

Изобретение относится к мезопористому гелю, содержащему матрицу оксида алюминия, в которой могут быть гомогенно диспергированы один или более оксидов, выбранных из группы, состоящей из диоксида кремния, оксида бора, оксида фосфора, оксидов металлов групп VIII и VIB. Оно также относится к способу получения этого геля и его использованию как носителя катализаторов, катализатора для реакций кислого катализа и как катализатора гидрогенизации.

Из литературы (M.R.Manton and J. C. Davidtz. *Journal of Catalysis*, 1979, vol. 60, p. 156-166) известен способ синтеза аморфного алюмосиликата с высоким содержанием диоксида кремния (молярное соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=70-100$) и большой удельной поверхностью, характеризуемого ограниченным распределением мезопористости по размерам пор (37-150 ангстрем). Однако эти материалы не нашли практического применения.

Сравнительно недавно в Европатенте № 463673 и патентах США № 4992608 и 5049536 описан способ получения аморфных алюмосиликатов с высоким содержанием диоксида кремния ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=30-500$) и достаточно ограниченным распределением пор по размерам (средний диаметр около 10 Ангстрем и менее, причем поры диаметром более 30 Ангстрем по существу отсутствуют) и превосходными каталитическими свойствами в реакциях кислого катализа.

Совсем недавно в заявке МІ 93 А 002696 (Италия) описаны аморфные алюмосиликаты с высоким содержанием диоксида кремния, характеризующиеся большим пространственно ограниченным распределением мезомезопористости, полученные способом, в котором желирование проводят в точке кипения (или несколько выше) спиртов, полученных при гидролизе реагентов, без удаления спиртов из реакционной смеси.

В международной заявке WO 91/11390 описан способ получения новой группы мезопористых алюмосиликатов с высоким содержанием диоксида кремния, названных M41S, имеющих средний диаметр пор 20-100 ангстрем при их регулярном распределении в материале гексагональной (MCM-41) или кубической (MCM-48) структуры.

Полученный продукт характеризуется дифракционным рентгеновским спектром (далее сокращенно ДРС) на порошках, показывающим гексагональную структуру с двумерным порядком или структуру с кубической симметрией. Анализы, проведенные на электронном микроскопе с высокой разрешающей способностью (далее ЭМВР), показывают присутствие одномерной мезопористости, правильно организованной в сотовую гексагональную структуру в случае мезопористых алюмосиликатов с гексагональной симметрией (MCM-41).

Обнаружено (см. итальянскую заявку МІ 94 А 01399), что можно получить мезомезопористые металлосиликаты (с соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ более 20), характеризующиеся узким распределением размеров пор и их частичным упорядочением. Действительно, несмотря на полную аморфность, алюмосиликаты, полученные способом согласно заявке МІ 93 А 002696 и обозначенные ERS-8, дают на порошках ДРС, показывающий диффузионное отражение при малых углах, что указывает на узкий порядок мезопористой структуры. Такой уровень порядка позволяет определить материалы этой группы как промежуточные между упорядоченными (M41S) и полностью неупорядоченными (типа аморфных алюмосиликатов) материалами.

Однако материалы с большой удельной поверхностью и с большим объемом пор с регулируемыми размерами не ограничены только силикатами.

Например, ныне имеется практический интерес к катализаторам гидрогенизации, которые в большинстве состоят из металлов групп VIB и VIII на носителе из оксида алюминия (А. В. Stiles. "Catalysis manufacture, laboratory and commercial preparation", Dekker, New York, 1983; B. Delmon. "Studies in surface science and catalysis", vol. 53, 1989, p. 1-40). Сейчас стало очевидным, что для этих катализаторов гидрогенизации тяжелого сырья желательно иметь:

- ограниченную микропористую фракцию ($d<20$ Ангстрем) для минимизации явления селективности форм;
- распределение пор по размерам вне зоны макропористости ($d<500$ Ангстрем), поскольку низкая удельная поверхность была бы несовместима с удовлетворительным распределением активной фазы.

Ныне такие катализаторы получают пропиткой носителя указанными металлами при избытке или недостатке растворителя. Наиболее широко используемый носитель - оксид алюминия, имеющий удельную поверхность 200-250 м²/г и расширенное распределение диаметров пор, пик которого находится при 100 Ангстремах. Его удельную поверхность уменьшают окклюзией при насыщении.

Заявитель обнаружил новую группу материалов с улучшенными свойствами в сравнении с известными, а именно мезопористые гели, содержащие матрицу оксида алюминия, в которой могут быть гомогенно диспергированы один или более оксидов металлов, выбранных из группы, состоящей из диоксида кремния, оксида бора, оксида фосфора, оксидов металлов групп VIII и VIB, и отличающиеся регулируемым распределением пористости, большой удельной поверхностью и высокой дисперсностью вышеуказанных оксидов.

Эти материалы в зависимости от их химического состава можно успешно применять в различных случаях, например как мезопористые

носители с регулируемой пористостью для катализаторов, как катализаторы для реакций кислого катализа и как катализаторы гидрогенизации.

В частности, гели, состоящие только из оксида алюминия, или гели, содержащие оксид алюминия и один или более оксидов, выбранных из группы, состоящей из диоксида кремния, оксида бора и оксида фосфора (из которых предпочтителен диоксид кремния), хорошо подходят в качестве носителя катализаторов. Кроме того, присутствие этих оксидов позволяет использовать такие материалы как катализаторы в реакциях кислого катализа.

Гели согласно изобретению, содержащие оксид алюминия, оксиды металлов группы VIB и/или VIII и, возможно, один или более оксидов, выбранных из группы, состоящей из диоксида кремния, оксида бора и оксида фосфора (из которых предпочтителен диоксид кремния), имеют высокую устойчивость при использовании в качестве катализатора гидрогенизации.

Первая цель изобретения - получение мезопористого геля, содержащего матрицу оксида алюминия, в которой могут быть гомогенно диспергированы один или более оксидов, выбранных из группы, состоящей из диоксида кремния, оксида бора, оксида фосфора и оксида металла группы VIII и/или VIB общей формулы MO_x , при следующих молярных соотношениях между указанными оксидами и оксидом алюминия:

$$SiO_2/Al_2O_3 = 0-3,0,$$

$$B_2O_3/Al_2O_3 = 0-4,0,$$

$$P_2O_5/Al_2O_3 = 0-0,2$$

$$MO_x/Al_2O_3 = 0-0,2$$

и имеют удельную поверхность 260-700 м²/г, удельный объем пор 0,2 - 1,0 см³/г и средний диаметр пор 20-70 Ангстрем.

Предпочтительны удельная поверхность 400-700 м²/г и диаметр пор 20-60 Ангстрем.

Гель согласно изобретению предпочтительно содержит или только оксид алюминия, или оксид алюминия и один или более оксидов, выбранных из группы, состоящей из диоксида кремния, оксида бора и/или оксида фосфора (из которых предпочтителен диоксид кремния).

Другой предпочтительный гель содержит оксид алюминия, оксиды металлов групп VIB и/или VIII и, возможно, один или более оксидов, выбранных из группы, состоящей из диоксида кремния, оксида бора и/или оксида фосфора (из которых предпочтителен диоксид кремния). Из металлов предпочтителен Mo из подгруппы VIB и Ni из группы VIII.

ДРС на порошках этих мезопористых гелей (названных TEG), записанный на вертикальном дифрактометре Philips, оборудованном пропорциональным счетчиком импульсов, отклоняющимися и принимающими разветвлениями 1/6° и меднокалиевым (CuKα) источником α-

частиц ($\lambda=1,54178$ Ангстрем), могут иметь расширенные дифракционные линии или диффузное рассеяние при углах не более $2\theta=5^\circ$, что можно объяснить ближним порядком мезопористой структуры с ограниченной структурной корреляцией по существу только ближайших частей, причем всегда наблюдалось слабое и расширенное отражение в области больших углов, указывающее на зарождение кристаллической фазы типа γ-оксида алюминия.

Этот мезопористый гель характеризуется удельной поверхностью 260-700 м²/г, определенной методом В.Е.Т. путем циклической адсорбции-десорбции N₂ при температуре жидкого азота (77K) на приборе Carlo Erba Sorptomatic 1900, и удельным объемом пор 0,2-1,0 см³. Диаметр пор 70-20 Ангстрем, поэтому, согласно терминологии IUPAC ("Manual of Symbols & Terminology", 1972, Appendix 2, Part 1, Coll. Surface Chem. Pure Appl. Chem., vol.31, p.578), в которой микропорами считаются поры диаметром менее 20 Ангстрем, а мезопорами 20-500 Ангстрем, этот гель классифицировали как мезопористое твердое вещество.

Гели согласно изобретению могут быть получены способом, который включает:

а) приготовление раствора алкоголята алюминия формулы $Al(OR)_3$, где R - нормальный или разветвленный C₁-C₅-алкил, возможно источника одного или более элементов, выбранных из группы, состоящей из бора, фосфора и/или соединения металла группы VIII, растворимого в спирте формулы R"OH, в которой R" - нормальный или разветвленный C₁-C₅-алкил;

б) гидролиз и желирование полученного при выполнении операции (а) спиртового раствора при температуре 20-80°C водным раствором, содержащим гидроксид тетраалкиламмония формулы R'₄N-OH, где R' - нормальный или разветвленный C₂-C₇-алкил и, возможно, растворимое в щелочной среде соединение металла группы VIB, причем компоненты реакционной смеси соответствуют следующим молярным соотношениям:

$$H_2O/Al_2O_3 = 15-100$$

$$R''-OH/Al_2O_3 = 5-50$$

$$R'_4N-OH/Al_2O_3 = 0,3-5$$

$$SiO_2/Al_2O_3 = 0-3,0$$

$$B_2O_3/Al_2O_3 = 0-4,0$$

$$P_2O_5/Al_2O_3 = 0-0,2$$

$$MO_x/Al_2O_3 = 0-0,2;$$

в) сушка и кальцинирование геля, полученного при выполнении операции (б).

Источник диоксида кремния может быть выбран из группы тетраалкилортосиликатов формулы $Si(OR''')_4$, где R''' - C₁-C₃-алкил; источник бора - из группы, состоящей из борной кислоты и триалкилборатов формулы $B(OR^{IV})_3$, где R^{IV} может быть, например, этил или пропил; источник фосфора - из группы, состоящей из

ортофосфорной кислоты и ее растворимых солей.

Растворимыми в спиртовой среде соединениями металлов группы VIII могут быть, например, ацетилацетонаты.

Растворимыми в щелочной среде соединениями металлов группы VIB могут быть их любые водорастворимые соединения, например $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot\text{H}_2\text{O}$.

При выполнении операции (б) порядок добавления двух растворов не имеет значения. После такого добавления вязкость смеси увеличивается до уровня, прямо зависящего от температуры и состава смеси, пока не образуется гель. Желирование заканчивается через 1 мин - 3 ч. Затем гель может быть подвергнут старению в течение 1-72 ч при температуре 20-80° С.

При операции (в) гель, полученный после выполнения операции (б), высушивают при температуре 50-60°С под вакуумом и окончательно кальцинируют на воздухе при температуре 450-550°С в течение 6-8 ч.

Как уже упоминалось, гели согласно изобретению в зависимости от химического состава можно использовать как носители для катализаторов, как кислые катализаторы, если они содержат один или более оксидов, выбранных из группы, состоящей из двуокиси кремния, оксида бора, оксида фосфора, как катализаторы гидрогенизации, если они содержат металлы групп VIB и VIII. В последнем случае они также могут быть, например, насыщены водными растворами соединений металлов групп VIII и VIB.

Для понимания сущности изобретения и его практического воплощения ниже приведены примеры, которые, однако, не ограничивают объем изобретения.

Пример 1. 50 г втор-бутилата алюминия, нагревая, растворили в 100 г н-бутанола. Полученный раствор быстро при интенсивном перемешивании добавили к 100 г 12,8%-ного водного раствора гидроксида тетрапропиламмония (ТПА-ОН). Состав смеси, выраженный в молярных соотношениях: $\text{TPA-ON}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,63$; $\text{n-C}_4\text{H}_9\text{OH}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 13,5$; $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 48,4$.

Примерно через 3 мин раствор, который к тому времени стал более вязким, начал мутнеть, пока не стал окончательно белым. Затем полученный гель высушили в ротационном испарителе при 60°С под вакуумом и оставшееся твердое вещество кальцинировали в течение 8 ч при 550 С.

Полученный таким образом материал имел удельную поверхность 267 м²/г, удельный объем пор 0,438 см³/г и распределение размеров диаметров пор, сосредоточенное в зоне около 55 Ангстрем (фиг.2). ДРС в области больших углов имел вид, типичный для γ -оксида алюминия (фиг.1), тогда как в области малых углов не было особенного когерентного рассеяния (фиг.3, кривая В).

Пример 2. 26 г втор-бутилата алюминия, нагревая, растворили в 100 г н-бутанола. Затем добавили 2,1 г тетраэтилортосиликата. Полученный раствор быстро при интенсивном перемешивании добавили к 50 г 12,8%-ного водного раствора гидроксида тетрапропиламмония (ТПА-ОН).

Состав смеси, выраженный в молярных соотношениях: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,191$; $\text{TPA-ON}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,6$; $\text{n-C}_4\text{H}_9\text{OH}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 12,8$; $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 45,8$.

Смесь стала густой, но осталась полупрозрачной и гомогенной. Раствор высушили в ротационном испарителе при 60°С под вакуумом и остаток кальцинировали в течение 8 ч при 550° С.

Полученный материал имел удельную поверхность 428 м²/г, удельный объем пор 0,522 см³/г и распределение размеров диаметров пор, сосредоточенное в зоне около 45 ангстрем (фиг.5). ДРС показал слабое рассеяние в пределах 1-4° угла 2 θ (фиг.3, кривая А). Слабое и диффузное рассеяния, вследствие начала образования фазы типа γ -оксида алюминия, можно было наблюдать в областях углов 2 θ 45 и 66°.

Пример 3. 26 г втор-бутилата алюминия, нагревая, растворили в 50 г н-бутанола. Затем добавили 4,8 г тетраэтилортосиликата. Полученный раствор быстро при интенсивном перемешивании добавили к 50 г 12,8%-ного водного раствора гидроксида тетрапропиламмония (ТПА-ОН).

Состав смеси, выраженный в молярных соотношениях: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,436$; $\text{TPA-ON}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,6$; $\text{n-C}_4\text{H}_9\text{OH}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 12,8$; $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 45,8$.

Гель высушили в ротационном испарителе при 60° С под вакуумом и остаток кальцинировали в течение 8 ч при 550°С.

Полученный материал имел удельную поверхность 534 м²/г, удельный объем пор 0,332 см³/г и распределение размеров диаметров пор, сосредоточенное в зоне около 40 Ангстрем. ДРС показал слабое рассеяние в пределах 1-4° угла 2 θ (фиг.3, кривая А). Слабое и диффузное рассеяния, вследствие начала образования фазы типа γ -оксида алюминия, можно было наблюдать в областях 45 и 66° угла 2 θ .

Пример 4. Первый раствор приготовили при нагревании из 24,6 г втор-бутилата алюминия в 47,9 г н-бутанола с последующим добавлением 5,2 г тетраэтилортосиликата и 0,82 г ацетилацетоната никеля. Получили прозрачный гомогенный зеленый раствор. Второй раствор приготовили, растворив 1,2 г тетрагидрата гептамолибдата аммония в 47,6 г 12,8%-ного водного раствора ТПА-ОН. Первый раствор быстро добавили к второму.

Состав смеси, выраженный в молярных соотношениях: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,5$; $\text{TPA-ON}/\text{Al}_2\text{O}_3$

$= 0,6$; $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 12,9$; $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 46,2$; $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,13$; $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,06$.

В конце реакции получили однородный студенистый и густой зелено-голубого цвета продукт, который высушили в ротационном испарителе при 60°C под вакуумом и кальцинировали в течение 8 ч при 550°C .

Полученный материал имел удельную поверхность $610 \text{ м}^2/\text{г}$, удельный объем пор $0,97 \text{ см}^3/\text{г}$ и распределение размеров диаметров пор, сосредоточенное в зоне около 40 Ангстрем (фиг. 8). ДРС показал слабое рассеяние в пределах $2\Theta = 1-3^\circ$ (фиг. 6, кривая А, сравнительная кривая В подобна кривой в примере 1). Слабое и диффузное, вследствие начала образования фазы типа γ -оксида алюминия, рассеяния наблюдались в области углов 2Θ 45 и 66° .

Отсутствие рассеяния, присущего кристаллическим фазам Мо и Ni, указывало на высокую степень дисперсии этих двух металлов в алюмосиликатной смеси.

Пример 5. Первый раствор приготовили при нагревании из 24,6 г втор-бутилата алюминия в 47,9 г н-бутанола с последующим добавлением 5,2 г тетраэтилортосиликата. Второй раствор получили, растворив 1,2 г тетрагидрата гептамолибдата аммония в 47,6 г 12,8%-ного водного раствора ТПА-ОН. Этот раствор влили при 90°C в колбу с обратным холодильником.

Затем первый раствор быстро при интенсивном перемешивании добавили к второму и полученную смесь при перемешивании выдерживали при 90°C в течение 1 ч.

Состав смеси, выраженный в молярных соотношениях: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,5$; $\text{ТПА-ОН}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,6$; $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 12,9$; $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 46,5$; $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,13$; $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,06$.

В конце реакции получили однородный студенистый продукт, который после охлаждения высушили в ротационном испарителе при $50-60^\circ\text{C}$ под вакуумом и кальцинировали в течение 8 ч при 550°C .

Полученный материал имел удельную поверхность $414 \text{ м}^2/\text{г}$, удельный объем пор $0,347 \text{ см}^3/\text{г}$ и распределение размеров пор, сосредоточенное в зоне около 40 ангстрем. ДРС показал слабое рассеяние при 2Θ в интервале $1-4^\circ$. Слабое и диффузное рассеяния наблюдались в области углов 2Θ 45 и 66° как следствие начала образования фазы типа γ -оксида алюминия.

Пример 6. Пример 5 повторили с тем отличием, что изменили порядок смешивания первого и второго растворов.

Полученный при этом материал имел удельную поверхность $368 \text{ м}^2/\text{г}$, удельный объем пор $0,372 \text{ см}^3/\text{г}$ и распределение размеров пор, сосредоточенное в зоне около 40 ангстрем. ДРС показал слабое рассеяние в пределах угла $2\Theta = 1-4^\circ$. Слабое и диффузное рассеяния, подобные показанным на фиг. 7, наблюдали в об-

ластях углов 2Θ 45 и 66° как следствие начала образования фазы типа γ -оксида алюминия.

Пример 7. Первый раствор получили при нагревании из 24,6 г втор-бутилата алюминия в 47,9 г н-бутанола с последующим добавлением 5,2 г тетраэтилортосиликата. Второй раствор получили, растворив 1,2 г тетрагидрата гептамолибдата аммония в 23,6 г 25,9% водного раствора ТПА-ОН. Этот раствор влили при 90°C в колбу с обратным холодильником.

Затем первый раствор быстро при интенсивном перемешивании добавили к второму и полученную смесь при перемешивании выдерживали при 90°C в течение 1 ч.

Состав смеси, выраженный в молярных соотношениях: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,5$; $\text{ТПА-ОН}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,6$; $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 12,9$; $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 19,4$; $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,13$; $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,06$.

В итоге получили однородный студенистый продукт, который после охлаждения высушили в ротационном испарителе при $50-60^\circ\text{C}$ под вакуумом и кальцинировали в течение 8 ч при 500°C .

Полученный материал имел удельную поверхность $543 \text{ м}^2/\text{г}$, удельный объем пор $0,357 \text{ см}^3/\text{г}$ и распределение размеров пор, сосредоточенное в зоне около 40 ангстрем. ДРС не показал заметного рассеяния. Слабое и диффузное рассеяния, подобные показанным на фиг. 7, наблюдались в областях углов 2Θ 45 и 66° как следствие начала образования фазы типа γ -оксида алюминия.

Пример 8. Первый раствор получили при нагревании из 24,6 г втор-бутилата алюминия в 24,0 г н-бутанола с последующим добавлением 5,2 г тетраэтилортосиликата. Второй раствор получили, растворив 1,2 г тетрагидрата гептамолибдата аммония в 47,6 г 12,8%-ного водного раствора ТПА-ОН. Этот раствор влили при 90°C в колбу с обратным холодильником.

Затем первый раствор быстро при интенсивном перемешивании добавили к второму и полученную смесь при перемешивании выдерживали при 90°C в течение 1 ч. Состав смеси, выраженный в молярных соотношениях: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,5$; $\text{ТПА-ОН}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,6$; $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 6,5$; $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4,65$; $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,13$; $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,06$.

В итоге получили однородный студенистый продукт, который после охлаждения высушили в ротационном испарителе при $50-60^\circ\text{C}$ под вакуумом и кальцинировали в течение 8 ч при 500°C .

Полученный материал имел удельную поверхность $395 \text{ м}^2/\text{г}$, удельный объем пор $0,282 \text{ см}^3/\text{г}$ и распределение размеров пор, сосредоточенное в зоне около 40 ангстрем. ДРС не показал заметного рассеяния в области небольших углов. Слабое и диффузное рассеяния, подобные показанным на фиг. 7, вследствие начала

образования фазы типа γ -оксида алюминия, наблюдались в областях 45° и 66° углов 2Θ .

Пример 9. Первый раствор получили при нагревании из 24,6 г втор-бутилата алюминия в 24,8 г н-бутанола с последующим добавлением 5,2 г тетраэтилортосиликата.

Второй раствор получили, растворив 1,2 г тетрагидрата гептамолибдата аммония в 22,4 г 27,3%-ного водного раствора ТПА-ОН. Этот раствор влили при 90°C в колбу с обратным холодильником.

Затем первый раствор быстро при интенсивном перемешивании добавили к второму и полученную смесь при перемешивании выдерживали при 90°C в течение 1 ч.

Состав смеси, выраженный в молярных соотношениях: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,5$; $\text{ТПА-ОН}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,6$; $\text{n-C}_4\text{H}_9\text{ОН}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 6,5$; $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 18,2$; $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,13$.

В итоге получили гомогенный студенистый продукт, который после охлаждения высушили в ротационном испарителе при $50\text{--}60^\circ\text{C}$ под вакуумом и кальцинировали в течение 8 ч при 500°C .

Полученный материал имел удельную поверхность $334 \text{ м}^2/\text{г}$, удельный объем пор $0,186 \text{ см}^3/\text{г}$ и распределение размеров пор, сосредоточенное в зоне около 40 ангстрем. ДРС не показал заметного рассеяния в области небольших углов. Слабое и диффузное рассеяния, подобные показанным на фиг.7, наблюдались, вследствие начала образования фазы типа γ -оксида алюминия, в областях углов 2Θ 45° и 66° .

Пример 10. Первый раствор получили при нагревании из 20 г втор-бутилата алюминия в 38 г н-бутанола с последующим добавлением 4,1 г тетраэтилортосиликата и 0,65 г ацетилацетоната никеля. Второй раствор получили, растворив 0,96 г тетрагидрата гептамолибдата аммония в 40 г 18,8%-ного водного раствора ТПА-ОН. Затем первый раствор быстро при интенсивном перемешивании добавили к второму.

Состав смеси, выраженный в молярных соотношениях: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,5$; $\text{ТПА-ОН}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,6$; $\text{n-C}_4\text{H}_9\text{ОН}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 12,9$; $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 46,2$; $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,13$.

В итоге получили студенистый и густой гомогенный зелено-голубой продукт, который высушили в ротационном испарителе при 60°C под вакуумом и кальцинировали в течение 8 ч при 550°C .

Полученный материал имел удельную поверхность $454 \text{ м}^2/\text{г}$, удельный объем пор $0,573 \text{ см}^3/\text{г}$ и распределение размеров пор, сосредоточенное в диапазоне 40-60 ангстрем. ДРС показал слабое рассеяние в интервале углов $2\Theta = 1\text{--}4^\circ$. Слабое и диффузное рассеяния, подобные показанным на фиг.7, наблюдались, вследствие начала образования фазы типа γ -оксида алюминия, в областях углов 2Θ 45° и 66° .

Пример 11. Первый - зеленого цвета - прозрачный раствор получили при нагревании из 24,6 г втор-бутилата алюминия в 47,9 г н-бутанола с последующим добавлением 5,2 г тетраэтилортосиликата и 0,82 г ацетилацетоната никеля. Второй раствор получили, растворив 1,2 г тетрагидрата гептамолибдата аммония в 56,5 г 25,9%-ного водного раствора ТПА-ОН. Затем первый раствор быстро при интенсивном перемешивании добавили к второму. Состав смеси, выраженный в молярных соотношениях: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,5$; $\text{ТПА-ОН}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,43$; $\text{n-C}_4\text{H}_9\text{ОН}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 12,9$; $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 46,2$; $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,13$; $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,06$.

В итоге получили студенистый и густой гомогенный зелено-голубой продукт, который высушили в ротационном испарителе при $50\text{--}60^\circ\text{C}$ под вакуумом и кальцинировали в течение 8 ч при 550°C .

Полученный материал имел удельную поверхность $511 \text{ м}^2/\text{г}$, удельный объем пор $0,375 \text{ см}^3/\text{г}$ и распределение размеров пор, сосредоточенное при диаметре 37 ангстрем. ДРС показал слабое рассеяние в пределах $2\Theta = 1\text{--}4^\circ$. Слабое и диффузное рассеяния наблюдались приблизительно при углах 10° , 45° и 66° как следствие начала образования фазы типа γ -оксида алюминия.

Пример 12. Первый раствор получили при нагревании из 24,6 г втор-бутилата алюминия в 95 г н-бутанола с последующим добавлением 10,6 г тетраэтилортосиликата. Этот раствор быстро при интенсивном перемешивании добавили к второму раствору, полученному растворением 2,4 г тетрагидрата гептамолибдата аммония в 95 г 12,8%-ного водного раствора ТПА-ОН.

Состав смеси, выраженный в молярных соотношениях: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,5$; $\text{ТПА-ОН}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,6$; $\text{n-C}_4\text{H}_9\text{ОН}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 12,9$; $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 46,2$; $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,13$.

В итоге получили студенистый и густой гомогенный продукт, который высушили в ротационном испарителе при $50\text{--}60^\circ\text{C}$ под вакуумом и кальцинировали в течение 8 ч при 550°C .

15 г полученного материала тонко измельчили и следующим образом обработали раствором 6,98 г нитрата никеля в 45 г воды:

смесь перемешивали в течение 1 ч при 80°C ;

полностью удалили растворитель из смеси в ротационном испарителе в течение 1 ч при 50°C под вакуумом;

высушили при 100°C в течение 12 ч;

кальцинировали при 400°C в течение 4 ч в потоке воздуха.

Полученный материал имел тот же химический состав, что и в примере 4;

удельная поверхность $579 \text{ м}^2/\text{г}$, удельный объем пор $0,311 \text{ см}^3/\text{г}$ и распределение размеров пор, сосредоточенное при 25 ангстремах (фиг. 10). Слабое и диффузное рассеяния, вследствие начала образования фазы типа γ -оксид алюми-

ния, наблюдалось в области углов 20 примерно 45 и 66°, несмотря на то, что не было ни когерентного рассеяния в области небольших углов, ни отражений, которые могли быть вызваны кристаллическими фазами Mo и Ni (фиг.9).

Пример 13. 12г втор-бутилата алюминия при нагревании растворили в 40 г н-бутанола, добавили 0,5 г борной кислоты и полученный раствор быстро при интенсивном перемешивании влили в 12 г 12,8% водного раствора гидроксида тетрапропиламмония (ТПА-ОН).

Состав смеси, выраженный в молярных соотношениях: $B_2O_3/Al_2O_3 = 0,165$; $ТПА-ОН/Al_2O_3 = 0,31$; $n-C_4H_9OH/Al_2O_3 = 22,1$; $H_2O/Al_2O_3 = 23,8$.

При смешивании реагентов сначала образовывался белый гель, который повторно диспергировали при перемешивании с получением густого полупрозрачного гомогенного раствора, который упаривали в ротационном испарителе при 60°C под вакуумом, а остаток кальцинировали в течение 8 ч при 550°C.

Полученный материал имел удельную поверхность 384 м²/г, удельный объем пор 0,371 см³/г и распределение размеров диаметров пор, сосредоточенное около 37 Ангстрем. ДРС показал отражение примерно при угле $2\theta = 1,3^\circ$. Слабое и диффузное рассеяния, подобные показанным на фиг. 4, можно было наблюдать, вследствие начала образования фазы типа γ -оксида алюминия, в областях углов 2θ 45 и 66°.

Пример 14 (каталитический тест). Катализатор согласно примеру 4 был испытан во взвешенном виде при водородном обессеривании (ВОС) легкого рециклового масла (ЛРМ) из продуктов каталитического крекинга, имеющего состав, указанный в колонке 1 таблицы. Перед контактом с сырьем катализатор предварительно сульфировали следующим образом. 0,8 г катализатора загружали в автоклав с 10 мл н-цетана и 0,8 г CS₂. В автоклав нагнетали водород H₂ и со скоростью 30°C/мин довели температуру до 360°C с перемешиванием при 80 об/мин. Сульфирование продолжали в течение 8 ч при постоянном давлении 80 атм.

После сброса давления н-цетан удалили пипеткой, а катализатор промыли в реакторе несколькими миллилитрами сырья (ЛРМ).

Затем провели тест на каталитическую активность с 10 мл сырья (ЛРМ) в среде H₂ при достигнутой за 20 мин температуре 360°C, постоянном в течение всей реакции давлении 80 атм и перемешивании со скоростью 20 об/мин. Реакция длилась 110 мин, включая предварительный нагрев. В таблице показаны в 1-й колонке состав и характеристики сырья (ЛРМ), а во 2-й - состав и характеристики смеси, полученной в итоге ВОС-теста.

Значительное уменьшение содержания серы, наблюдаемое при сравнении данных элементного анализа, показало, что материал/ со-

гласно примеру 4 обладает десульфидирующей, гидрогенизирующей и денитрирующей (в среде водорода) активностью и, следовательно, может быть успешно использован при водородном обессеривании.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Мезопористый гель, содержащий матрицу оксида алюминия, в которой могут быть гомогенно диспергированы один или более оксидов, выбранных из группы, включающей диоксид кремния, оксид бора, оксид фосфора, оксид металла группы VIII и/или VIB общей формулы MO_x, при следующих молярных соотношениях между указанными оксидами и оксидом алюминия:

$$SiO_2/Al_2O_3 = 0-3,0$$

$$B_2O_3/Al_2O_3 = 0-4,0$$

$$P_2O_5/Al_2O_3 = 0-0,2$$

$$MO_x/Al_2O_3 = 0-0,2,$$

и имеющий удельную поверхность 260-700 м²/г, удельный объем пор 0,2-1,0 см³/г и средний диаметр пор 20-70 Ангстрем.

2. Гель по п.1, отличающийся тем, что он имеет удельную поверхность 400-700 м²/г.

3. Гель по п.1, отличающийся тем, что он имеет средний диаметр пор 20-60 Ангстрем.

4. Гель по п.1, отличающийся тем, что он содержит оксид алюминия и один или более оксидов, выбранных из группы, включающей диоксид кремния, оксид бора и оксид фосфора.

5. Гель по п.1, отличающийся тем, что он содержит оксид алюминия и один или более оксидов металлов группы VIII и VI B.

6. Гель по п.5, отличающийся тем, что он содержит один или более оксидов, выбранных из группы, включающей диоксид кремния, оксид бора и оксид фосфора.

7. Гель по п.5, отличающийся тем, что в качестве металла группы VIB он содержит молибден, а в качестве металла группы VIII - никель.

8. Способ получения мезопористого геля по п.1, отличающийся тем, что он включает: а) приготовление раствора алко-голята алюминия формулы Al(OR)₃, где R - нормальный или разветвленный C₁-C₅-алкил, и, возможно, источника одного или более элементов, выбранных из группы, включающей кремний, бор, фосфор, и/или соединения металла группы VIII, растворимо в спиртовой среде, в спирте формулы R'OH, где R' - нормальный или разветвленный C₁-C₅-алкил; б) проведение гидролиза и гелеобразования спиртового раствора, полученного при выполнении операции (а), при температуре от 20 до 80°C с водным раствором, содержащим гидроксид тетраалкиламмония общей формулы R'₄N-OH, где R' - нормальный или разветвленный C₂-C₇-алкил, и, по возможности, растворимое в щелочной среде соединение металла группы VIB, причем компоненты реакционной

смеси удовлетворяют следующим молярным соотношениям:

$$\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 15-100$$

$$\text{R}''\text{-OH}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 5-50$$

$$\text{R}'_4\text{N-OH}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,3-5$$

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0-3,0$$

$$\text{B}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0-4,0$$

$$\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0-0,2$$

$$\text{MO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0-0,2;$$

в) сушку и кальцинирование геля, полученного при выполнении операции (б).

9. Способ по п.8, отличающийся тем, что источник диоксида кремния выбран из тетраалкилортосиликатов формулы $\text{Si}(\text{R}''')_4$, где R''' - C_1 - C_3 -алкил.

10. Способ по п.8, отличающийся тем, что источник бора выбран из группы, включающей борную кислоту и триалкилбораты формулы $\text{B}(\text{OR}^{\text{IV}})_3$, где R^{IV} - этил или пропил.

11. Способ по п.8, отличающийся тем, что источник фосфора выбран из группы, включающей ортофосфорную кислоту и растворимые фосфаты.

12. Способ по п.8, отличающийся тем, что в качестве растворимых в спиртовой среде соединений металлов VIII группы используют ацетилацетатонаты.

13. Способ по п.8, отличающийся тем, что в качестве растворимых в щелочной среде соединений металла VIIIB группы используют $(\text{NH}_4)_6\text{MO}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

14. Способ по п.8, отличающийся тем, что гелеобразование протекает от 1 мин до 3 ч.

15. Способ по п.8, отличающийся тем, что при выполнении операции (в) сушку проводят при температуре от 50 до 60°C в вакууме, а кальцинирование - на воздухе при температуре от 450 до 550°C в течение 6-8 ч.

16. Носитель катализаторов, отличающийся тем, что он содержит мезопористый гель по п.1.

17. Кислотный катализатор, отличающийся тем, что он содержит мезопористый гель по п.4.

18. Катализатор гидрогенизации, отличающийся тем, что он содержит мезопористый гель по п.5 или 6.

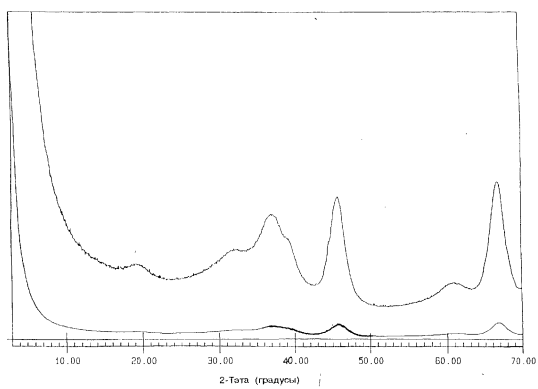
Сравнительные данные о составе и свойствах сырья и продукта каталитического обессеривания, полученного в аппарате периодического действия с применением катализатора согласно примеру 4

Показатели Результаты определения и единицы измерения для сырья для продукта

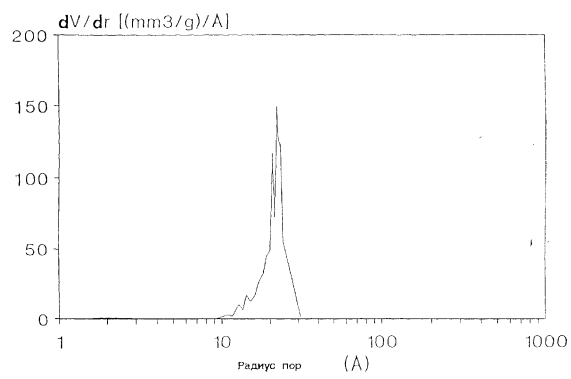
1	2	3
Плотность при 15 °С, г/см ³	0,964	0,939
Элементарный состав, % мас.:		
С	89,08	88,46
Н	9,63	10,44
О	0,23	<0,2
S	1,04	0,31
Н/С	1,297	1,416
Показатель пенетрации	192	179
Температура выкипания, °С		
- для 5 % исходной массы	231	219
- для 10 % исходной массы	246	235
- для 30 % исходной массы	284	271
- для 50 % исходной массы	311	296
- для 70 % исходной массы	337	325
- для 90 % исходной массы	373	366
- для 99 % исходной массы	420	414
Качественный состав, % мас. (по ГХ):		
- насыщенные соединения	22,6	23
1	2	3
- ароматические соединения	77,4	76,1
Состав "ароматики", % мас. (по МС):		
- моноароматические соединения	33,2	56,3
- диароматические соединения	49,4	33
PNA	17,4	10,7
Серосодержащие компоненты (определенные по AED), % мас.:		
- Бензтиофены (ниже - БТ)	24,3	-
- Дибензтиофены (ДБТ)	3,4	1,7
-C1 ДБТ	13,7	13,4
- C2 ДБТ	21,6	28,9
- C3+ДБТ	37	56

Примечания: "ГХ" - газовая хроматография;

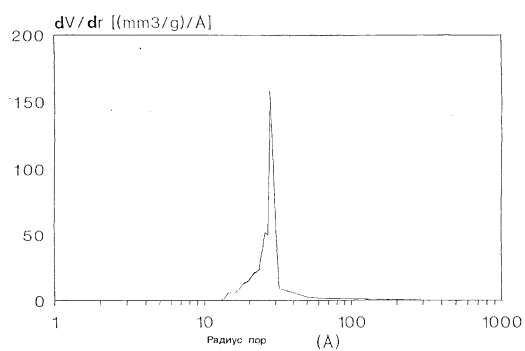
"МС" - масс-спектрометрия;



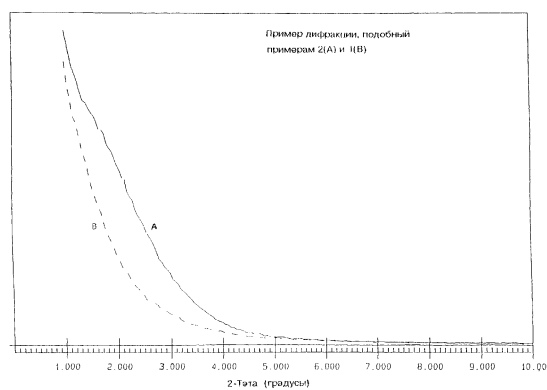
Фиг. 1



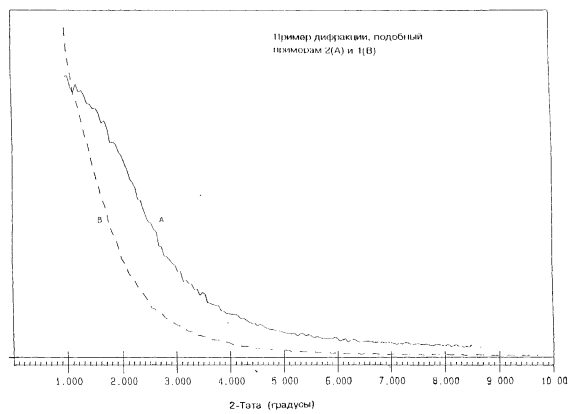
Фиг. 5



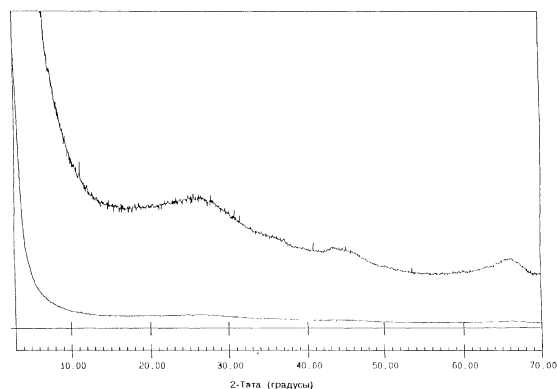
Фиг. 2



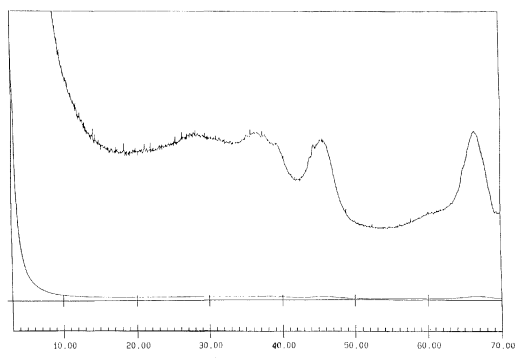
Фиг. 6



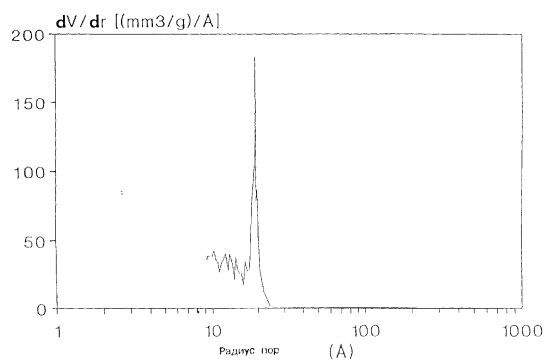
Фиг. 3



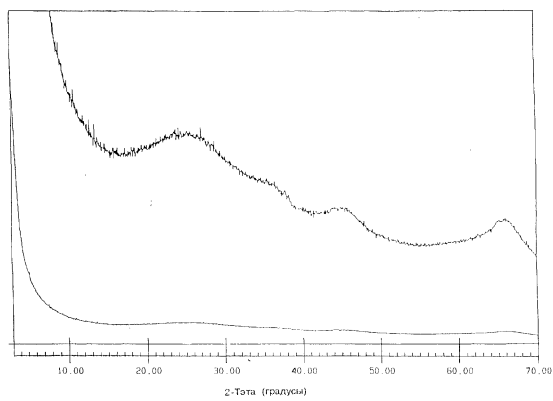
Фиг. 7



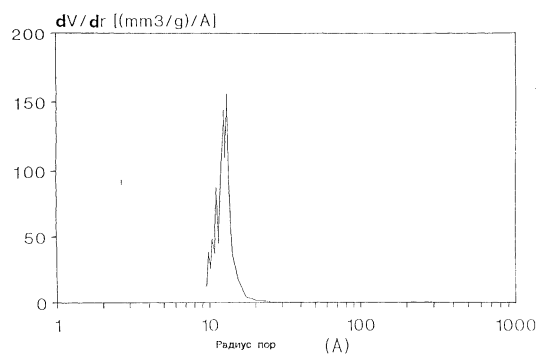
Фиг. 4



Фиг. 8



Фиг. 9



Фиг. 10

