



(51) МПК

B01J 23/882 (2006.01)*B01J 23/883* (2006.01)*B01J 21/02* (2006.01)*B01J 21/04* (2006.01)*B01J 37/02* (2006.01)*C10G 45/08* (2006.01)*B01J 38/62* (2006.01)**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ**

(21)(22) Заявка: 2013143661/04, 27.09.2013

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
27.09.2013

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 27.09.2013

(45) Опубликовано: 10.12.2014 Бюл. № 34

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: RU 2402380 C1, 27.10.2010 . RU
2387475 C1, 27.04.2010 . EP 0001702682 A1,
20.09.2006 . EP 0001153046 B1, 13.04.2005

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),
Корякина Галина Ивановна (RU),
Леонова Ксения Александровна (RU),
Будуква Сергей Викторович (RU),
Перейма Василий Юрьевич (RU),
Дик Павел Петрович (RU),
Носков Александр Степанович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт катализа им.
Г.К. Борескова Сибирского отделения
Российской академии наук (RU)**(54) КАТАЛИЗАТОР ГИДРООЧИСТКИ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ**

(57) Реферат:

Изобретение относится к катализаторам гидроочистки углеводородного сырья с получением продуктов с низким содержанием серы. Описан катализатор, включающий в свой состав кобальт, никель, молибден, алюминий и кремний, при этом кобальт, никель и молибден содержатся в форме биметаллических комплексных соединений $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{L})_y]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]$ и $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{L})_y]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]$, где L - частично депротонированная форма лимонной кислоты $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7$; $x=0$ или 2; $y=0$ или 1; кремний в форме аморфного алюмосиликата, алюминий в форме $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и аморфного алюмосиликата. Компоненты в катализаторе содержатся в следующих концентрациях, мас. %:

суммарно $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{L})_y]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]$ и $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{L})_y]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]$ - 24,5-39,0; в том числе $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{L})_y]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]$ - 6,2-29,5; $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{L})_y]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]$ - 6,2-29,5; аморфный алюмосиликат - 5,9-37,8; $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ - остальное, что соответствует содержанию в прокаленном при 550°C катализаторе, мас. %: MoO_3 - 14,0-24,0; суммарно $\text{CoO}+\text{NiO}$ - 3,6-6,0; в том числе CoO - 0,9-4,5; NiO - 0,9-4,5; аморфный алюмосиликат - 6,7-42,0; Al_2O_3 - остальное. Технический результат - получение катализатора, имеющего максимальную активность в целевых реакциях, протекающих при гидроочистке углеводородного сырья. 3 з.п. ф-лы, 3 табл., 8 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

B01J 23/882 (2006.01)*B01J 23/883* (2006.01)*B01J 21/02* (2006.01)*B01J 21/04* (2006.01)*B01J 37/02* (2006.01)*C10G 45/08* (2006.01)*B01J 38/62* (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2013143661/04, 27.09.2013**(24) Effective date for property rights:
27.09.2013

Priority:

(22) Date of filing: **27.09.2013**(45) Date of publication: **10.12.2014** Bull. № 34

Mail address:

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

(72) Inventor(s):

**Klimov Oleg Vladimirovich (RU),
Korjakina Galina Ivanovna (RU),
Leonova Ksenija Aleksandrovna (RU),
Budukva Sergej Viktorovich (RU),
Perejma Vasilij Jur'evich (RU),
Dik Pavel Petrovich (RU),
Noskov Aleksandr Stepanovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federal'noe gosudarstvennoe bjudzhetnoe
uchrezhdenie nauki Institut kataliza im. G.K.
Boreskova Sibirskogo otdelenija Rossijskoj
akademii nauk (RU)**

(54) **CATALYST FOR HYDROPURIFICATION OF HYDROCARBON RAW MATERIAL**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: described is catalyst including into its composition cobalt, nickel, molybdenum, aluminium and silicon, with cobalt, nickel and molybdenum contained in form of bimetal complex compounds $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{L})_y]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]$ and $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{L})_y]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]$, where L is partly deprotonated form of citric acid $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7$; $x=0$ or 2 ; $y=0$ or 1 ; silicon in form of amorphous aluminosilicate, aluminium in form of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and amorphous aluminosilicate. Components in catalyst are contained in the following concentrations, wt %: in total $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{L})_y]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]$ and $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{L})_y]_2[\text{Mo}_4$

$\text{O}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]$ - 24.5-39.0; including $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{L})_y]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]$ - 6,2-29,5; $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{L})_y]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]$ - 6,2-29,5; amorphous aluminosilicate- 5.9-37.8; $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -the remaining part, which corresponds to content in annealed at 550°C catalyst, wt %: MoO_3 - 14.0-24.0; in total $\text{CoO}+\text{NiO}$ - 3.6-6.0; including CoO - 0.9-4.5; NiO - 0.9-4.5; amorphous aluminosilicate- 6.7-42.0; Al_2O_3 - the remaining part.

EFFECT: obtaining catalyst, which has maximal activity activity in target reactions, taking place in the process of hydropurification of hydrocarbon raw material.

4 cl, 3 tbl, 8 ex

Изобретение относится к катализаторам получения нефтяных дистиллятов с низким содержанием серы.

В последние годы Российские нефтеперерабатывающие заводы переходят к производству моторных топлив, по остаточному содержанию серы соответствующих новым российским и европейским стандартам [ГОСТ Р 52368-2005. (ЕН 590-2004). Топливо дизельное ЕВРО. Технические условия; [ГОСТ Р 51866-2002. (ЕН 228-2004). Бензин неэтилированный]. Существующие марки российских катализаторов не позволяют резко снизить содержание серы в получаемых продуктах без ужесточения условий проведения процесса гидроочистки. Соответственно, 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.

Не менее важной задачей является разработка катализаторов глубокой гидроочистки тяжелого углеводородного сырья, такого как вакуумные газойли. Поскольку вакуумный газойль, обычно содержащий более 2 мас.% серы, является основным сырьем для установок каталитического крекинга, на которых производится большое количество высокооктанового бензина и дистиллятов, являющихся компонентами товарных дизельных топлив, получаемые из него моторные топлива также характеризуются высоким содержанием серы. Этого можно избежать путем предварительной глубокой гидроочистки вакуумного газойля на специально разработанных для этого катализаторах.

Известны различные нанесенные катализаторы гидроочистки нефтяных дистиллятов, 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 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 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 и способа проведения процесса гидроочистки является высокое содержание серы в получаемых продуктах.

Для гидроочистки различного сырья могут использоваться катализаторы, одновременно содержащие три активных металла - Со, Ni и Мо в форме оксидов, нанесенных на оксид алюминия, или оксид кремния или оксид титана. Так, известен катализатор [РФ №2246987, В01J 37/02, 23/88, С10G 45/08], имеющий следующий состав, мас. %: МоО₃ - 3,0-25,0; СоО и/или NiO - 1,0-8,0; носитель - остальное. При этом катализатор может содержать оксиды кобальта и никеля в равных весовых соотношениях, например катализатор из примера 7 этого патента содержит мас. %: МоО₃ - 25,0; СоО - 4,0 и NiO - 4,0; Al₂O₃ - остальное.

С целью повышения обессеривающей способности катализаторов в их состав помимо активных металлов (Со, Ni и Мо) вводят различные модифицирующие добавки, например

соединения бора, фосфора, лантана и др. При этом в катализаторе одновременно может присутствовать несколько модифицирующих добавок. Так, известен катализатор гидроочистки нефтяных фракций [РФ №2286846, В01J 23/78, В01J 23/83, С10G 45/08, 10.11.2006], содержащий оксиды кобальта, молибдена, натрия, лантана, бора и фосфора и имеющий 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.

В качестве соединений активных металлов помимо оксидов могут использоваться их комплексные соединения, в том числе и биметаллические. Так, известен катализатор гидроочистки [РФ №2387475, В01J 21/04, В01J 27/19, В01J 27/24, С10G 45/08] 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 [M(H₂O)₂(H₂N)₂CO]₂[P₂Mo₅O₂₃]×0,5M(H₂O)₆ - 20-30 мас. %, что соответствует содержанию в прокаленном при 550°С катализаторе, мас. % MoO₃ - 12,0-18,0; M - 3,0-4,6; P₂O₅ - 2,3-3,6 Al₂O₃ - остальное, в качестве M катализатор содержит Co²⁺ или Ni²⁺ или их смесь.

Общим недостатком для вышеперечисленных катализаторов 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 заявляемому катализатору является катализатор гидроочистки углеводородного сырья [РФ №2402380, В01J 23/883, В01 21/02, С10G 45/08, 27.10.2010], включающий в свой состав кобальт или никель, молибден, бор 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 [M(H₂O)_x(L)_y]₂[Mo₄O₁₁(C₆H₅O₇)₂], где L - частично депротонированная форма лимонной кислоты C₆H₆O₇; x=0 или 2; y=0 или 1; в количестве 30-45 мас. %, M-Co²⁺ или Ni²⁺, что соответствует содержанию в прокаленном при 550°С катализаторе, мас. %: MoO₃ - 14,0-23,0; CoO или NiO - 3,6-6,0; B₂O₃ - 0,6-2,6 Al₂O₃ - остальное.

Основным недостатком прототипа, также как и других известных катализаторов, является высокое содержание серы в гидроочищенных продуктах.

Изобретение решает задачу создания улучшенного катализатора гидроочистки углеводородного сырья, характеризующегося оптимальным химическим составом катализатора, включающим комплексные соединения молибдена, кобальта и никеля в определенных соотношениях, нанесенные на композитный носитель, в состав которого входит оксид алюминия и аморфный алюмосиликат. Катализатор имеет высокую механическую прочность и оптимальные для гидроочистки дизельных фракций и вакуумного газойля текстурные характеристики, обеспечивающие получение нефтепродуктов с низким содержанием серы.

Катализатор содержит кобальт, никель и молибден в форме биметаллических комплексных соединений [Co(H₂O)_x(L)_y]₂[Mo₄O₁₁(C₆H₅O₇)₂] и [Ni(H₂O)_x(L)_y]₂[Mo₄O₁₁(C₆H₅O₇)₂], где L - частично депротонированная форма лимонной кислоты C₆H₆O₇; x=0 или 2; y=0 или 1; кремний в форме аморфного алюмосиликата, алюминий в форме γ-Al₂O₃ и аморфного алюмосиликата, при этом компоненты содержатся в следующих концентрациях, мас. %: суммарно [Co(H₂O)_x(L)_y]₂[Mo₄O₁₁(C₆H₅O₇)₂] и [Ni(H₂O)_x(L)_y]₂[Mo₄O₁₁(C₆H₅O₇)₂] - 24,5-39,0; в том числе [Co(H₂O)_x(L)_y]₂[Mo₄O₁₁(C₆H₅O₇)₂] - 6,2-29,5;

[Ni(H₂O)_x(L)_y]₂[Mo₄O₁₁(C₆H₅O₇)₂] - 6,2-29,5; аморфный алюмосиликат - 5,9-37,8; γ-Al₂O₃ - остальное, что соответствует содержанию в прокаленном при 550°C катализаторе, мас. %: MoO₃ - 14,0-24,0; суммарно CoO+NiO - 3,6-6,0; в том числе CoO - 0,9-4,5; NiO - 0,9-4,5; аморфный алюмосиликат - 6,7-42,0; Al₂O₃ - остальное. Массовое отношение [Co(H₂O)_x(L)_y]₂[Mo₄O₁₁(C₆H₅O₇)₂]/[Ni(H₂O)_x(L)_y]₂[Mo₄O₁₁(C₆H₅O₇)₂] в катализаторе лежит в интервале 0,33-3,00. При этом катализатор имеет объем пор 0,4-0,7 см³/г, удельную поверхность 150-300 м²/г и средний диаметр пор 7-15 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 объемную механическую прочность, определяемую по методу Shell SMS 1471, не менее 1,0 МПа.

В качестве аморфного алюмосиликата используют алюмосиликат с массовым отношением Si/Al=0,9, характеризующийся рентгенограммой, содержащей широкий пик в области 16,5-33,5° с максимумом 23,0°.

Отличительным признаком предлагаемого катализатора по сравнению с прототипом является то, что катализатор содержит, мас. %: суммарно [Co(H₂O)_x(L)_y]₂[Mo₄O₁₁(C₆H₅O₇)₂] и [Ni(H₂O)_x(L)_y]₂[Mo₄O₁₁(C₆H₅O₇)₂] - 24,5-39,0; в том числе [Co(H₂O)_x(L)_y]₂[Mo₄O₁₁(C₆H₅O₇)₂] - 6,2-29,5; [Ni(H₂O)_x(L)_y]₂[Mo₄O₁₁(C₆H₅O₇)₂] - 6,2-29,5; аморфный алюмосиликат - 5,9-37,8; γ-Al₂O₃ - остальное, что соответствует содержанию в прокаленном при 550°C катализаторе, мас. %: MoO₃ - 14,0-24,0; суммарно CoO+NiO - 3,6-6,0; в том числе CoO - 0,9-4,5; NiO - 0,9-4,5; аморфный алюмосиликат - 6,7-42,0; Al₂O₃ - остальное. Массовое отношение [Co(H₂O)_x(L)_y]₂[Mo₄O₁₁(C₆H₅O₇)₂]/[Ni(H₂O)_x(L)_y]₂[Mo₄O₁₁(C₆H₅O₇)₂] в катализаторе лежит в интервале 0,33-3,00.

Выход содержания и массового отношения компонентов катализатора за заявляемые границы приводит к снижению активности катализатора в гидроочистке.

Вторым существенным отличительным признаком предлагаемого катализатора является то, что он содержит аморфный алюмосиликат с массовым отношением Si/Al=0,9, характеризующийся рентгенограммой, содержащей широкий пик в области 16,5-33,5° с максимумом 23,0°. Использование алюмосиликата с другим отношением Si/Al приводит к снижению активности катализатора.

Технический эффект предлагаемого катализатора складывается из следующих составляющих:

1. Заявляемый химический состав катализатора обуславливает максимальную активность в целевых реакциях, протекающих при гидроочистке углеводородного сырья. Наличие в составе катализатора одновременно двух биметаллических соединений в заявляемых концентрациях обеспечивает образование активного компонента, имеющего повышенный уровень активности в реакциях гидрогенолиза сероорганических соединений.

2. Наличие в составе катализатора аморфного алюмосиликата в заявляемых концентрациях минимизирует нежелательное химическое взаимодействие между наносимыми биметаллическими соединениями и носителем, что способствует сохранению строения этих соединений в составе катализатора и получению компонента, имеющего повышенную активность в реакциях гидроочистки.

3. Аморфный алюмосиликат с массовым отношением Si/Al=0,9, содержащийся в катализаторе, проявляет мягкие крекирующие свойства, в конечном счете, облегчающие удаление серы в виде сероводорода из различных сероорганических молекул сырья.

Описание предлагаемого технического решения.

Сначала готовят носитель, содержащий аморфный алюмосиликат и оксид алюминия. К навеске порошка гидроксида алюминия $Al(OH)_3$, имеющего структуру бемита или псевдобемита, при непрерывном перемешивании в смесителе с Z-образными лопастями последовательно добавляют расчетное количество порошка аморфного алюмосиликата с массовым отношением $Si/Al=0,9$. Порошок алюмосиликата может быть получен по любой из известных методик, например методике соосаждения из совместных растворов алюминатов и силикатов щелочных металлов, или же методике осаждения силикатов щелочных металлов с гелем, полученным из сульфата или нитрата алюминия, или методике гидролиза элементоорганических соединений кремния и алюминия, или какой либо другой методике, обеспечивающей получение аморфного алюмосиликата с массовым отношением $Si/Al=0,9$, характеризующегося на рентгенограмме пиком с максимумом $23,0^\circ$. Далее к смеси порошков добавляют водный раствор азотной кислоты и продолжают перемешивание.

Компоненты берут в следующих весовых отношениях: гидроксид алюминия : порошок алюмосиликата : вода : азотная кислота = $1:0,104-0,940; 1,0-1,5; 0,033-0,100$. Полученную пасту экструдировать через фильеру с отверстиями, форма и размеры которых обеспечивают получение гранул с поперечным сечением в форме трилистника с диаметром описанной окружности $1,0-1,6$ мм. Полученный влажный носитель сушат при температуре $100-150^\circ C$ и прокаливают при температуре $500-600^\circ C$.

В результате получают однородный носитель белого цвета, представляющий собой гранулы с поперечным сечением в виде трилистника с диаметром описанной окружности $1,0-1,6$ мм и длиной $2-20$ мм. На рентгенограмме носителя сохраняется пик с максимумом $23,0^\circ$, соответствующий аморфному алюмосиликату с массовым отношением $Si/Al=0,9$.

Далее готовят пропиточный раствор с заданными концентрациями биметаллических комплексных соединений $[Co(H_2O)_x(L)_y]_2[Mo_4O_{11}(C_6H_5O_7)_2]$ и $[Ni(H_2O)_x(L)_y]_2[Mo_4O_{11}(C_6H_5O_7)_2]$.

Биметаллические соединения синтезируют либо в совместном растворе, либо по отдельности с последующим смешением растворов в требуемых пропорциях. Синтез биметаллического соединения в растворе осуществляют следующим образом: в воде при перемешивании растворяют требуемое количество лимонной кислоты $C_6H_8O_7$ или моногидрата лимонной кислоты $C_6H_8O_7 \cdot nH_2O$. К полученному раствору при перемешивании и нагревании добавляют требуемое количество парамолибдата аммония $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$. Перемешивание продолжают до полного растворения компонентов и образования прозрачного раствора. При этом в растворе образуется комплексное соединение $H_{x-y}(NH_4)_y[Mo_4O_{11}(C_6H_5O_7)_2]$, где $x=4, y=0; 1; 2; 3$ или 4 . Далее к полученному раствору при продолжающемся перемешивании в случае синтеза $[Co(H_2O)_x(L)_y]_2[Mo_4O_{11}(C_6H_5O_7)_2]$ добавляют требуемое количество гидроксида кобальта (II) $Co(OH)_2$, в случае синтеза $[Ni(H_2O)_x(L)_y]_2[Mo_4O_{11}(C_6H_5O_7)_2]$ добавляют требуемое количество никеля (II) углекислого основного $NiCO_3 \cdot mNi(OH)_2 \cdot nH_2O$, в случае совместного синтеза - требуемое количество смеси гидроксида кобальта (II) $Co(OH)_2$ и никеля (II) углекислого основного $NiCO_3 \cdot mNi(OH)_2 \cdot nH_2O$. Перемешивание продолжают до полного растворения компонентов и образования раствора, не содержащего взвешенных частиц. Далее, в случае отдельного синтеза кобальт- и никельсодержащих соединений их растворы смешивают в требуемых пропорциях. В результате получают раствор коричневого

цвета, содержащий $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{L})_y]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]$ и $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{L})_y]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]$.

Образование комплексных соединений в растворе подтверждается данными ядерно-магнитного резонанса (ЯМР) на ядрах ^{95}Mo , ^{13}C и ^{17}O (таблица 1) и ИК-спектроскопии (таблица 2). Раствор, содержащий $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{L})_y]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]$ и $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{L})_y]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]$ содержит пики, типичные для обоих соединений.

Далее, путем добавления воды, концентрацию компонентов раствора доводят до величины, обеспечивающей получение катализатора, содержащего компоненты в заявляемых концентрациях.

Полученным раствором пропитывают носитель, содержащий аморфный алюмосиликат, при этом используют либо пропитку носителя по влагоемкости, либо из избытка раствора, либо вакуумную пропитку. Пропитку проводят при температуре $15-90^\circ\text{C}$ в течение 5-60 мин при периодическом перемешивании, в случае пропитки из избытка раствора, или вакуумной пропитки, после пропитки избыток раствора сливают с катализатора и используют для приготовления следующих партий катализатора.

После пропитки катализатор сушат на воздухе при температуре $100-250^\circ\text{C}$.

В результате, получают катализатор, характеристики которого полностью соответствуют заявляемым интервалам.

Далее катализатор испытывают в гидроочистке прямогонного дизельного топлива с содержанием серы 1,45% S и концом кипения 360°C , или вакуумного газойля с содержанием серы 2,68 мас.% S и концом кипения 540°C . Процесс гидроочистки дизельного топлива проводят при температуре 345°C , давлении 3,5 МПа, массовом расходе дизельного топлива $1,5 \text{ ч}^{-1}$, объемном отношении водород/дизельное топливо 400. Гидроочистку вакуумного газойля проводят при 375°C , давлении 6,0 МПа, массовом расходе вакуумного газойля 1 ч^{-1} , объемном отношении водород/сырье 500.

Перед испытаниями катализатор сульфидируют путем его нагрева в токе водорода и сульфидирующей смеси, представляющей собой прямогонное дизельное топливо с содержанием серы 1,45% S, в которое дополнительно добавлен диметилдисульфид с концентрацией 12 г/л. Сульфидирование проводят при 3,5 МПа, расходе сульфидирующей смеси 2 ч^{-1} и объемном отношении водород/сульфидирующая смесь $500 \text{ нм}^3/\text{м}^3$ 4 ч при 240°C , а затем 4 ч при 260°C и затем 8 ч при 340°C .

Сущность изобретения иллюстрируется следующими примерами:

Пример 1. (Согласно известному техническому решению).

50 г оксида алюминия, сформованного в виде экструдатов диаметром не более 2 мм и длиной не более 10 мм и имеющего удельную поверхность $330 \text{ м}^2/\text{г}$, объем пор $0,7 \text{ см}^3/\text{г}$ и средний диаметр пор 120 \AA пропитывают избытком раствора, биметаллического комплексного соединения который готовят следующим образом:

В 40 см^3 дистиллированной воды растворяют при перемешивании 18,0 г моногидрата лимонной кислоты $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \times \text{H}_2\text{O}$. К полученному раствору при продолжающемся перемешивании порциями присыпают 24,5 г парамолибдата аммония $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \times 4\text{H}_2\text{O}$. После полного растворения компонентов в растворе образуется комплексное соединение $\text{H}(\text{NH}_4)_3[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]$.

К раствору комплексного соединения молибдена при перемешивании добавляют 18,7 г нитрата кобальта $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ и перемешивание продолжают до его полного

растворения. В растворе образуется биметаллическое комплексное соединение $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]$, образование которого подтверждено данными ЯМР и ИК-спектроскопии (таблицы 1, 2).

После этого к раствору добавляют 4,0 г борной кислоты H_3BO_3 , перемешивание продолжают до отсутствия в растворе видимых взвешенных частиц. Далее объем раствора доводят дистиллированной водой до $73,5 \text{ см}^2$.

Пропиточный раствор и носитель контактируют в течение 20 мин, далее избыток раствора сливают, катализатор переносят в чашку Петри и далее помещают в сушильный шкаф, в котором выдерживают 4 ч при 120°C .

Полученный катализатор имеет следующий состав, мас. %: биметаллическое комплексное соединение $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]$ - 35 мас. %, что соответствует содержанию в прокаленном при 550°C катализаторе, мас. %: MoO_3 - 16,0; CoO - 4,2; V_2O_3 - 2,0; Al_2O_3 - остальное.

Навеску катализатора, эквивалентную 22 г прокаленного катализатора смешивают с 50 г карбида кремния (0,2-0,6 мм), помещают в проточный реактор из нержавеющей стали и нагревают в токе водорода и сульфидирующей смеси, представляющей собой прямогонное дизельное топливо с содержанием серы 1,45% S, в которое дополнительно добавлен диметилдисульфид с концентрацией 12 г/л. Сульфидирование проводят при $3,5 \text{ МПа}$, расходе сульфидирующей смеси 2 ч^{-1} и объемном отношении водород/сульфидирующая смесь $500 \text{ нм}^3/\text{м}^3$ 4 ч при 240°C , а затем 4 ч при 260°C и затем 8 ч при 340°C . Далее катализатор испытывают в гидроочистке прямогонного дизельного топлива с содержанием серы 1,45% S и концом кипения 360°C , или в гидроочистке вакуумного газойля с содержанием серы 2,68 мас. % S и концом кипения 540°C .

Процесс гидроочистки дизельного топлива проводят при температуре 345°C , давлении $3,5 \text{ МПа}$, массовом расходе дизельного топлива $1,5 \text{ ч}^{-1}$, объемном отношении водород/дизельное топливо 400. Гидроочистку вакуумного газойля проводят при 375°C , давлении $6,0 \text{ МПа}$, массовом расходе вакуумного газойля 1 ч^{-1} , объемном отношении водород/сырье 500.

Результаты испытаний приведены в таблице 3.

Примеры 2-8 иллюстрируют предлагаемое техническое решение.

Пример 2.

Сначала готовят носитель, содержащий 50 мас. % аморфного алюмосиликата. В смесителе с Z-образными лопастями перемешивают 66,7 г порошка гидроксида алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$, имеющего структуру псевдобемита и 62,5 г порошка аморфного алюмосиликата с массовым отношением $\text{Si}/\text{Al}=0,9$. К смеси добавляют 150 мл воды и 10,0 мл концентрированной азотной кислоты, имеющей плотность $1,4 \text{ г}/\text{см}^3$. Пасту перемешивают 30 минут и формируют через фильеру с отверстиями в форме трилистника с диаметром описанной окружности 1,0-1,6 мм. Полученный влажный носитель сушат 4 ч при температуре $100\text{-}150^\circ\text{C}$ и прокаливают 4 ч при температуре 550°C . Получают 100 г готового носителя.

Готовят водный раствор, содержащий 8,1 г $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]$ и 24,3 г $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]$, для чего в 60 мл воды при 70°C и перемешивании последовательно растворяют 11,03 г лимонной кислоты $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_7$, 20,29 г парамолибдата аммония $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\times 4\text{H}_2\text{O}$, 1,34 г гидроксида кобальта (II) и 5,3 г основного

карбоната никеля $\text{NiCO}_3 \cdot m\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Далее добавлением воды объем раствора доводят до 80 мл ИК и ЯМР спектры полученного раствора содержат пики, характерные для обоих комплексных соединений (таблицы 1 и 2). 100 г носителя пропитывают по влагоемкости 80 мл полученного раствора. Катализатор сушат на воздухе при 120°C.

5 Рентгенограмма полученного катализатора содержит пик с максимумом 23,0°, соответствующий аморфному алюмосиликату с массовым отношением $\text{Si}/\text{Al}=0,9$.

Полученный катализатор содержит, мас. %: суммарно $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{L})_y]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]$ и $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{L})_y]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]$ - 24,5; в том числе $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{L})_y]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]$ - 6,1; $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{L})_y]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]$ - 18,4; аморфный алюмосиликат - 37,8; $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ - остальное, что соответствует содержанию в прокаленном при 550°C катализаторе, мас. %: MoO_3 - 14,0; суммарно $\text{CoO}+\text{NiO}$ - 3,6; в том числе CoO - 0,9; NiO - 2,7; аморфный алюмосиликат - 42,0; Al_2O_3 - остальное. Массовое отношение $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{L})_y]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]/[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{L})_y]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]$ в катализаторе равно 0,33. Катализатор имеет объем пор 0,7 см³/г, удельную поверхность 300 м²/г и средний диаметр пор 15 нм и представляет собой частицы с сечением в виде трилистника с диаметром описанной окружности 1,0-1,6 мм и длиной до 20 мм. Объемная механическая прочность катализатора, измеренная по методу Shell SMS 1471, равна 1,2 МПа.

20 Далее катализатор тестируют в гидроочистке дизельного топлива и вакуумного газойля аналогично примеру 1. Результаты тестирования приведены в таблице.

Пример 3.

Носитель и катализатор готовят аналогично примеру 2 с той разницей, что пропиточный раствор содержит 24,3 г $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]$ и 8,1 г $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]$.

Полученный катализатор содержит, мас. %: суммарно $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{L})_y]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]$ и $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{L})_y]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]$ - 24,5; в том числе $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{L})_y]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]$ - 18,4; $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{L})_y]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]$ - 6,1; аморфный алюмосиликат - 37,8; $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ - остальное, что соответствует содержанию в прокаленном при 550°C катализаторе, мас. %: MoO_3 - 14,0; суммарно $\text{CoO}+\text{NiO}$ - 3,6; в том числе CoO - 2,7; NiO - 0,9; аморфный алюмосиликат - 42,0; Al_2O_3 - остальное. Массовое отношение $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{L})_y]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]/[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{L})_y]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]$ в катализаторе равно 3.

35 Катализатор имеет объем пор 0,7 см²/г, удельную поверхность 300 м²/г, средний диаметр пор 15 нм. Объемная механическая прочность катализатора, измеренная по методу Shell SMS 1471, равна 1,15 МПа.

Результаты тестирования в гидроочистке дизельного топлива и вакуумного газойля аналогично предыдущим примерам приведены в таблице 3.

40 Пример 4.

Сначала готовят носитель, содержащий 10 мас. % аморфного алюмосиликата. В смесителе с Z-образными лопастями перемешивают 120 г порошка гидроксида алюминия $\text{AlO}(\text{OH})$, имеющего структуру псевдобемита и 12,5 г порошка аморфного алюмосиликата с массовым отношением $\text{Si}/\text{Al}=0,9$. К смеси добавляют 120 мл воды и 3,3 мл концентрированной азотной кислоты, имеющей плотность 1,4 г/см³. Пасту перемешивают 30 мин и формируют через фильеру с отверстиями в форме трилистника с диаметром описанной окружности 1,0-1,6 мм. Полученный влажный носитель сушат

4 ч при температуре 100-150°C и прокаливают 4 ч при температуре 550°C. Получают 100 г готового носителя.

Далее готовят водный раствор, содержащий 48,3 г $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]$ и 16,1 г $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]$, для чего в 50 мл воды при 70°C и перемешивании последовательно растворяют 21,9 г лимонной кислоты $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, 40,28 г парамолибдата аммония $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \times 4\text{H}_2\text{O}$, 7,96 г гидроксида кобальта (II) и 3,51 г основного карбоната никеля $\text{NiCO}_3 \cdot m\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Далее добавлением воды объем раствора доводят до 70 мл ИК и ЯМР спектры полученного раствора содержат пики, характерные для обоих комплексных соединений (таблицы 1 и 2). 100 г носителя пропитывают по влагоемкости 70 мл полученного раствора. Катализатор сушат на воздухе при 100°C. Рентгенограмма полученного катализатора содержит пик с максимумом 23,0°, соответствующий аморфному алюмосиликату с массовым отношением $\text{Si}/\text{Al}=0,9$.

Полученный катализатор содержит, мас. %: суммарно $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{L})_y]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]$ и $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{L})_y]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]$ - 39,0; в том числе $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{L})_y]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]$ - 29,2; $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{L})_y]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]$ - 9,8; аморфный алюмосиликат - 6,1; $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ - остальное, что соответствует содержанию в прокаленном при 550°C катализаторе, мас. %: MoO_3 - 24,0; суммарно $\text{CoO}+\text{NiO}$ - 6,0; в том числе CoO - 4,5; NiO - 1,5; аморфный алюмосиликат - 7,0; Al_2O_3 - остальное. Массовое отношение $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{L})_y]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]/[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{L})_y]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]$ в катализаторе равно 3.

Катализатор имеет объем пор 0,4 см³/г, удельную поверхность 150 м²/г и средний диаметр пор 7 нм и представляет собой частицы с сечением в виде трилистника с диаметром описанной окружности 1,0-1,6 мм и длиной до 20 мм. Объемная механическая прочность катализатора, измеренная по методу Shell SMS 1471, равна 1,6 МПа.

Результаты тестирования полученного катализатора в гидроочистке дизельного топлива и вакуумного газойля аналогично предыдущим примерам приведены в таблице 3.

Пример 5.

Носитель и катализатор готовят аналогично примеру 4 с той разницей, что пропиточный раствор содержит 16,1 г $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]$ и 48,3 г $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]$.

Полученный катализатор содержит, мас. %: суммарно $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{L})_y]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]$ и $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{L})_y]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]$ - 39,0; в том числе $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{L})_y]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]$ - 9,8; $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{L})_y]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]$ - 29,2; аморфный алюмосиликат - 6,1; $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ - остальное, что соответствует содержанию в прокаленном при 550°C катализаторе, мас. %: MoO_3 - 24,0; суммарно $\text{CoO}+\text{NiO}$ - 6,0; в том числе CoO - 1,5; NiO - 4,5; аморфный алюмосиликат - 7,0; Al_2O_3 - остальное. Массовое отношение $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{L})_y]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]/[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{L})_y]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]$ в катализаторе равно 0,33. Катализатор имеет объем пор 0,4 см³/г, удельную поверхность 150 м²/г, средний диаметр пор 7 нм. Объемная механическая прочность катализатора, измеренная по методу Shell SMS 1471, равна 1,55 МПа.

Результаты тестирования в гидроочистке дизельного топлива и вакуумного газойля аналогично предыдущим примерам приведены в таблице 3.

Пример 6.

Носитель, содержащий 10% аморфного алюмосиликата готовят аналогично примеру 4.

Далее готовят водный раствор, содержащий 36,32 г $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{L})_y]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]$ и 36,32 г $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{L})_y]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]$, для чего в 100 мл воды при 70°C и перемешивании последовательно растворяют 24,73 г лимонной кислоты $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, 45,48 г парамолибдата аммония $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \times 4\text{H}_2\text{O}$, 11,98 г гидроксида кобальта (II) и 15,83 г основного карбоната никеля $\text{NiCO}_3 \cdot m\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Далее добавлением воды объем раствора доводят до 150 мл ИК и ЯМР спектры полученного раствора содержат пики, характерные для обоих комплексных соединений (таблицы 1 и 2).

Далее катализатор готовят методом вакуумной пропитки, для чего 100 г носителя помещают в колбу Шленка и вакуумируют до остаточного давления 15 Торр, в колбу всасывают 150 мл пропиточного раствора, после чего давление уравнивают с атмосферным. Раствор и носитель контактируют 20 мин при 70°C, после чего избыток раствора сливают и используют для приготовления других партий катализатора. Влажный катализатор сушат при 250°C 4 ч.

Полученный катализатор содержит, мас. %: суммарно $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{L})_y]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]$ и $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{L})_y]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]$ - 26,64; в том числе $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{L})_y]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]$ - 13,32; $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{L})_y]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]$ - 13,32; аморфный алюмосиликат - 5,9; $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ - остальное, что соответствует содержанию в прокаленном при 550°C катализаторе, мас. %: MoO_3 - 16,0; суммарно $\text{CoO} + \text{NiO}$ - 4,0; в том числе CoO - 2,0; NiO - 2,0; аморфный алюмосиликат - 6,7; Al_2O_3 - остальное. Массовое отношение $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{L})_y]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2] / [\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{L})_y]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]$ в катализаторе равно 1. Катализатор имеет объем пор 0,5 см³/г, удельную поверхность 200 м²/г, средний диаметр пор 9 нм. Объемная механическая прочность катализатора, измеренная по методу Shell SMS 1471, равна 1,50 МПа.

Результаты тестирования в гидроочистке дизельного топлива и вакуумного газойля аналогично предыдущим примерам приведены в таблице 3.

Пример 7.

Готовят носитель, содержащий 30% аморфного алюмосиликата. В смесителе с Z-образными лопастями перемешивают 93,3 г порошка гидроксида алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$, имеющего структуру псевдобемита и 37,5 г порошка аморфного алюмосиликата с массовым отношением $\text{Si}/\text{Al}=0,9$. К смеси добавляют 120 мл воды и 6,5 мл концентрированной азотной кислоты, имеющей плотность 1,4 г/см³. Пасту перемешивают 30 мин и формуют через фильеру с отверстиями в форме трилистника с диаметром описанной окружности 1,0-1,6 мм. Полученный влажный носитель сушат 4 ч при температуре 100-150°C и прокаливают 4 ч при температуре 550°C. Получают 100 г готового носителя.

Далее готовят водный раствор, содержащий 9,08 г $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{L})_y]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]$ и 27,24 г $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{L})_y]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]$, для чего в 50 мл воды при 70°C и перемешивании последовательно растворяют 12,36 г лимонной кислоты $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, 22,72 г парамолибдата аммония $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \times 4\text{H}_2\text{O}$, 1,5 г гидроксида кобальта (II) и 5,94 г основного карбоната никеля $\text{NiCO}_3 \cdot m\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Далее добавлением воды объем раствора доводят до 70 мл ИК и ЯМР спектры полученного раствора содержат пики, характерные для обоих комплексных соединений (таблицы 1 и 2). Полученным

раствором пропитывают по влагоемкости 100 г носителя, катализатор сушат при 120°C.

Полученный катализатор содержит, мас. %: суммарно $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{L})_y]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]$ и $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{L})_y]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]$ - 26,64; в том числе $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{L})_y]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]$ - 6,66; $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{L})_y]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]$ - 19,98; аморфный алюмосиликат - 21,9; $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ - остальное, что соответствует содержанию в прокаленном при 550°C катализаторе, мас. %: MoO_3 - 16,0; суммарно $\text{CoO}+\text{NiO}$ - 4,0; в том числе CoO - 1,0; NiO - 3,0; аморфный алюмосиликат - 25,0; Al_2O_3 - остальное. Массовое отношение $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{L})_y]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]/[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{L})_y]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]$ в катализаторе равно 0,33. Катализатор имеет объем пор 0,45 см³/г, удельную поверхность 180 м²/г, средний диаметр пор 10 нм. Объемная механическая прочность катализатора, измеренная по методу Shell SMS 1471, равна 1,45 МПа.

Результаты тестирования в гидроочистке дизельного топлива и вакуумного газойля аналогично предыдущим примерам приведены в таблице 3.

Пример 8.

Носитель готовят аналогично примеру 7.

Далее готовят водный раствор, содержащий 54,48 г $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{L})_y]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]$ и 18,16 г $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{L})_y]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]$, для чего в 100 мл воды при 70°C и перемешивании последовательно растворяют 24,72 г лимонной кислоты $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, 45,44 г парамолибдата аммония $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 9,0 г гидроксида кобальта (II) и 3,66 г основного карбоната никеля $\text{NiCO}_3\cdot m\text{Ni}(\text{OH})_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$. Далее добавлением воды объем раствора доводят до 150 мл ИК и ЯМР спектры полученного раствора содержат пики, характерные для обоих комплексных соединений (таблицы 1 и 2).

Проводят пропитку из избытка раствора, для чего 100 г носителя помещают в наклонную колбу роторного аппарата, приливают к нему 150 мл пропиточного раствора и пропитку проводят при 50°C и вращении 2 об/мин в течение 1 ч. Далее избыток раствора сливают, катализатор сушат при 120°C.

Полученный катализатор содержит, мас. %: суммарно $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{L})_y]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]$ и $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{L})_y]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]$ - 26,64; в том числе $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{L})_y]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]$ - 19,98; $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{L})_y]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]$ - 6,66; аморфный алюмосиликат - 21,9; $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ - остальное, что соответствует содержанию в прокаленном при 550°C катализаторе, мас. %: MoO_3 - 16,0; суммарно $\text{CoO}+\text{NiO}$ - 4,0; в том числе CoO - 3,0; NiO - 1,0; аморфный алюмосиликат - 25,0; Al_2O_3 - остальное. Массовое отношение $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{L})_y]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]/[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{L})_y]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]$ в катализаторе равно 3.

Катализатор имеет объем пор 0,5 см³/г, удельную поверхность 185 м²/г, средний диаметр пор 9 нм. Объемная механическая прочность катализатора, измеренная по методу Shell SMS 1471, равна 1,35 МПа.

Результаты тестирования в гидроочистке дизельного топлива и вакуумного газойля аналогично предыдущим примерам приведены в таблице 3.

Таблица 1.

Данные ЯМР ⁹⁵ Mo, ¹⁷ O и ¹³ C водных растворов.			
Образец	$\delta^{95}\text{Mo}$ (W) [П]	$\delta^{17}\text{O}$ (W)	$\delta^{13}\text{C}$
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{L})_y]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]$	86 (1360) [1,0]; 18 (1250) [0,75]	376 (800)	212,3; 202,3; 197,2; 121,2; 63,4

$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{L})_y]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]$	28 (1300) [1,0]; -62 (880) [0,8]	863 (800); 313 (500); 257 (550)	195,0; 188,6; 185,8; 104,7; 54,2
---	----------------------------------	---------------------------------	----------------------------------

δ - химический сдвиг, ppm; W - ширина линии, Герц; I - относительная интенсивность.

Таблица 2.

ИК-спектры биметаллических комплексных соединений в растворе. Приведено положение полос поглощения в см^{-1} .

Отнесения	$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{L})_y]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]$	$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{L})_y]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]$
$\nu(\text{C}=\text{O})$	1712	1718
$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$	1615,1585,1562	1613, 1580,1555
$\nu_{\text{s}}(\text{COO})$	1458,1415	1440,1410
$\nu(\text{C}-\text{O})$	1292,1269	1293,1265
Скелетные колебания цитратного лиганда	1186,1153	1185,1152
$\nu(\text{C}-\text{O})$	1079	1078
$\nu(\text{Mo}=\text{O})$	936,921,909,895,862	934,920,907,890,860
$\nu(\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo})$	800,739,714,689,641,618	795,740,710,687,633,620
$\delta(\text{OMoO})$	543,521	545,515

Таблица 3.

Остаточное содержание серы при гидроочистке углеводородного сырья.

Катализатор из примера	1 (прототип)	2	3	4	5	6	7	8
Остаточное содержание серы в продуктах, ppm								
Гидроочистка дизельного топлива	20	10	10	9	9	8	8	9
Гидроочистка вакуумного газойля**	340	300	280	260	260	205	250	240

* - Гидроочистку дизельного топлива (1,45% серы, к.к. 360°C) проводят при температуре 345°C, давлении 3,5 МПа, массовом расходе дизельного топлива 1,5 ч⁻¹ объемном отношении водород/дизельное топливо 400.** - Гидроочистку вакуумного газойля (2,68% серы, к.к. 540°C) проводят при 375°C, давлении 6,0 МПа, массовом расходе вакуумного газойля 1 ч⁻¹, объемном отношении водород/сырье 500.

Таким образом, как видно из приведенных примеров, предлагаемый катализатор за счет своего химического состава имеет высокую активность, значительно превосходящую активность катализатора-прототипа в гидроочистке углеводородного сырья.

Формула изобретения

1. Катализатор гидроочистки углеводородного сырья, включающий в свой состав кобальт, никель, молибден, алюминий и кремний, отличающийся тем, что он содержит кобальт, никель и молибден в форме биметаллических комплексных соединений $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{L})_y]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]$ и $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{L})_y]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]$, где L - частично депротонированная форма лимонной кислоты $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7$; x=0 или 2; y=0 или 1; кремний в форме аморфного алюмосиликата, алюминий в форме $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и аморфного алюмосиликата, при этом компоненты содержатся в следующих концентрациях, мас. %: суммарно $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{L})_y]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]$ и $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{L})_y]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]$ - 24,5-39,0; в том числе $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{L})_y]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]$ - 6,2-29,5; $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{L})_y]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]$ - 6,2-29,5; аморфный алюмосиликат - 5,9-37,8; $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ - остальное, что соответствует содержанию в прокаленном при 550°C катализаторе, мас. %: MoO_3 - 14,0-24,0; суммарно $\text{CoO}+\text{NiO}$ - 3,6-6,0; в том числе CoO - 0,9-4,5; NiO - 0,9-4,5; аморфный алюмосиликат - 6,7-42,0; Al_2O_3 - остальное.

2. Катализатор по п.1, отличающийся тем, что биметаллические комплексные соединения содержатся в катализаторе в массовых отношениях $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{L})_y]_2$

$[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2] / [\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{L})_y]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2] = 0,33-3,00$.

3. Катализатор по п.1, отличающийся тем, что он имеет объем пор 0,4-0,7 см³/г, удельную поверхность 150-300 м²/г и средний диаметр пор 7-15 нм и представляет собой частицы с сечением в виде трилистника с диаметром описанной окружности 1,0-1,6 мм и длиной до 20 мкм, имеющие объемную механическую прочность, определяемую по методу Shell SMS 1471, не менее 1,0 МПа.

4. Катализатор по п.1, отличающийся тем, что входящий в состав катализатора аморфный алюмосиликат содержит кремний и алюминий в массовом отношении Si/Al=0,9 и характеризуется рентгенограммами, содержащими пик с максимумом 23,0°.

15

20

25

30

35

40

45