



(51) МПК  
*B01J 21/04* (2006.01)  
*B01J 21/06* (2006.01)  
*B01J 23/656* (2006.01)  
*B01J 27/13* (2006.01)  
*B01J 27/135* (2006.01)  
*B01J 37/02* (2006.01)  
*C10G 35/09* (2006.01)

**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ**

(52) СПК

*B01J 21/04* (2021.05); *B01J 21/06* (2021.05); *B01J 23/656* (2021.05); *B01J 27/13* (2021.05); *B01J 27/135* (2021.05); *C10G 35/09* (2021.05)

(21)(22) Заявка: 2020121223, 19.06.2020

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
19.06.2020Дата регистрации:  
22.09.2021

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 19.06.2020

(45) Опубликовано: 22.09.2021 Бюл. № 27

Адрес для переписки:

190900, Санкт-Петербург, Бокс 1353, ООО  
"Газпром переработка", зам. генерального  
директора Р.Ф. Галиеву

(72) Автор(ы):

Белый Александр Сергеевич (RU),  
Смоликов Михаил Дмитриевич (RU),  
Кирьянов Дмитрий Иванович (RU),  
Затолокина Елена Валерьевна (RU),  
Белопухов Евгений Александрович (RU),  
Шкуруенок Виолетта Андреевна (RU),  
Стуков Антон Владимирович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Общество с ограниченной ответственностью  
"Газпром переработка" (RU)(56) Список документов, цитированных в отчете  
о поиске: WO 2018097762 A1, 31.05.2018. RU  
2289475 C1, 20.12.2006. RU 2471854 C1,  
10.01.2013. US 5922639 A, 13.07.1999. US 4197188  
A, 08.04.1980. WO 1997000305 A1, 03.01.1997.**(54) КАТАЛИЗАТОР ДЛЯ РИФОРМИНГА БЕНЗИНОВЫХ ФРАКЦИЙ И СПОСОБ ЕГО ПРИГОТОВЛЕНИЯ**

(57) Реферат:

Предложен катализатор для риформинга бензиновых фракций, содержащий платину, рений, хлор и носитель, где в качестве носителя катализатор содержит поверхностное соединение дегидратированного оксидфторида цирконила алюминия общей формулы  $Al_2O_3[ZrOF_2]_x$  с весовыми стехиометрическими коэффициентами  $x$  от 0,11 до 0,20 с повышенной общей кислотностью, суммарное количество кислотных центров более 490 мкмоль  $NH_3/g$ , при следующем содержании компонентов, мас. %: платина 0,1-

0,5; хлор 0,1-0,5; носитель остальное. Также предложен способ приготовления катализатора для риформинга бензиновых фракций, который описан выше. Технический результат - разработка катализатора, обеспечивающего при переработке сырья с повышенным содержанием нафтенов (35-50 мас. %) и ОСПС, равной 4-5 ч<sup>-1</sup>, получение риформата с октановым числом не менее 98 ИМ, при этом температура слоя катализатора не выше 470°C. 2 н. и 2 з.п. ф-лы, 2 табл., 10 пр.



(51) Int. Cl.

*B01J 21/04* (2006.01)  
*B01J 21/06* (2006.01)  
*B01J 23/656* (2006.01)  
*B01J 27/13* (2006.01)  
*B01J 27/135* (2006.01)  
*B01J 37/02* (2006.01)  
*C10G 35/09* (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

*B01J 21/04* (2021.05); *B01J 21/06* (2021.05); *B01J 23/656* (2021.05); *B01J 27/13* (2021.05); *B01J 27/135* (2021.05); *C10G 35/09* (2021.05)

(21)(22) Application: **2020121223, 19.06.2020**(24) Effective date for property rights:  
**19.06.2020**Registration date:  
**22.09.2021**

Priority:

(22) Date of filing: **19.06.2020**(45) Date of publication: **22.09.2021** Bull. № 27

Mail address:

**190900, Sankt-Peterburg, Boks 1353, OOO  
 "Gazprom pererabotka", zam. generalnogo  
 direktora R.F. Galievu**

(72) Inventor(s):

**Belyj Aleksandr Sergeevich (RU),  
 Smolikov Mikhail Dmitrievich (RU),  
 Kiryanov Dmitrij Ivanovich (RU),  
 Zatolokina Elena Valerevna (RU),  
 Belopukhov Evgenij Aleksandrovich (RU),  
 Shkurenok Violetta Andreevna (RU),  
 Stukov Anton Vladimirovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Obshchestvo s ogranichennoj otvetstvennostyu  
 "Gazprom pererabotka" (RU)**

(54) **CATALYST FOR REFORMING GASOLINE FRACTIONS AND METHOD FOR PREPARATION THEREOF**

(57) Abstract:

FIELD: catalysts.

SUBSTANCE: proposed is a catalyst for reforming gasoline fractions, containing platinum, rhenium, chlorine and a carrier, wherein the catalyst comprises a surface compound of dehydrated aluminium zirconyl oxodifluoride by the general formula  $Al_2O_3[ZrOF_2]_x$  with weight stoichiometric coefficients x from 0.11 to 0.20 with an increased total acidity as a carrier, a total amount of acidic sites over 490  $\mu\text{mol NH}_3/\text{g}$ , with the following content of the components, wt.%: platinum

0.1 to 0.5; chlorine 0.1 to 0.5; carrier the rest. Also proposed is a method for preparing the above catalyst for reforming gasoline fractions.

EFFECT: development of a catalyst ensuring production of a reformat with an octane number of no less than 98 IM when processing raw materials with a high content of naphthenes (35 to 50 wt.%) and a WHSV of 4 to 5  $\text{h}^{-1}$ , wherein the temperature of the catalyst layer is not higher than 470°C.

4 cl, 2 tbl, 10 ex

Изобретение относится к способам приготовления катализаторов для риформинга бензиновых фракций, применяемого в нефтеперерабатывающей промышленности для производства высокооктановых компонентов моторных топлив.

Каталитический риформинг бензинов (КРБ) остается в настоящее время одним из основных процессов нефтеперерабатывающей промышленности, обеспечивающих потребности общества в высокооктановых моторных топливах, ароматических углеводородах и техническом водороде.

Современное техническое состояние уровня развития процесса КРБ с периодической регенерацией катализаторов обеспечивает производство компонентов бензинов с октановым числом 95-97п.(ИМ) при содержании ароматических углеводородов на уровне 63-67 мас. %, выходом riformата 83-85 мас. % в расчете на сырье и длительностью межрегенерационного цикла 2 года и более [M.R. Rahimpour, Mitra Jafari, Davood Iranshahi / Progress in catalytic naphtha reforming process: A review // Applied Energy 109 (2013) 79-93; Кирьянов Д.И., Смоликов М.Д., Пашков В.В., Проскура А.Г., Затолокина Е.В., Удрас И.Е., Белый А.С. / Современное состояние процесса каталитического риформинга бензиновых фракций. Опыт производства и промышленной эксплуатации катализаторов риформинга серии ПР // Российский химический журнал, 2007, N4, с. 60-68]. Данный уровень достигнут за счет внедрения в середине 90-х годов полиметаллических катализаторов риформинга третьего поколения, а именно бифункциональных катализаторов, основой которых является платина, равномерно распределенная на носителе - оксиде алюминия, промотированном хлором. В промышленной практике в настоящее время используются биметаллические и полиметаллические катализаторы риформинга, причем последние наиболее эффективны [Крачилов Д.К., Тишкина О.Б., Ёлшин А.И., Кузора И.Е., Гурдин В.И. Анализ показателей работы российских и зарубежных катализаторов риформинга на отечественных нефтеперерабатывающих заводах. Нефтепереработка и нефтехимия, 3, 2012, с. 3-11; Белый А.С. / Современное состояние, перспективы развития процесса и катализаторов риформинга бензиновых фракций нефти // Катализ в промышленности, 2014, №5, с. 23-28]. Они содержат 0,25-0,30 мас. % платины, 0,25-0,40 мас. % рения и 0,8-1,2 мас. % хлора. В качестве металлов-модификаторов используются олово, германий, титан, иридий, цирконий и др. Основным преимуществом полиметаллических катализаторов риформинга является их высокая стабильность. Для повышения селективности работы катализаторов используется предварительное сульфидирование. Катализаторы представляют собой черенки диаметром 1,3-1,6 мм с насыпным весом 690-830 кг/м<sup>3</sup> и механической прочностью в пределах 1,2-2,2 кг/мм.

К числу известных относится катализатор [Патент РФ N 2050187, B01J 23/656, 24.03.1992], содержащий носитель, представляющий собой поверхностный окисульфат алюминия формулы  $Al_{20}O_{30-x}(SO_4)_n$ , где  $x=2\div 3$ ,  $n=0.32\div 0.88$  с содержанием сульфат-иона от 3,0 до 8,0 мас. % Катализатор имеет следующий химический состав, мас. %: платина - 0,2÷0,9, рений - 0,2÷0,9, хлор - 0,5÷1,5, носитель - остальное. Катализатор готовят путем введения серосодержащего компонента в гидроксид алюминия с последующей сушкой, формовкой и прокалкой при 580-650°C. Полученный носитель пропитывают раствором соляной, уксусной, платинохлористоводородной, рениевой кислот с последующей сушкой, прокалкой и восстановлением катализатора.

Известным также является катализатор для риформинга бензиновых фракций и способ его приготовления [Патент РФ N 2289475, B01J 23/656, 21/04, 37/02 от 12.08.2005 г., прототип]. Катализатор содержит платину, рений, галоген - хлор или хлор и фтор и носитель - поверхностное соединение дегидратированного моносulfатоцирконата

алюминия общей формулы  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot [\text{ZrO}(\text{SO}_4)]_x$  с весовым стехиометрическим коэффициентом  $x$  от  $0,45 \cdot 10^{-2}$  до  $9,7 \cdot 10^{-2}$  и истинной плотностью менее  $3,3 \pm 0,01$  г/см<sup>3</sup>. Способ приготовления включает получение носителя смешением отмытой от примесей железа и натрия (до 0,02 мас. %) гидроокиси алюминия псевдобемитной структуры с водным раствором моносulfатоциркониевой кислоты  $\text{HZrO}(\text{SO}_4)\text{OH}$ , содержащим органические компоненты (муравьиную, уксусную, щавелевую и лимонную кислоты) с последующей сушкой, формованием и прокаливанием.

Данный катализатор обеспечивает производство риформинг-бензинов с октановым числом не менее 97п. (ИМ) с выходом не менее 86 мас. % в расчете на сырье. При этом содержание ароматических углеводородов в бензине находится на уровне 67 мас. %.

Наиболее близким к предлагаемому является катализатор [Патент РФ №2635353 от 24.11.2016], содержащий платину, рений, хлор и носитель, в качестве которого используют поверхностное соединение дегидратированного оксодифторида циркониила алюминия общей формулы  $\text{Al}_2\text{O}_3[\text{ZrOF}_2]_x$  с весовыми стехиометрическими

коэффициентами  $x$  от  $1,0 \cdot 10^{-2}$  до  $10,0 \cdot 10^{-2}$  при следующем содержании компонентов, мас. %: платина 0,1-0,5, рений 0,1-0,4, хлор 0,7-1,3, носитель - остальное.

Катализатор приготовлен на основе носителя с повышенной кислотностью, что приводит к преимущественному крекингу парафинов  $\text{C}_{7+}$  до легких парафинов  $\text{C}_4\text{-C}_6$ , которые имеют более высокие октановые числа: 80-100 против 0-20 (ИМ), соответственно. Данные реакции протекают при температурах 450-460°C и наряду с реакциями дегидрирования нафтенных обеспечивают жесткость процесса с ИОЧ 95-98, при этом риформат содержит пониженное количество ароматических углеводородов, что позволяет производить товарные автобензины класса 5 с долей риформата до 70 об. %. Катализатор риформинга бензиновых фракций, обеспечивает производство риформинг-бензинов с пониженным содержанием ароматических углеводородов (56-64,5 мас. % или 48-55 об. %) при сохранении октанового числа не менее 97п. (ИМ) и выхода не менее 86 мас. % в расчете на сырье.

Недостатком данного катализатора является невозможность его эксплуатации при повышенных нагрузках по сырью (ОСПС 4-5 ч<sup>-1</sup>) с получением риформата с октановым числом не менее 98 ИМ, при этом температура слоя катализатора не выше 470°C.

Цель настоящего изобретения - разработка катализатора, обеспечивающего при переработке сырья с повышенным содержанием нафтенных (35-50 мас. %) и ОСПС, равной 4-5 ч<sup>-1</sup>, получение риформата с октановым числом не менее 98 ИМ, при этом температура слоя катализатора не выше 470°C.

Указанная цель достигается путем применения катализатора содержащего платину, (возможно) рений, хлор и носитель, в качестве которого используют поверхностное соединение дегидратированного оксодифторида циркониила алюминия общей формулы  $\text{Al}_2\text{O}_3[\text{ZrOF}_2]_x$  с весовыми стехиометрическими коэффициентами  $x$  от 0,11 до 0,20 при следующем содержании компонентов, мас. %: платина 0,1-0,5, (возможно) рений 0,1-0,4, хлор 0,1-0,5, носитель - остальное.

Предлагаемый способ приготовления данного катализатора для риформинга бензиновых фракций включает получение носителя смешением гидроксида алюминия псевдобемитной структуры с водным раствором гексафторциркониевой кислоты  $\text{H}_2\text{ZrF}_6$ , содержащим органические компоненты (муравьиная, уксусная, щавелевая, лимонная кислота или их смесь с общим кислотным модулем не менее 0,01 г-моль<sub>кислоты</sub>/г-

моль  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) с последующей сушкой при необходимости до влажности 58-65 мас. %, формованием в экструдаты диаметром 1,0-3,0 мм, сушкой до влажности не более 20 мас. % и прокаливанием до влажности не более 3 мас. %. При этом происходит образование поверхностного соединения дегидратированного оксодифторида циркониила алюминия общей формулы  $\text{Al}_2\text{O}_3[\text{ZrOF}_2]_x$ , где  $x$  от 0,11 до 0,20. Затем полученный носитель вакуумируют для предотвращения растрескивания мелких пор, смачивают химочищенной водой и обрабатывают водным раствором, содержащим смесь уксусной, платинохлористоводородной и, возможно, рениевой кислот в две стадии: сначала при температуре не более  $30^\circ\text{C}$ , а затем при температуре не менее  $70^\circ\text{C}$ . Далее проводят сушку и прокалику катализатора.

Отличительными признаками предлагаемого изобретения являются:

- в качестве носителя катализатор содержит поверхностные соединения дегидратированного оксодифторида циркониила алюминия общей формулы  $\text{Al}_2\text{O}_3[\text{ZrOF}_2]_x$  с весовыми стехиометрическими коэффициентами  $x$  от 0,11 до 0,20 с повышенной общей кислотностью ( $\Sigma$  количество кислотных центров, мкмоль  $\text{NH}_3/\text{г}$ , более 490);
- носитель обрабатывают сначала под вакуумом водой, а затем смесью, уксусной, платинохлористоводородной и, возможно, рениевой кислот в две стадии: сначала при температуре не более  $30^\circ\text{C}$ , а затем при температуре не менее  $70^\circ\text{C}$ .
- катализатор содержит мас. %: платина 0,1-0,5, рений (возможно) 0,1-0,4, хлор 0,1-0,5, носитель - остальное.

Таким образом, в отличие от прототипа, предлагаемый катализатор содержит повышенное содержание фтора (1,6-3,0 мас. %) и пониженное содержание хлора (0,1-0,5 мас. %), при этом возможно отсутствие рения, а при пропитке отсутствует соляная кислота.

В таблице 1 приведен химический состав и основные физико-химические характеристики носителей катализаторов. Из данных таблицы следует, что предлагаемый носитель по сравнению с известным обладает повышенной общей кислотностью, определенной по результатам термопрограммируемой десорбции аммиака, причем, чем выше содержание фтора в носителе, тем выше количество кислотных центров. При этом предлагаемые катализаторы обладают высокой механической прочностью при сохранении оптимальных текстурных показателей. Химический состав катализаторов представлен в таблице 2. В этой же таблице приведены результаты определения каталитических показателей прототипов, предлагаемых катализаторов и катализаторов сравнения на пилотной установке в процессе риформинга бензиновой фракции.

Использование предлагаемого способа позволит производить товарные автобензины класса 5, удовлетворяющие Технологическому регламенту Таможенного союза 013/2011.

Сущность изобретения иллюстрируется следующими примерами:

- Пример 1-2 описывает известный способ (прототип);
- Примеры 3-7 описывают предлагаемый способ приготовления катализаторов риформинга;
- Примеры 8-10 приведены для сравнения.

Пример 1 иллюстрирует известный способ (прототип) приготовления катализатора риформинга при следующем содержании компонентов, мас. %: платина - 0,35, рений - 0,30, хлор - 1,2, носитель - остальное. В качестве носителя катализатор содержит поверхностное соединение дегидратированного оксодифторида циркониила алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3[\text{ZrOF}_2]_{0,01}$ .

Носитель готовят взаимодействием гидроксида алюминия с раствором гексафторциркониевой кислоты общей формулы  $H_2ZrF_6$  в органической кислоте. В данном примере в качестве органического компонента используют уксусную кислоту. Для приготовления раствора гексафторциркониевой кислоты 1,06 г соли  $ZrO(NO_3)_2$  с содержанием Zr 34 мас. % (0,36 г в расчете на цирконий) растворяют в 5 мл водного раствора, содержащего 0,38 г концентрированной фтористоводородной кислоты (40 мас. %) при комнатной температуре. После полного растворения соли в раствор приливают 1,5 г ледяной уксусной кислоты (величина кислотного модуля 0,026 г-моль кислоты /г-моль  $Al_2O_3$ ). Раствор смешивают с гидроксидом алюминия (52,9 г в расчете на алюминий), имеющим влажность 78 мас. %. Смесь перемешивают, затем подсушивают до остаточной влажности 58 мас. % и формуют в экструдаты диаметром 1,2 мм. Гранулы сушат при 120°C до остаточной влажности 20 мас. % и прокаливают при 580°C до влажности 3 мас. %. Полученный носитель содержит, мас. % (таблица 1, №1): Zr - 0,36, фтор - 0,15 и соответствует общей формуле  $Al_2O_3[ZrOF_2]_{0,01}$ .

Прокаленный носитель (в пересчете на 100 г), предварительно вакуумированный, смачивают химочищенной водой (80 г). Затем носитель обрабатывают 60 мл водного раствора, содержащего 0,35 г платины в виде платинохлористоводородной кислоты, 0,3 г рения в виде рениевой кислоты, 1,0 г хлора в виде соляной кислоты и 2,0 г уксусной кислоты в пересчете на ледяную кислоту. Носитель обрабатывают при перемешивании платину-ренийсодержащим раствором 1 час при температуре 20°C. После проведения холодной пропитки пропиточный раствор нагревают до температуры 75°C и проводят пропитку носителя в течение 40 минут. Затем в пропиточный раствор добавляют 0,05 г щавелевой кислоты в виде водного раствора с концентрацией 50 г/дм<sup>3</sup> и 0,25 г перекиси водорода в виде 30% водного раствора. Обработку продолжают 15 минут при перемешивании, затем раствор сливают, катализатор сушат при 120°C и прокаливают при 500°C в потоке осушенного воздуха до влажности 3 мас. %. Химический состав полученного катализатора приведен в таблице 2.

Катализатор загружают в реактор пилотной установки и проводят восстановление при 500°C при рециркуляции водородсодержащего газа (ВСГ) с кратностью 1100 об. ВСГ / об. катализатора \* час, снижают температуру до 400°C и начинают подавать сырье с объемной скоростью 4,5 час<sup>-1</sup>. Температура реакции варьируется в диапазоне 460-500°C при достижении октанового числа риформатов в пределах 95-100 (ИМ). Результаты каталитических испытаний представлены в таблице 2. При температуре 490°C октановое число риформата достигло 98,1 (ИМ), его выход составил 90,8 мас. %, а содержание ароматических углеводородов в риформате находится на уровне 71,8 мас. %.

Пример 2 иллюстрирует известный способ (прототип) приготовления катализатора риформинга при следующем содержании компонентов, мас. %: платина - 0,35, рений - 0,30, хлор - 1,1, носитель - остальное. В качестве носителя катализатор содержит поверхностное соединение дегидратированного оксидифторида цирконила алюминия  $Al_2O_3[ZrOF_2]_{0,1}$ .

Носитель готовят по примеру 1, но с большим количеством фтора. Для приготовления раствора гексафторциркониевой кислоты 10,6 г соли  $ZrO(NO_3)_2$  (3,6 г в расчете на цирконий) растворяют в 5 мл водного раствора, содержащего 3,8 г концентрированной фтористоводородной кислоты (40 мас. %), затем в раствор приливают 1,5 г ледяной уксусной кислоты (величина кислотного модуля 0,026 г-моль кислоты /г-моль  $Al_2O_3$ ). Раствор смешивают с гидроокисью алюминия, формуют, сушат и прокаливают как в

предыдущем примере. Полученный носитель содержит, мас. % (таблица 1, №2): Zr - 3,6, фтор - 1,5 и соответствует общей формуле  $Al_2O_3[ZrOF_2]_{0,1}$ .

Катализатор готовят аналогично примеру 1. Химический состав полученного катализатора приведен в таблице 2.

5 Каталитические испытания проводят по примеру 1. Результаты каталитических испытаний представлены в таблице 2. При температуре 472°C октановое число риформата достигло 97,0 (ИМ), его выход составил 90,3 мас. %, содержание ароматических углеводородов в риформате находится на уровне 68,8 мас. %.

10 Пример 3 иллюстрирует предлагаемый способ приготовления катализатора риформинга при следующем содержании компонентов, мас. %: платина - 0,35, хлор - 0,4, носитель - остальное. В качестве носителя катализатор содержит поверхностное соединение дегидратированного оксоdifторида циркониила алюминия  $Al_2O_3[ZrOF_2]_{0,11}$ .

15 Носитель готовят по примеру 1 взаимодействием гидроксида алюминия с раствором гексафторциркониевой кислоты общей формулы  $H_2ZrF_6$  в уксусной кислоте. Для приготовления раствора гексафторциркониевой кислоты 11,7 г соли  $ZrO(NO_3)_2$  (4,2 г в расчете на цирконий) растворяют в 10 мл водного раствора, содержащего 4,2 г концентрированной фтористоводородной кислоты (40 мас. %). После растворения соли в раствор приливают 1,5 г ледяной уксусной кислоты (величина кислотного модуля 20 0,026 г-моль кислоты / г-моль  $Al_2O_3$ ). Раствор смешивают с гидроокисью алюминия, формируют, сушат и прокаливают аналогично примеру 1. Полученный носитель содержит, мас. % (таблица 1, пример №3): Zr - 3,6, фтор - 1,5 и соответствует общей формуле  $AlO_3[ZrOF_2]_{0,1}$ .

25 Прокаленный носитель (в пересчете на 100 г), предварительно вакуумированный, смачивают химочищенной водой (80 г). Затем носитель обрабатывают 60 мл водного раствора, содержащего 0,35 г платины в виде платинохлористоводородной кислоты, 2,0 г уксусной кислоты, в пересчете на ледяную кислоту, при перемешивании 1 час при температуре 20°C. После проведения холодной пропитки пропиточный раствор 30 нагревают до температуры 75°C и проводят пропитку носителя в течение 40 минут. Затем в пропиточный раствор добавляют 0,05 г щавелевой кислоты в виде водного раствора с концентрацией 50 г/дм<sup>3</sup> и 0,25 г перекиси водорода в виде 30% водного раствора. Обработку продолжают 15 минут при перемешивании, затем раствор сливают, катализатор сушат при 120°C и прокаливают при 500°C в потоке осушенного воздуха 35 до влажности 3 мас. %. Химический состав полученного катализатора приведен в таблице 2.

40 Каталитические испытания проводят по примеру 1. Результаты каталитических испытаний представлены в таблице 2. При температуре 470°C октановое число риформата достигло 98,2 (ИМ), его выход составил 90,1 мас. %, а содержание ароматических углеводородов в риформате находится на уровне 68,0 мас. %.

45 Пример 4 иллюстрирует предлагаемый способ приготовления катализатора риформинга при следующем содержании компонентов, мас. %: платина - 0,35, хлор - 0,4, носитель - остальное. В качестве носителя катализатор содержит поверхностное соединение дегидратированного оксоdifторида циркониила алюминия  $Al_2O_3[ZrOF_2]_{0,13}$ .

Носитель готовят по примеру 3, но с большим количеством фтора. Для приготовления раствора гексафторциркониевой кислоты 12,0 г соли  $ZrO(NO_3)_2$  (4,1 г в расчете на цирконий) растворяют в 5 мл водного раствора, содержащего 4,3 г концентрированной фтористоводородной кислоты (40 мас. %), затем в раствор приливают 1,5 г ледяной

уксусной кислоты (величина кислотного модуля 0,026 г-моль кислоты /г-моль  $Al_2O_3$ ). Раствор смешивают с гидроокисью алюминия, формуют, сушат и прокаливают как в предыдущем примере. Полученный носитель содержит, мас. % (таблица 1, №4): Zr - 4,8, фтор - 2,0 и соответствует общей формуле  $Al_2O_3[ZrOF_2]_{0,13}$ .

5 Катализатор готовят аналогично примеру 3. Химический состав полученного катализатора приведен в таблице 2.

Каталитические испытания проводят по примеру 1. Результаты каталитических испытаний представлены в таблице 2. При температуре 465°C октановое число риформата достигло 98,1 (ИМ), его выход составил 88,8 мас. %, содержание

10 ароматических углеводородов в риформате находится на уровне 67,3 мас. %.

Пример 5 иллюстрирует предлагаемый способ приготовления катализатора риформинга при следующем содержании компонентов, мас. %: платина - 0,35, хлор - 0,4, носитель - остальное. В качестве носителя катализатор содержит поверхностное

15 соединение дегидратированного оксоdifторида циркония алюминия  $Al_2O_3[ZrOF_2]_{0,17}$ .

Носитель готовят по примеру 3, но с большим количеством фтора. Для приготовления раствора гексафторциркониевой кислоты 12,4 г соли  $ZrO(NO_3)_2$  (4,2 г в расчете на цирконий) растворяют в 5 мл водного раствора, содержащего 4,5 г концентрированной фтористоводородной кислоты (40 мас. %), затем в раствор приливают 1,5 г ледяной

20 уксусной кислоты (величина кислотного модуля 0,026 г-моль кислоты /г-моль  $Al_2O_3$ ).

Раствор смешивают с гидроокисью алюминия, формуют, сушат и прокаливают как в предыдущем примере. Полученный носитель содержит, мас. % (таблица 1, №5): Zr - 6,0, фтор - 2,5 и соответствует общей формуле  $Al_2O_3[ZrOF_2]_{0,17}$ .

25 Катализатор готовят аналогично примеру 3. Химический состав полученного катализатора приведен в таблице 2.

Каталитические испытания проводят по примеру 1. Результаты каталитических испытаний представлены в таблице 2. При температуре 460°C октановое число риформата достигло 98,0 (ИМ), его выход составил 88,0 мас. %, содержание

30 ароматических углеводородов в риформате находится на уровне 66,2 мас. %.

Пример 6 иллюстрирует предлагаемый способ приготовления катализатора риформинга при следующем содержании компонентов, мас. %: платина - 0,35, хлор - 0,4, носитель - остальное. В качестве носителя катализатор содержит поверхностное

соединение дегидратированного оксоdifторида циркония алюминия  $Al_2O_3[ZrOF_2]_{0,20}$ .

Носитель готовят по примеру 3, но с большим количеством фтора. Для приготовления раствора гексафторциркониевой кислоты 12,7 г соли  $ZrO(NO_3)_2$  (4,3 г в расчете на цирконий) растворяют в 5 мл водного раствора, содержащего 4,6 г концентрированной фтористоводородной кислоты (40 мас. %), затем в раствор приливают 1,5 г ледяной

35 уксусной кислоты (величина кислотного модуля 0,026 г-моль кислоты /г-моль  $Al_2O_3$ ).

Раствор смешивают с гидроокисью алюминия, формуют, сушат и прокаливают как в предыдущем примере. Полученный носитель содержит, мас. % (таблица 1, №6): Zr - 7,5, фтор - 3,0 и соответствует общей формуле  $Al_2O_3[ZrOF_2]_{0,20}$ .

Катализатор готовят аналогично примеру 3. Химический состав полученного катализатора приведен в таблице 2.

45 Каталитические испытания проводят по примеру 1. Результаты каталитических испытаний представлены в таблице 2. При температуре 456°C октановое число риформата достигло 98,1 (ИМ), его выход составил 87,3 мас. %, содержание ароматических углеводородов в риформате находится на уровне 65,0 мас. %.



Пример 7 иллюстрирует предлагаемый способ приготовления катализатора риформинга при следующем содержании компонентов, мас. %: платина - 0,35, рений - 0,20, хлор - 0,4, носитель - остальное. В качестве носителя катализатор содержит поверхностное соединение дегидратированного оксидфторида циркония алюминия  $Al_2O_3[ZrOF_2]_{0,13}$ .

Носитель готовят по примеру 3, но с большим количеством фтора. Для приготовления раствора гексафторциркониевой кислоты 12,0 г соли  $ZrO(NO_3)_2$  (4,1 г в расчете на цирконий) растворяют в 5 мл водного раствора, содержащего 4,3 г концентрированной фтористоводородной кислоты (40 мас. %), затем в раствор приливают 1,5 г ледяной уксусной кислоты (величина кислотного модуля 0,026 г-моль кислоты/г-моль  $Al_2O_3$ ). Раствор смешивают с гидроокисью алюминия, формуют, сушат и прокаливают как в предыдущем примере. Полученный носитель содержит, мас. % (таблица 1, №7): Zr - 4,8, фтор - 2,0 и соответствует общей формуле  $Al_2O_3[ZrOF_2]_{0,13}$ .

Катализатор готовят аналогично примеру 3, но с добавлением рения в количестве 0,2 г. рения в виде рениевой кислоты. Химический состав полученного катализатора приведен в таблице 2.

Каталитические испытания проводят по примеру 1. Результаты каталитических испытаний представлены в таблице 2. При температуре 465°C октановое число риформата достигло 98,2 (ИМ), его выход составил 89,0 мас. %, содержание ароматических углеводородов в риформате находится на уровне 67,4 мас. %.

Пример 8 иллюстрирует предлагаемый способ приготовления катализатора риформинга при следующем содержании компонентов, мас. %: платина - 0,35, хлор - 0,4, носитель - остальное. В качестве носителя катализатор содержит поверхностное соединение дегидратированного оксидфторида циркония алюминия  $Al_2O_3[ZrOF_2]_{0,23}$ .

Носитель готовят по примеру 3, но с большим количеством фтора. Для приготовления раствора гексафторциркониевой кислоты 13,0 г соли  $ZrO(NO_3)_2$  (4,4 г в расчете на цирконий) растворяют в 5 мл водного раствора, содержащего 4,7 г концентрированной фтористоводородной кислоты (40 мас. %), затем в раствор приливают 1,5 г ледяной уксусной кислоты (величина кислотного модуля 0,026 г-моль кислоты /г-моль  $Al_2O_3$ ). Раствор смешивают с гидроокисью алюминия, формуют, сушат и прокаливают как в предыдущем примере. Полученный носитель содержит, мас. % (таблица 1, №8): Zr - 8,8, фтор - 3,5 и соответствует общей формуле  $Al_2O_3[ZrOF_2]_{0,23}$ .

Катализатор готовят аналогично примеру 3. Химический состав полученного катализатора приведен в таблице 2.

Каталитические испытания проводят по примеру 1. Результаты каталитических испытаний представлены в таблице 2. При температуре 452°C октановое число риформата достигло 98,2 (ИМ), его выход составил 86,5 мас. %, содержание ароматических углеводородов в риформате находится на уровне 64,1 мас. %.

Пример 9 (для сравнения) иллюстрирует способ приготовления катализатора риформинга при следующем содержании компонентов мас. %: платина - 0,35, хлор - 1,2, цирконий - 0,32, носитель - остальное.

Носитель готовят взаимодействием гидроксида алюминия с раствором соли циркония  $ZrO(NO_3)_2$  в уксусной кислоте. Для этого 0,94 г соли  $ZrO(NO_3)_2$  (0,32 г в расчете на цирконий) растворяют в 5 мл водного раствора, содержащего 1,5 г ледяной уксусной кислоты (величина кислотного модуля 0,026 г-моль кислоты /г-моль  $Al_2O_3$ ). Раствор смешивают с гидроокисью алюминия, формуют, сушат и прокаливают аналогично примеру 2. Полученный носитель содержит (таблица 1, пример №9), мас. %: Zr - 0,32 и

соответствует общей формуле  $Al_2O_3[ZrO]_{0,009}$ .

Далее готовят катализатор по примеру 1, но без добавления рения. Химический состав полученного катализатора приведен в таблице 2.

Каталитические испытания проводят по примеру 1. Результаты каталитических испытаний представлены в таблице 2. При температуре  $497^\circ C$  октановое число риформата достигло 98,1 (ИМ), его выход составил 92,0 мас. %, а содержание ароматических углеводородов в риформате находится на уровне 74,0 мас. %.

Пример 10 (для сравнения) иллюстрирует способ приготовления катализатора риформинга при следующем содержании компонентов мас. %: платина - 0,35, рений - 0,30, хлор - 1,2, цирконий - 0,32, носитель - остальное.

Носитель готовят взаимодействием гидроксида алюминия с раствором соли циркония  $ZrO(NO_3)_2$  в уксусной кислоте. Для этого 0,94 г соли  $ZrO(NO_3)_2$  (0,32 г в расчете на цирконий) растворяют в 5 мл водного раствора, содержащего 1,5 г ледяной уксусной кислоты (величина кислотного модуля 0,026 г-моль кислоты / г-моль  $Al_2O_3$ ). Раствор смешивают с гидроокисью алюминия, формируют, сушат и прокаливают аналогично примеру 2. Полученный носитель содержит (таблица 1, пример №10), мас. %: Zr - 0,32 и соответствует общей формуле  $Al_2O_3[ZrO]_{0,009}$ .

Далее готовят катализатор по примеру 1. Химический состав полученного катализатора приведен в таблице 2.

Каталитические испытания проводят по примеру 1. Результаты каталитических испытаний представлены в таблице 2. При температуре  $492^\circ C$  октановое число риформата достигло 98,0 (ИМ), его выход составил 91,2 мас. %, а содержание ароматических углеводородов в риформате находится на уровне 72,4 мас. %.

Таким образом, предлагаемые катализаторы (таблица 2, примеры 3-7) обеспечивают октановое число риформата не ниже 98 (ИМ) и его выход не ниже 87 мас. % (87,3-90,1 мас. %). Содержание ароматических углеводородов в риформате в этих условиях для предлагаемых катализаторов составило не выше 68 мас. % (65,0-68,0 мас. %), что на 1-7 мас. % ниже, чем для прототипа. Кроме того, температура процесса для достижения жесткости 98 ИМ для предлагаемых катализаторов не превышает  $470^\circ C$  и в сравнении с прототипом снижается на  $2-34^\circ C$ .

Увеличение содержания фтора в катализаторе выше оптимального значения (таблица 2, пример 8) приводит к значительному снижению выхода риформата (87,3 мас. %), несмотря на максимальное снижение ароматических углеводородов в риформате.

Таблица 1 Химический состав и основные характеристики носителей общей формулы  $Al_2O_3 \cdot (ZrOF_2)_x$

№ носителя	Химический состав носителя	Содержание, мас. %		Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Объем пор, см <sup>3</sup> /г	Σ количество кислотных центров, мкмоль NH <sub>3</sub> /г	Коэффициент прочности, кг/мм
		F	Zr				
1	$Al_2O_3[ZrOF_2]_{0,01}$	0,15	0,36	251	0,56	450	1,6
2	$Al_2O_3[ZrOF_2]_{0,1}$	1,5	3,6	254	0,57	490	1,6
3	$Al_2O_3[ZrOF_2]_{0,11}$	1,6	3,8	260	0,57	494	1,5
4	$Al_2O_3[ZrOF_2]_{0,13}$	2,0	4,8	253	0,58	501	1,7
5	$Al_2O_3[ZrOF_2]_{0,17}$	2,5	6,0	255	0,56	506	1,7
6	$Al_2O_3[ZrOF_2]_{0,20}$	3,0	7,5	259	0,57	511	1,6
7	$Al_2O_3[ZrOF_2]_{0,13}$	2,0	4,8	257	0,56	500	1,6
8	$Al_2O_3[ZrOF_2]_{0,23}$	3,5	8,8	258	0,58	516	1,7
9	$Al_2O_3$	0	0,3	260	0,57	440	1,6
10	$Al_2O_3$	0	0,3	250	0,56	442	1,7

Таблица 2 Химический состав носителей и катализаторов, а также результаты определения селективности катализаторов в риформинге бензиновой фракции 108-181 °С

Пример	N носителя (из табл.1)	Содержание в катализаторе, мас.%			Температура процесса, °С	Октановое число риформата (ИМ)	Выход риформата, мас.%	Содержание ароматических углеводородов в риформате, мас.%
		Pt	F	Re				
1 прототип	1	0,35	0,15	0,30	490	98,1	90,8	71,8
2 прототип	2	0,35	1,5	0,30	472	98,0	90,3	68,8
3 предлаг.	3	0,35	1,6	–	470	98,2	90,1	68,0
4 предлаг.	4	0,35	2,0	–	465	98,1	88,8	67,3
5 предлаг.	5	0,35	2,5	–	460	98,0	88,0	66,2
6 предлаг.	6	0,35	3,0	–	456	98,1	87,3	65,0
7 предлаг.	7	0,35	2,0	0,20	465	98,2	89,0	67,4
8 для сравнения	8	0,35	3,5	–	452	98,2	86,5	64,1
9 для сравнения	9	0,35	–	–	497	98,1	92,0	74,0
10 для сравнения	10	0,35	–	0,30	492	98,0	91,2	72,4

Условия: Давление – 2,0 МПа; Объемная скорость подачи сырья – 4,5 час<sup>-1</sup>;  
 Кратность циркуляции водородсодержащего газа – 1100 дм<sup>3</sup>/дм<sup>3</sup> сырья.  
 Сырье: фр. 108-181 °С, н.к. – 108 °С, 10% – 116 °С, 50% – 127 °С, 90% – 154, к.к. – 181 °С.  
 Парафины / Нафтены / Ароматика – 40 / 44 / 16 (мас. %)

## (57) Формула изобретения

1. Катализатор для риформинга бензиновых фракций, содержащий платину, рений, хлор и носитель, отличающийся тем, что в качестве носителя катализатор содержит поверхностное соединение дегидратированного оксодифторида цирконила алюминия общей формулы  $Al_2O_3[ZrOF_2]_x$  с весовыми стехиометрическими коэффициентами x от 0,11 до 0,20 с повышенной общей кислотностью, суммарное количество кислотных центров более 490 мкмоль NH<sub>3</sub>/г, при следующем содержании компонентов, мас. %:

Платина	0,1-0,5
Хлор	0,1-0,5
Носитель	остальное

2. Способ приготовления катализатора для риформинга бензиновых фракций по п. 1, включающий получение носителя смешением гидроксида алюминия псевдобемитной структуры с водным раствором гексафторциркониевой кислоты H<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub>, содержащим органический компонент, где в качестве органического компонента используют уксусную кислоту с общим кислотным модулем не менее 0,01 г-моль кислоты/г-моль Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, формование, сушку, прокаливание, отличающийся тем, что полученный носитель обрабатывают сначала под вакуумом водой, а затем смесью уксусной и платинохлористоводородной в две стадии: сначала при температуре не более 30°С, а затем при температуре не менее 70°С с последующей сушкой, прокаливанием и восстановлением.

3. Катализатор по п. 1, отличающийся тем, что в качестве дополнительного компонента возможно использование рения в количестве 0,1-0,4% мас.

4. Способ приготовления катализатора по п. 2, отличающийся тем, что полученный носитель обрабатывают сначала под вакуумом водой, а затем смесью уксусной, платинохлористоводородной и рениевой кислот.