



(51) МПК

B01J 29/08 (2006.01)*B01J 29/80* (2006.01)*B01J 29/14* (2006.01)*C10G 47/16* (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2005120000/04, 25.11.2003

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
25.11.2003(30) Конвенционный приоритет:
27.11.2002 US 60/429,620

(43) Дата публикации заявки: 20.01.2006

(45) Опубликовано: 20.11.2008 Бюл. № 32

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: US 2002094931 A1, 18.07.2002. RU 2100074 C1, 27.12.1997. RU 2169044 C2, 20.06.2001. US 4784750 A, 15.11.1988. US 5536687 A, 16.07.1996. Julius Scherzer "Dealuminated faujasite-type structures with SiO₂/Al₂O₃ ratios over 100", Journal of Catalysis, v. 54, Jssue 2, September 1978, p. 285-288.(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу:
27.06.2005(86) Заявка РСТ:
EP 03/050897 (25.11.2003)(87) Публикация РСТ:
WO 2004/047988 (10.06.2004)Адрес для переписки:
103735, Москва, ул. Ильинка, 5/2, ООО
"Союзпатент", Н.Н.Высоцкой

(72) Автор(ы):

КРЕЙТОН Эдвард Джулиус (NL),

ОУВЕХЕНД Корнелис (NL)

(73) Патентообладатель(и):

ШЕЛЛ ИНТЕРНЭШНЛ РИСЕРЧ МААТСХАППИЙ

Б.В. (NL)

RU 2 338 590 C2

RU 2 338 590 C2

(54) КАТАЛИТИЧЕСКАЯ КОМПОЗИЦИЯ ДЛЯ ГИДРОКРЕКИНГА И СПОСОБ ПРЕВРАЩЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ В НИЗКОКИПЯЩИЕ МАТЕРИАЛЫ

(57) Реферат:

Настоящее изобретение относится к каталитическим композициям и их использованию в гидрокрекинге. Описана каталитическая композиция для гидрокрекинга, включающая носитель, содержащий цеолит фожазитной структуры с размером элементарной ячейки в интервале 24,10-24,40 Å, объемным соотношением оксид кремния : оксид алюминия (SAR) около 12 и площадью поверхности, по меньшей мере, 850 м²/г согласно измерению методом BET и ASTM D 4365-95 по адсорбции азота при значении р/р₀ 0,03, и объемом микропор, по меньшей мере, 0,28

мл/г, гидрирующий компонент - по меньшей мере, один металл, выбранный из металлов VIB и VIII группы Периодической системы элементов Менделеева, и необязательно, связующее вещество. Каталитическая композиция получена способом, включающим

а) приготовление исходного цеолита фожазитной структуры с соотношением между оксидом кремния и оксидом алюминия в интервале 4,5-6,5 и содержанием щелочи менее 1,5 мас.%;

б) гидротермальную обработку указанного исходного цеолита при температуре 600-850°C и парциальном давлении пара, подаваемого из

внешнего источника, в интервале 0,2-1 атмосфера в течение времени, эффективного для получения промежуточного цеолита с размером элементарной ячейки 24,30-24,45 Å;

с) контактирование промежуточного цеолита с подкисляющим раствором, содержащим кислоту и необязательную соль аммония, в условиях, эффективных для получения цеолита с высокой площадью поверхности фазитной структуры с размером элементарной ячейки в интервале 24,10-24,40 Å, объемным соотношением оксид кремния: оксид алюминия выше 12 и площадью поверхности по меньшей мере 850 м²/г согласно измерению методом BET и ASTM D 4365-95 по адсорбции азота при значении p/p_0 0,03, и объемом микропор по меньшей мере 0,28 мл/г и

d) необязательные смешивание указанного цеолита со связующим веществом и/или вторым крекирующим компонентом, экструзия и прокаливание и

e) введение, по меньшей мере, одного гидрирующего компонента в указанный цеолит со стадии (с) или в катализатор на стадии (d) или после нее.

Описан также способ превращения углеводородного сырья в низкокипящие материалы, заключающийся в контактировании сырья с водородом при повышенной температуре и давлении в присутствии описанного выше катализатора. Технический эффект - получение каталитической композиции, обладающей повышенной селективностью по средним дисциплинам. 3 н. и 7 з.п. ф-лы, 5 табл.

RU 2 3 3 8 5 9 0 C 2

RU 2 3 3 8 5 9 0 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

B01J 29/08 (2006.01)**B01J 29/80** (2006.01)**B01J 29/14** (2006.01)**C10G 47/16** (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2005120000/04, 25.11.2003**(24) Effective date for property rights: **25.11.2003**(30) Priority:
27.11.2002 US 60/429,620(43) Application published: **20.01.2006**(45) Date of publication: **20.11.2008 Bull. 32**(85) Commencement of national phase: **27.06.2005**(86) PCT application:
EP 03/050897 (25.11.2003)(87) PCT publication:
WO 2004/047988 (10.06.2004)Mail address:
**103735, Moskva, ul. Il'inka, 5/2, OOO
"Sojuzpatent", N.N.Vysotskoj**(72) Inventor(s):
**KREJTON Ehdvard Dzhulius (NL),
OUVEKheND Kornelis (NL)**(73) Proprietor(s):
**ShELL INTERNEhShNL RISERCh MAATSKhAPPIJ
B.V. (NL)**(54) **CATALYTIC COMPOSITION FOR HYDROCRACKING AND METHOD OF CONVERTING HYDROCARBON RAW MATERIAL TO LOW-BOILING POINT MATERIAL**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: description is given of a catalytic composition for hydrocracking, which consists of a carrier, containing zeolite with a faujasite structure with cell dimension ranging from 24.10 to 24.40 Å, volume ratio of silicon oxide: aluminium oxide (SAR) of approximately 12, and surface area of at least 850 m²/g, according to the BET and ASTM D 4365-95 measurement method on adsorption of nitrogen with p/p₀ 0.03 value, and volume of micropores of at least 0.28 ml/g, hydrogenating component - at least one metal, chosen from group VIB and VIII metals, and optionally a binding substance. The catalytic composition is obtained using a method which involves a) preparation of the initial zeolite with faujasite structure with ratio of silicon oxide to aluminium oxide ranging from 4.5 to 6.5 and content of alkali less than 1.5 wt %; b) hydrothermal treatment of the above mentioned zeolite at temperature of 600-850°C and partial pressure, coming from an external source, in the range of 0.2-1 atm for a period of time, sufficient for obtaining intermediate zeolite

with cell dimension of 24.30-24.45 Å; c) contacting intermediate zeolite with an acidifying solution, containing an acid and optionally an ammonium salt, under conditions conducive for obtaining zeolite with large surface area of faujasite structure with cell dimension in the range 24.10-24.40 Å, volume ratio of silicon oxide:aluminium oxide greater than 12 and surface area of at least 850 m²/g, according to the BET and ASTM D 4365-95 measuring method, on adsorption of nitrogen with p/p₀ 0.03 value, and volume of micropores of at least 0.28 ml/g and d) optional mixing of the above mentioned zeolite with a binding substance and/or a second cracking component, extrusion and baking; and e) adding at least one hydrogenating component to zeolite from stage (c) or to a catalyst at stage (d) or after it. Description is also given of a method of converting hydrocarbon raw material to low-boiling point materials, by contacting the raw material with hydrogen at high temperature and pressure in the presence of the above mentioned catalyst.

EFFECT: obtaining a catalytic composition with high selectiveness on average disciplines.

RU 2338590 C2

RU 2338590 C2

120

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к каталитическим композициям и их использованию в гидрокрекинге.

5 Предшествующий уровень техники

Процессы гидроконверсии занимают важное место в современном мире, поскольку они обеспечивают важные основные топлива для повседневной жизни. Поскольку существует повышенная потребность в использовании тяжелого нефтяного сырья,

10 нефтеперерабатывающая промышленность обратилась к процессам гидрокрекинга, обеспечивающим легкие основные топлива, в которых нуждается современное общество. Хотя в промышленности обычно используют аморфные катализаторы гидрокрекинга, современные катализаторы гидрокрекинга часто имеют в качестве основы цеолитные материалы.

Фожазитные (faujasite) материалы являются одним из основных материалов, предложенных для использования в процессе гидрокрекинга. Ранее было показано, что модификация основных материалов, описанных в US-A-3130007, с целью уменьшения размера элементарной ячейки, привела к повышению селективности по желаемому газойлю или средне-баррельным (mid-barrel) продуктам. Для достижения такого результата в GB-A-2114594; EP-A-98040; EP-A-247679 и EP-A-421422, была предложена комбинация методов прокаливания с водяным паром и деалюминирования, обычно кислотного деалюминирования.

Однако повышенная селективность достигается за счет понижения активности, что приводит к уменьшению срока службы катализатора, и за счет понижения кристалличности, поскольку в результате деалюминирования происходит не только селективное удаление алюминия, но и частичное разрушение кристаллической структуры фожазита. В свою очередь такие явления способны понижать доступную площадь поверхности катализатора и оказывать влияние на эффективность действия цеолита.

Так, материалы, зарегистрированные в заявке EP-A-421422, направленной на получение материалов с высокой площадью поверхности (а также с другими специальными свойствами), характеризуются лишь рекордным значением площади поверхности, достигающей 752 м²/г, и остаточной кристалличностью 90% или менее.

Для большинства методов деалюминирования, описанных в литературе, характерно то, что результатом обработки является не только уменьшение размера элементарной ячейки, но и уменьшение активной площади поверхности.

35 Раскрытие сущности изобретения

Установлено, что в результате тщательного выбора исходных материалов, в частности использования фожазитных цеолитов с низким содержанием щелочи, и тщательного подбора комбинации условий прокаливания паром и условий умеренно кислотного или кислотного-амиачного деалюминирования, можно получить фожазитные цеолиты с малым размером элементарной ячейки, высокой площадью поверхности и широким интервалом молярных соотношений оксида кремния и оксида алюминия, при сохранении высокой степени кристалличности, что особенно полезно для гидрокрекинга.

При формировании носителя катализатора гидрокрекинга было установлено, что указанные катализаторы сочетают селективность известных фожазитов с малым размером элементарной ячейки с активностью, которая обычно ассоциируется с катализаторами, в которых используются материалы с большим размером элементарной ячейки.

Настоящее изобретение предусматривает каталитическую композицию для гидрокрекинга, включающую цеолит фожазитной структуры с молярным соотношением оксид кремния/оксид алюминия (в объеме) выше 12, с размером элементарной ячейки в интервале 24,10-24,40 Å и площадью поверхности, по меньшей мере, 850 м²/г, согласно измерению методом BET и ASTM D 4365-95 по адсорбции азота при значении p/p_0 0,03; предпочтительно в присутствии связующего компонента и/или металлического гидрирующего компонента.

Установлено, что с использованием комбинации умеренного прокаливания в присутствии пара и кислотнo-деалюминирующей обработки можно получить цеолиты фожазитного типа, обладающие указанными желательными свойствами, в виде материалов с высокой площадью поверхности, малым размером элементарной ячейки и

5 подходящим объемом микропор, при сохранении высокой кристалличности. Комбинацию условий обработки следует выбирать таким образом, чтобы исключить использование жестких условий, приводящих к деструкции кристаллической структуры цеолита, и при этом не использовать слишком мягкие условия, которые хотя и обеспечивают получение кристаллического цеолита, но не обеспечивают желаемую высокую площадь поверхности

10 цеолитов, используемых в настоящем изобретении.

Настоящее изобретение также предусматривает каталитическую композицию для гидрокрекинга, содержащую необязательный металлический гидрокрекирующий компонент, нанесенный на цеолит, получаемый способом, включающим следующие стадии:

а) приготовление исходного цеолита фожазитной структуры с соотношением оксид кремния/оксид алюминия в интервале 4,5-6,5, содержащего щелочь в количестве менее 1,5 мас.%;

15

б) гидротермальную обработку указанного исходного цеолита при температуре 600-850°C и парциальном давлении пара в интервале 0,2-1 атмосфера в течение времени, эффективного для получения промежуточного цеолита с размером элементарной ячейки

20 24,30-24,45 Å;

с) контактирование промежуточного цеолита с подкисляющим раствором, содержащим кислоту и необязательную соль аммония, в условиях, эффективных для получения цеолита с высокой площадью поверхности, размером элементарной ячейки в интервале 24,10-24,40 Å, молярным соотношением оксид кремния/оксид алюминия выше 12 и площадью

25 поверхности более 850 м²/г, в результате чего получают цеолит с высокой площадью поверхности;

д) регенерацию цеолита с высокой удельной площадью поверхности, после чего проводят одну или обе необязательные стадии, включающие:

е) смешивание указанного цеолита со связующим веществом и/или вторым

30 крекирующим компонентом, экструзию и обжиг и

ф) введение, по меньшей мере, одного гидрирующего компонента в указанный цеолит со стадии (д) или в катализатор на стадии (е) или после нее.

Подробное описание изобретения

Цеолиты, используемые в качестве каталитических носителей, представляют собой

35 фожазитные цеолиты с малым размером элементарной ячейки, предпочтительно цеолиты Y с размером элементарной ячейки 24,10-24,40 Å. Как известно в данной области, такие цеолиты с малым размером элементарной ячейки обеспечивают хорошую селективность по средним дистиллятам (газойлю), но обычно являются менее активными катализаторами, чем материалы с большим размером элементарной ячейки. Активность определяется

40 температурой, необходимой для осуществления требуемой конверсии сырья. При использовании более активного катализатора для достижения эквивалентной конверсии требуется более низкая температура. Обычно в каталитических процессах в ходе реакции температуру повышают для поддержания желаемого уровня конверсии из-за дезактивации катализатора в результате отложения кокса и т.п. Чрезвычайно привлекательным в

45 коммерческом плане является катализатор, позволяющий использовать пониженную температуру реакции для достижения желаемой конверсии. Поскольку катализатор дезактивируется быстрее при повышении температуры реакции, катализатор, обеспечивающий желаемую конверсию при более низкой температуре, также обладает

50 большим сроком службы.

С другой стороны, повышение активности позволяет использовать меньшее количество дорогостоящего цеолитного носителя, что не сопровождается изменением желаемой конверсии или изменением условий проведения реакции на промышленной установке.

Катализаторы настоящего изобретения обеспечивают указанные преимущества,

касающиеся активности.

Указанное преимущество было установлено для большого числа цеолитов Y с малым размером элементарной ячейки. Для приготовления в промышленном масштабе наиболее удобно, чтобы размер элементарной ячейки фожазитной цеолитной подложки имел значение в интервале от 24,14, предпочтительно 24,24, более предпочтительно от 24,30 до 24,38, предпочтительно, 24,36, особенно предпочтительно 24,35 Å. Хорошие результаты были получены при размере элементарной ячейки в интервале 24,14-24,33 Å.

Молярное соотношение между оксидом кремния и оксидом алюминия (также обозначаемое, как SAR) в объеме цеолитного носителя имеет значение выше 12.

Полезные катализаторы имеют значение SAR в интервале 20-100. Предпочтительное значение SAR лежит в интервале 20-80, наиболее предпочтительное значение составляет 50.

Площадь поверхности цеолитного носителя имеет важное значение для таких цеолитов с малым размером элементарной ячейки и составляет, по меньшей мере, 850 м²/г.

Предпочтительная площадь поверхности составляет, по меньшей мере, 875, наиболее предпочтительно, по меньшей мере, 890 и особенно предпочтительно, по меньшей мере, 910 м²/г. Площадь поверхности цеолита относится к доступной или активной площади поверхности в порах материала и также свидетельствует о кристаллической природе цеолита.

Предпочтительный цеолит, используемый в изобретении, имеет объем микропор более 0,28 м²/г, наиболее предпочтительно более 0,30 м²/г. Эта величина также является высокой для цеолитов с малым размером элементарной ячейки и свидетельствует о высокой кристалличности цеолита, другими словами, после dealюминирования кристаллическая структура цеолита не нарушается. Обычно объем микропор составляет 55-70% от общего объема пор, как правило, 60-70%.

Предпочтительное содержание щелочи составляет менее 0,2 мас.%, наиболее предпочтительно менее 0,1 мас.% в расчете на массу цеолита. Желательно, чтобы цеолит содержал как можно меньше щелочи. Хотя некоторые цеолиты могут не содержать остаточной щелочи, этот факт трудно подтвердить с помощью современных аналитических методов. Таким образом, некоторые цеолиты изобретения могут содержать недетектируемые количества щелочи.

Молярное соотношение между оксидом кремния и оксидом алюминия в цеолите фожазитного типа настоящего изобретения представляет собой объемное или общее соотношение. Это значение может быть определено с помощью любого метода химического анализа. Такие методы включают рентгеновскую флуоресценцию, атомную адсорбцию и ICP (индукционная связанная плазма). Все эти методы дают практически одинаковые значения объемных соотношений.

Размер элементарной ячейки фожазитного цеолита является общим свойством, которое может быть определено с точностью $\pm 0,01$ Å стандартными методами. Наиболее традиционным способом измерения является метод рентгеновской дифракции (XRD), который осуществляют в соответствии с методикой ASTM D3942-80.

Площадь поверхности определяют в соответствии с хорошо известным методом BET (Brunauer-Emmett-Teller) по адсорбции азота, на который ссылаются как на метод BET. При использовании метода BET применительно к цеолитам Y также следуют общей методике и указаниям ASTM D4365-95. Для обеспечения соответствующего состояния образца, подлежащего измерению, все образцы подвергают предварительной обработке. Такая предварительная обработка включает нагревание образца, например, до температуры 400-500°C, в течение времени, достаточного для удаления свободной воды, например в течение 3-5 часов. Измерение пористости с применением азота, используемое в измерении площади поверхности методом BET, также используют для определения общего объема пор и объема микропор в цеолитах настоящего изобретения. Термин "объем микропор" используется для указания объема пор с диаметром менее 2 нм (20 Å). Оценка объема микропор основана на методах измерения BET и проводится с помощью

так называемого метода построения t-графика (на который иногда ссылаются, как на t-метод), описанного в литературе (Journal of Catalysis 3, 32 (1964)).

Все указанные выше измерения и определения хорошо известны специалисту в данной области техники.

5 Рассматриваемые цеолиты фожазитной структуры с высокой площадью поверхности, например с площадью поверхности выше $850 \text{ м}^2/\text{г}$, получают способом, включающим следующие стадии:

а) приготовление исходного цеолита со структурой фожазита с соотношением между оксидом кремния и оксидом алюминия в интервале 4,5-6,5 и содержанием щелочи менее 1,5 мас.%;

10 б) гидротермальную обработку исходного цеолита при температуре в интервале $600\text{-}850^\circ\text{C}$ и при парциальном давлении пара 0,2-1 атмосфера в течение времени, достаточного для получения промежуточного цеолита с размером элементарной ячейки от 24,30, предпочтительно 24,35 Å, особенно предпочтительно 24,38, до 24,45 Å, более

15 предпочтительно 24,42 Å;

с) контактирование промежуточного цеолита с подкисленным раствором, содержащим кислоту и необязательную соль аммония при условиях, эффективных для получения цеолита с высокой площадью поверхности, имеющего размер элементарной ячейки в интервале 24,10-24,40 Å, молярное соотношение между оксидом кремния и оксидом

20 алюминия более 12 и площадь поверхности более $850 \text{ м}^2/\text{г}$, в результате чего образуется цеолит с высокой площадью поверхности, и

д) регенерацию цеолита с высокой площадью поверхности.

Исходный материал с низким содержанием щелочного металла может быть получен хорошо известными способами, например многократным обменом на ион аммония цеолита

25 с высоким содержанием щелочного металла до достижения желаемого уровня содержания щелочного металла, как это описано в US-A-4085069, или методом обмена на ионы калия, раскрытым в US-A-5435987 и International Patent Specification No. WO 95/03248.

Исходные цеолиты могут иметь размер элементарной ячейки в интервале 24,60-24,78 Å.

Важным аспектом исходных цеолитов является низкое содержание щелочи.

30 Используемые в тексте термины щелочь и щелочной металл взаимозаменяемы. Оба термина обычно относятся к оксиду щелочного металла, например оксиду натрия и/или оксиду калия. Количество рассматриваемого компонента можно легко определить, например, методом XRF, представляющим собой быстрый химический анализ.

Предпочтительно, чтобы исходный цеолит содержал около 1 мас.% или менее оксида

35 щелочного металла.

Установлено, что цеолиты, используемые в настоящем изобретении, обладающие наивысшей площадью поверхности и желаемым объемом микропор, могут быть получены в том случае, когда на стадии с) совместно используют кислоту и соль аммония. Однако весьма полезные материалы могут быть получены при использовании на стадии

40 деалюминирования с) только кислоты, предпочтительно сильной кислоты.

Предпочтительные условия, обеспечивающие получение цеолитных материалов с высокой площадью поверхности, сильно зависят от типа используемой кислоты и необязательной соли аммония, а также от температуры и длительности стадии деалюминирования. Температурные условия и длительность стадии деалюминирования с),

45 а также концентрация кислоты и необязательного раствора соли аммония совместно обеспечивают достижение желаемых результатов, так, например, при не очень высокой температуре, на стадии с) будет удаляться недостаточное количество ионов алюминия, что не позволит получить желательные цеолиты.

Стадию с) можно проводить при температуре в интервале от комнатной, например от

50 20°C , до 100°C . Предпочтительно использовать повышенные температуры, например в интервале $40\text{-}80^\circ\text{C}$. В лабораторных условиях часто используют нижние значения указанного температурного интервала; однако в промышленном масштабе часто используют температуру обработки в интервале $60\text{-}80^\circ\text{C}$. Длительность стадии

деалюминирования может составлять 0,5-10 часов, предпочтительно 1-5 часов. Чем выше концентрация кислоты и необязательной соли аммония, тем меньше длительность обработки. Однако временной интервал может изменяться при переходе от проведения реакции в лабораторном масштабе (когда обработку обычно проводят в периодическом

5 режиме) к промышленному масштабу (когда нормальной считается непрерывная обработка); в последнем случае длительность деалюминирования может меняться в зависимости от количества материала, проходящего через реактор.

Концентрация используемого кислотного раствора не имеет решающего значения. Полезные материалы могут быть получены, например, при использовании концентрации

10 хлористоводородной кислоты от всего лишь 0,7 миллиэквивалентов H^+ в расчете на 1 г цеолита до значения, равного 40. Наиболее предпочтительные материалы могут быть получены с использованием количества кислоты в интервале 5-20, предпочтительно 9-20 миллиэквивалентов H^+ в расчете на 1 г цеолита.

Также не имеет решающего значения используемая концентрация соли аммония.

15 Полезные материалы могут быть получены с использованием 4-40 миллиэквивалентов NH_4^+ на 1 г цеолита. Наиболее предпочтительные материалы получают при использовании 4-20 миллиэквивалентов NH_4^+ на 1 г цеолита.

Можно проводить одностадийное или многостадийное деалюминирование с тем, чтобы

20 сохранить кристалличность обрабатываемого цеолита, а также для обеспечения в случае необходимости мягкой кислотной обработки на каждой стадии. В некоторых случаях обработка 20 миллиэквивалентами H^+ на 1 г цеолита может осуществляться в две стадии с использованием 10 миллиэквивалентов на каждой из них. Наиболее удобно проводить каждую стадию с использованием одинаковых деалюминирующих материалов и

25 одинаковых технологических условий.

Кислоты, используемые на стадии с) могут представлять собой неорганические или органические кислоты, например уксусную, муравьиную или щавелевую кислоту. Предпочтительные кислоты представляют собой неорганические или минеральные

30 кислоты со значением pK_a менее 0, которые обычно относят к "сильным кислотам". Примерами неорганических кислот, которые используются в настоящем изобретении и не ограничивают его область, могут служить хлористоводородная кислота, азотная кислота и серная кислота. Предпочтительно использовать одноосновные кислоты, например хлористоводородную кислоту или азотную кислоту. Кислоту полезно использовать в виде водного раствора.

Обычно можно использовать любую соль аммония, подходящими примерами которой

35 могут служить нитрат аммония, хлористый аммоний и сульфат аммония. Предпочтительную соль аммония выбирают из хлористого аммония и нитрата аммония.

В результате проведения деалюминирования уменьшается размер элементарной ячейки и увеличивается значение соотношения оксид кремния/оксид алюминия по сравнению с

40 соответствующим значением для промежуточного цеолита.

Стадия b) представляет собой прокаливание в присутствии водяного пара. Такие обработки общеприняты в данной области и могут альтернативно называться гидротермальными обработками. В тексте используются оба термина. Оба термина относятся к нагреванию в присутствии пара. Источником пара может служить сам цеолит

45 (так называемое самоотпаривание (self-steaming)), однако на стадии b) настоящего изобретения предпочитают использовать подачу пара из внешнего источника с тем, чтобы обеспечить одинаковые технологические условия на всей стадии прокаливания. При получении цеолитов, используемых в настоящем изобретении, предпочтительно проводить прокаливание в присутствии пара при температуре в интервале 600-800°C,

50 предпочтительно 600-700°C, более предпочтительно 620-680°C, особенно предпочтительно 630-670°C. Наиболее полезно проводить отпаривание в течение 0,5-5 часов, предпочтительно в течение 1-3 часов.

Парциальное давление пара на стадии b) составляет 0,2-1 атмосферу. Эти значения

могут быть представлены интервалом 20-100 об.% пара в расчете на общий объем газа; в случае присутствия другого газа он может представлять собой воздух, азот или другой инертный газ. Полезные материалы могут быть получены при использовании пара в количестве 90-100 об.%. При более низких парциальных давлениях пара, для получения
5 желаемого промежуточного цеолита, прокаливание следует проводить в течение более длительного времени.

Обработку прокаливанием с паром наиболее удобно проводить в две стадии, которые осуществляют при различных температурах. С другой стороны, обработку можно проводить в одну стадию при постепенном или ступенчатом (так называемом ползучем) повышении
10 температуры с течением времени. Разность температур между первой и второй стадиями, или за период от начала до конца обработки, составляет 10-100°C, предпочтительно 20-50°C. Согласно предпочтительному воплощению изобретения используют одностадийную обработку с постепенным повышением температуры в ходе процесса.

Независимо от используемого режима нагревания следует следить за тем, чтобы в
15 реакторе для обработки не происходило местных перегревов, приводящих к получению цеолитов с неоднородными свойствами.

Природа обработки отпариванием определяет условия проведения обработки dealюминированием. Так, например, несколько более жесткие условия обработки паром (например, повышенные температуры) усиливают требования, касающиеся более
20 интенсивной кислотой обработки с целью получения цеолита с высокой площадью поверхности. Наилучшая комбинация условий, касающихся используемого оборудования и материалов, может быть определена обычным экспериментальным путем.

При использовании описанного способа могут быть получены фожазитные материалы с размером элементарной ячейки 24,40 Å, площадью поверхности более 850 м²/г, объемным
25 молярным соотношением между оксидом кремния и оксидом алюминия выше 12 и подходящим объемом микропор.

При селективном гидрокрекинге с целью получения средних дистиллятов цеолитные катализаторы настоящего изобретения обладают исключительной активностью, которая
30 положительно сравнима с активностью материалов с большим размером элементарной ячейки и более высоким содержанием оксида алюминия. В данной области техники хорошо известно, что фожазитные материалы с размером элементарной ячейки более 24,40 Å отличаются по селективности действия от известных фожазитных материалов с меньшим размером элементарной ячейки, причем первые из указанных материалов обладают
35 большей селективностью по лигроину и более высокой активностью. Материалы настоящего изобретения сочетают высокую активность известных материалов с большим размером элементарной ячейки с желательной селективностью в образовании газойля, демонстрируемой известными материалами с малым размером элементарной ячейки.

В катализаторе настоящего изобретения цеолитный компонент смешивают с аморфным связующим компонентом. В качестве аморфного связующего компонента может
40 использоваться любой тугоплавкий неорганический оксид или смесь оксидов, традиционных для таких композиций. Обычно в качестве таких материалов используют оксид алюминия, оксид кремния, алюмосиликат или смесь из двух или более указанных материалов. Однако также можно использовать оксид циркония, глины, фосфат алюминия, оксид магния, оксид титана, цирконийсиликат и боросиликат, хотя перечисленные
45 материалы используют достаточно редко. Количество цеолита в носителе катализатора, также содержащем связующий материал, может достигать 90 мас.%, но предпочтительно составляет от 2, более предпочтительно 10, особенно предпочтительно 20, до 80 мас.% в расчете на общую массу носителя катализатора.

Каталитическая композиция настоящего изобретения может содержать второй
50 крекирующий компонент, что в ряде случаев является предпочтительным. Таким материалом предпочтительно является второй цеолит. Наиболее предпочтительно, когда второй цеолит выбирают из цеолита бета, цеолита ZSM-5 или цеолита Y с различным размером элементарной ячейки. При использовании второго цеолита Y предпочтительно,

чтобы размер его элементарной ячейки был выше 24,40 Å. Второй крекирующий компонент может присутствовать в количестве до 20 мас.частей, в расчете на общую массу цеолита и связующего вещества, но его предпочтительное количество составляет 0,5-10 мас. частей.

5 Следует отметить, что алюмосиликат может выполнять функции как второго крекирующего компонента, так и связующего вещества. В качестве крекирующего компонента это вещество особенно полезно при проведении процесса при высоких температурах; как было установлено, функции связующего вещества особенно полезны в плане защиты цеолита от потери кристалличности и, следовательно, от дезактивации при
10 использовании в любом процессе, в котором присутствуют или образуются вода и/или фторид.

В процессе приготовления катализатора настоящего изобретения, после смешивания цеолита со связующим веществом и вторым крекирующим агентом, если он имеется, в смесь может добавляться подкисленный водный раствор, после чего смесь размалывают,
15 подвергают экструзии и прокаливают традиционным способом. В подкисляющем растворе может использоваться любая традиционная одноосновная кислота; примерами такой кислоты могут служить азотная и уксусная кислота. В ходе экструзии применяют традиционные экструзионные присадки; обычные экструзионные присадки включают Superflock, полученный от Nalco.

20 Экструзию можно проводить с использованием любого, традиционного коммерчески доступного экструдера. Так, например, винтовой экструдер может использоваться для пропускания смеси через отверстия в волокне с образованием каталитических экструдатов требуемой формы, например в виде цилиндров или трилобитов. Волокна, полученные в ходе экструзии, могут быть разрезаны на куски нужной длины. Если желательно, то
25 каталитические экструдаты могут высушиваться до прокаливания, например, при температуре 100-300°C в течение времени от 30 минут до 3 часов.

Прокаливание обычно проводят на воздухе при температуре 300-800°C в течение времени от 30 минут до 4 часов.

В катализатор настоящего изобретения предпочтительно вводить, по меньшей мере,
30 один гидрирующий компонент. Такое добавление может проводиться на любой стадии приготовления катализатора с использованием традиционных приемов. Так, например, гидрирующий компонент можно вводить в цеолит или смесь цеолита со связующим веществом методом совместного размалывания. С другой стороны, гидрирующий компонент можно вводить в сформированные экструдаты до или после прокаливания с
35 использованием традиционных методов пропитки, например с помощью одного или нескольких водных пропитывающих растворов солей металлов группы VIВ и/или группы VIII. Если пропитку проводят после прокаливания сформированных экструдатов, то обычно используют дополнительные стадии сушки и прокаливания.

В этом отношении можно сослаться на Периодическую таблицу элементов, приведенную
40 на внутренней обложке CRC Handbook of Chemistry and Physics ("The Rubber Handbook"), 66-е издание, и использовать примечания к версии CAS.

Гидрирующий компонент предпочтительно выбирать из никеля, кобальта, молибдена, вольфрама, платины и палладия.

Примеры гидрирующих компонентов, которые могут использоваться для этой цели,
45 включают металлы VIВ группы (например, молибден и вольфрам) и VIII группы (например, кобальт, никель, иридий, платина и палладий), их оксиды и сульфиды. Каталитическая композиция предпочтительно содержит, по меньшей мере, два гидрирующих компонента, например молибден и/или вольфрам, в комбинации с кобальтом и/или никелем. Особенно предпочтительные комбинации представляют собой никель/вольфрам или
50 никель/молибден. Очень хорошие результаты получают при использовании таких металлических комбинаций в сульфидной форме.

Каталитическая композиция настоящего изобретения может содержать до 50 мас. частей гидрирующего компонента в расчете на содержание металла в 100 мас. частях

(сухое вещество) общей каталитической композиции. Так, например, каталитическая композиция может содержать 2-40, более предпочтительно 5-30 и особенно предпочтительно 10-20 мас. частей металла VIB группы и/или 0,05-10, более предпочтительно 0,5-8 и особенно предпочтительно 1-6 мас. частей металла(ов) VIII группы в расчете на содержание металла в 100 мас. частях (сухое вещество) общей каталитической композиции.

Настоящее изобретение также предусматривает способ превращения углеводородного сырья в низкокипящие материалы, заключающийся в контактировании сырья с водородом при повышенной температуре и давлении, в присутствии каталитической композиции настоящего изобретения.

Примерами таких процессов могут служить одностадийный гидрокрекинг, двустадийный гидрокрекинг и многостадийный гидрокрекинг. Обозначения этих способов приведены на страницах 602 и 603 главы 15 (под названием "Hydrocarbon processing with zeolites") в книге "Introduction to zeolite science and practice" изд. Van Bekkum Flanigen, Jansen; Elsevier, 1991.

Следует отметить, что процессы гидроконверсии настоящего изобретения могут осуществляться в обычных реакторах. Так, например, процесс может проводиться в реакторе с неподвижным или движущимся слоем катализатора. Кроме этого, катализатор настоящего изобретения может использоваться совместно с любым подходящим сокатализатором или другими материалами, известными в данной области. Так, например, катализатор изобретения может использоваться в качестве одного из слоев в системе, содержащей один или несколько других катализаторов, используемых в процессе гидроочистки, например катализатор, содержащий фожазитный цеолит с другим размером элементарной ячейки, катализатор на аморфном носителе и т.п. Предложены различные многослойные комбинации и в этом отношении можно сослаться на WO 99/32582; EP-A-310164; EP-A-310165 и EP-A-428224.

В способе настоящего изобретения может использоваться углеводородное сырье с широким интервалом кипения. Такое сырье может представлять собой атмосферный газойль, коксовый газойль, вакуумный газойль, деасфальтированные масла, парафины, полученные в процессе синтеза Фишера-Тропша, остатки с длинными и короткими цепями, циклические масла каталитического крекинга, газойли термического или каталитического крекинга, а также сырую синтетическую нефть, получаемую из нефтеносных песков, горючих сланцев, нефтяных остатков процесса обогащения и биомассы. Можно использовать комбинации различных углеводородных масел. Обычно сырье содержит углеводороды с температурой кипения, по меньшей мере, 330°C. Интервал кипения таких материалов обычно составляет 330-650°C, причем предпочтительно использовать сырье с интервалом кипения 340-620°C. Сырье может содержать азот в количестве 5000 мас. ч/млн и серу в количестве до 6 мас.%. Обычно содержание азота составляет 250-2000 мас. ч/млн, а содержание серы 0,2-5 мас.%. Все сырье или его часть можно, а в некоторых случаях желательно, подвергать предварительной обработке, например гидроденитрогенованию, гидрообессериванию или гидродеметаллизации, способы проведения которой известны в данной области.

Способ настоящего изобретения удобно осуществлять при температуре в интервале 200-500°C, предпочтительно 300-450°C.

Способ настоящего изобретения предпочтительно осуществлять при общем давлении (на входе в реактор) в интервале 3×10^6 - 3×10^7 Па, более предпочтительно 4×10^6 - $2,5 \times 10^7$ Па и еще более предпочтительно в интервале 8×10^6 - 2×10^7 Па. В том случае, когда гидрокрекинг проводят при низком давлении, например при 4×10^6 - $1,2 \times 10^7$ Па, такой процесс называют "мягким гидрокрекингом".

Парциальное давление водорода (на входе в реактор) предпочтительно составляет 3×10^6 - $2,9 \times 10^7$ Па, более предпочтительно 4×10^6 - 2×10^7 Па и еще более предпочтительно 8×10^6 - $1,9 \times 10^7$ Па.

Обычно используют объемную скорость в интервале 0,1-10 кг сырья на литр катализатора в час ($\text{кг}\cdot\text{л}^{-1}\cdot\text{ч}^{-1}$). Предпочтительное значение объемной скорости составляет 0,1-8, в частности 0,2-5 $\text{кг}\cdot\text{л}^{-1}\cdot\text{ч}^{-1}$.

5 Соотношение между количеством газообразного водорода и сырьем (общая скорость газа), используемое в способе настоящего изобретения, обычно составляет 100-5000 нл/кг, предпочтительно 200-3000 нл/кг.

Далее настоящее изобретение иллюстрируется следующими примерами.

Примеры

В примерах использовались следующие методы испытания:

10 Размер элементарной ячейки: определяли методом рентгеновской дифракции, следуя методике ASTM D-3 942-80.

Площадь поверхности: определяли традиционным методом BET (Brunauer-Emmet-Teller) по адсорбции азота, согласно S. Brunauer, P. Emmet, E. Teller, J. Am. Chem. Soc., 60, 309 (1983) и методике ASTM D4365-95. В описанных ниже определениях полученные

15 результаты представлены измерением для одной точки при парциальном давлении азота 0,03 после высокотемпературной предварительной обработки (также см. примечания).

Площадь мезопор: определяли из полученного выше значения площади поверхности по BET. Термин "мезопоры" используется для указания пор с диаметром 2 нм или более.

20 Разность между значением общей площади поверхности и площадью мезопор представляет собой площадь микропор, причем термин "микропоры" относится к порам с диаметром менее 2 нм.

Молярное соотношение оксид кремния/оксид алюминия (SAR): определяли химическим анализом; полученные значения представляют собой "объемный" SAR (т.е. общий SAR), а не специфический SAR кристаллической решетки.

25 Общий объем пор: определяли методом BET.

Объем микропор: оценивали графическим методом с помощью t-построения, также известным как t-метод, с использованием азота в качестве адсорбата, в соответствии с Lippens, Linsen and de Boer, Journal of Catalysis, 3-32 (1964).

30 Кристалличность: определяли методом рентгеновской дифракции по методике ASTM D 3 906-97, каждый раз используя в качестве стандарта промышленный цеолит Y со сравнимым малым размером элементарной ячейки.

Замечания к методике определения площади поверхности - объема микропор

35 Обычно в литературе качество цеолита связывают с величиной площади поверхности по BET. Представленные данные по площадям поверхности были получены по общей методике, описанной в ASTM D 4365-95. Согласно специальным рекомендациям, приведенным в методике ASTM, для материалов с высоким содержанием цеолита линейный интервал значений BET располагается в интервале величин p/p_0 0,01-0,09.

Далее в методике отмечается, что можно принимать во внимание даже более низкие значения p/p_0 , если наблюдается отрицательный отрезок, отсекаемый на координатной оси.

40 Кроме этого, Johnson (Journal of Catalysis 52, 425-431 (1978), "Estimation of the zeolite content of a catalyst from nitrogen adsorption isotherms ") ясно показывает, что для цеолита Y и катализаторов на его основе при значении p/p_0 выше 0,05 наблюдается незначительная адсорбция азота. На этом основании в качестве наиболее подходящей была выбрана адсорбция при парциальном давлении азота 0,03 p/p_0 , из результатов

45 которой рассчитывали площадь поверхности по BET для цеолитов, используемых в представленных примерах.

50 Материалы, описанные в этих примерах, резко отличаются по значениям площади поверхности от обычно используемых, выпускаемых промышленностью dealюминированных материалов, а также материалов, описанных в литературе по данной области техники. Следует проявлять известную осторожность при их сравнении с материалами с близкими значениями размеров элементарной ячейки. На такие материалы в патентной литературе ссылаются как на "Ультрагидрофобный цеолит Y" (UPHY). В GB-A-2014970 описываются материалы с параметрами элементарной ячейки менее 24,45

ангстрем и площадью поверхности по BET в интервале 450-600 м²/г. В US 4401556 описывается использование при гидрокрекинге тяжелого нефтяного сырья упомянутых UPHY материалов (и катализаторов на их основе) со значениями площади поверхности 520-579 м²/г. В EP-A-421422 описаны цеолиты, также предназначенные для гидрокрекинга тяжелого сырья, имеющие рекордное значение площади поверхности по BET в интервале 586-752 м²/г.

В литературе также описаны коммерчески доступные материалы. Так, в US 5234876 ссылаются на "ультрастабильные Y-цеолитные" материалы TSZ-350 и TSZ-360, выпускаемые Tosoh Corporation со значениями площади поверхности в интервале 600-650 м²/г. Аналогично, Vezman в Catalysis Today, 13,143-156 (1992), описывает гидротермально деалюминированные цеолиты Y-типа (HDY) от Linde Division of UOP, в особенности LZ-Y20, а также продукты, выпускаемые PQ Corporation, такие как CBV 600 и CBV 712. Сообщается, что все рассматриваемые материалы имеют площади поверхности в интервале 500-700 м²/г.

Приготовление цеолитов

Цеолиты, используемые в настоящем изобретении, могут быть получены по следующей общей методике.

В качестве исходных материалов используют аммониевую форму цеолита Y с низким содержанием щелочи (<1,5 мас.% оксида щелочного металла). Такие цеолиты получают одним из двух известных способов. Не исключая другие способы достижения аналогичных результатов, примерами могут служить способ Cooper (описанный в US Patent No.5435987), который включает обмен Na-формы цеолита на ионы K⁺ с последующим обменом на ионы аммония, или способ Alafandi (описанный в US Patent No.4085069), который включает обмен на ионы аммония при аутогенном давлении, выше атмосферного давления. Химический анализ исходных цеолитов, а также общая методика их получения представлены в таблице 1.

Аммониевую форму цеолита Y с низким содержанием щелочи подвергают одно- и двустадийному прокаливанию в присутствии пара с целью получения цеолита Y ультрастабильного типа. Большую часть отпаренных цеолитов затем подвергают кислотному деалюминированию, представляющему одностадийную обработку комбинацией хлористого аммония и хлористоводородной кислоты. В таблице 1 также приведены специальные условия отпаривания и ионообменного деалюминирования. Количество воды на стадии ионообменного деалюминирования обычно достаточно для получения цеолитной суспензии, содержащей 5-25% безводного цеолита. Указанный интервал содержания цеолита не оказывает существенного влияния на полученные результаты.

Свойства полученных материалов, т.е. цеолитов 1-5, представлены в таблице 2.

В таблицах 1 и 2 также подробно представлены особенности получения и свойства цеолита 6. Рассматриваемый цеолит получали аналогично цеолитам 1-5, но при проведении только одностадийной кислотной обработки на стадии кислотного деалюминирования. В качестве кислоты использовали хлористоводородную кислоту.

Следует отметить, что для обеспечения желаемых свойств, касающихся очень высокой площади поверхности и предпочтительного высокого объема микропор, должна использоваться соответствующая комбинация жесткого отпаривания и жесткого кислотного деалюминирования. Если предшественник цеолита отпаривают в слишком мягких условиях, то он может оказаться недостаточно стабильным в отношении жесткого кислотного деалюминирования, вследствие чего может быть получен продукт с низкой площадью поверхности. Если материал подвергают чрезмерному отпариванию, может происходить чрезмерное нарушение кристаллической структуры, вследствие чего не достигается высокая площадь поверхности и большой объем микропор. Аналогично, в случае слишком мягкой кислотной/кисотно-аммониевой обработки, не удается в достаточной степени удалить аморфный остаток, что препятствует достижению желаемого интервала значений SAR и не позволяет достичь высоких значений площади поверхности.

Таблица 1

Методы получения цеолитов 1-6						
Исходный NH ₄ Y	Цеолит 1	Цеолит 2	Цеолит 3	Цеолит 4	Цеолит 5	Цеолит 6
Метод обмена на ион аммония	Cooper	Alafandi	Cooper	Cooper	Cooper	Alafandi
K ₂ O, мас. %	0,47	<0,04	0,62	1,10	0,40	-
Na ₂ O, мас. %	0,57	0,25	<0,04	<0,04	0,36	<0,02
мольное соотношение SiO ₂ /Al ₂ O ₃	5,5	5,0	5,1	5,5	5,6	5,1
Константа элементарной ячейки, А	24,69	-	-	-	24,69	-
Условия приготовления						
Прокаливание №1						
Температура, °C	665	650	650	650	630	650
Время, час	1	3	1	1	1	2
Содержание пара, об. %	100%	94%	100%	100%	100%	100%
Прокаливание №2						
Температура, °C	650	-	-	-	650	-
Время, час	1	-	-	-	1	-
Содержание пара, об. %	100%	-	-	-	100%	-
Константа элементарной ячейки интермедиата, А	-	24,37	-	24,39	-	-
Деалюминирование - ионный обмен						
Температура, °C	70	40	40	40	70	40
Время, час	1	4	5	5	1	4
Миллиэквивалент Н ⁺ /г	11	9	10	9	11	20
Миллиэквивалент NH ₄ ⁺ /г	4,67	20	19	20	4,67	-

Свойства цеолитов 1-6						
	Цеолит 1	Цеолит 2	Цеолит 3	Цеолит 4	Цеолит 5	Цеолит 6
Кристалличность, % от стандарта	129	97	120	99	119	98
мольное соотношение SiO ₂ /Al ₂ O ₃	27,8	29,5	22,9	40,2	28,7	99
Na ₂ O, мас. %	0,01	<0,04	0,04	<0,04	0,02	<0,04
K ₂ O, мас. %	-	-	0,05	<0,04	0,03	-
Размер элементарной ячейки, А	24,33	24,32	24,32	24,31	24,32	24,14
Площадь поверхности						
Общая площадь поверхности (0,03), м ² /г	920	916	910	969	893	926
Площадь мезопор, м ² /г	144	148	96	112	115	117
Общий объем пор, см ³ /г	0,52	0,51	0,49	0,51	-	-
Объем микропор, см ³ /г	0,31	0,31	0,32	0,34	0,30	0,31

Приготовление катализаторов

Из приготовленных выше цеолитов формировали указанные ниже катализаторы. Цеолиты Y используемые в сравнительных примерах А-F, применяемые для сравнения активности, коммерчески доступны от PQ Corporation of Philadelphia.

В каждой из каталитических рецептур, указанных в следующих ниже таблицах, по общей методике, готовили катализаторы с использованием различных количеств цеолита и неорганического огнеупорного оксида, как правило, оксида алюминия. Во всех случаях, кроме сравнительного катализатора С, сравнительного катализатора Е и катализатора 3, каталитическая композиция содержала 4 мас. % никеля и 19 мас. % вольфрама в качестве металлического гидрирующего компонента, в расчете на общую массу катализатора; сравнительный катализатор С содержал 17 мас. % вольфрама, а сравнительный катализатор Е и катализатор 3 сдержали 3,3 мас. % никеля и 16 мас. % вольфрама. Небольшие отличия в содержании металлов не оказывают влияния на активность рассматриваемых катализаторов гидрокрекинга; проявляющийся эффект ограничивается (в небольшой степени) изменениями в гидрировании ароматических углеводородов.

Общая методика

Катализатор получали смешиванием цеолита с огнеупорным неорганическим оксидом в требуемых соотношениях. Воду и 3 мас. % азотной кислоты (65 мас. % раствор) добавляли для достижения рН в интервале 4,4-5,7 и потерь при прокаливании в интервале 50-60 мас. %, после чего смесь размалывали на смесительных валиках до образования

материала, способного к экструзии. Такую смесь экструдировали совместно с экструзионной присадкой (Superflock) с образованием экструдатов, сечение которых имело трехдольную (tri-lobe) конфигурацию. Полученные экструдаты сушили в статических условиях в течение 2 часов при 120°C и после этого прокаливали в течение 2 часов при 535°C. Полученные частицы катализатора имели регулярную длину и диаметр 2,5 мм, измеренный от вершины до нижней части номинального треугольника, образованного тремя долями.

После этого в систему вводили гидрирующие компоненты из никеля и вольфрама, пропитывая гранулы гомогенным водным раствором нитрата никеля и метавольфрамата аммония. Пропитанные экструдаты сушили при окружающих условиях в горячем циркулирующем воздухе в течение 1 часа, затем при 120°C в течение 2 часов и, наконец, прокаливали при 500°C в течение 2 часов.

Тестирование активности

Гидрокрекирующие характеристики катализаторов оценивали в ряде тестов, включающих проведение второй стадии в условиях, моделирующих единый поток реагентов. Тестирование проводили в однопроходном микропроточном аппарате с верхним слоем катализатора, содержащим 1 мл катализатора C-424 (коммерческий продукт от Criterion Catalyst & Technology Company), разбавленного 1 мл частиц SiC размером 0,1 мм и нижним каталитическим слоем, содержащим 10 мл испытуемого катализатора, разбавленного 10 мл частиц SiC размером 0,1 мм. Оба каталитических слоя перед проведением испытания подвергали сульфидированию.

Каждый тест заключался в однопроходном последовательном контакте углеводородного сырья (тяжелый газойль) с верхним каталитическим слоем и затем с нижним каталитическим слоем при следующих условиях: объемная скорость 1,5 кг тяжелого газойля на литр катализатора в час ($\text{кг}\cdot\text{л}^{-1}\cdot\text{ч}^{-1}$), соотношение газообразный водород/тяжелый газойль 1440 нл/кг, парциальное давление сероводорода $5,6\times 10^5$ Па (5,6 бар) и общее давление 14×10^6 Па (140 бар).

Использовали тяжелый газойль со следующими свойствами:

30	Содержание углерода	86,47 мас.%
	Содержание водорода	13,53 мас.%
	Содержание азота (N)	9 мас.ч/млн
	Добавленный н-дециламин	12,3 г/кг (эквивалентно 1100 мас.ч/млн N)
	Общее содержание азота (N)	1109 мас.ч/млн
	Плотность (15/4°C)	0,8736 г/мл
35	Плотность (70/4°C)	0,8394 г/мл
	Мольная масса	433 г
	Начальная точка кипения	351°C
	Температура выкипания 50 мас.% материала	451°C
	Конечная точка кипения	605°C
	Количество фракции, кипящей ниже 370°C	3,71 мас.%
40	Количество фракции, кипящей выше 540°C	10,0 мас.%

Характеристики гидрокрекинга оценивали при уровнях конверсии 40-90 мас.% компонентов сырья, кипящих выше 370°C. В целях сравнения активности в следующих ниже таблицах, полученные результаты оценивали температурой, требующейся для достижения 65 мас.% конверсии сырьевых компонентов, кипящих выше 370°C. В таблицах количество цеолита указано в массовых процентах в расчете на общее количество каталитического носителя, т.е. в расчете на массу катализатора, исключая содержание металлов.

Пример 1

В первой серии опытов сравнивали активность ряда катализаторов с активностью катализаторов настоящего изобретения. Полученные результаты представлены в таблице 3.

Как следует из таблицы 3, при использовании материалов на основе ультрастабильного

цеолита Y, с "большим" размером элементарной ячейки (около 24.40 Å), сформированных в катализаторы гидрокрекинга, не наблюдалось увеличения активности (как следует из значений требующихся температур [T req.]) при изменении размера элементарной ячейки, площади поверхности, SAR и объема микропор: оба Сравнительных катализатора А и В демонстрируют близкие температуры, требующиеся для достижения чистой конверсии 65 мас. %.

Специалист в данной области может предположить, что уменьшение размера элементарной ячейки цеолитного носителя ниже определенного уровня (о чем свидетельствует уменьшение содержания алюминия и соответствующее повышение значения SAR), должно привести к потере активности, т.е. для достижения той же конверсии потребуются более высокая температура. Это предположение оправдывается в случае Сравнительного катализатора С, в котором носитель на базе цеолита Y характеризуется значительно меньшим размером элементарной ячейки и большим значением SAR, при этом для достижения той же конверсии, что в присутствии Сравнительных катализаторов А и В, требуется на 10°C более высокая температура.

В этой связи чрезвычайно неожиданно, что катализатор настоящего изобретения, катализатор 1, в котором используется цеолит с аналогичным "малым" размером элементарной ячейки и даже меньшим содержанием алюминия (о чем свидетельствует более высокое значение SAR), обеспечивает такую же активность, что и Сравнительные катализаторы А и В на цеолитном носителе с "большим" размером элементарной ячейки.

Из результатов, представленных в таблице 3, можно видеть, что высокая активность достигается не только за счет изменения SAR цеолита. Цеолит в катализаторе 2 имеет практическое такое же значение SAR, что и сравнительный катализатор D, однако катализатор 2 характеризуется улучшенным значением требуемой температуры. Дальнейшее увеличение площади поверхности, SAR и объема микропор в цеолитном носителе приводит к улучшению активности (катализатор 3).

Представленные данные также свидетельствуют о том, что наблюдаемый эффект не связан с количеством цеолита Y в каталитической рецептуре и он проявляется другими цеолитами с аналогичными свойствами. Исследовали катализаторы, содержащие 50 и 70 мас. % цеолита, и в каждом случае более высокая активность (соответствующая разности температур около 10°C) обеспечивалась в присутствии катализаторов настоящего изобретения по сравнению с аналогично сформированным сравнительным катализатором с аналогичным размером элементарной ячейки, но с меньшей площадью поверхности, SAR и объемом микропор.

Кроме этого, сравнивая значения необходимых температур для катализатора 1, катализатора 2 и катализатора 3, а также сравнительного катализатора E, можно видеть, что в присутствии катализатора настоящего изобретения для достижения одинаковой конверсии требуется лишь половинное количество цеолита Y.

Таблица 3							
№ катализатора	№ цеолита	Мас. % цеолита	Размер элементарной ячейки ¹ (Å)	Площадь поверхности ¹ (м ² /г)	SAR ¹	Объем микропор ¹ (мл/г)	Требуемая температура (°C)
Сравнительный А	-	20	24,46	768	5,6	0,26	381
Сравнительный В	-	20	24,56	883	6,9	0,30	380
Сравнительный С	-	20	24,30	724	9,3	0,25	390
Катализатор 1	1	20	24,33	920	27,8	0,31	380
Сравнительный D	-	25	24,29	811	30,8	0,28	386,5
Катализатор 2	2	25	24,32	916	29,5	0,31	379
Катализатор 3	4	25	24,31	969	40,2	0,34	377
Сравнительный E	-	50	24,30	724	9,3	0,25	379,5
Катализатор 4	2	50	24,32	916	29,5	0,31	370
Сравнительный F	-	70	24,30	724	9,3	0,25	375

Катализатор 5	5	70	24,32	893	28,7	0,30	368
Катализатор 6	3	70	24,32	910	22,9	0,32	366

¹ свойства цеолита

Пример 2

В этом примере проводили оценку селективности катализаторов настоящего изобретения в гидрокрекинге с образованием углеводородов средних дистиллятов.

Под средними дистиллятами в настоящем описании подразумевается фракция, содержащая керосин и углеводороды с температурой кипения в интервале газойля.

Для обеспечения правильного сравнения селективности действия катализаторов необходимо сравнивать селективность при постоянной активности, т.е. при одинаковом значении T_{req}. Соответственно, в таблице 4 приведены результаты сравнения селективности распределения продуктов в присутствии сравнительного катализатора и катализатора настоящего изобретения с учетом высказанного выше соображения.

Регистрировались селективности по следующим продуктам: углеводородам C₁-C₄, углеводородам, выкипающим в интервале от точки кипения C₅ до 150°C (лигроин) и углеводородам с интервалом кипения 150-370°C (керосин и газойль).

Как можно видеть, получены очень близкие значения селективности.

№ катализатора	№ цеолита	Мас.% цеолита	Размер ¹ элемент. ячейки (Å)	Площадь ¹ поверхности (м ² /г)	SAR ¹	Объем микропор (мл/г)	T _{req} (°C)	Селективность продукта		
								C1-C4 мас.%	C5-150°C мас.%	15-370°C мас.%
Сравнительный E	-	50	24,30	724	9,3	0,25	379,5	4,0	33,3	62,6
Катализатор 7	5	25	24,32	893	28,7	0,30	380	4,1	33,6	62,3
Катализатор 2	2	25	24,32	916	29,5	0,31	379	4,1	33,9	62,0
Сравнительный G	-	70	24,30	724	9,3	0,25	375	4,4	34,7	60,9
Катализатор 8	6	40	24,14	926	99	0,31	375	4,3	34,4	61,2

¹ свойства цеолита

Пример 3

Катализатор готовили, следуя описанной выше методике приготовления катализатора, но добавляя небольшое массовое количество цеолита бета в сухую смесь цеолита с оксидом алюминия перед добавлением воды и кислоты. В случае катализатора 9 добавляли 4 мас.% цеолита бета. Используемый цеолит бета имел молярное соотношение оксид кремния : оксид алюминия около 200 и был получен от Zeolite International в виде продукта с кодовым обозначением CP811B-200.

Селективность катализатора 9 оценивали относительно селективности катализатора 2, обладающего сравнимой активностью. Полученные результаты представлены ниже в таблице 5. Можно видеть, что введение небольшого количества цеолита бета в катализаторы настоящего изобретения приводит к улучшению селективности по средним дистиллятам.

№ катализатора	№ цеолита	Мас.% цеолита	Размер ¹ элемент. ячейки (Å)	Площадь ¹ поверхности (м ² /г)	SAR ¹	Объем микропор (мл/г)	T _{req} (°C)	Селективность продукта		
								C1-C4 мас.%	C5-150°C мас.%	15-370°C мас.%
Катализатор 2	2	50	24,32	916	29,5	0,31	370	5,2	37,5	57,3
Катализатор 9	3	36,4	24,32	910	22,9	0,32	370	4,0	34,4	61,5

¹ свойства цеолита

Формула изобретения

1. Каталитическая композиция для гидрокрекинга, включающая носитель, содержащий цеолит фожазитной структуры с размером элементарной ячейки в интервале 24,10-24,40 Å, объемным соотношением оксид кремния: оксид алюминия (SAR) выше 12, площадью поверхности, по меньшей мере, 850 м²/г согласно измерению методом BET и

ASTM D 4365-95 по адсорбции азота при значении p/p_0 0,03, и объемом микропор, по меньшей мере, 0,28 мл/г, гидрирующий компонент - по меньшей мере, один металл, выбранный из металлов VIB и VIII группы Периодической системы элементов Менделеева, и необязательно, связующее вещество.

5 2. Композиция по п. 1, в которой цеолит имеет размер элементарной ячейки в интервале 24, 14-24, 38 Å.

3. Композиция по п. 1 или 2, в которой цеолит характеризуется величиной SAR в интервале 20-100.

10 4. Композиция по любому из пп. 1 и 2, в которой площадь поверхности цеолита составляет, по меньшей мере, 890 м²/г.

5. Композиция по любому из пп. 1 и 2, дополнительно содержащая второй цеолит.

6. Композиция по п. 5, дополнительно содержащая 1-5 мас.% цеолита бета в расчете на общее количество носителя.

7. Композиция по любому из пп. 1 и 2, дополнительно содержащая связующее вещество.

15 8. Каталитическая композиция для гидрокрекинга, включающая носитель, содержащий цеолит фожазитной структуры, гидрирующий компонент - по меньшей мере, один металл, выбранный из металлов VI и VIII группы Периодической системы элементов Менделеева, и необязательно, связующее вещество, которую получают способом, включающим следующие стадии:

20 а) приготовление исходного цеолита фожазитной структуры с соотношением между оксидом кремния и оксидом алюминия в интервале 4,5-6,5 и содержанием щелочи менее 1,5 мас.%;

25 б) гидротермальную обработку указанного исходного цеолита при температуре 600-850°C и парциальном давлении пара, подаваемого из внешнего источника, в интервале 0,2-1 атм в течение времени, эффективного для получения промежуточного цеолита с размером элементарной ячейки 24,30-24,45 Å;

30 в) контактирование промежуточного цеолита с подкисляющим раствором, содержащим кислоту и необязательную соль аммония, в условиях, эффективных для получения цеолита с высокой площадью поверхности фожазитной структуры с размером элементарной ячейки в интервале 24,10-24,40 Å, объемным соотношением оксид кремния: оксид алюминия выше 12, площадью поверхности по меньшей мере, 850 м²/г согласно измерению методом BET и ASTM D 4365-95 по адсорбции азота при значении p/p_0 0,03, и объемом микропор по

35 д) необязательное смешивание указанного цеолита со связующим веществом и/или вторым крекирующим компонентом, экструзия и прокаливание; и

е) введение, по меньшей мере, одного гидрирующего компонента в указанный цеолит со стадии (с) или в катализатор на стадии (d) или после нее.

40 9. Способ гидрокрекинга углеводородного сырья в низкипящие материалы, заключающийся в контактировании сырья с водородом при повышенной температуре и давлении в присутствии каталитической композиции гидрокрекинга по любому из пп. 1-8.

10. Способ по п. 9, который осуществляют при температуре в интервале 250-500°C и общем давлении в интервале $3 \cdot 10^6$ - $3 \cdot 10^7$ Па.

45

50