



(51) МПК  
*B01J 29/08* (2006.01)  
*B01J 21/08* (2006.01)  
*B01J 21/04* (2006.01)  
*B01J 37/04* (2006.01)  
*C10G 11/05* (2006.01)  
*C10G 11/18* (2006.01)

**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ**

(21)(22) Заявка: 2009125961/04, 21.11.2007

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
21.11.2007

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:  
07.12.2006 US 60/873,467

(43) Дата публикации заявки: 20.01.2011 Бюл. № 2

(45) Опубликовано: 20.04.2012 Бюл. № 11

(56) Список документов, цитированных в отчете о  
поиске: US 2005/0269246 A1, 08.12.2005. US 6177373  
B1, 23.01.2001. US 3503874 A, 31.03.1970. RU  
2229933 C1, 10.06.2004. RU 2264254 C2,  
20.11.2005. RU 2283177 C2, 10.09.2006.(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на  
национальной фазе: 07.07.2009(86) Заявка РСТ:  
US 2007/024335 (21.11.2007)(87) Публикация заявки РСТ:  
WO 2008/073221 (19.06.2008)

Адрес для переписки:

109012, Москва, ул. Ильинка, 5/2, ООО  
"Союзпатент", Е.В.Воробьевой

(72) Автор(ы):

**ЧЕНГ Ву Ченг (US),  
СЮТОВИЧ Кевин Джон (US),  
ХУ Руичжонг (US),  
КУМАР Ранджит (US),  
ЧЖАО Ксинджин (US)**

(73) Патентообладатель(и):

**В.Р.ГРЕЙС ЭНД КО.-КОНН. (US)****(54) КОМПОЗИЦИИ КАТАЛИЗАТОРА КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА,  
ОБЕСПЕЧИВАЮЩИЕ ПОВЫШЕННОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ**

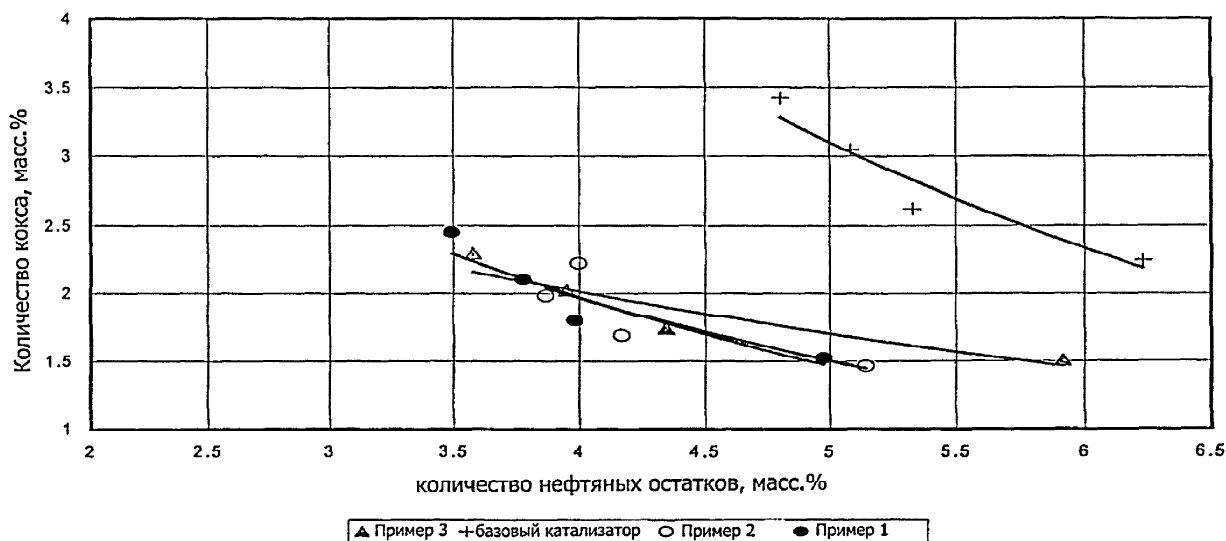
(57) Реферат:

Настоящее изобретение относится к катализаторам крекинга, способу их получения и применения в процессе каталитического крекинга углеводородного сырья. Описан катализатор каталитического крекинга, который содержит цеолит, обладающий каталитической активностью при крекинге в условиях каталитического крекинга и имеющий отрицательный заряд поверхности при значении pH около 7, кремнийсодержащий оксид металла, имеющий отрицательный заряд поверхности при значении pH около 7, и

осажденный оксид алюминия, где композиция катализатора имеет величину удельной поверхности более 60 м<sup>2</sup>/г. Описан также способ получения катализатора, включающий формирование водной суспензии, содержащей цеолит и кремнийсодержащий оксид металла, имеющие указанные выше характеристики, и хлоргидроксид алюминия, необязательно размалывание суспензии, сушку, прокаливание, повторное суспендирование прокаленных частиц катализатора в водно-щелочном растворе при pH около 7 для осаждения оксида алюминия на частицах катализатора и

извлечение частиц катализатора. Описан способ крекинга углеводородного сырья с применением описанного выше катализатора. Технический эффект - катализатор каталитического крекинга имеет большую удельную поверхность матрицы, и применим в

процессе каталитического крекинга, в частности, в процессе флюидизированного каталитического крекинга, с целью улучшения превращения нефтяных остатков при постоянном количестве образующегося кокса. 3 н. и 25 з.п. ф-лы, 1 табл., 4 пр., 3 доп.пр., 4 ил.



Фиг. 4

RU 2 4 4 7 9 3 8 C 2

RU 2 4 4 7 9 3 8 C 2



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.  
*B01J 29/08* (2006.01)  
*B01J 21/08* (2006.01)  
*B01J 21/04* (2006.01)  
*B01J 37/04* (2006.01)  
*C10G 11/05* (2006.01)  
*C10G 11/18* (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2009125961/04, 21.11.2007**(24) Effective date for property rights:  
**21.11.2007**

Priority:

(30) Priority:  
**07.12.2006 US 60/873,467**(43) Application published: **20.01.2011 Bull. 2**(45) Date of publication: **20.04.2012 Bull. 11**(85) Commencement of national phase: **07.07.2009**(86) PCT application:  
**US 2007/024335 (21.11.2007)**(87) PCT publication:  
**WO 2008/073221 (19.06.2008)**

Mail address:

**109012, Moskva, ul. Il'inka, 5/2, OOO  
"Sojuzpatent", E.V.Vorob'evoy**

(72) Inventor(s):

**ChENG Vu Cheng (US),  
SJuTOVICH Kevin Dzhon (US),  
KhU Ruichzhong (US),  
KUMAR Randzhit (US),  
ChZhAO Ksindzhin (US)**

(73) Proprietor(s):

**V.R.GREJS EhND KO.-KONN. (US)**(54) **CATALYST COMPOSITIONS FOR CATALYTIC CRACKING TO UP OIL RESIDUES CONVERSION**

(57) Abstract:

FIELD: process engineering.

SUBSTANCE: invention relates to catalysts of cracking, method of their production and application in catalytic cracking of hydrocarbon stock. Proposed catalyst comprises zeolite with catalytic activity and surface negative charge at pH approximating to 7, silicon-containing metal oxide with negative surface charge at the same pH, and precipitated aluminium oxide. Note here that catalyst composition has specific surface exceeding 60 m<sup>2</sup>/g. Proposed method comprises producing water suspension containing zeolite and silicon-containing metal oxide with above mentioned characteristics, and aluminium hydroxychloride, not obligatorily, mincing of suspension, calcination, another slurring of

calcinated catalyst particles in water-alkaline solution at pH about 7 to precipitate aluminium oxide catalyst particles, and extracting catalyst particles. Invention covers also cracking of hydrocarbon stock using said catalyst.

EFFECT: increased specific surface of matrix, improved conversion of oil residues.

28 cl, 1 tbl, 7 ex, 4 dwg



Фиг. 4

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к новым катализаторам крекинга, имеющим повышенную удельную поверхность матрицы, способу получения таких катализаторов и применению этих катализаторов для улучшения превращения нефтяных остатков в ходе каталитического крекинга.

Уровень техники

Каталитический крекинг представляет собой процесс нефтепереработки, который применяется в промышленном масштабе. Большинство продуктов нефтепереработки получают с использованием процесса флюидизированного каталитического крекинга (ФКК). В типичном случае этот процесс включает крекинг тяжелого углеводородного сырья с получением более легких продуктов за счет контактирования такого сырья с циркулирующим флюидизируемым катализатором, состоящим из частиц, имеющих средний размер в диапазоне приблизительно от 50 до 150 мкм, предпочтительно приблизительно от 50 до 100 мкм.

Каталитический крекинг происходит, когда углеводородное сырье относительно высокой молекулярной массы превращают в более легкие продукты путем реакций, проводимых при повышенных температурах в присутствии катализатора, причем большая часть превращения или крекинга осуществляется в паровой фазе. Такое сырье превращают в бензин, дистиллят и другие жидкие продукты крекинга, а также в более легкие газообразные и парообразные продукты крекинга, содержащие четыре или меньшее число атомов углерода в молекуле. Такой пар частично состоит из олефинов и частично из насыщенных углеводородов. Этот пар также содержит нефтяные остатки, при этом кокс осаждается на катализаторе. Желательно получать наименьшее количество нефтяных остатков при постоянном уровне кокса.

Катализаторы процесса ФКК обычно состоят из массы чрезвычайно мелких сферических частиц. Товарные сорта обычно имеют средний размер частиц в диапазоне приблизительно от 50 до 150 мкм, предпочтительно приблизительно от 50 до 100 мкм. Катализаторы крекинга включают целый ряд компонентов, каждый из которых предназначен для улучшения общей характеристики катализатора. Некоторые из этих компонентов оказывают воздействие на активность и селективность, в то время как другие влияют на свойства целостности и удерживания частиц катализатора. Катализаторы ФКК состоят в основном из цеолита, активной матрицы, глинозема и связующего вещества, причем все компоненты включены в состав каждой частицы катализатора, либо входят в состав смеси отдельных частиц, обладающих различными функциями.

Важной характеристикой катализатора ФКК является способность повышать качество нефтяных остатков. Увеличение степени превращения нефтяных остатков может в значительной мере повысить эффективность процесса ФКК за счет превращения большей доли нежелательных тяжелых продуктов в более желательные продукты, такие как легкое рецикловое масло (ЛРМ), бензин и олефины.

Традиционные знания позволяют предположить, что при увеличении удельной поверхности матрицы катализатора крекинга уменьшается выход нефтяных остатков.

Одна попытка увеличить удельную поверхность каталитической матрицы заключалась в регулировании распределения оксида алюминия в катализаторе крекинга на основе золя оксида алюминия. Например, в типичном случае катализаторы ФКК на основе золя оксида алюминия состоят из цеолита (например, фожазитного цеолита), одной или нескольких матриц оксида алюминия и/или алюмосиликата, глины (например, каолина), связанных с использованием

связующего - хлоргидроксида алюминия. Обычно катализаторы получают путем распылительной сушки водной суспензии цеолита, глинозема и хлоргидроксида алюминия. После распылительной сушки частицы катализатора прокаливают, обычно при температуре приблизительно 595°C, и, необязательно, подвергают ионному  
5 обмену с целью удаления нежелательных примесей.

Однако, с целью увеличения удельной поверхности матрицы, распыленные частицы катализатора подвергают кальцинированию при более умеренной температуре прокаливания, например около 400°C. Прокаленные частицы катализатора затем  
10 повторно суспендируют в растворе на водной основе при значении pH, равном приблизительно 7, с целью повторного растворения оксида алюминия из системы связующего вещества и повторного осаждения оксида алюминия на поверхности цеолита, содержащего частицы катализатора. Хотя данный процесс и может создавать  
15 некоторое увеличение удельной поверхности матрицы на поверхности окончательного катализатора, тем не менее этот процесс имеет нежелательные ограничения. Основным ограничением данного процесса является пропорциональная взаимосвязь между увеличением создаваемой удельной поверхности матрицы и количеством цеолита в системе катализатора. То есть определенное увеличение  
20 удельной поверхности матрицы требует пропорционального увеличения количества цеолита в системе катализатора. Однако увеличение содержания цеолита может оказаться нежелательным при попытке максимизировать выход ЛРМ и тем самым может ограничить область применения такого катализатора.

В добавление к повышенной степени превращения нефтяных остатков также важно  
25 избегать или сводить к минимуму образование кокса в процессе ФКК. Следовательно, в нефтеперерабатывающей промышленности существует потребность в обеспечении такими катализаторами, которые сводят к минимуму образование кокса, одновременно повышая производительность крекинга нефтяных остатков в ходе  
30 процесса каталитического крекинга.

Краткое раскрытие изобретения

Настоящее изобретение направлено на создание катализаторов каталитического крекинга на основе золя оксида алюминия, имеющего большую удельную  
поверхность матрицы. Композиции таких катализаторов каталитического крекинга,  
35 предлагаемые настоящим изобретением, оказываются полезными для увеличения степени превращения нефтяных остатков при неизменном количестве образования кокса в ходе процесса каталитического крекинга по сравнению с превращением нефтяных остатков, достигаемым при использовании традиционных цеолитных  
40 катализаторов каталитического крекинга на основе золя оксида алюминия.

Настоящее изобретение также обеспечивает способ получения катализаторов каталитического крекинга с большой удельной поверхностью матрицы согласно изобретению. Преимущественно способ настоящего изобретения обеспечивает  
45 регулирование создаваемой удельной поверхности матрицы независимо от параметров содержания цеолита и активности каталитического крекинга. Способ настоящего изобретения разрывает прямую связь между этими двумя параметрами за счет введения компонента неорганического оксида с большой удельной  
поверхностью, имеющего низкую крекирующую активность в катализаторах, в  
50 дополнение к компоненту цеолита и связующему хлоргидроксида алюминия, обычно включающему традиционные катализаторы крекинга на основе золя оксида алюминия. Введение компонента с большой удельной поверхностью и низкой крекирующей активностью позволяет получать большую удельную поверхность

матрицы, одновременно сводя к минимуму или избегая нежелательного повышения крекирующей активности, обычно связанной с высоким содержанием цеолита.

5 В соответствии с настоящим изобретением композиция катализатора включает дисперсную композицию, содержащую, по меньшей мере, один цеолитный  
крекирующий компонент, имеющий отрицательный заряд поверхности при  
значении рН около 7, по меньшей мере, один кремнийсодержащий оксид металла,  
имеющий отрицательный заряд поверхности при значении рН около 7, и связывающую  
10 систему, включающую осажденный оксид алюминия. Композиция катализатора имеет удельную поверхность матрицы более 80 м<sup>2</sup>/г. В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения композиция катализатора, предлагаемая изобретением, имеет отношение «цеолит/кремнийсодержащий оксид металла», равное приблизительно 2.

15 В соответствии со способом настоящего изобретения композиции катализаторов получают в технологическом процессе, включающем распылительную сушку водной суспензии, содержащей цеолитный компонент, обладающий активностью при каталитическом крекинге и имеющий отрицательный заряд поверхности при значении рН около 7, кремнийсодержащий оксид металла, имеющий отрицательный  
20 заряд поверхности при значении рН около 7, и определенное количество хлоргидроксида алюминия, достаточное для обеспечения частиц катализатора с индексом Дэвисона DI менее чем 50. Высушенные при распылительной сушке частицы катализатора прокаливают предпочтительно при температуре около 400°С. Затем прокаленные частицы катализатора повторно суспендируют в растворе на водной  
25 основе при значении рН около 7, с целью равномерного осаждения оксида алюминия по всей окончательной каталитической композиции.

Соответствующим образом преимуществом настоящего изобретения является предоставление композиции катализаторов с большой удельной поверхностью  
30 матрицы, которые оказываются полезными для улучшения превращения нефтяных остатков в ходе процесса каталитического крекинга.

Также преимуществом настоящего изобретения является обеспечение композиции катализаторов с большой удельной поверхностью матрицы, которые улучшают превращение нефтяных остатков в ходе процесса каталитического крекинга при  
35 неизменном количестве образования кокса.

Другим преимуществом настоящего изобретения является обеспечение композиций катализаторов ФКК с большой удельной поверхностью матрицы, имеющих низкое содержание цеолита.

40 Еще одним преимуществом настоящего изобретения является обеспечение способа получения катализатора крекинга с большой удельной поверхностью матрицы, причем такой катализатор применим для улучшения превращения нефтяных остатков, при неизменном количестве кокса, образовавшегося в ходе процесса каталитического крекинга.

45 Следующим преимуществом настоящего изобретения является обеспечение способа регулирования создаваемой удельной поверхности независимо от содержания цеолита и активности при крекинге в ходе получения композиции катализатора ФКК с большой удельной поверхностью матрицы на основе золя оксида алюминия.

50 Еще одним преимуществом настоящего изобретения является обеспечение усовершенствованных процессов ФКК с использованием композиций и способов в соответствии с настоящим изобретением.

Вышеуказанные и другие аспекты настоящего изобретения подробно изложены

ниже.

Краткое описание чертежей

Фигура 1 представляет собой графическое изображение электрокинетического (дзета) потенциала вещества в зависимости от величины pH.

Фигура 2 представляет собой графическое изображение отношения «катализатор/углеводороды» в зависимости от степени превращения (мас.%), которая определяется как 100% минус содержание (мас.%) жидких продуктов, которые кипят при температуре выше 221°C.

Фигура 3 представляет собой графическое изображение выхода нефтяных остатков (мас.%) в зависимости от степени превращения мас.%.

Фигура 4 представляет собой графическое изображение выхода кокса (мас.%) в зависимости от выхода нефтяных остатков (мас.%).

Подробное описание изобретения

Настоящее изобретение основано на открытии, что включение добавочного кремнийсодержащего компонента в определенные композиции катализаторов для каталитического крекинга, в частности в композиции катализатора ФКК на основе золя оксида алюминия, оказывается очень эффективным для получения композиций катализаторов, имеющих увеличенную удельную поверхность матрицы, при этом отпадает необходимость пропорционально увеличивать содержание цеолита в катализаторе. Такие композиции показывают повышенную степень превращения нефтяных остатков в ходе процесса каталитического крекинга, причем с неизменным количеством образовавшегося кокса, если сравнивать с превращением нефтяных остатков, обычно достигаемым при использовании традиционных композиций катализаторов каталитического крекинга в ходе проведения процесса каталитического крекинга.

Композиции катализатора, предлагаемые настоящим изобретением, обычно включают состоящие из частиц композиции, содержащие, по меньшей мере, один компонент цеолита, обладающий активностью каталитического крекинга при условиях каталитического крекинга и имеющий отрицательный заряд поверхности при значении pH, равном приблизительно 7; по меньшей мере, один компонент кремнийсодержащего неорганического оксида, имеющий отрицательный заряд поверхности при значении pH, равном приблизительно 7, и осажденный оксид алюминия. Состоящие из частиц композиции катализаторов настоящего изобретения обычно имеют удельную поверхность матрицы более чем 60 м<sup>2</sup>/г, предпочтительно более чем 80 м<sup>2</sup>/г. Предпочтительно композиции катализатора настоящего изобретения имеют отношение цеолита к кремнийсодержащему оксиду металла, равное приблизительно 0,5.

Цеолитным компонентом, пригодным к использованию в композиции настоящего изобретения, может быть любой цеолит, который обладает активностью каталитического крекинга при условиях каталитического крекинга, в частности при условиях флюидизированного каталитического крекинга, и который имеет отрицательный заряд поверхности при значении pH, равном приблизительно 7. Обычно цеолитный компонент представляет собой синтетический фожазитный цеолит, такой как USY или REUSY. Также предусматривается, что эти цеолиты могут быть частично подвергнуты ионному обмену с целью снижения содержания в них ионов натрия перед введением в состав катализатора. Также предусматривается, что указанный компонент цеолита может содержать смесь цеолитов, таких как синтетический фожазит в сочетании с морденитом и цеолитами типа ZSM. В основном,

компоненты цеолитного крекинга включают приблизительно от 5 до 60 мас.% катализатора крекинга. Предпочтительно цеолитные компоненты крекинга составляют приблизительно от 10 до 50 мас.%, но наиболее предпочтительно приблизительно от 20 до 45 мас.% от композиции катализатора.

5 Компонент кремнийсодержащего оксида металла, используемый в композиции изобретения, может представлять собой любой кремнийсодержащий оксид металла, имеющий отрицательный заряд поверхности при значении pH, равном  
10 приблизительно 7. Предпочтительно такой кремнийсодержащий оксид металла представляет собой осажденный диоксид кремния или силикагель. Другие материалы кремнийсодержащего оксида металла, используемые в изобретении, включают, не ограничиваются только этим, коллоидный диоксид кремния, цеолитные диоксиды кремния, такие как бета, морденит, шабазит, ферриерит и т.п., и материалы мезопористого диоксида кремния, такие как MCM-41 или MCM-22. Обычно  
15 композиции катализатора настоящего изобретения включают, по меньшей мере, приблизительно 5 мас.% компонента кремнийсодержащего оксида металла. Предпочтительно катализаторы настоящего изобретения включают приблизительно от 5 до 40 мас.%, но наиболее предпочтительно приблизительно от 10 до 25 мас.%,  
20 компонента кремнийсодержащего оксида металла.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения композиции катализатора включают цеолит при количественном отношении к кремнийсодержащему оксиду металла, равном приблизительно 0,5. В  
25 предпочтительном варианте осуществления изобретения композиция катализатора настоящего изобретения имеет отношение «цеолит/кремнийсодержащий оксид металла» в диапазоне приблизительно от 0,1 до 10, но более предпочтительно приблизительно от 0,2 до 5,0. В еще более предпочтительном варианте осуществления изобретения композиция катализатора настоящего изобретения имеет отношение  
30 «цеолит/кремнийсодержащий оксид металла» в диапазоне приблизительно от 0,25 до 4, но наиболее предпочтительно приблизительно от 0,5 до 2.

Компонент осажденного оксида алюминия, содержащий катализатор настоящего изобретения, формируется *in situ* путем осаждения оксида алюминия из системы связующего вещества, образовавшегося из хлоргидроксида алюминия в ходе  
35 получения катализатора. Хлоргидроксид алюминия, используемый в практике настоящего изобретения, легко доступен из коммерческих источников и обычно имеет формулу  $Al_2(OH)_5Cl$ . В данной области техники хлоргидроксид алюминия часто называют «полимерными катионоактивными гидроксидалюминиевыми  
40 комплексами», или «основными хлоргидроксидами алюминия», которые являются полимерами, образовавшимися из мономерного предшественника. Для цели настоящей заявки компонент связующего вещества будем называть «хлоргидроксид алюминия». Типичное получение раствора такого хлоргидроксида алюминия раскрыто в патенте США №2196016, патенте Канады №967136 и патенте США  
45 №4176090. Обычно получение хлоргидроксида алюминия включает взаимодействие металлического алюминия с хлористоводородной кислотой, причем в количествах, которые будут создавать композицию, имеющую вышеозначенную формулу. К тому же хлоргидроксид алюминия может быть получен с использованием различных  
50 источников алюминия, таких как оксид алюминия ( $Al_2O_3$ ), глиноземы и/или смеси оксида алюминия и/или глиноземов с металлическим алюминием.

Обычно композиции катализаторов в соответствии с настоящим изобретением включают некоторое количество осажденного оксида алюминия, достаточное для



того, чтобы связать частицу катализатора и сформировать частицы, имеющие значение индекса Дэвисона (DI), характеризующего потери катализатора от истирания, менее чем 50 единиц. Предпочтительно количество осажденного оксида алюминия находится в диапазоне приблизительно от 5% до 50% от композиции катализатора. Наиболее предпочтительно количество осажденного оксида алюминия находится в пределах приблизительно от 15% до 25% композиции катализатора.

Катализатор настоящего изобретения может, необязательно, включать глину. Тогда как каолин является предпочтительным глиноземным компонентом, также предусматривается, что в состав катализатора настоящего изобретения могут, необязательно, входить другие глины, такие как модифицированный каолин (например, метакаолин). При использовании такой глиноземный компонент будет обычно составлять долю приблизительно от 0 до 70 мас.%, но предпочтительно приблизительно от 10 до 50 мас.% композиции катализатора.

Необязательно, композиции катализатора настоящего изобретения могут также включать, по меньшей мере, один или несколько материалов матрицы. Подходящие материалы матрицы содержат оксид алюминия, алюмосиликат и тому подобное. Материал матрицы может присутствовать в катализаторе настоящего изобретения в количестве, варьируемом приблизительно от 5 до 30 мас.%, но предпочтительно приблизительно от 10 до 20 мас.%.

Композиции катализатора настоящего изобретения имеют большую площадь матрицы, то есть композиции катализатора имеют мезопористую удельную поверхность величиной более 60 м<sup>2</sup>/г, предпочтительно более чем 80 м<sup>2</sup>/г. Для целей настоящего изобретения термин «мезопористый» используется здесь для обозначения материала, имеющего поры с диаметрами в приблизительном диапазоне примерно от 0,003 мкм до 0,01 мкм.

Размер и характеристики истирания частиц катализатора настоящего изобретения влияют на свойства флюидизации в установке каталитического крекинга и определяют, насколько удовлетворительно катализатор сохраняется в промышленной установке, особенно в установке ФКК. Композиция катализатора настоящего изобретения обычно имеет средний размер частиц приблизительно от 45 до 200 мкм, более предпочтительно приблизительно от 50 до 150 мкм. Частицы катализатора в соответствии с настоящим изобретением имеют хорошие характеристики истирания, как показывает индекс Дэвисона, меньше чем 50 единиц DI, более предпочтительно меньше чем 20 единиц DI, но наиболее предпочтительно меньше чем 15 единиц DI.

В основном композиции катализатора настоящего изобретения получают путем формирования водной суспензии, которая включает приблизительно от 5 до 50 мас.% хлоргидроксида алюминия, предпочтительно приблизительно от 15 до 25 мас.% хлоргидроксида алюминия, выраженного в виде Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, приблизительно от 5 до 60 мас.% цеолитного компонента, приблизительно от 5 до 60 мас.% компонента кремнийсодержащего неорганического оксида и, необязательно, приблизительно от 0 до 70 мас.% глины. Эту водную суспензию измельчают с получением гомогенной или по существу гомогенной суспензии, то есть такой суспензии, в которой все твердые компоненты этой суспензии имеют средний размер частиц менее чем 10 мкм. В ином варианте компоненты, формирующие суспензию, измельчают перед тем, как формировать суспензию. Затем эту водную суспензию перемешивают с получением гомогенной или по существу гомогенной водной суспензии.

После этого водную суспензию направляют на стадию распылительной сушки, где эту суспензию высушивают с использованием традиционных технологий

распылительной сушки. На стадии распылительной сушки суспензия превращается в твердые частицы катализатора, которые содержат цеолит и компонент кремнийсодержащего оксида металла, связанные хлоргидроксидом алюминия. Частицы катализатора, прошедшие стадию распылительной сушки, обычно имеют  
5 средний размер приблизительно от 60 до 150 мкм.

По завершении распылительной сушки частицы катализатора прокаливают при значениях температуры в диапазоне приблизительно от 370°C до 690°C в течение периода в пределах приблизительно от 15 минут до 1,5 часов. Предпочтительно  
10 частицы катализатора прокаливают при температуре приблизительно 400°C в течение приблизительно 45 минут. В ходе стадии прокаливания связующий хлоргидроксид алюминия превращается в связующий оксид алюминия.

После прокаливания частицы катализатора повторно суспендируют в водно-щелочном растворе с целью равномерного осаждения оксида алюминия на частицы катализатора. Водно-щелочной раствор включает достаточное количество щелочи, чтобы поддерживать значение pH, равное приблизительно 7, в водно-щелочной суспензии на стадии повторного суспендирования. Подходящие щелочи включают  
15 (без ограничений) гидроксид натрия, гидроксид аммония, гидроксид калия, гидроксид тетраметиламмония и тому подобное. Предпочтительной щелочью является гидроксид аммония. Значение температуры в ходе стадии повторного суспендирования находится в пределах приблизительно от 5°C до 90°C (предпочтительно эту температуру поддерживают равной приблизительно 75°C) в течение периода длительностью приблизительно от 1 минуты до 2 часов.

Образование частиц катализатора в соответствии с настоящим изобретением достигается за счет «процесса гетерокоагуляции». То есть используется сила притяжения между частицами осажденного оксида алюминия и частицами цеолита и кремнийсодержащего неорганического оксида, включающими частицы катализатора.  
25 Данная сила притяжения вызывается разностью зарядов, возникающей в результате различий в изоэлектрической точке отрицательно заряженного цеолита и компонентов кремнийсодержащего неорганического оксида частиц катализатора и положительно заряженных частиц оксида алюминия, составляющих матрицу. Способ настоящего изобретения приводит к высококачественному осажденному оксиду алюминия с  
30 большой удельной поверхностью, который равномерно или по существу равномерно распределен на частицах катализатора.

Затем эти частицы катализатора, необязательно, подвергают ионному обмену и/или промывке, предпочтительно водой, с целью удаления избытка оксида щелочного металла и любых иных растворимых примесей. Промытые частицы катализатора  
40 отделяют от суспензии с помощью традиционных технологий, например путем фильтрации, и высушивают при температуре в пределах приблизительно от 100°C до 200°C с получением свободнотекучего порошка.

Первичные компоненты композиций катализаторов настоящего изобретения включают цеолит, компонент кремнийсодержащего оксида металла, осажденный оксид алюминия и, необязательно, глины и материалы матрицы, то есть оксид алюминия, диоксид кремния и алюмосиликат.

Дополнительно объем притязаний настоящего изобретения распространяется на композиции катализатора данного изобретения, которые могут быть использованы в сочетании с другими добавками, традиционно применяемыми в процессе каталитического крекинга, в частности в процессах ФКК, например, с добавками для понижения выбросов SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, а также с добавками для понижения содержания серы

в бензине, с промоторами дожигания CO, с добавками для производства легких олефинов, и тому подобное.

В целях настоящего изобретения выражение «условия каталитического крекинга» используется здесь для указания условий типичного процесса каталитического крекинга, который почти неизменно является процессом ФКК, где циркулирующая загрузка катализатора крекинга приводится в контакт с тяжелым углеводородным сырьем при повышенной температуре с целью превращения такого сырья в соединения с меньшей молекулярной массой.

Термин «активность в каталитическом крекинге» используется здесь для указания способности соединения катализировать превращение углеводородов в соединения с меньшей молекулярной массой в условиях каталитического крекинга.

Композиции катализатора крекинга настоящего изобретения особенно применимы в традиционных процессах ФКК или других процессах каталитического крекинга, где углеводородное сырье крекируют с получением соединений меньшей молекулярной массы. Резюмируя вкратце, процесс ФКК включает крекинг тяжелого углеводородного сырья в более легкие продукты путем контактирования такого сырья в замкнутом цикле процесса крекинга с циркуляцией загрузки флюидизируемого катализатора крекинга, состоящего из частиц, имеющих размер в пределах приблизительно от 50 до 150 мкм, предпочтительно приблизительно от 50 до 100 мкм. Каталитический крекинг этих ресурсов углеводородного сырья относительно высокого молекулярного веса приводит к получению углеводородного продукта меньшей молекулярной массы. Циклический процесс ФКК отличается наличием следующих важных стадий:

i) сырье подвергают каталитическому крекингу в зоне каталитического крекинга, обычно в крекирующей зоне стояка, работая в условиях каталитического крекинга, путем контактирования сырья с источником горячего, регенерированного катализатора крекинга с получением исходящего потока, содержащего крекированные продукты и отработавший катализатор, содержащий кокс и удаляемые при отпаривании углеводороды;

ii) отходящий поток отводят и разделяют, обычно в одном или нескольких циклонных сепараторах, с получением паровой фазы, обогащенной крекированным продуктом, и фазы, обогащенной твердым веществом, содержащим отработавший катализатор;

iii) паровую фазу извлекают как продукт и фракционируют в основной колонне ФКК и связанных с ней боковых колоннах с получением газообразных и жидких продуктов крекинга, в том числе бензина;

iv) отработанный катализатор отпаривают, обычно с помощью водяного пара, с целью удаления из катализатора абсорбированных углеводородов, после чего этот отпаренный катализатор регенерируют способом окисления в зоне регенерации катализатора с получением горячего, регенерированного катализатора, который затем рециркулируют в зону крекинга для крекинга очередных количеств сырья.

Типичные процессы ФКК проводят при температурах реакции в пределах приблизительно от 480°C до 600°C, с температурами регенерации катализатора в пределах приблизительно от 600°C до 800°C. Как хорошо известно в данной области техники, зона регенерации катализатора может состоять из одной или нескольких реакторных емкостей. Композиции настоящего изобретения могут быть использованы при переработке любого типичного углеводородного сырья в процессе ФКК. Количество используемой композиции настоящего изобретения может варьироваться

в зависимости от специфики процесса ФКК. Предпочтительным количеством используемых композиций является такое количество, которое достаточно для увеличения степени превращения нефтяных остатков при неизменном количестве образовавшегося кокса в ходе процесса ФКК. Обычно количество используемой композиции составляет, по меньшей мере, 0,01 мас.%, предпочтительно приблизительно от 0,01 до 50 мас.%, но наиболее предпочтительно приблизительно от 0,1 до 20 мас.% от загрузки катализатора крекинга.

Композиции катализатора крекинга настоящего изобретения могут быть добавлены к циркулирующей загрузке катализатора ФКК, в то время как процесс крекинга находится в стадии осуществления, либо они могут присутствовать в загрузке при запуске в эксплуатацию установки ФКК. В ином варианте частицы катализатора можно добавлять непосредственно в зону крекинга, в зону регенерации установки ФКК или в любую другую подходящую зону технологического процесса ФКК.

В объем изобретения также входит аспект использования композиций крекирующих катализаторов настоящего изобретения отдельно или в сочетании с другими традиционными катализаторами ФКК, включая, например, основанные на цеолите катализаторы с фожазитным крекирующим компонентом, которые рассмотрены в основополагающей публикации Venuto and Habib, Fluid Catalytic Cracking with Zeolite Catalysts, Marcel Dekker, New York 1979, ISBN 0-8247-6870-1, а также в многочисленных других источниках, таких как Sadeghbeigi, Fluid Catalytic Cracking Handbook, Gulf Publ. Co. Houston, 1995, ISBN 0-88415-290-1. В типичном случае катализаторы ФКК состоят из связующего вещества, обычно диоксида кремния, оксида алюминия или алюмосиликата, и активного компонента цеолита типа Y с кислотными центрами, одного или нескольких матричных оксидов алюминия и/или диоксидов кремния, и глины, таких как каолин. Цеолит типа Y может присутствовать в одной или нескольких формах и мог быть подвергнутым ультра-стабилизации и/или быть обработанным стабилизирующими катионами, такими как катионы любых редкоземельных элементов.

Катализатор настоящего изобретения можно использовать при крекинге любого типичного углеводородного сырья, включая (без ограничений) вакуумные газойли после гидроочистки и вакуумные газойли без гидроочистки. Композиции катализатора крекинга настоящего изобретения оказываются особенно полезными для крекинга углеводородного сырья, содержащего тяжелые нефтяные остатки, которое обычно имеет более высокий диапазон температур выкипания и более высокое остаточное содержание углерода по Конрадсону по сравнению с типичными газойлями.

Композиции настоящего изобретения оказываются полезными для повышения степени превращения нефтяных остатков при неизменном количестве образующегося кокса в ходе процесса каталитического крекинга по сравнению с превращением нефтяных остатков, получаемой с традиционными цеолитными катализаторами каталитического крекинга на основе золя оксида алюминия. При использовании композиций катализатора настоящего изобретения может быть достигнуто очень значительное повышение степени превращения нефтяных остатков в ходе каталитического крекинга, в некоторых случаях вплоть до 50%, по сравнению с использованием традиционного катализатора крекинга на основе золя оксида алюминия, при постоянном количестве образующегося кокса. Однако, как это будет понятно специалисту в данной области техники, степень превращения нефтяных остатков может зависеть от таких факторов, как температура реактора, отношение

«катализатор/углеводороды» и тип исходного сырья. Текущее изобретение предусматривает регулирование удельной поверхности матрицы в катализаторе настоящего изобретения независимо от количества цеолита. Следовательно, можно использовать пониженное содержание цеолита в катализаторах при увеличении удельной поверхности матрицы. Преимущественно композиции катализатора каталитического крекинга, предлагаемые настоящим изобретением, обеспечивают повышение степени превращения нефтяных остатков без увеличения каталитической активности, возникающей из-за нежелательного увеличения содержания цеолита в катализаторе.

Для дополнительной иллюстрации настоящего изобретения и его преимуществ приводятся следующие конкретные примеры. Эти примеры являются специфическими иллюстрациями заявленного изобретения. Однако следует понимать, что настоящее изобретение не ограничивается конкретными деталями, представленными в этих примерах.

Все доли и проценты в примерах, а также в оставшейся части описания, которые относятся к твердым композициям или концентрациям, представлены по массе, если не оговорено иное. Тем не менее все доли и проценты в примерах, а также в оставшейся части описания, которые относятся к составу газа, представлены по объему или в молярном выражении, если не указано иное.

Кроме того, любой диапазон представления чисел, указанный в описании или в пунктах формулы изобретения и отображающий конкретную совокупность свойств, единиц измерения, условий, физических состояний или процентных отношений, предназначен для прямого включения в явной форме в данный документ, путем ссылки или иначе, любого числа, подпадающего в такой диапазон, включая любое подмножество чисел в пределах любого указанного диапазона.

## ПРИМЕРЫ

### Пример 1

Композицию катализатора, содержащую 20 мас.% цеолита, 35 мас.% добавочного диоксида кремния и осажденного оксида алюминия, готовят следующим образом: 3509 г ультрастабильного цеолита Y смешивают с 6522 г хлоргидроксида алюминия и 1000 г деионизованной воды. В данный раствор подмешивают 1412 г глины Natka и 2234 г осажденного диоксида кремния ( $SA=181 \text{ м}^2/\text{г}$ ). Затем полученную смесь пропускают через мельницу и распылительную сушилку. Высушенный в распылительной сушилке материал затем прокаливают в течение 40 минут при температуре  $400^\circ\text{C}$ .

Деионизованную воду (1800-2000 мл) перемешивают при температуре  $65^\circ\text{C}$ . 10-15 мл 28-30%-ного гидроксида аммония добавляют в эту воду, чтобы увеличить значение pH до 8,5-9,0. Затем в указанную смесь добавляют 400-600 г прокаленного материала. Добавляют гидроксид аммония, чтобы поддержать значение pH равным приблизительно 7. Как только значение pH стабилизируется при значении около 7, данную смесь продолжают перемешивать в течение дополнительных 10 минут. Затем катализатор фильтруют через воронку Бюхнера с применением вакуума. Катализатор подвергают трехкратной промывке, с использованием 500 мл деионизованной воды при температуре  $80-85^\circ\text{C}$  и при значении pH, равном приблизительно 7. Катализатор затем сушат при  $120^\circ\text{C}$ .

Полученный в результате катализатор имеет удельную поверхность матрицы, равную  $148 \text{ м}^2/\text{г}$ , при удельной поверхности цеолита  $138 \text{ м}^2/\text{г}$  и отношении «цеолит/диоксид кремния», равном 0,57.

### Пример 2

Композицию катализатора, содержащую 20 мас.% цеолита, 35 мас.% добавочного диоксида кремния и осажденного оксида алюминия, готовят следующим образом: 3509 г ультрастабильного цеолита Y смешивают с 6522 г хлоргидроксида алюминия и 1000 г деионизованной воды. В этот раствор добавляют 1412 г глины Natka и 2222 г осажденного диоксида кремния ( $SA=130 \text{ м}^2/\text{г}$ ). Затем полученную смесь пропускают через мельницу и распылительную сушилку. Высушенный в распылительной сушилке материал затем прокаливают в течение 40 минут при температуре  $400^\circ\text{C}$ .

Деионизованную воду (1800-2000 мл) перемешивают при температуре  $65^\circ\text{C}$ . В эту воду добавляют 10-15 мл 28-30%-ного гидроксида аммония, чтобы увеличить значение pH до 8,5-9,0, затем в указанную смесь добавляют 400-600 г прокаленного материала. Добавляют гидроксид аммония, чтобы поддержать значение pH равным приблизительно 7. Как только значение pH стабилизируется при значении около 7, данную смесь продолжают перемешивать в течение дополнительных 10 минут. Затем катализатор фильтруют через воронку Бюхнера с применением вакуума. Катализатор подвергают трехкратной промывке, с использованием 500 мл деионизованной воды при температуре  $80-85^\circ\text{C}$  и при значении pH, равном приблизительно 7. Катализатор затем сушат при  $120^\circ\text{C}$ .

Полученный в результате катализатор имеет удельную поверхность матрицы, равную  $139 \text{ м}^2/\text{г}$ , при удельной поверхности цеолита -  $138 \text{ м}^2/\text{г}$  и отношении «цеолит/диоксид кремния», равном 0,57.

### Пример 3

Композицию катализатора, содержащую 20 мас.% цеолита, 35 мас.% добавочного диоксида кремния и осажденного оксида алюминия, готовят следующим образом: 3509 г ультрастабильного цеолита Y смешивают с 6522 г хлоргидроксида алюминия и 1000 г деионизованной воды. В этот раствор добавляют 1412 г глины Natka и 2211 г коллоидного силикагеля (Syloid 244 получен от фирмы Grace Davison). Затем полученную смесь пропускают через мельницу и распылительную сушилку. Высушенный в распылительной сушилке материал затем прокаливают в течение 40 минут при температуре  $400^\circ\text{C}$ .

Деионизованную воду (1800-2000 мл) перемешивают при температуре  $65^\circ\text{C}$ . В эту воду добавляют 10-15 мл 28-30%-ного гидроксида аммония, чтобы увеличить значение pH до 8,5-9,0. Затем в указанную смесь добавляют 400-600 г прокаленного материала. Добавляют гидроксид аммония, чтобы поддержать значение pH равным приблизительно 7. Как только значение pH стабилизируется при значении около 7, данную смесь продолжают перемешивать в течение дополнительных 10 минут. Затем катализатор фильтруют через воронку Бюхнера с применением вакуума. Катализатор подвергают трехкратной промывке, с использованием 500 мл деионизованной воды при температуре  $80-85^\circ\text{C}$  и при значении pH, равном приблизительно 7. Катализатор затем сушат при  $120^\circ\text{C}$ .

Полученный в результате катализатор имеет удельную поверхность матрицы, равную  $182 \text{ м}^2/\text{г}$ , при удельной поверхности цеолита  $133 \text{ м}^2/\text{г}$  и отношении «цеолит/диоксид кремния», равном 0,57.

### Пример 4

Оценивают активность катализатора каталитического крекинга, приготовленного, как это описано выше в каждом из Примеров 1-3, и сопоставляют с промышленно доступным катализатором крекинга марки Orion ULC 7698 (базовый катализатор), в настоящее время продаваемый фирмой Grace Davison, отделением компании W.R.Grace

& Co.-Conn. in Columbia, Maryland. Данный катализатор имеет среднюю удельную поверхность 46 м<sup>2</sup>/г и удельную поверхность цеолита 219 м<sup>2</sup>/г. Катализаторы обрабатывают 100%-ным паром в флюидизированном слое в течение 4 часов при 816°С и используют при крекинге гидроочищенного газойля (характеристики сырья приведены ниже, в Таблице 1) в циркуляционном стояке Дэвисона (Davison Davison Circulating Riser, "DCR"), который предназначен для моделирования условий традиционной установки ФКК. Описание и эксплуатация DCR опубликованы в следующих научных статьях: G.W.Young, G.D.Weatherbee, и S.W.Davey, "Simulating Commercial FCCU Yields With The Davison Circulating Riser (DCR) Pilot Plant Unit", National Petroleum Refiners Association (NPRA) Paper AM88-52; G.W.Young, "Realistic Assessment of FCC Catalyst Performance in the Laboratory," in Fluid Catalytic Cracking: Science and Technology, J.S.Magee and M.M.Mitchell, Jr. Eds. Studies in Surface Science and Catalysis Volume 76, P.257, Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam 1993, ISBN 0-444-89037-8.

Результаты представлены на фигурах 2-4 ниже.

Как видно из фигуры 1, поверхностный заряд на цеолите и на осажденном диоксиде кремния является отрицательным при значении pH, равном 7, тогда как поверхностный заряд на хлоргидроксиде алюминия является положительным при значении pH, равном приблизительно 7.

Фигура 2 демонстрирует, что базовый катализатор имеет наибольшую активность или наименьшее отношение "катализатор/углеводороды" при заданной степени превращения. На фигуре 3 показано, что все композиции катализаторов, приготовленные в Примерах 1-3, дают намного более низкий выход нефтяных остатков при постоянной степени превращения, чем базовый катализатор. На фигуре 4 показано, что катализаторы, приготовленные в соответствии с Примерами 1-3, дают более низкий выход нефтяных остатков при постоянном содержании образовавшегося кокса по сравнению с базовым катализатором.

Характеристики сырья		Таблица 1
Наименование характеристики		Значение
Плотность в градусах Американского нефтяного института при 60°F (15,5°С)		23,5
Удельный вес при 60°F (15,5°С)		0,9132
Содержание серы, мас. %		0,035
Общее содержание азота, мас. %		0,12
Содержание основного азота, мас. %		0,0462
Остаточное содержание углерода по Конрадсону, мас. %		0,03
Ni, м.д.		0,5
V, м.д.		0
Fe, м.д.		4,6
Na, м.д.		0
Cu, м.д.		0,1
К фактор		11,5
Показатель преломления		1,50245
Средняя молекулярная масса		332
Парафиновый углерод, Сп %		47,2
Углерод в нафтеновых кольцах, Сн %		37,2
Углерод в ароматических кольцах, Са %		15,6

## ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ ПРИМЕРЫ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ ИЗОБРЕТЕНИЯ

### Пример А

Композицию катализатора, содержащую 20% мас. цеолита, 35% мас. дополнительного цеолита бета и осажденный оксид алюминия, получают следующим

образом: 3509 г ультрастабильного Y цеолита смешивают с 6522 г хлоргидроксида алюминия и 1000 г деионизированной воды. 1765 г глины Natka и 1895 г цеолита бета смешивают в этом растворе. Затем смесь размалывают и высушивают распылением. Затем высушенный распылением материал кальцинируют 40 минут при 400°C.

1800-2000 мл деионизированной воды перемешивают при 65°C. К этой воде добавляют 10-15 мл 28-30% гидроксида аммония для повышения pH до 8,5-9,0. Затем к смеси добавляют 400-600 г кальцинированного материала. Добавляют гидроксид аммония для поддержания pH 7. После стабилизации значения pH, равного 7, перемешивают дополнительно 10 минут. Затем катализатор отфильтровывают на воронке Бюхнера под вакуумом. Катализатор промывают водой три раза по 500 мл 80-85°C деионизированной водой с pH 7. Затем катализатор высушивают при 120°C.

Площадь поверхности матрицы полученного катализатора составляет 134 м<sup>2</sup>/г, площадь поверхности цеолита 257 м<sup>2</sup>/г и отношение цеолита к диоксиду кремния составляет 0,67.

#### Пример В

Композицию катализатора, содержащую 20% мас. цеолита, 35% мас. дополнительного феррьерита и осажденный оксид алюминия, получают следующим образом: 3509 г ультрастабильного Y цеолита смешивают с 6522 г хлоргидроксида алюминия и 1000 г деионизированной воды. 1412 г глины Natka и 2333 г феррьерита смешивают в этом растворе. Затем смесь размалывают и высушивают распылением. Затем высушенный распылением материал кальцинируют 40 минут при 400°C.

1800-2000 мл деионизированной воды перемешивают при 65°C. К этой воде добавляют 10-15 мл 28-30% гидроксида аммония для повышения pH до 8,5-9,0. Затем к смеси добавляют 400-600 г кальцинированного материала. Добавляют гидроксид аммония для поддержания pH 7. После стабилизации значения pH, равного 7, перемешивают дополнительно 10 минут. Затем катализатор отфильтровывают на воронке Бюхнера под вакуумом. Катализатор промывают водой три раза по 500 мл 80-85°C деионизированной водой с pH 7. Затем катализатор высушивают при 120°C.

Площадь поверхности матрицы полученного катализатора составляет 102 м<sup>2</sup>/г, площадь поверхности цеолита 239 м<sup>2</sup>/г и отношение цеолита к диоксиду кремния составляет 0,57.

#### Пример С

Композицию катализатора, содержащую 25% мас. цеолита, 5% мас. дополнительного диоксида кремния и осажденный оксид алюминия, получают следующим образом: 5895 г ультрастабильного Y цеолита смешивают с 6522 г хлоргидроксида алюминия и 1765 г крупнокристаллического бёмита. 2824 г глины Natka и 584 г осажденного диоксида кремния (SA=181 м<sup>2</sup>/г) смешивают в этом растворе. Затем смесь размалывают и высушивают распылением. Затем высушенный распылением материал кальцинируют 40 минут при 400°C.

1800-2000 мл деионизированной воды перемешивают при 65°C. К этой воде добавляют 10-15 мл 28-30% гидроксида аммония для повышения pH до 8,5-9,0. Затем к смеси добавляют 400-600 г кальцинированного материала. Добавляют гидроксид аммония для поддержания pH 7. После стабилизации значения pH, равного 7, перемешивают дополнительно 10 минут. Затем катализатор отфильтровывают на воронке Бюхнера под вакуумом. Катализатор промывают водой три раза по 500 мл 80-85°C деионизированной водой с pH 7. Затем катализатор высушивают при 120°C.

Площадь поверхности матрицы полученного катализатора составляет 106 м<sup>2</sup>/г,



площадь поверхности цеолита  $161 \text{ м}^2/\text{г}$  и отношение цеолита к диоксиду кремния составляет 5.0.

#### Формула изобретения

5

1. Катализатор каталитического крекинга, содержащий цеолит, обладающий каталитической активностью при крекинге в условиях каталитического крекинга и имеющий отрицательный заряд поверхности при значении pH около 7, кремнийсодержащий оксид металла, имеющий отрицательный заряд поверхности при значении pH около 7, и осажденный оксид алюминия, где композиция катализатора имеет величину удельной поверхности мезопор более  $60 \text{ м}^2/\text{г}$ .

10

2. Катализатор по п.1, где цеолит представляет собой фожазитный цеолит.

15

3. Катализатор по п.1, где кремнийсодержащий оксид металла выбирают из группы, состоящей из осажденного диоксида кремния, геля диоксида кремния, цеолитного диоксида кремния, мезопористого диоксида кремния и их смесей.

4. Катализатор по п.3, где кремнийсодержащий оксид металла представляет собой осажденный диоксид кремния или гель диоксида кремния.

20

5. Катализатор по п.1, где удельная поверхность мезопор составляет величину более чем  $80 \text{ м}^2/\text{г}$ .

6. Катализатор по п.1, где количество цеолита, присутствующего в упомянутом катализаторе, находится в пределах от около 5 до около 60% от массы катализатора крекинга.

25

7. Катализатор по п.6, где количество цеолита, присутствующего в упомянутом катализаторе, находится в пределах приблизительно от 10 до 50% от массы композиции катализатора.

30

8. Катализатор по п.1, где количество кремнийсодержащего оксида металла, присутствующего в катализаторе, составляет, по меньшей мере, около 5% от массы композиции катализатора.

9. Катализатор по п.8, где количество кремнийсодержащего оксида металла, присутствующего в катализаторе, находится в пределах от около 5 до около 40% от массы композиции катализатора.

35

10. Катализатор по п.1, где количество осажденного оксида алюминия, присутствующего в катализаторе, находится в пределах от около 5 до около 50% от массы композиции катализатора.

11. Катализатор по п.1, где отношение «цеолит/кремнийсодержащий оксид металла» в композиции катализатора находится в пределах от около 0,1 до около 10.

40

12. Катализатор по п.11, где отношение «цеолит/кремнийсодержащий оксид металла» в композиции катализатора находится в пределах от около 0,2 до около 5,0.

13. Катализатор по п.12, где отношение «цеолит/кремнийсодержащий оксид металла» в композиции катализатора находится в пределах от около 0,25 до около 4.

45

14. Катализатор по п.13, где отношение «цеолит/кремнийсодержащий оксид металла» в композиции катализатора находится в пределах от около 0,5 до около 2,0.

15. Катализатор по п.1, где упомянутый катализатор дополнительно содержит глину.

50

16. Способ получения катализатора каталитического крекинга, имеющего большую удельную поверхность матрицы, где упомянутый способ включает:

а. формирование водной суспензии, содержащей, по меньшей мере, одну цеолитную частицу, обладающую каталитической активностью при крекинге в условиях каталитического крекинга и имеющую отрицательный заряд поверхности при

значении pH около 7, по меньшей мере, один кремнийсодержащий оксид металла, имеющий отрицательный заряд поверхности при значении pH около 7, и хлоргидроксид алюминия;

b. необязательно размалывание суспензии;

c. распылительную сушку суспензии для формирования частиц катализатора;

d. прокаливание высушенных распылением частиц катализатора при температуре и в течение времени, достаточных для удаления летучих веществ;

e. повторное суспендирование прокаленных частиц катализатора в водно-щелочном растворе при значении pH около 7 в течение времени и при температуре, достаточных для осаждения оксида алюминия на частицах катализатора; и

f. извлечение частиц катализатора.

17. Способ по п.16, где водная суспензия содержит частицы цеолита в количестве, достаточном для обеспечения содержания от около 5 до около 60 мас.% цеолита в конечном катализаторе каталитического крекинга.

18. Способ по п.16, где частица цеолита представляет собой фожазитный цеолит.

19. Способ по п.16, где водная суспензия содержит кремнийсодержащий оксид металла в количестве, достаточном для обеспечения, по меньшей мере, 5 мас.% кремнийсодержащего оксида металла в конечном катализаторе каталитического крекинга.

20. Способ по п.16, где кремнийсодержащий оксид металла выбирают из группы, состоящей из осажденного диоксида кремния, геля диоксида кремния, цеолитного диоксида кремния, мезопористого диоксида кремния и их смесей.

21. Способ по п.16, где кремнийсодержащий оксид металла представляет собой осажденный диоксид кремния или гель диоксида кремния.

22. Способ по п.16, где хлоргидроксид алюминия присутствует в суспензии в количестве, достаточном для обеспечения приблизительно от 5 до 50 мас.% осажденного оксида алюминия в конечном катализаторе каталитического крекинга.

23. Способ по п.16, где прокаленные частицы катализатора повторно суспендируют при температуре в диапазоне от около 5°C до около 90°C в течение от около 1 мин до около 2 ч.

24. Способ по п.16, где щелочь, используемую для получения водно-щелочного раствора на стадии повторного суспендирования, выбирают из группы, состоящей из гидроксида натрия, гидроксида аммония, гидроксида калия, гидроксида тетраметиламмония и их смесей.

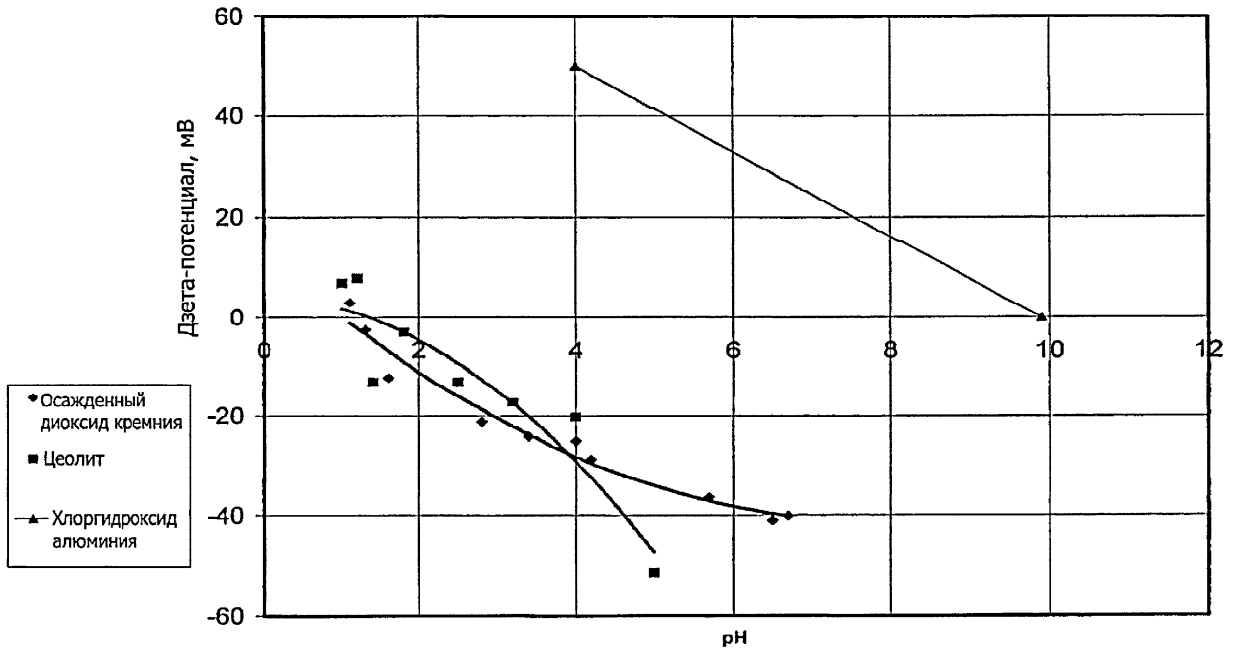
25. Способ каталитического крекинга углеводородного сырья с получением компонентов меньшей молекулярной массы, причем этот способ включает контактирование углеводородного сырья с крекирующим катализатором при повышенной температуре, посредством чего образуются углеводородные компоненты меньшей молекулярной массы, а упомянутый крекирующий катализатор содержит катализатор каталитического крекинга по пп.1, 3, 11 или 15.

26. Способ по п.25, где крекирующий катализатор дополнительно содержит фожазитный цеолит.

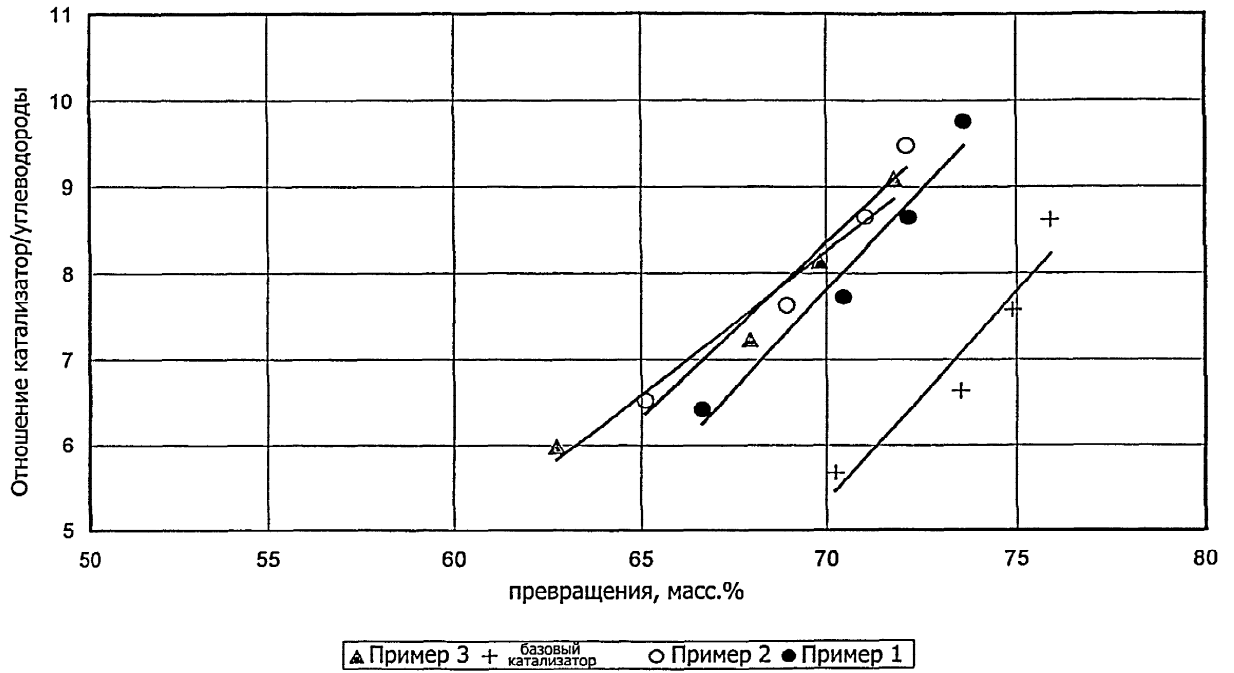
27. Способ по п.26, где упомянутый цеолит представляет собой цеолит типа Y.

28. Способ по п.25, дополнительно включающий извлечение катализатора крекинга из упомянутой стадии контактирования и обработку диоксида кремния, цеолитного диоксида кремния, мезопористого диоксида кремния и их смесей.

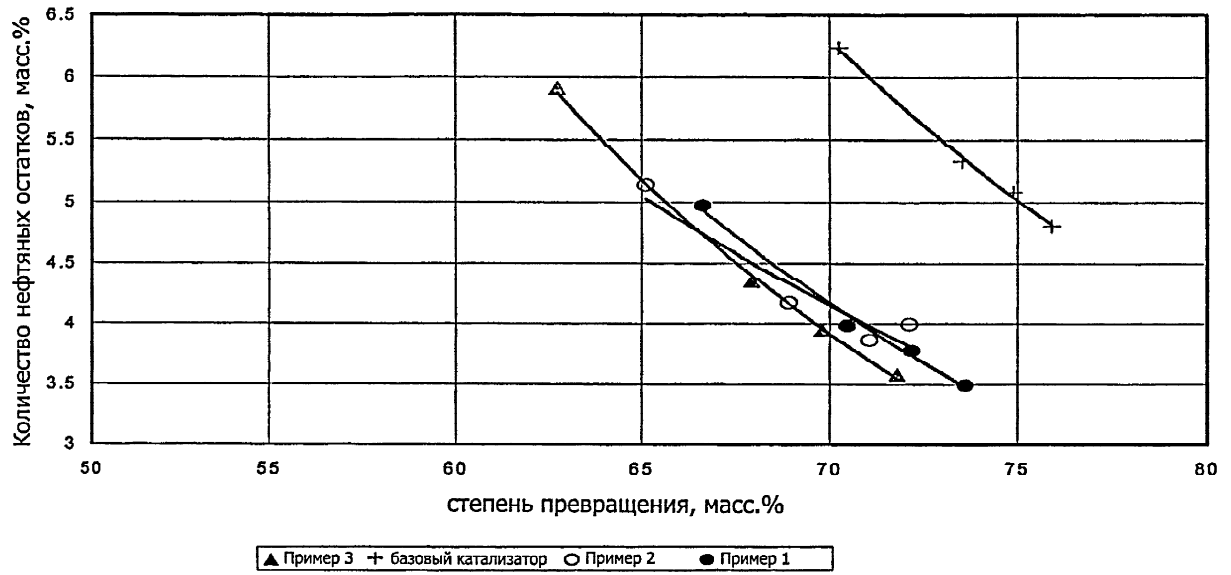
Зависимость дзета-потенциала от величины рН



Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3