



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ(21), (22) Заявка: **2008122339/04, 02.11.2006**(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
02.11.2006(30) Конвенционный приоритет:
04.11.2005 US 11/267,244(43) Дата публикации заявки: **10.12.2009**(45) Опубликовано: **10.07.2010** Бюл. № 19(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **US 5275720 A, 04.01.1994. SU 775049 A1, 30.10.1980. SU 1143006 A1, 27.10.1996. RU 2213055 C2, 27.09.2003. KR 20000029720 A, 25.05.2000.**(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу: **04.06.2008**(86) Заявка РСТ:
US 2006/042776 (02.11.2006)(87) Публикация РСТ:
WO 2007/056045 (18.05.2007)Адрес для переписки:
**103735, Москва, ул.Ильинка, 5/2, ООО
"Союзпатент", пат.пов. О.И.Воль, рег. № 1101**(72) Автор(ы):
ВАНГ Ли (US)(73) Патентообладатель(и):
ЮОП ЛЛК (US)**(54) КАТАЛИЗАТОР ГИДРОКРЕКИНГА, СОДЕРЖАЩИЙ БЕТА- И Y ЦЕОЛИТЫ, И СПОСОБ ЕГО ПРИМЕНЕНИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАФТЫ**

(57) Реферат:

Настоящее изобретение относится к способу гидрокрекинга углеводородного сырья. Способ включает введение в контакт сырья при температуре от 232°C до 454°C и избыточном давлении от 5171 кПа(и) до 24132 кПа(и) в присутствии водорода с катализатором, содержащим носитель, гидрирующий компонент, бета-цеолит и Y цеолит, имеющий размер элементарной ячейки от 24,38 до 24,50 ангстрем, предпочтительно от 24,40 до 24,44 ангстрем. Катализатор имеет

весовое отношение Y-цеолита к бета-цеолиту в сухом состоянии от 5 до 12, при этом суммарное содержание бета-цеолита и Y цеолита составляет, по меньшей мере, 40% масс. в расчете на объединенный вес бета-цеолита, Y цеолита и носителя в сухом состоянии. Также предложена композиция вещества для гидрокрекинга углеводородного сырья. Изобретение позволяет повысить выход нефти и получить катализатор с повышенной активностью. 2 н. и 8 з.п. ф-лы, 1 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.
C10G 47/10 (2006.01)
B01J 29/04 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: **2008122339/04, 02.11.2006**

(24) Effective date for property rights:
02.11.2006

(30) Priority:
04.11.2005 US 11/267,244

(43) Application published: **10.12.2009**

(45) Date of publication: **10.07.2010 Bull. 19**

(85) Commencement of national phase: **04.06.2008**

(86) PCT application:
US 2006/042776 (02.11.2006)

(87) PCT publication:
WO 2007/056045 (18.05.2007)

Mail address:
**103735, Moskva, ul.II'inka, 5/2, OOO
"Sojuzpatent", pat.pov. O.I.Vol', reg. № 1101**

(72) Inventor(s):
VANG Li (US)

(73) Proprietor(s):
JuOP LLK (US)

(54) CATALYST OF HYDRO-CRACKING CONTAINING BETA- AND Y-CEOLITES AND PROCEDURE FOR ITS APPLICATION FOR PRODUCTION OF NAPHTHA

(57) Abstract:

FIELD: oil and gas production.

SUBSTANCE: procedure consists in introducing raw material at temperature from 232°C to 454°C and excessive pressure from 5171 kPa (i) to 24132 kPa(i) into contact with catalyst at presence of hydrogen; also catalyst contains carrier, hydrating component, beta-zeolite and Y-zeolite with dimension of elementary cell from 24.38 to 24.50 Angstrom, preferably, from 24.40 to 24.44 Angstrom. Weight

ratio of Y-zeolite to beta-zeolite in dry state in catalyst is from 5 to 12; also summary contents of beta-zeolite and Y-zeolite is at least 40 % wt in terms of summary weight of beta-zeolite, Y-zeolite and carrier in dry state. Also here is disclosed composition of the substance for hydrocarbon raw material hydro-cracking.

EFFECT: facilitating increased output of naphtha and production of catalyst of raised activity.

10 cl, 2 ex, 1 tbl

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к каталитическим композициям и их применению в процессах превращения углеводородов, особенно в гидрокрекинге. Более конкретно, настоящее изобретение относится к каталитической композиции, которая содержит Y цеолит и бета-цеолит в качестве активных компонентов катализатора крекинга. Конкретно, настоящее изобретение относится к способу гидрокрекинга, в котором образуется нефть.

Уровень техники

Нефтеперерабатывающие заводы часто производят желаемые продукты, такие как нефть и бензин, а также более высококипящие жидкости, такие как топливо для газовых турбин, дизельное топливо и другие углеводородные жидкости, известные как средние дистилляты, путем гидрокрекинга углеводородного сырья, полученного из сырой нефти. Кроме того, при гидрокрекинге получают другие полезные результаты, такие как удаление из сырья серы и азота в ходе гидроочистки. Наиболее часто гидрокрекингу подвергается сырье, которое представляет собой газойли и тяжелые газойли, извлекаемые из сырой нефти при перегонке.

Гидрокрекинг обычно проводят путем введения в контакт в подходящем реакционном аппарате газойля или другого углеводородного сырья с подходящим катализатором гидрокрекинга при соответствующих условиях, включающих повышенную температуру, повышенное давление и присутствие водорода, таким образом, чтобы получить на выходе продукт с пониженной средней температурой кипения, имеющий такое распределение углеводородных продуктов, которое желательно для специалистов по нефтепереработке. Хотя условия процесса в реакторе гидрокрекинга оказывают некоторое влияние на выход продуктов, главным фактором, определяющим выход продуктов, является катализатор гидрокрекинга.

Первоначально катализаторы гидрокрекинга классифицируют исходя из природы преобладающего крекирующего компонента катализатора. В этой классификации катализаторы гидрокрекинга подразделяются на те, что основаны на аморфном крекирующем компоненте, таком как алюмосиликат, и на катализаторы, основанные на цеолитном крекирующем компоненте, таком как бета- или Y цеолиты. Катализаторы гидрокрекинга также классифицируют на основе целевых преобладающих продуктов, из которых двумя главными продуктами являются дистиллят и нефть, термин, который в области переработки нефти путем гидрокрекинга означает перегоняемые фракции нефти, имеющие диапазон температур кипения ниже, чем для дистиллята. Обычно нефть выкипает в диапазоне от температуры кипения углеводородов, содержащих шесть атомов углерода в молекуле (т.е. C₆), до 216°C (420°F) и включает в себя продукт, получаемый на нефтеперерабатывающих заводах как бензин. В настоящее время существует большой спрос на нефть и бензин. По этой причине интерес специалистов по нефтепереработке сфокусирован на катализаторах гидрокрекинга, на которых селективно образуется фракция нефти.

Эффективность катализатора гидрокрекинга для производства нефти оценивается по трем главным показателям: активность, селективность и стабильность. Активность можно определить путем сравнения температуры, при которой должны эксплуатироваться различные катализаторы при прочих постоянных условиях гидрокрекинга одинакового сырья, так чтобы обеспечить заданный выход, обычно 65 процентов, продуктов, выкипающих ниже 216°C (420°F). Чем ниже температура эксплуатации данного катализатора, тем выше активность этого катализатора по

сравнению с катализатором, для которого требуется более высокая температура. Селективность катализаторов гидрокрекинга в образовании нефти можно определить во время вышеописанного испытания активности, ее рассчитывают как процент фракции продукта, имеющей температуру кипения в желательном диапазоне нефти, например от C_6 до $216^{\circ}C$ ($420^{\circ}F$). Стабильность является мерой того, насколько хорошо катализатор сохраняет свою активность в течение длительного периода эксплуатации при переработке данного углеводородного сырья в условиях испытания активности. Обычно стабильность измеряется на основе изменения температуры в течение суток, необходимой для сохранения 65-процентной или другой заданной степени превращения.

Хотя катализаторы крекинга для получения нефти известны и применяются в промышленных условиях, всегда существует потребность в новых катализаторах гидрокрекинга с более высокой общей активностью, селективностью и стабильностью для получения нефти.

Краткое изложение изобретения

Было обнаружено, что катализаторы гидрокрекинга, содержащие бета-цеолит, имеющий общее молярное отношение диоксида кремния к оксиду алюминия (SiO_2 к Al_2O_3) меньше 30 и адсорбционную способность по гексафториду серы (SF_6), по меньшей мере, 28 процентов по массе (здесь и далее по тексту % масс.), а также содержащие Y цеолит, имеющий размер элементарной ячейки или параметр a_0 от 24,38 до 24,50 ангстрем, причем в высушенном состоянии катализатор имеет отношение Y цеолита к бета-цеолиту по массе от 5 до 12, имеет заметно более высокую активность и селективность по сравнению с другими катализаторами гидрокрекинга, которые промышленно доступны в настоящее время для применения в процессах гидрокрекинга с получением нефти. Кроме того, катализатор содержит металлический гидрирующий компонент, такой как никель, кобальт, вольфрам, молибден или их любое сочетание.

Полагают, что катализатор гидрокрекинга, содержащий такой Y цеолит и такой бета-цеолит, является новым в данной области техники.

При типичных условиях гидрокрекинга, включая повышенную температуру и давление, и в присутствии водорода, такие катализаторы являются весьма эффективными для превращения газойля и других видов углеводородного сырья в продукт с пониженной средней температурой кипения и пониженной средней молекулярной массой. Этот продукт содержит относительно высокую долю компонентов, выкипающих в диапазоне нефти, который, как определено в настоящем изобретении, составляет от C_6 до $216^{\circ}C$ ($420^{\circ}F$).

Раскрытие в предшествующем уровне техники

Бета- и Y цеолиты были предложены в сочетании как компоненты нескольких различных катализаторов, в том числе катализаторов гидрокрекинга. Например, в патенте США №5275720 описан способ гидрокрекинга с применением катализатора, содержащего бета-цеолит и деалюминированный Y цеолит, имеющий общее молярное отношение диоксида кремния к оксиду алюминия больше 6,0 и размер элементарной ячейки между 24,40 и 24,65 ангстрем. Весовое отношение деалюминированного Y цеолита к бета-цеолиту может находиться в интервале от 0,25 до 4.

Предпочтительные Y цеолиты включают цеолит LZ-210.

В патенте США №5279726 описан способ гидрокрекинга с применением катализатора, содержащего бета-цеолит и Y цеолит, имеющего размер элементарной ячейки больше 24,40 ангстрем и обычно сорбционную емкость по водяному пару

больше 15 процентов по массе при 25°C (77°F) и значении p/p_0 0,10. Общее молярное отношение диоксида кремния к оксиду алюминия для модифицированных Y цеолитов обычно находится в интервале между 5,1 и 6,0, хотя модифицированные Y цеолиты могут иметь молярное отношение диоксида кремния к оксиду алюминия выше 6,0, например между 6 и 20. Предпочтительные Y цеолиты включают цеолиты LZU-84 или Y-84. Весовое отношение Y цеолита к бета-цеолиту может находиться в диапазоне от 0,33 до 3.

В патенте США №5350501 описан способ гидрокрекинга с применением катализатора, содержащего носитель, содержащий бета-цеолит и Y цеолит, имеющий либо (1) размер элементарной ячейки меньше 24,45 ангстрем, либо (2) сорбционную емкость по воде меньше 10,00 процентов по массе при 25°C (77°F) и значении p/p_0 0,10. Предпочтительным Y цеолитом является LZ-10. Отношение по массе Y цеолита к бета-цеолиту может находиться в интервале от 0,33 до 3.

Подробное раскрытие изобретения

Описанные в настоящем изобретении способ и композиция могут применяться для превращения сырья, содержащего органические соединения, в продукты, в частности, под действием кислотного катализа, такого как гидрокрекинг органических соединений, особенно углеводородов, в продукт с пониженной температурой кипения и пониженной молекулярной массой. Упомянутая композиция, которая может представлять собой катализатор и/или носитель для катализатора, содержит бета-цеолит и Y цеолит. Кроме того, композиция может содержать тугоплавкий неорганический оксид. При применении в качестве катализатора гидрокрекинга эта композиция содержит бета-цеолит, Y цеолит, тугоплавкий неорганический оксид и гидрирующий компонент.

Центральным моментом способа и композиции гидрокрекинга согласно изобретению является применение катализатора, содержащего определенный бета-цеолит и определенный Y цеолит при относительно высоком весовом отношении Y цеолита к бета-цеолиту. В некоторых вариантах осуществления бета-цеолит имеет относительно низкое молярное отношение диоксида кремния к оксиду алюминия и относительно высокую адсорбционную способность по SF₆. Цеолит Y имеет относительно низкое молярное отношение диоксида кремния к оксиду алюминия и относительно большой размер элементарной ячейки. Было обнаружено, что когда такой бета-цеолит и такой Y цеолит входят в состав катализаторов гидрокрекинга в таком соотношении, это приводит к различным рабочим характеристикам катализатора. Не только активность катализатора гидрокрекинга выше, чем в случае катализаторов, содержащих Y цеолит, но также выше и выход продукта, выкипающего в интервале нефти. Небольшое количество бета-цеолита относительно Y цеолита улучшает выход нефти. Кроме того, стабильность катализатора гидрокрекинга выше, чем в случае катализаторов, имеющих пониженное весовое отношение Y цеолита к бета-цеолиту. Небольшое количество бета-цеолита относительно Y цеолита обеспечивает уменьшение образования нежелательных тяжелых полиядерных ароматических побочных продуктов, которые могут снижать стабильность катализатора.

Бета-цеолит хорошо известен из уровня техники в качестве компонента катализаторов гидрокрекинга. Бета-цеолит описан в патенте США №3308069 и документе Re №28431. В одном варианте осуществления бета-цеолит, применяемый в способе и композиции согласно изобретению, имеет молярное отношение диоксида кремния к оксиду алюминия меньше чем 30, в другом воплощении меньше чем 25, в

еще одном воплощении больше чем 9 и меньше чем 30, в другом воплощении больше чем 9 и меньше чем 25, в другом воплощении больше чем 20 и меньше чем 30 или больше чем 15 и меньше чем 25 в другом воплощении. Если не указано иное, используемое здесь выражение «молярное отношение диоксида кремния к оксиду алюминия» (SiO_2 к Al_2O_3) в цеолите представляет собой молярное отношение, определенное на основе полного или общего количества алюминия и кремния (структурного и вне каркаса), присутствующего в цеолите, и иногда обозначается в настоящем изобретении как общее молярное отношение диоксида кремния к оксиду алюминия (SiO_2 к Al_2O_3).

Бета-цеолит обычно синтезируют из реакционной смеси, содержащей матричный агент. Применение матричных агентов для синтеза бета-цеолита хорошо известно в данной области техники. Например, в патенте США №3308069 и документе Re №28341 описано применение гидроксида тетраэтиламмония, и в патенте США №5139759 описано применение иона тетраэтиламмония, полученного из соответствующего галогенида триэтиламмония. Другой стандартный способ получения бета-цеолита описан в книге под названием Verified Synthesis of Zeolitic Materials, под редакцией Н. Robson и К.Р. Lillerud (XRD Patterns), второе переработанное издание, ISBN 0-444-50703-5, Elsevier, 2001. Предполагается, что выбор конкретного матричного агента не является существенным для успеха способа, описанного в этом изобретении. В одном варианте осуществления бета-цеолит прокаливают на воздухе при температуре от 500 до 700°C (от 932 до 1292°F) в течение времени, достаточного для удаления матричного агента из бета-цеолита. Прокаливание с целью удаления матричного агента может быть проведено до или после того, как бета-цеолит объединяют с носителем и/или гидрирующим компонентом. Хотя полагают, что матричный агент можно удалять при температуре прокаливания выше 700°C (1292°F), при очень высоких температурах прокаливания возможно существенное снижение адсорбционной способности бета-цеолита по SF_6 . По этой причине полагают, что не следует использовать температуру прокаливания выше 700°C (1292°F) для удаления матричного агента при получении бета-цеолита, применяемого в способе согласно изобретению. Для описанного в этом изобретении способа существенно, что адсорбционная способность бета-цеолита по SF_6 составляет, по меньшей мере, 28 масс. %.

Хотя известно, что обработка паром цеолита, такого как бета-цеолит, приводит к изменениям в фактической кристаллической структуре, возможности современной аналитической техники не позволяют точно наблюдать и/или охарактеризовать данные изменения в показателях важных элементов структуры цеолита. Вместо этого в качестве индикаторов произошедших изменений и глубины этих изменений используют измерения различных физических свойств цеолита, таких как удельная поверхность. Например, полагают, что уменьшение способности цеолита адсорбировать гексафторид серы (SF_6) после обработки паром вызвано уменьшением степени кристалличности цеолита или размера или доступности микропор цеолита. Однако это косвенная корреляция изменений цеолита, которые могут быть нежелательными, в связи с относительно высокой адсорбционной способностью по SF_6 для катализатора, применяемого в описанных в настоящем изобретении способе и композиции. В вариантах осуществления способа и композиции согласно изобретению адсорбционная способность по SF_6 для бета-цеолита, обработанного или необработанного паром, должна составлять, по меньшей мере, 28 масс. %.

Соответственно, бета-цеолит способа и композиции согласно изобретению можно охарактеризовать в единицах адсорбции SF_6 . Это - признанная методика определения

параметров микропористых материалов, таких как цеолиты. Она подобна другим измерениям адсорбционной способности, таким как влагоемкость, в том, что используется разность массы при измерении количества SF₆, адсорбированного образцом, который был предварительно обработан с целью удаления практически всего адсорбата. В этом испытании SF₆ применяется потому, что размер и форма его молекул препятствуют проникновению в поры, имеющие диаметр меньше чем 6 ангстрем. Таким образом, данное испытание можно применять как единое измерение уменьшения размера устья доступных пор и диаметра пор. Это, в свою очередь, является измерением влияния обработки паром на цеолит. В упрощенном описании данного способа измерения образец предпочтительно сначала высушивают в вакууме при 300°C (572°F) в течение одного часа, затем нагревают при атмосферном давлении на воздухе при 650°C (1202°F) два часа и окончательно взвешивают. Затем образец приводят в контакт с SF₆ в течение 1 часа, при этом температуру образца поддерживают равной 20°C (68°F). Давление паров SF₆ поддерживают равным такому давлению, которое обеспечивает жидкий SF₆ при 400 торр (53,3 кПа (7,7 фунтов/кв.дюйм)). Образец снова взвешивают с целью определения количества адсорбированного SF₆. Для облегчения этих стадий образец можно оставить на весах в течение этих измерений.

В любом массовом производстве с привлечением таких методик, как обработка паром и нагревание, имеется вероятность того, что отдельные частицы подвергаются обработке в различной степени. Например, частицы внизу груды, движущейся вместе с лентой, могут не подвергаться воздействию такой же атмосферы или температуры, как частицы, находящиеся вверху груды. Этот фактор необходимо принимать во внимание при производстве и также при анализе и испытании конечного продукта. Поэтому рекомендуется, чтобы любые экспериментальные замеры, проводимые с катализатором, проводились на представительном смешанном образце из общего количества конечного продукта, во избежание введения в заблуждение измерениями, проведенными с отдельными частицами или с непредставительным образцом. Например, измерение адсорбционной способности проводится на представительном смешанном образце.

Хотя в способе и композиции, раскрытых в настоящем изобретении, может использоваться бета-цеолит, который не подвергался обработке паром, в описанных способе и композиции согласно изобретению также может быть использован бета-цеолит, который был подвергнут обработке паром, при условии, что обработка паром является относительно мягкой по сравнению с обработкой бета-цеолита паром, описанной в литературе. При соответствующих условиях и надлежащем времени в результате обработки бета-цеолита паром можно получить катализатор, который может применяться в описанном способе и композиции согласно изобретению.

Гидротермическая обработка цеолитов для применения в катализаторах гидрокрекинга является относительно грубым инструментом. Для любого данного цеолита обработка паром уменьшает кислотность цеолита. Когда в качестве катализатора гидрокрекинга используется обработанный паром цеолит, очевидный результат заключается в том, что общий выход нефти возрастает, но активность катализатора снижается. Такой очевидный компромисс между выходом и активностью означает, что достижение высокой активности означает отсутствие обработки бета-цеолита паром, но за счет пониженного выхода продукта. Этот очевидный компромисс между выходом нефти и активностью необходимо принимать во внимание, причем он является ограничением для улучшения, которое кажется

5 достижимым путем обработки бета-цеолита паром. Когда обработанный паром бета-цеолит используется в описанных согласно изобретению катализаторах, повышение активности по сравнению с катализаторами, содержащими только Y цеолит, показалось бы ограниченным, в то время как повышение выхода нефти по сравнению с такими катализаторами оказалось бы более сильным.

10 Если бета-цеолит нужно обработать паром, такая обработка может быть успешно проведена различными путями с использованием способа, который фактически применяется в промышленном масштабе, и при этом часто находится под сильным влиянием и, возможно, навязывается типом и емкостью доступного оборудования. Паром обрабатывают бета-цеолит, который остается в виде неподвижной массы, или бета-цеолит, который содержится в аппарате, или переворачивается, будучи помещенным во вращающуюся обжиговую печь. Важным фактором является однородная обработка всех частиц бета-цеолита при подходящих условиях времени, температуры и концентрации пара. Например, бета-цеолит не следует размещать так, чтобы существенно отличалось количество пара, находящегося в контакте с поверхностью и внутренней массой бета-цеолита. Бета-цеолит можно обрабатывать паром в атмосфере, содержащей свежий пар, проходящий через оборудование и обеспечивающий низкую концентрацию пара. Это можно описать как обработку при концентрации пара в реальном количестве меньше чем 50 мол.%. Концентрация пара может изменяться в интервале от 1 до 20% мол. или от 5 до 10% мол., при этом мелкомасштабные лабораторные операции расширены в сторону более высоких концентраций пара. Обработку паром можно проводить в течение реального времени, меньше или равного 1 или 2 часам, или в течение времени от 1 до 2 часов при температуре, ниже или равной 600°C (1112°F), при атмосферном давлении и реальном содержании пара, меньше или равном 5 мольным процентам. Обработку паром можно проводить в течение реального времени, меньше или равного 2 часам при температуре, ниже или равной 650°C (1202°F) при атмосферном давлении и реальном содержании пара, меньше или равном 10% мол. Содержание пара рассчитывают по массе паров, контактирующих с бета-цеолитом. Обработка паром при температурах выше 650°C (1202°F), по-видимому, приводит к бета-цеолиту, который не обладает эффективностью в способе согласно изобретению, поскольку адсорбционная способность получающегося бета-цеолита по SF₆ является слишком низкой. Могут применяться температуры ниже 650°C (1202°F), и температура обработки паром может составлять от 600°C (1112°F) до 650°C (1202°F) или ниже 600°C (1112°F). В данной области техники считается, что обычно существует взаимосвязь между временем и температурой обработки паром, причем с повышением температуры уменьшается необходимое время обработки. Тем не менее при проведении обработки паром для получения хороших результатов, по-видимому, можно использовать продолжительность обработки от 0,5 до 2 ч или от 1 до 1,5 ч. Проведение обработки паром в промышленных масштабах можно осуществлять с использованием вращающейся обжиговой печи, в которой скорость поступления водяного пара обеспечивает поддержание атмосферы с концентрацией пара 10% мол.

45 В лабораторном масштабе иллюстративная методика обработки паром проводится с цеолитом, находящемся в кварцевой трубке длиной 6,4 см (2,5 дюйма) в двустворчатой печи. Температуру печи медленно увеличивают с помощью регулятора. После того как температура цеолита достигнет 150°C (302°F), снизу кварцевой трубки вводят пар, генерируемый из содержащейся в колбе деионизированной воды, при этом пар проходит снизу вверх. В трубку можно пропускать другой газ для достижения

желательной концентрации пара. Колбу вновь заполняют водой при необходимости. В иллюстративной методике время между пуском пара в трубку и достижением цеолитом температуры 600°C (1112°F) составляет один час. В конце периода пропускания пара температуру в печи понижают, задавая температуру в регуляторе 5 равной 20°C (68°F). Печь оставляют охлаждаться до 400°C (752°F) (около 2 ч) и прекращают поток пара в кварцевую трубку. Образец вынимают при 100°C (212°F) и помещают в лабораторную печь, выдерживаемую в течение ночи при 110°C (230°F) при продувке воздухом.

10 Бета-цеолит способа и композиция согласно изобретению не обрабатываются кислым раствором для осуществления деалюминирования. В этой связи отмечается, что практически весь сырой (полученный в синтезе) бета-цеолит обрабатывается кислотой для снижения концентрации щелочных металлов (например, натрия), 15 которые остаются после синтеза. Эта стадия способа производства бета-цеолита не рассматривается как часть обработки бета-цеолита, полученного, как описано в настоящем изобретении. В одном варианте осуществления во время процессов обработки и производства катализатора бета-цеолит обрабатывается кислотой только в ходе второстепенных операций производства, таких как пептизация во время 20 формования или в ходе пропитки металлами. В другом воплощении бета-цеолит не промывается кислотой после процесса обработки паром для удаления из пор «отходов», содержащих алюминий.

Кроме того, в способ и композицию, описанные в этом изобретении, входит Y цеолит, имеющий размер элементарной ячейки от 24,38 до 24,50 ангстрем. В одном 25 варианте осуществления Y цеолит имеет общее молярное соотношение диоксида кремния к оксиду алюминия от 5,0 до 11,0. Термин "Y цеолит", используемый в этом изобретении, предназначен для охвата всех кристаллических цеолитов, имеющих или существенную порошковую дифракционную рентгенограмму, изложенную в патенте 30 США №3130007, или модифицированный Y цеолит, имеющий порошковую дифракционную рентгенограмму, аналогичную описанной в патенте США №3130007, но со слегка смещенными межплоскостными расстояниями вследствие (как будет понятно специалистам в данной области) катионного обмена, прокаливания и т.п. 35 операций, которые обычно необходимы для превращения Y цеолита в каталитически активную и стабильную форму. Для способа и композиции, описанных в настоящем изобретении, необходим Y цеолит, имеющий любое или оба из двух упомянутых выше свойств, причем такие Y цеолиты являются модифицированными цеолитами по сравнению с Y цеолитом, описанным в патенте США №3130007. Используемый в этом 40 изобретении термин «размер элементарной ячейки» означает размер элементарной ячейки, определенный методом порошковой рентгеновской дифракции.

Цеолиты Y, применяемые в способе и композиции согласно изобретению, представляют собой крупнопористые цеолиты с эффективным размером пор более 7,0 45 ангстрем. Поскольку некоторые из пор Y цеолитов относительно велики, эти Y цеолиты предоставляют молекулам относительно свободный доступ к внутренней структуре. В поры Y цеолитов могут проходить молекулы бензола и более крупные молекулы, и из них могут выходить продукты реакции.

Одна группа Y цеолитов, которые могут быть использованы в способе и 50 композиции согласно изобретению, включает цеолиты, которые иногда называют ультрастабильными цеолитами. Состав и свойства данной группы Y цеолитов, по существу, получают с использованием четырехстадийного способа. Во-первых, Y цеолит в форме щелочного металла (обычно натриевой форме) и обычно имеющий

размер элементарной ячейки 24,65 ангстрем, подвергают катионному обмену с ионами аммония. На стадии аммониевого обмена, в типичном случае, содержание натрия в исходном натриевом Y цеолите снижается от значения обычно выше 8 масс.%, обычно от 10 до 13 масс.%, в расчете на Na_2O , до значения в интервале от 0,6 до 5 масс.%, в расчете на Na_2O . Способы проведения ионного обмена хорошо известны из уровня техники.

Во-вторых, Y цеолит, полученный на первой стадии, прокаливают в присутствии паров воды. Например, Y цеолит прокаливают в трех вариантах осуществления: при абсолютном давлении паров воды, по меньшей мере, 1,4 кПа (далее по тексту кПа(a)) (0,2 фунт/кв.дюйм (абсолютное) (далее по тексту фунт/кв.дюйм (a)), по меньшей мере, 6,9 кПа(a) (1,0 фунт/кв.дюйм (a)) или, по меньшей мере, 69 кПа(a) (10 фунт/кв.дюйм (a)). В двух других воплощениях Y цеолит прокаливают в атмосфере, содержащей главным образом пар или состоящей только из пара. Цеолит Y прокаливают таким образом, чтобы получить размер элементарной ячейки в интервале от 24,40 до 24,64 ангстрем.

В-третьих, Y цеолит, полученный на второй стадии, снова подвергают аммониевому обмену. На стадии второго аммониевого обмена содержание натрия дополнительно снижается до менее чем 0,5% масс., обычно менее 0,3% масс., в пересчете на Na_2O .

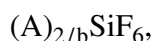
В-четвертых, Y цеолит с третьей стадии дополнительно обрабатывают таким образом, чтобы получить Y цеолит с размером элементарной ячейки в интервале от 24,38 до 24,50 ангстрем или предпочтительно от 24,40 до 24,44 ангстрем. В одном варианте осуществления цеолит Y, полученный после четвертой стадии, имеет общее молярное отношение диоксида кремния к оксиду алюминия от 5,0 до 11,0. Обработка на четвертой стадии может включать любую из хорошо известных методик для деалюминирования цеолитов в целом и ультрастабильных Y цеолитов в частности, так чтобы получить желательный размер элементарной ячейки и общее молярное отношение диоксида кремния к оксиду алюминия. Обработка на четвертой стадии может изменять размер элементарной ячейки и/или молярное отношение каркасного диоксида кремния к оксиду алюминия с изменением или без изменения общего молярного отношения диоксида кремния к оксиду алюминия. Обычно деалюминирование цеолита достигается химическими способами, такими как обработка кислотами, например HCl, летучими галогенидами, например SiCl_4 , или хелатными агентами, такими как этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА). Другой общепринятой методикой является гидротермическая обработка цеолита или чистым паром, или смесями воздух/пар, предпочтительно такая, как прокаливание в присутствии достаточного количества водяного пара (например, в атмосфере, главным образом состоящей из пара и, что является наиболее предпочтительным, состоящей из пара), так чтобы получить желательные величины размера элементарной ячейки и общего молярного отношения диоксида кремния к оксиду алюминия.

Рассмотренный выше способ получения Y цеолитов, применяемых в способе и композиции согласно изобретению, отличается от способа получения Y цеолитов, описанного в патенте США №3929672, добавлением четвертой стадии обработки. В патенте США №3929672 описан способ деалюминирования ультрастабильного Y цеолита. В патенте США №3929672 раскрыт способ получения, в котором натриевый Y цеолит частично обменивается с ионами аммония, с последующим прокаливанием с паром при контролируемой температуре и парциальном давлении

пара, с последующим еще одним аммониевым обменом и затем с необязательной стадией прокаливания в сухой атмосфере. Стадии обмена и парового прокаливания можно повторять для достижения желательной степени деалюминирования и уменьшения размера элементарной ячейки. Цеолиты из патента США №3929672 известны под обозначением Y-84 или LZY-84, которые промышленно доступны от фирмы UOP LLC, Des Plaines, Illinois, USA. Цеолиты Y-84 или LZY-84 можно получать по только что упомянутым первым трем стадиям, но необязательно может быть включена дополнительная стадия прокаливания в сухой атмосфере, например прокаливание на воздухе, не содержащем воды и пара, при 482°C (900°F) или выше.

Рассмотренный выше способ получения Y цеолитов, применяемых в способе и композиции согласно изобретению, также отличается от способа для Y цеолитов, описанного в патенте США №5350501, спецификой четвертой стадии обработки. В патенте США №5350501 описана четвертая стадия, которая включает прокаливание полученных после третьей стадии обработки цеолитов в присутствии достаточного количества водяных паров (в атмосфере, главным образом состоящей из пара или состоящей из пара), так чтобы получить размер элементарной ячейки меньше 24,40 ангстрем, и наиболее предпочтительно не более 24,35 ангстрем, и с относительно низкой сорбционной способностью по водяному пару. Получаемый в четырехстадийном способе патента США №5350501 Y цеолит представляет собой UHP-Y цеолит, т.е. ультрагидрофобный Y цеолит, который определен в патенте США №5350501. Наиболее предпочтительным UHP-Y цеолитом в патенте США №5350501 является LZ-10 цеолит.

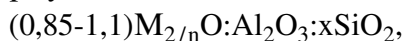
Другая группа Y цеолитов, которые могут применяться в способе и композиции согласно изобретению, может быть получена путем деалюминирования Y цеолита, имеющего общее молярное отношение диоксида кремния к оксиду алюминия меньше 5, и детально описана в патентах США №4503023; 4597956 и 4735928. В патенте США №4503023 описана другая методика деалюминирования Y цеолита, которая включает контактирование Y цеолита с водным раствором фторсиликатной соли с использованием контролируемых условий соотношения реагентов, температуры и pH, которые позволяют избежать удаления алюминия без замещения кремния. В патенте США №4503023 указано, что фторсиликатная соль используется в качестве агента, экстрагирующего алюминий, а также как источник внешнего кремния, который входит в структуру Y цеолита вместо экстрагируемого алюминия. Эти соли имеют общую формулу



где A представляет собой катион металла или неметалла, отличающийся от H⁺ и имеющий валентность b. Изображенные знаком A катионы представляют собой алкиламмоний, NH₄⁺, Mg⁺⁺, Li⁺, Na⁺, K⁺, Ba⁺⁺, Cd⁺⁺, Cu⁺⁺, H⁺, Ca⁺⁺, Cs⁺, Fe⁺⁺, Co⁺⁺, Pb⁺⁺, Mn⁺⁺, Rb⁺, Ag⁺, Sr⁺⁺, Ti⁺ и Zn⁺⁺.

Предпочтительный представитель этой группы известен как LZ-210 - цеолитное алюмосиликатное молекулярное сито, промышленно доступное от UOP LLC, Des Plaines, Illinois, USA. LZ-210 цеолиты и другие цеолиты данной группы удобно получать из Y цеолитного исходного материала. В одном варианте осуществления цеолит LZ-210 имеет общее молярное отношение диоксида кремния к оксиду алюминия от 5,0 до 11,0. Размер элементарной ячейки составляет от 24,38 до 24,50 ангстрем, предпочтительно от 24,40 до 24,44 ангстрем. Класс цеолитов LZ-210, применяемых в способе и композиции, описанных в настоящем изобретении, имеет состав, выраженный в единицах молярных соотношений оксидов в виде следующей

формулы:



где М представляет собой катион с валентностью n и x имеет значение от 5,0 до 11,0.

Обычно LZ-210 цеолиты можно получить dealюминированием цеолитов типа Y с использованием водного раствора фторсиликатной соли, предпочтительно раствора гексафторсиликата аммония. Dealюминирование можно выполнить, помещая Y цеолит, обычно, но не обязательно, Y цеолит, подвергнутый аммониевому обмену, в водную реакционную среду, такую как водный раствор ацетата аммония, и медленно добавляя водный раствор фторсиликата аммония. После завершения реакции получается цеолит, имеющий повышенное общее молярное отношение диоксида кремния к оксиду алюминия. Величина этого повышения, по меньшей мере, частично, зависит от количества фторсиликатного раствора, приведенного в контакт с цеолитом, и от времени реакции. Обычно время реакции между 10 и 24 часами является достаточным для достижения равновесия. Полученный твердый продукт, который можно выделить из водной реакционной среды обычными приемами фильтрации, представляет собой форму LZ-210 цеолита. В некоторых случаях данный продукт можно подвергать паровому прокаливанию по методикам, хорошо известным из уровня техники. Например, полученный продукт можно привести в контакт с водяным паром при парциальном давлении, по меньшей мере, 1,4 кПа(а) (0,2 фунт/кв.дюйм (а)) в течение времени между 0,25 ч и 3 ч при температуре между 482°C (900°F) и 816°C (1500°F) для обеспечения большей стабильности кристаллической структуры. В некоторых случаях продукт парового прокаливания можно подвергать аммониевому обмену согласно способам, хорошо известным из уровня техники. Например, продукт можно суспендировать в воде, после чего к суспензии добавляют аммониевую соль. Обычно полученную смесь нагревают в течение нескольких часов, фильтруют и промывают водой. Способы обработки паром и цеолит LZ-210, подвергнутый аммониевому обмену, описаны в патентах США №4503023, 4735928 и 5275720.

Цеолиты Y, полученные в соответствии с описанными выше способами и применяющиеся в способе и композиции согласно изобретению, имеют существенную порошковую дифракционную рентгенограмму цеолита Y и размер элементарной ячейки или параметр a_0 от 24,38 до 24,50 ангстрем, предпочтительно от 24,40 до 24,44 ангстрем. В одном варианте осуществления эти Y цеолиты имеют общее молярное отношение диоксида кремния к оксиду алюминия от 5,0 до 11,0. Эти Y цеолиты могут иметь удельную поверхность (по БЭТ), по меньшей мере, 500 м²/г, максимально 700 м²/г и обычно от 500 до 650 м²/г. Используемый здесь термин «удельная поверхность» означает 20-точечную удельную поверхность, определенную стандартным методом испытаний UOP874-88, «Определение распределения пор по размерам в пористых субстратах методом адсорбции азота» с использованием анализатора Quantachrome, этот метод доступен от ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, P.O. Box C700, West Conshohocken, Pennsylvania, USA.

Другой способ повышения стабильности и/или кислотности Y цеолитов состоит в обмене Y цеолитов с катионами поливалентных металлов, такими как катионы редкоземельных элементов, катионы магния или катионы кальция, или с комбинацией ионов аммония и катионов поливалентных металлов, тем самым снижается содержание натрия до тех пор, пока оно не будет настолько низким, что сравняется со значениями, указанными выше, после первой или второй стадии аммониевого обмена. Способы проведения ионного обмена хорошо известны из уровня техники.

Катализатор, применяемый в способе согласно изобретению, в первую очередь предназначен для использования в качестве замены катализатора в существующих промышленных установках гидрокрекинга. Поэтому размер и форма нового катализатора предпочтительно аналогичны параметрам для обычных промышленных катализаторов. Предпочтительно новый катализатор производится в форме цилиндрического экструдата, имеющего диаметр от 0,8 мм до 3,2 мм (1/32-1/8 дюйма). Однако данный катализатор может производиться в любой другой желаемой форме, такой как сфера или гранула. Экструдат может иметь формы, отличные от цилиндра, такие как форма хорошо известного трилистника, или другую форму, имеющую преимущества в смысле уменьшения длины диффузии или падения напора.

Промышленные катализаторы гидрокрекинга содержат ряд цеолитных материалов, которые добавляют по ряду причин, таких как прочность частиц, цена, пористость и эффективность работы. Поэтому другие компоненты катализатора вносят положительный вклад в катализатор в целом, даже если не являются активными компонентами для крекинга. Такие другие компоненты в настоящем изобретении названы носителем. Некоторые традиционные компоненты носителя, такие как алюмосиликаты, обычно вносят некоторый вклад в крекирующую способность катализатора. В вариантах осуществления способа и композиции, согласно изобретению, катализатор содержит реальное количество бета-цеолита меньше 12% масс., предпочтительно меньше 10% масс., в расчете на общий вес бета-цеолита, Y цеолита и носителя в сухом состоянии. В этом изобретении выражение «вес в сухом состоянии» означает вес после сушки в сухом воздухе при 500°C (932°F) в течение 6 ч. Катализатор содержит Y цеолит, по меньшей мере, 20% масс., предпочтительно, по меньшей мере, 30% масс., более предпочтительно, по меньшей мере, 40% масс. и еще более предпочтительно от 45 до 60% масс., в расчете на общий вес бета-цеолита, Y цеолита и носителя в сухом состоянии. В расчете на общий вес бета-цеолита, Y цеолита и носителя в сухом состоянии содержание Y цеолита и бета-цеолита в катализаторе, применяемом в способе согласно изобретению, представляет собой, по меньшей мере, 40% масс., предпочтительно, по меньшей мере, 50% масс., еще более предпочтительно от 60 до 80% масс., при этом носитель составляет, по меньшей мере, 50% масс. остатка, предпочтительно, по меньшей мере, 75% масс., еще более предпочтительно, по меньшей мере 90% масс. и наиболее предпочтительно 100% масс. остатка.

Остальную часть катализатора, кроме цеолитного материала, могут составлять в первую очередь традиционные материалы гидрокрекинга, такие как оксид алюминия и/или алюмосиликат. Благодаря наличию алюмосиликата облегчается достижение желательных характеристик эффективности катализатора. В одном воплощении катализатор содержит, по меньшей мере, 25% масс. оксида алюминия и, по меньшей мере, 25% масс. алюмосиликата, оба значения взяты в расчете на объединенный вес цеолитов и носителя в сухом состоянии. В другом воплощении содержание алюмосиликата в катализаторе превышает 40 масс.%, а содержание оксида алюминия в катализаторе выше 35% масс., причем оба значения взяты в расчете на объединенный вес цеолитов и носителя в сухом состоянии. Однако полагают, что оксид алюминия выступает только в роли связующего вещества и не является активным компонентом крекинга. Носитель катализатора может содержать свыше 50% масс. алюмосиликата или свыше 50% масс. оксида алюминия, в расчете на вес носителя в сухом состоянии. В одном воплощении применяются примерно равные количества алюмосиликата и оксида алюминия. Другие неорганические тугоплавкие

материалы, которые могут применяться в качестве носителя в дополнение к алюмосиликату и оксиду алюминия, включают, например, оксид кремния, диоксид циркония, диоксид титана, оксид бора и диоксид циркония-оксид алюминия. Эти перечисленные материалы могут применяться индивидуально или в любом сочетании.

5 Помимо бета-цеолита, Y цеолита и других материалов носителя описанный катализатор содержит металлический гидрирующий компонент. Гидрирующий компонент предпочтительно предоставляется в виде одного или нескольких
10 неблагородных металлов, равномерно распределенных в каталитической частице. Гидрирующий компонент представляет собой один или несколько элементарных компонентов из групп 6, 9 и 10 периодической таблицы. Могут быть использованы благородные металлы, такие как платина и палладий, но наилучшие результаты были получены с комбинацией двух неблагородных металлов. Конкретно, никель или кобальт составляют пару с вольфрамом или молибденом соответственно.
15 Предпочтительная композиция металлического гидрирующего компонента представляет собой комбинацию никеля с молибденом или никеля с вольфрамом. Количество никеля или кобальта предпочтительно составляет между 2 и 8% масс. от готового катализатора. Количество вольфрама или молибдена предпочтительно составляет между 8 и 22% масс. от готового катализатора. Общее количество гидрирующего компонента из неблагородных металлов предпочтительно составляет от 10 до 30% от массы готового катализатора.

Рецептура катализатора предложенного способа может быть составлена с применением стандартных промышленных методик. С большим обобщением это
25 можно описать как смешивание бета-цеолита и Y цеолита с другими неорганическими оксидными компонентами и с жидкостью, такой как вода или слабая кислота, с образованием экструдированной пасты и последующую экструзию через плиту матрицы с множеством отверстий. Полученный экструдат собирают и предпочтительно
30 прокаливают при повышенной температуре для отверждения экструдата. Затем экструдированные частицы просеивают по размеру и добавляют гидрирующие компоненты путем пропитывания при макании, или используя хорошо известный метод появления смачиваемости. Если гидрирующий компонент катализатора содержит два металла, то они могут добавляться последовательно или одновременно.
35 Частицы катализатора можно прокалывать между стадиями добавления металла и еще раз после того, как металлы были добавлены.

В другом воплощении может быть удобно или предпочтительно объединить пористый неорганический тугоплавкий оксид, бета-цеолит, Y цеолит и соединение
40 (соединения), содержащее металл (металлы), затем объединенные материалы совместно размолоть, после этого совместно размолотый материал подвернуть экструзии и в заключение прокалить экструдированный материал. В предпочтительном варианте осуществления совместное размалывание осуществляется с гептамолибдатом аммония как источником молибдена и нитратом никеля как
45 источником никеля, при этом оба соединения обычно вводятся в объединенные материалы в виде водного раствора. Другие материалы могут быть введены таким же образом в растворенной водной форме или в виде соли. Подобным образом можно добавлять неметаллические элементы, например фосфор, посредством включения растворимого компонента, такого как фосфорные кислоты, в применяемый водный
50 раствор. Другие способы получения описаны в патентах США №5279726 и 5350501.

Катализаторы, полученные с использованием рассмотренных выше способов, содержат гидрирующие металлы в оксидной форме. Для гидрокрекинга оксидную

форму обычно переводят в сульфидную форму. Это можно совершить с помощью любой из хорошо известных методик сульфидирования, включая предварительное сульфидирование до загрузки катализатора в реактор гидрокрекинга, предварительное сульфидирование после загрузки катализатора в реактор гидрокрекинга и до использования при повышенной температуре, и сульфидирование на месте, то есть с использованием катализатора в оксидной форме для гидрокрекинга углеводородного сырья, содержащего сернистые соединения, в условиях гидрокрекинга, включающих повышенную температуру, давление и присутствие водорода.

Способ гидрокрекинга согласно изобретению будет эксплуатироваться в общем диапазоне условий, применяемых в настоящее время в промышленных масштабах для процессов гидрокрекинга. Условия эксплуатации во многих случаях специфичны для конкретного нефтеперерабатывающего завода или технологической установки. Это означает, что эти условия в большой степени определяются конструкцией и ограничениями существующих установок гидрокрекинга, которые обычно невозможно изменить без значительных затрат, а также составом сырья и целевых продуктов. Температура на входе в слой катализатора должна составлять от 232°C (450°F) до 454°C (850°F), и избыточное давление на входе должно составлять от 5171 кПа(и) (750 фунт/кв.дюйм(и)) до 24132 кПа(и) (3500 фунт/кв.дюйм (и)), и в типичном случае от 6895 кПа(и) (1000 фунт/кв.дюйм (и)) до 24132 кПа(и) (3500 фунт/кв.дюйм (и)). Поток сырья смешивают с достаточным количеством водорода для обеспечения объемной скорости циркуляции водорода на единицу объема сырья от 168 до 1684 нормальных литров/литр (нл/л), измеренных при 0°C (32°F) и абсолютном давлении 101,3 кПа(а) (14,7 фунт/кв.дюйм(а)) (от 1000 до 10000 куб. стандартных футов/баррель (SCFB), измеренных при 15,6°C (60°F) и давлении 101,3 кПа(а) (14,7 фунт/кв.дюйм(а))), и пропускают в один или несколько реакторов, содержащих неподвижные слои катализатора. Водород главным образом получают из повторно используемого потока газа, который можно пропускать через очистные устройства для удаления кислотных газов, хотя это не обязательно. Богатый водородом газ, смешанный с входящим потоком сырья и, в одном воплощении, с любыми повторно используемыми углеводородами, может содержать, по меньшей мере, 90 мольных процентов водорода. Для гидрокрекинга с получением нефти скорость входящего потока сырья в единицах часовой объемной скорости подачи жидкости (LHSV) обычно находится в широком интервале от 0,3 ч⁻¹ до 3,0 ч⁻¹. Используемый здесь термин LHSV означает часовую объемную скорость подачи жидкости, которая определяется как объемная скорость потока жидкости, отнесенная к объему катализатора, где объемы жидкости и катализатора выражены в одинаковых единицах объема.

Типичным сырьем для процесса, описанного в настоящем изобретении, является смесь многих различных углеводородов и совместно кипящих соединений, выделенных при фракционной перегонке сырой нефти. Обычно сырье содержит компоненты, кипящие при более высокой температуре, чем верхняя граница диапазона температур кипения от C₆ до 216°C (420°F). Часто сырье имеет интервал температур кипения, начинающийся выше 340°C (644°F) и заканчивающийся в одном варианте осуществления ниже 482°C (900°F), в другом варианте - ниже 540°C (1004°F) и в третьем варианте - ниже 565°C (1049°F). Такое полученное из нефти сырье может представлять собой смесь нефтезаводских потоков, таких как атмосферный газойль, газойль коксования, прямогонный газойль, деасфальтированный газойль, вакуумный

газойль и газойль флюидного каталитического крекинга (ФКК). Типичный газойль содержит компоненты, кипящие в интервале температур от 166°C (330°F) до 566°C (1050°F). В качестве альтернативы, сырье для способа согласно изобретению может представлять собой единственную фракцию, такую как тяжелый вакуумный газойль. Типичная фракция тяжелого газойля имеет значительную долю углеводородных компонентов, обычно, по меньшей мере, 80 процентов по массе, кипящих от 371°C (700°F) до 566°C (1050°F). Синтетические смеси углеводородов, такие как извлеченные из сланцевого масла или угля, также могут перерабатываться описанным способом. Сырье можно подвергать гидроочистке или обрабатывать методом экстракции растворителем до введения в описанный способ для удаления большого количества серы, азота или других примесей, таких как асфальтены.

Ожидается, что в способе согласно изобретению большая часть сырья превращается в более летучие углеводороды, такие как углеводороды с температурой кипения в диапазоне нефти. Типичные значения степени превращения изменяются от 50 до 100 объемных процентов (далее по тексту об. %), причем сильно зависят от состава сырья. В одном варианте осуществления способа степень превращения составляет от 60 до 90 об.%, в другом воплощении - от 70 до 90 об.%, в третьем воплощении - от 80 до 90 об.% и еще в одном варианте - от 65 до 75 об.%. Выходящий поток способа фактически содержит весьма разнообразные углеводороды, в диапазоне от метана до практически неизменившихся углеводородов сырья, кипящих выше интервала температур кипения любого желательного продукта. Типичный выходящий поток способа проходит через реактор, содержащий катализатор, и обычно разделяется способами, хорошо известными специалисту в этой области техники, включая разделение фаз или перегонку, с получением продукта, имеющего любую желательную температуру конца кипения. Углеводороды, кипящие выше температуры конца кипения любого желательного продукта, называют непревращенными продуктами, даже если их температура кипения несколько снизилась в ходе процесса. Большую часть непревращенных углеводородов рециркулируют в реакционную зону, при этом небольшой процент, например 5 масс.%, удаляется в виде увлеченного потока. В одном варианте осуществления, по меньшей мере, 30% масс., предпочтительно, по меньшей мере, 50% масс., выходящего потока кипит при температуре ниже 216°C (420°F).

Способ и композиция, описанные в настоящем изобретении, могут применяться в вариантах, которые называются в этой области техники проточным одностадийным и двухстадийным процессом, с предварительной гидроочисткой или без гидроочистки. Эти термины используются так, как это определено и проиллюстрировано в книге J. Scherzer и A.J. Gruia «Наука и технология гидрокрекинга» (Hydrocracking Science and Technology), ISBN 0-8247-9760-4, изд. Marcel Dekker Inc., New York, 1996. В двухстадийном процессе описанный катализатор может применяться как на первой, так и на второй стадии. Катализатору гидрокрекинга может предшествовать катализатор гидроочистки в отдельном реакторе или он может загружаться в тот же реактор, что и катализатор гидрокрекинга или другой катализатор гидрокрекинга. Расположенный выше по потоку катализатор гидроочистки может применяться как этап предварительной обработки сырья или для гидроочистки рециркулирующих непревращенных материалов. Катализатор гидроочистки может быть использован для специальной цели гидрирования полиядерных ароматических (PNA) соединений для облегчения их конверсии в последующем слое (слоях) катализатора гидрокрекинга. Предложенный катализатор также может применяться в сочетании со

вторым, другим катализатором, таким как катализатор на основе Y цеолита, или в котором имеются, главным образом, аморфные крекирующие компоненты.

В некоторых вариантах осуществления способа согласно изобретению катализатор используется с сырьем или в такой конфигурации, когда входящий поток, проходящий через катализатор, представляет собой исходное сырье или имеет сходство с исходным сырьем. Содержание серы в сырой нефти и, следовательно, в сырье для такого процесса сильно изменяется в зависимости от ее источника. Используемый здесь термин «исходное сырье» означает сырье, которое не подвергалось гидроочистке или которое еще содержит органические соединения серы, что приводит к уровню серы выше 1000 ppm по массе, или которое еще содержит органические соединения азота, что приводит к уровню азота выше 100 ppm по массе (0,01% масс.).

В других воплощениях способа согласно изобретению катализатор используется с сырьем, которое было подвергнуто гидроочистке. Квалифицированные специалисты в области переработки углеводородов знают и могут осуществлять гидроочистку исходного сырья для получения гидроочищенного сырья, которое может быть переработано в способе согласно изобретению. Хотя уровень серы в сырье может составлять между 500 и 1000 ppm по массе, концентрация серы в сырье, прошедшем гидроочистку, составляет менее 500 ppm по массе в одном варианте осуществления способа согласно изобретению и от 5 до 500 ppm по массе в другом варианте. Уровень азота в сырье, прошедшем гидроочистку, составляет менее 100 ppm по массе в одном варианте осуществления способа настоящего изобретения и от 1 до 100 ppm по массе в другом варианте изобретения.

Все ссылки в данном тексте на группы элементов периодической системы сделаны в соответствии с рекомендациями «Новые обозначения» («New Notation») ИЮПАК по периодической системе элементов, на внутренней стороне обложки Справочника по физической химии CRC (Handbook of Chemistry and Physics), ISBN 0-8493-0480-6, CRC Press, Boca Raton, Florida, USA, 80^e издание, 1999-2000. Все ссылки в данном тексте на температуры кипения сделаны на температуры кипения, определенные по стандарту ASTM D2887, т.е. по стандартному методу определения распределения пределов выкипания нефтяных фракций с помощью газовой хроматографии, этот метод доступен на фирме ASTM International.

Следующие примеры приведены для иллюстративных целей, но не для ограничения способа и композиции, определенных в формуле изобретения.

ПРИМЕР I

Катализатор 1

Образец промышленно доступного цеолита LZ-210, подвергнутого обработке паром и обмену с ионами аммония, получен на фирме UOP LLC. Цеолит LZ-210 имеет суммарное молярное отношение диоксида кремния к оксиду алюминия (SiO_2 к Al_2O_3) от 8,0 до 10,0 и размер элементарной ячейки 24,42 ангстрем. Катализатор 1 получают путем совместного размалывания смеси LZ-210, бета-цеолита, у которого суммарное молярное отношение диоксида кремния к оксиду алюминия (SiO_2 к Al_2O_3) равно 23,8 и адсорбционная способность по SF_6 равна 29% масс., бемитного оксида алюминия Catapal™ C (оксид алюминия Catapal C поставляется фирмой Sasol North America, Inc., Houston, Texas, USA), пептизированного азотной кислотой, достаточного количества нитрата никеля, чтобы получить готовый катализатор с 5% масс. никеля (в расчете на NiO), и достаточного количества гептамолибдата аммония, чтобы получить готовый катализатор с 15% масс. молибдена (в расчете на MoO_3). Совместно размолотую смесь подвергают экструзии, получая цилиндрические частицы

диаметром 1,6 мм (1/16 дюйма) и длиной между 3,2 мм (1/8 дюйма) и 12,7 мм (1/2 дюйма), сушат экструдированный материал и затем прокаливают при 500°C (932°F) минимум в течение 90 минут. Полученный катализатор содержит никель и молибден в указанных выше пропорциях. Этот катализатор содержит 45% масс. цеолита LZ-210, 5% масс. бета-цеолита и 50% масс. оксида алюминия в расчете на суммарный вес цеолитов и носителя в сухом состоянии.

Катализатор 2

Катализатор 2 готовят аналогично катализатору 1 за исключением того, что используют больше цеолита LZ-210 и больше бета-цеолита. Полученный катализатор содержит никель и молибден в указанных выше пропорциях для катализатора 1. Этот катализатор содержит 60% масс. LZ-210 цеолита, 10% масс. бета-цеолита и 40% масс. оксида алюминия в расчете на суммарный вес цеолитов и носителя в сухом состоянии.

Катализатор 3 (сравнительный)

Катализатор 3 готовят аналогично катализатору 1 за исключением того, что вместо бета-цеолита используют LZ-210. Полученный катализатор содержит никель и молибден в указанных выше пропорциях для катализатора 1. Этот катализатор содержит 50% масс. LZ-210 цеолита и 50% масс. оксида алюминия в расчете на суммарный вес цеолитов и носителя в сухом состоянии.

Катализатор 4 (сравнительный)

Катализатор 4 готовят аналогично катализатору 2 за исключением того, что вместо бета-цеолита используют LZ-210. Полученный катализатор содержит никель и молибден в указанных выше пропорциях для катализатора 2. Этот катализатор содержит 70% масс. LZ-210 цеолита и 30% масс. оксида алюминия в расчете на суммарный вес цеолитов и носителя в сухом состоянии.

Катализатор 5 (сравнительный)

Катализатор 5 готовят аналогично катализатору 1 за исключением того, что используют больше цеолита LZ-210 и больше бета-цеолита. Полученный катализатор содержит никель и молибден в указанных выше пропорциях для катализатора 1. Этот катализатор содержит 50% масс. LZ-210 цеолита, 12,5% масс. бета-цеолита и 37,5% масс. оксида алюминия, в расчете на суммарный вес цеолитов и носителя в сухом состоянии.

Пример II

Каждый из пяти описанных выше катализаторов подвергают предварительному сульфидированию путем пропускания потока газа, состоящего из 10 об.% H₂S и водорода (остальные 90%), через слой катализатора при начальной температуре 149°C (300°F), при медленном повышении температуры до 413°C (775°F) и выдерживании при этой температуре в течение 6 ч.

Эти пять катализаторов сравнивают по активности и селективности при гидрокрекинге (то есть выходы продуктов) в испытании, моделирующем первую стадию процесса. Конкретно, пять полученных катализаторов испытывают по отдельности при гидрокрекинге с использованием в качестве сырья газойля процесса коксования, подвергнутого гидроочистке и имеющего удельный вес 0,8647 при 15,6°C (60°F) (плотность в градусах Американского нефтяного института 32,15°), температуру начала кипения 94°C (202°F), температуру выкипания 5% масс., равную 170°C (338°F), температуру конца кипения 440°C (824°F) и температуру выкипания 50% масс. 297°C (566°F), при этом 15% масс. сырья выкипают ниже 216°C (420°F).

Каждый катализатор испытывают в режиме, моделирующем первую стадию

процесса, путем пропускания сырья через реактор лабораторного масштаба при LHSV $1,5 \text{ ч}^{-1}$, избыточном общем давлении 9997 кПа(и) (1450 фунт/кв.дюйм(и)) и объемной скорости подачи водорода на единицу объема сырья 1684 нл/л, измеренной при 0°C (32°F) и абсолютном давлении 101,3 кПа(а) (14,7 фунт/кв.дюйм (а)) (10000 SCFB, измеренных при $15,6^\circ\text{C}$ (60°F) и 101,3 кПа (а) (14,7 фунт/кв.дюйм(а))). К сырью добавляют достаточное количество ди-трет-бутилдисульфида для обеспечения концентрации серы 1,70% масс. и, таким образом, для моделирования атмосферы, содержащей сероводород, который присутствует в промышленных реакторах первой стадии гидрокрекинга. Кроме того, к сырью добавляют достаточное количество циклогексиламина для обеспечения концентрации азота 2640 ppm по массе и, таким образом, для моделирования атмосферы, содержащей аммиак, который присутствует в промышленных реакторах первой стадии гидрокрекинга. Температурные условия были отрегулированы таким образом, чтобы поддерживать общую степень превращения сырья, равную 65% масс., в материалы, кипящие при температуре ниже 216°C (420°F), в течение 100 часов. Общая степень превращения сырья представляет собой долю в процентах выходящего потока, кипящего ниже 216°C (420°F), по отношению к сырью за вычетом процента сырья, кипящего при температуре ниже 216°C (420°F). В конце периода 100 ч регистрируют температуру, необходимую для поддержания степени превращения 65% масс. и рассчитывают активность и селективность каждого катализатора по отношению к промышленному эталону. Полученные данные обобщены в таблице. Данные активности и выхода для каждого катализатора указаны в виде разности между фактическим значением активности или выхода для данного катализатора минус действительное значение активности или выхода, полученное для эталона. Чем больше отрицательное значение активности, тем выше активность данного катализатора.

Обозначение катализатора	1	2	3	4	5
Состав цеолита и носителя в сухом виде, % масс.					
Цеолиты	50	70	50	70	62,5
Y цеолит	45	60	50	70	50
Бета-цеолит	5	10	-	-	12,5
Носитель	50	30	50	30	37,5
Весовое отношение цеолитов Y:бета	9	6	нп*	нп*	4
Относительная активность, °C (°F)	-4(-8)	-7(-12)	-2(-3)	-3(-6)	-6(-11)
Относительный выход фракции C ₆ -216°C (C ₆ -420°F), % масс.	+0,7	+0,6	+0,8	+0,7	-0,1
*нп = не применимо					

Как видно из таблицы, каталитическая активность катализатора 1, т.е. катализатора согласно изобретению, содержащего комбинацию бета-цеолита и Y цеолита, имеющего размер элементарной ячейки 24,45 ангстрем, существенно выше, чем таковая для эталона как по активности, так и по выходу. Активность катализатора 1 на $4,4^\circ\text{C}$ (8°F) выше, чем активность эталона и, кроме того, наблюдается существенное преимущество над эталоном в отношении выхода фракции, кипящей от C₆ до 216°C (420°F). Каталитическая активность катализатора 1 также выше активности катализатора 3, т.е. катализатора, который имеет такое же суммарное содержание цеолита, что и катализатор 1, но не содержит бета-цеолита, при почти такой же величине выхода фракции, кипящей от C₆ до 216°C (420°F).

Кроме того, из таблицы видно, что каталитическая активность катализатора 2, другого катализатора согласно изобретению, содержащего комбинацию бета-цеолита и Y цеолита, имеющего размер элементарной ячейки 24,45 ангстрем, существенно

выше, чем таковая для эталона, как по активности, так и по выходу. Активность катализатора 2 на 6,7°C (12°F) выше, чем активность эталона, и также наблюдается существенное преимущество над эталоном в отношении выхода фракции, кипящей от C₆ до 216°C (420°F). Каталитическая активность катализатора 2 также выше таковой для катализатора 4, т.е. катализатора, который имеет такое же суммарное содержание цеолита, что и катализатор 2, но не содержит бета-цеолита, при почти такой же величине выхода фракции, кипящей от C₆ до 216°C (420°F).

Катализатор 5 демонстрирует, что избыток бета-цеолита, когда он используется в сочетании с Y цеолитом, имеющим размер элементарной ячейки 24,45 ангстрем, обеспечивает почти такой же выход фракции, кипящей от C₆ до 216°C (420°F), что и эталонный катализатор.

Формула изобретения

1. Способ гидрокрекинга углеводородного сырья, который включает введение в контакт сырья при температуре от 232 до 454°C и избыточном давлении от 5171 до 24132 кПа (и) в присутствии водорода с катализатором, содержащим носитель, гидрирующий компонент, бета-цеолит и Y цеолит, имеющий размер элементарной ячейки от 24,38 до 24,50 Å, предпочтительно от 24,40 до 24,44 Å, причем катализатор имеет весовое отношение Y цеолита к бета-цеолиту в сухом состоянии от 5 до 12, при этом суммарное содержание бета-цеолита и Y цеолита составляет, по меньшей мере, 40 мас.% в расчете на объединенный вес бета-цеолита, Y цеолита и носителя в сухом состоянии.

2. Способ по п.1, в котором Y цеолит представляет собой предпочтительно LZ-210 цеолит и весовое отношение Y цеолита к бета-цеолиту в сухом состоянии составляет от 6 до 9.

3. Способ по п.1 или 2, в котором катализатор включает носитель и содержит, по меньшей мере, 20 мас.% Y цеолита, и реальное количество бета-цеолита менее 12 мас.% в расчете на объединенный вес бета-цеолита, Y цеолита и носителя в сухом состоянии.

4. Способ по п.1 или 2, в котором Y цеолит имеет общее молярное отношение диоксида кремния к оксиду алюминия от 5,0 до 11,0.

5. Способ по п.1 или 2, в котором Y цеолит получают посредством способа, состоящего из стадий:

- a) частичный аммониевый обмен натриевого Y цеолита;
- b) прокаливание цеолита, полученного на стадии (a), в присутствии водяных паров;
- c) аммониевый обмен цеолита, полученного на стадии (b), или введение в контакт цеолита, полученного на стадии (b), с фторсиликатной солью в виде водного раствора;
- d) прокаливание цеолита, полученного на стадии (c), в присутствии водяных паров.

6. Способ по п.1 или 2, в котором бета-цеолит имеет общее молярное отношение диоксида кремния к оксиду алюминия меньше, чем 30,0 и адсорбционную способность по SF₆, по меньшей мере, 25 мас.%.

7. Способ по п.1 или 2, в котором гидрирующий компонент выбирают из группы, состоящей из компонента группы 6 по ИЮПАК, компонента группы 9 по ИЮПАК и компонента группы 10 по ИЮПАК, и предпочтительно из группы, состоящей из молибдена, вольфрама, никеля, кобальта и их оксидов и сульфидов.

8. Способ по п.1 или 2, в котором при введении в контакт углеводородного сырья получают выходящий поток с меньшей средней температурой кипения, чем у углеводородного сырья, так что, по меньшей мере, 30 мас.% выходящего потока

выкипает при температуре ниже 216°C и предпочтительно, по меньшей мере, 50 мас.% выходящего потока выкипает при температуре ниже 216°C.

5 9. Композиция вещества для гидрокрекинга углеводородного сырья, где композиция вещества содержит катализатор, содержащий носитель, гидрирующий компонент, бета-цеолит и Y цеолит, имеющий размер элементарной ячейки от 24,38 до 24,50 Å, при этом катализатор имеет весовое отношение Y цеолита к бета-цеолиту от 5 до 12 в высушенном состоянии, и Y цеолит предпочтительно включает LZ-210 цеолит, и суммарное содержание бета-цеолита и Y цеолита составляет, по меньшей мере, 40 мас.% в расчете на объединенный вес бета-цеолита, Y цеолита и носителя в сухом состоянии.

10. Композиция по п.9, в которой Y цеолит имеет общее молярное отношение диоксида кремния к оксиду алюминия от 5,0 до 11,0, и гидрирующий компонент выбирают из группы, состоящей из молибдена, вольфрама, никеля, кобальта и их оксидов и сульфидов.

20

25

30

35

40

45

50