

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(21) **202490963** (13) **A1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**

(43) Дата публикации заявки  
2024.07.26

(51) Int. Cl. *C01B 39/38* (2006.01)  
*B01J 29/40* (2006.01)

(22) Дата подачи заявки  
2022.10.28

(54) **МОЛЕКУЛЯРНОЕ СИТО ZSM-5, СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ, КАТАЛИЗАТОР ГИДРООЧИСТКИ, КАТАЛИЗАТОР ГИДРОДЕПАРАФИНИЗАЦИИ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ**

(31) 202111269100.0

(32) 2021.10.29

(33) CN

(86) PCT/CN2022/128201

(87) WO 2023/072237 2023.05.04

(71) Заявитель:

**ЧАЙНА ПЕТРОЛИУМ ЭНД  
КЕМИКАЛ КОРПОРЕЙШН;  
СИНОПЕК ДАЛЯНЬ РИСЕРЧ  
ИНСТИТЬЮТ ОФ ПЕТРОЛЕУМ  
ЭНД ПЕТРОКЕМИКАЛС КО., ЛТД.  
(CN)**

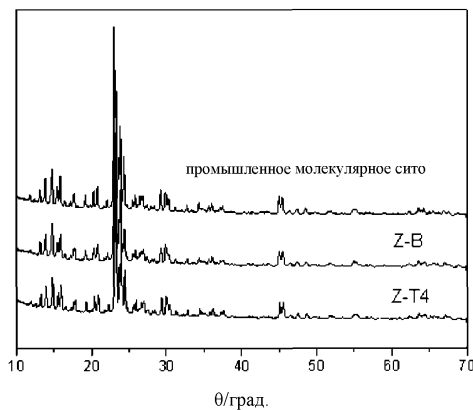
(72) Изобретатель:

**Хао Вэньюэ, Лю Чан, Го Цзюньхуэй,  
Цао Цзюньфэн, Ван Фэнлай (CN)**

(74) Представитель:

**Билык А.В., Поликарпов А.В.,  
Соколова М.В., Путинцев А.И.,  
Черкас Д.А., Игнатъев А.В., Дмитриев  
А.В., Бельтюкова М.В. (RU)**

(57) Предложены молекулярное сито ZSM-5, способ его получения и его применение, катализатор гидроочистки, катализатор гидродепарафинизации и их применение. Молекулярное сито ZSM-5 по настоящему изобретению имеет общее количество кислотных групп, определенное по пиридину методом инфракрасной спектроскопии, в диапазоне 0,03-0,40 ммоль/г, и общее количество кислотных групп, определенное по ди-трет-бутилпиридину методом инфракрасной спектроскопии, 0,002-0,02 ммоль/г; а объем мезопор молекулярного сита ZSM-5 составляет 10-20% от общего объема пор, и/или в молекулярном сите ZSM-5 объем мезопор 2-10 нм составляет 70-95% от общего объема мезопористых пор. Молекулярное сито имеет очевидные технические преимущества в качестве носителя или активного компонента, например катализатор гидродепарафинизации, полученный из молекулярного сита ZSM-5, используют для обработки нефтепродуктов, благодаря чему в то же время можно улучшить качество и выход нефтепродукта с низкой температурой конденсации.



**A1**

**202490963**

**202490963**

**A1**

**Молекулярное сито ZSM-5, способ его получения и его применение,  
катализатор гидроочистки, катализатор гидродепарафинизации и их применение**

Перекрестная ссылка на родственные заявки

По заявке испрашивается приоритет китайской патентной заявки № 202111269100.0, поданной 29 октября 2021 года, под названием «Модифицированное молекулярное сито ZSM-5, а также способ его получения и его применение», содержание которой специально и во всей полноте включено в этот документ посредством ссылки.

Область техники

Настоящее изобретение относится к технической области молекулярных сит и способу их получения, в частности к молекулярному сити ZSM-5, способу его получения и его применению, катализатору гидроочистки, катализатору гидродепарафинизации и их применению.

Уровень техники

Первое молекулярное сито, принадлежащее к семейству «Пентасил», названное молекулярным ситом ZSM-5, было успешно синтезировано Mobile Corporation с использованием гидроксида тетраэтиламмония в качестве темплатного агента в 1972 году. Появление указанного молекулярного сита ознаменовало важную веху в разработке молекулярных сит. В 1978 году Kokotailo et al. структурно проанализировали молекулярное сито ZSM-5 и подтвердили, что молекулярное сито имело трехмерную двойную структуру десятичленных кольцевых поровых каналов, которая состоит из прямого порового канала и синусоидального порового канала, при этом у двух наборов десятичленных кольцевых поровых каналов обнаружено ортогональное взаиморасположение, причем прямой десятичленный кольцевой поровый канал был параллелен оси  $b$  и имел диаметр пор  $0,53 \times 0,56$  нм, а синусоидальный десятичленный кольцевой поровый канал был параллелен оси  $a$  и имел диаметр пор  $0,51 \times 0,55$  нм, параметры кристаллической ячейки составляли  $a=2,017$  нм,  $b=1,996$  нм и  $c=1,343$  нм, такая характеристика структуры пор наделяла молекулярное сито свойствами селективности по форме и каталитическими свойствами. В реакции гидродепарафинизации использовали десятичленные кольцевые поровые каналы молекулярного сита, при этом молекулярно-динамические размеры большинства

циклических углеводов и изомерных алканов были больше, чем у молекулярного сита ZSM-5, поэтому большинство циклических углеводов и изомерных алканов не могут проникнуть в поровые каналы для осуществления реакции, тем самым реализуя селективный крекинг цепочечных углеводов с плохой низкотемпературной текучестью. Исходный порошок молекулярного сита ZSM-5 подвергался побочным реакциям из-за наличия пор и кислотности на внешней поверхности, что влияло на каталитические характеристики исходного порошка.

Для получения катализатора с высокой селективностью по пара-положению и стабильностью реакции молекулярное сито ZSM-5 необходимо модифицировать. Силанизация молекулярного сита является часто используемым и относительно эффективным методом модификации кислотности внешней поверхности. Существующий в настоящее время процесс силанизации можно подразделить на следующие способы: (1) способ вакуумного химического осаждения из паровой фазы; (2) способ проточного химического осаждения из паровой фазы; (3) способ жидкофазной химической пропитки; (4) способ осаждения жидкой фазы с обратным холодильником; (5) способ осаждения с помощью химической реакции; хотя эти способы включают разные процессы, каждый способ направлен на устранение кислотного центра внешней поверхности путем введения аморфного диоксида кремния на внешнюю поверхность молекулярного сита посредством осаждения. Однако традиционный способ силанизации необходимо повторять много раз, и осуществлять циркуляцию в процесс пропитки для достижения цели устранения кислотности внешней поверхности, что приводит к потере большого количества эфира кремниевой кислоты и значительному снижению эффективности процесса модификации; хотя улучшенный способ осаждения с помощью химической реакции повышает эффективность модификации и степень использования эфира кремниевой кислоты, этот способ требует специальных операций, что приводит к усложнению процесса и неизбежно приводит к проблеме закупорки поровых каналов.

#### Краткое описание изобретения

С целью преодоления недостатков предшествующего уровня техники в настоящей заявке предложено молекулярное сито ZSM-5, способ его получения и его применение, катализатор гидроочистки, катализатор гидродепарафинизации и их применение. Молекулярное сито ZSM-5 можно широко использовать в качестве носителя или активного компонента, например, молекулярное сито ZSM-5 можно использовать в качестве носителя для получения катализатора, который используют в процессе гидродепарафинизации прямогонного дизельного топлива, смешанного с частью

каталитического дизельного топлива и/или дизельного топлива коксования, и может одновременно улучшить качество и выход дизельного топлива с низкой температурой замерзания.

В первом аспекте изобретение обеспечивает молекулярное сито ZSM-5, имеющее общее количество кислотных групп, определенное по пиридины методом инфракрасной спектроскопии, в диапазоне 0,03-0,40 ммоль/г, и общее количество кислотных групп, определенное по ди-трет-бутилпиридину методом инфракрасной спектроскопии, в диапазоне 0,002-0,02 ммоль/г, а объем мезопор молекулярного сита ZSM-5 составляет 10-20% от общего объема пор, и/или в молекулярном сите ZSM-5 объем мезопор размером 2-10 нм составляет 70-95% от общего объема мезопор.

Во втором аспекте настоящее изобретение обеспечивает способ получения молекулярного сита ZSM-5 согласно изобретению, включающий следующие стадии:

(1) проведение гидротермической обработки исходного материала - молекулярного сита ZSM-5;

(2) удаление некаркасного алюминия из молекулярного сита, полученного на стадии (1);

(3) пропитка материала, полученного на стадии (2), раствором для защиты поровых каналов;

(4) обработка материала, полученного на стадии (3), органической кислотой;

(5) смешивание материала, полученного на стадии (4), с деалюминирующим и восполняющим кремний реагентом для деалюминирования и восполнения кремния;

(6) фильтрование, промывка, сушка и обжиг материала, полученного на стадии (5).

В третьем аспекте изобретение обеспечивает применение молекулярного сита в качестве носителя и/или активного компонента катализатора, предпочтительно в качестве носителя катализатора гидрирования.

В четвертом аспекте изобретение обеспечивает катализатор гидроочистки, включающий молекулярное сито ZSM-5 и активный компонент гидрирования согласно изобретению.

В пятом аспекте изобретение обеспечивает катализатор гидродепарафинизации, причем катализатор включает молекулярное сито ZSM-5 согласно изобретению, предпочтительно катализатор гидродепарафинизации включает молекулярное сито ZSM-5 и компонент из металла VIII группы, где молекулярное сито ZSM-5 содержится в количестве 30-90%, а компонент из металла VIII группы содержится в количестве 5-40% в пересчете на оксид, исходя из массы указанного катализатора.

В шестом аспекте изобретение обеспечивает применение катализатора гидродепарафинизации при гидродепарафинизации нефтепродуктов; предпочтительно, нефтепродукт представляет собой смесь прямогонного дизельного топлива и каталитического дизельного топлива и/или дизельного топлива коксования.

По сравнению с предшествующим уровнем техники изобретение имеет следующие преимущества:

1. Молекулярное сито ZSM-5 по настоящему изобретению имеет низкое общее количество кислотных групп, определенное по ди-трет-бутилпиридину методом инфракрасной спектроскопии, и демонстрирует подходящее распределение мезопор, при устранении кислоты в мезопорах и кислоты на внешней поверхности. Молекулярное сито ZSM-5 можно широко использовать в качестве носителя или активного компонента, например, молекулярное сито ZSM-5 можно использовать в качестве носителя для приготовления катализатора, который используют в процессе гидродепарафинизации прямогонного дизельного топлива в смеси с частью каталитического дизельного топлива и/или дизельного топлива коксования, и он может одновременно улучшить качество и выход дизельного топлива с низкой температурой замерзания.

2. Способ изготовления молекулярного сита ZSM-5 согласно изобретению имеет множество преимуществ: во-первых, посредством гидротермической обработки получают определенное количество мезопор, затем удаляют некаркасный алюминий, так что поровые каналы становятся более доступными, кислотные центры в не зигзагообразных поровых каналах избирательно удаляют в режиме защиты поровых каналов, большинство алюминиевых центров в не зигзагообразных поровых каналах замещаются атомами кремния без кислотности под действием деалюминирующего и восполняющего кремний реагента так, что структура молекулярного сита полностью сохраняется.

В предпочтительном воплощении изобретения небольшое количество кислотных центров на внешней поверхности и в мезопорах молекулярного сита может быть сохранено по мере необходимости, так что молекулярное сито имеет улучшенные эксплуатационные преимущества, например, когда молекулярное сито используют в катализаторе гидродепарафинизации, небольшое количество полициклических ароматических углеводородов в исходных материалах, которое можно легко адсорбировать, можно подвергать гидрированию с раскрытием кольца на слабых кислотных центрах в мезопорах и на внешней поверхности, что улучшает качество дизельного топлива; моноциклические углеводороды и изомерные цепочечные углеводороды, которые имеют большую массу и низкую температуру конденсации, с трудом проникают в микропористые поровые каналы молекулярного сита ZSM-5 и

сохраняются в продуктах из-за плохой конкурентной адсорбционной способности. Адсорбционная способность нормального алкана слабее, чем у ароматического углеводорода, и нормальный алкан не доминирует в конкурентной адсорбции вне порового канала, поэтому нормальный алкан поступает в каналы микропор для осуществления реакции селективного по форме крекинга с получением продукта первичного крекинга с пониженной температурой конденсации, уменьшенное количество кислотных центров на внешней поверхности предотвращает дальнейшее крекирование продукта крекинга на более низкомолекулярные компоненты, отличные от дизельной фракции, незаблокированный поровый канал позволяет продукту первичного крекинга со временем диффундировать из поровых каналов, вторичный крекинг подавляется и, наконец, значительно повышается выход дизельного топлива с низкой температурой конденсации.

#### Описание чертежей

На фиг. 1 показана рентгенограмма, полученная рентгеновской дифракцией (XRD) имеющегося в продаже молекулярного сита ZSM-5, молекулярного сита ZSM-5 Z-T4, полученного в примере 4 по настоящему изобретению, и молекулярного сита Z-B, полученного в сравнительном примере 1.

#### Конкретный режим осуществления изобретения

Функции и эффекты технического решения по настоящему изобретению дополнительно описаны ниже со ссылкой на примеры и сравнительные примеры, но нижеследующие примеры не предназначены для ограничения объема защиты изобретения.

Настоящее изобретение обеспечивает молекулярное сито ZSM-5, где молекулярное сито ZSM-5 имеет общее количество кислотных групп, определенное по пиридину методом инфракрасной спектроскопии, в диапазоне 0,03-0,40 ммоль/г (например, 0,03 ммоль/г, 0,04 ммоль/г), 0,05 ммоль/г, 0,06 ммоль/г, 0,07 ммоль/г, 0,08 ммоль/г, 0,09 ммоль/г, 0,10 ммоль/г, 0,11 ммоль/г, 0,12 ммоль/г, 0,13 ммоль/г, 0,14 ммоль/г, 0,15 ммоль/г, 0,16 ммоль/г, 0,17 ммоль/г, 0,18 ммоль/г, 0,19 ммоль/г, 0,20 ммоль/г, 0,21 ммоль/г, 0,22 ммоль/г, 0,23 ммоль/г, 0,24 ммоль/г, 0,25 ммоль/г, 0,26 ммоль/г, 0,27 ммоль/г, 0,28 ммоль/г, 0,29 ммоль/г, 0,30 ммоль/г, 0,31 ммоль/г, 0,32 ммоль/г, 0,33 ммоль/г, 0,34 ммоль/г, 0,35 ммоль/г, 0,36 ммоль/г, 0,37 ммоль/г, 0,38 ммоль/г, 0,39 ммоль/г, 0,40 ммоль/г), и общее количество кислотных групп, определенное по ди-трет-бутилпиридину методом инфракрасной спектроскопии, в диапазоне 0,002-0,02 ммоль/г

(например, 0,002 ммоль/г, 0,003 ммоль/г, 0,004 ммоль/г, 0,005 ммоль/г, 0,006 ммоль/г, 0,007 ммоль/г, 0,008 ммоль/г, 0,009 ммоль/г, 0,010 ммоль/г, 0,011 ммоль/г, 0,012 ммоль/г, 0,013 ммоль/г, 0,014 ммоль/г, 0,015 ммоль/г, 0,016 ммоль/г, 0,017 ммоль/г, 0,018 ммоль/г, 0,019/г, 0,020 ммоль/г); объем мезопор молекулярного сита ZSM-5 составляет 10-20% от общего объема пор, например, 10%, 11%, 12%, 13%, 14%, 15%, 16%, 17%, 18%, 19%, 20%; и/или в молекулярном сите ZSM-5 объем мезопор размером 2-10 нм составляет 70-95% от общего объема мезопор, например 71%, 72%, 73%, 74%, 75%, 76%, 77%, 78%, 79%, 80%, 81%, 82%, 83%, 84%, 85%, 86%, 87%, 88%, 89%, 90%, 91%, 92%, 93%, 94%, 95%.

Согласно предпочтительному воплощению изобретения молекулярное сито ZSM-5 имеет общее количество кислотных групп, определенное по пиридину методом инфракрасной спектроскопии, в диапазоне 0,10-0,20 ммоль/г (например, 0,10 ммоль/г, 0,11 ммоль/г, 0,12 ммоль/г, 0,13 ммоль/г, 0,14 ммоль/г, 0,15 ммоль/г, 0,16 ммоль/г, 0,17 ммоль/г, 0,18 ммоль/г, 0,19 ммоль/г, 0,20 ммоль/г), и общее количество кислотных групп, определенное по ди-трет-бутилпиридину методом инфракрасной спектроскопии, в диапазоне 0,005-0,01 ммоль/г (например, 0,005 ммоль/г, 0,006 ммоль/г, 0,007 ммоль/г, 0,008 ммоль/г, 0,009 ммоль/г, 0,010 ммоль/г).

Согласно предпочтительному воплощению изобретения отношение молярного отношения  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  на внешней поверхности указанного молекулярного сита ZSM-5 к общему молярному отношению  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  указанного молекулярного сита ZSM-5 находится в диапазоне (2-100):1, предпочтительно в диапазоне (5-30):1, например, 5:1, 6:1, 7:1, 8:1, 10:1, 11:1, 12: 1, 13:1, 14:1, 15:1, 16:1, 17:1, 18:1, 19:1, 20:1, 21:1, 22:1, 23:1, 24:1, 25:1, 26:1, 27:1, 28:1, 29:1, 30:1.

Согласно предпочтительному воплощению изобретения молярное отношение  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  на внешней поверхности указанного молекулярного сита ZSM-5 находится в диапазоне 200-1000, предпочтительно в диапазоне 500-1000.

Согласно предпочтительному воплощению изобретения общее молярное отношение  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  в указанном молекулярном сите ZSM-5 находится в диапазоне 30-100, предпочтительно в диапазоне 40-70.

Согласно предпочтительному воплощению изобретения объем мезопор молекулярного сита ZSM-5 составляет 10-20% от общего объема пор.

Согласно предпочтительному воплощению изобретения в молекулярном сите ZSM-5 объем мезопор размером 2-10 нм составляет 70-95% от общего объема мезопор.

Каждое из молекулярных сит, обладающих вышеуказанными свойствами изобретения, может достигать целей настоящего изобретения, изобретение не налагает особых требований на способ их получения; согласно предпочтительному воплощению

настоящего изобретения, изобретение обеспечивает способ получения молекулярного сита ZSM-5, включающий следующие стадии:

(1) проведение гидротермической обработки исходного материала - молекулярного сита ZSM-5;

(2) удаление некаркасного алюминия из молекулярного сита, полученного на стадии (1);

(3) пропитка материала, полученного на стадии (2), раствором для защиты поровых каналов;

(4) обработка материала, полученного на стадии (3), органической кислотой;

(5) смешивание материала, полученного на стадии (4), с деалюминирующим и восполняющим кремний реагентом для деалюминирования и восполнения кремния;

(6) фильтрование, промывка, сушка и обжиг материала, полученного на стадии (5).

В настоящем изобретении исходный материал, молекулярное сито ZSM-5, может представлять собой выпускаемый в промышленности продукт или микропористое молекулярное сито ZSM-5 водородного типа, полученное в соответствии с предшествующим уровнем техники. Предпочтительно исходный материал, молекулярное сито ZSM-5, имеет следующие свойства: молярное отношение  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  находится в диапазоне 30-100, удельная поверхность находится в диапазоне 300-450 м<sup>2</sup>/г, и объем пор находится в диапазоне 0,15-0,20 см<sup>3</sup>/г.

Согласно предпочтительному воплощению настоящего изобретения, на стадии (1) температура гидротермической обработки находится в диапазоне 400-700°C, предпочтительно в диапазоне 500-600°C.

Согласно настоящему изобретению, время гидротермической обработки регулируют в зависимости от температуры, и в настоящем изобретении время гидротермической обработки предпочтительно находится в диапазоне 0,5-5 ч, более предпочтительно в диапазоне 1-2 ч.

Согласно настоящему изобретению, давление гидротермической обработки регулируют в зависимости от температуры, и в настоящем изобретении давление гидротермической обработки находится в диапазоне 0,05-0,5 МПа, предпочтительно в диапазоне 0,1 -0,3 МПа.

В настоящем изобретении способы удаления некаркасного алюминия могут быть различными, включая, помимо прочего, удаление некаркасного алюминия с помощью буферного раствора, причем буферный раствор представляет собой смешанный раствор слабой кислоты и/или слабого основания и их соответствующей соли, смешанный раствор может в определенной степени противодействовать и смягчать влияние добавленной



сильной кислоты или сильного основания на значение рН раствора, тем самым сохраняя относительную стабильность значения рН раствора.

Если в настоящем изобретении не указано иное, раствор относится к водному раствору.

В настоящем изобретении слабая кислота предпочтительно представляет собой неорганическую кислоту и/или органическую кислоту, которая имеет размер молекул менее 0,5 нм и которая может быть удалена способом, не повреждающим структуру молекулярного сита.

Согласно предпочтительному воплощению настоящего изобретения, неорганическая кислота представляет собой одну или более кислот из фосфорной кислоты, угольной кислоты и борной кислоты.

Согласно предпочтительному воплощению настоящего изобретения, соль неорганической кислоты представляет собой одну или более солей из соли фосфата аммония, соли карбоната аммония и соли бората аммония.

Согласно предпочтительному воплощению настоящего изобретения, органическую кислоту выбирают из одноосновной кислоты или многоосновной кислоты С2-С6, предпочтительно из одной или более кислот, выбираемых из группы, состоящей из лимонной кислоты, муравьиной кислоты, уксусной кислоты, щавелевой кислоты, пропионовой кислоты, малоновой кислоты, масляной кислоты и янтарной кислоты.

Согласно предпочтительному воплощению изобретения, соль органической кислоты выбирают из солей одноосновных или многоосновных кислот С2-С6, предпочтительно из одной или более солей, выбираемых из группы, состоящей из цитрата аммония, формиата аммония, ацетата аммония, оксалата аммония, пропионата аммония, малоната аммония, бутирата аммония и сукцината аммония.

Согласно предпочтительному воплощению настоящего изобретения, более предпочтительно буферный раствор представляет собой один или более из раствора щавелевой кислоты и оксалата аммония и раствора уксусной кислоты и ацетата аммония.

Согласно предпочтительному воплощению настоящего изобретения, буферный раствор является кислым, и значение рН буферного раствора предпочтительно находится в диапазоне 4,5-6,5.

Согласно предпочтительному воплощению настоящего изобретения, молярная концентрация органической кислоты в буферном растворе находится в диапазоне 0,1-1,0 моль/л.

Дозировку буферного раствора согласно изобретению можно выбирать из широкого диапазона. Согласно предпочтительному воплощению изобретения объемное

соотношение жидкости и твердого вещества, буферного раствора и молекулярного сита, полученного на стадии (1), находится в диапазоне 3:1-10:1.

Согласно предпочтительному воплощению изобретения, процесс на стадии (2) включает: смешивание и перемешивание молекулярного сита, полученного на стадии (1), и буферного раствора, а затем проведение разделения твердой и жидкой фаз; возможно повторение вышеуказанных операций 2-4 раза; согласно изобретению предпочтительно температура обработки находится в диапазоне 40-80°C, и время обработки регулируют в зависимости от температуры, время обработки предпочтительно находится в диапазоне 0,5-3 ч.

В настоящем изобретении агент для защиты поровых каналов в составе раствора для защиты поровых каналов представляет собой неорганическую щелочь и/или органическую щелочь, которая имеет молекулярный размер менее 0,5 нм и может быть удалена путем обжига в режиме, не вызывающем повреждения структуры молекулярного сита, такую как одно или более соединений, выбираемых из группы, состоящей из водного раствора аммиака, этилендиамина, пропиламина, гидроксида тетраметиламмония, гидроксида тетраэтиламмония, гидроксида тетрапропиламмония, бромида тетраметиламмония и бромида тетраэтиламмония.

Согласно предпочтительному воплощению настоящего изобретения, на стадии (3) агент для защиты поровых каналов в составе раствора для защиты поровых каналов представляет собой одно или более соединений, выбираемых из группы, состоящей из изопропиламина, гидроксида тетраметиламмония, гидроксида тетраэтиламмония и гидроксида тетрапропиламмония.

Согласно предпочтительному воплощению настоящего изобретения, предпочтительно раствор для защиты поровых каналов представляет собой водный раствор агента для защиты поровых каналов, предпочтительно один или более растворов, выбираемых из группы, состоящей из раствора изопропиламина, раствора гидроксида тетраэтиламмония и раствора гидроксида тетрапропиламмония.

Согласно предпочтительному воплощению изобретения, предпочтительно концентрация раствора для защиты поровых каналов находится в диапазоне 0,8-2,0 моль/л.

Настоящее изобретение не налагает особых требований к способу пропитки, и в настоящем изобретении пропитка представляет собой пропитку эквивалентным объемом.

Согласно предпочтительному воплощению изобретения температура обработки пропиткой находится в диапазоне 20-25°C.

В настоящем изобретении органическая кислота на стадии (4) представляет собой органическую кислоту, которая имеет молекулярный размер в диапазоне от 0,55 нм до 2 нм и которая может быть удалена посредством обжига в режиме, не повреждающем структуру молекулярного сита. Например, одна или более кислот, выбираемых из группы, состоящей из органических кислот C7-C10.

Согласно предпочтительному воплощению изобретения, органическая кислота представляет собой одну или более органических кислот, выбираемых из группы, состоящей из 2-метилбензойной кислоты, 2-метилбензолсульфоновой кислоты, 2,4-диметилбензолсульфоновой кислоты, 2,4-диметилбензойной кислоты, 1,2,5-триметилбензолсульфоновой кислоты и 1,2,5-триметилбензойной кислоты.

Согласно предпочтительному воплощению настоящего изобретения, более предпочтительно органическая кислота на стадии (4) представляет собой одну или более кислот из 2,4-диметилбензолсульфоновой кислоты и 2,4-диметилбензойной кислоты.

Согласно предпочтительному воплощению изобретения, процесс обработки на стадии (4) включает следующие этапы: смешивание материала, полученного на стадии (3), с водой, предпочтительно объемное соотношение жидкости и твердого вещества, воды к материалу, полученному на стадии (3), находится в диапазоне 2:1-6:1, и затем добавление органической кислоты до тех пор, пока значение pH указанного раствора не уменьшится ниже 8, предпочтительно до диапазона 6,5-7,5.

В настоящем изобретении диапазон выбора видов деалюминирующего и восполняющего кремний реагента на стадии (5) широк, и согласно предпочтительному воплощению изобретения деалюминирующее и восполняющее кремний вещество деалюминирующего и восполняющего кремний реагента представляет собой одно или более соединений, выбираемых из группы, состоящей из кремнефтористоводородной кислоты, фторосиликата (включая, но не ограничиваясь перечисленным, гексафторсиликат аммония, кремнефтористоводородную кислоту, фторосиликат натрия), галогенида кремния (включая, но не ограничиваясь перечисленным, тетрагидрид кремния, тетрафторид кремния) и силикатного сложного эфира (включая но не ограничиваясь но не ограничиваясь перечисленным, этилортосиликатом), предпочтительно одно или более соединений, выбираемых из группы, состоящей из гексафторосиликата аммония, кремниевой кислоты, фторосиликата натрия, тетрагидрида кремния, тетрафторида кремния и этилортосиликата; более предпочтительно, деалюминирующий и восполняющий кремний реагент представляет собой по меньшей мере один реагент из раствора гексафторосиликата аммония и раствор тетраэтоксисилана.

Согласно предпочтительному воплощению изобретения, молярная концентрация dealюминирующего и восполняющего кремний реагента находится в диапазоне 0,3-1,0 моль/л.

Согласно изобретению, дозировку dealюминирующего и восполняющего кремний реагента, можно выбирать из широкого диапазона, а согласно предпочтительному воплощению изобретения количественное отношение материала, полученного на стадии (4), к dealюминирующему и восполняющему кремний реагенту находится в диапазоне 1:1-1:5.

Согласно предпочтительному воплощению настоящего изобретения, на стадии (5) температура смешивания находится в диапазоне 60-100°C.

Согласно предпочтительному воплощению настоящего изобретения, последовательность операций стадии (5) включает следующие этапы: нагревание материала, полученного на стадии (4), до температурного диапазона 60-100°C, непрерывное перемешивание, добавление по каплям dealюминирующего и восполняющего кремний реагента и непрерывное перемешивание в течение 60-120 минут после завершения процесса добавления по каплям.

Согласно предпочтительному воплощению настоящего изобретения фильтрование и промывку на стадии (6) предпочтительно выполняют с использованием обычного способа в данной области техники, температура сушки находится в диапазоне 100-150°C, время сушки находится в диапазоне 2-4 ч; температура обжига находится в диапазоне 400-600°C; время обжига находится в диапазоне 3-5 ч.

Изобретение обеспечивает применение молекулярного сита в качестве носителя и/или активного компонента катализатора, предпочтительно в качестве носителя катализатора гидрирования.

Настоящее изобретение обеспечивает катализатор гидроочистки, причем катализатор гидроочистки включает молекулярное сито ZSM-5 и активный гидрирующий компонент согласно изобретению; предпочтительно активный гидрирующий компонент представляет собой один или более компонентов, выбранных из группы, состоящей из металлов группы VIB, металлов группы VIIB и металлов группы VIII, предпочтительно один или более выбранных из группы, состоящей из Pt, Pd, Ni, W, Mo и Co.

Настоящее изобретение обеспечивает катализатор гидродепарафинизации, включающий молекулярное сито ZSM-5 согласно изобретению.

Согласно предпочтительному воплощению настоящего изобретения, катализатор гидродепарафинизации предпочтительно включает молекулярное сито ZSM-5 и компонент из металла VIII группы, при этом молекулярное сито ZSM-5 содержится в

количестве 30-90%, а компонент из металла VIII группы содержится в количестве 5-40% в пересчете на оксид, исходя из массы указанного катализатора.

Настоящее изобретение обеспечивает применение катализатора гидродепарафинизации согласно изобретению при гидродепарафинизации нефтепродуктов; предпочтительно нефтепродукт представляет собой смесь прямогонного дизельного топлива и каталитического дизельного топлива и/или дизельного топлива коксования.

Согласно предпочтительному воплощению изобретения, молярное отношение  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  на внешней поверхности указанного молекулярного сита ZSM-5 находится в диапазоне 200-1000, общее молярное отношение  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  указанного молекулярного сита ZSM-5 находится в диапазоне 30-100, молекулярное сито ZSM-5 имеет общее количество кислотных групп, определенных по пиридину методом инфракрасной спектроскопии, в диапазоне 0,03-0,40 ммоль/г и общее количество кислотных групп, определенных по ди-трет-бутилпиридину методом инфракрасной спектроскопии, в диапазоне 0,002-0,02 ммоль/г; а объем мезопор молекулярного сита ZSM-5 находится в диапазоне 10-20% от общего объема пор.

Согласно предпочтительному воплощению изобретения, молекулярное сито ZSM-5 предпочтительно имеет молярное отношение  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  на внешней поверхности в диапазоне 500-1000, а общее молярное отношение  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  в диапазоне 40- 70.

Согласно предпочтительному воплощению настоящего изобретения, предпочтительно молекулярное сито ZSM-5 имеет общее количество кислотных групп, определенных по пиридину методом инфракрасной спектроскопии, в диапазоне 0,10-0,20 ммоль/г и общее количество кислотных групп, определенных по ди-трет-бутилпиридину методом инфракрасной спектроскопии, в диапазоне 0,005-0,01 ммоль/г.

Согласно предпочтительному воплощению настоящего изобретения, предпочтительно мезопоры в молекулярном сите ZSM-5 представлены диаметром пор 2-10 нм, при этом объем мезопор 2-10 нм составляет 70-95% от общего объема мезопор. В настоящем изобретении мезопоры относятся к порам, имеющим диаметр 2-50 нм.

Согласно предпочтительному воплощению настоящего изобретения изобретение обеспечивает способ получения молекулярного сита ZSM-5, включающий следующие стадии:

- (1) проведение гидротермической обработки исходного материала - молекулярного сита ZSM-5;
- (2) удаление некаркасного алюминия из молекулярного сита, полученного на стадии (1);

(3) пропитка материала, полученного на стадии (2), раствором для защиты поровых каналов;

(4) обработка материала, полученного на стадии (3), органической кислотой;

(5) смешивание материала, полученного на (4), с деалюминирующим и восполняющим кремний реагентом для деалюминирования и восполнения кремния;

(6) фильтрование, промывка, сушка и обжиг материала, полученного на стадии (5).

Согласно предпочтительному воплощению настоящего изобретения предпочтительно на стадии (1) температура гидротермической обработки находится в диапазоне 400-700°C, более предпочтительно в диапазоне 500-600°C; время гидротермической обработки находится в диапазоне 0,5-5 ч, более предпочтительно в диапазоне 1-2 ч; давление гидротермической обработки находится в диапазоне 0,05-0,5 МПа, более предпочтительно в диапазоне 0,1-0,3 МПа.

Согласно предпочтительному воплощению настоящего изобретения, предпочтительно на стадии (2), способ удаления некаркасного алюминия может представлять собой способ удаления некаркасного алюминия с помощью буферного раствора. Используемый буферный раствор представляет собой один или более растворов из раствора щавелевой кислоты и оксалата аммония и раствора уксусной кислоты и ацетата аммония. Значение pH буферного раствора находится в диапазоне 4,5-6,5, предпочтительно в диапазоне 5,0-6,0. Молярная концентрация органической кислоты в буферном растворе находится в диапазоне 0,1-1,0 моль/л. Объемное соотношение жидкости и твердого вещества, буферного раствора и молекулярного сита, полученного на стадии (1), находится в диапазоне 3:1-10:1.

Согласно предпочтительному воплощению настоящего изобретения, конкретный процесс обработки на стадии (2) предпочтительно включает: смешивание и перемешивание молекулярного сита, полученного на стадии (1), и буферного раствора, при этом температура обработки находится в диапазоне 40-80°C, а время обработки находится в диапазоне 0,5-3 ч, смесь затем подвергают разделению твердой и жидкой фаз (например, фильтрованию с отсасыванием), и вышеуказанные операции повторяют 2-4 раза.

Согласно предпочтительному воплощению настоящего изобретения, раствор для защиты поровых каналов на стадии (3) предпочтительно представляет собой один или более растворов, выбираемых из группы, состоящей из раствора изопропиламина, раствора гидроксида тетраэтиламмония и раствора гидроксида тетрапропиламмония.

Концентрация раствора для защиты поровых каналов находится в диапазоне 0,8-2,0 моль/л, предпочтительно в диапазоне 1,1-1,5 моль/л.

Согласно предпочтительному воплощению настоящего изобретения, пропитка на стадии (3) предпочтительно представляет собой пропитку эквивалентным объемом. Температура обработки пропиткой соответствует нормальной атмосферной температуре, обычно в диапазоне 20-25°C.

Согласно предпочтительному воплощению настоящего изобретения органическая кислота на стадии (4) предпочтительно представляет собой одну или более кислот из 2,4-диметилбензолсульфоновой кислоты и 2,5-диметилбензойной кислоты.

Согласно предпочтительному воплощению настоящего изобретения, конкретные операции предпочтительно являются следующими: первоначальное смешивание материала, полученного на стадии (3), с водой, при этом объемное соотношение жидкости и твердого вещества, воды и материала, полученного на стадии (3), находится в диапазоне 2:1-6:1, и затем добавление органической кислоты до тех пор, пока значение pH указанного раствора не уменьшится ниже 8, предпочтительно до диапазона 6,5-7,5.

Согласно предпочтительному воплощению настоящего изобретения деалюминирующий и восполняющий кремний реагент на стадии (5) предпочтительно представляет собой по меньшей мере один реагент из раствора гексафторсилката аммония и раствора тетраэтоксисилана. Молярная концентрация деалюминирующего и восполняющего кремний реагента находится в диапазоне 0,3-1,0 моль/л. Количественное отношение материала, полученного на стадии (4), к деалюминирующему и восполняющему кремний реагенту находится в диапазоне 1:1-1:5. Температура смешивания находится в диапазоне 60-100°C.

Согласно предпочтительному воплощению настоящего изобретения конкретная последовательность операций стадии (5) предпочтительно включает следующие этапы: быстрый нагрев материала, полученного на стадии (4), до диапазона температур 60-100°C, непрерывное перемешивание, добавление по каплям деалюминирующего и восполняющего кремний реагента, и непрерывное перемешивание в течение 60-120 минут после завершения процесса добавления по каплям. При этом скорость добавления по каплям составляет не более 0,5 мл/мин·г материала, полученного на стадии (4); предпочтительно в диапазоне 0,2-0,4 мл/мин·г материала, полученного на стадии (4).

Согласно предпочтительному воплощению настоящего изобретения фильтрование и промывку на стадии (6) предпочтительно осуществляют с использованием обычного способа в данной области техники, температура сушки находится в диапазоне 100-150°C,

время сушки находится в диапазоне 2-4 ч; температура обжига находится в диапазоне 400-600°C; время обжига находится в диапазоне 3-5 ч.

Согласно предпочтительному воплощению настоящего изобретения, изобретение обеспечивает катализатор гидродепарафинизации, включающий вышеуказанное молекулярное сито ZSM-5.

Согласно предпочтительному воплощению настоящего изобретения катализатор гидродепарафинизации предпочтительно включает молекулярное сито ZSM-5 и компонент из металла VIII группы, при этом молекулярное сито ZSM-5 содержится в количестве 30-90%, более предпочтительно 40-70%, а компонент из металла VIII группы содержится в количестве 5-40%, более предпочтительно 10-30%, в пересчете на оксид, исходя из массы указанного катализатора.

Согласно предпочтительному воплощению настоящего изобретения катализатор гидродепарафинизации предпочтительно содержит молекулярное сито ZSM-5, оксид алюминия и компоненты из металлов VIII группы, при этом молекулярное сито ZSM-5 содержится в количестве 30-50%, оксид алюминия содержится в количестве 40-70%, а компонент из металла VIII группы содержится в количестве 5-40% в пересчете на оксид, исходя из массы указанного катализатора.

Согласно предпочтительному воплощению настоящего изобретения, металлом VIII группы предпочтительно является кобальт и/или никель.

Согласно предпочтительному воплощению изобретения, изобретение обеспечивает применение катализатора гидродепарафинизации при гидродепарафинизации неочищенного нефтепродукта.

Согласно предпочтительному воплощению настоящего изобретения, применение предпочтительно включает: в присутствии газообразного водорода сырую нефть подвергают реакции под действием катализатора гидродепарафинизации с получением дизельного топлива с низкой температурой замерзания.

Согласно предпочтительному воплощению настоящего изобретения, предпочтительно, условия реакции гидродепарафинизации при эксплуатации являются следующими: давление реакции находится в диапазоне 5,0-8,0 МПа, объемное отношение водорода к нефти находится в диапазоне 400:1-600:1, часовая объемная скорость жидкости находится в диапазоне 0,5-2 ч<sup>-1</sup>, а температура реакции находится в диапазоне 280-400°C.

Согласно предпочтительному воплощению настоящего изобретения, неочищенный нефтепродукт предпочтительно представляет собой смесь прямогонного дизельного топлива, каталитического дизельного топлива и/или дизельного топлива коксования. В



неочищенном нефтепродукте общее количество добавляемого в смесь каталитического дизельного топлива и/или дизельного топлива коксования находится в диапазоне 20-40%, качественное содержание парафина (нормального алкана с числом атомов углерода более 20) находится в диапазоне 5-15%, а качественное содержание полициклических ароматических углеводородов находится в диапазоне 10-30%. Диапазон температур перегонки неочищенного нефтепродукта обычно находится в диапазоне 150-400°C.

Если в настоящем изобретении не указано иное, процентное содержание, указанное в примерах и сравнительных примерах, относится к массовой доле.

В изобретении молярное отношение  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  на внешней поверхности измеряли методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), состав и состояние элементов на поверхности катализатора измеряли с помощью электронного спектрометра типа Multilab2000, выпускаемого ThermoFisher Corporation в Соединенных Штатах Америки (США), источником возбуждения был  $\text{Mg K}\alpha$ , катодное напряжение и ток составляли 13 кВ и 20 мА соответственно. Энергия связи электронов была откалибрована по  $\text{C1s}$  (284,6 эВ).

В изобретении общее молярное соотношение  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  получали путем анализа спектра рентгеновской флуоресценции (РФ), использовали рентгенофлуоресцентный спектрометр ZSX100e, спектральная линия была  $\text{K}\alpha$ , кристалл представлял собой  $\text{Li F1}$ , материалом мишени был  $\text{Rh}$ , детектор представлял собой сцинтилляционный детектор  $\text{SC}$ , время составляло 20 с, атмосфера на пути света представляла собой вакуум.

В настоящем изобретении удельную поверхность, объем пор и распределение пор определяли с помощью следующих методов измерения: использовали прибор для низкотемпературной физической адсорбции жидкого азота ASAP 2420, производимый MICROMERITICS в Соединенных Штатах Америки (США), температура предварительной обработки составляла 300°C, а время предварительной обработки составляло 4 ч.

В изобретении метод измерения общего количества кислотных групп по пиридину методом инфракрасной спектроскопии заключался в следующем: порошкообразное молекулярное сито ZSM-5 прессовали в таблетки, которые подвергали вакуумированию, а затем дегазации при 450°C в течение 2 часов. При понижении температуры до комнатной в качестве молекул-зондов использовали молекулы пиридина, измеряли инфракрасную спектрограмму химической десорбции и рассчитывали величину адсорбции.

В настоящем изобретении общее количество кислотных групп по ди-трет-бутилпиридину, измеренное методом инфракрасной спектроскопии, относится к количеству так называемой протонной кислоты, с которой может контактировать

молекула 2,6-ди-трет-бутилпиридина с кинетическим диаметром 10,5 Å. Метод измерения общего количества кислотных групп по ди-трет-бутилпиридину методом инфракрасной спектроскопии заключался в следующем: порошкообразное молекулярное сито ZSM-5 прессовали в таблетки, которые подвергали вакуумированию, а затем дегазации при 450°C в течение 2 часов. При понижении температуры до комнатной в качестве молекул-зондов использовали молекулы 2,6-ди-трет-бутилпиридина, измеряли инфракрасную спектрограмму химической десорбции и рассчитывали величину адсорбции.

Исходный порошок ZSM-5, используемый в примерах и сравнительных примерах, представлял собой имеющийся в продаже товар, он представлял собой микропористое молекулярное сито ZSM-5 водородного типа, и свойства молекулярного сита ZSM-5 были следующими: удельная поверхность составляла 405 м<sup>2</sup>/г, объем пор составлял 0,182 см<sup>3</sup>/г, степень водопоглощения составляла 55%, а (молярное) отношение SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> составляло 31,2.

#### Пример 1

30 г имеющегося в продаже исходного порошка ZSM-5 помещали в печь для гидротермической обработки и подвергли обработке при 500°C и давлении 0,1 МПа в течение 2 ч, полученный материал добавляли к 300 мл раствора щавелевой кислоты и оксалата аммония со значением pH 6,0, в котором молярная концентрация щавелевой кислоты составляла 0,3 моль/л, смесь перемешивали и нагревали до 60°C, смесь подвергали фильтрованию с отсасыванием в течение 30 мин и процесс повторяли 3 раза. Затем для проведения пропитки эквивалентным объемом использовали 16,5 мл раствора изопропиламина с концентрацией 1,1 моль/л и выдерживали в течение 10 мин; добавляли 170 мл воды, по каплям добавляли 2,5-ксилосульфоновую кислоту до значения pH 6,5, смесь перемешивали и нагревали до 60°C, по каплям добавляли 90 мл раствора гексафторсиликата аммония с концентрацией 0,3 моль/л при постоянной скорости с помощью перистальтического насоса, скорость добавления по каплям составляла 0,2 мл/мин·г, и температуру поддерживали на уровне 60°C и продолжали перемешивание в течение 90 мин. Фильтрование с отсасыванием проводили, пока раствор был горячим, в полученный осадок на фильтре добавляли 300 мл воды, затем нагревали до 60°C и сохраняли температуру в течение 20 мин, фильтрование с отсасыванием проводили, пока осадок на фильтре был горячим, осадок на фильтре сушили при 120°C в течение 24 ч, а затем обжигали при 500°C в течение 3 ч, при этом получали молекулярное сито, обозначенное Z-T1.

#### Пример 2

30 г имеющегося в продаже исходного порошка ZSM-5 помещали в печь для гидротермической обработки и подвергали обработке при 530°C и давлении 0,1 МПа в течение 2 ч, полученный материал добавляли к 300 мл раствора уксусной кислоты и ацетата аммония со значением pH 6,0, в котором молярная концентрация уксусной кислоты составляла 0,2 моль/л, смесь перемешивали и нагревали до 60°C, смесь подвергали фильтрованию с отсасыванием в течение 30 мин и процесс повторяли 3 раза. Затем для проведения пропитки эквивалентным объемом использовали 16,5 мл раствора гидроксида тетраэтиламмония с концентрацией 1,2 моль/л и выдерживали в течение 10 мин; добавляли 170 мл воды, по каплям добавляли 2,5-диметилбензойную кислоту до значения pH 7,0, смесь перемешивали и нагревали до 65°C, по каплям добавляли 90 мл раствора гексафторсиликата аммония с концентрацией 0,5 моль/л при постоянной скорости с помощью перистальтического насоса, скорость добавления по каплям составляла 0,2 мл/мин·г, и температуру поддерживали на уровне 65°C и продолжали перемешивание в течение 90 мин. Фильтрование с отсасыванием проводили, пока раствор был горячим, в полученный осадок на фильтре добавляли 300 мл воды, затем нагревали до 60°C и сохраняли температуру в течение 20 мин, фильтрование с отсасыванием проводили, пока осадок на фильтре был горячим, осадок на фильтре сушили при 120°C в течение 24 ч, а затем обжигали при 500°C в течение 3 ч, при этом получали молекулярное сито, обозначенное Z-T2.

### Пример 3

30 г имеющегося в продаже исходного порошка ZSM-5 помещали в печь для гидротермической обработки и подвергали обработке при 550°C и давлении 0,1 МПа в течение 2 ч, полученный материал добавляли к 300 мл раствора щавелевой кислоты и оксалата аммония со значением pH 5,5, в котором молярная концентрация щавелевой кислоты составляла 0,4 моль/л, смесь перемешивали и нагревали до 70°C, смесь подвергали фильтрованию с отсасыванием в течение 30 мин и процесс повторяли 3 раза. Затем для проведения пропитки эквивалентным объемом использовали 16,5 мл раствора гидроксида тетрапропиламмония с концентрацией 1,2 моль/л и выдерживали в течение 10 мин; добавляли 170 мл воды, по каплям добавляли 2,4-диметилбензолсульфоновую кислоту до значения pH 6,5, смесь перемешивали и нагревали до 65°C, по каплям добавляли 90 мл раствора тетраэтоксисилана с концентрацией 0,6 моль/л при постоянной скорости с помощью перистальтического насоса, скорость добавления по каплям составляла 0,3 мл/мин·г, и температуру поддерживали на уровне 65°C и продолжали перемешивание в течение 90 мин. Фильтрование с отсасыванием проводили, пока раствор

был горячим, в полученный осадок на фильтре добавляли 300 мл воды, затем нагревали до 60°C и сохраняли температуру в течение 20 мин, фильтрование с отсасыванием проводили, пока осадок на фильтре был горячим, осадок на фильтре сушили при 120°C в течение 24 ч, а затем обжигали при 500°C в течение 3 ч, при этом получали молекулярное сито, обозначенное Z-T3.

#### Пример 4

30 г имеющегося в продаже исходного порошка ZSM-5 помещали в печь для гидротермической обработки и подвергали обработке при 550°C и давлении 0,15 МПа в течение 2 ч, полученный материал добавляли к 300 мл раствора щавелевой кислоты и оксалата аммония со значением pH 5,5, в котором молярная концентрация щавелевой кислоты составляла 0,4 моль/л, смесь перемешивали и нагревали до 80°C, смесь подвергали фильтрованию с отсасыванием в течение 30 мин и процесс повторяли 3 раза. Затем для проведения пропитки эквивалентным объемом использовали 16,5 мл раствора изопропиламина с концентрацией 1,2 моль/л и выдерживали в течение 10 мин; добавляли 170 мл воды, по каплям добавляли 2,4-ксилосульфоновую кислоту до значения pH 7,0, смесь перемешивали и нагревали до 65°C, по каплям добавляли 90 мл раствора гексафторсиликата с концентрацией 0,6 моль/л при постоянной скорости с помощью перистальтического насоса, скорость добавления по каплям составляла 0,3 мл/мин·г, и нагревали до 65°C и продолжали перемешивание в течение 90 мин. Фильтрование с отсасыванием проводили, пока раствор был горячим, в полученный осадок на фильтре добавляли 300 мл воды, затем нагревали до 60°C и сохраняли температуру в течение 20 мин, фильтрование с отсасыванием проводили, пока осадок на фильтре был горячим, осадок на фильтре сушили при 120°C в течение 24 ч, а затем обжигали при 500°C в течение 3 ч, при этом получали молекулярное сито, обозначенное Z-T4.

#### Пример 5

30 г имеющегося в продаже исходного порошка ZSM-5 помещали в печь для гидротермической обработки и подвергали обработке при 550°C и давлении 0,15 МПа в течение 2 ч, полученный материал добавляли к 300 мл раствора щавелевой кислоты и оксалата аммония со значением pH 5,0, в котором молярная концентрация щавелевой кислоты составляла 0,3 моль/л, смесь перемешивали и нагревали до 60°C, смесь подвергали фильтрованию с отсасыванием в течение 30 мин и процесс повторяли 3 раза. Затем для проведения пропитки эквивалентным объемом использовали 16,5 мл раствора изопропиламина с концентрацией 1,2 моль/л и выдерживали в течение 10 мин; добавляли

170 мл воды, по каплям добавляли 2,4-диметилбензойную кислоту до значения pH 7,0, смесь перемешивали и нагревали до 65°C, по каплям добавляли 90 мл раствора гексафторсиликата с концентрацией 0,6 моль/л при постоянной скорости с помощью перистальтического насоса, скорость добавления по каплям составляла 0,3 мл/мин·г, и температуру поддерживали на уровне 65°C и продолжали перемешивание в течение 90 мин. Фильтрацию с отсасыванием проводили, пока раствор был горячим, в полученный осадок на фильтре добавляли 300 мл воды, затем нагревали до 60°C и сохраняли температуру в течение 20 мин, фильтрацию с отсасыванием проводили, пока осадок на фильтре был горячим, осадок на фильтре сушили при 120°C в течение 24 ч, а затем обжигали при 500°C в течение 3 ч, при этом получали молекулярное сито, обозначенное Z-T5.

#### Пример 6

30 г имеющегося в продаже исходного порошка ZSM-5 помещали в печь для гидротермической обработки и подвергали обработке при 550°C и давлении 0,15 МПа в течение 2 ч, полученный материал добавляли к 300 мл раствора уксусной кислоты и ацетата аммония со значением pH 5,0, в котором молярная концентрация уксусной кислоты составляла 0,3 моль/л, смесь перемешивали и нагревали до 60°C, смесь подвергали фильтрации с отсасыванием в течение 30 мин и процесс повторяли 3 раза. Затем для проведения пропитки эквивалентным объемом использовали 16,5 мл раствора гидроксида тетраэтиламмония с концентрацией 1,3 моль/л и выдерживали в течение 10 мин; добавляли 170 мл воды, по каплям добавляли 2,4-диметилбензенсульфоновую кислоту до значения pH 7,5, смесь перемешивали и нагревали до 65°C, по каплям добавляли 90 мл раствора гексафторсиликата с концентрацией 0,6 моль/л при постоянной скорости с помощью перистальтического насоса, скорость добавления по каплям составляла 0,3 мл/мин·г, и температуру поддерживали на уровне 65°C и продолжали перемешивание в течение 90 мин. Фильтрацию с отсасыванием проводили, пока раствор был горячим, в полученный осадок на фильтре добавляли 300 мл воды, затем нагревали до 60°C и сохраняли температуру в течение 20 мин, фильтрацию с отсасыванием проводили, пока осадок на фильтре был горячим, осадок на фильтре сушили при 120°C в течение 24 ч, а затем обжигали при 500°C в течение 3 ч, при этом получали молекулярное сито, обозначенное Z-T6.

#### Пример 7

30 г имеющегося в продаже исходного порошка ZSM-5 помещали в печь для гидротермической обработки и подвергали обработке при 570°C и давлении 0,15 МПа в течение 2 ч, полученный материал добавляли к 300 мл раствора уксусной кислоты и ацетата аммония со значением pH 5,0, в котором молярная концентрация уксусной кислоты составляла 0,5 моль/л, смесь перемешивали и нагревали до 60°C, смесь подвергали фильтрованию с отсасыванием в течение 30 мин и процесс повторяли 3 раза. Затем для проведения пропитки эквивалентным объемом использовали 16,5 мл раствора изопропиламина с концентрацией 1,5 моль/л и выдерживали в течение 10 мин; добавляли 170 мл воды, по каплям добавляли 2,4-диметилбензойную кислоту до значения pH 7,5, смесь перемешивали и нагревали до 65°C, по каплям добавляли 90 мл раствора этилортосиликата с концентрацией 0,8 моль/л при постоянной скорости с помощью перистальтического насоса, скорость добавления по каплям составляла 0,4 мл/мин·г, и температуру поддерживали на уровне 65°C и продолжали перемешивание в течение 90 мин. Фильтрование с отсасыванием проводили, пока раствор был горячим, в полученный осадок на фильтре добавляли 300 мл воды, затем нагревали до 60°C и сохраняли температуру в течение 20 мин, фильтрование с отсасыванием проводили, пока осадок на фильтре был горячим, осадок на фильтре сушили при 120°C в течение 24 ч, а затем обжигали при 500°C в течение 3 ч, при этом получали молекулярное сито, обозначенное Z-T7.

#### Пример 8

30 г имеющегося в продаже исходного порошка ZSM-5 помещали в печь для гидротермической обработки и подвергли обработке при 570°C и давлении 0,2 МПа в течение 2 ч, полученный материал добавляли к 300 мл раствора щавелевой кислоты и оксалата аммония со значением pH 5,0, в котором молярная концентрация щавелевой кислоты составляла 0,5 моль/л, смесь перемешивали и нагревали до 60°C, смесь подвергали фильтрованию с отсасыванием в течение 30 мин и процесс повторяли 3 раза. Затем для проведения пропитки эквивалентным объемом использовали 16,5 мл раствора изопропиламина с концентрацией 1,5 моль/л и выдерживали в течение 10 мин; добавляли 170 мл воды, по каплям добавляли 2,4-диметилбензойную кислоту до значения pH 7,5, смесь перемешивали и нагревали до 65°C, по каплям добавляли 90 мл раствора гексафторсиликата аммония с концентрацией 1,0 моль/л при постоянной скорости с помощью перистальтического насоса, скорость добавления по каплям составляла 0,4 мл/мин·г, и температуру поддерживали на уровне 65°C и продолжали перемешивание в течение 90 мин. Фильтрование с отсасыванием проводили, пока раствор был горячим, в

полученный осадок на фильтре добавляли 300 мл воды, затем нагревали до 60°C и сохраняли температуру в течение 20 мин, фильтрование с отсасыванием проводили, пока осадок на фильтре был горячим, осадок на фильтре сушили при 120°C в течение 24 ч, а затем обжигали при 500°C в течение 3 ч, при этом получали молекулярное сито, обозначенное Z-T8.

#### Сравнительный пример 1

30 г имеющегося в продаже исходного порошка ZSM-5 помещали в печь для гидротермической обработки и подвергали обработке при 550°C и давлении 0,15 МПа в течение 2 ч, полученный материал добавляли к 300 мл раствора щавелевой кислоты и оксалата аммония со значением pH 5,0, в котором молярная концентрация щавелевой кислоты составляла 0,3 моль/л, смесь перемешивали и нагревали до 60°C, смесь подвергали фильтрованию с отсасыванием в течение 30 мин и процесс повторяли 3 раза. Осадок на фильтре сушили при 120°C в течение 24 часов, а затем обжигали при 500°C в течение 3 часов, при этом получали молекулярное сито, обозначенное Z-B.

#### Сравнительный пример 2

30 г имеющегося в продаже исходного порошка ZSM-5 помещали в печь для гидротермической обработки и подвергали обработке при 550°C и давлении 0,15 МПа в течение 2 ч, полученный материал добавляли к 300 мл раствора щавелевой кислоты и оксалата аммония со значением pH 5,0, в котором молярная концентрация щавелевой кислоты составляла 0,3 моль/л, смесь перемешивали и нагревали до 60°C, смесь подвергали фильтрованию с отсасыванием в течение 30 мин и процесс повторяли 3 раза. К полученному материалу с постоянной скоростью с помощью перистальтического насоса по каплям добавляли 90 мл раствора гексафторсиликата аммония с концентрацией 0,6 моль/л, скорость добавления по каплям оставляла 0,3 мл/мин\*г, и температуру поддерживали на уровне 65°C, и перемешивание продолжали в течение 90 мин. Фильтрование с отсасыванием осуществляли, пока раствор был горячим, осадок на фильтре сушили при 120°C в течение 24 ч, а затем обжигали при 500°C в течение 3 ч, и получали молекулярное сито, обозначенное Z-C.

#### Сравнительный пример 3

30 г имеющегося в продаже исходного порошка ZSM-5 помещали в печь для гидротермической обработки и подвергали обработке при 550°C и давлении 0,15 МПа в течение 2 часов, 16,5 мл раствора изопропиламина с концентрацией 0,6 моль/л использовали для проведения пропитки эквивалентным объемом полученного материала

и выдержки в течение 10 мин; добавляли 170 мл воды, по каплям добавляли 2,4-диметилбензойную кислоту до достижения значения pH 7,0, смесь перемешивали и нагревали до 65°C, прибавляли по каплям 90 мл раствора гексафторсилката аммония с концентрацией 0,6 моль/л при постоянной скорости с помощью перистальтического насоса, скорость добавления по каплям составляла 0,3 мл/мин·г, температуру поддерживали на уровне 65°C и перемешивание продолжали в течение 90 мин. Фильтрацию с отсасыванием проводили, пока раствор был горячим, в полученный осадок на фильтре добавляли 300 мл воды, затем нагревали до 60°C и сохраняли температуру в течение 20 мин, фильтрацию с отсасыванием проводили, пока осадок на фильтре был горячим, осадок на фильтре сушили при 120°C в течение 24 часов, а затем обжигали при 500°C в течение 3 часов, получали молекулярное сито, обозначенное Z-D.

#### Сравнительный пример 4

30 г имеющегося в продаже исходного порошка ZSM-5 перемешивали и нагревали до 65°C, 180 мл раствора гексафторсилката аммония с концентрацией 1,0 моль/л добавляли по каплям с постоянной скоростью с помощью перистальтического насоса, при этом скорость добавления по каплям составляла 0,4 мл/мин·г, температуру поддерживали на уровне 65°C и перемешивание продолжали в течение 90 минут. Фильтрацию с отсасыванием осуществляли, пока раствор был горячим, осадок на фильтре сушили при 120°C в течение 24 часов, а затем обжигали при 500°C в течение 3 часов и получали молекулярное сито, обозначенное Z-E.

Таблица 1. Результаты определения характеристик молекулярных сит, полученных в примерах и сравнительных примерах

№ молекулярного сита	Молярное отношение SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> на внешней поверхности	Общее молярное отношение SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Общее количество кислотных групп по пиридины из ИК спектра, ммоль/г	Общее количество кислотных групп по дитрет-бутилпиридины из ИК спектра, *10 <sup>-3</sup> ммоль/г	Процент объема мезопор от общего объема пор, %	Процент объема мезопор 2-10 нм от общего объема пор, %
Z-T1	517	48,3	0,27	12,1	11,2	87
Z-T2	560	45,4	0,29	12,0	11,5	85
Z-T3	661	58,3	0,19	8,1	13,7	82
Z-T4	989	54,7	0,20	5,3	13,3	82
Z-T5	996	64,3	0,15	4,5	15,8	79
Z-T6	680	62,8	0,17	13,2	15,9	77
Z-T7	658	82,5	0,09	12,3	18,9	75
Z-T8	715	81,6	0,12	11,6	19,1	72
Z-B	38,5	38,7	0,35	101	10,8	85
Z-C	94,5	94,3	0,06	46	10,9	86



Z-D	542	40,0	0,31	22,3	2,5	53
Z-E	952	56,7	0,18	5,8	1,3	21

#### Пример 9

Молекулярное сито получали в соответствии с тем же способом, что и в примере 5, за исключением того, что используемый буферный раствор представлял собой раствор лимонной кислоты и цитрата аммония со значением pH 5,0, было получено молекулярное сито, обозначенное Z-T9.

#### Пример 10

Молекулярное сито получали в соответствии с тем же способом, что и в примере 5, за исключением того, что в качестве раствора для защиты поровых каналов использовали водный раствор аммиака с концентрацией 1,2 моль/л, было получено молекулярное сито, обозначенное Z-T10.

#### Пример 11

Молекулярное сито получали в соответствии с тем же способом, что и в примере 5, за исключением того, что органическая кислота на стадии (4) представляла собой 2-метилбензолсульфоновую кислоту, было получено молекулярное сито, обозначенное Z-T11.

#### Пример 12

Молекулярное сито получали в соответствии с тем же способом, что и в примере 5, за исключением того, что dealюминирующий и восполняющий кремний реагент представлял собой раствор кремнефтористоводородной кислоты с концентрацией 0,6 моль/л, было получено молекулярное сито, обозначенное Z-T12.

#### Пример 13

Катализаторы получали с использованием молекулярных сит Z-T1 - Z-T12, полученных в примерах 1-12 соответственно, где способ получения заключался в следующем: прокаленные молекулярные сита, макропористый оксид алюминия (с удельной поверхностью 302 м<sup>2</sup>/г и объемом пор 0,96 см<sup>3</sup>/г) и связующее на основе золя оксида алюминия подвергали смешиванию и вымешиванию, экструзии и формованию, а затем подвергали сушке и прокаливанию с получением носителей; носители пропитывали пропиточным раствором нитрата никеля, а затем подвергали сушке и обжигу с получением катализаторов, которые были обозначены соответственно как C1-C12; при этом массовая доля молекулярного сита составляла 30 масс.%, массовая доля

макропористого оксида алюминия составляла 50 масс.%, массовая доля NiO составляла 10 масс.%, а остальное составляло связующее.

10 г катализаторов C1-C12 соответственно отбирали и помещали в реактор с неподвижным слоем, и проводили реакцию гидродепарафинизации в условиях, включающих давление реакции 6,0 МПа, объемное отношение водород/нефть 500:1, часовую объемную скорость жидкости 10 ч<sup>-1</sup> и температуру реакции 320°C, при этом свойства сырья показаны в таблице 2, а распределение и свойства продукта проиллюстрированы в таблице 3.

Таблица 2. Свойства нефтепродуктов

Тип исходного материала	Дацинское нефтяное месторождение, смешанный нефтепродукт из прямогонного дизельного топлива и каталитического дизельного топлива
Плотность (20°C), кг/м <sup>3</sup>	864,0
Интервал температур перегонки, °C	165-365
Температура конденсации, °C	18
Содержание парафинов, масс.%	11,0
Содержание полициклических ароматических углеводородов %	15
Температура замерзания, °C	5

Таблица 3. Результаты применения катализаторов примеров

№ катализатора	Общий выход жидкости, масс.%	Выход лигроина, масс.%	Выход дизельного топлива, масс.%	Температура конденсации дизельного топлива, °C	Цетановое число дизельного топлива
C1	93,0	16,0	77,0	-44	53,5
C2	94,4	16,1	78,3	-43	55,1
C3	95,7	13,1	82,6	-45	56,0
C4	97,1	11,9	85,2	-46	58,7
C5	99,4	11,9	87,5	-45	62,7
C6	98,1	12,1	86,0	-38	64,5
C7	98,4	11,9	86,5	-34	64,4
C8	98,9	11,8	87,1	-32	63,8

C9	89,2	18,9	72,3	-42	52,1
C10	94,9	14,7	80,2	-35	54,1
C11	95,8	16,9	78,9	-33	55,2
C12	90,1	17,6	72,5	-43	54,5

#### Сравнительный пример 5

Имеющиеся в продаже молекулярные сита ZSM-5, макропористый оксид алюминия (с удельной поверхностью 302 м<sup>2</sup>/г и объемом пор 0,96 см<sup>3</sup>/г) и связующее на основе золя оксида алюминия подвергали смешиванию и вымешиванию, экструдированию и формованию, а затем подвергали сушке и прокаливанию с получением носителя; носитель пропитывали пропиточным раствором нитрата никеля, а затем подвергали сушке и обжигу с получением катализатора, обозначенного DC1; при этом массовая доля молекулярного сита составляла 30 масс.%, массовая доля макропористого оксида алюминия составляла 50 масс.%, массовая доля NiO составляла 10 масс.%, а остальное составляло связующее.

10 г катализатора DC1 взвешивали и помещали в реактор с неподвижным слоем, и реакцию гидродепарафинизации проводили в условиях, включающих давление реакции 6,0 МПа, объемное отношение водород/нефть 500:1, часовую объемную скорость жидкости 10 ч<sup>-1</sup> и температуру реакции 340°C, при этом свойства сырья показаны в таблице 2, а распределение и свойства продуктов проиллюстрированы в таблице 4.

Таблица 4. Результаты применения катализатора, полученного с использованием имеющихся в продаже молекулярных сит

№ катализатора	Общий выход жидкости, масс.%	Выход лигроина, масс.%	Выход дизельного топлива, масс.%	Температура конденсации дизельного топлива, °C	Цетановое число дизельного топлива
DC1	86,7	47,1	39,6	-43	50,3

#### Сравнительный пример 6

Молекулярное сито Z-B, макропористый оксид алюминия (с удельной поверхностью 302 м<sup>2</sup>/г и объемом пор 0,96 см<sup>3</sup>/г) и связующее на основе золя оксида алюминия подвергали смешиванию и вымешиванию, экструдированию и формованию, а затем подвергали сушке и прокаливанию с получением носителя; носитель пропитывали пропиточным раствором нитрата никеля, а затем подвергали сушке и обжигу с

получением катализатора, обозначенного DC2; при этом массовая доля молекулярного сита ZSM-5 составляла 30 масс.%, массовая доля макропористого оксида алюминия составляла 50 масс.%, массовая доля NiO составляла 10 масс.%, а остальное составляло связующее.

10 г катализатора DC2 взвешивали и помещали в реактор с неподвижным слоем, и реакцию гидродепарафинизации проводили в условиях, включающих давление реакции 6,0 МПа, объемное отношение водород/нефть 500:1, часовую объемную скорость жидкости 10 ч<sup>-1</sup> и температуру реакции 340°C, при этом свойства сырья показаны в таблице 2, а распределение и свойства продуктов проиллюстрированы в таблице 5.

Таблица 5. Результаты применения катализатора, полученного с использованием молекулярного сита Z-B

№ катализатора	Общий выход жидкости, масс.%	Выход лигроина, масс.%	Выход дизельного топлива, масс.%	Температура конденсации дизельного топлива, °C	Цетановое число дизельного топлива
DC2	87,3	25,1	72,2	-40	53,2

#### Сравнительный пример 7

Молекулярное сито Z-C, макропористый оксид алюминия (с удельной поверхностью 302 м<sup>2</sup>/г и объемом пор 0,96 см<sup>3</sup>/г) и связующее на основе золя оксида алюминия подвергали смешиванию и вымешиванию, экструдированию и формованию, а затем подвергали сушке и прокаливанию с получением носителя; носитель пропитывали пропиточным раствором нитрата никеля, а затем подвергали сушке и обжигу с получением катализатора, обозначенного DC3; при этом массовая доля молекулярного сита ZSM-5 составляла 30 масс.%, массовая доля макропористого оксида алюминия составляла 50 масс.%, массовая доля NiO составляла 10 масс.%, а остальное составляло связующее.

10 г катализатора DC3 взвешивали и помещали в реактор с неподвижным слоем, и реакцию гидродепарафинизации проводили в условиях, включающих давление реакции 6,0 МПа, объемное отношение водород/нефть 500:1, часовую объемную скорость жидкости 10 ч<sup>-1</sup> и температуру реакции 340°C, при этом свойства сырья показаны в таблице 2, а распределение и свойства продуктов проиллюстрированы в таблице 6.

Таблица 6. Результаты применения катализатора, полученного с использованием молекулярного сита Z-C

№ катализатора	Общий выход жидкости, масс.%	Выход лигроина, масс.%	Выход дизельного топлива, масс.%	Температура конденсации дизельного топлива, °С	Цетановое число дизельного топлива
DC3	99,3	5,1	94,2	-10	59,2

#### Сравнительный пример 8

Молекулярное сито Z-D, макропористый оксид алюминия (с удельной поверхностью 302 м<sup>2</sup>/г и объемом пор 0,96 см<sup>3</sup>/г) и связующее на основе золя оксида алюминия подвергали смешиванию и вымешиванию, экструдированию и формованию, а затем подвергали сушке и прокаливанию с получением носителя; носитель пропитывали пропиточным раствором нитрата никеля, а затем подвергали сушке и обжигу с получением катализатора, обозначенного DC4; при этом массовая доля молекулярного сита ZSM-5 составляла 30 масс.%, массовая доля макропористого оксида алюминия составляла 50 масс.%, массовая доля NiO составляла 10 масс.%, а остальное составляло связующее.

10 г катализатора DC4 взвешивали и помещали в реактор с неподвижным слоем, и реакцию гидродепарафинизации проводили в условиях, включающих давление реакции 6,0 МПа, объемное отношение водород/нефть 500:1, часовую объемную скорость жидкости 10 ч<sup>-1</sup> и температуру реакции 340°С, при этом свойства сырья показаны в таблице 2, а распределение и свойства продуктов проиллюстрированы в таблице 7.

Таблица 7. Результаты применения катализатора, полученного с использованием молекулярного сита Z-D

№ катализатора	Общий выход жидкости, масс.%	Выход лигроина, масс.%	Выход дизельного топлива, масс.%	Температура конденсации дизельного топлива, °С	Цетановое число дизельного топлива
DC4	94,3	14,1	80,2	-39	51,5

#### Сравнительный пример 9

Молекулярное сито Z-E, макропористый оксид алюминия (с удельной поверхностью 302 м<sup>2</sup>/г и объемом пор 0,96 см<sup>3</sup>/г) и связующее на основе золя оксида алюминия подвергали смешиванию и вымешиванию, экструдированию и формованию, а затем подвергали сушке и прокаливанию с получением носителя; носитель пропитывали пропиточным раствором нитрата никеля, а затем подвергали сушке и обжигу с получением катализатора, обозначенного DC5; при этом массовая доля молекулярного

сита ZSM-5 составляла 30 масс.%, массовая доля макропористого оксида алюминия составляла 50 масс.%, массовая доля NiO составляла 10 масс.%, а остальное составляло связующее.

10 г катализатора DC5 взвешивали и помещали в реактор с неподвижным слоем, и реакцию гидродепарафинизации проводили в условиях, включающих давление реакции 6,0 МПа, объемное отношение водород/нефть 500:1, часовую объемную скорость жидкости 10 ч<sup>-1</sup> и температуру реакции 340°C, при этом свойства сырья показаны в таблице 2, а распределение и свойства продуктов проиллюстрированы в таблице 8.

Таблица 8. Результаты применения катализатора, полученного с использованием молекулярного сита Z-E

№ катализатора	Общий выход жидкости, масс.%	Выход лигроина, масс.%	Выход дизельного топлива, масс.%	Температура конденсации дизельного топлива, °C	Цетановое число дизельного топлива
DC5	95,4	13,2	82,2	-40	49,2

## ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Молекулярное сито ZSM-5, отличающееся тем, что оно имеет общее количество кислотных групп, определенное по пиридину методом инфракрасной спектроскопии, в диапазоне 0,03-0,40 ммоль/г и общее количество кислотных групп, определенное по ди-трет-бутилпиридину методом инфракрасной спектроскопии, в диапазоне 0,002-0,02 ммоль/г; а объем мезопор молекулярного сита ZSM-5 составляет 10-20% от общего объема пор, и/или в молекулярном сите ZSM-5 объем мезопор 2-10 нм составляет 70-95% общего объема мезопор.

2. Молекулярное сито по п. 1, имеющее общее количество кислотных групп, определенное по пиридину методом инфракрасной спектроскопии, в диапазоне 0,10-0,20 ммоль/г и общее количество кислотных групп, определенное по ди-трет-бутилпиридину методом инфракрасной спектроскопии, в диапазоне 0,005-0,01 ммоль/г; и/или

отношение молярного отношения  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  на внешней поверхности указанного молекулярного сита ZSM-5 к общему молярному отношению  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  указанного молекулярного сита ZSM-5 находится в диапазоне (2-100):1, предпочтительно в диапазоне (5-30):1.

3. Молекулярное сито по п. 1 или п.2, в котором молярное отношение  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  на внешней поверхности указанного молекулярного сита ZSM-5 находится в диапазоне 200-1000, предпочтительно в диапазоне 500-1000, и/или общее молярное отношение  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  указанного молекулярного сита ZSM-5 находится в диапазоне 30-100, предпочтительно в диапазоне 40-70.

4. Способ получения молекулярного сита ZSM-5 по любому из пп.1-3, включающий следующие стадии:

(1) проведение гидротермической обработки исходного материала - молекулярного сита ZSM-5;

(2) удаление некаркасного алюминия из молекулярного сита, полученного на стадии (1);

(3) пропитка материала, полученного на стадии (2), раствором для защиты поровых каналов;

(4) обработка материала, полученного на стадии (3), органической кислотой;

(5) смешивание материала, полученного на стадии (4), с dealюминирующим и восполняющим кремний реагентом для dealюминирования и восполнения кремния;

(6) фильтрация, промывка, сушка и обжиг материала, полученного на стадии (5).

5. Способ по п.4, в котором на стадии (1),

температура гидротермической обработки находится в диапазоне 400-700°C, предпочтительно в диапазоне 500-600°C;

предпочтительно время гидротермической обработки находится в диапазоне 0,5-5 ч, более предпочтительно в диапазоне 1-2 ч; и/или

давление гидротермальной обработки находится в диапазоне 0,05-0,5 МПа, более предпочтительно в диапазоне 0,1-0,3 МПа.

6. Способ по п.4 или п.5, в котором на стадии (2)

удаление некаркасного алюминия осуществляют с помощью буферного раствора, причем буферный раствор представляет собой смешанный раствор слабой кислоты и/или слабого основания и их соответствующей соли;

предпочтительно слабая кислота представляет собой неорганическую кислоту и/или органическую кислоту, которая имеет молекулярный размер менее 0,5 нм и может быть удалена способом, не повреждающим структуру молекулярного сита;

предпочтительно неорганическая кислота представляет собой одну или более из фосфорной кислоты, угольной кислоты и борной кислоты;

соль неорганической кислоты представляет собой одну или более из соли фосфата аммония, соли карбоната аммония и соли бората аммония;

органическую кислоту выбирают из одноосновной кислоты или многоосновной кислоты C2-C6, предпочтительно из одной или более кислот, выбираемых из группы, состоящей из лимонной кислоты, муравьиной кислоты, уксусной кислоты, щавелевой кислоты, пропионовой кислоты, малоновой кислоты, масляной кислоты и янтарной кислоты;

соль органической кислоты выбирают из солей одноосновных или многоосновных кислот C2-C6, предпочтительно из одной или более солей, выбираемых из группы, состоящей из цитрата аммония, формиата аммония, ацетата аммония, оксалата аммония, пропионата аммония, малоната аммония, бутирата аммония и сукцината аммония;

более предпочтительно буферный раствор представляет собой один или более растворов из раствора щавелевой кислоты и оксалата аммония и раствора уксусной кислоты и ацетата аммония.



7. Способ по п.6, в котором рН буферного раствора находится в диапазоне 4,5-6,5, и/или молярная концентрация кислоты в буферном растворе находится в диапазоне 0,1-1,0 моль/л, и/или объемное соотношение жидкости и твердого вещества, буферного раствора и молекулярного сита, полученного на стадии (1), находится в диапазоне 3:1-10:1.

8. Способ по любому из пп.4-7, в котором процесс на стадии (2) включает: смешивание и перемешивание молекулярного сита, полученного на стадии (1), и буферного раствора, а затем проведение разделения твердой и жидкой фаз; возможно повторение вышеуказанных операций 2-4 раза; предпочтительно температура обработки находится в диапазоне 40-80°C, а время обработки находится в диапазоне 0,5-3 ч.

9. Способ по любому из пп.4-8, в котором на стадии (3) агент защиты поровых каналов в растворе для защиты поровых каналов представляет собой неорганическую щелочь и/или органическую щелочь, которая имеет размер молекул менее 0,5 нм и может быть удалена путем обжига в режиме, не повреждающем структуру молекулярного сита;

предпочтительно агент защиты поровых каналов представляет собой одно или более соединений, выбираемых из группы, состоящей из водного раствора аммиака, этилендиамина, пропиламина, гидроксида тетраметиламмония, гидроксида тетраэтиламмония, гидроксида тетрапропиламмония, бромида тетраметиламмония и бромида тетраэтиламмония;

предпочтительно раствор для защиты поровых каналов представляет собой один или более растворов, выбираемых из группы, состоящей из раствора изопропиламина, раствора гидроксида тетраэтиламмония и раствора гидроксида тетрапропиламмония, и/или

концентрация раствора для защиты поровых каналов находится в диапазоне 0,8-2,0 моль/л.

10. Способ по любому из пп.4-9, в котором на стадии (3) пропитка представляет собой пропитку эквивалентным объемом, и/или температура пропиточной обработки находится в диапазоне 20-25°C.

11. Способ по любому из пп.4-10, в котором на стадии (4)

органическая кислота представляет собой органическую кислоту, размер молекул которой находится в диапазоне от 0,55 нм до 2 нм и которую можно удалить путем обжига в режиме, не повреждающем структуру молекулярного сита;

предпочтительно органическая кислота представляет собой одну или более кислот, выбираемых из группы, состоящей из C7-C10 органической кислоты;

более предпочтительно органическая кислота представляет собой одну или более кислот, выбираемых из группы, состоящей из 2-метилбензойной кислоты, 2-метилбензолсульфоновой кислоты, 2,4-диметилбензолсульфоновой кислоты, 2,4-диметилбензойной кислоты, 1,2,5-триметилбензолсульфоновой кислоты и 1,2,5-триметилбензойной кислоты;

более предпочтительно органическая кислота представляет собой одну или более из 2,4-диметилбензолсульфоновой кислоты и 2,4-диметилбензойной кислоты.

12. Способ по любому из пп.4-11, в котором процесс обработки на стадии (4) включает следующие этапы: смешивание материала, полученного на стадии (3), с водой, предпочтительно объемное соотношение жидкости и твердого вещества, воды и материала, полученного на стадии (3), находится в диапазоне 2:1-6:1; и затем добавление органической кислоты до тех пор, пока значение рН указанного раствора не уменьшится ниже 8, предпочтительно до диапазона 6,5-7,5.

13. Способ по любому из пп.4-12, в котором на стадии (5)

деалюминирующее и восполняющее кремний вещество деалюминирующего и восполняющего кремний реагента представляет собой одно или более соединений, выбираемых из группы, состоящей из кремнефтористоводородной кислоты, фторсиликата, галогенида кремния и сложного эфира силиката, предпочтительно одно или более соединений, выбираемых из группы, состоящей из гексафторсиликата аммония, кремнефтористоводородной кислоты, фторосиликата натрия, тетрахлорида кремния, тетрафторида кремния и этилортосиликата;

более предпочтительно деалюминирующий и восполняющий кремний реагент представляет собой по меньшей мере одно из раствора гексафторсиликата аммония и раствора тетраэтоксисилана, и/или

молярная концентрация деалюминирующего и восполняющего кремний реагента находится в диапазоне 0,3-1,0 моль/л, и/или

качественное отношение материала, полученного на стадии (4), к деалюминирующему и восполняющему кремний реагенту находится в диапазоне 1:1-1:5, и/или

температура смешивания находится в диапазоне 60-100°C.

14. Способ по любому из пп.4-13, в котором последовательность операций стадии (5) включает следующие этапы: нагревание материала, полученного на стадии (4), до диапазона температур 60-100°C, непрерывное перемешивание, добавление по каплям деалюминирующего и восполняющего кремний реагента и непрерывное перемешивание в течение 60-120 минут после завершения процесса добавления по каплям.

15. Применение молекулярного сита по любому из пп.1-3 в качестве носителя и/или активного компонента катализатора, предпочтительно в качестве носителя катализатора гидрирования.

16. Катализатор гидроочистки, отличающийся тем, что он содержит молекулярное сито ZSM-5 по любому из пп.1-3 и активный гидрирующий компонент, предпочтительно активный гидрирующий компонент представляет собой один или более компонентов, выбранных из группы, состоящей из металлов группы VIB, металлов группы VIIIB и металлов группы VIII, предпочтительно один или более, выбранных из группы, состоящей из Pt, Pd, Ni, W, Mo и Co.

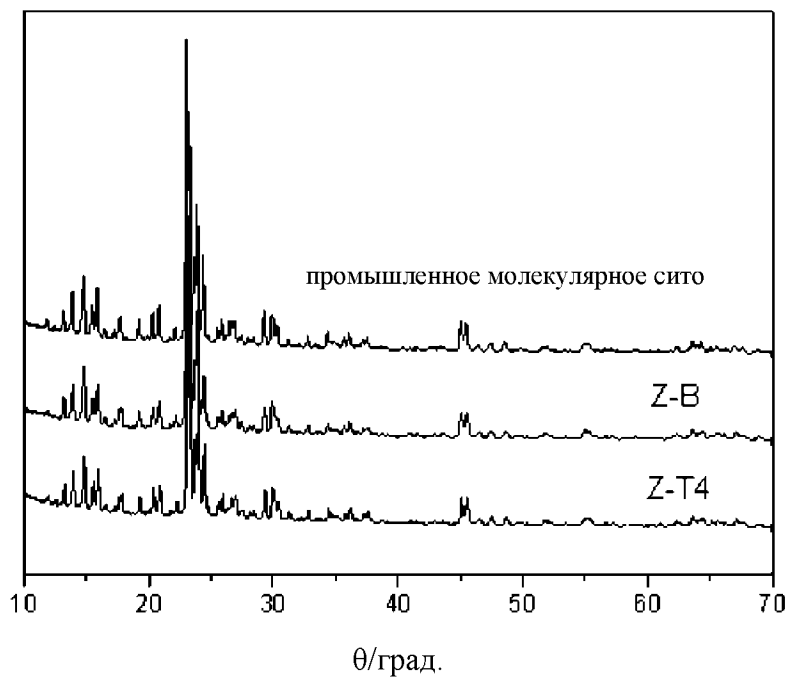
17. Катализатор гидродепарафинизации, отличающийся тем, что он включает молекулярное сито ZSM-5 по любому из пп.1-3;

предпочтительно катализатор гидродепарафинизации включает молекулярное сито ZSM-5 и компонент из металла VIII группы, при этом молекулярное сито ZSM-5 содержится в количестве 30-90%, а компонент из металла VIII группы содержится в количестве 5-40% в пересчете на оксид, исходя из массы указанного катализатора;

предпочтительно катализатор гидродепарафинизации включает молекулярное сито ZSM-5, оксид алюминия и компоненты из металлов VIII группы, при этом молекулярное сито ZSM-5 содержится в количестве 30-50%, оксид алюминия содержится в количестве 40-70%, и компоненты из металлов VIII группы содержатся в количестве 5-40% в пересчете на оксид, исходя из массы указанного катализатора.

18. Применение катализатора гидродепарафинизации по п.17 при гидродепарафинизации нефтепродуктов;

предпочтительно нефтепродукт представляет собой смесь прямогонного дизельного топлива, каталитического дизельного топлива и/или дизельного топлива коксования.



**Фиг. 1**