



(51) МПК
B01J 29/70 (2006.01)
B01J 29/80 (2006.01)
B01J 37/04 (2006.01)
C10G 11/05 (2006.01)

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2010150302/04, 28.05.2009

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 28.05.2009

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
 06.06.2008 IT MI2008A001036

(43) Дата публикации заявки: 20.07.2012 Бюл. № 20

(45) Опубликовано: 10.11.2013 Бюл. № 31

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: ZANARDI S et al.: "Synthesis and framework topology of the new disordered ERS-10 zeolite" *Journal of porous Materials, Kluwer Academic Publishers, BO, vol.14, no.3,26 January 2007-(2007-01-26), pages 315-323. US 5446234 A, 29.08.1995. RU 2092241 C1, 10.10.1997. RU 2323779 C2, 10.05.2008. EP 796821 B1, 01.09.1999. FR 2758817 A1, 31.07.1998. US 5178748 A1, 12.01.1993. JP 2086846 A, 27.03.1990.*

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: 11.01.2011

(86) Заявка РСТ:
 IB 2009/005786 (28.05.2009)

(87) Публикация заявки РСТ:
 WO 2009/147496 (10.12.2009)

Адрес для переписки:
 191036, Санкт-Петербург, а/я 24,
 "НЕВИНПАТ", пат.пов. А.В.Поликарпову

(72) Автор(ы):
 БЕЛЛУССИ Джузеппе (IT),
 МИЛЛИНИ Роберто (IT),
 РИЦЦО Катерина (IT),
 КОЛОМБО Даниеле (IT)

(73) Патентообладатель(и):
 Эни С.п.А. (IT)

**(54) СПОСОБ КРЕКИНГА И УЛУЧШЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ
 УКАЗАННОГО СПОСОБА**

(57) Реферат:
 Настоящее изобретение относится к способу крекинга, предпочтительно к способу крекинга с псевдооживленным слоем, к катализатору, в присутствии которого осуществляют способ крекинга, способу получения катализатора и применению катализатора. Описан способ

крекинга углеводородных смесей в присутствии катализатора, содержащего два различных компонента: (а) компонент, содержащий один или более катализаторов крекинга, и (в) компонент, содержащий цеолит ERS-10. Описан также катализатор, содержащий два различных компонента: (а) и

(в). Описан способ получения *in situ* катализатора, включающий добавление компонента (в) к компоненту (а), уже присутствующему в среде крекинга. Предложено применение цеолита ERS-10 в

качестве добавки в способы крекинга. Технический эффект - увеличение степени превращения углеводородного сырья и повышение выхода нижних фракций крекинга. 4 н. и 29 з.п. ф-лы, 3 табл., 3 пр.

R U 2 4 9 7 5 8 9 C 2

R U 2 4 9 7 5 8 9 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
B01J 29/70 (2006.01)
B01J 29/80 (2006.01)
B01J 37/04 (2006.01)
C10G 11/05 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: **2010150302/04, 28.05.2009**

(24) Effective date for property rights:
28.05.2009

Priority:

(30) Convention priority:
06.06.2008 IT MI2008A001036

(43) Application published: **20.07.2012 Bull. 20**

(45) Date of publication: **10.11.2013 Bull. 31**

(85) Commencement of national phase: **11.01.2011**

(86) PCT application:
IB 2009/005786 (28.05.2009)

(87) PCT publication:
WO 2009/147496 (10.12.2009)

Mail address:

**191036, Sankt-Peterburg, a/ja 24, "NEVINPAT",
pat.pov. A.V.Polikarpovu**

(72) Inventor(s):

**BELLUSSI Dzhuzeppe (IT),
MILLINI Roberto (IT),
RITsTsO Katerina (IT),
KOLOMBO Daniele (IT)**

(73) Proprietor(s):

Ehni S.p.A. (IT)

(54) METHOD OF CRACKING AND PERFECTED CATALYSTS TO THIS END

(57) Abstract:

FIELD: process engineering.

SUBSTANCE: invention relates to cracking, particularly, to cracking with fluidised bed, to catalyst used in implementation of said method, to catalyst production and application. It describes the cracking of hydrocarbon mixes in the presence of catalyst including two different components: (a) component containing one or more cracking catalysts and (b) component including ERS-10 zeolite. Besides

it describes the catalyst containing two different components: (a) and (b). Method of in situ production of catalyst comprises adding the (b) component to (a) component present in cracking medium. It proposed the application of ERS-10 zeolite as additive to cracking processes.

EFFECT: better conversion, higher yield of cracking lower fractions.

33 cl, 3 tbl, 3 ex

Настоящее изобретение относится к новому способу крекинга, предпочтительно, к крекингу с псевдооживленным слоем катализатора, отличающемуся тем, что его осуществляют в присутствии катализатора, содержащего цеолит ERS-10.

Изобретение также относится к новой каталитической композиции, содержащей указанный цеолит ERS-10, которую можно применять в качестве катализатора в способах каталитического крекинга, в частности, в способах крекинга с псевдооживленным слоем катализатора (КПСК).

Известно, что способы КПСК применяют в нефтеперерабатывающей промышленности для превращения тяжелых нефтяных фракций в более легкие продукты. Катализаторы, применяемые в способах КПСК, могут представлять собой как аморфные, так и кристаллические вещества цеолитовой или нецеолитовой природы. Возможные применяемые аморфные материалы, описаны, например, в патенте EP 1011291, а кристаллические материалы нецеолитовой природы описаны в патенте US 4309279. Тем не менее, применение катализаторов цеолитовой природы, таких как, например, цеолит Y, цеолит A, цеолит X, цеолит ZK-5, цеолит ZK-4 и морденит, является предпочтительным.

Среди перечисленных катализаторов наиболее широко используемым для крекинга тяжелых фракций, таких как вакуумный газойль (ВГО) или тяжелые остатки, является цеолит Y. В этой связи были описаны различные катализаторы на основе указанного цеолита. Например, в патенте US 3140249 описан катализатор на основе цеолита Y, изготовляемый в виде сферических частиц с различными связующими, например, диоксидом кремния, алюмосиликатом, цирконийселикатом, алюмоцирконийселикатом. В патенте US 3352796 описан катализатор на основе цеолита Y, полученный распылительной сушкой с использованием в качестве связующего диоксида кремния. В патентах US 3647718, US 4493902 и US 4581341 описаны катализаторы на основе цеолита Y, подвергнутого ионному обмену и связанного с каолином, в виде микросфер.

Также хорошо известно, что в катализаторы КПСК могут быть введены добавки, способные изменять характеристики продуктов крекинга, например, октановое число бензина или содержание фракции легких олефинов (пропилена и бутена). Часто такие добавки, обычно вводимые в небольшом процентном содержании, также состоят из цеолита, но при этом пористость указанного цеолита должна отличаться от соответствующей характеристики цеолита Y. В частности, наиболее широко используемым для этой цели цеолитом является ZSM-5. Например, в патенте US 3758403 цеолит ZSM-5 представляет собой компонент катализатора, содержащий цеолит Y, подвергнутый ионному обмену с редкоземельными элементами, в матрице из диоксида кремния, оксида алюминия или диоксида циркония и глины. В патенте US 3894931, для повышения октанового числа бензина, в качестве добавки в катализатор на основе цеолита Y включен ZSM-5. В патенте US 3894933 описан катализатор на основе аморфного алюмосиликата, цеолита Y или их смесей, в сочетании с ZSM-5 и/или морденитом, которые вводят в качестве добавок в катализатор, применяемый для получения ЛРГО (легкого рециклового газойля). В патенте US 4289606 описан катализатор на основе ультрастабилизированного цеолита Y, цеолита с небольшими порами типа ZSM (ZSM-5), неорганической оксидной матрицы (оксида алюминия, диоксида циркония, диоксида титана, оксида магния или их смесей) и инертного, пористого компонента (оксида алюминия, алюмосиликата). В патентах US 4309279 и US 4309280 описан традиционный катализатор на основе аморфного алюмосиликата, содержащий по меньшей мере один цеолит, выбранный из цеолита X,

цеолита Y или природного фожазита, и добавку, состоящую из цеолита, выбранного из ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-23, ZSM-35 или ZSM-38, предпочтительно ZSM-5. В патенте US 4368114 описана система для повышения октанового числа и выхода бензина, включающая катализатор на основе аморфного алюмосиликата, по меньшей мере один цеолит, выбранный из цеолита X, цеолита Y или природного фожазита, и добавку, состоящую из цеолита, выбранного из ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-23, ZSM-35 или ZSM-38, предпочтительно ZSM-5, имеющего отношение $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ (SAR) ≥ 12 .

Также были описаны добавки, отличные от цеолитов, в основном, неорганические фосфаты.

Основная функция этих добавок состоит в повышении октанового числа бензиновой фракции, и, в некоторых случаях, они способствуют образованию легких олефинов, которые представляют собой ценные промежуточные соединения для нефтехимической промышленности.

Поскольку спрос на топливо постоянно растет, в особенности в Европе, спрос на дизельное топливо также повышается, и увеличение отношения дизельное топливо/бензин в определенной части рынка представляет собой проблему для нефтеперерабатывающих заводов, работа которых до недавнего времени была в основном направлена на получение бензина, в частности, благодаря инвестициям и повышению производительности установок для крекинга с псевдооживленным слоем катализатора.

Это вызывает потребность максимизировать производительность способов превращения тяжелых фракций в легкие дистилляты, возможно, посредством повышения отношения дизельное топливо/бензин.

Для удовлетворения указанного спроса следует разработать процедуры управления установками КПСК, которые способствовали бы менее жесткому проведению обработки тяжелых фракций (ВГО, остатков), обеспечивая устойчивый выход дизельного топлива и, в любом случае, обеспечивая высокую степень превращения самых тяжелых продуктов (крекинг нижних фракций), но не увеличивая выход ТРГО (тяжелого рециклового газойля). Снижение жесткости условий при сохранении других параметров действительно повышает выход средних дистиллятов, например ЛРГО, но также вызывает нежелательное повышение выхода более тяжелых продуктов (ТРГО). Для устранения этого недостатка, было бы полезно обнаружить добавку для катализаторов КПСК, которая в рабочих условиях способствовала бы проведению регулируемого крекинга, превращающего ТРГО в легкие и средние дистилляты, но по существу не воздействовала бы на выходы рассматриваемых фракций. Введение подобной добавки способствовало бы переработке самой тяжелой фракции, но не вызывало бы протекания чрезмерно глубокого крекинга, приводящего к повышенному содержанию фракций газа и кокса.

Теперь обнаружено, что применение в качестве добавки цеолита ERS-10 при проведении крекинга углеводородных смесей и предпочтительно крекинга с псевдооживленным слоем катализатора приводит к благоприятным результатам, включающим увеличение степени превращения до значений, на 10-15% превышающих выходы, получаемые при использовании традиционных каталитических систем, а также к оптимальным параметрам превращения самой тяжелой фракции (крекинг нижних фракций), выражаемым в виде отношения между ЛРГО и ТРГО, при понижении выработки ТРГО вплоть до 50% по сравнению с известными способами. Таким образом, повышение выхода крекинга нижних фракций подразумевает значительное снижение выхода ТРГО (т.е. тяжелого нефтяного топлива) и

относительное повышение количества ЛРГО.

Таким образом, настоящее изобретение относится к способу крекинга углеводородных смесей, предпочтительно к крекингу с псевдооживленным слоем катализатора, отличающемуся тем, что его осуществляют в присутствии катализатора, содержащего цеолит ERS-10.

В частности, предмет настоящего изобретения относится к способу крекинга углеводородных смесей, предпочтительно к крекингу с псевдооживленным слоем катализатора, отличающемуся тем, что его осуществляют в присутствии катализатора, содержащего два различных компонента: (а) компонент, содержащий один или более катализаторов крекинга, предпочтительно псевдооживленный катализатор крекинга, и (b) компонент, содержащий цеолит ERS-10.

В соответствии с вышеизложенным, в способе крекинга согласно настоящему изобретению возможно применение нового катализатора каталитического крекинга углеводородов, в частности, крекинга с псевдооживленным слоем катализатора (КПСК), включающего:

а) первый компонент, содержащий один или более катализаторов, выбранных из цеолитов, аморфных катализаторов для крекинга на основе неорганических оксидов и кристаллических нецеолитовых катализаторов для крекинга на основе неорганических оксидов

б) второй компонент, содержащий цеолит ERS-10.

Предлагаемый катализатор относится к новым катализаторам и представляет собой следующий аспект настоящего изобретения. В предлагаемом катализаторе, компонент (а), содержащий один или более катализаторов для каталитического крекинга, предпочтительно крекинга с псевдооживленным слоем катализатора, смешан с компонентом (b), имеющим функцию добавки.

Катализатор или смесь катализаторов, содержащихся в компоненте (а), предпочтительно распределены в матрице из неорганического оксида. Распределение производят в соответствии с методиками, известными специалистам в данной области техники.

Примеры возможных для применения аморфных материалов, описанные в патенте EP 1011291, включают, например, глины, алюмосиликаты, магнийсиликаты, цирконийсиликаты, титансиликаты, алюмомагнийсиликаты, алюмоцирконийсиликаты, магнийцирконийсиликаты. В качестве нецеолитового кристаллического материала может быть использован кристаллический алюмосиликат, описанный, например, в патенте US 4309279.

В предпочтительном аспекте настоящего изобретения в качестве компонента (а) используют цеолит, еще более предпочтительно, крупнопористый цеолит.

Цеолиты, которые можно благополучно использовать для этой цели, включают цеолит Y (US 3130007), цеолит L (US 3216789), цеолит омега (Cryst. Struct. Comm. 3, 339-344 (1974)), цеолит бета (US 3308069) и морденит (Z. Kristallogr., 115, 439-450 (1961)).

Тот же цеолит ERS-10 может быть включен в компонент (а) в качестве катализатора крекинга, в смеси по меньшей мере с одним другим катализатором крекинга.

Возможные для применения цеолиты Y представляют собой цеолиты, полученные путем ионного обмена с водородом и/или редкоземельными элементами, или цеолиты, подвергнутые термической обработке способами, хорошо известными специалистам в данной области техники.

Примеры цеолитов, которые обычно используют в качестве компонентов катализатора, описаны в следующих публикациях:

Paul B. Venuto, E. Thomas Habib, Jr. "Fluid Catalytic Cracking with Zeolite Catalysts" vol. 1, M. Dekker, Inc.;

Julius Scherzer, "Octane-Enhancing Zeolitic FCC Catalysts", M. Dekker Inc.

Цеолиты, применяемые в качестве компонента (а), могут быть использованы в связанной посредством связующего форме, причем связующее выбирают, например, из диоксида кремния, оксида алюминия, алюмосиликата, глины, цирконийсаликата, магнийсаликата, фосфата алюминия или их смесей.

Приготовление связанной формы цеолита выполняют способами, известными специалистам в данной области техники.

Компонент (b) каталитической композиции согласно настоящему изобретению содержит цеолит ERS-10, где указанный цеолит имеет функцию добавки.

Впервые такой цеолит был описан в патенте EP 796821, и также был подробно описан в следующих публикациях:

- S. Zanardi, G. Cruciani, L.C. Carluccio, G. Bellussi, C. Perego, R. Millini, "Framework topology of ERS-10 zeolite", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 41(21) (2002) 4109-4112.

- C. Perego, M. Margotti, L.C. Carluccio, L. Zanibelli, G. Bellussi, "The catalytic performances of zeolite ERS-10", *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 135 (2001) 29-0-01.

- S. Zanardi, G. Cruciani, L.C. Carluccio, G. Bellussi, C. Perego, R. Millini, "Synthesis and framework topology of the new disordered ERS-10 zeolite", *J. Porous Mater.*, 14(2007)315-323.

Получение цеолита ERS-10 подробно описано в патенте EP 796821. Синтез предпочтительно выполняют нагреванием реакционной смеси, содержащей в качестве органической добавки 6-азония-спиро-[5,5]-ундекан-гидроксид (Q), в качестве источников оксида кремния и алюминия - тетраэтилортосиликат (TEOC) и изопропилат алюминия (Al₃IP), соответственно, гидроксид натрия (NaOH) и воду, до температуры от 150 до 180°C, предпочтительно, от 155 до 170°C, в течение 7-28 суток, предпочтительно, 7-14 суток, при создаваемом системой давлением, в автоклаве из нержавеющей стали, предпочтительно в следующих молярных отношениях:

SiO₂/Al₂O₃ от 50/1 до ∞

Na⁺/SiO₂ от 0,05/1 до 0,15/1

Q/SiO₂ от 0,2/1 до 0,3/1

H₂O/SiO₂ от 40/1 до 50/1

OH⁻/SiO₂ от 0,25/1 до 0,45/1

Полученный кристаллический материал сушат при максимальной температуре 170°C, предпочтительно, от 90 до 120°C, и кальцинируют при температуре от 500 до 700°C, предпочтительно, от 550 до 650°C, в течение от 4 до 20 часов, предпочтительно, от 6 до 15 часов.

Что касается структуры, то было экспериментально показано, что алюмосиликатная решетка ERS-10 разупорядочена, поскольку она может быть описана как взаимное прораствание трех структурно связанных цеолитов: Nonasil (NON,

цеолит типа клатрасила, в котором имеются только ячейки, не связанные с внешней поверхностью кристаллов), EU-I (EDO, цеолит с промежуточными порами, включающими одномерную систему каналов с отверстиями, образованными десятью тетраэдрами (10MR) с большими боковыми карманами) и NU-87 (NES, цеолит с промежуточными порами, включающими одномерную систему каналов с отверстиями, образованными десятью тетраэдрами (10MR)). В частности, структура ERS-10 может быть сконструирована с использованием двух повторяющихся единиц (известных как периодические структурные единицы (Periodic Building Units, PerBU)). Случайное сочетание таких периодических единиц вызывает

образование внутри одного цеолитового кристалла доменов, имеющих характеристики трех вышеуказанных цеолитов (NON, EUO и NES), а также присутствие еще одной структурной особенности, характеризующейся наличием пор с отверстиями, образованными четырнадцатью тетраэдрами (14MR). Таким образом, в одной и той же структуре существуют типичные характеристики цеолитов с промежуточным размером пор (10MR) и сверхкрупнопористых цеолитов (14MR).

В чистом виде цеолит ERS-10 кристаллизуется из смесей реагентов, имеющих молярное отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (SAR) в диапазоне 80-160, который, таким образом, является предпочтительным диапазоном.

Кристаллические продукты подвергают обогащению Al до получения SAR от 60 до 80, поскольку при работе с реакционными смесями, имеющими $\text{SAR} < 80$, может произойти совместная кристаллизация с морденитом (MOR).

При $\text{SAR} > 160$ может быть получен цеолит ZSM-12 (MTW). Поскольку цеолит ERS-10 представляет собой результат прорастания нескольких цеолитовых фаз, это предполагает различия в их относительном соотношении или, говоря техническим языком, в вероятности распределения периодических единиц. В результате, получаемые продукты могут иметь различные характеристики, включающие различное содержание доменов, соответствующих трем указанным структурам NON, EUO и NES, и различное содержание каналов с 14MR отверстиями.

При использовании цеолита ERS-10 в качестве компонента новой каталитической композиции для крекинга углеводородных смесей, в частности для КПСК, тот факт, что этот цеолит представляет собой результат прорастания различных фаз, взятых в различных отношениях, не влияет на его каталитическую активность, на которую также не влияет присутствие небольших количеств морденита или цеолита ZSM-12, возможно образующихся при синтезе цеолита ERS-10, предпочтительно в количестве, не превышающем 30% масс. в пересчете на массу цеолита ERS-10.

Аналогично, возможное образование дополнительных фаз цеолитов NON, EDO и NES, в небольших количествах, предпочтительно не более 30% масс. в пересчете на массу цеолита ERS-10, практически не влияет на технологические характеристики катализатора.

Применяемый в качестве добавки для КПСК ERS-10 можно использовать в виде различных связанных форм, полученных в соответствии с методиками, известными специалистам в данной области техники, например, в виде гранулятов или, предпочтительно, микросфер. Микросферы могут быть получены распылительной сушкой при помощи известных методик и могут содержать цеолит в связанной форме. В качестве связующих веществ предпочтительно применяют диоксид кремния, аморфный алюмосиликат, оксид алюминия или их смеси.

Количество цеолита, находящегося в компоненте (b) в связанной посредством связующего форме, предпочтительно составляет от 5 до 90% в пересчете на общую массу указанного компонента.

В композиции согласно настоящему изобретению, количество цеолита ERS-10 предпочтительно составляет от 1 до 10% в пересчете на массу катализатора, содержащегося в компоненте (a).

Каталитическая композиция может быть получена механическим смешиванием компонентов (a) и (b), в соответствии с методиками, известными специалистам в данной области техники, или одновременным соединением цеолита ERS-10 и катализатора, содержащегося в компоненте (a), в соответствии с известной методикой, или каталитическая композиция может быть приготовлена *in situ* добавлением

компонента (b) к компоненту (a), уже присутствующему в среде крекинга, в любой момент осуществления способа.

5 Применение цеолита ERS-10 в качестве добавки при крекинге, предпочтительно крекинге с псевдоожиженным слоем катализатора, позволяет получать более высокие степени превращения сырья КПСК, в частности высокий выход крекинга нижних фракций с преобладающим образованием фракции ЛРГО, дизельного топлива, по сравнению с выходом фракции ТРГО.

10 Условия, в которых осуществляют способ крекинга, предпочтительно крекинга с псевдоожиженным слоем катализатора, хорошо известны специалистам в данной области техники. Предпочтительные температуры, при которых осуществляют способ, составляют от 400 до 650°C, и давление предпочтительно составляет от $1 \cdot 10^5$ Па до $5 \cdot 10^5$ Па (от 1 до 5 бар).

15 Способ может быть как непрерывным, так и периодическим, с неподвижным слоем катализатора, движущимся слоем катализатора или псевдоожиженным слоем катализатора. Поток углеводородной смеси может быть направлен параллельным потоком или противотоком к потоку катализатора. Особенно предпочтительный аспект изобретения относится к применению каталитической композиции в способах крекинга с псевдоожиженным катализатором.

20 Подходящие углеводородные смеси, обработка которых может быть произведена способом согласно настоящему изобретению, включают, например, нефтяные фракции, состоящие из ВГО (вакуумного газойля), диапазон температур кипения которых составляет от 350 до 550°C, остатки атмосферной перегонки, деасфальтизаты. 25 Продукты, полученные способом крекинга с псевдоожиженным слоем катализатора согласно настоящему изобретению, включают следующие вещества: топочный газ (H₂, C₁-C₂); СНГ (сжиженный нефтяной газ) (C₃-C₄); бензин (C₅-221); ЛРГО (221-350); ТРГО (350+).

30 Для лучшего понимания изобретения ниже представлены неограничивающие примеры его осуществления.

Пример 1 Получение цеолита ERS-10

35 Цеолит ERS-10 синтезируют в соответствии с Примером 1 патента EP798821. К раствору, содержащему 45 г деминерализованной воды, 0,204 г изопропилата алюминия, 0,19 г гидроксида натрия и 1,71 г 6-азония-спиро-[5,5]-ундекан-гидроксида (Q) при комнатной температуре и энергичном перемешивании добавляли 10,4 г тетраэтилортосиликата (ТЕОС). По окончании гидролиза ТЕОС получали опалесцирующий раствор, имеющий следующий состав, выраженный в 40 молярных отношениях:

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=100/1$$

$$\text{Na}^+/\text{SiO}_2=0,095/1$$

$$\text{Q}/\text{SiO}_2=0,2/1$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=50/1$$

$$\text{OH}^-/\text{SiO}_2=0,295/1$$

45 Указанный раствор загружали в автоклав из нержавеющей стали, помещали в печь и выдерживали при 170°C при создаваемом системой давлением в течение 14 суток. По окончании нагревания, автоклав охлаждали до комнатной температуры, получая 50 молочного вида суспензию. Аликвоту указанной суспензии, называемой суспензией А, использовали в следующем Примере 2 для приготовления цеолита ERS-10 в связанной форме. В оставшейся аликвоте суспензии, кристаллический продукт отделяли от

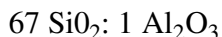
маточного раствора фильтрованием, несколько раз промывали деминерализованной водой и, наконец, сушили в печи при 120°C в течение 2 часов.

Состав кристаллического продукта, определяемый при помощи обычного элементного анализа, был следующим:



Кристаллический продукт кальцинировали при 550°C в течение 5 часов в токе воздуха и затем подвергали ионному обмену с получением кислотной формы путем многократной обработки раствором ацетата аммония при 80°C, многократно промывали деминерализованной водой и, наконец, кальцинировали при 550°C в течение 5 часов.

Состав обработанного таким образом кристаллического продукта, определяемый при помощи обычного элементного анализа, был следующим:



Пример 2

Получение цеолита ERS-10 в связанной форме

Получение цеолита ERS-10 в связанной форме с диоксидом кремния выполняли распылительной сушкой.

124 г водного раствора гидроксида тетрапропиламмония (ТПАИ-ОН, при концентрации 40% масс., не содержащего щелочных или щелочноземельных металлов) и 563 г тетраэтилортосиликата (ТЕОС) последовательно добавляли к 655 г деминерализованной воды, находящейся в колбе, снабженной холодильником. Полученную смесь нагревали до 60°C при перемешивании в течение 1 часа, получая текучий однородный гель, имеющий следующий молярный состав: ТПАИ-ОН / $\text{SiO}_2 = 0,09$, $\text{H}_2\text{O} / \text{SiO}_2 = 15$.

Затем приготавливали смесь, содержащую 30% масс. указанного геля и 70% масс. суспензии А ERS-10 (все в пересчете на SiO_2), полученной в соответствии с

Примером 1. К этой смеси добавляли 4% масс. поливинилового спирта (ПВС); полученную смесь нагревали до 70°C в течение 3 часов и затем выдерживали при комнатной температуре в течение 15 часов.

Затем смесь прокачивали под давлением через сопло распылительной сушилки Niro-Mobile HI-TEC, на выходе из которой устанавливали температуру 100°C. Полученный продукт затем кальцинировали на воздухе при 550°C в течение 5 часов. Исследования при помощи сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) показали, что образец состоит из сферических частиц, диаметр которых составляет 50-120 микрон.

Пример 3

Испытание каталитической активности

Следующие испытания были проведены с использованием микрореактора с неподвижным слоем катализатора, включающего кварцевый реактор, вставленный в печь. В реактор загружали различные количества имеющегося в продаже катализатора группы цеолитов, содержащего, в частности, в качестве активной фазы цеолит Y, в равновесных условиях (зависящих от необходимого отношения катализатор/сырье, обозначенного «Кат/нефть»), разбавленного кварцевыми микросферами, и предварительно нагревали в атмосфере азота. В реактор с регулируемой скоростью вводили сырье, характеристики которого указаны в Таблице 1.

Таблица 1	
Плотность 15°C	0,9003 кг/л
Углеродистый остаток	3,1% масс.

	Показатель преломления 75°C	1,4810
	Сера	0,45% масс.
	ASTM-D63 52 [°C]	
5	НТК/5%	218/305
	10%/30%	341/410
	50%/70%	454/507
	90%/КТК	602/713
	Азот	0,14% масс.
	Азотистые основания	967 частей на миллион
10	Железо	1,5 частей на миллион
	Никель	3,5 частей на миллион
	Медь	0,3 частей на миллион
	Натрий	4,8 частей на миллион
	Ванадий	3,6 частей на миллион
15	НТК - начальная температура кипения	
	КТК - конечная температура кипения	

По окончании введения, катализатор продували током азота для удаления адсорбированных углеводородов. Газообразные продукты классифицировали путем вытеснения водой и анализировали при помощи газовой хроматографии. Жидкие продукты собирали в контейнер, охлаждаемый сухим льдом, измеряли их количество взвешиванием и анализировали при помощи газовой хроматографии (ASTM-D2887). Оработанный катализатор, извлеченный из реактора, подвергали анализу с целью определения количества осажденного кокса. Рабочие условия приведены в нижеследующей таблице.

		Таблица 2
	Температура реакции	560°C
	Сырье (нефть)	1,5 г
30	Продолжительность введения	12 с
	Кат/нефть	от 1,5 до 2,5

Технологические характеристики ERS-10, применяемого в качестве добавки, оценивали, смешивая 3,0% масс. ERS-10 с катализатором в равновесных условиях и сравнивая с результатами, полученными при использовании катализатора как такового:

Базовый пример: имеющийся в продаже катализатор на основе цеолита Y и сырье, показанное в Таблице 1

Пример с ERS-10: Базовый пример +3,0% ERS-10

Как в базовом примере, так и в примере с ERS-10, применяемых для построения кривых селективности для сравнения параметров, использовали разные отношения катализатор/сырье.

В Таблице 3 показаны результаты, относящиеся к степени превращения, полученные при сравнении данных базового примера с примером, в котором введена добавка ERS-10, при таком же отношении Кат/нефть (2,0) и T=560°C;

		Таблица 3	
		Базовый пример	Пример с ERS-10
50	Кат/нефть	2	2
	Степень превращения	60,8	71,2
	Топочный газ	2,2	2,4
	СНГ	17,4	19,1
	Бензин	37,1	45,2
	ЛРГО (370-)	21,6	18,3

ТРГО (370+)	17,5	10,4
Кокс	4,0	4,4
Крекинг нижних фракций	1,2	1,8

5 Как показывают результаты, введение добавки вызывает значительное повышение степени превращения (выход к отношению бензин/СНГ) и значительное повышение выхода крекинга нижних фракций, т.е. отношения между ЛРГО и ТРГО.

Формула изобретения

- 10 1. Способ крекинга углеводородных смесей, отличающийся тем, что способ осуществляют в присутствии катализатора, содержащего два различных компонента: (а) компонент, содержащий один или более катализаторов крекинга, и (b) компонент, содержащий цеолит ERS-10.
- 15 2. Способ по п.1, отличающийся тем, что способ представляет собой крекинг с псевдооживленным слоем катализатора.
3. Способ по п.1, выполняемый в присутствии катализатора, включающего:
- а) первый компонент, содержащий один или более катализаторов, выбранных из цеолитов, аморфных катализаторов крекинга на основе неорганических оксидов и
20 кристаллических нецеолитовых катализаторов крекинга на основе неорганических оксидов,
- б) второй компонент, содержащий цеолит ERS-10.
4. Способ по п.2 или 3, в котором катализатор или смесь катализаторов, содержащихся в компоненте (а), распределены в матрице из неорганического оксида.
- 25 5. Способ по п.3, в котором в компоненте (а) аморфные катализаторы выбирают из глины, алюмосиликата, магнийсиликата, цирконийсиликата, титансиликата, алюмомагнийсиликата, алюмоцирконийсиликата, магнийцирконийсиликата.
6. Способ по п.3, в котором в компоненте (а) нецеолитовый кристаллический
30 катализатор представляет собой кристаллический алюмосиликат.
7. Способ по п.3, в котором в компоненте (а) цеолиты представляют собой крупнопористые цеолиты.
8. Способ по п.7, в котором цеолит выбирают из цеолита Y, цеолита L, цеолита омега, цеолита бета и морденита.
- 35 9. Способ по п.8, в котором цеолит представляет собой цеолит Y.
10. Способ по п.3, в котором в компоненте (а) цеолиты находятся в связанной посредством связующего форме.
11. Способ по п.10, в котором связующее выбирают из диоксида кремния, оксида алюминия, алюмосиликата, глины, цирконийсиликата, магнийсиликата, фосфата алюминия или их смесей.
- 40 12. Способ по пп.1, 2 или 3, в котором цеолит ERS-10 кристаллизован совместно с морденитом или цеолитом ZSM-12.
13. Способ по пп.1, 2 или 3, в котором цеолит ERS-10 содержит дополнительные фазы цеолитов NON, EUO и NES.
- 45 14. Способ по п.1, в котором цеолит ERS-10 используют в связанной форме.
15. Способ по п.14, в котором цеолит находится в связанной форме в виде микросфер.
- 50 16. Способ по п.14 или 15, в котором связующее выбирают из диоксида кремния, аморфного алюмосиликата, оксида алюминия или их смесей.
17. Способ по п.2 или 3, в котором в компоненте (b) цеолит ERS-10 находится в связанной посредством связующего форме в количестве от 5 до 90% в пересчете на

общую массу указанного компонента.

18. Способ по п.2 или 3, в котором количество цеолита ERS-10 в катализаторе составляет от 1 до 10% в пересчете на массу катализатора, содержащегося в компоненте (а).

19. Способ по п.1, осуществляемый при температуре, составляющей от 400 до 650°C.

20. Способ по п.1, осуществляемый под давлением, составляющим от $1 \cdot 10^3$ Па до $5 \cdot 10^5$ Па (от 1 до 5 бар).

21. Катализатор, применяемый в способе крекинга углеводородных смесей, содержащий два различных компонента: (а) компонент, содержащий один или более катализаторов крекинга, и (б) компонент, содержащий цеолит ERS-10.

22. Катализатор по п.21, включающий:

а) первый компонент, содержащий один или более катализаторов, выбранных из цеолитов, аморфных катализаторов крекинга на основе неорганических оксидов и кристаллических нецеолитовых катализаторов крекинга на основе неорганических оксидов,

б) второй компонент, содержащий цеолит ERS-10.

23. Катализатор по п.21 или 22, в котором цеолит ERS-10 кристаллизован совместно с морденитом или цеолитом ZSM-12.

24. Катализатор по п.21 или 22, в котором цеолит ERS-10 содержит дополнительные фазы цеолитов NON, EUO и NES.

25. Катализатор по п.21, в котором цеолит ERS-10 используют в связанной форме.

26. Катализатор по п.25, в котором цеолит находится в связанной форме в виде микросфер.

27. Катализатор по п.25 или 26, отличающийся тем, что связующее выбрано из диоксида кремния, аморфного алюмосиликата, оксида алюминия или их смесей.

28. Катализатор по п.21 или 22, в котором в компоненте (б) цеолит ERS-10 находится в связанной посредством связующего форме в количестве от 5 до 90% в пересчете на общую массу указанного компонента.

29. Катализатор по п.21 или 22, в котором количество цеолита ERS-10 в катализаторе составляет от 1 до 10% в пересчете на массу катализатора, содержащегося в компоненте (а).

30. Катализатор по п.21, в котором катализатор крекинга представляет собой катализатор для крекинга в псевдооживленном слое катализатора.

31. Способ получения in situ катализатора по пп.21, 22 или 30, включающий добавление компонента (б) к компоненту (а), уже присутствующему в среде крекинга, в любой момент осуществления самого способа крекинга.

32. Применение цеолита ERS-10 в качестве добавки в способы крекинга.

33. Применение цеолита ERS-10 по п.32, в котором способ крекинга представляет собой крекинг с псевдооживленным слоем катализатора.