %: Мо - 10,0; Со - 3,0; S - 6,7; носитель - остальное; при этом носитель содержит, мас. %: борат алюминия Al_3BO_6 со структурой норбергита -12,0; натрий - 0,028; γ - Al_2O_3 - остальное. Далее проводят гидроочистку углеводородного сырья аналогично примеру 1. Результаты тестирования катализатора в гидроочистке приведены в таблице.

Пример 6.

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

Готовят раствор биметаллического комплексного соединения $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]$, для чего в 100 мл дистиллированной воды при нагревании до 80°C и перемешивании последовательно растворяют 85,3 г лимонной кислоты $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$; 104,53 г парамолибдата аммония $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и 35,05 г кобальта (II) углекислого основного водного $\text{CoCO}_3 \cdot m\text{Co}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. После полного растворения всех компонентов, добавлением дистиллированной воды объём раствора доводят до 200 мл. Далее используют пропитку носителя из избытка раствора. 100 г полученного носителя загружают в колбу, помещённую в водяную баню, нагретую до 80°C, в колбу приливают 200 мл раствора биметаллического комплексного соединения $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]$, также нагретого до 80°C. Пропитку продолжают в течение 20 мин при периодическом перемешивании, после чего избыток раствора отделяют от влажного катализатора. Затем катализатор сушат на воздухе при 200°C.

Катализатор содержит, мас. %: $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]$ - 42,95%; носитель - остальное; при этом носитель содержит, мас. %: борат алюминия Al_3BO_6 со структурой норбергита - 12,0; натрий - 0,028; γ - Al_2O_3 -остальное.

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

Далее катализатор сульфидируют аналогично примеру 1. В результате получают катализатор, который содержит, мас. %: Мо - 14,0; Со - 4,3; S - 9,4; носитель - остальное; при этом носитель содержит, мас. %: борат алюминия Al_3BO_6 со структурой норбергита -12,0; натрий - 0,028; γ - Al_2O_3 - остальное. Далее проводят гидроочистку углеводородного сырья аналогично примеру 1. Результаты тестирования катализатора в гидроочистке приведены в таблице.

Пример 7.

Готовят носитель так же, как в примере 3, с той разницей, что формовочную пасту экструдировать при давлении 60,0 МПа, через фильеру, обеспечивающую получение частиц с сечением в виде четырёхлистника диаметром 1,6 мм. Далее используют пропитку носителя из избытка раствора. 100 г полученного носителя загружают в колбу, помещённую в водяную баню, нагретую до 30°C, в колбу приливают 133

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

Полученный катализатор содержит, мас. %: $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]$ - 35,9%; носитель - остальное; при этом носитель содержит, мас. %: борат алюминия Al_3BO_6 со структурой норбергита -12,0; натрий - 0,028; $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ - остальное.

Катализатор имеет удельную поверхность 175 м²/г, объём пор 0,6 см³/г, средний диаметр пор 14 нм, и представляет собой частицы с сечением в виде четырёхлистника с диаметром описанной окружности 1,6 мкм и длиной до 20 нм. Входящий в состав катализатор борат алюминия Al_3BO_6 со структурой норбергита представляет собой частицы с размерами от 10 до 200 нм, характеризующиеся межплоскостными расстояниями 3.2 и 2.8 Å, с углом между ними 53.8°.

Далее катализатор сульфидируют аналогично примеру 1. В результате получают катализатор, который содержит, мас. %: Mo - 11,7; Co - 3,6; S - 7,9; носитель - остальное; при этом носитель содержит, мас. %: борат алюминия Al_3BO_6 со структурой норбергита -12,0; натрий - 0,028; $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ - остальное. Далее проводят гидроочистку углеводородного сырья аналогично примеру 1. Результаты тестирования катализатора в гидроочистке приведены в таблице.

Таблица. Остаточное содержание серы в продуктах гидроочистки

Катализатор из примера	1 (прототип)	2	3	4	5	6	7
Остаточное содержание серы в гидроочищенном вакуумном газойле, ppm	345	230	190	210	275	290	220
Остаточное содержание серы в гидроочищенном дизельном топливе, ppm	14,0	7,7	7,0	7,5	9,0	9,5	8,0

Таким образом, как видно из приведенных примеров, предлагаемый катализатор за счет своего химического состава и текстуры, обусловленных наличием в составе в заданных концентрациях бората алюминия Al_3BO_6 со структурой норбергита, представляющего собой частицы с размерами от 10 до 200 нм, характеризующиеся межплоскостными расстояниями 3.2 и 2.8 Å, с углом между ними 53.8°, имеет высокую активность, значительно превосходящую активность катализатора-прототипа в гидроочистке углеводородного сырья.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Катализатор гидроочистки углеводородного сырья, включающий в свой состав кобальт, молибден и носитель, отличающийся тем, что он содержит, мас. %: $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]$ - 33,0-43,0%; носитель - остальное; при этом носитель содержит, мас. %: борат алюминия Al_3BO_6 со структурой норбергита - 5,0-25,0; натрий - не более 0,03; $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ - остальное.

2. Катализатор по п.1, отличающийся тем, что входящий в состав катализатор борат алюминия Al_3BO_6 со структурой норбергита представляет собой частицы с размерами от 10 до 200 нм, характеризующиеся межплоскостными расстояниями 3.2 и 2.8 Å, с углом между ними 53.8°.

3. Катализатор по п.1, отличающийся тем, что он имеет удельную поверхность 130-180 м²/г, объём пор 0,35-0,65 см³/г, средний диаметр пор 7-12 нм и представляет собой частицы с сечением в виде круга, трилистника или четырёхлистника с диаметром описанной окружности 1,0-1,6 мкм и длиной до 20 нм.

4. Катализатор гидроочистки углеводородного сырья по п.1, отличающийся тем, что после сульфидирования он содержит, мас. %: Mo - 10,0-14,0; Co - 3,0-4,3; S - 6,7-9,4; носитель - остальное; при этом носитель содержит, мас. %: борат алюминия Al_3BO_6 со структурой норбергита - 5,0-25,0; натрий - не более 0,03; $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ - остальное.

