

(12) МЕЖДУНАРОДНАЯ ЗАЯВКА, ОПУБЛИКОВАННАЯ В
СООТВЕТСТВИИ С ДОГОВОРом О ПАТЕНТНОЙ КООПЕРАЦИИ (РСТ)

(19) Всемирная Организация
Интеллектуальной Собственности
Международное бюро



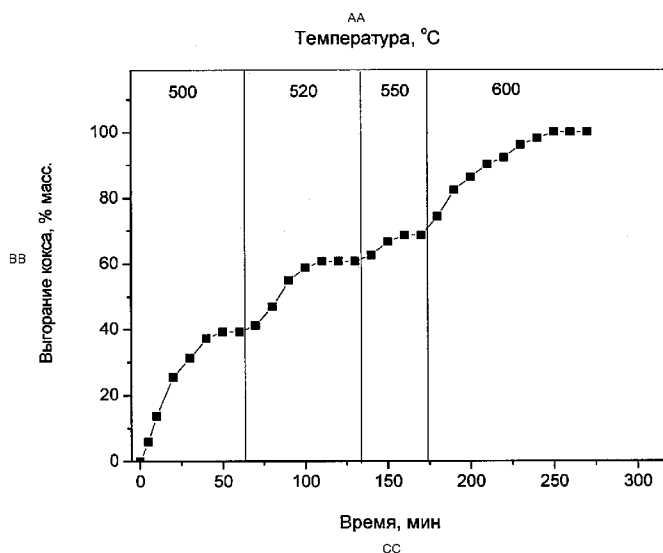
(10) Номер международной публикации
WO 2020/027696 A1

(43) Дата международной публикации
06 февраля 2020 (06.02.2020)

- (51) Международная патентная классификация : 20181281 10 30 июля 2018 (30.07.2018) RU
C10G 35/09 (2006.01) *B01J 37/08* (2006.01)
C10G 35/095 (2006.01) *B01J 37/32* (2006.01)
C10G 49/06 (2006.01) *B01J 29/40* (2006.01)
C10G 49/08 (2006.01) *B01J 29/48* (2006.01)
C07C 5/10 (2006.01) *B01J 29/87* (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01) *B01J 29/88* (2006.01)
B01J 37/04 (2006.01)
- (71) Заявитель : АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО "СПЕЦИАЛЬНОЕ КОНСТРУКТОРСКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ БЮРО "КАТАЛИЗАТОР" (JOINT STOCK COMPANY "SPECIAL DESIGN AND ENGINEERING BUREAU "KATALIZATOR") [RU/RU]; ул. Тихая , 1 г. Новосибирск , 630058, г. Novosibirsk (RU).
- (72) Изобретатели : СТЕПАНОВ , Виктор Георгиевич (STEPANOV, Viktor Georgievich); ул. Полевая , 9, кв. 8 г. Новосибирск , 630128, г. Novosibirsk (RU). ВОРОБЬЕВ , Юрий Константинович (VOROB'EV, Yuriy Konstantinovich); ул. Вахтангова , 3А, кв. 169 г. Новосибирск , 630058, г. Novosibirsk (RU). НУДНО - ВА, Евгения Александровна (NUDNOVA, Evgeniya)
- (21) Номер международной заявки : РСТ/RU20 19/000499
- (22) Дата международной подачи : 15 июля 2019 (15.07.2019)
- (25) Язык подачи : Русский
- (26) Язык публикации : Русский
- (30) Данные о приоритете :

(54) Title: CATALYST FOR REFORMING OF GASOLINE FRACTIONS, METHOD FOR PRODUCING SAME AND THE USE OF THE CATALYST

(54) Название изобретения : КАТАЛИЗАТОР ДЛЯ РИФОРМИНГА БЕНЗИНОВЫХ ФРАКЦИЙ , СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ И ПРИМЕНЕНИЕ КАТАЛИЗАТОРА



Фиг. 1

AA Temperature, °C
BB Carbon burn, wt.%
CC Time, min

(57) Abstract: A catalyst for reforming of gasoline fractions and hydrogenation of benzene fraction or aromatic hydrocarbons is proposed, the catalyst comprising alumina, platinum, zeolite with a structure of ZSM-5 or ZSM-11. As a zeolite, the catalyst comprises crystalline ferro-aluminosilicate or ferro-gallium-aluminosilicate having a zeolite structure of ZSM-5 or ZSM-11 and has the following composition, wt.%: platinum 0.1-0.5, said zeolite 1-75, alumina - the remainder. The invention also discloses a method for preparing the aforementioned catalyst, a method of reforming of gasoline fractions and a method of hydrogenation of benzene fraction or aromatic hydrocarbons. The technical result is a reduced temperature of complete carbon burn from the catalyst during the catalyst regeneration stage, an increase in the aromatic hydrocarbon yield and an increased octane number of the gasoline fraction produced.



WO 2020/027696 A1

Aleksandrovna); ул. Арбузова , 11, кв. 616 г. Новоси - бирск , 630117, g. Novosibirsk (RU). СИНКЕВИЧ , Па - вел Леонидович (**SINKEVICH, Pavel Leonidovich**); ул. Одоевского , 1/9, кв. 106 г. Новосибирск , 630068, g. Novosibirsk (RU).

- (81) Указанные государства (если не указано иначе, для каждого вида национальной охраны): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) Указанные государства (если не указано иначе, для каждого вида региональной охраны): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), евразийский (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), европейский патент (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Опубликована :

— с отчётом о международном поиске (статья 21.3)

(57) Реферат : Предложен катализатор для риформинга бензиновых фракций, гидрирования бензолной фракции или ароматических углеводородов, содержащий оксид алюминия, платину, цеолит со структурой ZSM-5 или ZSV1-11. В качестве цеолита катализатор содержит кристаллический ферроалюмосиликат или феррогаллийалюмосиликат со структурой цеолита ZSM-5 или ZSM-11, и имеет следующий состав, мае. % : платина 0,1-0,5, указанный цеолит 1-75, оксид алюминия - остальное. Также в изобретение раскрывается способ получения катализатора, описанного выше, способ риформинга бензиновых фракций и способ гидрирования бензолной 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.

КАТАЛИЗАТОР ДЛЯ РИФОРМИНГА БЕНЗИНОВЫХ ФРАКЦИИ, СПОСОБ
ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ И ПРИМЕНЕНИЕ КАТАЛИЗАТОРА

Область техники

5 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
10 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
20 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 так же путем изменения соотношения дегидрирующей и кислотной функций.

25 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 X° 4645586, C10G59/02, 1987; пат. США X° 4985132, C10G59/02, 1991; пат. РФ № 2108153, B01J29/62; B01J23/34; C10G61/06, 1998; пат. РФ X° 2123382, B01J29/62; C10G35/09, 1998) и ZSM-12 (пат. США X° 4652360, C10G35/095, 1987) или узкопористые цеолиты со структурой
30

эрионита, ферьерита и филлиппсита (пат. РФ № 2458103, C10G35/085; B01J29/54; B01J29/67; B01J21/04; B01J21/12; B01J32/00; B01J37/04, 2012; пат. РФ № 2471854, C10G35/085; C10G35/095; B01J23/42; B01J23/36; B01J21/04; B01J29/00; B01J27/047; B01J37/02, 2013).

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

 Известен способ приготовления катализаторов риформинга, содержащих
20 0,01-10% мас. металлов VIII группы и цеолиты ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-35 и ZSM-38 (пат. США № 4652360, C10G35/095, 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
25 сочетании с соединениями металлов VIII группы, прокаливании 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
30 при температуре 375-575°C и массовой скорости подачи сырья 0,2-5 ч⁻¹.

 Известен катализатор и способ риформинга (пат. США № 4276151, C10G35/095, 1981). Согласно данному способу процесс риформинга бензиновых

фракций осуществляют при температуре 427-565°С, давлении 0,6-3,4 МПа, массовой скорости подачи сырья 0,5-50 ч⁻¹ (лучше 1-20 ч⁻¹) и мольном отношении водород / углеводороды 1-10 на катализаторе, содержащем платину или смесь платины и рения на оксиде алюминия и 1-15% мае, цеолита ZSM-5 в аммиачной (NH₄⁺) форме.

Известен способ приготовления цеолитсодержащего катализатора риформинга бензиновых фракций (пат. РФ № 2108154, В01J37/02; В01J29/40; С10G35/095, 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 рН 8,5-12 и атомном соотношении натрия или калия : платина - (1-50) : 1, последующей сушки и прокалики 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, В01J29/44; С10G35/09, 1995). Согласно выбранному прототипу катализатор содержит носитель - оксид алюминия, 0,2-1,2% мае, платины или смесь платины и промотора, выбранного из группы: Re, Ir, Rh, W, Mo в массовом соотношении (0,5-1,2):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 формируют в экструдаты, сушат и прокаливают в токе воздуха при температуре 500°С. Полученные экструдаты пропитывают раствором аммиаката платины или смесью аммиаката платины с соединением промотора при температуре 80-90°С и рН=10, после чего избыток раствора сливают, а экструдаты пропитывают при 80-90°С водным раствором соли щелочного металла (Li, Na или K), после чего

избыток раствора сливают, полученный катализатор сушат и прокаливают в потоке 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 так же способ приготовления такого катализатора, способ риформинга бензиновых фракций и способ гидрирования бензолной фракции и ароматических углеводородов.

Поставленная задача достигается тем, что катализатор риформинга бензиновых фракций содержит 1-75% мае. 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 – гамма оксид алюминия.

Поставленная задача достигается так же 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 так же 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% мае. 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.

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

Поставленная задача достигается так же тем, что риформинг бензиновых фракций осуществляют путем контактирования при повышенных температурах и избыточном давлении в присутствии водородсодержащего газа с вышеупомянутым катализатором, содержащим гамма оксид алюминия, платину, возможно рений и/или олово, и содержащим 1-75% мае. 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 гамма оксид алюминия, платину, возможно рений и/или олово, и содержащим 1-75% мае. 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 алуминатной 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 прокалывают 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 соединениями олова. После стадии пропитки раствор отделяют от гранул катализатора, катализатор сушат и прокаливают в токе воздуха при температуре 450-550°С. 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-декатенированной HNa-форме, или в декатенированной кислой H-форме.

10 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°С, избыточном давлении 0,3-4,0 МПа, объемной скорости подачи жидкого сырья 0,5-10 ч⁻¹ и мольном отношении водорода к углеводородам 1-10.

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

25 Гидрирование бензольной фракции или ароматических углеводородов осуществляют путем контактирования сырья с вышеописанным катализатором в присутствии водородсодержащего газа при температуре 220-400°С, избыточном давлении 0,5-5,0 МПа, объемной скорости подачи жидкого сырья 0,5-10 ч⁻¹ и мольном отношении водорода к углеводородам 4-15. Перед использованием катализатора в процессе гидрирования его восстанавливают водородом при температуре 400-500°С. В результате гидрирования бензол превращается в циклогексан, который далее частично изомеризуется в метилциклопентан.

30 Варьируя условия процесса возможно дальнейшее раскрытие 6-ти и 5-тичленных углеводородных колец с образованием парафинов (С₆-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.

30 Лучший вариант осуществления изобретения

Сущность предлагаемого способа и его практическая применимость иллюстрируется нижеприведенными примерами. Примеры 1-12 описывают

приготовление катализатора по предлагаемому способу, пример Ns 13 -
приготовление катализатора подобно прототипу; составы получаемых
катализаторов дополнительно представлены в таблице 1. Для иллюстрации
достижимости поставленной цели - снижения температуры выгорания кокса,
5 образующегося на цеолитном компоненте катализатора и увеличения полноты его
выгорания, приведены примеры NsNs 14-16 и Фиг. 1-3 - пример Ns 14. (Фиг. 1)
показывает глубину выгорания кокса, образующегося на цеолитном компоненте
катализатора, приготовленного аналогично прототипу, а примеры NsNs 15 и 16
(Фиг. 2 и 3) иллюстрируют выгорание кокса на цеолитном компоненте
10 предлагаемого катализатора. Примеры NsNs 17-28 иллюстрируют способ
применения предлагаемого катализатора в процессе риформинга бензиновых
фракций, а пример Ns 29 - применение катализатора, приготовленного подобно
прототипу и приведен для сравнения; результаты испытаний катализаторов
приведены в таблице 2. Примеры NsNs 30-32 иллюстрируют способ применения
15 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%.
20 Гидроксид алюминия в количестве 1000 г при температуре 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 декационированной кислой H-форме, имеющего
25 мольное отношение $SiO_2/Al_2O_3 = 8,6$ и содержащего 0,4% мае. железа. Полученную
жидкотекучую тиксотропную смесь формируют в сферические гранулы капельным
методом в дизельной фракции и нейтрализуют их в 18% водном растворе аммиака.
Сформованные гранулы провяливают на воздухе в течение 24 часов, сушат при
температуре 120°C в течение 4 часов и прокаливают при температуре 550°C в
30 течение 2 часов в токе воздуха с объемной скоростью подачи 500 ч⁻¹. Полученные
сферические гранулы носителя на основе $\gamma-Al_2O_3$ содержат 10% мае. цеолита и
имеют диаметр 1,6-2,0 мм, прочность на раздавливание 25 МПа, удельную

поверхность $220 \text{ м}^2/\text{г}$. Пористая структура оксида алюминия представлена порами с средним диаметром 70 \AA и объемом пор $0,6 \text{ см}^3/\text{г}$.

Охлажденные гранулы приготовленного носителя, взятые в количестве 200 г , увлажняют 290 мл водного раствора $0,5\%$ уксусной кислоты при температуре 25°C в течение $0,5$ часа, 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 часов, после чего смесь декантируют, гранулы катализатора провяливают на воздухе в течение 10 часов, сушат при температуре 110°C в течение 2 часов и прокаливают при 500°C в течение 2 часов. Полученные гранулы катализатора содержат 10% мае. 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 деканионированной H-форме, имеющего мольное отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 92$ и содержащего $0,3\%$ мае. 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 часов и прокаливают при температуре 600°C в токе сухого воздуха при скорости подачи 1000 ч^{-1} в течение 2 часов. Полученные сферические гранулы носителя на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ содержат 10% мае. цеолита и имеют диаметр $1,6\text{-}1,9 \text{ мм}$, прочность на раздавливание 22 МПа и удельную поверхность $250 \text{ м}^2/\text{г}$.

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 часов, после чего смесь декантируют, гранулы катализатора провяливают на воздухе в течение 10 часов, сушат при температуре 110°C в течение 2 часов и прокаливают при 500°C в течение 2 часов. Полученные гранулы катализатора содержат 10% мае. 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 тетраоксида 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% мае. железа. Гранулирование полученной смеси осуществляют капельным методом в дизельной фракции, а нейтрализацию гранул проводят в 15% водном растворе аммиака. Сформованные гранулы провяливают на воздухе в течение 4 часов, сушат при температуре 110°C в течение 2 часов и прокаливают при 500°C в токе воздуха при объемной скорости подачи 1000 ч⁻¹ в течение 2 часов. Полученные сферические гранулы носителя на основе $\gamma-Al_2O_3$ содержат 20% мае. цеолита и 0,2% олова; гранулы имеют диаметр 1,6-1,8 мм, прочность на раздавливание 21 МПа и средний диаметр пор оксида алюминия ЮОА.

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 часов, после чего смесь декантируют, гранулы катализатора провяливают на воздухе в течение 10 часов, сушат при температуре 120°C в течение 2 часов и прокаливают при 500°C в течение 2 часов. Полученные

гранулы катализатора содержат 20% мае. 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, мае. 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 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 деканированной H-форме, имеющего мольное отношение $SiO_2/Al_2O_3 = 38$ и содержащего 0,1% мае. 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 часов 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 часов, затем сушат при 110°C в течение 2 часов и прокаливают при температуре 650°C в течение 4 часов в токе сухого воздуха с объемной скоростью подачи 600 ч⁻¹. Полученные сферические гранулы носителя на основе $\gamma-Al_2O_3$ содержат 5% мае. цеолита, имеют диаметр 1,4-1,8 мм, прочность на раздавливание 28 МПа и средний диаметр пор оксида алюминия 65А.

Охлажденные гранулы приготовленного носителя в количестве 700 г увлажняют 1000 мл водного раствора 0,3 н соляной кислоты при температуре 20°C в течение 0,5 часа, затем в раствор с гранулами носителя при перемешивании последовательно добавляют 211 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 часов, после чего смесь декантируют, гранулы катализатора провяливают на воздухе в

течение 10 часов, сушат при температуре 120°C в течение 2 часов и прокаливают при 500°C в течение 2 часов. Полученные гранулы катализатора содержат 5% мае, ферроалюмосиликата со структурой цеолита ZSM-5, 0,2% платины, 0,3% олова и 1,4% хлора.

5 Пример 15.

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 кислоты и 3,6 мл 46%

10 уксусной кислоты из расчета получения суммарной величины кислотного модуля $M_k \equiv 0,12$, и смешивают с 8,4 г порошка кристаллического феррогаллийалюмосиликата со структурой цеолита ZSM-11 в деканионированной H-форме, имеющего мольное отношение $SiO_2/Al_2O_3 = 61$ и содержащего 0,1% мае, железа и 0,3% галлия. Гранулирование полученной смеси в сферические гранулы

15 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 часов и прокаливают в токе сухого воздуха с объемной скоростью 1000 ч⁻¹ при температуре 550°C в течение 4 часов. Полученные сферические гранулы носителя на основе $\gamma-Al_2O_3$ содержат

20 10% мае цеолита и имеют диаметр 1,6-2,0 мм, прочность на раздавливание 20 МПа, удельную поверхность 270 м²/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

25 20°C в течение 0,5 часа, затем в раствор с гранулами носителя при перемешивании последовательно добавляют 10 мл раствора уксусной кислоты с концентрацией 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 часов, после чего смесь декантируют, гранулы катализатора провяливают на воздухе в течение

30 10 часов, сушат при температуре 120°C в течение 2 часов и прокаливают при 500°C в течение 2 часов. Полученные гранулы катализатора содержат 10% мае.

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 3л щавелевой кислоты в 124 мл воды при 45°C из расчета получения $M_{кк} = 0,13$. Полученную тиксотропную массу перемешивают с добавлением 30 г порошка кристаллического феррогаллийалюмосиликата со структурой цеолита ZSM-11 в катион-деканированной HNa-форме, имеющего мольное отношение $SiO_2/Al_2O_3 \approx 320$ и содержащего 1,1% масс. 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 часов, сушат при температуре 110°C в течение 4 часов и прокаливают при температуре 600°C в токе сухого воздуха при скорости подачи 1000 ч⁻¹ в течение 2 часов. Полученные сферические гранулы носителя на основе γ - Al_2O_3 содержат 10% масс. цеолита и 0,5% олова, гранулы имеют диаметр 1,6-1,9 мм, прочность на раздавливание 15 МПа и удельную поверхность 250 м²/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 часа, затем в раствор с гранулами носителя добавляют раствор 4,5 г пятиводного тетрахлорида 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 часов и прокаливают при 500°C в течение 2 часов. 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 115 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 часов, сушат при температуре 1120°C в течение 2 часов и прокаливают при 500°C в

течение 2 часов. Полученные гранулы катализатора содержат 10% мае. феррогаллийалюмосиликата со структурой цеолита ZSM-11, 0,3% платины, 0,5% олова и 0,9% хлора.

Пример 7.

- 5 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
- 10 $M_K \approx 0,10$ и смешивают при перемешивании с 0,4 г тетрахлорида 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% мае. железа. Полученную жидкотекучую тиксотропную смесь формируют методом капельной формовки в
- 15 дизельной фракции и нейтрализуют их в 20% водном растворе аммиака. Сформованные гранулы проявляют на воздухе в течение 10 часов и сушат первоначально при температуре 60°C в течение 2-х часов, а затем при температуре 110°C в течение 4 часов, после чего их прокаливают в течение 3 часов при температуре 550°C в токе сухого воздуха с объемной скоростью подачи 1000 ч⁻¹.
- 20 Полученные гранулы $\gamma-Al_2O_3$ содержат 1% мае. цеолита и 0,1% олова, имеют размер 1,6-1,8 мм, прочность на раздавливание 31 МПа, удельную поверхность 210 м²/г и пористую структуру со средним диаметром пор 90А и объемом пор 0,55 см³/г.
- Охлажденные гранулы приготовленного носителя в количестве 100 г
- 25 увлажняют в 200 мл деионизированной воды при температуре 20°C в течение 0,5 часа, затем в раствор с гранулами носителя при перемешивании добавляют 16 мл раствора рениевой кислоты с концентрацией рения 3,5 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 часов, после чего смесь декантируют,
- 30 гранулы катализатора проявляют на воздухе в течение 110 часов, сушат при температуре 1120°C в течение 2 часов и прокаливают при 500°C в течение 2 часов.

Полученные гранулы катализатора содержат 1% мае., 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 декационированной Н-форме, имеющего мольное отношение $SiO_2/Al_2O_3 = 212$ и содержащего 0,6% мае. 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 проявляют на воздухе в течение 10 часов и сушат при температуре 110°C в течение 4 часов, после чего их прокаливают в течение 3 часов при температуре 550°C в токе сухого воздуха с объемной скоростью 600 ч⁻¹. Полученные гранулы носителя - $\gamma-Al_2O_3$ размером 1,6-1,8 мм обладают прочностью на раздавливание 20 МПа, удельной поверхностью 250 м²/г и содержат 3% мае. цеолита и 1% олова.
- Пористая структура оксида алюминия представлена порами со средним диаметром 90А и объемом пор 0,8 см³/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 часа, затем в раствор с гранулами носителя при перемешивании добавляют 3 мл водного раствора 0,5% уксусной кислоты, 35 мл водного раствора рениевой 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 получаса, а затем при 80°C в течение 1 часа, после чего раствор декантируют, гранулы катализатора проявляют на воздухе в течение 10 часов, сушат при температуре 110°C в течение 2 часов и прокаливают при 500°C в течение 2 часов. Полученные

гранулы катализатора содержат 3% мае. феррогаллийалюмосиликата с 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 непрерывного осаждения с суммарной влажностью 85%. Гидроксид алюминия в количестве 1500 г пластифицируют при температуре 20°C смесью кислот, добавляя по 11 мл 69% азотной кислоты и 46% уксусной кислоты из расчета получения суммарной величины кислотного модуля $M_{кк} = 0,12$. Полученную тиксотропную массу гидроксида алюминия перемешивают с раствором 7 г тетраоксида 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 $SiO_2/Al_2O_3 = 186$ и содержащего 1,2% мае. 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 часов и прокаливают в токе сухого воздуха с объемной скоростью 800 ч⁻¹ при температуре 550°C в течение 4 часов. Полученные сферические гранулы носителя на основе $\gamma-Al_2O_3$ имеют диаметр 1,6-1,9 мм, прочность на раздавливание 22 МПа, удельную поверхность 260 м²/г, средний диаметр пор оксида алюминия 70А и содержат 10% мае. 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 часа, затем в раствор с гранулами носителя при перемешивании добавляют 40 мл раствора перрената аммония с концентрацией рения 35 г/л, 115 мл раствора нитрата платины (IV) с концентрацией платины 115,0 г/л и проводят обработку гранул полученным раствором при 20°C в течение 2 часов, после чего смесь декантируют, гранулы катализатора провяливают на воздухе в течение 10 часов, сушат при температуре 120°C в течение 2 часов и прокаливают при 500°C в течение 2 часов. Полученные гранулы катализатора содержат 10% мае.

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 5 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 минут к пластифицированной массе 10 добавляют при перемешивании 1,4 кг порошка кристаллического ферроалюмосиликата со структурой цеолита ZSM-5 в деканионированной H-форме, имеющего мольное отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 96$ и содержащего 0,5% мае. железа. Полученную массу с суммарной влажностью 50% формируют на экструдере в черенки с диаметром 3-4 мм и длиной 5-7 мм. Экструдаты выдерживают на 15 воздухе в течение 10 часов, сушат при температуре 110°C в течение 4 часов и прокаливают при 500°C в течение 4 часов. Полученные гранулы носителя 20 содержат 30% мае. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и 70% цеолита, имеют прочностью на раздавливание по образующей 7,1 МПа и удельную поверхность 340 м²/г.

- Охлажденные гранулы приготовленного носителя в количестве 2,0 кг 20 увлажняют 3,3 л водного раствора 0,5% уксусной кислоты при температуре 20°C в течение 0,5 часа, 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 25 течение 0,5 часа, а затем при 70°C в течение 1 часа, после чего смесь декантируют, гранулы катализатора провяливают на воздухе в течение 10 часов, сушат при температуре 120°C в течение 2 часов и прокаливают при 500°C в течение 2 часов. Полученные гранулы катализатора содержат 70% мае. ферроалюмосиликата со 25 структурой цеолита ZSM-5 и 0,3% платины.

Пример 11.

- В качестве сырья для приготовления носителя катализатора используют 30 гидроксид алюминия смесового осаждения при соотношении гидроксида алюминия холодного осаждения и горячего 1:1 мае. 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 деканированной Н-форме, имеющего мольное отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 145$ и содержащего 0,2% мае, 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.

10 Полученную массу перемешивают в течение 20 минут и добавляют 25 г тетрахлорида олова пятиводного в 140 мл воды. Смесь с суммарной влажностью 46% формируют в экструдаты диаметром 4-5 мм и длиной 5-8 мм. Гранулы выдерживают на воздухе в течение 10 часов и сушат при температуре 120°C в течение 4 часов. Прокаливание гранул проводят при температуре 550°C в токе

15 сухого воздуха при его объемной скорости подачи 1000 ч⁻¹ в течение 4 часов. Полученные гранулы экструдатов на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ содержат 40% мае, цеолита и 0,2% олова, гранулы обладают прочностью на раздавливание по образующей 8,9 МПа и удельной поверхностью 310 м²/г.

Охлажденные гранулы приготовленного носителя в количестве 3,5 кг

20 увлажняют 5,5 л водного раствора 0,1 н соляной кислоты при температуре 20°C в течение 0,5 часа, 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 часа, а затем при 70°C в течение 1 часа, после чего смесь декантируют, гранулы катализатора провяливают на воздухе в течение 10 часов, сушат при температуре 120°C в течение 2 часов и прокаливают при 500°C в течение 2 часов. Полученные гранулы катализатора содержат 40% мае, феррогаллийалюмосиликата со структурой цеолита ZSM-5, 0,1% платины, 0,2% олова и 0,9% хлора.

Пример 12.

30 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 ил при постоянном перемешивании добавляют 222 мл 69% азотной кислоты. После перемешивания пластифицированной массы в течение 15 минут 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 размол его на шаровой мельнице до частиц с размером менее 50 мкм. Через 30 минут перемешивания полученную пластифицированную массу вводят 10,5 кг порошка кристаллического феррогаллийалюмосиликата со структурой цеолита ZSM-11 в деканионированной H-форме, имеющего мольное отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 105$ и содержащего 0,4% мае. железа и 0,1% галлия. Полученную пластифицированную массу гидроксида алюминия с суммарной влажностью 50% экструдируют в гранулы диаметром 5-7 мм и длиной 7-10 мм. Экструдированные гранулы выдерживают на воздухе при комнатной температуре в течение 10 часов, сушат при 110°C в течение 4-х часов и прокаливают в токе воздуха при объемной скорости подачи 500 ч^{-1} при температуре 550°C в течение 2-х часов. Полученные гранулы носителя содержат 25% мае. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и 75% цеолита, гранулы обладает прочностью на раздавливание по образующей 4,8 МПа и удельной поверхностью $350 \text{ м}^2/\text{г}$.

Охлажденные гранулы приготовленного носителя в количестве 14,0 кг увлажняют под вакуумом 25 л деионизированной воды при температуре 20°C в течение 0,5 часа, 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 часов, после чего смесь декантируют, гранулы катализатора провяливают на воздухе в течение 110 часов, сушат при температуре 110°C в течение 2 часов и прокаливают при 500°C в течение 2 часов. Полученные гранулы катализатора содержат 75% мае. 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 декационированной Н-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

5 мм, сушат на воздухе в течение 10 часов и прокаливают в токе воздуха при температуре 500°C в течение 4 часов. Полученные гранулы носителя имеют прочностью на раздавливание по образующей 5,1 МПа и удельную поверхность $340 \text{ м}^2/\text{г}$ и содержат 30% мае. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 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 часов и прокаливают в токе воздуха при температуре 500°C в течение 4 часов. Полученные гранулы катализатора содержат 70% мае. цеолита ZSM-5 и 0,3% платины.

15 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

20 азотом, которое осуществляют при атмосферном давлении, температуре $500\text{-}600^\circ\text{C}$ и скорости подачи газа 50 л/ч.

Выжиганию кокса подвергают носитель примера 13, проработавший 15 ч как катализатор переработки углеводородной фракции $\text{C}_6\text{-C}_8$ и содержащий 5,1% мае. кокса.

25 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

30 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 выгорания кокса в закоксованном катализаторе, представлены на Фиг. 1,

Пример 15.

5 Аналогичен примеру 14 с тем отличием, что выжиганию кокса подвергают носитель примера 10, проработавший 15 ч как катализатор переработки углеводородной фракции C₆-C₈ и содержащий 5,2% мае. кокса.

10 Выжигание кокса начинают при постоянной температуре 500°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°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
15 при температуре 550°C за 20 мин. Контрольное повышение температуры до 600°C не привело к дальнейшему изменению массы образца, что подтверждает полное удаление кокса при температуре 550°C. Общее время выжигания кокса составило ~180 мин. Кривые потери массы образца во времени, за счет выгорания кокса в закоксованном катализаторе, представлены на Фиг. 2.

20 Пример 16.

Аналогичен примеру 14 с тем отличием, что выжиганию кокса подвергают носитель примера 12, проработавший 100 ч как катализатор переработки углеводородной фракции C₆-C₃ и содержащий 10,2% мае. кокса.

25 Выжигание кокса начинают при постоянной температуре 500°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°C и последующего выжигания кокса в течение 60 мин до стабилизации массы образца катализатора было удалено еще 13% от начального содержания кокса.
30 Остаточный кокс в количестве 6% от начального содержания кокса выгорел при температуре 550°C за 20 мин. Контрольное повышение температуры до 600°C не привело к дальнейшему изменению массы образца, что подтверждает

полное удаление кокса при температуре 550°C . Общее время выжигания кокса составило — 160 мин. Кривые потери массы образца во времени за счет выгорания кокса в закоксованном катализаторе, представлены на Фиг. 3.

Пример 17.

- 5 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 $\text{C}_6\text{-C}_8$, содержащую нафтены, n-парафины и изопарафины в массовом соотношении 1:1:1. В качестве катализатора используют катализатор
- 10 примера 10. Перед испытанием катализатор активируют в токе воздуха в течение 1 часа при температуре 450°C , затем продувают азотом и восстанавливают в токе водорода при температуре 480°C в течение 4 часов. Риформинг углеводородной фракции $\text{C}_6\text{-C}_8$ осуществляют при температуре 480°C , избыточном давлении 1,0 МПа, объемной скорости подачи жидкого сырья $2,0 \text{ ч}^{-1}$ и мольном отношении
- 15 водорода к углеводородам $\text{H}_2/\text{C}_\text{H} = 5$. При этих условиях получаемая бензиновая фракция C_{5+} содержит, % мае.: n-парафины - 11,4; изопарафины - 29,6; нафтены - 6,2; ароматические углеводороды - 52,8; и имеет октановое число 83,6 ММ.

Примеры 18-28.

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

Пример 29 (для сравнения).

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

Пример 30.

- 30 Испытание катализатора в реакциях гидрирования проводят на лабораторной установке с трубчатым изотермическим реактором. Катализатор тестируют в процессе гидрирования бензолной фракции, содержащей % мае.: 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 часа при температуре 450°C, затем продувают азотом и восстанавливают в токе водорода при температуре 500°C в течение 2 часов. Испытание катализатора проводят при температуре 380°C, избыточном давлении 3,0 МПа, объемной скорости подачи жидкого сырья 5,0 ч⁻¹ и мольном отношении водорода к углеводородам $H_2/CH = 5$. При этих условиях конверсия бензола составляет 83%, выход фракции C_{5+} - 65% мае. Фракция C_{5+} содержит 75,9% мае. 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 мае., в качестве катализатора применяют катализатор примера 1. Превращение сырья проводят при температуре 300°C, давлении 3,0 МПа, объемной скорости подачи жидкого сырья 2,0 ч⁻¹ и мольном отношении $H_2/CH = 15$. При этих условиях конверсия бензола составляет 84%, конверсия толуола - 98%, выход фракции C_{5+} - 96% мае. Фракция C_{5+} содержит 0,1% мае. 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⁻¹ и мольном отношении $H_2/CH = 10$. При этих условиях конверсия бензола составляет 96%, выход фракции C_{5+} - 97% мае. Фракция C_{5+} содержит 0,1% мае. парафинов C_6 , 24,9% метилциклопентана, 71,2% циклогексана и 3,8% бензола.

Как видно из приведенных примеров N2N2 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°C до 550°C и сокращении общего времени регенерации. При этом он проявляет высокую активность в процессах риформинга бензиновых фракций и гидрирования ароматических

24

углеводородов. Кроме того, при одинаковых условиях процесса риформинга предлагаемый катализатор производит бензиновую фракцию, C₅₊ 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.

15

20

25

30

Таблица 1. Характеристика применяемого цеолита и состав катализатора, а.

№ примера	Характеристика цеолита				Состав катализатора, % мас.					
	Структура цеолита	Мольное отношение SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Содержание, % мас.		цеолит	Pt	Re	Sn	Cl	γ-Al ₂ O 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.
Таблица 2. Условия процесса риформинга и результаты испытаний катализатора.

№ при мера	Катализатор № по примеру	Параметры процесса риформинга				Состав фракции C ₅₊ , % мас.				Октановое число фракции C ₅₊ , ММ
		Температура, °С	Давление (изб.), МПа	Объемная скорость подачи сырья, ч ⁻¹	Мольное отношение H ₂ /СН	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, % мае.:

платина	0,1-0,5
указанный цеолит	1-75
оксид алюминия	остальное

2. Катализатор по п.1, отличающийся тем, что ферроалюмосиликат имеет мольное отношение SiO_2/Al_2O_3 в интервале 38-310 и содержит 0,1-1,5% мае. железа.

3. Катализатор по п.1, отличающийся тем, что феррогаллийалюмосиликат имеет мольное отношение SiO_2/Al_2O_3 в интервале 61-320 и содержит 0,1-1,2% мае. железа и 0,1-1,5% галлия.

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

5. Катализатор по п.1, отличающийся тем, что катализатор содержит 0,1-1,6% мае. 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, формования полученной смеси, нейтрализации сформованных гранул аммиачным раствором, сушки и прокаливании сформованных гранул, пропитки прокаленных гранул носителя соединениями платины, сушки и прокаливании гранул катализатора, отличающийся тем, что в качестве цеолита применяют кристаллический

ферроалюмосиликат или феррогаллийалюмосиликат со структурой цеолита ZSM-5 или ZSM-11.

5 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% мае. 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% мае. железа и 0,1-1,5% галлия.

10 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.

15 11. Способ по п. 9, отличающийся тем, что смешение гидроксида алюминия с порошком или пастой цеолита осуществляют с промотором, представляющим соединение 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.

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

25 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.

30 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⁻¹ 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 и 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⁻¹ и мольном отношении водорода к углеводородам 4-15.

10

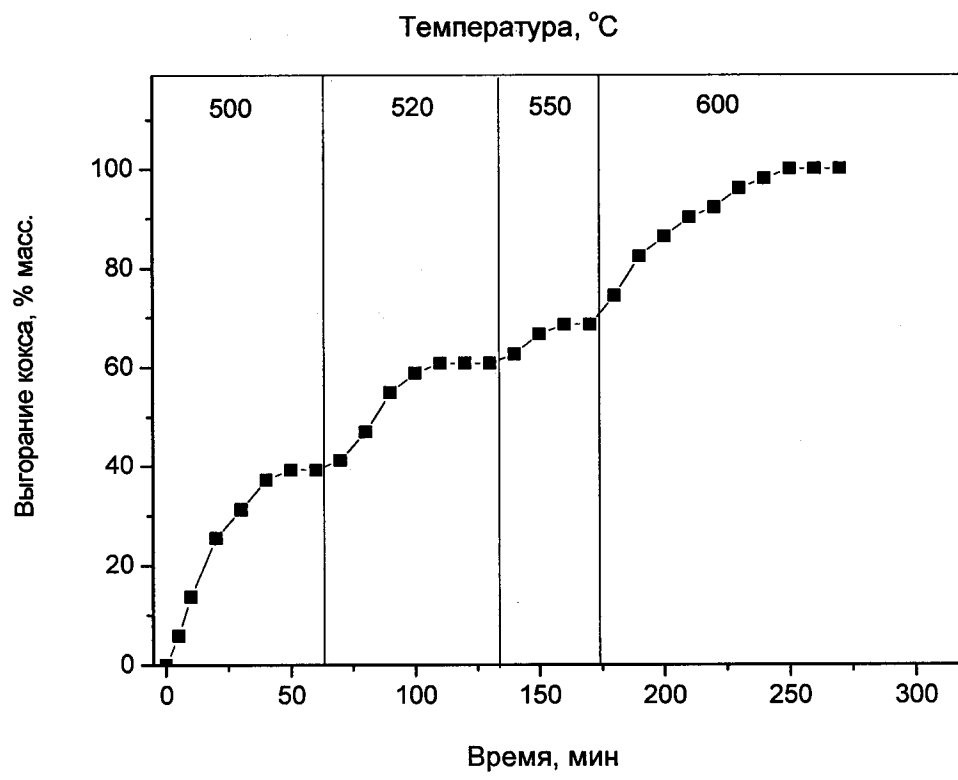
15

20

25

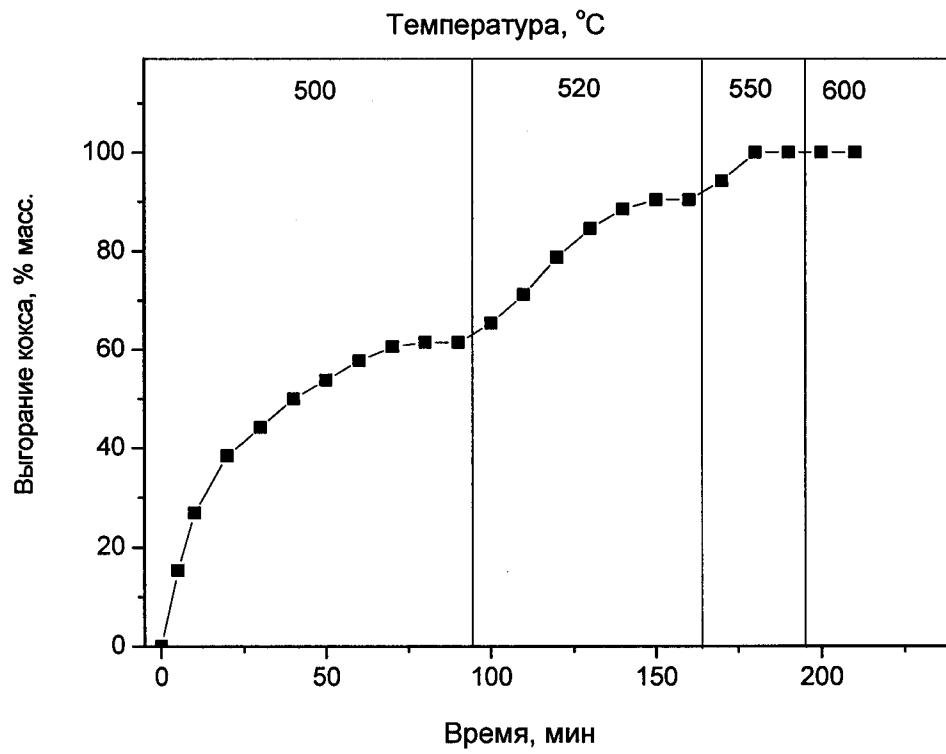
30

1/3



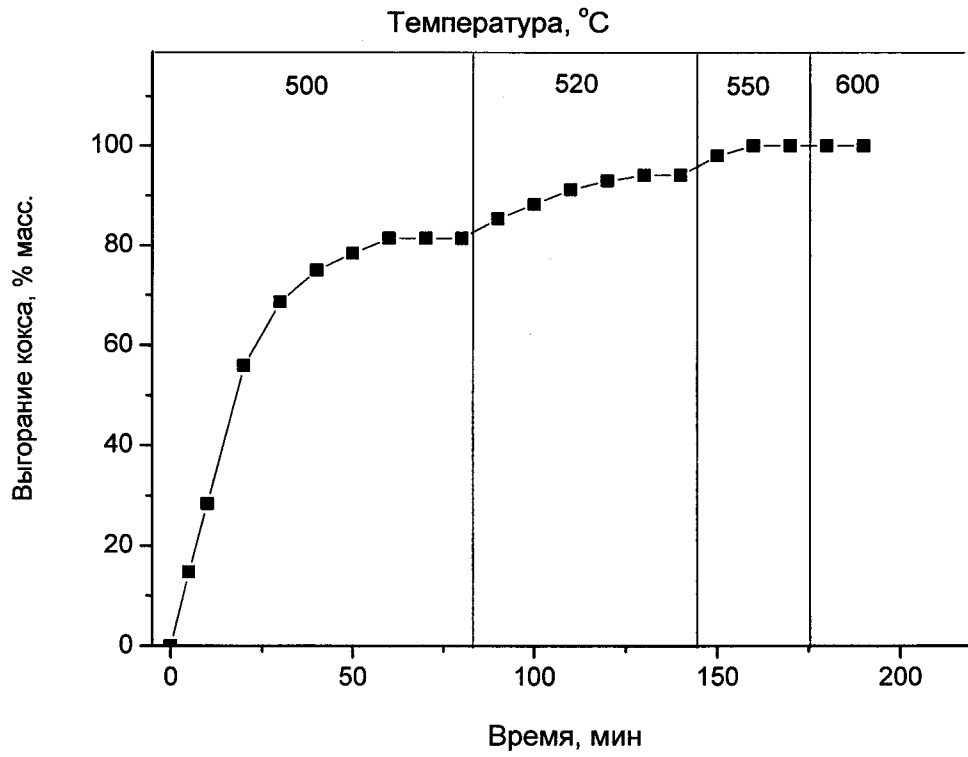
Фиг. 1

2/3



Фиг. 2

3/3



Фиг. 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/RU 2019/000499

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER see extra sheet According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C10G, C07C, B01J Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) PatSearch (RUPTO internal), Espacenet, DWPI, PAJ, USPTO, CIPO		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE <u>RELEVANT</u>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4670614 A (RES ASS PETROLEUM ALTERNAT DEV) 02.06.1987	1-17
A	EP 186479 A (MOBIL OIL CORP) 02.07.1986	1-17
A	RU 2289475 C1 (INSTITUT PROBLEM PERERABOTKI UGLEVODORODOV SIBIRSKOGO OTDELENIYA) 20.12.2006	1-17
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: “A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed “T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art “&” document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 27 September 2019 (27.09.2019)		Date of mailing of the international search report 14 November 2019 (14.11.2019)
Name and mailing address of the ISA/ RU		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

International application No.

PCT/RU 2019/000499

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)

ОТЧЕТ О МЕЖДУНАРОДНОМ ПОИСКЕ

Номер международной заявки

PCT/RU 2019/000499

<p>A. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ (см. дополнительный лист)</p> <p>Согласно Международной патентной классификации МПК</p>														
<p>B. ОБЛАСТЬ ПОИСКА</p> <p>Проверенный минимум документации (система классификации с индексами классификации)</p> <p style="text-align: center;">C10G, C07C, B01J</p> <p>Другая проверенная документация в той мере, в какой она включена в поисковые подборки</p> <p>Электронная база данных, использовавшаяся при поиске (название базы и, если, возможно, используемые поисковые термины)</p> <p style="text-align: center;">PatSearch (RUPTO internal), Espacenet, DWPI, PAJ, USPTO, CIPO</p>														
<p>C. ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ:</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Категория*</th> <th>Цитируемые документы с указанием, где это возможно, релевантных частей</th> <th>Относится к пункту №</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>US 4670614 A (RES ASS PETROLEUM ALTERNAT DEV) 02.06.1987</td> <td>1-17</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>EP 186479 A (MOBIL OIL CORP) 02.07.1986</td> <td>1-17</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>RU 2289475 C1 (ИНСТИТУТ ПРОБЛЕМ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕВОДОРОДОВ СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ) 20.12.2006</td> <td>1-17</td> </tr> </tbody> </table>			Категория*	Цитируемые документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №	A	US 4670614 A (RES ASS PETROLEUM ALTERNAT DEV) 02.06.1987	1-17	A	EP 186479 A (MOBIL OIL CORP) 02.07.1986	1-17	A	RU 2289475 C1 (ИНСТИТУТ ПРОБЛЕМ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕВОДОРОДОВ СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ) 20.12.2006	1-17
Категория*	Цитируемые документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №												
A	US 4670614 A (RES ASS PETROLEUM ALTERNAT DEV) 02.06.1987	1-17												
A	EP 186479 A (MOBIL OIL CORP) 02.07.1986	1-17												
A	RU 2289475 C1 (ИНСТИТУТ ПРОБЛЕМ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕВОДОРОДОВ СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ) 20.12.2006	1-17												
<p><input type="checkbox"/> последующие документы указаны в продолжении графы C. <input type="checkbox"/> данные о патентах-аналогах указаны в приложении</p>														
<table border="0"> <tr> <td style="vertical-align: top;"> <p>* Особые категории ссылочных документов:</p> <p>“А” документ, определяющий общий уровень техники и не считающийся особо релевантным</p> <p>“Е” более ранняя заявка или патент, но опубликованная на дату международной подачи или после нее</p> <p>“L” документ, подвергающий сомнению призывание(я) на приоритет, или который приводится с целью установления даты публикации другого ссылочного документа, а также в других целях (как указано)</p> <p>“O” документ, относящийся к устному раскрытию, использованию, экспонированию и т.д.</p> <p>“P” документ, опубликованный до даты международной подачи, но после даты испрашиваемого приоритета</p> </td> <td style="vertical-align: top;"> <p>“T” более поздний документ, опубликованный после даты международной подачи или приоритета, но приведенный для понимания принципа или теории, на которых основывается изобретение</p> <p>“X” документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска; заявленное изобретение не обладает новизной или изобретательским уровнем, в сравнении с документом, взятым в отдельности</p> <p>“Y” документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска; заявленное изобретение не обладает изобретательским уровнем, когда документ взят в сочетании с одним или несколькими документами той же категории, такая комбинация документов очевидна для специалиста</p> <p>“&” документ, являющийся патентом-аналогом</p> </td> </tr> </table>			<p>* Особые категории ссылочных документов:</p> <p>“А” документ, определяющий общий уровень техники и не считающийся особо релевантным</p> <p>“Е” более ранняя заявка или патент, но опубликованная на дату международной подачи или после нее</p> <p>“L” документ, подвергающий сомнению призывание(я) на приоритет, или который приводится с целью установления даты публикации другого ссылочного документа, а также в других целях (как указано)</p> <p>“O” документ, относящийся к устному раскрытию, использованию, экспонированию и т.д.</p> <p>“P” документ, опубликованный до даты международной подачи, но после даты испрашиваемого приоритета</p>	<p>“T” более поздний документ, опубликованный после даты международной подачи или приоритета, но приведенный для понимания принципа или теории, на которых основывается изобретение</p> <p>“X” документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска; заявленное изобретение не обладает новизной или изобретательским уровнем, в сравнении с документом, взятым в отдельности</p> <p>“Y” документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска; заявленное изобретение не обладает изобретательским уровнем, когда документ взят в сочетании с одним или несколькими документами той же категории, такая комбинация документов очевидна для специалиста</p> <p>“&” документ, являющийся патентом-аналогом</p>										
<p>* Особые категории ссылочных документов:</p> <p>“А” документ, определяющий общий уровень техники и не считающийся особо релевантным</p> <p>“Е” более ранняя заявка или патент, но опубликованная на дату международной подачи или после нее</p> <p>“L” документ, подвергающий сомнению призывание(я) на приоритет, или который приводится с целью установления даты публикации другого ссылочного документа, а также в других целях (как указано)</p> <p>“O” документ, относящийся к устному раскрытию, использованию, экспонированию и т.д.</p> <p>“P” документ, опубликованный до даты международной подачи, но после даты испрашиваемого приоритета</p>	<p>“T” более поздний документ, опубликованный после даты международной подачи или приоритета, но приведенный для понимания принципа или теории, на которых основывается изобретение</p> <p>“X” документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска; заявленное изобретение не обладает новизной или изобретательским уровнем, в сравнении с документом, взятым в отдельности</p> <p>“Y” документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска; заявленное изобретение не обладает изобретательским уровнем, когда документ взят в сочетании с одним или несколькими документами той же категории, такая комбинация документов очевидна для специалиста</p> <p>“&” документ, являющийся патентом-аналогом</p>													
<p>Дата действительного завершения международного поиска</p> <p style="text-align: center;">27 сентября 2019 (27.09.2019)</p>		<p>Дата отправки настоящего отчета о международном поиске</p> <p style="text-align: center;">14 ноября 2019 (14.11.2019)</p>												
<p>Наименование и адрес ISA/RU: Федеральный институт промышленной собственности, Бережковская наб., 30-1, Москва, Г-59, ГСП-3, Россия, 125993 Факс: (8-495) 531-63-18, (8-499) 243-33-37</p>		<p>Уполномоченное лицо: Панова В. С. Телефон № (499) 240-25-91</p>												

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)