

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **039934**

(13) **B1**

**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

**(45)** Дата публикации и выдачи патента  
**2022.03.29**

**(21)** Номер заявки  
**202000173**

**(22)** Дата подачи заявки  
**2019.07.15**

**(51)** Int. Cl. *C10G 35/09* (2006.01)  
*C10G 35/095* (2006.01)  
*C10G 49/06* (2006.01)  
*C10G 49/08* (2006.01)  
*C07C 5/10* (2006.01)  
*B01J 37/02* (2006.01)  
*B01J 37/04* (2006.01)  
*B01J 37/08* (2006.01)  
*B01J 37/32* (2006.01)  
*B01J 29/40* (2006.01)  
*B01J 29/48* (2006.01)  
*B01J 29/87* (2006.01)  
*B01J 29/88* (2006.01)

---

**(54) КАТАЛИЗАТОР ДЛЯ РИФОРМИНГА БЕНЗИНОВЫХ ФРАКЦИЙ, СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ И ПРИМЕНЕНИЕ КАТАЛИЗАТОРА**

---

**(31)** 2018128110

**(32)** 2018.07.30

**(33)** RU

**(43)** 2020.10.30

**(86)** PCT/RU2019/000499

**(87)** WO 2020/027696 2020.02.06

**(71)(73)** Заявитель и патентовладелец:  
**АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО  
"СПЕЦИАЛЬНОЕ  
КОНСТРУКТОРСКО-  
ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ БЮРО  
"КАТАЛИЗАТОР" (RU)**

**(72)** Изобретатель:  
**Степанов Виктор Георгиевич,  
Воробьев Юрий Константинович,  
Нуднова Евгения Александровна,  
Синкевич Павел Леонидович (RU)**

**(56)** US-A-4670614  
EP-A-186479  
RU-C1-2289475

---

**(57)** Предложен катализатор для риформинга бензиновых фракций, гидрирования бензольной фракции или ароматических углеводородов, содержащий оксид алюминия, платину, цеолит со структурой ZSM-5 или ZSM-11. В качестве цеолита катализатор содержит кристаллический ферроалюмосиликат или феррогаллийалюмосиликат со структурой цеолита ZSM-5 или ZSM-11 и имеет следующий состав, мас. %: платина - 0,1-0,5; указанный цеолит - 1-75; оксид алюминия - остальное. Также в изобретении раскрывается способ получения катализатора, описанного выше, способ риформинга бензиновых фракций и способ гидрирования бензольной фракции или ароматических углеводородов. Технический результат - снижение температуры полного выжигания катализаторного кокса на стадии регенерации катализатора, а также увеличение выхода ароматических углеводородов и октанового числа получаемой бензиновой фракции.

---

**039934 B1**

**039934 B1**

### Область техники

Изобретение относится к катализаторам риформинга бензиновых фракций для получения высокооктановых бензиновых фракций и/или ароматических углеводородов, к катализаторам гидрирования бензольных фракций и ароматических углеводородов, а также к способам применения этого катализатора в процессах риформинга и в процессах гидрирования ароматических углеводородов и их фракций. Изобретение может быть использовано в нефтеперерабатывающей и нефтехимической отраслях промышленности.

### Предшествующий уровень техники

Основным процессом получения высокооктановых бензиновых фракций и ароматических углеводородов  $C_6$ - $C_{10}$  из низкооктановых бензиновых фракций является процесс каталитического риформинга, который осуществляют с применением катализаторов, содержащих по меньшей мере один металл из платиновой группы (Гуреев А.А., Жоров Ю.М., Смидович Е.В. "Производство высокооктановых бензинов", М., Химия, 1981, 224 с; Маслянский Г.Н., Шапиро Р.Н., "Каталитический риформинг бензинов", Л., Химия, 1985, 222 с). Для повышения эффективности процесса риформинга применяемые катализаторы постоянно совершенствуются путем изменения природы и концентрации металлов, используемых в качестве активных компонентов и/или промоторов, а также путем изменения соотношения дегидрирующей и кислотной функций.

Одним из путей изменения соотношения дегидрирующей и кислотной функций катализатора риформинга является введение в его состав цеолитного компонента, причем для этого используют цеолиты различных структурных типов. Известны способы различных вариантов риформинга бензиновых фракций с применением цеолитсодержащих катализаторов, например, содержащих широкопористые цеолиты типа L (пат. США № 4645586, C10G 59/02, 1987; пат. США № 4985132, C10G 59/02, 1991; пат. РФ № 2108153, B01J 29/62; B01J 23/34; C10G 61/06, 1998; пат. РФ № 2123382, B01J 29/62; C10G 35/09, 1998) и ZSM-12 (пат. США № 4652360, C10G 35/095, 1987) или узкопористые цеолиты со структурой эрионита, ферьерита и филиппсита (пат. РФ № 2458103, C10G 35/085; B01J 29/54; B01J 29/67; B01J 21/04; B01J 21/12; B01J 32/00; B01J 37/04, 2012; пат. РФ № 2471854, C10G 35/085; C10G 35/095; B01J 23/42; B01J 23/36; B01J 21/04; B01J 29/00; B01J 27/047; B01J 37/02, 2013).

Применение в составе катализаторов риформинга узкопористых цеолитов, к которым относятся эрионит, ферьерит, филиппсит и др., приводит к дополнительной переработке непрореагировавших на металлоксидном катализаторе *n*-парафинов, однако при этом не затрагиваются слаборазветвленные монометилпарафины, имеющие невысокие октановые числа, что приводит к получению бензиновых фракций с относительно низкими октановыми числами. В случае применения в составе катализаторов риформинга широкопористых цеолитов, таких как цеолиты L,  $\beta$ ,  $\omega$  и пр., в переработку вовлекаются высокооктановые сильноразветвленные изопарафины, что в результате протекания побочных реакций гидрокрекинга приводит к снижению выхода бензиновых фракций. Таких недостатков лишены катализаторы, содержащие среднепористые цеолиты со структурой ZSM-5 и ZSM-11, вовлекающие в переработку монометил- и *n*-парафины, и не затрагивающие вследствие молекулярно-ситового эффекта сильноразветвленные изопарафины.

Известен способ приготовления катализаторов риформинга, содержащих 0,01-10 мас.% металлов VIII группы и цеолиты ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-35 и ZSM-38 (пат. США № 4652360, C10G 35/095, 1987). Согласно данному способу катализатор готовят путем прокаливания натриевой формы цеолита при температуре 200-600°C, последующей его пропитки или ионного обмена с водным раствором, содержащим соединения платины или палладия, или платины в сочетании с соединениями металлов VIII группы, прокаливания металлсодержащего цеолита при температуре 150-550°C, последующего ионного обмена с раствором, содержащим соединения щелочных металлов, промывки водой и сушкой при температуре 110°C. В качестве второго металла VIII группы возможно использование иридия или родия. Процесс риформинга осуществляют при температуре 375-575°C и массовой скорости подачи сырья 0,2-5 ч<sup>-1</sup>.

Известен катализатор и способ риформинга (пат. США № 4276151, C10G 35/095, 1981). Согласно данному способу процесс риформинга бензиновых фракций осуществляют при температуре 427-565°C, давлении 0,6-3,4 МПа, массовой скорости подачи сырья 0,5-50 ч<sup>-1</sup> (лучше 1-20 ч<sup>-1</sup>) и мольном отношении водород/углеводороды 1-10 на катализаторе, содержащем платину или смесь платины и рения на оксиде алюминия и 1-15 мас.% цеолита ZSM-5 в аммиачной (NH<sub>4</sub>-) форме.

Известен способ приготовления цеолитсодержащего катализатора риформинга бензиновых фракций (пат. РФ № 2108154, B01J 37/02; B01J 29/40; C10G 35/095, 1998). Согласно данному способу цеолитсодержащий катализатор риформинга получают путем пропитки под избыточным давлением 0,02-0,3 МПа предварительно прокаленного цеолитсодержащего носителя раствором смеси аммиаката платины, соединения промотора и соли натрия или калия при pH 8,5-12 и атомном соотношении натрия или калий:платина - (1-50):1, последующей сушки и прокаливания полученного материала. В качестве носителя используют оксид алюминия в смеси с натриевой формой цеолита ZSM-5, ZSM-8, ZSM-11 в массовом соотношении (35-45):(55-65), а в качестве промотора используют вольфрам и молибден.

Наиболее близким по своей технической сущности и достигаемому эффекту является катализатор

риформинга бензиновых фракций и способ его приготовления (пат. РФ № 2043149, B01J 29/44; C10G 35/09, 1995). Согласно выбранному прототипу катализатор содержит носитель - оксид алюминия, 0,2-1,2 мас.% платины или смесь платины и промотора, выбранного из группы: Re, Ir, Rh, W, Mo в массовом соотношении (0,5-12):1, цеолит типа ZSM-5 или ZSM-8, или ZSM-11 в количестве 50-75% и 0,4-6,8% оксида щелочного металла - Li или Na или K. Катализатор готовят в несколько стадий. Первоначально готовят цеолитсодержащий носитель, для чего смешивают гидроксид алюминия с цеолитом в натриевой форме и добавляют азотную кислоту в качестве пептизатора, полученную смесь формуют в экструдаты, сушат и прокаливают в токе воздуха при температуре 500°C. Полученные экструдаты пропитывают раствором аммиака платины или смесью аммиака платины с соединением промотора при температуре 80-90°C и pH 10, после чего избыток раствора сливают, а экструдаты пропитывают при 80-90°C водным раствором соли щелочного металла (Li, Na или K), после чего избыток раствора сливают, полученный катализатор сушат и прокаливают в токе воздуха при температуре 500°C.

Основными недостатками прототипа и перечисленных выше аналогов являются относительно высокая температуры выгорания кокса, образующегося на цеолитном компоненте катализатора и неполная глубина его выгорания при умеренных температурах регенерации катализатора.

#### Раскрытие изобретения

Задачей изобретения является разработка катализатора риформинга бензиновых фракций и гидрирования ароматических углеводородов и их фракций с пониженной температурой полного выгорания кокса, образующегося на цеолитном компоненте катализатора в условиях процесса, при сохранении высокого уровня активности катализатора, а также способ приготовления такого катализатора, способ риформинга бензиновых фракций и способ гидрирования бензольной фракции и ароматических углеводородов.

Поставленная задача достигается тем, что катализатор риформинга бензиновых фракций содержит 1-75 мас.% кристаллического ферроалюмосиликата или феррогаллийалюмосиликата со структурой цеолита ZSM-5 или ZSM-11, 0,1-0,5% платины, возможно 0,1-1,6% рения и/или олова, 0,1-1,6% хлора, и остальное - оксид алюминия.

Поставленная задача достигается также тем, что катализатор для риформинга бензиновых фракций готовят путем смешения порошка или пасты гидроксида алюминия и кристаллического ферроалюмосиликата или феррогаллийалюмосиликата, возможно с оловосодержащим реагентом, последующего добавления раствора минеральной и/или органической кислоты в качестве пептизатора, формирования полученной смеси, нейтрализации сформованных гранул аммиачным раствором, сушки и прокаливания сформованных гранул носителя, пропитки прокаленных гранул соединениями платины, возможно соединениями олова или рения, возможно в растворах кислот, последующей сушки и прокаливания гранул катализатора, а применяемый ферроалюмосиликат или феррогаллийалюмосиликат имеет структуру цеолита ZSM-5 или ZSM-11.

Поставленная задача достигается также тем, что ферроалюмосиликат имеет мольное отношение  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  в интервале 38-310 и содержит 0,1-1,5 мас.% железа, а феррогаллийалюмосиликат имеет мольное отношение  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  в интервале 61-320 и содержит 0,1-1,2% железа и 0,1-1,5% галлия.

Предпочтительно применяемый катализатор содержит 0,1-0,5 мас.% платины, 0,1-1,6% олова и/или рения и может содержать 0,1-1,6% хлора.

Поставленная задача достигается также тем, что риформинг бензиновых фракций осуществляют путем их контактирования при повышенных температурах и избыточном давлении в присутствии водородсодержащего газа с вышеупомянутым катализатором, содержащим  $\gamma$  оксид алюминия, платину, возможно рений и/или олово, и содержащим 1-75 мас.% кристаллического ферроалюмосиликата или феррогаллийалюмосиликата со структурой цеолита ZSM-5 или ZSM-11.

Поставленная задача достигается так же тем, что вышеупомянутый катализатор применяют для гидрирования бензольной фракции или ароматических углеводородов путем контактирования сырья в присутствии водородсодержащего газа при избыточном давлении с катализатором, содержащим  $\gamma$  оксид алюминия, платину, возможно рений и/или олово, и содержащим 1-75 мас.% кристаллического ферроалюмосиликата или феррогаллийалюмосиликата со структурой цеолита ZSM-5 или ZSM-11.

Основным отличительным признаком предлагаемого способа является применение в составе катализатора кристаллического ферроалюмосиликата или феррогаллийалюмосиликата со структурой цеолита ZSM-5 или ZSM-11.

Катализатор готовят следующим образом. Гидроксид алюминия, полученный по алюминатной технологии по однопоточному или непрерывному осаждению, смешивают с кристаллическим ферроалюмосиликатом или феррогаллийалюмосиликатом, возможно смешивание с растворимым соединением олова, добавляют водный раствор минеральной и/или органической кислоты в качестве пептизатора, гранулируют известными методами в виде экструдатов или сфер, сушат при температуре до 200°C и прокаливают в токе воздуха при температуре 500-650°C. Прокаленные гранулы после охлаждения пропитывают известными методами растворами, содержащими соединения платины или смесь соединений платины и рения, возможно минеральной и/или органической кислоты. Возможна предварительная пропитка со-

единениями олова. После стадии пропитки раствор отделяют от гранул катализатора, катализатор сушат и прокаливают в токе воздуха при температуре 450-550°C. Применяемый при приготовлении катализатора кристаллический ферроалюмосиликат или феррогаллийалюмосиликат имеет структуру цеолита ZSM-5 или ZSM-11 и используется в катионной Na-форме, или в катион-декатинированной HNa-форме, или в декатионированной кислой H-форме.

Для внесения дополнительного количества хлора в катализатор стадию пропитки гранул соединениями платины или смесью соединений платины и промотора осуществляют раствором, содержащим соляную кислоту.

Риформинг бензиновых фракций осуществляют путем контактирования сырья с вышеописанным катализатором в присутствии водородсодержащего газа при температуре 440-560°C, избыточном давлении 0,3-4,0 МПа, объемной скорости подачи жидкого сырья 0,5-10 ч<sup>-1</sup> и мольном отношении водорода к углеводородам 1-10.

Перед использованием катализатора в процессе риформинга его восстанавливают водородом при температуре 450-550°C. После восстановления водородом катализатор может быть предварительно осернен сероводородом и/или сераорганическими соединениями из расчета 0,01-0,07 мас.% серы на катализатор.

Гидрирование бензольной фракции или ароматических углеводородов осуществляют путем контактирования сырья с вышеописанным катализатором в присутствии водородсодержащего газа при температуре 220-400°C, избыточном давлении 0,5-5,0 МПа, объемной скорости подачи жидкого сырья 0,5-10 ч<sup>-1</sup> и мольном отношении водорода к углеводородам 4-15. Перед использованием катализатора в процессе гидрирования его восстанавливают водородом при температуре 400-500°C. В результате гидрирования бензол превращается в циклогексан, который далее частично изомеризуется в метилциклопентан. Варьируя условия процесса, возможно дальнейшее раскрытие 6- и 5-членных углеводородных колец с образованием парафинов C<sub>6</sub> - н-гексана, метилпентанов и диметилбутанов. При гидрировании алкилбензолов первичным продуктом является соответствующий алкилциклогексан, который в зависимости от условий процесса далее может превращаться подобно вышеописанной схеме.

В ходе переработки углеводородного сырья происходит постепенное закоксование катализатора, приводящее к снижению его каталитической активности, что в свою очередь приводит к падению выхода ароматических углеводородов и к снижению октанового числа получаемых бензиновых фракций. Для восстановления начального уровня активности катализатора осуществляют его регенерацию, заключающуюся в регулируемом выжигании коксовых отложений с поверхности катализатора регенерирующим газом с определенным содержанием кислорода. Однако выгорание кокса на металлическом компоненте катализатора, находящемся на оксиде алюминия, происходит более полно и при более низких температурах, чем выгорание кокса, образовавшегося внутри кристаллов алюмосиликатного (цеолитного) компонента, так как вводимые на стадии пропитки катализатора поливалентные катионы металлов (Pt, Re и пр.) не внедряются внутрь кристаллов цеолитов типа ZSM-5 и ZSM-11 и поэтому не влияют на процесс выжигания катализаторного кокса внутри цеолитных каналов. Вследствие этого коксовые отложения, находящиеся внутри цеолитных кристаллов, могут полностью не выгорать при умеренных температурах регенерации и постепенно накапливаться от регенерации к регенерации приводя к снижению уровня активности и/или к сокращению времени межрегенерационного пробега катализатора. Введение же на стадии гидротермального синтеза в кристаллический каркас цеолита атомов железа и галлия при синтезе ферроалюмосиликата или феррогаллийалюмосиликата со структурой ZSM-5 и ZSM-11 приводит к образованию в объеме их кристаллов активных центров, ускоряющих реакции выгорания катализаторного кокса, что в свою очередь приводит к снижению температуры и увеличению глубины выжигания кокса в цеолитном компоненте катализатора при сохранении высокого уровня активности катализатора.

Лучший вариант осуществления изобретения.

Сущность предлагаемого способа и его практическая применимость иллюстрируется нижеприведенными примерами. Примеры № 1-12 описывают приготовление катализатора по предлагаемому способу, пример № 13 - приготовление катализатора подобно прототипу; составы получаемых катализаторов дополнительно представлены в табл. 1. Для иллюстрации достижимости поставленной цели - снижения температуры выгорания кокса, образующегося на цеолитном компоненте катализатора и увеличения полноты его выгорания, приведены примеры № 14-16 и фиг. 1-3 - пример № 14 (фиг. 1) показывает глубину выгорания кокса, образующегося на цеолитном компоненте катализатора, приготовленного аналогично прототипу, а примеры № 15 и 16 (фиг. 2 и 3) иллюстрируют выгорание кокса на цеолитном компоненте предлагаемого катализатора. Примеры № 17-28 иллюстрируют способ применения предлагаемого катализатора в процессе риформинга бензиновых фракций, а пример № 29 - применение катализатора, приготовленного подобно прототипу и приведен для сравнения; результаты испытаний катализаторов приведены в табл. 2. Примеры № 30-32 иллюстрируют способ применения катализатора в процессе гидрирования бензольной фракции и ароматических углеводородов.

Пример 1.

В качестве сырья для приготовления носителя катализатора используют гидроксид алюминия однопоточного осаждения с суммарной влажностью 75%. Гидроксид алюминия в количестве 1000 г при тем-

пературе 20°C пластифицируют 36 мл 46% уксусной кислотой из расчета получения кислотного модуля (мольное отношение кислоты к оксиду алюминия в гидроксиде)  $M_k = 0,12$  и добавляют при перемешивании 28 г порошка кристаллического ферроалюмосиликата со структурой цеолита ZSM-5 в декатионированной кислой H-форме, имеющего мольное отношение  $SiO_2/Al_2O_3 = 86$  и содержащего 0,4 мас.% железа. Полученную жидкотекучую тиксотропную смесь формируют в сферические гранулы капельным методом в дизельной фракции и нейтрализуют их в 18% водном растворе аммиака. Сформованные гранулы проявляют на воздухе в течение 24 ч, сушат при температуре 120°C в течение 4 ч и прокаливают при температуре 550°C в течение 2 ч в токе воздуха с объемной скоростью подачи 500 ч<sup>-1</sup>. Полученные сферические гранулы носителя на основе  $\gamma-Al_2O_3$  содержат 10 мас.% цеолита и имеют диаметр 1,6-2,0 мм, прочность на раздавливание 25 МПа, удельную поверхность 220 м<sup>2</sup>/г. Пористая структура оксида алюминия представлена порами со средним диаметром 70Å и объемом пор 0,6 см<sup>3</sup>/г.

Охлажденные гранулы приготовленного носителя, взятые в количестве 200 г, увлажняют 290 мл водного раствора 0,5% уксусной кислоты при температуре 25°C в течение 0,5 ч, затем в раствор с гранулами носителя при перемешивании добавляют 75 мл раствора нитрата платины (IV) с концентрацией платины 15 г/л и проводят обработку гранул полученным раствором при температуре 60°C в течение 2 ч, после чего смесь декантируют, гранулы катализатора проявляют на воздухе в течение 10 ч, сушат при температуре 110°C в течение 2 ч и прокаливают при 500°C в течение 2 ч. Полученные гранулы катализатора содержат 10 мас.% ферроалюмосиликата со структурой цеолита ZSM-5 и 0,5% платины.

#### Пример 2.

В качестве сырья для приготовления носителя катализатора используют гидроксид алюминия однопоточного осаждения с суммарной влажностью 73%. Гидроксид алюминия в количестве 1000 г пластифицируют раствором 31 г щавелевой кислоты в 124 мл воды при 45°C из расчета получения  $M_k = 0,13$ . Полученную тиксотропную массу смешивают при перемешивании с 30 г порошка кристаллического феррогаллийалюмосиликата со структурой цеолита ZSM-5 в декатионированной H-форме, имеющего мольное отношение  $SiO_2/Al_2O_3 = 92$  и содержащего 0,3 мас.% железа и 0,1% галлия. Гранулирование полученной смеси осуществляют капельным методом в дизельной фракции, а нейтрализацию сформованных гранул проводят в 15% водном растворе аммиака. Сформованные гранулы выдерживают на воздухе в течение 10 часов, сушат при температуре 110°C в течение 4 ч и прокаливают при температуре 600°C в токе сухого воздуха при скорости подачи 1000 ч<sup>-1</sup> в течение 2 ч. Полученные сферические гранулы носителя на основе  $\gamma-Al_2O_3$  содержат 10 мас.% цеолита и имеют диаметр 1,6-1,9 мм, прочность на раздавливание 22 МПа и удельную поверхность 250 м<sup>2</sup>/г.

Охлажденные гранулы приготовленного носителя, взятые в количестве 200 г, увлажняют 290 мл водного раствора 0,5% уксусной кислоты при температуре 20°C в течение 0,5 часа, затем в раствор с гранулами носителя при перемешивании добавляют 45 мл раствора платинохлористоводородной кислоты с концентрацией платины 15 г/л и проводят обработку гранул полученным раствором при температуре 60°C в течение 2 ч, после чего смесь декантируют, гранулы катализатора проявляют на воздухе в течение 10 ч, сушат при температуре 110°C в течение 2 ч и прокаливают при 500°C в течение 2 ч. Полученные гранулы катализатора содержат 10 мас.% феррогаллийалюмосиликата со структурой цеолита ZSM-5, 0,3% платины и 0,5% хлора.

#### Пример 3.

В качестве сырья для приготовления носителя катализатора используют гидроксид алюминия холодного осаждения с суммарной влажностью 80%. Гидроксид алюминия в количестве 1000 г пластифицируют при температуре 22°C раствором 56,5 г лимонной кислоты в 45 мл воды из расчета получения кислотного модуля  $M_k = 0,15$ . В полученную смесь при перемешивании добавляют раствор 2 г тетрахлоорида олова пятиводного в 10 мл воды и 50 г порошка кристаллического ферроалюмосиликата со структурой цеолита ZSM-5 в катионной Na-форме, имеющего мольное отношение  $SiO_2/Al_2O_3 = 310$  и содержащего 1,5 мас.% железа. Гранулирование полученной смеси осуществляют капельным методом в дизельной фракции, а нейтрализацию гранул проводят в 15% водном растворе аммиака. Сформованные гранулы проявляют на воздухе в течение 4 ч, сушат при температуре 110°C в течение 2 ч и прокаливают при 500°C в токе воздуха при объемной скорости подачи 1000 ч<sup>-1</sup> в течение 2 ч. Полученные сферические гранулы носителя на основе  $\gamma-Al_2O_3$  содержат 20 мас.% цеолита и 0,2% олова; гранулы имеют диаметр 1,6-1,8 мм, прочность на раздавливание 21 МПа и средний диаметр пор оксида алюминия 100Å.

Охлажденные гранулы приготовленного носителя, взятые в количестве 200 г, увлажняют 320 мл водного раствора 1% лимонной кислоты при температуре 20°C в течение получаса, затем в раствор с гранулами носителя при перемешивании добавляют 25 мл водного раствора рениевой кислоты с концентрацией рения 35 г/л, 30 мл раствора платинохлористоводородной кислоты с концентрацией платины 15,0 г/л и проводят обработку гранул полученным раствором при 60°C в течение 2 ч, после чего смесь декантируют, гранулы катализатора проявляют на воздухе в течение 10 ч, сушат при температуре 120°C в течение 2 ч и прокаливают при 500°C в течение 2 ч. Полученные гранулы катализатора содержат 20 мас.% ферроалюмосиликата со структурой цеолита ZSM-5, 0,2% платины, 0,3% рения и 0,4% хлора.

## Пример 4.

В качестве сырья для приготовления носителя катализатора используют гидроксид алюминия смешанного осаждения при соотношении гидроксидов алюминия холодного и горячего осаждения 1:1 мас. Смесь гидроксидов алюминия высушивают при 110°C до суммарной влажности 25%, размалывают на шаровой мельнице до порошкообразного состояния с размером частиц не более 50 мкм. Полученный порошок гидроксида алюминия в количестве 1000 г с суммарной влажностью 25% смешивают с 2,7 л деионизированной воды, 38 мл раствора 69% азотной кислоты до получения  $M_k = 0,08$ , после чего при перемешивании добавляют 40 г порошка кристаллического ферроалюмосиликата со структурой цеолита ZSM-5 в декатионированной H-форме, имеющего мольное отношение  $SiO_2/Al_2O_3 = 38$  и содержащего 0,1 мас.% железа. Стадию пластификации и смешивания с порошком цеолита осуществляют при температуре 28°C до содержания в массе 248 г  $Al_2O_3$ /кг смеси. Полученную пластифицированную массу выдерживают в течение 24 ч при температуре 22°C и формируют в сферические гранулы капельным методом в дизельной фракции с последующей нейтрализацией в 15% водном растворе аммиака. Сформованные гранулы провяливают на воздухе при температуре 20°C в течение 24 ч, затем сушат при 110°C в течение 2 ч и прокаливают при температуре 650°C в течение 4 ч в токе сухого воздуха с объемной скоростью подачи 600 ч<sup>-1</sup>. Полученные сферические гранулы носителя на основе  $\gamma-Al_2O_3$  содержат 5 мас.% цеолита, имеют диаметр 1,4-1,8 мм, прочность на раздавливание 28 МПа и средний диаметр пор оксида алюминия 65Å.

Охлажденные гранулы приготовленного носителя в количестве 700 г увлажняют 1000 мл водного раствора 0,3н. соляной кислоты при температуре 20°C в течение 0,5 ч, затем в раствор с гранулами носителя при перемешивании последовательно добавляют 21 мл водного раствора 0,5% уксусной кислоты, 105 мл раствора платинохлористоводородной кислоты с концентрацией платины 15 г/л и проводят обработку гранул полученным раствором при 60°C в течение 2 ч, после чего смесь декантируют, гранулы катализатора провяливают на воздухе в течение 10 ч, сушат при температуре 120°C в течение 2 ч и прокаливают при 500°C в течение 2 ч. Полученные гранулы катализатора содержат 5 мас.% ферроалюмосиликата со структурой цеолита ZSM-5, 0,2% платины, 0,3% олова и 1,4% хлора.

## Пример 5.

В качестве сырья для приготовления носителя катализатора используют гидроксид алюминия непрерывного осаждения с суммарной влажностью 85%. Гидроксид алюминия в количестве 500 г пластифицируют при температуре 20°C смесью кислот, добавляя 3,8 мл раствора 69% азотной кислотой и 3,6 мл 46% уксусной кислоты из расчета получения суммарной величины кислотного модуля  $M_k = 0,12$ , и смешивают с 8,4 г порошка кристаллического феррогаллийалюмосиликата со структурой цеолита ZSM-11 в декатионированной H-форме, имеющего мольное отношение  $SiO_2/Al_2O_3 = 61$  и содержащего 0,1 мас.% железа и 0,3% галлия. Гранулирование полученной смеси в сферические гранулы осуществляют жидкостным методом в керосиновой фракции, а твердение и нейтрализацию гранул проводят в 18% водном растворе аммиака. Сформованные гранулы сушат при температуре 110°C в течение 2 ч и прокаливают в токе сухого воздуха с объемной скоростью 1000 ч<sup>-1</sup> при температуре 550°C в течение 4 ч. Полученные сферические гранулы носителя на основе  $\gamma-Al_2O_3$  содержат 10 мас.% цеолита и имеют диаметр 1,6-2,0 мм, прочность на раздавливание 20 МПа, удельную поверхность 270 м<sup>2</sup>/г и средний диаметр пор оксида алюминия 65Å.

Охлажденные гранулы приготовленного носителя, взятые в количестве 70 г, увлажняют 150 мл водного раствора 0,5% уксусной кислоты при температуре 20°C в течение 0,5 ч, затем в раствор с гранулами носителя при перемешивании последовательно добавляют 10 мл раствора рениевой кислоты с концентрацией рения 35 г/л, 20 мл раствора нитрата платины (IV) с концентрацией платины 15 г/л и проводят обработку гранул полученным раствором при 80°C в течение 2 ч, после чего смесь декантируют, гранулы катализатора провяливают на воздухе в течение 10 ч, сушат при температуре 120°C в течение 2 ч и прокаливают при 500°C в течение 2 ч. Полученные гранулы катализатора содержат 10 мас.% феррогаллийалюмосиликата со структурой цеолита ZSM-11, 0,2% платины и 0,4% рения.

## Пример 6.

В качестве сырья для приготовления носителя катализатора используют гидроксид алюминия однопоточного осаждения с суммарной влажностью 73%. Гидроксид алюминия в количестве 1000 г пластифицируют раствором 31 г щавелевой кислоты в 124 мл воды при 45°C из расчета получения  $M_k = 0,13$ . Полученную тиксотропную массу перемешивают с добавлением 30 г порошка кристаллического феррогаллийалюмосиликата со структурой цеолита ZSM-11 в катион-декаатионированной HNa-форме, имеющего мольное отношение  $SiO_2/Al_2O_3 = 320$  и содержащего 1,1 мас.% железа и 1,5% галлия. Гранулирование полученной смеси осуществляют методом капельной формовки в дизельной фракции, а нейтрализацию гранул проводят в 18% водном растворе аммиака. Сформованные гранулы выдерживают на воздухе в течение 10 ч, сушат при температуре 110°C в течение 4 ч и прокаливают при температуре 600°C в токе сухого воздуха при скорости подачи 1000 ч<sup>-1</sup> в течение 2 ч. Полученные сферические гранулы носителя на основе  $\gamma-Al_2O_3$  содержат 10 мас.% цеолита и 0,5% олова, гранулы имеют диаметр 1,6-1,9 мм, прочность на раздавливание 15 МПа и удельную поверхность 250 м<sup>2</sup>/г.

Охлажденные гранулы приготовленного носителя в количестве 250 г увлажняют 360 мл водного раствора 0,5% соляной кислоты при температуре 20°C в течение 0,5 ч, затем в раствор с гранулами носителя добавляют раствор 4,5 г пятиводного тетраоксида олова в 50 мл воды и проводят обработку гранул полученным раствором в течение часа при температуре 60°C, после чего смесь декантируют, гранулы сушат при температуре 110°C в течение 2 ч и прокаливают при 500°C в течение 2 ч. Охлажденные гранулы увлажняют при температуре 20°C деионизированной водой, затем в раствор с гранулами добавляют при перемешивании 55 мл раствора платинохлористоводородной кислоты с концентрацией платины 15 г/л и проводят обработку гранул полученным раствором первоначально при 20°C, а затем при 70°C, после чего смесь декантируют, гранулы катализатора провяливают на воздухе в течение 10 ч, сушат при температуре 120°C в течение 2 ч и прокаливают при 500°C в течение 2 ч. Полученные гранулы катализатора содержат 10 мас.% феррогаллийалюмосиликата со структурой цеолита ZSM-11, 0,3% платины, 0,5% олова и 0,9% хлора.

Пример 7.

В качестве сырья для приготовления носителя катализатора используют гидроксид алюминия непрерывного осаждения с суммарной влажностью 79%. Пасту данного гидроксида алюминия в количестве 600 г при температуре 25°C пептизируют 9,5 мл раствора 69% азотной кислоты из расчета получения кислотного модуля  $M_k = 0,10$  и смешивают при перемешивании с 0,4 г тетраоксида олова пятиводного в 5 мл воды и 1,3 г порошка кристаллического ферроалюмосиликата со структурой цеолита ZSM-11 в катионной Na-форме, имеющего молярное отношение  $SiO_2/Al_2O_3 = 88$  и содержащего 0,1 мас.% железа. Полученную жидкотекучую тиксотропную смесь формируют методом капельной формовки в дизельной фракции и нейтрализуют их в 20% водном растворе аммиака. Сформованные гранулы провяливают на воздухе в течение 10 ч и сушат первоначально при температуре 60°C в течение 2 ч, а затем при температуре 110°C в течение 4 ч, после чего их прокаливают в течение 3 ч при температуре 550°C в токе сухого воздуха с объемной скоростью подачи 1000 ч<sup>-1</sup>. Полученные гранулы  $\gamma-Al_2O_3$  содержат 1 мас.% цеолита и 0,1% олова, имеют размер 1,6-1,8 мм, прочность на раздавливание 31 МПа, удельную поверхность 210 м<sup>2</sup>/г и пористую структуру со средним диаметром пор 90Å и объемом пор 0,55 см<sup>3</sup>/г.

Охлажденные гранулы приготовленного носителя в количестве 100 г увлажняют в 200 мл деионизированной воды при температуре 20°C в течение 0,5 ч, затем в раствор с гранулами носителя при перемешивании добавляют 16 мл раствора ренийевой кислоты с концентрацией рения 35 г/л, 22 мл раствора нитрата платины (IV) с концентрацией платины 15,0 г/л и проводят обработку гранул полученным раствором при 20°C в течение 2 ч, после чего смесь декантируют, гранулы катализатора провяливают на воздухе в течение 10 ч, сушат при температуре 120°C в течение 2 ч и прокаливают при 500°C в течение 2 ч.

Полученные гранулы катализатора содержат 1 мас.% ферроалюмосиликата со структурой цеолита ZSM-11, 0,3% платины, 0,5% рения и 0,1% олова.

Пример 8.

В качестве сырья для приготовления носителя катализатора используют гидроксид алюминия непрерывного осаждения с суммарной влажностью 79%. Пасту данного гидроксида алюминия в количестве 500 г пластифицируют 5,1 мл раствора 69% азотной кислотой из расчета получения кислотного модуля  $M_k = 0,08$ . Полученную тиксотропную массу гидроксида алюминия перемешивают с 3 г тетраоксида олова пятиводного в 30 мл воды и с 3,2 г порошка кристаллического феррогаллийалюмосиликата со структурой цеолита ZSM-5 в декатионированной H-форме, имеющего молярное отношение  $SiO_2/Al_2O_3 = 212$  и содержащего 0,6 мас.% железа и 1,1% галлия. Смесь формируют в сферические гранулы методом капельной формовки в керосиновой фракции, а нейтрализацию сформованных гранул проводят в 15% водном растворе аммиака. Сформованные гранулы провяливают на воздухе в течение 10 ч и сушат при температуре 110°C в течение 4 ч, после чего их прокаливают в течение 3 ч при температуре 550°C в токе сухого воздуха с объемной скоростью 600 ч<sup>-1</sup>. Полученные гранулы носителя -  $\gamma-Al_2O_3$  размером 1,6-1,8 мм обладают прочностью на раздавливание 20 МПа, удельной поверхностью 250 м<sup>2</sup>/г и содержат 3 мас.% цеолита и 1% олова. Пористая структура оксида алюминия представлена порами со средним диаметром 90Å и объемом пор 0,8 см<sup>3</sup>/г.

Охлажденные гранулы приготовленного носителя, взятые в количестве 100 г, увлажняют 150 мл водного раствора 1% соляной кислоты при температуре 20°C в течение 0,5 ч, затем в раствор с гранулами носителя при перемешивании добавляют 3 мл водного раствора 0,5% уксусной кислоты, 35 мл водного раствора ренийевой кислоты с концентрацией рения 20,0 г/л, 33 мл раствора платинохлористоводородной кислоты с концентрацией платины 15,0 г/л и проводят обработку гранул полученным раствором при 20°C в течение получ, а затем при 80°C в течение 1 ч, после чего раствор декантируют, гранулы катализатора провяливают на воздухе в течение 10 ч, сушат при температуре 110°C в течение 2 ч и прокаливают при 500°C в течение 2 ч. Полученные гранулы катализатора содержат 3 мас.% феррогаллийалюмосиликата со структурой цеолита ZSM-5, 0,4% платины, 0,6% рения, 1% олова и 1,6% хлора.

Пример 9.

В качестве сырья для приготовления носителя катализатора используют гидроксид алюминия не-

прерывного осаждения с суммарной влажностью 85%. Гидроксид алюминия в количестве 1500 г пластифицируют при температуре 20°C смесью кислот, добавляя по 11 мл 69% азотной кислотой и 46% уксусной кислоты из расчета получения суммарной величины кислотного модуля  $M_k = 0,12$ . Полученную тиксотропную массу гидроксида алюминия перемешивают с раствором 7 г тетрахлорида олова пятиводного в 60 мл воды и с 25 г порошка кристаллического феррогаллийалюмосиликата со структурой цеолита ZSM-11 в декатионированной Н-форме, имеющего мольное отношение  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 186$  и содержащего 1,2 мас.% железа и 0,3% галлия. Гранулирование полученной смеси в сферические гранулы осуществляют жидкостным методом в керосиновой фракции, а твердение и нейтрализацию гранул проводят в 18% водном растворе аммиака. Сформованные гранулы сушат при температуре 120°C в течение 2 ч и прокаливают в токе сухого воздуха с объемной скоростью 800 ч<sup>-1</sup> при температуре 550°C в течение 4 ч. Полученные сферические гранулы носителя на основе  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  имеют диаметр 1,6-1,9 мм, прочность на раздавливание 22 МПа, удельную поверхность 260 м<sup>2</sup>/г, средний диаметр пор оксида алюминия 70Å и содержат 10 мас.% цеолита и 1% олова.

Охлажденные гранулы приготовленного носителя в количестве 200 г увлажняют в 400 мл деионизированной воды при температуре 20°C в течение 0,5 ч, затем в раствор с гранулами носителя при перемешивании добавляют 40 мл раствора перрената аммония с концентрацией рения 35 г/л, 15 мл раствора нитрата платины (IV) с концентрацией платины 15,0 г/л и проводят обработку гранул полученным раствором при 20°C в течение 2 ч, после чего смесь декантируют, гранулы катализатора проявляют на воздухе в течение 10 ч, сушат при температуре 120°C в течение 2 ч и прокаливают при 500°C в течение 2 ч. Полученные гранулы катализатора содержат 10 мас.% феррогаллийалюмосиликата со структурой цеолита ZSM-5, 0,1% платины, 0,6% рения и 1,0% олова.

Пример 10.

В качестве сырья для приготовления носителя катализатора используют гидроксид алюминия непрерывного осаждения с суммарной влажностью 80%. В смеситель с Z-образными лопастями загружают 3,0 кг пасты гидроксида алюминия и при постоянном перемешивании добавляют 19 мл 69% азотной кислоты. После перемешивания в течение 15 мин к пластифицированной массе добавляют при перемешивании 1,4 кг порошка кристаллического ферроалюмосиликата со структурой цеолита ZSM-5 в декатионированной Н-форме, имеющего мольное отношение  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 96$  и содержащего 0,5 мас.% железа. Полученную массу с суммарной влажностью 50% формуют на экструдере в черенки с диаметром 3-4 мм и длиной 5-7 мм. Экструдаты выдерживают на воздухе в течение 10 ч, сушат при температуре 110°C в течение 4 ч и прокаливают при 500°C в течение 4 ч. Полученные гранулы носителя содержат 30 мас.%  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и 70% цеолита, имеют прочностью на раздавливание по образующей 7,1 МПа и удельную поверхность 340 м<sup>2</sup>/г.

Охлажденные гранулы приготовленного носителя в количестве 2,0 кг увлажняют 3,3 л водного раствора 0,5% уксусной кислоты при температуре 20°C в течение 0,5 ч, затем в раствор с гранулами носителя при циркуляции раствора добавляют 420 мл раствора нитрата платины (IV) с концентрацией платины 15,0 г/л и проводят обработку гранул полученным раствором первоначально при 20°C в течение 0,5 ч, а затем при 70°C в течение 1 ч, после чего смесь декантируют, гранулы катализатора проявляют на воздухе в течение 10 ч, сушат при температуре 120°C в течение 2 ч и прокаливают при 500°C в течение 2 ч. Полученные гранулы катализатора содержат 70 мас.% ферроалюмосиликата со структурой цеолита ZSM-5 и 0,3% платины.

Пример 11.

В качестве сырья для приготовления носителя катализатора используют гидроксид алюминия смешанного осаждения при соотношении гидроксида алюминия холодного осаждения и горячего 1:1 мас. Смесевой гидроксид алюминия высушивают при 110°C до суммарной влажности ~25%, размалывают на шаровой мельнице до порошкообразного состояния с размером частиц не более 50 мкм. Полученный порошок гидроксида алюминия в количестве 3 кг с суммарной влажностью 25% помещают в смеситель с Z-образными лопастями и смешивают при постоянном перемешивании с 1,5 кг порошка кристаллического феррогаллийалюмосиликата со структурой цеолита ZSM-5 в декатионированной Н-форме, имеющего мольное отношение  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 145$  и содержащего 0,2 мас.% железа и 0,6% галлия. К полученной смеси порошков добавляют при постоянном перемешивании раствор азотной кислоты, содержащий 114 мл 69% азотной кислоты для получения кислотного модуля  $M_k = 0,08$  и 1930 мл воды. Полученную массу перемешивают в течение 20 мин и добавляют 25 г тетрахлорида олова пятиводного в 140 мл воды. Смесь с суммарной влажностью 46% формуют в экструдаты диаметром 4-5 мм и длиной 5-8 мм. Гранулы выдерживают на воздухе в течение 10 ч и сушат при температуре 120°C в течение 4 ч. Прокаливание гранул проводят при температуре 550°C в токе сухого воздуха при его объемной скорости подачи 1000 ч<sup>-1</sup> в течение 4 ч. Полученные гранулы экструдатов на основе  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  содержат 40 мас.% цеолита и 0,2% олова, гранулы обладают прочностью на раздавливание по образующей 8,9 МПа и удельной поверхностью 310 м<sup>2</sup>/г.

Охлажденные гранулы приготовленного носителя в количестве 3,5 кг увлажняют 5,5 л водного рас-



твора 0,1н. соляной кислоты при температуре 20°C в течение 0,5 ч, затем при циркуляции раствора добавляют 130 мл раствора платинохлористоводородной кислоты с концентрацией платины 15 г/л и проводят обработку гранул полученным раствором первоначально при 20°C в течение 0,5 ч, а затем при 70°C в течение 1 ч, после чего смесь декантируют, гранулы катализатора провяливают на воздухе в течение 10 ч, сушат при температуре 120°C в течение 2 ч и прокаливают при 500°C в течение 2 ч. Полученные гранулы катализатора содержат 40 мас.% феррогаллийалюмосиликата со структурой цеолита ZSM-5, 0,1% платины, 0,2% олова и 0,9% хлора.

Пример 12.

В качестве сырья для приготовления носителя катализатора используют гидроксид алюминия непрерывного осаждения с суммарной влажностью 75%. В смеситель с Z-образными лопастями загружают 2,0 кг пасты гидроксида алюминия и при постоянном перемешивании добавляют 222 мл 69% азотной кислоты. После перемешивания пластифицированной массы в течение 15 мин к ней добавляют при постоянном перемешивании 4,0 кг порошка смешанного гидроксида алюминия, полученного после сушки влажной лепешки смешанного гидроксида алюминия при 110°C до влажности ~25% и размола его на шаровой мельнице до частиц с размером менее 50 мкм. Через 30 мин перемешивания в полученную пластифицированную массу вводят 10,5 кг порошка кристаллического феррогаллийалюмосиликата со структурой цеолита ZSM-11 в декатионированной H-форме, имеющего мольное отношение  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 105$  и содержащего 0,4 мас.% железа и 0,1% галлия. Полученную пластифицированную массу гидроксида алюминия с суммарной влажностью 50% экструдировывают в гранулы диаметром 5-7 мм и длиной 7-10 мм. Экструдированные гранулы выдерживают на воздухе при комнатной температуре в течение 10 ч, сушат при 110°C в течение 4 ч и прокаливают в токе воздуха при объемной скорости подачи 500 ч<sup>-1</sup> при температуре 550°C в течение 2 ч. Полученные гранулы носителя содержат 25 мас.%  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и 75% цеолита, гранулы обладают прочностью на раздавливание по образующей 4,8 МПа и удельной поверхностью 350 м<sup>2</sup>/г.

Охлажденные гранулы приготовленного носителя в количестве 14,0 кг увлажняют под вакуумом 25 л деионизированной воды при температуре 20°C в течение 0,5 ч, затем при циркуляции раствора добавляют 1,4 л раствора рениевой кислоты с концентрацией рения 35 г/л и 2,1 л раствора нитрата платины (IV) с концентрацией платины 15,0 г/л и проводят обработку гранул полученным раствором при 20°C в течение 2 ч, после чего смесь декантируют, гранулы катализатора провяливают на воздухе в течение 10 ч, сушат при температуре 110°C в течение 2 ч и прокаливают при 500°C в течение 2 ч. Полученные гранулы катализатора содержат 75 мас.% феррогаллийалюмосиликата со структурой цеолита ZSM-11, 0,2% платины и 0,3% рения.

Пример 13 (для сравнения).

Носитель для катализатора и сам катализатор готовят подобно их приготовлению по прототипу. Для приготовления носителя применяют пасту гидроксида алюминия с влажностью 30%. Пасту гидроксида алюминия в количестве 43 г смешивают с 70 г цеолита ZSM-5 в декатионированной H-форме, имеющего мольное отношение  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 91$ , и добавляют раствор 57% азотной кислоты в качестве пептизатора до получения кислотного модуля  $M_k = 0,05$ . Смесь формуют на экструдере в черенки с диаметром 3-4 мм и длиной 5-7 мм, сушат на воздухе в течение 10 ч и прокаливают в токе воздуха при температуре 500°C в течение 4 ч. Полученные гранулы носителя имеют прочностью на раздавливание по образующей 5,1 МПа и удельную поверхность 340 м<sup>2</sup>/г и содержат 30 мас.%  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и 70% цеолита.

Пропитку 100 г полученного носителя 200 мл раствора нитрата платины (IV) с содержанием платины 2 г/л ведут при температуре 85°C в течение 3 ч, избыток раствора сливают, катализатор сушат на воздухе в течение 10 ч и прокаливают в токе воздуха при температуре 500°C в течение 4 ч. Полученные гранулы катализатора содержат 70 мас.% цеолита ZSM-5 и 0,3% платины.

Пример 14 (для сравнения).

Изучение процесса выжигания катализаторного кокса закоксованного образца осуществляют по контролю изменения массы 0,2 г образца в реакторе, близком к изотермическому. Выжигание кокса проводят путем контактирования с катализатором регенерирующего газа, содержащего 1,3 об.% кислорода в смеси с азотом, которое осуществляют при атмосферном давлении, температуре 500-600°C и скорости подачи газа 50 л/ч.

Выжиганию кокса подвергают носитель примера 13, проработавший 15 ч как катализатор переработки углеводородной фракции C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub> и содержащий 5,1 мас.% кокса.

Выжигание кокса начинают при постоянной температуре 500°C и ведут 60 мин до стабилизации массы образца катализатора; в результате окислительной обработки катализатора было удалено 39% от начального содержания кокса. После повышения температуры регенерации до 520°C и последующего выжигания кокса в течение 60 мин до стабилизации массы образца катализатора было удалено еще 22% от начального содержания кокса. При температуре 550°C было удалено еще 8% кокса. Остаточный кокс в количестве 31% от начального содержания кокса выгорел при температуре 600°C за 70 мин. Общее время выжигания кокса составило ~250 мин. Кривые потери массы образца во времени, за счет выгора-

ния кокса в закоксованном катализаторе, представлены на фиг. 1.

Пример 15.

Аналогичен примеру 14 с тем отличием, что выжиганию кокса подвергают носитель примера 10, проработавший 15 ч как катализатор переработки углеводородной фракции  $C_6-C_8$  и содержащий 5,2 мас.% кокса.

Выжигание кокса начинают при постоянной температуре  $500^\circ C$  и ведут 85 мин до стабилизации массы образца катализатора; в результате окислительной обработки катализатора было удалено 62% от начального содержания кокса. После повышения температуры регенерации до  $520^\circ C$  и последующего выжигания кокса в течение 75 мин до стабилизации массы образца катализатора было удалено еще 28% от начального содержания кокса. Остаточный кокс в количестве 10% от начального содержания кокса выгорел при температуре  $550^\circ C$  за 20 мин. Контрольное повышение температуры до  $600^\circ C$  не привело к дальнейшему изменению массы образца, что подтверждает полное удаление кокса при температуре  $550^\circ C$ . Общее время выжигания кокса составило  $\sim 180$  мин. Кривые потери массы образца во времени, за счет выгорания кокса в закоксованном катализаторе, представлены на фиг. 2.

Пример 16.

Аналогичен примеру 14 с тем отличием, что выжиганию кокса подвергают носитель примера 12, проработавший 100 ч как катализатор переработки углеводородной фракции  $C_6-C_8$  и содержащий 10,2 мас.% кокса.

Выжигание кокса начинают при постоянной температуре  $500^\circ C$  и ведут 80 мин до стабилизации массы образца катализатора; в результате окислительной обработки катализатора было удалено 81% от начального содержания кокса. После повышения температуры регенерации до  $520^\circ C$  и последующего выжигания кокса в течение 60 мин до стабилизации массы образца катализатора было удалено еще 13% от начального содержания кокса. Остаточный кокс в количестве 6% от начального содержания кокса выгорел при температуре  $550^\circ C$  за 20 мин. Контрольное повышение температуры до  $600^\circ C$  не привело к дальнейшему изменению массы образца, что подтверждает полное удаление кокса при температуре  $550^\circ C$ . Общее время выжигания кокса составило  $\sim 160$  мин. Кривые потери массы образца во времени, за счет выгорания кокса в закоксованном катализаторе, представлены на фиг. 3.

Пример 17.

Испытание катализатора в процессе риформинга проводят на лабораторной установке с трубчатым изотермическим реактором. При тестировании катализатора в качестве сырья процесса риформинга применяют модельную фракцию углеводородов  $C_6-C_8$ , содержащую нафтены, *n*-парафины и изопарафины в массовом соотношении 1:1:1. В качестве катализатора используют катализатор примера 10. Перед испытанием катализатор активируют в токе воздуха в течение 1 ч при температуре  $450^\circ C$ , затем продувают азотом и восстанавливают в токе водорода при температуре  $480^\circ C$  в течение 4 ч. Риформинг углеводородной фракции  $C_6-C_8$  осуществляют при температуре  $480^\circ C$ , избыточном давлении 1,0 МПа, объемной скорости подачи жидкого сырья  $2,0 \text{ ч}^{-1}$  и мольном отношении водорода к углеводородам  $H_2/CN = 5$ . При этих условиях получаемая бензиновая фракция  $C_{5+}$  содержит, мас. %: *n*-парафины - 11,4; изопарафины - 29,6; нафтены - 6,2; ароматические углеводороды - 52,8; и имеет октановое число 83,6 ММ.

Примеры 18-28.

Аналогичны примеру 17. Условия процесса риформинга и результаты испытаний катализаторов приведены в табл. 2. Составы катализаторов приведены в табл. 1.

Пример 29 (для сравнения).

Аналогичен примеру 17. В качестве катализатора используют катализатор примера № 13, приготовленный подобно прототипу. Состав катализатора приведен в табл. 1. Условия процесса риформинга и результаты испытаний катализаторов приведены в табл. 2.

Пример 30.

Испытание катализатора в реакциях гидрирования проводят на лабораторной установке с трубчатым изотермическим реактором. Катализатор тестируют в процессе гидрирования бензольной фракции, содержащей % мас: парафины  $C_6$  - 24,6, нафтены  $C_6$  - 4,1, бензол - 34,8, парафины  $C_7$  - 36,5. В качестве катализатора применяют катализатор примера 10. Перед испытанием катализатора его активируют в токе воздуха в течение 1 ч при температуре  $450^\circ C$ , затем продувают азотом и восстанавливают в токе водорода при температуре  $500^\circ C$  в течение 2 ч. Испытание катализатора проводят при температуре  $380^\circ C$ , избыточном давлении 3,0 МПа, объемной скорости подачи жидкого сырья  $5,0 \text{ ч}^{-1}$  и мольном отношении водорода к углеводородам  $H_2/CN = 5$ . При этих условиях конверсия бензола составляет 83%, выход фракции  $C_{5+}$  - 65 мас.% Фракция  $C_{5+}$  содержит 75,9 мас.% парафинов  $C_5-C_7$ , 12,9% нафтенов  $C_6$ , 9,1% бензола, 1,3% толуола и 0,8% ксилолов.

Пример 31.

Аналогичен примеру 30. В качестве сырья процесса гидрирования используют смесь бензола и толуола в соотношении 2:1 мас., в качестве катализатора применяют катализатор примера 1. Превращение сырья проводят при температуре  $300^\circ C$ , давлении 3,0 МПа, объемной скорости подачи жидкого сырья  $2,0 \text{ ч}^{-1}$  и мольном отношении  $H_2/CN = 15$ . При этих условиях конверсия бензола составляет 84%, конвер-

сия толуола - 98%, выход фракции  $C_{5+}$  - 96 мас.% Фракция  $C_{5+}$  содержит 0,1 мас.% парафинов  $C_6$ , 94,9% нафтенов  $C_6$ - $C_7$  и 5,0% бензола с толуолом.

Пример 32.

Аналогичен примеру 30. В качестве сырья процесса гидрирования используют бензол, в качестве катализатора применяют катализатор примера 12. Превращение сырья проводят при температуре 280°C, давлении 5,0 МПа, объемной скорости подачи жидкого сырья 1,7 ч<sup>-1</sup> и мольном отношении  $H_2/CH = 10$ . При этих условиях конверсия бензола составляет 96%, выход фракции  $C_{5+}$  - 97 мас.% Фракция  $C_{5+}$  содержит 0,1 мас.% парафинов  $C_6$ , 24,9% метилциклопентана, 71,2% циклогексана и 3,8% бензола.

Как видно из приведенных примеров № 13-15 и фиг. 1-3 предлагаемый катализатор обладает способностью проводить удаление коксовых отложений с поверхности цеолитного компонента регенерируемого катализатора в более мягких условиях, заключающихся в снижении температуры полного выжигания кокса с 600 до 550°C и сокращении общего времени регенерации. При этом он проявляет высокую активность в процессах риформинга бензиновых фракций и гидрирования ароматических углеводородов. Кроме того, при одинаковых с прототипом условиях процесса риформинга предлагаемый катализатор производит бензиновую фракцию  $C_{5+}$  с большим содержанием ароматических углеводородов и большим октановым числом, чем катализатор прототипа (см. соответственно примеры 17 и 29 в табл. 2).

### Промышленная применимость

Изобретение может быть использовано в нефтеперерабатывающей и нефтехимической отраслях промышленности.

Таблица 1. Характеристика применяемого цеолита и состав катализатора

№ примера	Характеристика цеолита				Состав катализатора, % мас.					
	Структура цеолита	Мольное отношение $SiO_2/Al_2O_3$	Содержание, % мас.		цеолит	Pt	Re	Sn	Cl	$\gamma-Al_2O_3$
			Fe	Ga						
1	ZSM-5	86	0,4	-	10	0,5	-	-	-	остальное
2	ZSM-5	92	0,3	0,1	10	0,3	-	-	0,5	- « -
3	ZSM-5	310	1,5	-	20	0,2	0,3	-	0,4	- « -
4	ZSM-5	38	0,1	-	5	0,2	-	0,3	1,4	- « -
5	ZSM-11	61	0,1	0,3	10	0,2	0,4	-	-	- « -
6	ZSM-11	320	1,1	1,5	10	0,3	-	0,5	0,9	- « -
7	ZSM-11	88	0,1	-	1	0,3	0,5	0,1	-	- « -
8	ZSM-5	212	0,6	1,1	3	0,4	0,6	1,0	1,6	- « -
9	ZSM-11	186	1,2	0,3	10	0,1	0,6	1,0	-	- « -
10	ZSM-5	96	0,5	-	70	0,3	-	-	-	- « -
11	ZSM-5	145	0,2	0,6	40	0,2	-	0,2	0,9	- « -
12	ZSM-11	105	0,4	0,1	75	0,2	0,3	-	-	- « -
13	ZSM-5	91	-	-	70	0,3	-	-	-	- « -

Таблица 2. Условия процесса риформинга и результаты испытаний катализатора

№ примера	Катализатор по примеру №	Параметры процесса риформинга				Состав фракции $C_{5+}$ , % мас.				Октановое число фракции $C_{5+}$ , ММ
		Температура, °C	Давление (изб.), МПа	Объемная скорость подачи сырья, ч <sup>-1</sup>	Мольное отношение $H_2/CH$	н-парафины	изо-парафины	нафтены	арены	
17	10	480	1,0	2,0	5	11,4	29,6	6,2	52,8	83,6
18	12	500	0,7	1,5	5	9,5	25,1	3,1	62,3	85,0
19	1	500	0,5	2,5	3	8,9	22,4	4,4	64,3	86,5
20	2	440	2,0	3,5	1	13,2	35,4	10,1	41,3	81,3
21	3	500	3,0	2,0	6	10,3	24,5	4,3	60,9	84,5
22	4	500	0,7	2,0	4	11,0	27,6	5,4	56,0	83,8
23	5	480	1,5	1,5	5	11,7	30,7	6,6	51,0	83,2
24	6	500	0,7	2,0	5	10,1	22,1	4,8	63,0	86,2
25	7	560	4,0	10,0	10	10,2	26,0	5,2	58,6	84,1
26	8	520	1,0	4,0	5	9,9	22,5	3,3	64,3	86,4
27	9	500	1,0	2,0	5	11,6	31,6	7,5	49,3	82,3
28	11	460	0,3	0,5	5	12,6	34,3	8,8	44,3	82,2
29	13	480	1,0	2,0	5	12,1	32,6	7,8	47,5	82,4

## ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Катализатор для риформинга бензиновых фракций, гидрирования бензольной фракции или ароматических углеводородов, содержащий оксид алюминия, платину, цеолит со структурой ZSM-5 или ZSM-11, отличающийся тем, что в качестве цеолита катализатор содержит кристаллический ферроалюмосиликат или феррогаллийалюмосиликат со структурой цеолита ZSM-5 или ZSM-11 и имеет следующий состав, мас. %: платина - 0,1-0,5; указанный цеолит - 1-75; оксид алюминия - остальное.

2. Катализатор по п.1, отличающийся тем, что ферроалюмосиликат имеет мольное отношение  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  в интервале 38-310 и содержит 0,1-1,5 мас. % железа.

3. Катализатор по п.1, отличающийся тем, что феррогаллийалюмосиликат имеет мольное отношение  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  в интервале 61-320 и содержит 0,1-1,2 мас. % железа и 0,1-1,5 мас. % галлия.

4. Катализатор по любому из пп.1-3, отличающийся тем, что дополнительно включает промотор в количестве 0,1-1,6 мас. %, представляющий собой рений и/или олово.

5. Катализатор по п.1, отличающийся тем, что катализатор дополнительно содержит 0,1-1,6 мас. % хлора.

6. Способ получения катализатора по любому из пп.1-5 для риформинга бензиновых фракций, гидрирования бензольной фракции или ароматических углеводородов путем смешения порошка или пасты гидроксида алюминия и цеолита со структурой ZSM-5 или ZSM-11, добавления раствора минеральной и/или органической кислоты в качестве пептизатора, формирования полученной смеси, нейтрализации сформованных гранул аммиачным раствором, сушки и прокаливания сформованных гранул, пропитки прокаленных гранул носителя соединениями платины, сушки и прокаливания гранул катализатора, отличающийся тем, что в качестве цеолита применяют кристаллический ферроалюмосиликат или феррогаллийалюмосиликат со структурой цеолита ZSM-5 или ZSM-11.

7. Способ по п.6, отличающийся тем, что ферроалюмосиликат имеет мольное отношение  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  в интервале 38-310 и содержит 0,1-1,5 мас. % железа.

8. Способ по п.6, отличающийся тем, что феррогаллийалюмосиликат имеет мольное отношение  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  в интервале 61-320 и содержит 0,1-1,2 мас. % железа и 0,1-1,5 мас. % галлия.

9. Способ по п.6, отличающийся тем, что дополнительно в качестве промотора используют рений и/или олово.

10. Способ по п.6, отличающийся тем, что пропитку прокаленных гранул носителя соединениями платины осуществляют в растворе минеральной и/или органической кислоты.

11. Способ по п.9, отличающийся тем, что смешение гидроксида алюминия с порошком или пастой цеолита осуществляют соединением олова.

12. Способ по п.9, отличающийся тем, что пропитку прокаленных гранул носителя соединениями платины и соединениями промоторов рения и/или олова осуществляют в растворе минеральной и/или органической кислоты.

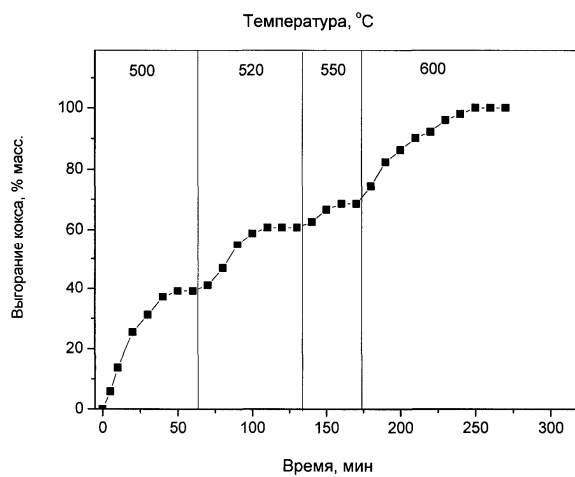
13. Способ по любому из пп.6-12, отличающийся тем, что прокаливание гранул носителя проводят при температуре 500-650°C, прокаливание гранул катализатора проводят при температуре 450-550°C.

14. Способ риформинга бензиновых фракций путем их контактирования в присутствии водородсодержащего газа при повышенных температурах и избыточном давлении с катализатором, отличающийся тем, что в качестве катализатора используют катализатор по любому из пп.1-5.

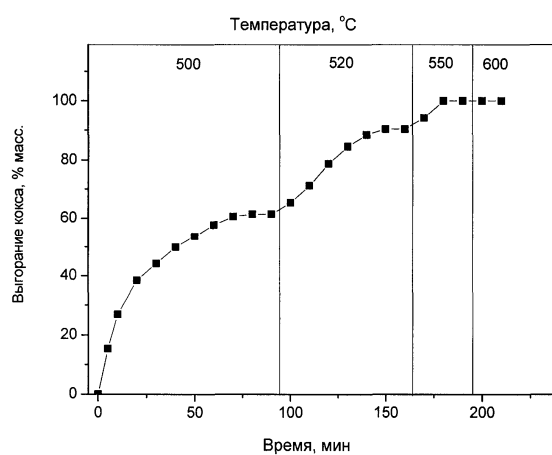
15. Способ по п.14, отличающийся тем, что риформинг бензиновых фракций осуществляют при температуре 440-560°C, избыточном давлении 0,3-4,0 МПа, объемной скорости подачи жидкого сырья 0,5-10 ч<sup>-1</sup> и мольном отношении водорода к углеводородам 1-10.

16. Способ гидрирования бензольной фракции или ароматических углеводородов путем контактирования сырья с катализатором в присутствии водородсодержащего газа при избыточном давлении, отличающийся тем, что используют катализатор по любому из пп.1-5.

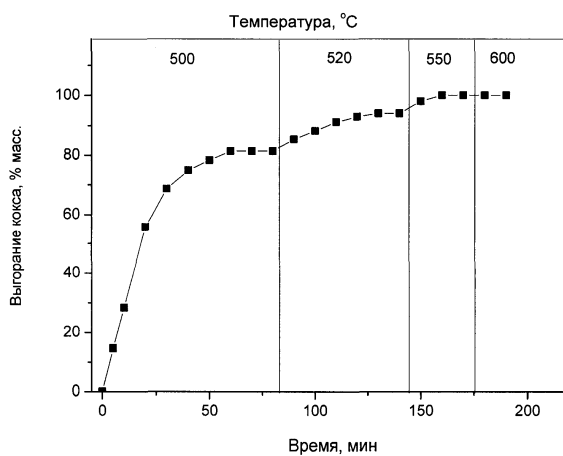
17. Способ по п.16, отличающийся тем, что гидрирование бензольной фракции или ароматических углеводородов осуществляют при температуре 220-400°C, давлении 0,5-5,0 МПа, объемной скорости подачи жидкого сырья 0,5-10 ч<sup>-1</sup> и мольном отношении водорода к углеводородам 4-15.



Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3

