



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
C10G 45/08 (2019.02); B01J 21/02 (2019.02)

(21)(22) Заявка: 2018145234, 20.12.2018

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
20.12.2018

Дата регистрации:
19.06.2019

Приоритет(ы):
(22) Дата подачи заявки: 20.12.2018

(45) Опубликовано: 19.06.2019 Бюл. № 17

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

(72) Автор(ы):
Климов Олег Владимирович (RU),
Столярова Елена Александровна (RU),
Сайко Анастасия Васильевна (RU),
Дик Павел Петрович (RU),
Заикина Олеся Олеговна (RU),
Елецкий Петр Михайлович (RU),
Голубев Иван Сергеевич (RU),
Носков Александр Степанович (RU)

(73) Патентообладатель(и):
Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки "Федеральный
исследовательский центр "Институт
катализа им. Г.К. Борескова Сибирского
отделения Российской академии наук" (ИК
СО РАН, Институт катализа СА РАН) (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: RU 2629355 C1, 29.08.2017. RU
2626400 C1, 27.07.2017. RU 2607925 C1,
11.01.2017. UZ 5423 C, 31.07.2017. RU 2402380
C1, 27.10.2010. US 4547285 A1, 15.10.1985. US
4778587 A1, 18.10.1988.

(54) Способ получения малосернистого дизельного топлива

(57) Реферат:

Изобретение относится к способам получения малосернистых дизельных топлив. Изобретение относится к способу, заключающемуся в превращении смесевых и прямогонных дизельных фракций с высоким содержанием серы при температуре 340-380°C, давлении 3,5-8,0 МПа, массовом расходе сырья 1,0-2,5 ч⁻¹, объемном отношении водород/сырье 300-500 м³/м³ в присутствии гетерогенного катализатора, содержащего, мас.‰: [Co(H₂O)₂(C₆H₅O₇)]₂ [Mo₄O₁₁(C₆H₅O₇)₂] - 7,7-32,0; Co₂[H₂P₂Mo₅O₂₃] - 11,1-29,0; носитель - остальное; при этом носитель содержит, мас.‰: борат алюминия Al₃BO₆ со

структурой норбергита - 5,0-25,0; γ-Al₂O₃ - остальное, что после сульфидирования по известным методикам соответствует содержанию, мас.‰: Mo - 10,0-16,0; Co - 2,7-4,5; P - 0,8-1,8; S - 6,7-10,8; носитель - остальное, при этом носитель содержит, мас.‰: борат алюминия Al₃BO₆ со структурой норбергита - 5,0-25,0; γ-Al₂O₃ - остальное. Катализатор имеет удельную поверхность 120-190 м²/г, объем пор 0,35-0,65 см³/г, средний диаметр пор 7-12 нм, и представляет собой частицы с сечением в виде круга, трилистника или четырехлистника с диаметром описанной окружности 1,0-1,6 мм и

длиной до 20 мм. Технический результат -
получение дизельного топлива, содержащего
менее 10 ppm серы при гидроочистке

прямогонных и смесевых дизельных фракций с
высоким содержанием серы. 1 з.п. ф-лы, 5 пр., 1
табл.

R U 2 6 9 1 9 9 1 C 1

R U 2 6 9 1 9 9 1 C 1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C10G 45/08 (2006.01)
B01J 21/02 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC
C10G 45/08 (2019.02); B01J 21/02 (2019.02)

(21)(22) Application: **2018145234, 20.12.2018**

(24) Effective date for property rights:
20.12.2018

Registration date:
19.06.2019

Priority:

(22) Date of filing: **20.12.2018**

(45) Date of publication: **19.06.2019** Bull. № 17

Mail address:

**630090, g. Novosibirsk, pr. Akademika Lavrenteva,
5, Institut kataliza im. G.K. Boreskova, patentnyj
otdel, Yudinoj T.D.**

(72) Inventor(s):

**Klimov Oleg Vladimirovich (RU),
Stolyarova Elena Aleksandrovna (RU),
Sajko Anastasiya Vasilevna (RU),
Dik Pavel Petrovich (RU),
Zaikina Olesya Olegovna (RU),
Eletskij Petr Mikhajlovich (RU),
Golubev Ivan Sergeevich (RU),
Noskov Aleksandr Stepanovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federalnoe gosudarstvennoe byudzhetnoe
uchrezhdenie nauki "Federalnyj issledovatel'skij
tsentr "Institut kataliza im. G.K. Boreskova
Sibirskogo otdeleniya Rossijskoj akademii nauk"
(IK SO RAN, Institut kataliza SA RAN) (RU)**

(54) **METHOD OF PRODUCING LOW-SULFUR DIESEL FUEL**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to methods of producing low-sulfur diesel fuels. Invention relates to a method consisting in conversion of mixed and straight-run diesel fractions with high sulfur content at temperature of 340–380 °C, pressure 3.5–8.0 MPa, weight consumption of material 1.0–2.5 h⁻¹, hydrogen/raw material weight ratio 300–500 m³/m³ in the presence of a heterogeneous catalyst containing, wt%: [Co(H₂O)₂(C₆H₅O₇)₂][Mo₄O₁₁(C₆H₅O₇)₂] – 7.7–32.0; Co₂[H₂P₂Mo₅O₂₃] – 11.1–29.0; carrier – balance; wherein the support contains, wt%: aluminum borate Al₃BO₆ with norbergite structure – 5.0–25.0; γ-Al₂O₃ – the rest that after sulphidation according to known

methods corresponds to the following content, wt%: Mo – 10.0–16.0; Co – 2.7–4.5; P – 0.8–1.8; S – 6.7–10.8; carrier – balance, wherein carrier contains, wt%: aluminum borate Al₃BO₆ with norbergite structure – 5.0–25.0; γ-Al₂O₃ – balance. Catalyst has specific surface area of 120–190 m²/g, pore volume 0.35–0.65 cm³/g, average pore diameter of 7–12 nm, and is particles with a section in the form of a circle, a clover or a quatrefoil with a diameter of the circumscribed circle of 1.0–1.6 mm and a length of up to 20 mm.

EFFECT: obtaining diesel fuel containing less than 10 ppm of sulfur during hydrofining of straight-run and mixed diesel fractions with high content of sulfur.
1 cl, 5 ex, 1 tbl

Изобретение относится к каталитическим способам получения малосернистых дизельных топлив из прямогонных и смесевых дизельных фракций с высоким содержанием серы.

Получение дизельных топлив с низким содержанием серы является одной из наиболее важных задач современной нефтепереработки. В настоящее время в России производится дизельное топливо, содержащее не более 10 ppm серы в соответствии с ГОСТ Р 52368-2005. (ЕН 590-2004). Топливо дизельное ЕВРО. Технические условия. В последние годы в сырье установок гидроочистки постоянно возрастает доля вторичных фракций, содержащих труднопревращаемые соединения серы и соединения азота, которые ингибируют превращение серосодержащих соединений. Соответственно, условия процесса гидроочистки являются излишне жесткими, вследствие низкой активности катализаторов. Для гидроочистки смесевых дизельных фракций на известных катализаторах, имеющих невысокую активность, приходится повышать стартовую температуру процесса гидроочистки, что приводит к быстрой дезактивации катализаторов.

В связи с этим, чрезвычайно актуальной задачей является создание новых процессов получения малосернистых дизельных топлив, основанных на использовании высокоактивных отечественных катализаторов, позволяющих далее получать моторные топлива, по содержанию серы, соответствующие стандарту Евро-5, при как можно меньшей стартовой температуре процесса гидроочистки.

Существующие заводские установки гидроочистки работают в достаточно узком интервале температур, расходов и давлений. Так для большинства российских установок глубокой гидроочистки дизельных топлив обычно давление не превышает 4,0 МПа, расход сырья 1,0-2,5 ч⁻¹, объемное отношение водород/сырье 300-500 нм³/м³. Стартовая температура процесса гидроочистки не может выбираться в широких пределах и должна быть как можно ниже, поскольку от нее зависит скорость дезактивации и межрегенерационный пробег катализатора. Таким образом, основным инструментом, который позволяет изменять количество серы в получаемых продуктах, без существенных изменений условий процесса гидроочистки и реконструкции установок, являются характеристики используемых катализаторов, из которых наиболее важной является каталитическая активность.

Известны различные способы гидроочистки дизельного топлива, однако основным недостатком для них является высокое остаточное содержание серы в получаемых продуктах, обусловленное низкой активностью используемых катализаторов.

Так, известен способ получения малосернистого дизельного топлива [РФ №2100408, С10G 65/04, 27.12.1997], по которому процесс гидроочистки осуществляется в две стадии с промежуточным подогревом газосырьевой смеси с использованием на первой стадии алюмоникельмолибденового катализатора с преобладающим радиусом пор 9-12 нм и на второй стадии алюмоникельмолибденового или алюмокобальтмолибденового катализатора с преобладающим радиусом пор 4-8 нм при массовом соотношении катализаторов первой и второй стадий 1:2-6. Процесс проводят при температуре 250-350°C на первой стадии и 320-380°C на второй стадии. Основным недостатком этого способа является высокое содержание серы в получаемом дизельном топливе, как правило, оно лежит в интервале 100-500 ppm.

Известен способ гидроочистки дизельных фракций [Смирнов В.К., Капустин В.М., Ганцев В.А., Химия и технология топлив и масел, №3, 2002, с. 3], заключающийся в пропускании сырья при 330-335°C, давлении 2,5-2,7 МПа, при соотношении водородсодержащий газ/сырье 250-300 м³/м³ и объемной скорости подачи сырья 2,5-3

ч⁻¹ через реактор, заполненный смесью катализаторов РК-012 + ТНК-2000(АКМ) + ТНК-2003(АНМ). В этом процессе достигается остаточное содержание серы в получаемой дизельной фракции на уровне 800-1200 ppm.

Чаще всего процессы гидрообессеривания нефтяного сырья проводят в присутствии катализаторов, содержащих оксиды кобальта и молибдена, нанесенные на оксид алюминия.

Так, известен способ каталитической гидроочистки нефтяного сырья [РФ 2192923, В01J 27/188, С10G 45/08, 20.10.2002]. Процесс проводят при 200-480°С при давлении 0,5-20 МПа при расходе сырья 0,05-20 ч⁻¹ и расходе водорода 100-3000 л/л сырья, при этом используют катализатор на основе оксида алюминия, который содержит в пересчете на содержание оксида, мас. %: 2-10 оксида кобальта СоО, 10-30 оксида молибдена МоО₃ и 4-10 оксида фосфора Р₂О₅, с площадью поверхности по методу БЭТ в интервале 100-300 м²/г и средним диаметром пор в интервале 8-11 нм.

Известен способ гидрообессеривания нефтяного сырья [Заявка на патент РФ №2002124681, С10G 45/08, В01J 23/887, 2004.05.10], где процесс гидроочистки ведут при температуре 310-340°С, 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, при этом используют катализатор, содержащий в своем составе оксид кобальта, оксид молибдена и оксид алюминия, отличающийся тем, что он 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.

Известен процесс гидроочистки углеводородного сырья [РФ №2402380, В01J 21/02, С10G 45/08, 27.10.2010], заключающийся в превращении нефтяных дистиллятов с высоким содержанием серы при температуре 320-400°С, давлении 0,5-10 МПа, весомом расходе сырья 0,5-5 ч⁻¹, объемном отношении водород/сырье 100-1000 м³/м³ в присутствии гетерогенного катализатора, содержащего биметаллическое комплексное соединение $[M(H_2O)_x(L)_y]_2[Mo_4O_{11}(C_6H_5O_7)_2]$, где: L - частично депротонированная форма лимонной кислоты C₆H₆O₇; x=0 или 2; y=0 или 1; M - Со²⁺ и/или Ni²⁺, в количестве 30-45 мас. %, что соответствует содержанию в прокаленном при 550°С катализаторе, мас. %: МоО₃ - 14,0-23,0; СоО и/или NiО - 3,6-6,0; В₂О₃ - 0,6-2,6 Al₂O₃ - остальное, и имеющего объем пор 0,3-0,7 мл/г, удельную поверхность 200-350 м²/г и средний диаметр пор 9-13 нм.

Общим недостатком для всех вышеперечисленных процессов гидроочистки и катализаторов для этих процессов, является то, что с их использованием либо вообще не удается достичь остаточного содержания серы в дизельных топливах на уровне 10 ppm, либо заданное остаточное содержание серы достигается при высоких температурах процесса гидроочистки, исключающих их использование на заводских установках.

Наиболее близким к предлагаемому техническому решению является описанный в [Пат. РФ №2629355, В01J 23/882, 09.11.2016] способ получения малосернистого дизельного топлива, согласно которому гидроочистку дизельного топлива проводят при температуре 340-380°С, давлении 3,5-8,0 МПа, массовом расходе дизельного топлива 1,0-2,5 ч⁻¹, объемном отношении водород/дизельное топливо 300-500 нм³/м³ в присутствии катализатора, содержащего, мас. %: $[Co(H_2O)_2(C_6H_5O_7)]_2[Mo_4O_{11}(C_6H_5O_7)_2]$ 33,0-43,0%; носитель - остальное; при этом носитель содержит, мас. %: борат алюминия

Al_3VO_6 со структурой норбергита - 5,0-25,0; натрий - не более 0,03; $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ - остальное.

Катализатор имеет удельную поверхность 130-180 $\text{м}^2/\text{г}$, объем пор 0,35-0,65 $\text{см}^3/\text{г}$, средний диаметр пор 7-12 нм, и представляет собой частицы с сечением в виде круга, трилистника или четырехлистника с диаметром описанной окружности 1,0-1,6 мм и длиной до 20 мм. 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. Основным недостатком известного способа гидроочистки является то, что используемый в процессе катализатор имеет неоптимальный химический состав, что обуславливает его низкую активность в гидроочистке.

Предлагаемое изобретение решает задачу создания улучшенного способа получения малосернистого дизельного топлива.

Технический результат - использование катализатора гидроочистки, который имеет оптимальный химический состав, обеспечивает получение дизельного топлива, содержащего менее 10 ppm серы из прямогонного или смесового сырья с высоким содержанием серы при значительно меньшей температуре процесса гидроочистки, чем в случае использования прототипа.

Задача решается способом получения малосернистого дизельного топлива, заключающимся в проведении гидроочистки прямогонного или смесового сырья с высоким содержанием серы при температуре 340-380°C, давлении 3,5-8,0 МПа, массовом расходе сырья 1,0-2,5 ч^{-1} , объемном отношении водород/сырье 300-500 $\text{м}^3/\text{м}^3$ в присутствии катализатора, содержащего, мас. %: $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]$ - 7,7-32,0%; $\text{Co}_2[\text{H}_2\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}]$ - 11,1-29,0%; носитель - остальное; при этом носитель содержит, мас. %: борат алюминия Al_3VO_6 со структурой норбергита - 5,0-25,0; $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ - остальное, что в случае сульфидирования по известным методикам приводит к получению катализатора, который содержит мас. %: Mo - 10,0-16,0; Co - 2,7-4,5; P - 0,8-1,8; S - 6,7-10,8; носитель - остальное; при этом носитель содержит, мас. %: борат алюминия Al_3VO_6 со структурой норбергита - 5,0-25,0; $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ - остальное. Катализатор

имеет удельную поверхность 120-190 $\text{м}^2/\text{г}$, объем пор 0,35-0,65 $\text{см}^3/\text{г}$, средний диаметр пор 7-12 нм, и представляет собой частицы с сечением в виде круга, трилистника или четырехлистника с диаметром описанной окружности 1,0-1,6 мм и длиной до 20 мм.

Основным отличительным признаком предлагаемого способа получения малосернистого дизельного топлива по сравнению с прототипом является то, что процесс гидроочистки проводят при температуре 340-380°C, давлении 3,5-8,0 МПа, массовом расходе сырья 1,0-2,5 ч^{-1} , объемном отношении водород/сырье 300-500 $\text{м}^3/\text{м}^3$ в присутствии катализатора, который содержит, мас. %: $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]$ - 7,7-32,0%; $\text{Co}_2[\text{H}_2\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}]$ - 11,1-29,0; носитель - остальное; при этом носитель содержит, мас. %: борат алюминия Al_3VO_6 со структурой норбергита - 5,0-25,0; $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ - остальное. Такой химический состав катализатора способствует дальнейшему селективному формированию наиболее активной в целевых реакциях гидроочистки CoMoS фазы тип II, что обеспечивает получение малосернистого дизельного топлива при пониженной температуре процесса гидроочистки.

Вторым отличительным признаком предлагаемого способа по сравнению с прототипом является то, что используемый катализатор имеет удельную поверхность 120-190 $\text{м}^2/\text{г}$, объем пор 0,35-0,65 $\text{см}^3/\text{г}$, средний диаметр пор 7-12 нм, и представляет собой частицы с сечением в виде круга, трилистника или четырехлистника с диаметром

описанной окружности 1,0-1,6 мм и длиной до 20 мм. Такие размеры частиц катализатора и текстурные характеристики обеспечивают доступ всех подлежащих превращению молекул сырья к активному компоненту.

Технический результат складывается из следующих составляющих:

5 1. Наличие в составе катализатора двух биметаллических комплексных соединений $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2)]$ и $\text{Co}_2[\text{H}_2\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}]$ препятствует их кристаллизации на стадии сушки и обеспечивает дальнейшее формирование в катализаторе, при его эксплуатации в гидроочистке высокодисперсных частиц наиболее активного компонента - CoMoS фазы типа II.

10 2. Химический состав используемого катализатора обуславливает максимальную активность в целевых реакциях, протекающих при гидроочистке углеводородного сырья. Наличие в составе катализатора соединений фосфора и бора в форме кобальтовой соли дифосфат пентамолибдата $\text{Co}_2[\text{H}_2\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}]$ и бората алюминия Al_3BO_6 со структурой норбергита с заявляемой концентрацией обеспечивает уровень кислотности, способствующий максимальному превращению соединений азота, ингибирующих превращение серосодержащих соединений.

Описание предлагаемого технического решения.

Гидроочистку прямогонных или содержащих до 30% вторичных фракций дизельных фракций с концом кипения до 360°C, проводят при температуре 340-380°C, давлении
20 3,5-8,0 МПа, массовом расходе сырья 1,0-2,5 ч⁻¹, объемном отношении водород/сырье 300-500 м³/м³ в присутствии катализатора, содержащего, мас. %: $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]$ - 7,7-32,0%; $\text{Co}_2[\text{H}_2\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}]$ - 11,1-29,0%; носитель - остальное; при этом носитель содержит, мас. %: борат алюминия Al_3BO_6 со структурой норбергита -
25 5,0-25,0; $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ - остальное, что в случае сульфидирования по известным методикам приводит к получению катализатора, который содержит мас. %: Mo - 10,0-16,0; Co - 2,7-4,5; P - 0,8-1,8; S - 6,7-10,8; носитель - остальное; при этом носитель содержит, мас. %: борат алюминия Al_3BO_6 со структурой норбергита - 5,0-25,0; $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ - остальное.

30 Используемый катализатор имеет удельную поверхность 120-190 м²/г, объем пор 0,35-0,65 см³/г, средний диаметр пор 7-12 нм, и представляет собой частицы с сечением в виде круга, трилистника или четырехлистника с диаметром описанной окружности 1,0-1,6 мм и длиной до 20 мм.

35 Сущность изобретения иллюстрируется следующими примерами.

Пример 1. Согласно известному решению [Пат. РФ №2626398]. 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
40 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% раствора азотной кислоты, имеющий рН 1,4. Автоклав нагревают до 150°C и выдерживают 12 ч. Далее автоклав охлаждают до комнатной
45 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 приемной емкости сушилки. Навеску 150 г порошка помещают в корыто смесителя с Z-образными лопастями, пептизируют 2,5%

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 прокалывают при температуре 550°C. В результате получают носитель, содержащий, мас. %: борат алюминия Al_3VO_6 со структурой норбергита - 5,0; $\gamma-Al_2O_3$ - 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 $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ 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 объем раствора доводят до 200 мл. 100 г полученного носителя пропитывают по влагоемкости 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 минут. 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_3VO_6 со структурой норбергита - 5,0; $\gamma-Al_2O_3$ - остальное.

Катализатор имеет удельную поверхность 150 м²/г, объем 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 мкм. Входящий в состав катализатор борат алюминия Al_3VO_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 по одной из известных методик. В данном случае катализатор сульфидирован прямогонной дизельной фракцией, содержащей дополнительно 1,5 мас. % сульфидирующего агента - диметилдисульфида (ДМДС), при объемной скорости подачи сульфидирующей смеси 2 ч⁻¹ и соотношении водород/сырье = 300 при температуре не более 340°C. 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_3VO_6 со структурой норбергита - 5,0; $\gamma-Al_2O_3$ - остальное.

Далее с использованием полученного катализатора проводят гидроочистку смесового дизельного топлива, приготовленного путем смешения, об. % - 87 - прямогонная дизельная фракция; 11 - легкий газойль каталитического крекинга, 2 - легкий газойль замедленного коксования. Сырье содержит 0,374% серы, 200 ppm азота, имеет плотность 0,866 г/см³, интервал кипения 186-360°C, T₉₅ - 350°C. Условия гидроочистки: объемная скорость подачи сырья - 2,5 ч⁻¹, соотношении H₂/сырье = 500 м³ H₂/м³ сырья, давление 3,8 МПа, стартовая температура 350°C. Далее температура скачками по 10°C в сутки поднималась до 370°C. В случае недостижения остаточного содержания серы в получаемом дизельном топливе 10 ppm при 370°C, температура скачками по 1°C поднималась до значения, при котором остаточное содержание серы в продукте гидроочистки становилось равным 10 ppm.

Результаты гидроочистки приведены в таблице.

Примеры 2-5 иллюстрируют предлагаемое техническое решение

Пример 2.

Носитель готовят аналогично примеру 1. В результате получают носитель, содержащий, мас. %: борат алюминия Al_3VO_6 со структурой норбергита - 5,0; $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ - остальное.

5 Далее готовят раствор, содержащий кобальтовую соль цитрата молибдена $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]$ и кобальтовую соль дифосфат пентамолибдата $\text{Co}_2[\text{H}_2\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}]$. Для этого в 30 мл дистиллированной воды при перемешивании последовательно растворяют 2,23 мл 85% раствора ортофосфорной кислоты, 9,6 г
10 лимонной кислоты $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$; 23,17 г парамолибдата аммония $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\times 4\text{H}_2\text{O}$ и 6,8 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 объем раствора доводят до 67 мл. Полученный раствор содержит 18,83 г $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)]_2$
15 $[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]$ и 16,75 г $\text{Co}_2[\text{H}_2\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}]$. 100 г носителя пропитывают по влагоемкости 67 мл раствора биметаллических комплексных соединений $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]$ и $\text{Co}_2[\text{H}_2\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}]$ при 20°C в течение 60 минут. Затем катализатор сушат на воздухе при 100°C 4 ч.

Катализатор содержит, мас. %: $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]$ - 13,9;
20 $\text{Co}_2[\text{H}_2\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}]$ - 12,4; носитель - остальное; при этом носитель содержит, мас. %: борат алюминия Al_3VO_6 со структурой норбергита - 5,0; $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ - остальное.

Катализатор имеет удельную поверхность 180 м²/г, объем пор 0,65 см³/г, средний диаметр пор 12 нм, и представляет собой частицы с сечением в виде трилистника с
25 диаметром описанной окружности 1,6 мм и длиной до 20 мм.

После сульфидирования аналогично примеру 1 получен катализатор, который содержит мас. %: Mo - 10,0; Co - 2,7; P - 0,8; S - 6,7; носитель - остальное; при этом носитель содержит, мас. %: борат алюминия Al_3VO_6 со структурой норбергита - 5,0; $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ - остальное.

30 Далее проводят гидроочистку дизельного топлива аналогично примеру 1. Результаты гидроочистки 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
35 кислоты в 1 литре 1,5%-ного раствора азотной кислоты. Грануляцию проводят через фильеру, обеспечивающую получение частиц с сечением в виде трилистника с диаметром описанной окружности 1,3 мм. Остальные операции и загрузки компонентов при приготовлении носителя аналогичны примерам 1 и 2.

В результате получают носитель, содержащий мас. %: борат алюминия Al_3VO_6 со
40 структурой норбергита - 12,0; $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ - остальное.

Далее готовят раствор, содержащий кобальтовую соль цитрата молибдена $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]$ и кобальтовую соль дифосфат пентамолибдата $\text{Co}_2[\text{H}_2\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}]$. Для этого в 30 мл дистиллированной воды при перемешивании
45 последовательно растворяют 2,92 мл 85%-ного раствора ортофосфорной кислоты, 11,3 г лимонной кислоты $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$; 29,35 г парамолибдата аммония $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\times 4\text{H}_2\text{O}$ и 8,54 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 объем

раствора доводят до 67 мл.

100 г носителя пропитывают по влагоемкости 67 мл раствора биметаллических комплексных соединений $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]$ и $\text{Co}_2[\text{H}_2\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}]$ при 50°C в течение 25 мин. Затем катализатор сушат на воздухе при 150°C 2 ч.

5 Катализатор содержит, мас. %: $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]$ - 15,4; $\text{Co}_2[\text{H}_2\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}]$ - 15,3; носитель - остальное; при этом носитель содержит, мас. %: борат алюминия Al_3VO_6 со структурой норбергита - 12,0; $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ - остальное.

10 Катализатор имеет удельную поверхность 150 м²/г, объем пор 0,55 см³/г, средний диаметр пор 11 нм, и представляет собой частицы с сечением в виде трилистника с диаметром описанной окружности 1,3 мм и длиной до 20 мм.

После сульфидирования аналогично примеру 1

15 получен катализатор, который содержит мас. %: Mo - 12,0; Co - 3,2; P - 1,0; S - 8,1; носитель - остальное; при этом носитель содержит, мас. %: борат алюминия Al_3VO_6 со структурой норбергита - 12,0; $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ - остальное.

Далее проводят гидроочистку дизельного топлива аналогично примеру 1.

Результаты гидроочистки приведены в таблице.

Пример 4.

20 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 литре 1,5%-ного раствора азотной кислоты. Грануляцию проводят через фильеру, обеспечивающую получение частиц с сечением в виде круга диаметром 1,0 мм. Остальные операции и загрузки компонентов при приготовлении носителя

25 аналогичны примерам 1 и 2. В результате получают носитель, содержащий мас. %: борат алюминия Al_3VO_6 со структурой норбергита - 25,0; $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ - остальное.

Далее готовят раствор, содержащий кобальтовую соль цитрата молибдена $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]$ и кобальтовую соль дифосфат пентамолибдата $\text{Co}_2[\text{H}_2\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}]$. Для этого в 30 мл дистиллированной воды при перемешивании и нагревании до 70°C последовательно растворяют 6,05 мл 85%-ного раствора ортофосфорной кислоты, 6,22 г лимонной кислоты $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$; 44,9 г парамолибдата аммония $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и 10,46 г кобальта(II) углекислого основного водного

35 $\text{CoCO}_3\cdot m\text{Co}(\text{OH})_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$. После полного растворения всех компонентов, добавлением дистиллированной воды объем раствора доводят до 65 мл.

100 г носителя пропитывают по влагоемкости 65 мл раствора биметаллических комплексных соединений $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]$ и $\text{Co}_2[\text{H}_2\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}]$ при 70°C в течение 45 мин. Затем катализатор сушат на воздухе при 200°C 2 ч.

40 Катализатор содержит, мас. %: $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]$ - 7,7; $\text{Co}_2[\text{H}_2\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}]$ - 29,0; носитель - остальное; при этом носитель содержит, мас. %: борат алюминия Al_3VO_6 со структурой норбергита - 25,0; $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ - остальное.

45 Катализатор имеет удельную поверхность 140 м²/г, объем пор 0,45 см³/г, средний диаметр пор 9 нм, и представляет собой частицы с сечением в виде круга диаметром 1,0 мм и длиной до 20 мм.

После сульфидирования аналогично примеру 1 получен катализатор, который содержит мас. %: Mo - 16,0; Co - 4,1; P - 1,8; S - 10,7; носитель - остальное; при этом

носитель содержит, мас. %: борат алюминия Al_3VO_6 со структурой норбергита - 25,0; $\gamma-Al_2O_3$ - остальное.

Далее проводят гидроочистку дизельного топлива аналогично примеру 1.

Результаты гидроочистки приведены в таблице.

Пример 5.

Готовят носитель по методике, аналогичной примеру 3, с той разницей, что грануляцию проводят через фильеру, обеспечивающую получение частиц с сечением в виде четырехлистника с диаметром описанной окружности 1,6 мм. Остальные операции и загрузки компонентов при приготовлении носителя аналогичны примеру 3.

Далее готовят раствор, содержащий кобальтовую соль цитрата молибдена $[Co(H_2O)_2(C_6H_5O_7)]_2[Mo_4O_{11}(C_6H_5O_7)_2]$ и кобальтовую соль дифосфат пентамолибдата $Co_2[H_2P_2Mo_5O_{23}]$. Для этого в 30 мл дистиллированной воды при перемешивании и нагревании до $70^\circ C$ последовательно растворяют 2,59 мл 85% раствора ортофосфорной кислоты, 28,8 г лимонной кислоты $C_6H_8O_7$; 43,3 г парамолибдата аммония $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ и 13,33 г кобальта(II) углекислого основного водного $CoCO_3 \cdot mCo(OH)_2 \cdot nH_2O$. После полного растворения всех компонентов, добавлением дистиллированной воды объем раствора доводят до 67 мл.

100 г носителя пропитывают по влагоемкости 67 мл раствора биметаллических комплексных соединений $[Co(H_2O)_2(C_6H_5O_7)]_2[Mo_4O_{11}(C_6H_5O_7)_2]$ и $Co[H_2P_2Mo_5O_{23}]$ при $70^\circ C$ в течение 30 мин. Затем катализатор сушат на воздухе при $120^\circ C$ 4 ч.

Катализатор содержит, мас. %: $[Co(H_2O)_2(C_6H_5O_7)]_2[Mo_4O_{11}(C_6H_5O_7)_2]$ - 32,0; $Co_2[H_2P_2Mo_5O_{23}]$ - 11,1; носитель - остальное; при этом носитель содержит, мас. %: борат алюминия Al_3VO_6 со структурой норбергита - 12,0; $\gamma-Al_2O_3$ - остальное.

Катализатор имеет удельную поверхность $120 \text{ м}^2/\text{г}$, объем пор $0,35 \text{ см}^3/\text{г}$, средний диаметр пор 7 нм, и представляет собой частицы с сечением в виде четырехлистника с диаметром описанной окружности 1,6 мм длиной до 20 мм.

После сульфидирования аналогично примеру 1 получен катализатор, который содержит мас. %: Mo - 16,0; Co - 4,5; P - 0,8; S - 10,8; носитель - остальное; при этом носитель содержит, мас. %: борат алюминия Al_3VO_6 со структурой норбергита - 25,0; $\gamma-Al_2O_3$ - остальное.

Далее проводят гидроочистку дизельного топлива аналогично примеру 1.

Результаты гидроочистки приведены в таблице.

Результаты гидроочистки смесового дизельного топлива

| Катализатор из примера | 1 (прототип) | 2 | 3 | 4 | 5 |
|--|--------------|-----|-----|-----|-----|
| Остаточное содержание серы в гидроочищенном дизельном топливе, ppm при 370°C | 16,5 | 9,0 | 7,5 | 8,0 | 8,5 |
| Остаточное содержание азота в гидроочищенном дизельном топливе, ppm при 370°C | 18,5 | 7,0 | 5,0 | 6,0 | 8,0 |
| Температура достижения остаточного содержания серы в гидроочищенном дизельном топливе 10 ppm, °C | 377 | 369 | 368 | 368 | 369 |
| Содержание азота, ppm, достигаемое при содержании S 10 ppm в гидроочищенном дизельном топливе | 14 | 7,5 | 5,6 | 7,0 | 8,5 |

Таким образом, как видно из приведенных примеров, предлагаемый способ получения малосернистого дизельного топлива за счет оптимального химического состава используемого катализатора, позволяет получать дизельные топлива с гораздо меньшим содержанием серы и азота и при более низких температурах гидроочистки, чем в способе-прототипе.

(57) Формула изобретения

1. Способ получения малосернистого дизельного топлива, заключающийся в гидроочистке прямогонных и смесовых дизельных фракций с высоким содержанием серы при повышенном давлении и нагревании в потоке водородсодержащего газа в присутствии гетерогенного катализатора, отличающийся тем, что используемый катализатор содержит, мас. %: $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]$ - 7,7-32,0; $\text{Co}_2[\text{H}_2\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}]$ - 11,1-29,0; носитель - остальное; при этом носитель содержит, мас. %: борат алюминия Al_3VO_6 со структурой норбергита - 5,0-25,0; $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ - остальное, катализатор имеет удельную поверхность 120-190 $\text{m}^2/\text{г}$, объем пор 0,35-0,65 $\text{cm}^3/\text{г}$, средний диаметр пор 7-12 нм, и представляет собой частицы с сечением в виде круга, трилистника или четырехлистника с диаметром описанной окружности 1,0-1,6 мм и длиной до 20 мм, катализатор перед проведением гидроочистки сульфидируют с получением катализатора, который содержит, мас. %: Mo - 10,0-16,0; Co - 2,7-4,5; P - 0,8-1,8; S - 6,7-10,8; носитель - остальное; при этом носитель содержит, мас. %: борат алюминия Al_3VO_6 со структурой норбергита - 5,0-25,0; $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ - остальное, процесс проводят при температуре 340-380°C, давлении 3,5-8,0 МПа, массовом расходе сырья 1,0-2,5 ч^{-1} , объемном отношении водород/сырье 300-500 m^3/m^3 .

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что в качестве исходного сырья используют прямогонные или содержащие до 30% вторичных фракций дизельные фракции с концом кипения до 360°C.