



(51) МПК
B01J 21/04 (2006.01)
B01J 27/19 (2006.01)
B01J 27/24 (2006.01)
C10G 45/08 (2006.01)

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
 ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: **2008145919/04**, **20.11.2008**

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
20.11.2008

(45) Опубликовано: **27.04.2010** Бюл. № 12

(56) Список документов, цитированных в отчете о
 поиске: **RU 2286846 C1**, **10.11.2006**. **RU 2313390 C1**,
27.12.2007. **RU 2192923 C2**, **20.11.2002**. **RU**
2074025 C1, **27.02.1997**. **RU 2002124681 A**,
10.05.2004. **US 4455390 A**, **19.06.1984**.

Адрес для переписки:

**630090, г.Новосибирск, пр. Академика
 Лаврентьева, 5, Институт катализа им. Г.К.
 Борескова, патентный отдел, Т.Д. Юдиной**

(72) Автор(ы):

**Климов Олег Владимирович (RU),
 Федотов Мартин Александрович (RU),
 Бухтиярова Галина Александровна (RU),
 Пашигрева Анастасия Викторовна (RU),
 Кириченко Евгения Николаевна (RU),
 Будуква Сергей Викторович (RU),
 Корякина Галина Ивановна (RU),
 Носков Александр Степанович (RU)**

(73) Патентообладатель(и):

**Институт катализа им. Г.К. Борескова
 Сибирского отделения Российской
 Академии наук (статус государственного
 учреждения) (RU)**

(54) КАТАЛИЗАТОР, СПОСОБ ЕГО ПРИГОТОВЛЕНИЯ И ПРОЦЕСС ГИДРООЧИСТКИ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к катализаторам получения нефтяных дистиллятов с низким содержанием серы, способам приготовления таких катализаторов и процессам гидроочистки углеводородного сырья. Описан катализатор гидроочистки углеводородного сырья, имеющий объем пор 0,3-0,7 мл/г, удельную поверхность 200-350 м²/г и средний диаметр пор 9-13 нм и содержащий биметаллическое комплексное соединение [M(H₂O)₂(H₂N)₂CO]₂[P₂Mo₅O₂₃]×0,5M(H₂O)₆ - 20-30 мас.%, что соответствует содержанию в прокаленном при 550°C катализаторе, мас. %: MoO₃ - 12,0-18,0; MO - 3,0-4,6; P₂O₅ - 2,3-3,6; Al₂O₃ - остальное, в качестве М он содержит Co²⁺, или Ni²⁺, или их смесь. Катализатор готовят пропиткой и последующей сушкой оксида алюминия, предварительно

синтезируемого раствором вышеописанного комплексного соединения, при этом концентрация биметаллического соединения в растворе такова, чтобы обеспечить в готовом катализаторе 20-30 мас.% биметаллического комплексного соединения. Процесс гидроочистки углеводородного сырья проводят при температуре 320-400°C, давлении 0,5-10 МПа, весовом расходе сырья 0,5-5 ч⁻¹, объемном отношении водород/сырье 100-1000 м³/м³ в присутствии описанного выше катализатора. Технический результат - максимальная активность катализатора в целевых реакциях, протекающих при гидроочистке углеводородного сырья, за счет этого обеспечивается получение нефтепродуктов с низким остаточным содержанием серы. 3 н. и 3 з.п. ф-лы, 1 табл.

RU 2 387 475 C1

RU 2 387 475 C1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.
B01J 21/04 (2006.01)
B01J 27/19 (2006.01)
B01J 27/24 (2006.01)
C10G 45/08 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: **2008145919/04, 20.11.2008**

(24) Effective date for property rights:
20.11.2008

(45) Date of publication: **27.04.2010 Bull. 12**

Mail address:

**630090, g.Novosibirsk, pr. Akademika Lavrent'eva,
5, Institut kataliza im. G.K. Boreskova,
patentnyj otdel, T.D. Judinoj**

(72) Inventor(s):

**Klimov Oleg Vladimirovich (RU),
Fedotov Martin Aleksandrovich (RU),
Bukhtijarova Galina Aleksandrovna (RU),
Pashigreva Anastasija Viktorovna (RU),
Kirichenko Evgenija Nikolaevna (RU),
Budukva Sergej Viktorovich (RU),
Korjakina Galina Ivanovna (RU),
Noskov Aleksandr Stepanovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Institut kataliza im. G.K. Boreskova Sibirskogo
otdelenija Rossijskoj Akademii nauk (status
gosudarstvennogo uchrezhdenija) (RU)**

(54) CATALYST, METHOD OF PREPARING SAID CATALYST AND PROCESS FOR HYDROFINING HYDROCARBON MATERIAL

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: described is a catalyst for hydrofining hydrocarbon material having pore volume 0.3-0.7 ml/g, specific surface area 20 - 350 m²/g and average pore diameter 9-13 nm, and containing 20-30 wt % bimetallic complex [M(H₂O)₂(H₂N)₂CO]₂[P₂Mo₅O₂₃]×0.5M(H₂O)₆, which corresponds to content of the following compounds in the catalyst which is annealed at 550°C, in wt %: MoO₃ - 12.0-18.0; MO - 3.0-4.6; P₂O₅ - 2.3-3.6 Al₂O₃ - the rest, where M is Co²⁺ or Ni²⁺ or their mixture. The catalyst is prepared by impregnating and subsequently drying aluminium

oxide with a solution of the above mentioned complex. Concentration of the bimetallic compound in the solution is such that there is 20-30 wt % of the bimetallic complex in the catalyst. The process of hydrofining hydrocarbon material is carried out at temperature 320-400°C, pressure 0.5-10 MPa, weight flow rate of material of 0.5-5 h⁻¹, volume ratio hydrogen/material equal to 100-1000 m³/m³ in the presence of the catalyst described above.

EFFECT: maximum catalyst activity in target reactions taking place when hydrofining hydrocarbon material, thereby obtaining petroleum products with low residual content of sulphur.

6 cl, 8 ex, 1 tbl

Изобретение относится к катализаторам получения нефтяных дистиллятов с низким содержанием серы, способам приготовления таких катализаторов и процессам гидроочистки углеводородного сырья.

5 Получение моторных топлив с низким содержанием серы является одной из наиболее важных задач современной нефтепереработки. В ближайшие годы правительство России планирует перевести нефтеперерабатывающую промышленность страны на выпуск бензинов, керосинов и дизельных топлив, по содержанию серы удовлетворяющих современным европейским стандартам. В связи с 10 этим чрезвычайно актуальной задачей является создание новых катализаторов, позволяющих получать моторные топлива с низким остаточным содержанием серы при условиях проведения процессов гидроочистки, осуществимых на российских нефтеперерабатывающих заводах.

15 Отдельной, не менее важной задачей, является разработка катализаторов глубокой гидроочистки тяжелого углеводородного сырья, такого как вакуумные газойли. Поскольку вакуумный газойль, содержащий не менее 2 мас.% серы, является основным сырьем для установок каталитического крекинга, на которых производится большое количество высокооктанового бензина и дистиллятов, являющихся 20 компонентами товарных дизельных топлив, получаемые из него моторные топлива также характеризуются высоким содержанием серы. Необходимая последующая гидроочистка бензина каталитического крекинга неизбежно приводит к значительному снижению октанового числа. Этого можно избежать путем предварительной глубокой гидроочистки вакуумного газойля на специально 25 разработанных для этого катализаторах.

Известны различные катализаторы гидроочистки нефтяных дистиллятов и способы их приготовления, однако общим недостатком для них является высокое остаточное содержание серы в получаемых продуктах.

30 Чаще всего для проведения гидрообессеривания нефтяного сырья используют катализаторы, содержащие оксиды кобальта (или никеля) 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 35 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 300-40 500 нм³/м³ и объемной скорости подачи сырья 1,0-4,0 ч⁻¹. Основным недостатком такого катализатора и способа проведения процесса гидроочистки является высокое содержание серы в получаемых продуктах.

45 Снижение остаточного содержания серы в получаемых нефтепродуктах достигается путем использования катализаторов, обладающих повышенной активностью. Для приготовления таких катализаторов применяются два основных подхода.

1. Использование носителей с оптимальными текстурными характеристиками, в том числе и модифицированных добавками бора и (или) редкоземельных элементов.

2. Введение в катализатор или в пропиточный раствор соединений фосфора, 50 который выполняет две основные роли - является модификатором носителя, что приводит к увеличению активности и стабильности катализаторов; является стабилизатором пропиточных растворов, что упрощает технологию приготовления катализаторов.

Для повышения гидрообессеривающей активности катализаторов при их приготовлении используют носитель с улучшенными текстурными характеристиками, при этом удельная поверхность катализатора достигает $300 \text{ м}^2/\text{г}$, 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, C10G 45/08, B01J 27/188, B01J 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 MoO_3 и 4-10 мас.% оксида фосфора P_2O_5 , с площадью поверхности по методу БЭТ в интервале $100\text{-}300 \text{ м}^2/\text{г}$ и средним диаметром пор в интервале 8-11 нм.

Известен способ получения катализатора гидроочистки нефтяных фракций [РФ №2074025, B01J 21/04, 27.02.1997], содержащего, мас.%: 14-21 MoO_3 ; 3-8 NiO или CoO ; 0,5-6 P_2O_5 ; Al_2O_3 - остальное, путем нанесения соединений активных компонентов на окись алюминия соосаждением солей металлов VIII и VI групп периодической системы, а также фосфора с последующей формовкой каталитической массы в виде экструдатов, сушкой и прокладкой полученных гранул, отличающийся тем, что с целью получения катализатора с повышенной активностью в реакциях гидрообессеривания нефтяных фракций, при синтезе катализатора активные компоненты вводятся в гидроокись алюминия в виде комплексного раствора солей металлов VIII и VI групп, стабилизированного фосфорной кислотой при условии, что рН раствора фосфорной кислоты составляет 0,5-2,5 при температуре $40\text{-}60^\circ\text{C}$.

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

Наиболее близким по своей технической сущности и достигаемому эффекту к предлагаемому изобретению являются катализатор гидроочистки нефтяных фракций и способ его приготовления [РФ №2286846, B01J 23/78, B01J 23/83, C10G 45/08, 10.11.2006]. Известный катализатор содержит оксиды кобальта, молибдена, натрия, лантана, бора и фосфора и имеет следующий состав, мас.%: CoO 2,5-4,0; MoO_3 8,0-12,0; Na_2O 0,01-0,08; La_2O_3 1,5-4,0; P_2O_5 2,0-5,0; B_2O_3 0,5-3,0; Al_2O_3 - остальное. Способ приготовления известного катализатора заключается в приготовлении носителя по следующей методике - гидроксид алюминия смешивают с раствором борной кислоты и азотнокислым раствором карбоната лантана с последующей сушкой, прокалкой и дальнейшей пропиткой полученного носителя раствором азотнокислого кобальта и парамолибдата аммония при рН 2,0-3,5 и температуре $40\text{-}80^\circ\text{C}$ в присутствии фосфорной кислоты.

Основным недостатком катализатора-прототипа является высокое остаточное содержание серы в получаемых продуктах. Кроме того, способ приготовления катализатора-прототипа не обеспечивает достаточной стабильности пропиточных растворов - уже через несколько часов из такого раствора выпадает малорастворимый осадок, что делает невозможным дальнейшее использование раствора для приготовления катализатора.

Предлагаемое изобретение решает задачу создания улучшенного катализатора гидроочистки и способа его приготовления, характеризующегося:

1. Низким содержанием серы в получаемых нефтепродуктах.
2. Простотой и надежностью способа приготовления катализатора, заключающегося в одностадийном введении активного компонента в состав катализатора, стабильностью пропиточных растворов, возможностью их длительного

хранения и повторного использования.

3. Низкой температурой сушки, приводящей к экономии теплоносителей.

Задача решается использованием нового катализатора и способа его приготовления.

5 Катализатор содержит молибден, фосфор, карбамид и кобальт (или никель) в форме биметаллического комплексного соединения $[M(H_2O)_2(H_2N)_2CO]_2[P_2Mo_5O_{23}] \times 0,5M(H_2O)_6$; где $M=Co^{2+}$, или Ni^{2+} , или их смесь. При этом содержание компонентов катализатора следующее, мас. %: $[M(H_2O)_2(H_2N)_2CO]_2[P_2Mo_5O_{23}] \times 0,5M(H_2O)_6$ - 20,0-10 30,0; оксид алюминия Al_2O_3 - остальное. При этом катализатор имеет объем пор 0,3-0,7 мл/г, удельную поверхность 200-350 м²/г и средний диаметр пор 9-13 нм.

Предлагаемый способ приготовления катализатора заключается в синтезе в водном растворе биметаллического лабильного комплексного соединения $[M(H_2O)_2(H_2N)_2CO]$ 15 $_2[P_2Mo_5O_{23}] \times 0,5M(H_2O)_6$; где: $M=Co^{2+}$, или Ni^{2+} , или их смесь. Синтез осуществляют путем последовательного растворения в воде ортофосфорной кислоты, парамолибдата аммония, нитрата кобальта или никеля и карбамида в соотношениях, соответствующих соотношению компонентов в комплексном соединении. При этом20 концентрация биметаллического соединения в растворе такова, чтобы обеспечить содержание биметаллического соединения в катализаторе 20-30 мас. %. Полученным раствором пропитывают носитель, состоящий из оксида алюминия и имеющий объем пор 0,3-0,7 мл/г, удельную поверхность 200-350 м²/г и средний диаметр пор 9-13 нм. Далее катализатор сушат при температуре 120-220°С на воздухе. Далее, перед25 проведением гидрообессеривания углеводородного сырья, катализатор сульфидируют по одной из известных методик.

Основным отличительным признаком предлагаемого катализатора по сравнению с прототипом является то, что катализатор содержит нанесенное на оксид алюминия30 биметаллическое комплексное соединение $[M(H_2O)_2(H_2N)_2CO]_2[P_2Mo_5O_{23}] \times 0,5M(H_2O)_6$; где: $M=Co^{2+}$, или Ni^{2+} , или их смесь, при этом его содержание в катализаторе 20-30 мас. %, что соответствует содержанию в прокаленном при 550°С катализаторе, мас. %: MoO_3 - 12,0-18,0; CoO (и/или NiO) - 3,0-4,6; P_2O_5 - 2,3-3,6; Al_2O_3 - остальное. Выход35 содержания биметаллического соединения в катализаторе за заявляемые границы приводит к снижению активности катализатора.

Основным отличительным признаком предлагаемого способа приготовления катализатора по сравнению с прототипом является то, что сначала в водном растворе синтезируют биметаллическое лабильное комплексное соединение $[M(H_2O)_2(H_2N)_2CO]$ 40 $_2[P_2Mo_5O_{23}] \times 0,5M(H_2O)_6$; где: $M=Co^{2+}$ или Ni^{2+} , путем последовательного растворения в воде ортофосфорной кислоты, парамолибдата аммония, нитрата кобальта или никеля и карбамида в соотношениях, соответствующих соотношению компонентов в комплексном соединении.

45 Вторым отличительным признаком способа приготовления является то, что катализатор готовят пропиткой носителя, оксида алюминия, необходимым количеством раствора биметаллического соединения. Используют такую концентрацию биметаллического соединения, чтобы его содержание в готовом катализаторе составляло 20-30 мас. %.

50 Третьим отличительным признаком способа приготовления является то, что катализатор, содержащий нанесенное биметаллическое соединение, сушат на воздухе при температуре 120-220°С.

Технический эффект предлагаемого катализатора и способа его приготовления

складывается из следующих составляющих.

1. Заявляемый химический состав катализатора и его текстура обуславливают максимальную активность в целевых реакциях, протекающих при гидроочистке углеводородного сырья.

2. Использование пропиточного раствора, содержащего требуемое количество биметаллического соединения, обеспечивает необходимый для максимальной активности катализатора поверхностный состав.

3. Использование однократной пропитки существенно упрощает технологию приготовления катализатора.

4. Проведение сушки катализатора в интервале температур 120-220°C, помимо получения высокоактивного катализатора, приводит к существенной экономии топлива или теплоносителей.

Описание предлагаемого технического решения

Для приготовления катализатора используют носитель на основе оксида алюминия, в виде фракции или экструдатов различного размера, имеющий следующие основные характеристики: объем пор 0,3-0,7 мл/г, удельная поверхность 200-350 м²/г и средний диаметр пор 9-13 нм. Далее, активный компонент вводят в состав катализатора путем однократной пропитки носителя специально приготовленным раствором биметаллического комплексного соединения.

Синтез биметаллического соединения в растворе осуществляют следующим образом: в воде при перемешивании растворяют требуемое количество ортофосфорной кислоты и парамолибдата аммония (NH₄)₆Mo₇O₂₄×4H₂O до их полного растворения. Далее к полученному раствору при продолжающемся перемешивании добавляют требуемое количество кобальта азотнокислого Co(NO₃)₂×6H₂O или никеля азотнокислого Ni(NO₃)₂×6H₂O. После полного растворения соединения кобальта или никеля, к раствору добавляют требуемое количество карбамида и перемешивание продолжают до его полного растворения и образования раствора, не содержащего взвешенных частиц. Об образовании биметаллического комплексного соединения в растворе судят по данным спектроскопии ядерно-магнитного резонанса (ЯМР) на ядрах ⁹⁵Mo, ³¹P, ¹⁷O и ¹⁴N. Поскольку парамагнитные катионы Co²⁺ и Ni²⁺ приводят к уширению и смещению линий от атомов, к которым они координированы, то исчезновение линий от атомов кислорода, а также от молибдена и фосфора при их наличии в растворе подтверждает координацию Co²⁺ и Ni²⁺ к этим атомам. Данные ЯМР для биметаллических комплексных соединений приведены в таблице. В случае необходимости, биметаллические соединения могут быть выделены из раствора и охарактеризованы методом ИК-спектроскопии. ИК-спектр соединения [Co(H₂O)₂(H₂N)₂CO]₂[P₂Mo₅O₂₃]×0,5Co(H₂O)₆ содержит полосы 1490; 1599; 1670; 1690; 1762; 3290; 3395 и 3517 см⁻¹, а ИК-спектр соединения [Ni(H₂O)₂(H₂N)₂CO]₂[P₂Mo₅O₂₃]×0,5Ni(H₂O)₆ содержит полосы 1496; 1595; 1673; 1691; 1768; 3280; 3400 и 3510 см⁻¹.

Концентрацию раствора подбирают таким образом, чтобы использование этого раствора позволило получить катализатор следующего состава: биметаллическое комплексное соединение [M(H₂O)₂(H₂N)₂CO]₂[P₂Mo₅O₂₃]×0,5M(H₂O)₆; где: M=Co²⁺ или Ni²⁺, - 20-30 мас.%, что соответствует содержанию в прокаленном при 550°C катализаторе, мас. %: MoO₃ - 12,0-18,0; CoO или NiO - 3,0-4,6; P₂O₅ - 2,3-3,6; Al₂O₃ - остальное.

Биметаллическое соединение наносят на поверхность Al₂O₃, при этом используют

либо пропитку носителя по влагоемкости, либо из избытка раствора. Во втором случае избыток раствора после пропитки сливают с катализатора и используют при приготовлении следующих партий катализатора. После пропитки катализатор сушат на воздухе при температуре 120-220°C.

5 Далее полученные катализаторы испытывают в процессе гидроочистки углеводородного сырья - дизельного топлива или вакуумного газойля. Предварительно навеску катализатора массой 2 г сульфидируют при атмосферном давлении в потоке сероводорода, идущего с расходом 1 л/час, в течение 2 ч. В качестве
10 исходного сырья использовали прямогонное дизельное топливо с содержанием серы 1,06% S (10600 ppm), концом кипения 360°C и плотностью 0,844 г/см³ или вакуумный газойль с содержанием серы 2,12 мас.% S (21181 ppm) и плотностью 0,92 г/см³.

15 Процесс гидроочистки углеводородного сырья проводят при температуре 320-400°C, давлении 0,5-10 МПа, весовом расходе сырья 0,5-5 ч⁻¹, объемном отношении водород/сырье 100-1000 м³/м³. В частности, процесс гидроочистки дизельного топлива проводят, предпочтительно, при температуре 350°C, давлении 3,5 МПа, массовом
20 расходе дизельного топлива 2 ч⁻¹, объемном отношении водород/дизельное топливо 500. Гидроочистку вакуумного газойля проводят, предпочтительно, при температуре 380°C, давлении 5,0 МПа, массовом расходе вакуумного газойля 1 ч⁻¹, объемном отношении водород/сырье 400.

Сущность изобретения иллюстрируется следующими примерами.

25 Пример 1.

Состав катализатора и способ его приготовления согласно известному техническому решению - прототипу.

30 Носитель готовят путем смешения гидрооксида алюминия (лепешка псевдобемитной и бемитной структуры, состоящая из 60-40 мас.% псевдобемита и 40-60 мас.% бемита. Состав включает до 0,10 мас.% Na₂O.) в количестве 80 г с 1,4 г борной кислоты и азотнокислого раствора карбоната лантана. Полученную массу перемешивают при температуре 30°C в течение 15 мин. После получения однородной
35 массы добавляют 3 см³ 25%-ного водного аммиака и массу перемешивают при 80°C в течение 20 минут. Готовую массу с содержанием сухого вещества 50% формируют в гранулы диаметром 1,7 мм. Сформованные гранулы сушат в течение 5 ч при температуре 120-200°C, а затем прокаливают при температуре 450°C в течение 5 ч.

40 Готовят пропиточный раствор: к 400 см³ воды добавляют 40 см³ ортофосфорной кислоты и 170 г азотнокислого кобальта при непрерывном перемешивании при 40°C. В полученный раствор с концентрацией 50 г/дм³ СоО при рН 3,5 загружают 120 г парамолибдата аммония до получения раствора с концентрацией 200 г/дм³ МоО₃.

45 Пропитку носителя соединениями активных компонентов осуществляют следующим образом: в емкость загружают расчетное количество носителя, после чего добавляют расчетное количество пропиточного раствора (40°C, рН 3,5), содержащего азотнокислый кобальт, парамолибдат аммония и фосфорную кислоту. Пропитанный носитель сушат при температуре 150°C и прокаливают при температуре 450°C.

Готовый катализатор содержит следующие соотношения компонентов, мас.%:

50 СоО - 4,0; МоО₃ - 12,0; Na₂O - 0,08; La₂O₃ - 4,0; P₂O₅ - 2,0; В₂O₃ - 3,0; Al₂O₃ - остальное.

Перед испытаниями в гидроочистке из катализатора готовят фракцию 0,25-0,5 мм, навеску катализатора массой 2 г сульфидируют при атмосферном давлении в потоке сероводорода, идущего с расходом 1 л/ч, в течение 2 ч. Катализатор испытывают в

5 гидроочистке прямогонного дизельного топлива с содержанием серы 1,06% S (10600 ppm). Процесс гидроочистки проводят при температуре 350°C, давлении 3,5 МПа, массовом расходе дизельного топлива 2 ч⁻¹, объемном отношении водород/дизельное топливо 500. Остаточное содержание серы в получаемом дизельном топливе составляет 450 ppm, что соответствует глубине удаления сернистых соединений 95,75%.

10 При гидроочистке вакуумного газойля с исходным содержанием серы 2,12% S (21181 ppm) и плотностью 0,92 г/см³ при проведении процесса при 380°C, давлении 5,0 МПа, массовом расходе вакуумного газойля 1 ч⁻¹, объемном отношении водород/сырье 400 остаточное содержание серы в получаемом продукте составляет 1500 ppm, что соответствует глубине удаления сернистых соединений 92,9%.

Пример 2.

15 10 г оксида алюминия, сформованного в виде экструдатов диаметром не более 2 мм и длиной не более 10 мм и имеющего удельную поверхность 330 м²/г, объем пор 0,7 см³/г и средний диаметр пор 120 Å пропитывают избытком раствора биметаллического комплексного соединения, который готовят следующим образом.

20 В 10 см³ дистиллированной воды растворяют при перемешивании 1,94 г 87% ортофосфорной кислоты, к полученному раствору при продолжающемся перемешивании порциями присыпают 8,3 г парамолибдата аммония (NH₄)₆Mo₇O₂₄×4H₂O. После его полного растворения к раствору при перемешивании добавляют 6,84 г нитрата кобальта Co(NO₃)₂×6H₂O и перемешивание продолжают до его полного растворения. После этого к раствору добавляют 1,64 г карбамида (H₂N)₂CO, перемешивание продолжают до отсутствия в растворе видимых взвешенных частиц. Далее объем раствора доводят дистиллированной водой до 20 см³. В результате получен раствор биметаллического комплексного соединения [Co(H₂O)₂(H₂N)₂CO]₂[P₂Mo₅O₂₃]×0,5Co(H₂O)₆ с концентрацией 0,612 г/см³.

30 Пропиточный раствор и носитель контактируют в течение 30 мин, далее избыток раствора сливают, катализатор переносят в чашку Петри и далее помещают в сушильный шкаф, в котором выдерживают 4 ч при 120°C.

35 Полученный катализатор имеет следующий состав, мас. %: биметаллическое комплексное соединение [Co(H₂O)₂(H₂N)₂CO]₂[P₂Mo₅O₂₃]×0,5Co(H₂O)₆ - 30 мас. %, что соответствует содержанию в прокаленном при 550°C катализаторе, мас. %: MoO₃ - 18,0; CoO - 4,6; P₂O₅ - 3,6; Al₂O₃ - остальное.

Катализатор испытывают в гидроочистке дизельного топлива и вакуумного газойля аналогично примеру 1.

40 Остаточное содержание серы в получаемом дизельном топливе не превышает 60 ppm, что соответствует глубине удаления сернистых соединений 99,4%. Остаточное содержание серы в получаемом вакуумном газойле составляет 500 ppm, что соответствует глубине удаления сернистых соединений 97,6%.

Пример 3.

45 Катализатор готовят и испытывают аналогично примеру 2, с той разницей, что концентрация [Co(H₂O)₂(H₂N)₂CO]₂[P₂Mo₅O₂₃]×0,5Co(H₂O)₆ в пропиточном растворе 0,511 г/см³.

50 Полученный катализатор имеет следующий состав, мас. %: биметаллическое комплексное соединение [Co(H₂O)₂(H₂N)₂CO]₂[P₂Mo₅O₂₃]×0,5Co(H₂O)₆ - 25 мас. %, что соответствует содержанию в прокаленном при 550°C катализаторе, мас. %: MoO₃ - 15,0; CoO - 3,8; P₂O₅ - 2,95; Al₂O₃ - остальное.

Остаточное содержание серы в получаемом дизельном топливе не превышает 50

ppm, что соответствует глубине удаления сернистых соединений 99,5%. Остаточное содержание серы в получаемом вакуумном газойле составляет 400 ppm, что соответствует глубине удаления сернистых соединений 98,1%.

Пример 4.

5 Катализатор готовят и испытывают аналогично примеру 2, с той разницей, что концентрация $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{N})_2\text{CO}]_2[\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}] \times 0,5\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6$ в пропиточном растворе 0,410 г/см³.

10 Полученный катализатор имеет следующий состав, мас. %: биметаллическое комплексное соединение $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{N})_2\text{CO}]_2[\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}] \times 0,5\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6$ - 20 мас. %, что соответствует содержанию в прокаленном при 550°C катализаторе, мас. %: MoO_3 - 12,0; CoO - 3,0; P_2O_5 - 2,3; Al_2O_3 - остальное.

15 Остаточное содержание серы в получаемом дизельном топливе не превышает 80 ppm, что соответствует глубине удаления сернистых соединений 99,2%. Остаточное содержание серы в получаемом вакуумном газойле составляет 600 ppm, что соответствует глубине удаления сернистых соединений 97,1%.

Пример 5.

20 Катализатор готовят, сульфидируют и испытывают аналогично примерам 2-4, с той разницей, что в качестве биметаллического соединения используют $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{N})_2\text{CO}]_2[\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}] \times 0,5\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6$, а его концентрация в пропиточном растворе 0,410 г/см³.

25 Остаточное содержание серы в получаемом дизельном топливе не превышает 75 ppm, что соответствует глубине удаления сернистых соединений 99,3%. Остаточное содержание серы в получаемом вакуумном газойле составляет 570 ppm, что соответствует глубине удаления сернистых соединений 97,3%.

Пример 6.

30 Катализатор готовят, сульфидируют и испытывают аналогично примеру 5, с той разницей, что концентрация биметаллического соединения $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{N})_2\text{CO}]_2[\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}] \times 0,5\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6$ в пропиточном растворе 0,511 г/см³, при этом используют пропитку носителя по влагоемкости и катализатор сушат на воздухе 4 ч при 220°C.

35 Остаточное содержание серы в получаемом дизельном топливе не превышает 60 ppm, что соответствует глубине удаления сернистых соединений 99,4%. Остаточное содержание серы в получаемом вакуумном газойле составляет 470 ppm, что соответствует глубине удаления сернистых соединений 97,8%.

Пример 7.

40 Катализатор готовят, сульфидируют и испытывают аналогично примеру 6, с той разницей, что концентрация биметаллического соединения $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{N})_2\text{CO}]_2[\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}] \times 0,5\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6$ в пропиточном растворе 0,612 г/см³. Остаточное содержание серы в получаемом дизельном топливе не превышает 70 ppm, что соответствует глубине удаления сернистых соединений 99,3%. Остаточное содержание серы в получаемом вакуумном газойле составляет 500 ppm, что соответствует глубине удаления сернистых соединений 97,6%.

Пример 8.

50 Готовят два раствора биметаллических соединений Co и Ni, после чего их смешивают таким образом, что в смешанном растворе концентрация $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{N})_2\text{CO}]_2[\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}] \times 0,5\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6$ - 0,200 г/см³, а концентрация $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{N})_2\text{CO}]_2[\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}] \times 0,5\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6$ - 0,311 г/см³. Полученным раствором пропитывают носитель аналогично примеру 2. Далее катализатор сушат аналогично

примеру 2.

Полученный катализатор имеет следующий состав, мас. %: биметаллическое комплексное соединение $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{N})_2\text{CO}]_2[\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}] \times 0,5\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6$ - 9,78 мас. %, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{N})_2\text{CO}]_2[\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}] \times 0,5\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6$ - 15,22 мас. %, что соответствует содержанию в прокаленном при 550°C катализаторе, мас. %: MoO_3 - 15,0; CoO - 2,31; NiO - 1,49; P_2O_5 - 2,95; Al_2O_3 - остальное.

Катализатор испытывают аналогично примеру 1. Остаточное содержание серы в получаемом дизельном топливе не превышает 65 ppm, что соответствует глубине удаления сернистых соединений 99,4%. Остаточное содержание серы в получаемом вакуумном газойле составляет 480 ppm, что соответствует глубине удаления сернистых соединений 97,7%.

Таким образом, во всех примерах, иллюстрирующих заявляемое техническое решение, достигнуты показатели гидроочистки углеводородного сырья, существенно превосходящие показатели, достигнутые на катализаторе-прототипе, испытанном в аналогичных условиях

Таблица						
Данные ЯМР растворов биметаллических лабильных комплексных соединений. δ - химический сдвиг, м.д.; W - ширина линий, Гц						
Соединение	^{95}Mo , δ (W)	^{31}P , δ (W)	^{17}O , δ (W)			^{14}N , δ (W)
			$\underline{\text{Q}}=\text{Mo}$	$\text{Mo}-\underline{\text{Q}}-\text{Mo}$	PO_4	$-\text{NH}_2$
1	*	*	*	390(540)	168(1500)	274(1300)
2	15,4±3(820)	9,3(650)	860(1400)	386(220)	*	280(1200)
Соединение 1 - $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{N})_2\text{CO}]_2[\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}] \times 0,5\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6$						
Соединение 2 - $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{N})_2\text{CO}]_2[\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}] \times 0,5\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6$						
*- линия не зарегистрирована из-за большой ширины						

Формула изобретения

1. Катализатор гидроочистки углеводородного сырья, включающий в свой состав кобальт и оксид алюминия и имеющий объем пор 0,3-0,7 мл/г, удельную поверхность 200-350 м²/г и средний диаметр пор 9-13 нм, отличающийся тем, что он содержит биметаллическое комплексное соединение $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{N})_2\text{CO}]_2[\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}] \cdot 0,5\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6$ - 20-30 мас. %, что соответствует содержанию в прокаленном при 550°C катализаторе, мас. % MoO_3 - 12,0-18,0; MO - 3,0-4,6; P_2O_3 - 2,3-3,6; Al_2O_3 - остальное, в качестве M он содержит Co^{2+} или Ni^{2+} , или их смесь.

2. Способ приготовления катализатора гидроочистки пропиткой оксида алюминия, отличающийся тем, что носитель пропитывают водным раствором лабильного биметаллического комплексного соединения состава: $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{N})_2\text{CO}]_2[\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}] \cdot 0,5\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6$, где $\text{M}=\text{Co}^{2+}$ или Ni^{2+} , или их смесь, при этом концентрация биметаллического соединения в растворе такова, чтобы обеспечить в готовом катализаторе 20-30 мас. % биметаллического комплексного соединения, что соответствует содержанию в прокаленном при 550°C катализаторе, мас. %: MoO_3 - 12,0-18,0; CoO или NiO , или их смесь - 3,0-4,6; P_2O_3 - 2,3-3,6 Al_2O_3 - остальное, после пропитки катализатор сушат на воздухе при температуре 120-220°C.

3. Способ по п.2, отличающийся тем, что биметаллическое лабильное комплексное соединение состава: $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{N})_2\text{CO}]_2[\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}] \cdot 0,5\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6$ где $\text{M}=\text{Co}^{2+}$ или Ni^{2+} , или их смесь синтезируют путем последовательного растворения в воде ортофосфорной кислоты, парамолибдата аммония, нитрата кобальта или никеля, или их смеси и карбамида в соотношениях, соответствующих соотношению компонентов в

комплексном соединении.

4. Способ по п.2, отличающийся тем, что для приготовления катализатора используют либо пропитку носителя по влагоемкости, либо из избытка раствора.

5. Процесс гидроочистки углеводородного сырья, заключающийся в превращении нефтяных дистиллятов с высоким содержанием серы в присутствии гетерогенного катализатора, имеющего объем пор 0,3-0,7 мл/г, удельную поверхность 200-350 м²/г и средний диаметр пор 9-13 нм, отличающийся тем, что используют катализатор по п.1 или приготовленный по пп.2-4.

10. 6. Процесс по п.5, отличающийся тем, что его проводят при температуре 320-400°С, давлении 0,5-10 МПа, весовом расходе сырья 0,5-5 ч⁻¹, объемном отношении водород/сырье 100-1000 м³/м³.

15

20

25

30

35

40

45

50