



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(51) МПК

B01J 29/035 (2006.01)

B01J 29/70 (2006.01)

C10G 45/08 (2006.01)

C10G 47/06 (2006.01)

C10G 47/12 (2006.01)

C10G 49/04 (2006.01)

C01B 39/46 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2011108384/04, 29.07.2009

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
29.07.2009

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
08.08.2008 FR 08/04562

(43) Дата публикации заявки: 20.09.2012 Бюл. № 26

(45) Опубликовано: 20.07.2013 Бюл. № 20

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: EP 1953118 A1, 06.08.2008. EP 1702888 A1,
20.09.2006. US 4539193 A, 03.09.1985. US
5207893 A, 04.05.1993. EA 10112 B1, 30.06.2008.(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 09.03.2011(86) Заявка РСТ:
FR 2009/000942 (29.07.2009)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2010/015736 (11.02.2010)

Адрес для переписки:

129090, Москва, ул. Б. Спасская, 25, стр.3,
ООО "Юридическая фирма Городисский и
Партнеры", пат.пов. А.В. Мицу, рег. № 364

(72) Автор(ы):

ГИЙОН Эмманюэль (FR),
СИМОН Лоран (FR)

(73) Патентообладатель(и):

ИФП ЭНЕРЖИ НУВЕЛЛЬ (FR)

(54) КАТАЛИЗАТОР НА ОСНОВЕ ЦЕОЛИТА IZM-2 И СПОСОБ
ГИДРОКОНВЕРСИИ/ГИДРОКРЕКИНГА УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к катализатору,
который включает в себя:

- подложку, содержащую по меньшей мере
один твердый кристаллический IZM-2, в
рентгенограмме которого имеются по меньшей
мере спектральные линии, записанные в
таблице ниже, где FF = очень интенсивная; F =
интенсивная; m = средняя; mf = умеренно
слабая; f = слабая; ff = очень слабая,

и который имеет химический состав,
выраженный на безводное основание, в расчете
на моли оксидов, отвечающие следующей

общей формуле $XO_2 \cdot aY_2O_3 \cdot bM_{2/n}O$, в которой
X означает по меньшей мере один
четырёхвалентный элемент, Y означает по
меньшей мере один трехвалентный элемент и
M представляет собой по меньшей мере один
щелочной металл и/или щелочноземельный
металл, валентности n, a и b означают
соответственно число молей Y_2O_3 и $M_{2/n}O$, и a
составляет от 0 до 0,5, а b составляет от 0 до 1, и

- активную фазу, содержащую по меньшей
мере один гидрирующий-дегидрирующий
элемент группы VIB и/или по меньшей мере
один гидрирующий-дегидрирующий

неблагородный элемент группы VIII периодической системы, причем указанный катализатор является катализатором с сульфидированной фазой. Изобретение относится также к способам гидрокрекинга,

гидрообработки, гидроконверсии, в которых применяется этот катализатор. Технический результат - получение катализатора с каталитическими свойствами в процессах конверсии. 3 н. и 12 з.п. ф-лы, 5 табл., 6 пр.

2 тета (°)	d _{hkl} (Å)	Irel	2 тета (°)	d _{hkl} (Å)	Irel
5,07	17,43	ff	19,01	4,66	ff
7,36	12,01	FF	19,52	4,54	ff
7,67	11,52	FF	21,29	4,17	m
8,78	10,07	F	22,44	3,96	f
10,02	8,82	ff	23,10	3,85	mf
12,13	7,29	ff	23,57	3,77	f
14,76	6,00	ff	24,65	3,61	ff
15,31	5,78	ff	26,78	3,33	f
15,62	5,67	ff	29,33	3,04	ff
16,03	5,52	ff	33,06	2,71	ff
17,60	5,03	ff	36,82	2,44	ff
18,22	4,87	ff	44,54	2,03	ff



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

B01J 29/035 (2006.01)**B01J 29/70** (2006.01)**C10G 45/08** (2006.01)**C10G 47/06** (2006.01)**C10G 47/12** (2006.01)**C10G 49/04** (2006.01)**C01B 39/46** (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2011108384/04, 29.07.2009**(24) Effective date for property rights:
29.07.2009

Priority:

(30) Convention priority:
08.08.2008 FR 08/04562(43) Application published: **20.09.2012 Bull. 26**(45) Date of publication: **20.07.2013 Bull. 20**(85) Commencement of national phase: **09.03.2011**(86) PCT application:
FR 2009/000942 (29.07.2009)(87) PCT publication:
WO 2010/015736 (11.02.2010)

Mail address:

**129090, Moskva, ul. B. Spasskaja, 25, str.3, OOO
"Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery",
pat.pov. A.V. Mitsu, reg. № 364**

(72) Inventor(s):

**GIJON Ehmmanjuehl' (FR),
SIMON Loran (FR)**

(73) Proprietor(s):

IFP EhNERZhI NUVELL' (FR)**(54) IZM-2 ZEOLITE-BASED CATALYST AND METHOD FOR
HYDROCONVERSION/HYDROCRACKING OF HYDROCARBON MATERIAL**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a catalyst which includes a substrate containing at least one solid crystalline IZM-2, the X-ray diffraction pattern of which includes spectral lines recorded in the table below:

2 τ eta (°)	d_{hkl} (Å)	Irel	2 τ eta (°)	d_{hkl} (Å)	Irel
5,07	17,43	ff	19,01	4,66	ff
7,36	12,01	FF	19,52	4,54	ff
7,67	11,52	FF	21,29	4,17	m
8,78	10,07	F	22,44	3,96	f
10,02	8,82	ff	23,10	3,85	mf
12,13	7,29	ff	23,57	3,77	f
14,76	6,00	ff	24,65	3,61	ff
15,31	5,78	ff	26,78	3,33	f
15,62	5,67	ff	29,33	3,04	ff
16,03	5,52	ff	33,06	2,71	ff
17,60	5,03	ff	36,82	2,44	ff
18,22	4,87	ff	44,54	2,03	ff

where FF = very intense; F = intense; m = average; mf = moderately weak; f = weak; ff = very weak, and having a chemical composition expressed on an anhydrous base, in terms of oxide moles, having the following general formula: $XO_2 \cdot aY_2O_3 : bM_{2/n}O$, wherein X represents at least one

tetravalent element, Y represents at least one trivalent element and M is at least one alkali metal and/or an alkali-earth metal of valency n, a and b representing respectively the number of moles of Y_2O_3 and $M_{2/n}O$, and a is between 0 and 0.5 and b is between 0 and 1, and an active phase containing at least one hydro-dehydrogenating element from group VIB and/or at least one hydrogenating-dehydrogenating element from group VIII and/or at least one hydrogenating-dehydrogenating non-noble element of group VIII of the periodic table, said catalyst being a sulphide phase catalyst. The invention also relates to hydrocracking, hydrofining and hydroconversion methods where said catalyst is used.

EFFECT: obtaining a catalyst with catalytic properties in conversion processes.

15 cl, 5 tbl, 6 ex

2 тета (°)	d _{hkl} (Å)	Irel	2 тета (°)	d _{hkl} (Å)	Irel
5,07	17,43	ff	19,01	4,66	ff
7,36	12,01	FF	19,52	4,54	ff
7,67	11,52	FF	21,29	4,17	m
8,78	10,07	F	22,44	3,96	f
10,02	8,82	ff	23,10	3,85	mf
12,13	7,29	ff	23,57	3,77	f
14,76	6,00	ff	24,65	3,61	ff
15,31	5,78	ff	26,78	3,33	f
15,62	5,67	ff	29,33	3,04	ff
16,03	5,52	ff	33,06	2,71	ff
17,60	5,03	ff	36,82	2,44	ff
18,22	4,87	ff	44,54	2,03	ff

RU 2 4 8 7 7 5 5 C 2

RU 2 4 8 7 7 5 5 C 2

Изобретение относится к катализатору, включающему в себя подложку, содержащую по меньшей мере один твердый кристаллический IZM-2 и активную фазу, содержащую по меньшей мере один гидрирующий-дегидрирующий элемент группы VIB и/или группы VIII (неблагородный) периодической системы, причем
5 указанный катализатор является катализатором с сульфидированной фазой.

Изобретение относится также к способам гидрокрекинга, гидроконверсии и гидрообработки, в которых применяется этот катализатор.

В частности, изобретение относится к гидрокрекингу углеводородного сырья, содержащего, например, ароматические, и/или олефиновые, и/или нафтеновые, и/или парафиновые соединения, за исключением сырья, полученного по способу Фишера-Тропша, и, возможно, содержащего металлы и/или азот, и/или кислород, и/или серу.

Целью процесса гидрокрекинга является в основном получение горючего, то есть бензиновых фракций, точка кипения которых составляет от 27 до 150°C, фракции керосина с точкой кипения в интервале от 150 до 250°C и фракции газойля, имеющую точку кипения в интервале от 250 до 380°C.

Предшествующий уровень техники

Гидрокрекинг тяжелых нефтяных фракций является очень важным способом переработки нефти, который позволяет получать из малоценного лишнего сырья более легкие фракции, такие как бензины, реактивное топливо и легкие газойли, получение которых нефтепереработчиками является актуальной задачей адаптации продукции к структуре спроса. Некоторые способы гидрокрекинга позволяют также получать высоко очищенный кубовый остаток, который может давать отличную
25 основу для масел. По сравнению с каталитическим крекингом, преимущество каталитического гидрокрекинга состоит в том, что он дает средние дистилляты, реактивное топливо и газойли очень высокого качества. Напротив, полученный бензин имеет намного более низкое октановое число, чем получаемое при
30 каталитическом крекинге.

Гидрокрекинг является способом, гибкость которого достигается тремя основными элементами, какими являются используемые рабочие условия, типы применяемых катализаторов и тот факт, что гидрокрекинг углеводородного сырья может быть проведен в одну или две стадии.

Все катализаторы гидрокрекинга, использующиеся в процессах гидрокрекинга, являются бифункциональными катализаторами, сочетающими кислотную функцию с гидрирующей функцией. Кислотная функция обеспечивается подложками, удельная поверхность которых варьируется обычно от 150 до 800 м²/г, и которые имеют
40 поверхностную кислотность, такими как галогенированные оксиды алюминия (в частности, хлорированные или фторированные), комбинации оксидов бора и алюминия, аморфные алюмосиликаты и цеолиты. Гидрирующая функция обеспечивается либо одним или несколькими металлами группы VIB периодической системы элементов, либо сочетанием по меньшей мере одного металла группы VIB
45 периодической системы с по меньшей мере одним металлом группы VIII.

Равновесие между двумя функциями, кислотной и гидрирующей, является одним из параметров, которые регулируют активность и селективность катализатора. Слабая кислотная функция и сильная гидрирующая функция дают малоактивные
50 катализаторы, работающие обычно при повышенной температуре (больше или равной 390-400°C), и с низкой объемной скоростью подачи (VVH, выраженная в объеме обрабатываемого сырья на единицу объема катализатора в час, обычно меньше или равна 2), но обладающие очень хорошей селективностью по средним

дистиллятам. Наоборот, сильная кислотная функция и слабая гидрирующая функция дают активные катализаторы, но имеющие не такую хорошую селективность по средним дистиллятам (реактивное топливо и газойли).

Один тип традиционных катализаторов гидрокрекинга имеет в основе умеренно кислые аморфные подложки, такие, например, как алюмосиликаты. Эти системы используются для получения средних дистиллятов хорошего качества и, в известных случаях, базовых масел. Эти катализаторы применяются, например, в двухстадийных способах. Недостатком этих катализаторов на основе аморфных подложек является их низкая активность.

Что касается катализаторов, содержащих, например, цеолит Y структурного типа FAU, или катализаторов, содержащих, например, цеолит типа бета, то они имеют каталитическую активность выше, чем у алюмосиликатов, но они имеют более низкие селективности по средним дистиллятам (реактивное топливо и газойли).

Исследовательские работы, проведенные авторами заявки с множеством цеолитов и микропористых кристаллических твердых тел и с активными гидрирующими фазами, привели к неожиданному открытию, что катализатор гидрокрекинга углеводородного сырья, включающий в себя подложку, содержащую по меньшей мере один твердый кристаллический IZM-2, и активную фазу, содержащую по меньшей мере один гидрирующий-дегидрирующий элемент группы VIB и/или неблагородный элемент группы VIII периодической системы, причем указанный катализатор является катализатором с сульфидированной фазой, необязательно по меньшей мере одну матрицу, по меньшей мере один легирующий элемент, выбранный из группы, состоящей из бора, кремния и фосфора, необязательно по меньшей мере один элемент группы VB периодической системы элементов, предпочтительно ниобий, и необязательно элемент группы VIIA, предпочтительно фтор, позволяет получить повышенные активности в том, что касается конверсии, в гидрокрекинге, гидроконверсии и гидрообработке.

Методы определения характеристик

Общий состав компонентов катализатора может быть определен методом рентгеновской флуоресценции на катализаторе в порошкообразном состоянии или атомно-абсорбционным анализом после травления катализатора кислотой.

Отметим, что термин диаметр используется не только по отношению к форме шариков или экструдатов, но более обще, ко всем формам частиц; фактически диаметром называется характерная длина частицы, на которой производится измерение.

Подробное описание изобретения

Настоящее изобретение относится к катализатору, содержащему

- подложку, содержащую по меньшей мере один твердый кристаллический IZM-2, в рентгенограмме которого имеются по меньшей мере спектральные линии, записанные в таблице ниже:

2 тета (°)	d_{hkl} (Å)	Irel	2 тета (°)	d_{hkl} (Å)	Irel
5,07	17,43	ff	19,01	4,66	ff
7,36	12,01	FF	19,52	4,54	ff
7,67	11,52	FF	21,29	4,17	m
8,78	10,07	F	22,44	3,96	f
10,02	8,82	ff	23,10	3,85	mf
12,13	7,29	ff	23,57	3,77	f
14,76	6,00	ff	24,65	3,61	ff
15,31	5,78	ff	26,78	3,33	f

15,62	5,67	ff	29,33	3,04	ff
16,03	5,52	ff	33,06	2,71	ff
17,60	5,03	ff	36,82	2,44	ff
18,22	4,87	ff	44,54	2,03	ff

5

- где FF = очень интенсивная; F = интенсивная; m = средняя; mf = умеренно слабая; f = слабая; ff = очень слабая,

10

и которые имеют химический состав, выраженный в пересчете на безводное основание, в расчете на моли оксидов, отвечающий следующей общей формуле $XO_2:aY_2O_3:bM_{2/n}O$, в которой X означает по меньшей мере один четырехвалентный элемент, Y означает по меньшей мере один трехвалентный элемент, и M представляет собой по меньшей мере один щелочной металл и/или щелочноземельный металл валентности n, а и b означают соответственно число молей Y_2O_3 и $M_{2/n}O$, и a составляет от 0 до 0,5, а b составляет от 0 до 1, и

15

- активную фазу, содержащую по меньшей мере один гидрирующий-дегидрирующий элемент группы VIB и/или по меньшей мере один гидрирующий-дегидрирующий благородный элемент группы VIII периодической системы, причем указанный катализатор является катализатором с сульфидированной фазой.

20

Катализатор гидрокрекинга и гидроизомеризации

Согласно изобретению, указанный катализатор содержит активную фазу, содержащую по меньшей мере один гидрирующий-дегидрирующий элемент группы VIB и/или по меньшей мере один благородный гидрирующий-дегидрирующий элемент группы VIII периодической системы.

25

Предпочтительно, изобретение относится к катализатору, содержащему по меньшей мере один гидрирующий-дегидрирующий элемент, выбранный из группы, образованной элементами группы VIB периодической системы.

30

Предпочтительно, указанный катализатор имеет, в вес.% от полной массы катализатора, массовое содержание металла(ов) группы VIB, составляющее от 0,1 до 40 вес.%, наиболее предпочтительно от 1,5 до 35 вес.% и еще более предпочтительно от 3 до 25 вес.%.

35

Предпочтительно, изобретение относится к катализатору, содержащему по меньшей мере один гидрирующий-дегидрирующий элемент, выбранный из группы, образованной благородными элементами группы VIII периодической системы.

40

Предпочтительно, указанный катализатор имеет, в вес.% от полной массы катализатора, массовое содержание благородного металла(ов) группы VIII, составляющее от 0 до 25 вес.%, предпочтительно от 0,1 до 20 вес.% и еще более предпочтительно от 0,1 до 15 вес.%.

Катализатор может также предпочтительно содержать:

45

- от 0 до 20 вес.%, предпочтительно от 0,1 до 15 вес.% и еще более предпочтительно от 0,1 до 10 вес.% по меньшей мере одного легирующего элемента, выбранного из группы, состоящей из кремния, бора и фосфора, не считая кремния, содержащегося в цеолитном каркасе, а также необязательно

50

- от 0 до 60 вес.%, предпочтительно от 0,1 до 50 вес.%, еще более предпочтительно от 0,1 до 40 вес.%, по меньшей мере одного элемента, выбранного из группы VB и предпочтительно ниобия, и необязательно

- от 0 до 20 вес.%, предпочтительно от 0,1 до 15 вес.% и еще более предпочтительно от 0,1 до 10 вес.% по меньшей мере одного элемента, выбранного из группы VIIA, предпочтительно фтора.

Предпочтительно катализатор согласно изобретению содержит подложку на

основе цеолита IZM-2 и пористую минеральную матрицу оксидного типа, причем указанная подложка содержит:

- от 0,1 до 99,8 вес.%, предпочтительно от 0,1 до 80 вес.%, еще более предпочтительно от 0,1 до 70 вес.% и наиболее предпочтительно от 0,1 до 50 вес.% цеолита IZM-2,

- от 0,2 до 99,9 вес.%, предпочтительно от 1 до 99 вес.% по меньшей мере одной пористой минеральной матрицы оксидного типа.

Изобретение относится также к способу гидрокрекинга и способу гидрообработки углеводородного сырья на указанном катализаторе.

Характеристики гидрирующей фазы

Согласно изобретению указанный катализатор содержит активную фазу, включающую в себя по меньшей мере один гидрирующий-дегидрирующий элемент группы VIB и/или по меньшей мере один неблагородный гидрирующий-дегидрирующий элемент группы VIII периодической системы.

Предпочтительно изобретение относится к катализатору, содержащему по меньшей мере один гидрирующий-дегидрирующий элемент, выбранный из группы, образованной элементами группы VIB периодической системы, и предпочтительно металл, выбранный из группы, образованной вольфрамом и молибденом, взятые по отдельности или в смеси.

Согласно одному предпочтительному варианту осуществления гидрирующий-дегидрирующий элемент, выбранный из группы, образованной элементами группы VIB периодической системы, является молибденом.

Согласно другому предпочтительному варианту осуществления гидрирующий-дегидрирующий элемент, выбранный из группы, образованной элементами группы VIB периодической системы, является вольфрамом.

Предпочтительно изобретение относится к катализатору, содержащему по меньшей мере один гидрирующий-дегидрирующий элемент, выбранный из группы, образованной неблагородными элементами группы VIII периодической системы, предпочтительно металл, выбранный из группы, образованной кобальтом и никелем, взятый по отдельности или в смеси.

Согласно одному предпочтительному варианту осуществления гидрирующий-дегидрирующий элемент, выбранный из группы, образованной неблагородными элементами группы VIII, является кобальтом.

Согласно одному предпочтительному варианту осуществления гидрирующий-дегидрирующий элемент, выбранный из группы, образованной неблагородными элементами группы VIII, является никелем.

Целесообразно использовать комбинации следующих металлов: никель-молибден, кобальт-молибден, железо-молибден, железо-вольфрам, никель-вольфрам, кобальт-вольфрам, предпочтительными комбинациями являются никель-молибден, кобальт-молибден, кобальт-вольфрам, никель-вольфрам, и еще более предпочтительны никель-молибден и никель-вольфрам.

Можно также использовать комбинации трех металлов, например, никель-кобальт-молибден, никель-молибден-вольфрам, никель-кобальт-вольфрам.

Целесообразно использовать комбинации следующих металлов: никель-ниобий-молибден, кобальт-ниобий-молибден, железо-ниобий-молибден, никель-ниобий-вольфрам, кобальт-ниобий-вольфрам, железо-ниобий-вольфрам, причем предпочтительными комбинациями являются никель-ниобий-молибден, кобальт-ниобий-молибден. Можно также использовать комбинации четырех металлов,

например, никель-кобальт-ниобий-молибден.

Твердый кристаллический IZM-2

Согласно изобретению подложка катализатора по изобретению содержит по меньшей мере один твердый кристаллический IZM-2, имеющий химический состав, в пересчете на безводное основание, в расчете на моли оксидов, отвечающий следующей общей формуле: $\text{XO}_2 \cdot a\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot b\text{M}_{2/n}\text{O}$, в которой X означает по меньшей мере один четырехвалентный элемент, Y означает по меньшей мере один трехвалентный элемент, и M означает по меньшей мере один щелочной металл и/или щелочноземельный металл валентности n, а и b означают соответственно число молей Y_2O_3 и $\text{M}_{2/n}\text{O}$, и a составляет от 0 до 0,5, а b составляет от 0 и 1.

Согласно изобретению твердый кристаллический IZM-2, используемый в подложке катализатора, имеет в рентгенограмме по меньшей мере спектральные линии, представленные в таблице 1. Этот новый твердый кристаллический IZM-2 имеет новую кристаллическую структуру.

Рентгенограмма получена с помощью дифрактометра, используя классический порошковый метод, с источником излучения Кб1 меди ($\lambda = 1,5406\text{Å}$). Исходя из положения дифракционных пиков, выраженных углом 2θ , из уравнения Брэгга рассчитывают характеристические эквидистантности кристаллической решетки d_{hkl} образца. Ошибка измерения d_{hkl} , $\Delta(d_{hkl})$ рассчитывается на основе уравнения Брэгга, в зависимости от абсолютной погрешности $\Delta(2\theta)$, относящейся к измерению 2θ . Обычно принимается, что абсолютная погрешность $\Delta(2\theta)$ равна $\pm 0,02^\circ$.

Относительная интенсивность I_{rel} , сопоставленная каждому значению d_{hkl} , измеряется по высоте соответствующего дифракционного пика. Рентгенограмма твердого кристаллического IZM-2 согласно изобретению содержит по меньшей мере спектральные линии со значениями d_{hkl} , приведенными в таблице 1. В столбце d_{hkl} указаны средние значения межплоскостных расстояний в ангстремах (Å). Каждому из этих значений должна соответствовать ошибка измерения $\Delta(d_{hkl})$, составляющая от $\pm 0,6 \text{ Å}$ до $\pm 0,01 \text{ Å}$.

Таблица 1					
Средние значения d_{hkl} и относительных интенсивностей, определенные из рентгенограммы прокаленного твердого кристаллического IZM-2					
2 тета ($^\circ$)	d_{hkl} (Å)	I_{rel}	2 тета ($^\circ$)	d_{hkl} (Å)	I_{rel}
5,07	17,43	ff	19,01	4,66	Ff
7,36	12,01	FF	19,52	4,54	Ff
7,67	11,52	FF	21,29	4,17	M
8,78	10,07	F	22,44	3,96	F
10,02	8,82	ff	23,10	3,85	Mf
12,13	7,29	ff	23,57	3,77	F
14,76	6,00	ff	24,65	3,61	Ff
15,31	5,78	ff	26,78	3,33	F
15,62	5,67	ff	29,33	3,04	Ff
16,03	5,52	ff	33,06	2,71	Ff
17,60	5,03	ff	36,82	2,44	Ff
18,22	4,87	ff	44,54	2,03	Ff

Относительная интенсивность I_{rel} указана в относительном масштабе интенсивности, где самой интенсивной спектральной линии в рентгенограмме присвоено значение интенсивности 100: $ff < 15$; $15 \leq f < 30$; $30 \leq mf < 50$; $50 \leq m < 65$; $65 \leq F < 85$; $FF \geq 85$.

Твердый кристаллический IZM-2, используемый в подложке катализатора согласно

изобретению, предпочтительно имеет новую кристаллическую базовую структуру или топологию, которая характеризуется ее рентгенограммой в прокаленном состоянии, показанной на фигуре 1.

Указанный твердый IZM-2 предпочтительно имеет химический состав, в пересчете на безводное основание, на моли оксидов, задаваемый следующей общей формулой $\text{XO}_2:\text{aY}_2\text{O}_3:\text{bM}_{2/\text{n}}\text{O}$, в которой X означает по меньшей мере один четырехвалентный элемент, Y означает по меньшей мере один трехвалентный элемент, и M означает по меньшей мере один щелочной металл и/или щелочноземельный металл валентности n.

В вышеуказанной формуле a означает число молей Y_2O_3 , и a составляет от 0 до 0,5, наиболее предпочтительно - от 0 до 0,05, еще более предпочтительно от 0,0016 до 0,02, а b означает число молей $\text{M}_{2/\text{n}}\text{O}$ и составляет от 0 до 1, предпочтительно от 0 до 0,5, еще более предпочтительно от 0,005 до 0,5.

Предпочтительно, X выбран из кремния, германия, титана и смеси по меньшей мере двух этих четырехвалентных элементов, наиболее предпочтительно X означает кремний, и Y предпочтительно выбран из алюминия, бора, железа, индия и галлия, наиболее предпочтительно Y означает алюминий. M предпочтительно выбран из лития, натрия, калия, кальция, магния и смеси по меньшей мере двух этих металлов и наиболее предпочтительно M означает натрий. Предпочтительно, X означает кремний, и тогда указанный твердый кристаллический IZM-2 представляет собой полностью кремниевое твердое вещество, если элемент Y отсутствует в составе указанного твердого IZM-2. Целесообразно также использовать в качестве элемента X смесь нескольких элементов X, в частности, смесь кремния с другим элементом X, выбранным из германия и титана, предпочтительно германия. Так, когда кремний находится в смеси с другим элементом X, указанный твердый кристаллический IZM-2, когда он находится в прокаленной форме, является кристаллическим металлосиликатом, имеющим рентгенограмму, идентичную описанной в таблице 1. Еще более предпочтительно и в присутствии элемента Y, когда X означает кремний, а Y означает алюминий, то тогда указанный твердый кристаллический IZM-2 является кристаллическим алюмосиликатом, имеющим в прокаленной форме рентгенограмму, идентичную описанной в таблице 1.

В общем, указанный твердый IZM-2, используемый в подложке катализатора, применяемого в способе согласно изобретению, предпочтительно имеет химический состав, выраженный следующей общей формулой $\text{XO}_2:\text{aY}_2\text{O}_3:\text{bM}_{2/\text{n}}\text{O}:\text{cR}:\text{dH}_2\text{O}$, в которой R означает органическое соединение, содержащее два четвертичных атома азота, X означает по меньшей мере один четырехвалентный элемент, Y означает по меньшей мере один трехвалентный элемент, и M представляет собой щелочной металл и/или щелочноземельный металл валентности n; a, b, c и d означают, соответственно, число молей Y_2O_3 , $\text{M}_{2/\text{n}}\text{O}$, R и H_2O , и a составляет от 0 до 0,5, b составляет от 0 до 1, c составляет от 0 до 2, и d составляет от 0 до 2. Эта формула и значения для a, b, c и d такие, при которых указанный твердый IZM-2 находится в прокаленной форме.

Более точно, указанный твердый IZM-2 в форме сразу после синтеза предпочтительно имеет химический состав, выраженный следующей общей формулой $\text{XO}_2:\text{aY}_2\text{O}_3:\text{bM}_{2/\text{n}}\text{O}:\text{cR}:\text{dH}_2\text{O}$ (I), в которой R означает органическое соединение, содержащее два четвертичных атома азота, X означает по меньшей мере один четырехвалентный элемент, Y означает по меньшей мере один трехвалентный элемент, и M представляет собой щелочной металл и/или щелочноземельный металл валентности n; a, b, c и d означают соответственно число молей Y_2O_3 , $\text{M}_{2/\text{n}}\text{O}$, R и H_2O , и a составляет от 0 до 0,5, b составляет от 0 до 1, c составляет от 0,005 до 2,

предпочтительно от 0,01 до 0,5, и d составляет от 0,005 до 2, предпочтительно от 0,01 до 1.

В приведенной выше формуле (I) для определения химического состава указанного твердого кристаллического IZM-2 в его форме сразу после синтеза, величина a составляет от 0 до 0,5, очень предпочтительно от 0 до 0,05 и еще более предпочтительно составляет от 0,0016 до 0,02. Предпочтительно, b составляет от 0 до 1, наиболее предпочтительно b составляет от 0 до 0,5 и еще более предпочтительно b составляет от 0,005 до 0,5. Величина c составляет от 0,005 до 2, предпочтительно от 0,01 до 0,5. Значение для d составляет от 0,005 до 2, предпочтительно от 0,01 до 1.

В форме сразу после синтеза, то есть непосредственно на выходе с синтеза и до всякого этапа(ов) прокаливания, хорошо известного специалисту, указанный твердый IZM-2 предпочтительно содержит по меньшей мере органическое соединение R, имеющее два четвертичных атома азота, как описанное ниже, или же продукты его разложения, или же его предшественники. Согласно одному предпочтительному варианту изобретения, в приведенной выше формуле (I) элемент R представляет собой 1,6-бис(метилпиперидиний)гексан, развернутая формула которого дается ниже. Указанное органическое соединение R, которое играет роль структурирующего агента, может быть удалено классическими способами, известными в уровне техники, такими как термическая и/или химическая обработка.

Способ получения указанного твердого кристаллического IZM-2 предпочтительно состоит в том, чтобы привести в реакцию водную смесь, содержащую по меньшей мере один источник по меньшей мере одного оксида XO_2 , необязательно по меньшей мере один источник по меньшей мере одного оксида Y_2O_3 , необязательно по меньшей мере один источник по меньшей мере одного щелочного и/или щелочноземельного металла валентности n, по меньшей мере одно органическое соединение R, содержащее два четвертичных атома азота, причем смесь предпочтительно имеет следующий молярный состав:

XO_2/Y_2O_3 : по меньшей мере 2, предпочтительно по меньшей мере 20, более предпочтительно от 60 до 600,

H_2O/XO_2 : 1-100, предпочтительно от 10 до 70,

R/XO_2 : 0,02-2, предпочтительно от 0,05 до 0,5,

$M_{2/n}O/XO_2$: 0-1, предпочтительно от 0,005 до 0,5,

где X означает один или несколько четырехвалентных элементов, выбранных из группы, образованной следующими элементами: кремний, германий, титан, предпочтительно кремний, где Y означает один или несколько трехвалентных элементов, выбранных из группы, образованной следующими элементами: алюминий, железо, бор, индий и галлий, предпочтительно алюминий, и где M означает один или несколько щелочных и/или щелочноземельных металлов, выбранных из лития, натрия, калия, кальция, магния и смеси по меньшей мере двух из этих металлов, предпочтительно натрий.

В соответствии со способом получения указанного твердого кристаллического IZM-2, R предпочтительно является органическим соединением, имеющим два четвертичных атома азота, играющим роль органического структурирующего агента. Предпочтительно, R представляет собой азотсодержащее соединение 1,6-бис(метилпиперидиний)гексан. Анионы, ассоциированные с катионами четвертичного аммония, присутствующие в структурирующем органическом соединении для синтеза указанного твердого кристаллического IZM-2, предпочтительно выбраны из

ацетатного аниона, сульфатного аниона, карбоксилатного аниона, тетрафторборатного аниона, анионов галогенов, таких как фторид, хлорид, бромид, йодид, гидроксидного аниона и комбинации нескольких из них. Предпочтительно, анионы, ассоциированные с катионами четвертичного аммония, присутствующие в

5 структурирующем веществе для синтеза твердого кристаллического IZM-2, выбраны из гидроксидного аниона и бромидного аниона. Указанное азотсодержащее органическое соединение, используемое в качестве структурирующего агента для

10 указанного твердого кристаллического IZM-2, предпочтительно синтезируется любым способом, известным специалисту. Для синтеза дибромида 1,6-бис(метилпиперидиний)гексана предпочтительно берут смесь одного моля 1,6-дибромгексана и по меньшей мере 2 молей N-метилпиперидина в этаноле. Обычно смесь кипятят с обратным холодильником в течение от 3 до 10 часов. После

15 фильтрации, осаждение посредством эфирного растворителя, такого как диэтиловый эфир, а затем рекристаллизации в смеси этанол/эфир, получают дибромид 1,6-бис(метилпиперидиний)гексана. Дигидроксид 1,6-бис(метилпиперидиний)гексана предпочтительно получают обработкой при температуре окружающей среды водного раствора дибромида 1,6-бис(метилпиперидиний)гексана оксидом серебра Ag_2O .

20 Источником элемента X, используемым для осуществления способа получения указанного твердого кристаллического IZM-2, предпочтительно может применяться любое соединение, содержащее элемент X, которое может выделять этот элемент в водном растворе в реакционноспособной форме. Когда элемент X означает кремний, источник оксида кремния предпочтительно может быть любым из источников,

25 обычно используемых в синтезе цеолитов, например, твердый оксид кремния в порошке, кремниевая кислота, коллоидный оксид кремния, растворенный оксид кремния или тетраэтоксисилан (TEOS). Из оксидов кремния в порошке предпочтительно можно использовать осажденные оксиды кремния, в частности,

30 полученные осаждением из раствора силиката щелочного металла, такие как оксиды кремния аэросилы, пирогенные оксиды кремния, например, "CAB-O-SIL", и силикагели. Можно использовать коллоидные оксиды кремния, имеющие различные размеры частиц, например, средний эквивалентный диаметр от 10 до 15 нм или от 40 до 50 нм, какие продаются под зарегистрированными торговыми марками, например,

35 "LUDOX". Предпочтительно, источник кремния представляет собой LUDOX AS-40.

Источником элемента Y, необязательно используемом для осуществления способа получения указанного твердого кристаллического IZM-2, предпочтительно может быть любое соединение, содержащее элемент Y, которое может выделять этот

40 элемент в водном растворе в реакционноспособной форме. В предпочтительном случае, когда Y является алюминием, источником оксида алюминия предпочтительно будет алюминат натрия или соль алюминия, например, хлорид, нитрат, гидроксид или сульфат, алкоксид алюминия или собственно оксид алюминия, предпочтительно в гидратированной или способной к гидратации форме, как, например, коллоидный

45 оксид алюминия, псевдобемит, оксид алюминия гамма или тригидрат альфа или бета. Можно также использовать смеси указанных выше источников.

Для источника щелочного и/или щелочноземельного металла M валентности n предпочтительно используют галогенид или гидроксид указанного металла M,

50 предпочтительно гидроксид указанного металла M.

Для осуществления способа получения указанного твердого IZM-2 предпочтительно, чтобы водная смесь, содержащая по меньшей мере один источник по меньшей мере одного оксида XO_2 , необязательно по меньшей мере один источник

по меньшей мере одного оксида Y_2O_3 , необязательно по меньшей мере один источник по меньшей мере одного щелочного и/или щелочноземельного металла валентности n, по меньшей мере одно органическое соединение R, имеющее два четвертичных атома азота, содержала также по меньшей мере один источник гидроксидных ионов.

Указанный источник гидроксидных ионов предпочтительно происходит из структурирующего органического соединения R, когда оно находится в своей гидроксидной форме, а именно, из дигидроксида 1,6-бис(метилпиперидиний)гексана, или же из источника щелочного и/или щелочноземельного металла M, когда оно находится в своей гидроксидной форме, например, гидроксид натрия.

Так, согласно одному предпочтительному варианту осуществления способа получения указанного твердого кристаллического IZM-2, проводят реакцию водной смеси, содержащей оксид кремния, необязательно оксид алюминия, дибромид 1,6-бис(метилпиперидиний)гексана и гидроксид натрия. Согласно другому предпочтительному варианту осуществления способа по изобретению, проводят реакцию водной смеси, содержащей оксид кремния, необязательно оксид алюминия и дигидроксид 1,6-бис(метилпиперидиний)гексана.

Способ получения указанного твердого кристаллического IZM-2 предпочтительно состоит в получении реакционной водной смеси, называемой гелем и содержащей по меньшей мере один источник по меньшей мере одного оксида XO_2 , необязательно по меньшей мере один источник по меньшей мере одного оксида Y_2O_3 , по меньшей мере одно органическое соединение R, необязательно по меньшей мере один источник по меньшей мере одного щелочного и/или щелочноземельного металла валентности n.

Количества указанных реагентов предпочтительно подбираются так, чтобы обеспечить этому гелю состав, позволяющий кристаллизовать его в твердый кристаллический IZM-2 общей формулы (I), который сразу после синтеза имеет следующие характеристики: (1) $XO_2:aY_2O_3:bM_{2/n}O:cR:dH_2O$, где a, b, c и d соответствуют критериям, определенным выше, когда c и d больше 0. Затем гель подвергают гидротермической обработке до тех пор, пока не будет образован указанный твердый кристаллический IZM-2. Гель предпочтительно выдерживают в гидротермических условиях под автогенным давлением реакции, необязательно добавляя газ, например, азот, при температуре от 120°C до 200°C, предпочтительно от 140°C до 180°C, еще более предпочтительно от 160 до 175°C, до образования кристаллов твердого IZM-2 в его форме сразу после синтеза. Период, необходимый для получения кристаллизации, варьируется обычно от 1 часа до нескольких месяцев в зависимости от состава реагентов в геле, перемешивания и температуры реакции.

Предпочтительно, продолжительность кристаллизации варьируется от 2 часов до 21 дня. Реакция обычно проводится при перемешивании или в отсутствие перемешивания, предпочтительно в присутствии перемешивания.

Может быть выгодным добавление центров кристаллизации в реакционную смесь, чтобы снизить время, необходимое для образования кристаллов, и/или полную длительность кристаллизации. Может быть также выгодным использовать центры кристаллизации, чтобы облегчить образование указанного твердого кристаллического IZM-2 в ущерб примесям. Такие центры кристаллизации предпочтительно содержат кристаллические твердые вещества, в частности, кристаллы твердого IZM-2. Центры кристаллизации обычно добавляют от 0,01 до 10% в долях от массы оксида XO_2 , используемого в реакционной смеси.

После завершения этапа гидротермической обработки, ведущей к кристаллизации указанного твердого IZM-2, твердую фазу предпочтительно фильтруют, промывают,

сушат и затем прокаливают. Стадию прокаливания предпочтительно проводят в один или несколько этапов нагрева, проводимого при температуре, составляющей от 100 до 1000°C, предпочтительно от 400 до 650°C, в течение периода от нескольких часов до нескольких дней, предпочтительно от 3 часов до 48 часов. Предпочтительно, прокаливание проводят последовательно в два этапа.

После завершения указанного этапа прокаливания, полученный указанный твердый IZM-2 предпочтительно таков, что он имеет рентгенограмму, включающую по меньшей мере спектральные линии, вписанные в таблице 1. Он не содержит воды, а также органического соединения R, имеющихся в твердом IZM-2 в его форме сразу после синтеза.

После прокаливания твердого IZM-2, входящего в состав подложки катализатора по изобретению, его предпочтительно подвергают ионному обмену по меньшей мере одной обработкой раствором по меньшей мере одной соли аммония для получения аммониевой формы твердого IZM-2, которая после прокаливания приводит к получению кислотной формы (H⁺) указанного твердого IZM-2. Этот этап ионного обмена может проводиться на любой стадии получения катализатора, то есть после этапа получения твердого IZM-2, после стадии формования твердого IZM-2 (таблетированием или с помощью пористого минерального связующего) или же после этапа введения гидрирующего-дегидрирующего металла. Предпочтительно, этап обмена проводится после этапа формования твердого IZM-2.

Указанный твердый IZM-2, входящий в состав подложки катализатора, применяемого в способе согласно изобретению, предпочтительно по меньшей мере частично, предпочтительно практически весь находится в кислотной форме, то есть в форме кислоты (H⁺). Атомное отношение M/Y обычно предпочтительно ниже 0,1, предпочтительно ниже 0,05 и еще более предпочтительно ниже 0,01.

Цеолит IZM-2, использующийся согласно изобретению, по меньшей мере частично находится в водородной (H⁺) или аммониевой (NH₄⁺) форме. Необязательно, часть цеолита может находиться в катионной форме, причем указанный катион выбран из группы, состоящей из групп IA, IB, IIA, IIB, IIIA, IIIB (в том числе редкие земли), Sn, Pb и Si. Цеолит IZM-2, в водородной форме или частично в водородной форме, обозначенный H-IZM-2, получают прокаливанием и/или ионным обменом из цеолита IZM-2, полученного сразу после синтеза.

Из цеолитов IZM-2 обычно предпочтительно использовать цеолиты IZM-2, у которых суммарное атомное отношение кремний/алюминий (Si/Al) выше примерно 3, более предпочтительно цеолиты IZM-2, у которых отношение Si/Al составляет от 5 до 200, еще более предпочтительно от 10 до 150. Эти цеолиты IZM-2, имеющие описанные выше отношения Si/Al, могут быть получены синтезом или любым методом после синтеза, известным специалисту, то есть, например, методами деалюминирования, повторного алюминирования, обескремнивания или обмена. Таким образом, получение и обработка или обработки, а также формование цеолита могут представлять собой этап получения этих катализаторов.

Характеристики аморфной или слабокристаллической пористой минеральной матрицы оксидного типа

Пористая минеральная матрица, обычно аморфная, состоит, как правило, из по меньшей мере одного тугоплавкого оксида. Указанная матрица обычно выбирается из группы, состоящей из оксида алюминия, оксида кремния, глины, оксида титана, оксида бора и оксида циркония. Матрица может быть образована смешением по меньшей мере двух указанных выше оксидов, например, оксида кремния с оксидом алюминия.

Можно также выбрать алюминаты. Предпочтительно применять матрицы, содержащие оксид алюминия, во всех его формах, известных специалисту, например, оксид алюминия гамма.

Целесообразно также использовать смеси оксида алюминия и оксида кремния, смеси оксида алюминия и алюмосиликата.

Изобретение относится также к способу гидрокрекинга и способу гидрообработки углеводородного сырья на указанном катализаторе.

Получение катализатора

Один предпочтительный способ получения катализатора по настоящему изобретению содержит следующие этапы:

Цеолит IZM-2, применяемый согласно изобретению, может вводиться любым способом, известным специалисту, на любой стадии получения подложки или катализатора. Цеолит IZM-2, применяемый согласно изобретению, по меньшей мере частично находится в водородной (H^+) или аммониевой форме (NH_4^+), как описано ранее.

Цеолит может находиться, например, но без ограничений, в виде порошка, измельченного порошка, суспензии, суспензии, подвергнутой деагломерирующей обработке. Так, например, цеолит может быть переведен в суспензию, подкисленную или нет, в концентрации, соответствующей желательному конечному содержанию цеолита в подложке. Эта суспензия, называемая обычно тестом, смешивается затем с предшественниками матрицы.

Согласно одному предпочтительному варианту получения, цеолит может быть введен во время формования подложки вместе с элементами, которые образуют матрицу. Например, согласно этому предпочтительному варианту настоящего изобретения, цеолит IZM-2 добавляют к влажному гелю оксида алюминия на этапе формования подложки.

Один из предпочтительных способов формования подложки в настоящем изобретении состоит в размешивании по меньшей мере одного цеолита IZM-2 с влажным гелем оксида алюминия в течение нескольких десятков минут, затем в пропускании полученной таким образом пасты через фильеру для образования экструдатов диаметром от 0,4 до 4 мм.

Согласно другому предпочтительному варианту получения, цеолит может вводиться в ходе синтеза матрицы. Например, согласно этому предпочтительному варианту настоящего изобретения, цеолит IZM-2 добавляют в ходе синтеза силикоалюминатной матрицы; цеолит может добавляться в смесь, состоящую из соединения оксида алюминия в кислой среде с полностью растворенным соединением оксида кремния.

Подложка может формироваться любым методом, известным специалисту. Формование может быть проведено, например, экструзией, таблетированием, способом капельной коагуляции (oil-drop), грануляцией на поворотном столе или любым другим способом, хорошо известным специалисту.

После любого из этапов получения может проводиться по меньшей мере одно прокаливание. Обработку прокаливанием обычно проводят на воздухе при температуре по меньшей мере $150^\circ C$, предпочтительно по меньшей мере $300^\circ C$, более предпочтительно от примерно 350 до $1000^\circ C$.

Элементы групп VIB и, необязательно, элементы группы VIII, за исключением платины и палладия, и, необязательно, элементы, выбранные из фосфора, бора, кремния и, необязательно, элементы из групп VB и VIIB могут необязательно

вводиться, все или по частям, на любом этапе получения, в ходе синтеза матрицы, предпочтительно при формовании подложки или, очень предпочтительно, после формования подложки, любым способом, известным специалисту. Они могут быть введены после формования подложки, причем после или до сушки и прокаливания подложки.

Согласно одному предпочтительному варианту настоящего изобретения, все или часть элементов группы VIB и, необязательно, элементов группы VIII, за исключением платины и палладия, необязательно тех, что выбраны из фосфора, бора, кремния, и необязательно элементы групп VB и VIIB могут вводиться в ходе формования подложки, например, на этапе размешивания цеолита IZM-2 с влажным алюмогелем.

Согласно другому предпочтительному варианту настоящего изобретения, все или часть элементов группы VIB и необязательно элементов группы VIII, за исключением платины и палладия, и необязательно элементы, выбранные из фосфора, бора, кремния, и необязательно элементы групп VB и VIIB могут вводиться путем одной или нескольких операций пропитки формованной и прокаленной подложки раствором, содержащим предшественников этих элементов. Предпочтительно, подложка пропитывается водным раствором. Пропитка подложки предпочтительно проводится способом, называемым "сухой пропиткой", хорошо известным специалисту.

В случае, когда катализатор по настоящему изобретению содержит металл группы VIII, за исключением платины и палладия, металлы группы VIII предпочтительно вводят путем одной или нескольких операций пропитки формованной и прокаленной подложки, после элементов группы VIB или же одновременно с ними.

Согласно другому предпочтительному варианту настоящего изобретения, осаждение бора и кремния также может проводиться одновременно, используя, например, раствор, содержащий соль бора и соединение кремния типа силикона.

Пропитку ниобием можно облегчить добавлением щавелевой кислоты и, необязательно, оксалата аммония в растворы оксалата ниобия. Могут применяться другие соединения для улучшения растворимости и облегчения пропитки ниобием, как это хорошо известно специалисту.

Когда вводится по меньшей мере один легирующий элемент: Р и/или В, и/или Si, его распределение и его локализация могут быть определены такими методами, как микрозонд Кастаинга (профиль распределения различных элементов), сканирующая электронная микроскопия в сочетании с рентгенографическим анализом компонентов катализаторов, или также путем установления картографии распределения элементов, присутствующих в катализаторе, с помощью электронного микрозонда.

Целесообразно получать катализаторы, имеющие гомогенные концентрации C_{Mo} , C_{Ni} , C_W и C_P по длине экструдата. Целесообразно также получать катализаторы, имеющие разные концентрации C_{Mo} , C_{Ni} , C_W и C_P в центре и на периферии. Эти катализаторы имеют профиль распределения, называемый «куполовидным». Другим типом распределения является корковый, когда элементы активной фазы распределены на поверхности. Обычно отношение концентраций C_{Mo} , C_{Ni} , C_W и C_P в центре и на краях составляет от 0,1 до 3. В одном варианте изобретения оно составляет от 0,8 до 1,2. В другом варианте изобретения отношение концентраций C_P в центре и на краях составляет от 0,3 до 0,8.

Из источников молибдена и вольфрама можно, например, использовать оксиды и гидроксиды, молибденовые и вольфрамовые кислоты и их соли, в частности, аммониевые соли, такие как молибдат аммония, гептамолибдат аммония, вольфрамат

аммония, фосформолибденовую кислоту, фосфоровольфрамтовую кислоту и их соли, кремнемолибденовую кислоту, кремневольфрамтовую кислоту и их соли.

Предпочтительно используются оксиды и соли аммония, такие как молибдат аммония, гептамолибдат аммония и вольфрамат аммония.

5 Источники неблагородных элементов группы VIII, которые подходят для применения, хорошо известны специалисту. Например, для неблагородных металлов будут использоваться нитраты, сульфаты, гидроксиды, фосфаты, галогениды, как, например, хлориды, бромиды и фториды, карбоксилаты, как, например, ацетаты и

10 карбонаты. Предпочтительным источником фосфора является ортофосфорная кислота H_3PO_4 , но могут быть использованы также ее соли и сложные эфиры, такие как фосфаты аммония. Фосфор может быть введен, например, в виде смеси фосфорной кислоты и основного органического соединения, содержащего азот, такого, как аммиак, 15 первичные и вторичные амины, циклические амины, соединения семейства пиридина и хинолеинов и соединения семейства пиррола. Могут также использоваться вольфрамфосфорные или вольфраммолибденовые кислоты.

Содержание фосфора устанавливается без ограничения объема изобретения таким 20 образом, чтобы получить в растворе и/или на подложке смешанное соединение, например, вольфрам-фосфор или молибден-вольфрам-фосфор. Эти смешанные соединения могут быть гетерополианионами. Эти соединения могут быть, например, гетерополианионами структуры Андерсона. Массовое содержание фосфора, рассчитанное в виде P_2O_5 , составляет от 0,01 до 5 вес.%, предпочтительно от 0,1 до 4 25 вес.%, более предпочтительно от 0,2 до 2 вес.% и еще более предпочтительно от 0,2 до 1 вес.%.

Источником бора может быть борная кислота, предпочтительно ортоборная кислота H_3BO_3 , диборат или пентаборат аммония, оксид бора, сложные борные 30 эфиры. Бор может вводиться, например, в виде смеси борной кислоты, пероксида водорода и основного органического соединения, содержащего азот, такого как аммиак, первичные и вторичные амины, циклические амины, соединения семейства пиридина и хинолеинов и соединения семейства пиррола. Бор может быть введен, например, как раствор борной кислоты в водно-спиртовой смеси.

35 Может использоваться большое число источников кремния. Так, можно использовать этилортосиликат $Si(OEt)_4$, силоксаны, полисилоксаны, силиконы, силиконовые эмульсии, галогенированные силикаты, как фторсиликат аммония $(NH)_2SiF_6$ или фторсиликат натрия Na_2SiF_6 . Предпочтительно можно также 40 использовать кремнемолибденовую кислоту и ее соли, кремневольфрамтовую кислоту и ее соли. Кремний можно добавлять, например, путем пропитки этилсиликатом, растворенным в водно-спиртовой смеси. Кремний можно добавлять, например, путем пропитки соединением кремния типа силикона или кремниевой кислоты, суспендированным в воде.

45 Источники элемента группы VB, которые подходят для применения, хорошо известны специалисту. Например, из источников ниобия можно использовать оксиды, такие как пятиокись ниобия Nb_2O_5 , ниобиевую кислоту, $Nb_2O_5 \cdot H_2O$, гидроксиды ниобия и полиоксониобаты, алкоксиды ниобия формулы $Nb(OR)_3$, где R1 означает 50 алкильный радикал, оксалат ниобия $NbO(OC_2O_4)_5$, ниобат аммония. Предпочтительно используется оксалат ниобия или ниобат аммония.

Источники элементов группы VIIA, которые подходят для применения, хорошо известны специалисту. Например, фторидные анионы могут вводиться в виде

фтористоводородной кислоты или ее солей. Эти соли образованы со щелочными металлами, ионом аммония или органическим соединением. В последнем случае соль предпочтительно получают в реакционной смеси реакцией между органическим соединением и фтористоводородной кислотой. Можно также использовать гидролизующиеся соединения, которые могут выделять фторидные анионы в воде, такие как фторосиликат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, тетрафторид кремния SiF_4 или натрия Na_2SiF_6 . Фтор может быть введен, например, путем пропитки водным раствором фтористоводородной кислоты или фторида аммония.

Катализаторы, применяемые согласно изобретению, имеют форму сфер или экструдатов. Однако целесообразно, чтобы катализатор представлял собой экструдаты с диаметром от 0,5 до 5 мм, в частности, от 0,7 до 2,5 мм. Формы являются необязательно полыми, цилиндрическими, скрученными цилиндрическими, многодольчатыми (например 2, 3, 4 или 5 лепестка) кольцевыми. Предпочтительно применяется цилиндрическая форма, но могут использоваться и любые другие формы. Катализаторы согласно изобретению необязательно могут быть в форме и применяться в виде измельченного порошка, таблеток, колец, шариков, колес.

Согласно изобретению, металлы группы VIB и/или группы VIII в катализаторе по настоящему изобретению находятся в сульфидированной форме, причем обработка сульфидированием будет описана далее.

Изобретение относится также к способу гидрокрекинга углеводородного сырья на указанных катализаторах.

Способы гидрокрекинга

Изобретение относится также к способам обработки углеводородных фракций, в которых применяется катализатор согласно изобретению.

В частности, изобретение относится к способам гидрокрекинга и/или гидроконверсии, а также к способу гидрообработки углеводородного сырья, в которых применяется катализатор согласно изобретению.

Способ гидрокрекинга и/или гидроконверсии и способ гидрообработки согласно изобретению осуществляется в присутствии водорода, при температуре выше 200°C , под давлением выше 1 МПа, причем объемная скорость составляет от 0,1 до 20 ч^{-1} , а количество вводимого водорода обеспечивает объемное отношение литров водорода к литрам углеводорода от 80 до 5000 л/л.

Катализаторы согласно изобретению предпочтительно применяются для гидрокрекинга и/или гидроконверсии углеводородных фракций.

Катализаторы согласно изобретению могут применяться для гидрообработки углеводородного сырья, причем указанный процесс гидрообработки может проводиться отдельно или перед процессом гидрокрекинга и/или гидроконверсии на катализаторе гидрокрекинга на основе цеолита или алюмосиликата, предпочтительно содержащего никель и вольфрам.

Сульфидирование катализаторов

Согласно изобретению, до введения сырья катализаторы, применяющиеся в способе по настоящему изобретению, предварительно подвергают сульфидированию, позволяющему преобразовать по меньшей мере часть металлических компонентов в сульфиды перед их приведением в контакт с обрабатываемым сырьем. Эта активирующая обработка сульфидированием хорошо известна специалисту и может быть осуществлена любым способом, уже описанным в литературе, либо *in-situ*, то есть в реакторе, либо *ex-situ*.

Классический способ сульфидирования, хорошо известный специалисту, состоит в

нагревании катализатора в присутствии сероводорода (чистого или, например, в потоке смеси водород/сероводород) до температуры, составляющей от 150 до 800°C, предпочтительно от 250 до 600°C, обычно в реакционной зоне с проницаемым слоем.

Сырье

Описанными выше способами согласно изобретению могут быть предпочтительно обработаны очень разные виды сырья. Обычно сырье содержит по меньшей мере 20 об.%, часто по меньшей мере 80 об.% соединений, кипящих при температуре выше 340°C.

Сырье предпочтительно может представлять собой LCO (Light Cycle Oil - легкие газойли, полученные на установке каталитического крекинга), атмосферные дистилляты, вакуумные дистилляты, например, газойли, полученные в результате прямой перегонки нефти или на установках конверсии, таких как FCC, установка для коксования или снижения вязкости, а также сырье, поступающее с установок экстракции ароматики из базовых смазочных масел, или полученное при депарафинизации в растворителе базовых смазочных масел, или же дистилляты, полученные в процессах десульфидирования или гидроконверсии, в неподвижном слое или в кипящем слое, RAT (остатков с атмосферной перегонки), и/или RSV (остатков вакуумной перегонки), и/или дезасфальтированных масел, или же сырье может представлять собой дезасфальтированное масло, или смесь указанных выше типов сырья. Приведенный выше способ не является ограничительным. Парафины, полученные по способу Фишера-Тропша, исключены. Вообще говоря, сырье имеет точку кипения T5 выше 340°C, еще лучше выше 370°C, то есть 95% соединений, находящихся в сырье, имеют точку кипения выше 340°C, еще лучше выше 370°C.

Содержание азота в сырье, обработанном способами согласно изобретению, обычно выше 500 ч./млн, предпочтительно составляет от 500 до 10000 в.ч./млн, более предпочтительно от 700 до 4000 в.ч./млн и еще более предпочтительно от 1000 и 4000 в.ч./млн. Содержание серы в сырье, обработанном способами согласно изобретению, обычно составляет от 0,01 до 5 вес.%, предпочтительно от 0,2 до 4%, еще более предпочтительно от 0,5 до 3%.

Необязательно, сырье может содержать металлы. Суммарное содержание никеля и ванадия в сырье, обработанном способами согласно изобретению, предпочтительно ниже 1 в.ч./млн.

Содержание асфальтенов обычно ниже 3000 ч./млн, предпочтительно ниже 1000 ч./млн, еще более предпочтительно ниже 200 ч./млн.

Защитные слои

В случае, когда сырье содержит соединения типа смол и/или асфальтенов, целесообразно сначала пропустить сырье через слой катализатора или адсорбента, отличный от катализатора гидрокрекинга и/или гидроконверсии или гидрообработки. Защитные катализаторы или слои, применяющиеся согласно изобретению, имеют форму сфер или экструдатов. Однако целесообразно, чтобы катализатор находился в виде экструдатов с диаметром от 0,5 до 5 мм, в частности, от 0,7 до 2,5 мм. Формы являются необязательно полыми, цилиндрическими, скрученными цилиндрическими, многодольчатыми (например, 2, 3, 4 или 5 лепестков), кольцевыми. Предпочтительно применяется цилиндрическая форма, но могут использоваться и любые другие формы.

Чтобы предотвратить присутствие загрязняющих примесей или ядов в сырье, защитные катализаторы могут, в другом предпочтительном варианте осуществления, иметь особые геометрические формы, чтобы усилить их долю пустот. Доля пустот в этих катализаторах составляет от 0,2 до 0,75. Их наружный диаметр может

варьироваться от 1 до 35 мм. Из возможных частных форм в этом списке, не являющемся ограничительным: полые цилиндры, полые кольца, кольца Рашига, полые цилиндры с зубринами, полые цилиндры с насечками, колесики с пятичленной насечкой, цилиндры с несколькими отверстиями и т.д.

Эти катализаторы или защитные слои могут быть пропитанными или не пропитанными активной фазой. Предпочтительно, катализаторы пропитаны гидрирующей-дегидрирующей фазой. Очень предпочтительно, используется фаза CoMo или NiMo.

Эти катализаторы или защитные слои могут обладать макропористостью. Защитные слои могут быть приобретены у фирмы Norton-Saint-Gobain, например, защитные слои MacroTrap®. Защитные слои могут быть приобретены у фирмы Axens из семейства АСТ: АСТ077, АСТ935, АСТ961 или НМС841, НМС845, НМС941 или НМС945. Может оказаться особенно выгодным укладывать эти катализаторы в по меньшей мере два разных слоя разной высоты. Катализаторы, имеющие наиболее высокую долю пустот, предпочтительно используются в первом или первых слоях катализатора у входа каталитического реактора. Может также оказаться выгодным использовать по меньшей мере два разных реактора для этих катализаторов.

Предпочтительными защитными слоями согласно изобретению являются НМС и БСТ961.

Рабочие условия

Рабочие условия, такие как температура, давление, степень рециркуляции водорода, объемная часовая скорость, могут сильно меняться в зависимости от природы сырья, качества желаемых продуктов и установок, которыми располагают нефтепереработчики. Катализатор гидрокрекинга/гидроконверсии или гидрообработки предпочтительно обычно приводят в контакт, в присутствии водорода, с описанным выше сырьем, при температуре выше 200°C, часто составляющей от 250 до 480°C, предпочтительно от 320 до 450°C, предпочтительно от 330 до 435°C, под давлением выше 1 МПа, часто составляющим от 2 до 25 МПа, предпочтительно от 3 до 20 МПа, причем объемная скорость составляет от 0,1 до 20 ч⁻¹, предпочтительно от 0,1 до 6 ч⁻¹, предпочтительно 0,2-3 ч⁻¹, и количество вводимого водорода такое, чтобы объемное отношение литр водорода/литр углеводорода составляло от 80 до 5000 л/л, чаще всего от 100 до 2000 л/л.

Эти рабочие условия, используемые в способах согласно изобретению, обычно позволяют достичь за один проход конверсии в продукты с точками кипения ниже 340°C, лучше ниже 370°C, выше 15% и еще более предпочтительно составляющей от 20 до 95%.

Варианты осуществления

Процессы гидрокрекинга и/или гидроконверсии, в которых применяются катализаторы согласно изобретению, охватывают диапазоны давления и конверсии, варьирующиеся от условий мягкого гидрокрекинга до гидрокрекинга высокого давления. Под мягким гидрокрекингом понимается гидрокрекинг, приводящий к умеренным конверсиям, обычно ниже 40%, и осуществляемый при низком давлении, обычно от 2 МПа до 6 МПа.

Катализатор по настоящему изобретению может применяться самостоятельно, в одном или нескольких каталитических слоях с неподвижным слоем, в одном или нескольких реакторах, в схеме гидрокрекинга, называемой одностадийной, с или без рециркуляции жидкой непрореагировавшей фракции и, возможно, в сочетании с катализатором гидроочистки, находящимся по схеме выше катализатора по

настоящему изобретению.

Катализатор по настоящему изобретению может применяться самостоятельно, в одном или нескольких реакторах с кипящим слоем, в схеме гидрокрекинга, называемой одностадийной, с или без рециркуляции жидкой непрореагировавшей фракции, необязательно в сочетании с катализатором гидроочистки, находящимся в реакторе с неподвижным слоем или с кипящим слоем выше по схеме, чем катализатор по настоящему изобретению.

Кипящий слой работает с извлечением отработанного катализатора и ежедневным добавлением нового катализатора, чтобы сохранить стабильной активность катализатора.

Одностадийный способ

Гидрокрекинг, называемой одностадийным, обычно включает в первую очередь глубокую гидроочистку, целью которой является осуществить глубокое гидродеазотирование и десульфидирование сырья перед тем, как провести его на катализатор собственно гидрокрекинга, в частности, в случае, когда он содержит цеолит. Эта глубокая гидроочистка сырья вызывает лишь ограниченную конверсию сырья в более легкие фракции, которая остается недостаточной и поэтому должна быть завершена на более активном катализаторе гидрокрекинга. Однако следует отметить, что между этими двумя типами катализатора не проводится никакого разделения. Весь поток, выходящий из реактора, вводится на катализатор собственно гидрокрекинга, и только после этого осуществляется разделение образованных продуктов. Эта версия гидрокрекинга, называемая также "Once Through" (за один проход), имеет вариант, который предлагает возврат непрореагировавшей фракции в реактор в целях более глубокой конверсии сырья.

Одностадийный способ с неподвижным слоем

Для катализаторов с низким содержанием оксида кремния весовые содержания оксида кремния в подложке, входящей в состав катализатора, составляют от 5 до 30%, предпочтительно от 5 до 20%.

Для катализаторов с высоким содержанием оксида кремния весовые содержания оксида кремния в подложке, входящей в состав катализатора, составляют от 20 до 80%, предпочтительно от 30 до 60%.

В случае, когда катализатор по настоящему изобретению используется до цеолитного катализатора гидрокрекинга, например, на основе цеолита Y, предпочтительно использовать катализатор, имеющий низкое весовое содержание оксида кремния, какое определено выше. Может быть также предпочтительно использовать его в сочетании с катализатором гидроочистки, причем последний расположен до катализатора по настоящему изобретению.

Когда катализатор по настоящему изобретению используется до катализатора гидрокрекинга на основе алюмосиликата или на основе цеолита, в том же реакторе в разных каталитических слоях или в разных реакторах, конверсия обычно (или предпочтительно) ниже 50 вес.%, предпочтительно ниже 40%.

Катализатор согласно изобретению предпочтительно может применяться до или после цеолитного катализатора. После цеолитного катализатора он позволяет крекировать НРА. Под НРА понимаются полиароматические углеводороды, какие описаны, в частности, в работе "Hydrocracking, Science and Technology" автор J.Scherzer, Editions M.Dekker Incorporated, 1996.

Одностадийный способ с кипящим слоем

Катализатор согласно изобретению предпочтительно может использоваться один в

одном или нескольких реакторах. В рамках такого способа целесообразно использовать несколько последовательных реакторов, причем реактор или реакторы с кипящим слоем, содержащие катализатор согласно изобретению, предшествуют одному или нескольким реакторам, содержащим по меньшей мере один катализатор гидроочистки в неподвижном слое или в кипящем слое.

Когда катализатор по настоящему изобретению используется после катализатора гидроочистки, конверсия фракции сырья, полученная на этом катализаторе гидроочистки, обычно (или предпочтительно) ниже 30 вес.%, предпочтительно ниже 25%.

Одностадийный способ с неподвижным слоем с промежуточным разделением Катализатор по настоящему изобретению может также применяться в процессе гидрокрекинга, называемом одностадийным, содержащим зону гидроочистки, зону, позволяющую частичное удаление аммиака, например, путем мгновенного нагрева, и зону, содержащую катализатор гидрокрекинга. Этот одностадийный способ гидрокрекинга углеводородного сырья для получения средних дистиллятов и в известных случаях базовых масел, содержит по меньшей мере одну первую реакцию зону гидроочистки и по меньшей мере одну вторую реакцию зону, в которой проводится гидрокрекинг по меньшей мере части потока, выходящего из первой реакционной зоны. Этот способ содержит также неполное выделение аммиака из потока, выходящего с первой зоны. Это разделение предпочтительно проводится посредством промежуточного мгновенного нагрева. Гидрокрекинг, проводимый во второй реакционной зоне, осуществляется в присутствии аммиака в количестве ниже количества, имеющегося в сырье, предпочтительно ниже 1500 в.ч./млн, более предпочтительно ниже 1000 в.ч./млн и еще более предпочтительно ниже 800 в.ч./млн азота. Катализатор по настоящему изобретению предпочтительно используется в реакционной зоне гидрокрекинга необязательно в сочетании с катализатором гидроочистки, находящимся до катализатора по настоящему изобретению.

Катализатор согласно изобретению может также использоваться в первой реакционной зоне предварительной конвертирующей обработки, один или в сочетании с классическим катализатором гидроочистки, находящимся до катализатора согласно изобретению, в одном или нескольких каталитических слоях, в одном или нескольких реакторах.

Одностадийный способ гидрокрекинга с предварительной гидроочисткой на катализаторе со слабой кислотностью

Катализатор согласно изобретению предпочтительно может использоваться в процессе гидрокрекинга, содержащем:

- первую реакционную зону гидроочистки, в которой сырье приводится в контакт с по меньшей мере одним катализатором гидроочистки, имеющим в стандартном испытании активности, определенном во французском патенте № 2840621, степень конверсии циклогексана ниже 10 мас.%,

- вторую реакционную зону гидрокрекинга, в которой по меньшей мере часть потока, выходящего с этапа гидроочистки, приводится в контакт с по меньшей мере одним катализатором гидрокрекинга, имеющим в стандартном испытании на активность степень конверсии циклогексана выше 10 мас.%, причем катализатор согласно изобретению присутствует в по меньшей мере одной из двух реакционных зон.

Доля каталитического объема в катализаторе гидроочистки составляет обычно от 20 до 45% от полного объема катализаторов.

Поток, выходящий из первой реакционной зоны, по меньшей мере частично, а предпочтительно полностью вводится во вторую реакционную зону указанного процесса. Промежуточное разделение газов может быть проведено, как описано ранее.

5 Поток на выходе из второй реакционной зоны подвергается разделению, называемому финальным (например, путем перегонки при атмосферном давлении, за которой (необязательно) идет вакуумная дистилляция), чтобы отделить газы. Получают по меньшей мере одну остаточную жидкую фракцию, содержащую в основном продукты, точка кипения которых обычно выше 340°C, которую можно по 10 меньшей мере частично вернуть в процесс согласно изобретению выше второй реакционной зоны, предпочтительно до катализатора гидрокрекинга на основе алюмосиликата, в целях получения средних дистиллятов.

Конверсия в продукты с точками кипения ниже 340°C или же ниже 370°C составляет по меньшей мере 50 вес.%. 15

Двухстадийный способ

В схеме гидрокрекинга, называемой двухстадийной, с промежуточным разделением между двумя реакционными зонами, на заданном этапе катализатор по настоящему изобретению может применяться в одном или в двух реакторах в сочетании или нет с 20 катализатором гидроочистки, находящемся до катализатора по настоящему изобретению.

Гидрокрекинг в две стадии содержит первую стадию, целью которой, как и в одностадийном способе, является осуществить гидроочистку сырья, а также достичь 25 окончательной конверсии порядка 40-60%. Поток, выходящий с первой стадии, подвергается затем разделению (дистилляции), называемой чаще всего промежуточной дистилляцией, цель которой состоит в отделении продуктов конверсии от непрореагировавшей фракции. На второй стадии двухстадийного способа гидрокрекинга обрабатывается только фракция сырья, не преобразованного на 30 первой стадии. Это разделение позволяет двухстадийному способу гидрокрекинга быть более селективным по средним дистиллятам (керосин + дизель), чем одностадийный способ. Действительно, промежуточное разделение продуктов конверсии предотвращает их "сверхкрекирование" в нефть и газы на второй стадии на катализаторе гидрокрекинга. Кроме того, следует отметить, что непрореагировавшая 35 фракция сырья, обработанного на второй стадии, имеет обычно очень низкие содержания NH_3 , а также органических азотсодержащих соединений, обычно менее 20 в.ч./млн, даже менее 10 в.ч./млн.

Конфигурация каталитических слоев с неподвижным слоем или с кипящим слоем, 40 описанных для одностадийного способа, может применяться на первой стадии двухстадийной схемы, не важно, используется ли катализатор один или в сочетании с классическим катализатором гидроочистки.

Для одностадийных способов и для первого этапа двухстадийных способов гидрокрекинга предпочтительными катализаторами, согласно изобретению, являются 45 легированные катализаторы на основе неблагородных элементов группы VIII, еще более предпочтительно - катализаторы на основе никеля и вольфрама, причем легирующим элементом предпочтительно является фосфор.

Катализаторы, используемые на втором этапе двухстадийных способов гидрокрекинга, предпочтительно являются легированными катализаторами на основе 50 благородных элементов группы VIII, еще более предпочтительны катализаторы на основе платины и/или палладия, причем легирующим элементом предпочтительно является фосфор.

Гидрообработка/гидроочистка углеводородного сырья согласно изобретению Катализаторы согласно изобретению применяются для гидрообработки и гидроочистки углеводородного сырья, такого как нефтяные фракции, фракции, полученные из угля, или углеводороды, полученные из природного газа, применяются, в частности, для гидрирования, гидрообессеривания, гидродеазотирования, гидродезоксигенирования, гидродеароматизации и гидродеметаллизации углеводородного сырья, содержащего ароматические и/или олефиновые, и/или нафтеновые, и/или парафиновые соединения, причем указанное сырье в известных случаях содержит металлы и/или азот, и/или кислород, и/или серу.

В частности, сырье, используемое в процессах гидрообработки, представляет собой бензины, газойли, вакуумные газойли, остатки атмосферной перегонки, вакуумные остатки, атмосферные дистилляты, вакуумные дистилляты, тяжелые мазуты, масла, воски и парафины, отработанные масла, остатки или деасфальтированную сырую нефть, сырье, получаемое в процессах термической или каталитической конверсии, и смеси этих видов сырья. Обычно сырье содержит гетероатомы, такие как сера, кислород и азот, и/или по меньшей мере один металл.

Как говорилось ранее, катализаторы по изобретению могут применяться в различных вариантах гидроочистки или гидрообработки. Рабочие условия, которые могут применяться в этих процессах, обычно следующие: температура от 200 до 450°C, предпочтительно от 250 до 440°C, давление от 1 до 25 МПа, предпочтительно от 1 до 18 МПа, объемная часовая скорость от 0,1 до 20 ч⁻¹, предпочтительно от 0,2 до 5 ч⁻¹, отношение водород/сырье, выраженное в объеме водорода, измеренного при нормальных температуре и давлении, на объем жидкого сырья обычно составляет от 80 л/л до 5000 л/л, чаще всего от 100 л/л до 2000 л/л.

ПРИМЕРЫ

Пример 1: Получение цеолита IZM-2, используемого в катализаторе по изобретению

Получение цеолита IZM-2, используемого в катализаторе по изобретению, проходит сначала через получение его структурирующего агента - дибромид 1,6-бис(метилпиперидиний)гексана. 50 г 1,6-дибромгексана (0,20 моль, 99%, Alfa Aesar) добавляют в колбу объемом 1 л, содержащую 50 г N-метилпиперидина (0,51 моль, 99%, Alfa Aesar) и 200 мл этанола. Реакционную среду перемешивают и кипятят с обратным холодильником в течение 5 ч. Затем смесь охлаждают до температуры окружающей среды, после чего фильтруют. Смесь выливают в 300 мл холодного диэтилового эфира, затем образованный осадок фильтруют и промывают 100 мл диэтилового эфира. Полученное твердое вещество перекристаллизовывают в смеси этанол/эфир. Полученное твердое вещество сушат в вакууме в течение 12 ч. Получают 71 г твердого белого вещества (то есть выход 80%). Продукт имеет ожидаемый спектр ¹H-ЯМР. ¹H-ЯМР (D₂O, м.д./TMS): 1,27 (4H, м); 1,48 (4H, м); 1,61 (4H, м); 1,70 (8H, м); 2,85 (6H, с); 3,16 (12H, м).

Получение твердого IZM-2, используемого в катализаторе по изобретению, проводится затем следующим образом: 20,269 г коллоидной суспензии оксида кремния, известной под торговым наименованием Ludox AS-40, выпускаемой в продажу Aldrich, вводится в раствор, состоящий из 0,32 г алюмината натрия (Carlo Erba), 0,634 г гидроксида натрия (Prolabo), 9,95 г дибромид 1,6-бис(метилпиперидиний)гексана и 68,82 г деионизированной воды. Мольный состав смеси следующий: SiO₂; 0,0125 Al₂O₃; 0,08 Na₂O; 0,17 дибромид 1,6-бис(метилпиперидиний)гексан; 33,33 H₂O. Смесь интенсивно перемешивают в течение получаса. Затем, после гомогенизации, смесь переводят в автоклав. Автоклав греют в

течение 9 дней при 170°C при перемешивании (250 об/мин). Полученный кристаллический продукт фильтруют, промывают деионизированной водой (чтобы достичь нейтрального pH), затем сушат в течение ночи при 100°C. Затем твердую фазу вводят в муфельную печь, где проводится прокаливание: цикл прокаливания включает

повышение температуры до 200°C, поддержание постоянной температуры 200°C в течение 2 часов, повышение температуры до 550°C с последующим поддержанием постоянной температуры 550°C в течение 8 часов, затем возвращение к температуре окружающей среды. Прокаленный твердый продукт был проанализирован методом рентгеновской дифракции и идентифицирован как состоящий из твердого IZM-2.

Пример 2: Приготовление подложки, содержащей цеолит H-IZM-2, используемый в катализаторе по изобретению

Подложка катализатора по изобретению, содержащая цеолит IZM-2, была сделана в большом количестве, чтобы можно было приготовить разные катализаторы на основе одной и той же подложки. Цеолит IZM-2, который получен согласно примеру 1, имеет суммарное атомное отношение Si/Al, равное 29,8, и атомное отношение Na/Al, равное 0,25.

Этот цеолит IZM-2 подвергают четырем ионным обменам в растворе NH_4NO_3 10н, при температуре приблизительно 100°C в течение 4 часов для каждого обмена. Полученное таким образом твердое вещество обозначено NH_4 -IZM-2 и имеет отношение Si/Al=29,8 и отношение Na/Al=0,013.

Подложку катализатора по изобретению, содержащую цеолит IZM-2, делают следующим образом: 19,5 г цеолита NH_4 -IZM-2 смешивают с 80,5 г матрицы, состоящей из ультратонкого плоского бемита или алюмогеля, продающегося под названием SB3 компанией Condea Chemie GmbH. Затем эту смесь порошков смешивают с водным раствором, содержащим 66%-ную азотную кислоту (7 вес.% кислоты на грамм сухого геля), затем размешивают в течение 15 минут. Затем, по окончании размешивания полученную пасту проводят через фильеру диаметром 1,2 мм. Затем экструдаты прокаливают на воздухе при 550°C в течение 2 часов. После прокаливания при 500°C цеолит находится в протонной форме H-IZM-2, и подложки Al-IZM-2 завершены.

Пример 3: Приготовление катализаторов по изобретению, содержащих цеолит IZM-2

Экструдаты подложки, полученные по примеру 2, пропитывают сухим способом водным раствором смеси гептамолибдата аммония и нитрата никеля и, наконец, прокаливают на воздухе при 550°C in-situ в реакторе. Полученные весовые содержания оксидов в катализаторе NiMo-Al-IZM-2 указаны в таблице 1.

Экструдаты подложки из примера 2 пропитывают сухим способом раствором смеси гептамолибдата аммония, нитрата никеля и ортофосфорной кислоты и, наконец, прокаливают на воздухе при 550°C in-situ в реакторе. Полученные весовые содержания оксидов в катализаторе NiMoP-Al-IZM-2 указаны в таблице 1.

Затем к этому катализатору добавляют фтор путем пропитки разбавленным раствором фтористоводородной кислоты, чтобы осадить приблизительно 1 вес.% фтора. После сушки в течение ночи при 120°C и двухчасового прокаливания при 550°C на сухом воздухе получают катализатор NiMoPF-Al-IZM-2. Полученные весовые содержания оксидов в катализаторе NiMoPF-IZM-2 указаны в таблице 1.

Таблица 1

Характеристики катализаторов Al-IZM-2 согласно изобретению

Катализатор

NiMo-Al-IZM-2 NiMoP-Al-IZM-2 NiMoPF-Al-IZM-2

MoO ₃ (вес.%)	14,1	13,4	13,3
NiO (вес.%)	3,2	3,1	3,0
P ₂ O ₅ (вес.%)	-	4,1	4,1
SiO ₂ (вес.%), всего	14,7	14,1	14,1
F (вес.%)	-	-	1,0
Дополнение до 100%, состоящее в основном из Al ₂ O ₃ (вес.%)	68,0	65,3	64,5

Пример 4: Приготовление подложки, содержащей цеолит IZM-2 и алюмосиликат

Авторы приготовили порошок алюмосиликата путем совместного осаждения, имеющий состав 2 вес.% SiO₂ и 98 вес.% Al₂O₃. Затем была сделана подложка катализатора гидрокрекинга, содержащая этот алюмосиликат и цеолит NH₄-IZM-2 из примера 1. Для этого использовано 19,7 вес.% цеолита NH₄-IZM-2 из примера 1, который смешивают с 80,3 вес.% матрицы, состоящей из полученного выше алюмосиликата. Затем эту смесь порошков смешивают с водным раствором, содержащим 66%-ную азотную кислоту (7 вес.% кислоты на грамм сухого геля), затем размешивают в течение 15 минут. По окончании этого размешивания полученную пасту продавливают через фильеру, имеющую цилиндрические отверстия диаметром, равным 1,4 мм. Затем экструдаты сушат в течение ночи при 120°C на воздухе и затем прокаливают на воздухе при 550°C.

Пример 5: Получение катализаторов по изобретению, содержащих цеолит IZM-2 и алюмосиликат

Экструдаты подложки, содержащей алюмосиликат и цеолит IZM-2 из примера 3, пропитывают сухим способом водным раствором смеси гептамолибдата аммония, нитрата никеля и ортофосфорной кислоты, сушат в течение ночи при 120°C на воздухе и, наконец, прокаливают на воздухе при 550°C. Полученные весовые содержания оксидов в катализаторе NiMoP-SiAl-IZM-2 указаны в таблице 2.

Затем к этому катализатору добавляют фтор путем пропитки разбавленным раствором фтористоводородной кислоты, чтобы осадить примерно 1 вес.% фтора. После сушки в течение ночи при 120°C и двухчасового прокаливания при 550°C на сухом воздухе получают катализатор NiMoPF-SiAl-IZM-2. Полученные весовые содержания оксидов в катализаторе NiMoPF-SiAl-IZM-2 указаны в таблице 2.

Таблица 2

Характеристики катализаторов SiAl-IZM-2 согласно изобретению		
Катализатор	NiMoP-SiAl-IZM-2	NiMoPF-SiAl-IZM-2
MoO ₃ (вес.%)	13,4	13,3
NiO (вес.%)	2,9	3,0
P ₂ O ₅ (вес.%)	4,2	4,1
F (вес.%)	-	0,9
SiO ₂ (вес.%)	15,6	15,4
Дополнение до 100%, состоящее в основном из Al ₂ O ₃ (вес.%)	63,9	63,3

Пример 6: Сравнение катализаторов в гидрокрекинге вакуумного дистиллята

Катализаторы, получение которых описано в предыдущих примерах, применяются в условиях гидрокрекинга с повышенной конверсией (60-100%). Нефтяное сырье представляет собой гидроочищенный вакуумный дистиллят, основные характеристики которого указаны в таблице 3.

Таблица 3

Характеристики используемого сырья

Плотность (20/4)	0,869
Сера (вес.%)	502
Азот (в.ч./млн)	10
Имитированная дистилляция	
Начальная точка	298°C
Точка 10%	369°C
Точка 50%	427°C
Точка 90%	481°C
Конечная точка	538°C

Это сырье было получено гидрообработкой вакуумного дистиллята на катализаторе HRK558, выпускаемом в продажу компанией Axens и содержащем один элемент группы VIB и один элемент группы VIII, нанесенные на оксид алюминия.

К сырью добавляют 0,6 вес.% анилина и 2 вес.% диметилдисульфида, чтобы имитировать парциальные давления H_2S и NH_3 , присутствующих на втором этапе гидрокрекинга. Приготовленное таким образом сырье вводят в установку для испытания гидрокрекинга, которая содержит реактор с неподвижным слоем, с восходящей циркулирующей сырьем ("up-flow"), реактор, в который введено 80 мл катализатора. Катализатор сульфидируют смесью н-гексан/DMDS + анилин до 320°C. Отметим, что годятся все способы сульфидирования in-situ или ex-situ. После того, как сульфидирование прошло, сырье, описанное в таблице 3, готово к переработке. Рабочие условия в испытательной установке приведены в таблице 4.

Таблица 4

Условия испытания катализаторов	
Полное давление	9 МПа
Катализатор	80 см ³
Температура	360-420°C
Скорость подачи водорода	80 л/ч
Скорость подачи сырья	80 см ³ /ч

Каталитические свойства выражаются через температуру, которая обеспечивает достижение степени брутто-конверсии 70% в пересчете на выход бензина и реактивного топлива (керосин). Эти каталитические характеристики измеряются на катализаторе после периода стабилизации, обычно дожидались по меньшей мере 48 часов.

Брутто-конверсия СВ принимается равной:

$СВ = \text{вес.}\% \text{ } 380^\circ\text{C}^-$ в эффлюенте

где "380°C⁻" означает фракцию, перегоняемую при температуре меньше или равной 380°C.

Выход бензина (27-150) равен весовым процентам соединений в выходящих потоках, имеющих точку кипения в интервале от 27 до 150°C. Выход реактивного топлива (керосин, 150-250) равен вес.% соединений в выходящих потоках, имеющих точку кипения в интервале от 150 и 250°C. Выход газойля (250-380) равен вес.% соединений в выходящих потоках, имеющих точку кипения в интервале от 250 до 380°C.

Температура реакции фиксируется таким образом, чтобы достичь брутто-конверсии СВ, равной 70 вес.%. В следующей таблице 5 приводятся температура реакции и выходы по легким и средним дистиллятам и для катализаторов, описанных в примерах выше.

Каталитические активности катализаторов в гидрокрекинге

	T(°C)	Выход бензина (вес.%)	Выход керосина (вес.%)	Выход газойля (вес.%)
5 NiMo-Al-IZM-2	375	30,7	20,2	16,2
NiMoP-Al-IZM-2	374	30,1	21,4	17,5
NiMoPF-Al-IZM-2	373	30,8	20,7	16,1
NiMoP-SiAl-IZM-2	372	32,3	18,3	15,5
NiMoPF-SiAl-IZM-2	373	31,9	17,6	14,2

Из таблицы 5 вытекает, что катализаторы, содержащие цеолит IZM-2, полученные согласно способу по изобретению и применяемые в способе согласно изобретению, являются активными и все приводят к температурам, позволяющим получить уровень конверсии фракции 380°C70 вес.%, обеспечивая повышенные или близкие выходы дистиллятов.

Формула изобретения

1. Катализатор, включающий в себя:

- подложку, содержащую по меньшей мере один твердый кристаллический IZM-2, в рентгенограмме которого имеются по меньшей мере спектральные линии, записанные в таблице ниже:

2 тета (°)	d _{hkl} (Å)	Irel	2 тета (°)	d _{hkl} (Å)	Irel
5,07	17,43	ff	19,01	4,66	ff
7,36	12,01	FF	19,52	4,54	ff
7,67	11,52	FF	21,29	4,17	m
8,78	10,07	F	22,44	3,96	f
10,02	8,82	ff	23,10	3,85	mf
12,13	7,29	ff	23,57	3,77	f
14,76	6,00	ff	24,65	3,61	ff
15,31	5,78	ff	26,78	3,33	f
15,62	5,67	ff	29,33	3,04	ff
16,03	5,52	ff	33,06	2,71	ff
17,60	5,03	ff	36,82	2,44	ff
18,22	4,87	ff	44,54	2,03	ff

где FF = очень интенсивная; F = интенсивная; m = средняя; mf = умеренно слабая; f = слабая; ff = очень слабая,

и который имеет химический состав, выраженный на безводное основание, в расчете на моли оксидов, отвечающие следующей общей формуле: $XO_2 \cdot aY_2O_3 \cdot bM_2/nO$,

в которой X означает по меньшей мере один четырехвалентный элемент, Y означает по меньшей мере один трехвалентный элемент и M представляет собой по меньшей мере один щелочной металл и/или щелочноземельный металл валентности n, а и b означают соответственно число молей Y_2O_3 и M_2/nO , и а составляет от 0 до 0,5, а b составляет от 0 до 1, и

активную фазу, содержащую по меньшей мере один гидрирующий-дегидрирующий элемент группы VIB и/или по меньшей мере один гидрирующий-дегидрирующий неблагородный элемент группы VIII Периодической системы, причем указанный катализатор является катализатором с сульфидированной фазой.

2. Катализатор по п.1, в котором X означает кремний.

3. Катализатор по п.1 или 2, в котором Y означает алюминий.

4. Катализатор по одному из пп.1 и 2, в котором массовое содержание металла(ов)

группы VIB составляет от 0,1 до 40 вес.% от общей массы катализатора.

5. Катализатор по одному из пп.1 и 2, в котором массовое содержание неблагородных металлов группы VIII составляет от 0 до 25 вес.% от общей массы катализатора.

5 6. Катализатор по одному из пп.1 и 2, в котором элементы группы VIB выбраны из группы, образованной вольфрамом и молибденом, взятые по отдельности или в смеси.

7. Катализатор по одному из пп.1 и 2, в котором неблагородные элементы группы VIII выбраны из группы, образованной кобальтом и никелем, взятые по
10 отдельности или в смеси.

8. Катализатор по одному из пп.1 и 2, в котором указанный катализатор содержит, кроме того, пористое минеральное связующее, аморфное или слабо кристаллизованное, оксидного типа.

15 9. Способ гидрокрекинга и/или гидроконверсии углеводородного сырья, в котором применяется катализатор по одному из пп.1-8.

10. Способ гидрокрекинга и/или гидроконверсии по п.9, какой осуществляется по способу, называемому одностадийным.

11. Способ гидрокрекинга и/или гидроконверсии по п.9, какой осуществляется по
20 способу, называемому двухстадийным.

12. Способ гидроочистки углеводородного сырья, в котором применяется катализатор по одному из пп.1-8.

13. Способ по одному из пп.9-12, который проводят в присутствии водорода, при температуре выше 200°C, под давлением выше 1 МПа, причем объемная скорость
25 составляет от 0,1 до 20 ч⁻¹, и количество введенного водорода такое, чтобы объемное отношение литры водорода/литры углеводорода составляло от 80 до 5000 л/л.

14. Способ по одному из пп.9-12, в котором углеводородное сырье выбрано из группы, состоящей из LCO: легкие газойли, полученные на установке каталитического
30 крекинга, атмосферных дистиллятов, вакуумных дистиллятов, сырья, поступающего с установок экстракции ароматики из базовых смазочных масел, или сырья, полученного при депарафинизации в растворителе базовых смазочных масел, дистиллятов, полученных в процессах десульфирования или гидроконверсии, в
35 неподвижном слое или в кипящем слое, остатков с атмосферной перегонки FIAT, и/или остатков вакуумной перегонки RSV, и/или деасфальтированных масел, по отдельности или в смеси.

15. Способ по п.13, в котором углеводородное сырье выбрано из группы, состоящей из LCO: легкие газойли, полученные на установке каталитического
40 крекинга, атмосферных дистиллятов, вакуумных дистиллятов, сырья, поступающего с установок экстракции ароматики из базовых смазочных масел, или сырья, полученного при депарафинизации в растворителе базовых смазочных масел, дистиллятов, полученных в процессах десульфирования или гидроконверсии, в
45 неподвижном слое или в кипящем слое, остатков с атмосферной перегонки RAT, и/или остатков вакуумной перегонки RSV, и/или деасфальтированных масел, по отдельности или в смеси.