



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

B01J 37/06 (2020.02); B01J 29/62 (2020.02); B01J 27/13 (2020.02); B01J 23/04 (2020.02); C10G 35/06 (2020.02)

(21)(22) Заявка: 2019118883, 14.12.2017

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
14.12.2017

Дата регистрации:
03.07.2020

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
20.12.2016 US 15/384,366

(45) Опубликовано: 03.07.2020 Бюл. № 19

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 22.07.2019

(86) Заявка РСТ:
US 2017/066254 (14.12.2017)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2018/118604 (28.06.2018)

Адрес для переписки:
119019, Москва, Гоголевский бульвар, 11,
Гизатуллин Шамиль Файзиевич

(72) Автор(ы):

СНЕЛЛ, Райан (US),
ХАО, Сянхун (US)

(73) Патентообладатель(и):

ШЕВРОН ФИЛЛИПС КЕМИКАЛ
КОМПАНИ ЭлПи (US)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: US 6190539 B1, 20.02.2001. US 4987109
A, 22.01.1991. EP 201856 A1, 20.11.1986. EP
2170509 B1, 19.08.2015. US 4448891 A, 15.05.1984.
RU 2549836 C1, 27.04.2015. RU 2223818 C2,
20.02.2004.

(54) ПОЛУЧЕНИЕ КАТАЛИЗАТОРА АРОМАТИЗАЦИИ В ПРИСУТСТВИИ ЩЕЛОЧНОГО
МЕТАЛЛА НА ЭТАПЕ ПРОМЫВАНИЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к способам получения катализаторов на носителе, содержащих переходный металл и связанное цеолитное основание, катализатору риформинга и к способам риформинга, включающим контактирование углеводородного сырья с катализатором в условиях риформинга в реакторной установке с целью получения ароматического продукта. Способ получения катализатора на носителе включает: (а) получение связанного цеолитного основания, содержащего связанный цеолит типа L; (б) промывание связанного цеолитного основания водным

раствором, содержащим рубидий, цезий или их комбинацию, с целью получения обогащенного щелочным металлом цеолитного носителя; или промывание связанного цеолитного основания водным раствором, содержащим калий с целью получения обогащенного калием цеолитного носителя, при этом концентрация калия в водном растворе находится в диапазоне от около 0,1 М до около 0,45 М; и (с) пропитывание обогащенного щелочным металлом цеолитного носителя переходным металлом Группы 8-10 и галогеном с целью получения катализатора на носителе. Технический результат – получение

неожиданной комбинации повышенной селективности катализатора по продукту (например, по бензолу или толуолу), но с более

низкой удельной поверхностью катализатора и меньшим объемом микропор катализатора 5 н. и 70 з.п. ф-лы, 3 табл., 5 пр., 4 ил.

R U 2 7 2 5 6 7 1 C 1

R U 2 7 2 5 6 7 1 C 1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

B01J 37/06 (2006.01)*B01J 29/62* (2006.01)*B01J 27/13* (2006.01)*B01J 23/04* (2006.01)*C10G 35/06* (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

B01J 37/06 (2020.02); *B01J 29/62* (2020.02); *B01J 27/13* (2020.02); *B01J 23/04* (2020.02); *C10G 35/06* (2020.02)

(21)(22) Application: **2019118883, 14.12.2017**

(24) Effective date for property rights:
14.12.2017

Registration date:
03.07.2020

Priority:

(30) Convention priority:
20.12.2016 US 15/384,366

(45) Date of publication: **03.07.2020** Bull. № 19(85) Commencement of national phase: **22.07.2019**

(86) PCT application:
US 2017/066254 (14.12.2017)

(87) PCT publication:
WO 2018/118604 (28.06.2018)

Mail address:
**119019, Moskva, Gogolevskij bulvar, 11, Gizatullin
Shamil Fajzievich**

(72) Inventor(s):

**SNELL, Rajan (US),
KHAO, Syankhun (US)**

(73) Proprietor(s):

**SHEVRON FILLIPS KEMIKAL KOMPANI
EIPi (US)**

(54) **OBTAINING FLAVOURING CATALYST IN PRESENCE OF ALKALI METAL AT WASHING STEP**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to methods of producing catalysts on a support, comprising a transition metal and a bound zeolite base, a reforming catalyst and reforming methods involving contacting the hydrocarbon feedstock with the catalyst in reforming conditions in a reactor apparatus in order to obtain an aromatic product. Method of producing supported catalyst includes: (a) preparing a bound zeolite base containing bound zeolite of type L; (b) washing the bound zeolite base with an aqueous solution containing rubidium, caesium or a combination thereof to obtain a zeolite support enriched with an alkali metal; or washing the bound zeolite base with an aqueous solution

containing potassium in order to obtain a potassium-enriched zeolite support, wherein concentration of potassium in aqueous solution ranges from about 0.1 M to about 0.45 M; and (c) impregnating a zeolite support rich in an alkali metal with Group 8–10 transition metal and halogen to obtain a catalyst on a support.

EFFECT: obtaining an unexpected combination of high selectivity of the catalyst on the product (for example, benzene or toluene), but with a lower specific surface area of the catalyst and a smaller volume of micropores of the catalyst.

75 cl, 3 tbl, 5 ex, 4 dwg

ОБЛАСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Данное изобретение относится к способам получения катализаторов на носителях и, в частности, относится к производству катализаторов ароматизации на носителях, содержащих переходный металл и связанное цеолитное основание, с применением этапа промывания в присутствии щелочного металла.

УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

Традиционный производственный процесс для многих катализаторов ароматизации на носителях, как правило, включает образование связанного цеолитного основания из связующего вещества и цеолита, причем цеолит может быть ионозамещенным до образования связанного цеолитного основания. Связанный цеолит, как правило, промывают перед введением переходного металла, а именно платины, и галогена, тем самым образуя катализатор ароматизации на носителе.

Проведение ионообменного процесса после образования связанного цеолитного основания является нежелательным, отчасти из-за дополнительных затрат и сложности, которые это привносит в общий процесс производства катализатора. Однако, целесообразным является обогащение связанного цеолитного носителя щелочным металлом с целью улучшения свойств полученного катализатора ароматизации на носителе без необходимости в процессе ионного обмена. Соответственно, именно на эти цели в общем направлено данное изобретение.

СУЩНОСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Способы получения катализаторов на носителях раскрыты и описаны в данном документе. Один такой способ получения катализатора на носителе включает (а) получение связанного цеолитного основания, (b) промывание связанного цеолитного основания водным раствором, содержащим щелочной металл, для получения обогащенного щелочным металлом цеолитного носителя, и (c) пропитку обогащенного щелочным металлом цеолитного носителя переходным металлом и галогеном для получения катализатора на носителе. Как правило, щелочной металл содержит калий, рубидий, цезий или их комбинации, а переходный металл содержит платину.

Катализаторы на носителях, полученные способами, предложенными в данном документе, можно применять в процессах ароматизации с целью получения ароматических соединений из неароматических углеводородов. Такие катализаторы имеют неожиданную комбинацию повышенной селективности по продукту (например, по бензолу или толуолу), но с более низкой удельной поверхностью катализатора и меньшим объемом микропор катализатора, по сравнению с катализаторами, полученными без этапа промывания, на котором применяется щелочной металл.

И вышеизложенная сущность изобретения и последующее подробное описание являются только пояснительными и приводят примеры. Соответственно, вышеизложенная сущность и последующее подробное описание не должны рассматриваться как ограничивающие. Дополнительно, признаки или варианты могут быть предоставлены в дополнение к изложенным в данном документе. Например, определенные аспекты могут быть направлены на различные комбинации и подкомбинации признаков, изображенные в подробном описании.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ГРАФИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

На Фиг. 1 изображен график объема микропор обогащенного щелочным металлом цеолитного носителя и объема микропор катализатора на носителе в зависимости от молярной концентрации щелочного металла в водном растворе, применяемом для промывания связанного цеолитного основания, для щелочных металлов цезия и калия.

На Фиг. 2 изображен график зависимости распределения платины в катализаторе

на носителе в зависимости от молярной концентрации щелочного металла в водном растворе, применяемом для промывания связанного цеолитного основания, для щелочных металлов цезия и калия.

На Фиг. 3 изображен график зависимости селективности по бензолу, селективности по толуолу и температуры в конце цикла эксплуатации катализатора для обогащенного цезием катализатора на носителе по сравнению с эталонным катализатором в зависимости от молярной концентрации цезия в водном растворе, применяемом для промывания связанного цеолитного основания.

На Фиг. 4 изображен график зависимости селективности по бензолу, селективности по толуолу и температуры в конце цикла эксплуатации катализатора для обогащенного калием катализатора на носителе по сравнению с эталонным катализатором в зависимости от молярной концентрации калия в водном растворе, применяемом для промывания связанного цеолитного основания.

ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Чтобы более четко определить термины, применяемые в данном документе, предоставлены следующие определения. Если не указано иное, следующие определения применимы к данному раскрытию. Если термин применяется в данном раскрытии, но не определен в данном документе конкретно, применяется определение из IUPAC

Compendium of Chemical Terminology, 2nd Ed (1997), если это определение не противоречит любому другому раскрытию или определению, применяемому в данном документе, или делает неопределенным или недействительным любой пункт формулы изобретения, к которому применяется это определение. В тех случаях, когда любое определение или применение, предложенное любым документом, включенным в данный документ посредством ссылки, вступает в противоречие с определением или применением, предложенным в данном документе, определение или применение, предложенное в данном документе, является контрольным.

В данном документе признаки предмета описаны так, что в конкретных аспектах предусматривается комбинация разных признаков. Для всех без исключения аспектов и всех без исключения признаков, раскрытых в данном документе, все комбинации, которые не оказывают вредного влияния на структуры, составы, процессы или способы, описанные в данном документе, рассматриваются с конкретным описанием конкретной комбинации или без него. Дополнительно, если явно не указано иное, любой аспект или признак, описанный в данном документе, находится в комбинации с целью описания разработанных структур, составов, процессов или способов, соответствующих данному раскрытию.

В данном раскрытии, хотя составы и способы часто описываются в терминах «содержащий» различные компоненты или этапы, составы и способы также «состоят в основном из» или «состоят из» различных компонентов или этапов, если не указано иное.

Единственное число предназначено для включения альтернатив во множественном числе, например, по меньшей мере, одной. Например, раскрытие «переходного металла» или «галогена» подразумевает включение одного или смесей, или комбинаций более чем одного переходного металла или галогена, если не указано иное.

Как правило, группы элементов обозначают с помощью системы нумерации, указанной в версии периодической таблицы элементов, опубликованной в Chemical and Engineering News, 63(5), 27, 1985. В некоторых случаях группа элементов указывается с помощью тривиального названия, присвоенного группе; например, щелочные металлы для элементов Группы 1, переходные металлы для элементов Группы 3-12 и галогены

или галогениды для элементов Группы 17.

Для любого конкретного соединения или группы, раскрытой в данном документе, любое представленное название или структура (общая или специфическая) предназначена для включения всех конформационных изомеров, региоизомеров, стереоизомеров и их смесей, которые могут возникнуть из определенного набора заместителей, если не указано иное. Название или структура (общая или конкретная) также охватывает все энантиомеры, диастереомеры и другие оптические изомеры (если таковые имеются), будь то в энантиомерной или рацемической формах, а также смеси стереоизомеров, что было бы признано специалистом в данной области техники, если только не указано иное. Например, общая ссылка на гексан включает н-гексан, 2-метилпентан, 3-метилпентан, 2,2-диметилбутан и 2,3-диметилбутан, а общая ссылка на бутильную группу включает н-бутильную группу, втор-бутильную группу, изобутильную группу и трет-бутильную группу.

В одном аспекте химическая «группа» определена или описана в соответствии с тем, как эта группа формально получена из эталонного или «исходного» соединения, например, по количеству атомов водорода, удаленных из исходного соединения для создания группы, даже если эта группа не синтезируется буквально таким образом. Данные группы применяют в качестве заместителей или они координированы или связаны с атомами металла. В качестве примера, «алкильную группу» формально получают путем удаления одного атома водорода из алкана. Раскрытие того, что заместитель, лиганд или другой фрагмент химической молекулы составляет определенную «группу», подразумевает, что хорошо соблюдаются известные правила химических формул и связей, когда эта группа применяется, как описано. При описании группы как «производной путем», «производной от», «образованной путем» или «образованной из», такие термины применяются в формальном смысле и не предназначены для отражения каких-либо конкретных способов или методик синтеза, если только не указано иное, или контекст не требует иного.

В данном документе раскрыты различные числовые диапазоны. Если в данном документе описан или заявлен диапазон любого типа, цель состоит в том, чтобы описать или заявить индивидуально каждое возможное число, которое такой диапазон обосновано охватывает, включая конечные точки диапазона, а также любые поддиапазоны и комбинации поддиапазонов, включенные в него, если только не указано иное. В качестве типичного примера, в данной заявке раскрыто, что в некоторых аспектах в способах, представленных в данном документе, применяется молярная концентрация щелочного металла в водном растворе в диапазоне от около 0,01 М до около 0,45 М. С помощью раскрытия, в котором молярная концентрация щелочного металла в водном растворе находится в диапазоне от около 0,01 М до около 0,45 М, целью является перечислить, что концентрация представляет собой любую концентрацию в пределах диапазона, и, например, является равной около 0,01 М, около 0,05 М, около 0,1 М, около 0,15 М, около 0,2 М, около 0,25 М, около 0,3 М, около 0,35 М, около 0,4 М или около 0,45 М. Дополнительно, молярная концентрация находится в любом диапазоне от около 0,01 М до около 0,45 М (например, молярная концентрация находится в диапазоне от около 0,01 М до около 0,2 М), и это также включает любую комбинацию интервалов от около 0,01 М до около 0,45 М. Аналогично, все другие диапазоны, раскрытые в данном документе, следует интерпретировать аналогично данному примеру.

Термин «около» подразумевает, что количества, размеры, составы, параметры и другие величины и характеристики не являются и не должны быть точными, но могут

быть приблизительными, включая большие или меньшие значения, по сравнению с целевыми, отображая допуски, коэффициенты пересчета, округления, ошибки измерения и тому подобное, а также другие факторы, известные специалистам в данной области техники. В общем, количество, размер, состав, параметр или другая величина или характеристика характеризуются «около» или «приблизительно», независимо от того, явно ли это указано. Термин «около» также охватывает количества, которые отличаются из-за различных условий равновесия для композиции, получаемой из конкретной исходной смеси. Независимо от того, модифицирован ли термин с помощью «около», пункты формулы изобретения включают эквиваленты величин. Термин «около» подразумевает в пределах 10% от указанного числового значения, предпочтительно в пределах 5% от указанного числового значения.

Применяемый в данном документе термин «углеводород» относится к соединению, содержащему только атомы углерода и водорода. Другие идентификаторы применяют для указания присутствия определенных групп, если таковые имеются, в углеводороде (например, галогенированный углеводород указывает на присутствие одного или нескольких атомов галогена, замещающих эквивалентное число атомов водорода в углеводороде).

«Ароматическое» соединение представляет собой соединение, содержащее циклически сопряженную систему двойных связей, которая соответствует правилу Хюккеля ($4n+2$) и содержит ($4n+2$) π -электронов, где n представляет собой целое число от 1 до 5. Ароматические соединения содержат «арены» (углеводородные ароматические соединения, например, бензол, толуол и ксилол) и «гетероарены» (гетероароматические соединения, формально полученные из аренов путем замены одного или нескольких метановых ($-C=$) атомов углерода у циклически сопряженных систем двойных связей с трехвалентными или двухвалентными гетероатомами таким образом, чтобы сохранить непрерывную π -электронную систему, характерную для ароматической системы, и число π -электронов вне плоскости, соответствующих правилу Хюккеля ($4n+2$)). Как раскрыто в данном документе, термин «замещенный» применяют для описания ароматической группы, арена или гетероарена, причем неводородный фрагмент молекулы формально замещает атом водорода в соединении, и он не предназначен для ограничения, если только не указано иное.

Применяемый в данном документе термин «алкан» относится к насыщенному углеводородному соединению. Другие идентификаторы применяют для указания наличия определенных групп, если таковые имеются, в алкане (например, галогенированный алкан указывает на присутствие одного или более атомов галогена, замещающих эквивалентное число атомов водорода в алкане). Термин «алкильная группа» применяется в данном документе в соответствии с определением, указанным IUPAC: одновалентная группа, образованная удалением атома водорода из алкана. Алкан или алкильная группа является линейной или разветвленной, если только не указано иное.

«Циклоалкан» представляет собой насыщенный циклический углеводород с боковыми цепями или без них, например, циклобутан, циклопентан, циклогексан, метилциклопентан и метил циклогексан. Применяются другие идентификаторы для указания наличия определенных групп, если они есть, в циклоалкане (например, галогенированный циклоалкан указывает на присутствие одного или нескольких атомов галогена, замещающих эквивалентное количество атомов водорода в циклоалкане).

Термин «галоген» имеет свое обычное значение. Примеры галогенов включают фтор, хлор, бром и йод.

Молярные селективности определяются как:

$$\text{Селективность по бензолу: } S_{\text{Бз}} = \frac{\dot{n}_{\text{Бз,прод.}}}{\dot{n}_{\text{конв.С6,исходный}} - \dot{n}_{\text{конв.С6,прод.}}} \quad \text{Ур. 1}$$

$$\text{Селективность по толуолу: } S_{\text{Тол}} = \frac{\dot{n}_{\text{Тол,прод.}}}{\dot{n}_{\text{конв.С7,исходный}} - \dot{n}_{\text{конв.С7,прод.}}} \quad \text{Ур. 2}$$

Селективность по бензолу + толуолу:

$$S_{\text{Бз+Тол}} = \frac{\dot{n}_{\text{Бз,прод.}} + \dot{n}_{\text{Тол,прод.}}}{\dot{n}_{\text{конв.С6,С7,исходный}} - \dot{n}_{\text{конв.С6,С7,прод.}}} \quad \text{Ур. 3}$$

Селективность по ароматическим соединениям:

$$S_{\text{аром.}} = \frac{\dot{n}_{\text{Бз,прод.}} + \dot{n}_{\text{Тол,прод.}} + \dot{n}_{\text{С6+аром.,прод.}}}{\dot{n}_{\text{конв.С6-С8+сырье}} - \dot{n}_{\text{конв.С6-С8+прод.}}} \quad \text{Ур. 4}$$

Конверсия определяется как количество молей, подвергшихся конверсии, на моль исходных «поддающихся конверсии» компонентов:

$$\text{Конверсия С6: } X_{\text{С6}} = \frac{\dot{n}_{\text{конв.С6,исходный}} - \dot{n}_{\text{конв.С6,прод.}}}{\dot{n}_{\text{конв.С6,исходный}}} \quad \text{Ур. 5}$$

$$\text{С7 конверсия: } X_{\text{С7}} = \frac{\dot{n}_{\text{конв.С7,исходный}} - \dot{n}_{\text{конв.С7,прод.}}}{\dot{n}_{\text{конв.С7,исходный}}} \quad \text{Ур. 6}$$

$$\text{С6+С7 конверсия: } X_{\text{С6+С7}} = \frac{\dot{n}_{\text{конв.С6,исходный}} + \dot{n}_{\text{конв.С7,исходный}} - \dot{n}_{\text{конв.С6,прод.}} - \dot{n}_{\text{конв.С7,прод.}}}{\dot{n}_{\text{конв.С6,исходный}} + \dot{n}_{\text{конв.С7,исходный}}} \quad \text{Ур. 7}$$

В этих уравнениях $\dot{n}$ обозначает молярный расход в реакторе непрерывного действия или количество молей в реакторе периодического действия.

Хотя при практическом применении или испытании изобретения применяются любые способы и материалы, аналогичные или эквивалентные тем, которые описаны в данном документе, в данном документе описаны типичные способы и материалы.

Все публикации и патенты, упомянутые в данном документе, включены в данный документ посредством ссылки с целью описания и раскрытия, например, концепций и методологий, описанных в публикациях, которые могут применяться в связи с далее описанным изобретением.

ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

В данном документе раскрыты катализаторы на носителе, имеющие состав, обогащенный щелочным металлом, способы получения таких катализаторов, а также применение этих катализаторов в процессах ароматизации или риформинга.

СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ НА НОСИТЕЛЕ

Раскрыты и описаны различные способы получения катализаторов на носителях, а именно катализаторов ароматизации на носителях. Один такой способ получения катализатора на носителе включает (или состоит в основном из или состоит из):

(а) получение связанного цеолитного основания;

(b) промывание связанного цеолитного основания водным раствором, содержащим щелочной металл, с целью получения обогащенного щелочным металлом цеолитного носителя; и

(с) пропитку обогащенного щелочным металлом цеолитного носителя переходным металлом и галогеном для получения катализатора на носителе.

В общем, признаки любого способа, раскрытого в данном документе (например, цеолитные и связующие компоненты связанного цеолитного основания, переходный

металл, галоген, водный раствор, щелочной металл, условия, при которых проводится этап промывания, и условия, при которых проводится этап пропитки, среди прочего), независимо описаны в данном документе, и эти признаки могут быть объединены в любой комбинации для дальнейшего описания раскрытых способов. Кроме того, если не указано иное, другие этапы процесса выполняются до, во время и/или после любых этапов, перечисленных в раскрытых способах. Дополнительно, катализаторы на носителях (а именно катализаторы ароматизации на носителях), полученные в соответствии с любым из раскрытых способов/процессов, находятся в пределах объема данного раскрытия и охвачены в данном документе.

В данных способах этап, на котором применяется водный раствор, содержащий щелочной металл, часто именуется этапом промывания, в то время как в данных способах этап, на котором применяется переходный металл и галоген, часто именуется этапом пропитки. Если не указано иное, подразумевается, что на этапе промывания любые свойства состава водного раствора и щелочного металла относятся к поступающему водному раствору и щелочному металлу, до контакта со связанным цеолитным основанием. Специалист в данной области техники легко поймет, что состав водного раствора после контакта со связанным цеолитным основанием может значительно отличаться от состава поступающего водного раствора, содержащего щелочной металл.

Обращаясь теперь к связанному цеолитному основанию на этапе (а), в способах по данному изобретению применяется любое подходящее связанное цеолитное основание. Как правило, связанное цеолитное основание содержит неорганический оксид, примеры которого включают, но не ограничиваются ими, связанные цеолиты (алюмосиликаты) со средними и/или большими порами, аморфные неорганические оксиды, а также их смеси. Цеолиты с большими порами часто имеют средние диаметры пор в диапазоне от около 7 Å до около 12 Å, и неограничивающие примеры цеолитов с большими порами включают цеолит типа L, цеолит типа Y, морденит, цеолит омега, цеолит бета и тому подобное. Цеолиты со средними порами часто имеют средние диаметры пор в диапазоне от около 5 Å до около 7 Å. Аморфные неорганические оксиды включают, но не ограничиваются ими, оксид алюминия, диоксид кремния, диоксид титана и их комбинации.

Термин «цеолит», в общем, относится к определенной группе гидратированных кристаллических алюмосиликатов металлов. Данные цеолиты имеют сетку из тетраэдров SiO_4 и AlO_4 , в которых атомы алюминия и кремния поперечно сшиты в трехмерный скелет путем совместного использования атомов кислорода. В скелете, отношение атомов кислорода к общему количеству атомов алюминия и кремния равно 2. Скелет имеет отрицательную электровалентность, которая, как правило, уравновешена включением в кристалл катионов, а именно металлов, щелочных металлов и/или водорода.

В некоторых аспектах связанное цеолитное основание содержит цеолит типа L. Цеолитные носители типа L представляют собой подгруппу цеолитных носителей, которые содержат мольные соотношения оксидов в соответствии с формулой: $\text{M}_{2/n}\text{OAl}_2\text{O}_3\text{xSiO}_2\text{yH}_2\text{O}$. В данной формуле «М» обозначает обменный катион (один или более), а именно барий, кальций, церий, литий, магний, калий, натрий, стронций и/или цинк, а также неметаллические катионы, а именно ионы гидроксония и аммония, которые могут быть заменены другими обменными катионами, не вызывая существенного изменения основной кристаллической структуры цеолита типа L. «n» в

формуле отображает валентность «М», «х» представляет собой 2 или более, а «у» представляет собой количество молекул воды, содержащихся в каналах или взаимосвязанных пустотах цеолита.

В одном аспекте связанное цеолитное основание содержит связанный калиевый цеолит типа L, также именуемый цеолитом типа K/L, а в другом аспекте связанное цеолитное основание содержит бариевый ионозамещенный цеолит типа L. Применяемый в данном документе термин «цеолит типа K/L» относится к цеолитам типа L, в которых основной катион М, включенный в цеолит, представляет собой калий. Цеолит типа K/L может быть катионзамещенным (например, барием) или пропитан переходным металлом и одним или более галогенидами с целью получения пропитанного переходным металлом галогенированного цеолита или катализатора на носителе типа K/L на основе цеолита с переходным металлом и галогенидом.

В связанном цеолитном основании цеолит связан с матрицей носителя (или связующим веществом), и неограничивающие примеры связующих веществ включают, но не ограничиваются ими, неорганические твердые оксиды, глины и тому подобное, а также их комбинации. Цеолит связывают со связующим веществом или матрицей носителя любым способом, известным в данной области техники. Например, связанное цеолитное основание из этапа (а), содержащее цеолит и связующее вещество, получают способом, включающим смешивание цеолита, а именно цеолита типа K/L, со связующим веществом, а именно диоксидом кремния, с последующим экструдированием смеси, а затем сушкой и прокаливанием.

В некоторых аспектах связующее вещество содержит оксид алюминия, диоксид кремния, оксид магния, оксид бора, диоксид титана, диоксид циркония или их смешанный оксид (например, алюмосиликат), или их смесь, а в других аспектах связующее вещество содержит монтмориллонит, каолин, цемент или их комбинацию. В конкретном аспекте, рассматриваемом в данном документе, связующее вещество содержит диоксид кремния, оксид алюминия или их смешанный оксид; в альтернативном варианте, диоксид кремния; в альтернативном варианте, оксид алюминия; или, в альтернативном варианте, диоксид кремния-оксид алюминия. Соответственно, связанное цеолитное основание содержит связанный с диоксидом кремния цеолит типа L, а именно связанный с диоксидом кремния цеолит типа Ba/L или связанный с диоксидом кремния цеолит типа K/L.

Не ограничиваясь этим, связанные цеолитные основания, охватываемые данным документом, содержат от около 3% мас. до около 35% мас. связующего вещества. Например, связанное цеолитное основание содержит от около 5% мас. до около 30% мас., или от около 10% мас. до около 30% мас. связующего вещества. Эти массовые проценты, например, основаны на общей массе связанного цеолитного основания, за исключением переходного металла и галогена.

Иллюстративные примеры связанных цеолитных оснований и их применение в катализаторах на носителе описаны в патентах США №№5196631, 6190539, 6406614, 6518470, 6812180 и 7153801, раскрытия которых полностью включены в данный документ посредством ссылки.

Теперь обратимся к этапу (b), также именуемому этапом промывания, на котором связанное цеолитное основание промывают любым подходящим водным раствором, содержащим щелочной металл (или смесь щелочных металлов), в результате чего получается обогащенный щелочным металлом цеолитный носитель. Щелочной металл из этапа (b) представляет собой любой элемент Группы 1. Например, щелочной металл содержит (или состоит в основном из, или состоит из) калий, рубидий или цезий, а также их комбинации. В некоторых аспектах, щелочной металл содержит (или состоит в

основном из, или состоит из) калий; в альтернативном варианте, рубидий; или, в альтернативном варианте, цезий.

Водный раствор, применяемый на этапе промывания, содержит щелочной металл (или металлы) в любой подходящей форме, но часто водный раствор содержит соль щелочного металла. Иллюстративные соли включают, но не ограничиваются ими, хлориды, фториды, бромиды, йодиды, нитраты и тому подобное, а также их комбинации. Хотя и не желая ограничиваться следующей теорией, но полагают, что нитраты являются вредными из-за потенциального образования NO_x во время последующей обработки. Соответственно, в конкретных аспектах данного изобретения, водный раствор на этапе промывания содержит галогенид щелочного металла, а именно хлорид калия, хлорид рубидия или хлорид цезия, а также их смеси.

Специалисты в данной области техники распознают, что дополнительно к воде и щелочному металлу водный раствор, применяемый на этапе промывания, содержит другие компоненты. Однако, в некоторых аспектах, этап промывания включает контактирование связанного цеолитного основания с водным раствором, состоящим в основном из, или состоящим из соли щелочного металла и воды, или соли щелочного металла и деионизированной воды. В данных и других аспектах, водный раствор, применяемый на этапе промывания (и, необязательно, в способах на любых этапах после этапа (а)) в основном не содержит основного соединения (например, гидроксида), и/или в основном не содержит аммиака или любых аммонийсодержащих соединений, и/или в основном не содержит серы или любых серосодержащих соединений. При этих обстоятельствах, «в основном не содержит» подразумевает содержание менее 100 м.д. (массовых миллионных долей) независимо от любого из данных материалов, и, как правило, менее чем 75 м.д., менее чем 50 м.д., менее чем 25 м.д. или менее чем 10 м.д. Следовательно, предполагается, что индивидуальное количество любого из этих материалов в водном растворе (или применяемого на любых этапах в способах после этапа (а)) находится в диапазоне от около 0,1 м.д. до 100 м.д., от около 0,1 м.д. до 75 м.д., от около 1 м.д. до 100 м.д., от около 1 м.д. до около 75 м.д., от около 0,1 м.д. до около 50 м.д., от около 1 м.д. до около 50 м.д., или от около 1 м.д. до около 25 м.д. Хотя, не желая привязываться к какой-либо теории, полагают, что полезно не иметь по существу ни одного из этих материалов на этапе промывания в раскрытых способах получения катализатора на носителе, поскольку данные материалы могут неблагоприятно влиять на один или более из: активности катализатора, селективности катализатора, срока службы катализатора и/или дезактивации катализатора. Кроме того, хотя и не требуется, водный раствор (и любые этапы в способах после этапа (а)) практически не содержит натрия или любого натрийсодержащего соединения, т.е., содержит менее чем 100 м.д. (м.д. по массе) натрия или натрийсодержащих соединений. Как указано выше, предполагается, что количество составляет, например, менее чем 75 м.д., менее чем 50 м.д., менее чем 25 м.д., находится в диапазоне от около 0,1 м.д. до 100 м.д., находится в диапазоне от около 0,1 м.д. до около 75 м.д., или находится в диапазоне от около 1 м.д. до около 75 м.д. и тому подобное.

Следовательно, в некоторых аспектах щелочной металл, применяемый на этапе промывания, представляет собой не натрий, а один или более из калия, рубидия и/или цезия. Дополнительно или в альтернативном варианте, этап (b) в раскрытых способах представляет собой единственный этап в способе получения катализатора на носителе, на которым применяется щелочной металл, например, соль щелочного металла.

На этапе промывания, pH водного раствора не ограничивается каким-либо конкретным диапазоном. Однако, как правило, pH находится в диапазоне 6-8, в

зависимости от применяемой соли щелочного металла и ее соответствующей концентрации.

Хотя, не ограничиваясь этим, количество щелочного металла в водном растворе часто составляет менее чем около 5 М (моль/л). Например, водный раствор имеет
 5 концентрацию щелочного металла менее чем около 1 М, менее чем около 0,75 М, менее чем около 0,5 М, менее чем около 0,3 М, менее чем около 0,25 М или менее чем около 0,2 М. Следовательно, подходящие диапазоны концентрации щелочного металла включают, но не ограничиваются ими, следующие диапазоны: от около 0,01 М до около 5 М, от около 0,01 М до около 1 М, от около 0,01 М до около 0,5 М, от около 0,01 М
 10 до около 0,45 М, от около 0,01 М до около 0,3 М, от около 0,01 М до около 0,25 М, от около 0,01 М до около 0,2 М, от около 0,05 М до около 1 М, от около 0,05 М до 0,5 М, от около 0,05 М до около 0,45 М, от около 0,05 М до около 0,3 М, от около 0,05 М до около 0,25 М или от около 0,05 М до около 0,2 М и тому подобное.

Неожиданно было обнаружено, что более низкие концентрации цезия на этапе
 15 промывания могут быть полезны для улучшения активности и селективности катализатора. В данных аспектах концентрация цезия (или соли цезия) в водном растворе находится в диапазоне от около 0,01 М до около 0,25 М, от около 0,01 М до около 0,2 М, от около 0,01 М до около 0,15 М, от около 0,025 М до около 0,25 М, от около 0,025 М до около 0,2 М, от около 0,025 М до около 0,15 М, от около 0,05 М до около 0,25
 20 М или от около 0,05 М до около 0,2 М.

Также неожиданно было обнаружено, что несколько более высокие концентрации калия на этапе промывания могут быть полезны для улучшения активности и селективности катализатора. В данных аспектах концентрация калия (или калиевой соли) в водном растворе находится в диапазоне от около 0,1 М до около 0,45 М, от
 25 около 0,15 М до около 0,45 М, от около 0,15 М до около 0,35 М, от около 0,15 М до около 0,3 М, от около 0,2 М до около 0,45 М, от около 0,2 М до около 0,35 М или от около 0,2 М до около 0,3 М.

Этап промывания, включающий щелочной металл, проводят при различных температурах и периодах времени. Например, этап промывания проводят при
 30 температуре промывания в диапазоне от около 15°C до около 95°C; в альтернативном варианте, от около 15°C до около 80°C; в альтернативном варианте, от около 15°C до около 70°C; в альтернативном варианте, от около 15°C до около 65°C; в альтернативном варианте, от около 20°C до около 95°C; в альтернативном варианте, от около 20°C до около 80°C; в альтернативном варианте, от около 20°C до около 70°C; в альтернативном
 35 варианте, от около 20°C до около 50°C; в альтернативном варианте, от около 30°C до около 80°C; в альтернативном варианте, от около 30°C до около 70°C; в альтернативном варианте, от около 30°C до около 50°C; в альтернативном варианте, от около 25°C до около 55°C; или, в альтернативном варианте, от около 30°C до около 45°C. В данных и других аспектах данные температурные диапазоны также предназначены охватывать
 40 обстоятельства, при которых этап промывания проводится при последовательности различных температур, а не при одной фиксированной температуре, попадающей в соответствующие диапазоны.

Этап промывания, включающий щелочной металл, проводится путем выполнения более чем одного цикла промывания, включающего щелочной металл, а именно от 1
 45 до 4 циклов промывания, от 2 до 8 циклов промывания или от 2 до 4 циклов промывания. Следовательно, например, этап промывания включает от 1 до 4 циклов промывания, от 2 до 8 циклов промывания или от 2 до 4 циклов промывания, причем каждый цикл промывания, независимо, находится в диапазоне от около 1 минуты до около 6 часов,

от около 5 минут до около 2 часов, от около 10 минут до около 45 минут или от около 10 минут до около 30 минут, и так далее.

Продолжительность одного цикла промывания, включающего щелочной металл, не ограничивается каким-либо определенным периодом времени. Следовательно, этап промывания проводится, например, в течение периода времени, составляющего от всего лишь 1-5 минут до аж 2-4 часов, 6-8 часов или более. Подходящая длительность цикла промывания зависит, среди прочих переменных, например, от температуры промывания, количества щелочного металла в водном растворе и количества циклов промывания. Однако, как правило, цикл на этапе промывания проводится в течение периода времени, который находится в диапазоне от около 1 минуты до около 6 часов, а именно, например, от около 1 минуты до около 2 часов, от около 5 минут до около 2 часов, от около 5 минут до около 1 часа, от около 10 минут до около 1 часа, от около 5 минут до около 45 минут, от около 10 минут до около 45 минут или от около 10 минут до около 30 минут.

Как правило, количество водного раствора, включающего щелочной металл, применяемый на этапе промывания (или в каждом цикле промывания) по отношению к количеству связанного цеолитного основания не является особым образом ограниченным. В одном аспекте, например, отношение массы водного раствора к массе связанного цеолитного основания находится в диапазоне от около 0,4:1 до около 50:1 или от около 0,5:1 до около 25:1. В другом аспекте отношение массы водного раствора к массе связанного цеолитного основания находится в диапазоне от около 0,4:1 до около 10:1 или от около 0,5:1 до около 10:1. В еще одном аспекте отношение массы водного раствора к массе связанного цеолитного основания находится в диапазоне от около 0,5:1 до около 8:1 или от около 0,5:1 до около 5:1. В еще одном аспекте отношение массы водного раствора к массе связанного цеолитного основания находится в диапазоне от около 1:1 до около 15:1 или от около 1:1 до около 5:1.

Этап промывания, включающий щелочной металл, проводят с помощью любой подходящей методики и оборудования. Например, связанное цеолитное основание помещают в сосуд или бак, а затем заполняют достаточным количеством водного раствора, содержащего щелочной металл, чтобы превысить уровень связанного цеолитного основания в сосуде или баке. Необязательно, в сосуде и баке предусматривают перемешивание для увеличения контакта между связанным цеолитным основанием и щелочным металлом в водном растворе. В альтернативном варианте, связанное цеолитное основание помещают в систему с неподвижным или уплотненным слоем, и водный раствор, содержащий щелочной металл, контактирует со связанным цеолитом посредством пропускания водного раствора через слой связанного цеолитного основания. Специалисты в данной области техники признают, что для этапа промывания могут применяться другие подходящие методики и оборудование, и такие методики и оборудование охватываются данным документом.

Хотя это и не требуется, этап промывания можно завершить с помощью выполнения одного или более циклов промывания без щелочного металла, а именно от 1 до 4 циклов промывания. Условия промывания являются такими же, как те, которые описаны в данном документе для этапа промывания щелочным металлом.

На этапе (b) способов получения катализатора на носителе, раскрытом в данном документе, связанное цеолитное основание промывают водным раствором, содержащим щелочной металл, с целью получения "обогащенного" щелочным металлом цеолитного носителя. На практике, этап промывания обогащает связанное цеолитное основание любым подходящим или целевым количеством щелочного металла, причем степень

обогащения представляет собой разницу в количестве щелочного металла в обогащенном щелочным металлом цеолитном носителе по сравнению с количеством щелочного металла в связанном цеолитном основании. Не ограничиваясь этим, этап промывания обогащает связанное цеолитное основание от около 0,03 молями до около 1,5 молями щелочного металла на кг связанного цеолитного основания (или на кг обогащенного щелочным металлом цеолитного носителя); в альтернативном варианте, от около 0,03 молями до около 1 молям щелочного металла на кг связанного цеолитного основания (или на кг обогащенного щелочным металлом цеолитного носителя); в альтернативном варианте, от около 0,03 молями до около 0,7 молями щелочного металла на кг связанного цеолитного основания (или на кг обогащенного щелочным металлом цеолитного носителя); в альтернативном варианте, от около 0,05 молями до около 1 молям щелочного металла на кг связанного цеолитного основания (или на кг обогащенного щелочным металлом цеолитного носителя); в альтернативном варианте, от около 0,1 молями до около 1,2 молями щелочного металла на кг связанного цеолитного основания (или на кг обогащенного щелочным металлом цеолитного носителя); в альтернативном варианте, от около 0,1 молями до около 0,9 молями щелочного металла на кг связанного цеолитного основания (или на кг обогащенного щелочным металлом цеолитного носителя); в альтернативном варианте, от около 0,2 молями до около 0,8 молями щелочного металла на кг связанного цеолитного основания (или на кг обогащенного щелочным металлом цеолитного носителя); или, в альтернативном варианте, от около 0,3 молями до около 0,7 молями щелочного металла на кг связанного цеолитного основания (или на кг обогащенного щелочным металлом цеолитного носителя). В качестве примера, связанное цеолитное основание (не содержащее цезия) промывают водным раствором, содержащим соль цезия (в одном или более циклах промывания, проводимых при любой температуре, длительности промывания и относительном количестве водного раствора, раскрытого в данном документе), с целью получения обогащенного цезием цеолитного носителя, содержащего около 0,5 моль цезия на кг связанного цеолитного основания (или около 0,5 моль цезия на кг обогащенного цезием цеолитного носителя). В качестве другого примера, связанное цеолитное основание (а именно связанный цеолит типа K/L, содержащий около 3 молей калия на кг связанного цеолита типа K/L) промывают водным раствором, содержащим соль калия (в одном или более циклов промывания, проводимых при любой температуре, длительности промывания и относительном количестве водного раствора, раскрытого в данном документе), с целью получения обогащенного калием цеолитного носителя, содержащего около 3,1 моль калия на кг связанного цеолита типа K/L (или около 3,1 моль на кг обогащенного калием цеолитного носителя типа K/L).

Специалисты в данной области легко поймут, что обогащение щелочным металлом посредством введения щелочного металла во время промывания связанного цеолитного основания достигается различными комбинациями условий, которые применяются на этапе (b). После того, как выбран целевой уровень обогащения щелочным металлом, данного результата можно достигнуть с помощью множества различных комбинаций количества циклов промывания, длительности промывания, температуры промывания, молярной концентрации щелочного металла в водном растворе, относительного количества применяемого водного раствора от массы связанного цеолитного основания и так далее.

В дополнение к получению обогащенного щелочным металлом цеолитного носителя на этапе промывания, уровень натрия можно уменьшить, если предположить, что связанное цеолитное основание содержит натрий, а водный раствор не содержит. При

данных обстоятельствах полученный обогащенный щелочным металлом цеолитный носитель содержит менее чем около 0,35% мас. натрия или менее чем около 0,3% мас. натрия от массы обогащенного щелочным металлом цеолитного носителя. В некоторых аспектах количество натрия в обогащенном щелочным металлом цеолитном носителе находится в диапазоне от около 0,03% мас. до около 0,35% мас., от около 0,05% мас. до около 0,3% мас., от около 0,01% мас. до около 0,25% мас. или от около 0,03% мас. до около 0,2% мас. натрия от общей массы цеолитного носителя.

После того, как на этапе (b) получили обогащенный щелочным металлом цеолитный носитель, необязательно, перед этапом (c), обогащенный щелочным металлом цеолитный носитель сушат и/или прокаливают. Если выполняются и сушка, и прокаливание, то, как правило, обогащенный щелочным металлом цеолитный носитель сушат, а затем прокаливают.

Если выполняется этап сушки, этап сушки, как правило, включает контактирование обогащенного щелочным металлом цеолитного носителя с потоком сушильного газа, содержащего (или состоящего в основном из или состоящего из) инертный газ (например, азот), кислород, воздух или любую их смесь или комбинацию; в альтернативном варианте, азот; в альтернативном варианте, гелий; в альтернативном варианте, неон; в альтернативном варианте, аргон; в альтернативном варианте, кислород; или, в альтернативном варианте, воздух. Не ограничиваясь этим, этап сушки, как правило, проводят при температуре сушки в диапазоне от около 80°C до около 200°C; в альтернативном варианте, от около 100°C до около 200°C; в альтернативном варианте, от около 85°C до около 175°C; или, в альтернативном варианте, от около 100°C до около 150°C. В данных и других аспектах данные температурные диапазоны также предназначены охватывать обстоятельства, при которых этап сушки проводят при последовательности различных температур, а не при одной фиксированной температуре, попадающей в соответствующие диапазоны.

Продолжительность этапа сушки не ограничена каким-либо конкретным периодом времени. Как правило, этап сушки проводится в течение периода времени от всего лишь 30 минут до аж 8 часов (или более), но, как правило, этап сушки проводится в течение периода времени, который находится в диапазоне от около 1 часа до около 8 часов, а именно от около 1 часа до около 7 часов, от около 1 часа до около 6 часов, от около 2 часов до около 7 часов или от около 2 часов до 6 часов.

Если выполняется этап прокаливания, этап прокаливания проводится при различных температурах и периодах времени. Типичные пиковые температуры прокаливания часто находятся в диапазоне от около 315°C до около 600°C, а именно от около 375°C до около 600°C, от около 400°C до около 550°C, или от около 425°C до около 500°C. В данных и других аспектах данные температурные диапазоны также предназначены охватывать обстоятельства, при которых этап прокаливания проводят при последовательности различных температур (например, начальная температура прокаливания, пиковая температура прокаливания), а не при одной фиксированной температуре, попадающей в соответствующие диапазоны. Например, этап прокаливания начинается при начальной температуре, которая равна температуре сушки на этапе сушки. Следовательно, температура прокаливания увеличивается с течением времени до пиковой температуры прокаливания, например, в диапазоне от около 375°C до около 600°C.

Продолжительность этапа прокаливания не ограничена каким-либо конкретным периодом времени. Следовательно, этап прокаливания проводят, например, в течение периода времени, находящегося в диапазоне от всего лишь 30-45 минут до аж 10-12

часов или более. Подходящая длительность прокаливания зависит, среди прочих переменных, например, от начальной/пиковой температуры прокаливания и того, применяется ли этап сушки. Однако, как правило, этап прокаливания проводится в течение периода времени, который находится в диапазоне от около 45 минут до около 12 часов, а именно от около 1 часа до около 12 часов, от около 1 часа до около 10 часов, от около 1 часа до около 5 часов или от около 1 часа до около 3 часов.

Этап прокаливания проводится в потоке газа прокаливания, который содержит (или состоит в основном из или состоит из) инертный газ (например, азот), кислород, воздух или любую их смесь или комбинацию. В некоторых аспектах поток газа прокаливания содержит воздух, а в других аспектах поток газа прокаливания содержит смесь воздуха и азота. При этом, в определенных аспектах поток газа прокаливания представляет собой инертный газ, а именно азот и/или аргон.

Обратимся теперь к этапу (с) способа получения катализатора на носителе: обогащенный щелочным металлом цеолитный носитель пропитывают переходным металлом и галогеном с целью получения катализатора на носителе. Неограничивающие примеры подходящих переходных металлов включают железо, кобальт, никель, рутений, родий, палладий, осмий, иридий, платину, золото, серебро, медь и тому подобное, или комбинацию двух или более переходных металлов. В одном аспекте переходный металл содержит переходный металл Группы 8-11 или переходный металл Группы 8-10 (один или более), а в другом аспекте переходный металл содержит платину (Pt). В еще одном аспекте обогащенный щелочным металлом цеолитный носитель пропитан только одним переходным металлом, и переходный металл представляет собой платину.

Переходный металл вводят в цеолитный носитель любым подходящим способом или методикой, известной специалистам в данной области техники, которая приводит к требуемому распределению переходного металла в носителе. Один такой способ включает смешивание обогащенного щелочным металлом цеолитного носителя с соединением, содержащим переходный металл, причем соединение, содержащее переходный металл, находится в растворе любого подходящего растворителя, а именно воды. Иллюстративные и неограничивающие примеры соединений, которые содержат переходный металл и подходят для применения при пропитке цеолитного носителя платиной, включают, но не ограничиваются ими, хлорид тетрааминплатины (II), нитрат тетрааминплатины (II), ацетилацетонат платины (II), хлорид платины (II), тетрахлороплатинат (II) аммония, хлорплатиновую кислоту, нитрат платины (II) и тому подобное, а также их смеси или комбинации.

В одном аспекте катализатор на носителе содержит от около 0,1% мас. до около 10% мас. переходного металла. В другом аспекте катализатор на носителе содержит от около 0,2 % мас. до около 5% мас. переходного металла. В еще одном аспекте катализатор на носителе содержит от около 0,3% мас. до около 3% мас. переходного металла или от около 0,3% мас. до около 2% мас. переходного металла. Данные массовые проценты рассчитаны от общей массы катализатора на носителе.

В условиях, при которых переходный металл содержит платину, катализатор на носителе содержит от около 0,1% мас. до около 10% мас. платины; в альтернативном варианте, от около 0,2% мас. до около 5% мас. платины; в альтернативном варианте, от около 0,3% мас. до около 3% мас. платины; или, в альтернативном варианте, от около 0,3% мас. до около 2% мас. платины. В определенном аспекте, рассматриваемом в данном документе, катализатор на носителе содержит платину на связанном цеолите типа K/L, обогащенном щелочным металлом.

В дополнение к пропитке обогащенного щелочным металлом цеолитного носителя

переходным металлом, а именно платиной, обогащенный щелочным металлом цеолитный носитель пропитывают галогеном с целью получения катализатора на носителе. Как правило, галоген содержит хлор и/или фтор. Следовательно, хлор или фтор применяют по отдельности, или применяют как хлор, так и фтор. Галоген (один или более) вводят в цеолитный носитель до, во время и/или после введения переходного металла.

Галоген(ы) вводят в цеолитный носитель любым подходящим способом или методикой, известной специалистам в данной области. Один такой способ включает контактирование или смешивание обогащенного щелочным металлом цеолитного носителя с хлорсодержащим соединением и/или фторсодержащим соединением в любом порядке или последовательности. В одном аспекте обогащенный щелочным металлом цеолитный носитель смешивают с раствором хлорсодержащего соединения и/или фторсодержащего соединения в любом подходящем растворителе. Иллюстративные и неограничивающие примеры хлорсодержащих соединений включают соляную кислоту, четыреххлористый углерод, тетрахлорэтилен, хлорбензол, метилхлорид, метилхлорид, хлороформ, аллилхлорид, трихлорэтилен, хлорамин, оксид хлора, хлорную кислоту, диоксид хлора, монооксид дихлора, гептоксид дихлора, хлорноватую кислоту, перхлорную кислоту, хлорид аммония, хлорид тетраметиламмония, хлорид тетраэтиламмония, хлорид тетрапропиламмония, хлорид тетрабутиламмония, хлорид метилтриэтиламмония и тому подобное, а также их комбинации. Иллюстративные и не ограничивающие примеры фторсодержащих соединений включают плавиковую кислоту, 2,2,2-трифторэтанол, тетрафторэтилен, тетрафторид углерода, трифторид углерода, фторметан, гептафторпропан, декафторбутан, гексафторизопропанол, тетрафторпропанол, пентафторпропанол, гексафторфенилпропанол, перфторбутиловый спирт, гексафтор-2-пропанол, пентафтор-1-пропанол, тетрафтор-1-пропанол, 1,1,1,3,3,3-гексафтор-2-пропанол, 2,2,3,3,3-пентафтор-1-пропанол, фторид аммония, фторид тетраметиламмония, фторид тетраэтиламмония, фторид тетрапропиламмония, фторид тетрабутиламмония, фторид метилтриэтиламмония и тому подобное, а также их комбинации.

В другом аспекте обогащенный щелочным металлом цеолитный носитель пропитывают галогеном(ами) в парообразной фазе. Например, цеолитный носитель контактирует с хлорсодержащим потоком, который содержит хлорсодержащее соединение, и/или фторсодержащим потоком, который содержит фторсодержащее соединение, и в любом порядке или последовательности. Подходящие хлорсодержащие соединения и фторсодержащие соединения включают соединения, перечисленные выше в данном документе, а также газообразный хлор (Cl_2) и газообразный фтор (F_2).

При наличии, количество хлора (Cl), рассчитанное от общей массы катализатора на носителе, часто находится в диапазоне от около 0,05% мас. до около 5% мас., от около 0,1% мас. до около 1,5% мас., от около 0,2% мас. до около 1% мас. или от около 0,5% мас. до около 1,5% мас., хлора. Аналогично, при наличии, количество фтора (F), рассчитанное от общей массы катализатора на носителе, часто находится в диапазоне от около 0,05% мас. до около 5% мас., от около 0,1% мас. до около 1,5% мас., от около 0,2% мас. до около 1% мас. или от около 0,5% мас. до около 1,5% мас. фтора.

После получения на этапе (с) катализатора на носителе, катализатор на носителе, необязательно, сушат и/или прокаливают. Если выполняются и сушка, и прокаливание, то, как правило, катализатор на носителе сушат, а затем прокаливают. На этапах сушки и прокаливания применяют любые подходящие температуры, давления, длительность и атмосферу. В некоторых аспектах этап сушки катализатора на носителе выполняют

аналогично этапу сушки обогащенного щелочным металлом цеолитного носителя, описанному выше в данном документе (например, температурные интервалы, интервалы времени, инертная или окислительная атмосфера и тому подобное). В некоторых аспектах этап сушки проводят при любом подходящем давлении ниже атмосферного, а именно менее чем 125 Торр, менее чем 100 Торр или менее чем 50 Торр.

Катализатор на носителе на этапе (с) прокаливают. Если выполняется этап прокаливания, этап прокаливания проводится при различных температурах и периодах времени. Типичные пиковые температуры прокаливания часто находятся в диапазоне от около 175°C до около 450°C, а именно, от около 200°C до около 400°C, от около 225°C до около 350°C или от около 250°C до около 300°C. В данных и других аспектах данные температурные диапазоны также предназначены охватывать обстоятельства, при которых этап прокаливания проводят при последовательности различных температур (например, начальная температура прокаливания, пиковая температура прокаливания), а не при одной фиксированной температуре, попадающей в соответствующие диапазоны. Например, этап прокаливания начинается при начальной температуре, которая равна температуре сушки на этапе сушки. Следовательно, температура прокаливания увеличивается с течением времени до пиковой температуры прокаливания, например, в диапазоне от около 375°C до около 600°C.

Длительность этапа прокаливания не ограничена каким-либо определенным периодом времени. Следовательно, этап прокаливания проводят, например, в течение периода времени, составляющего от всего лишь 30-45 минут до аж 10-12 часов или более. Подходящая длительность прокаливания зависит, среди прочих переменных, например, от начальной/пиковой температуры прокаливания и того, применяется ли этап сушки. Однако, как правило, этап прокаливания проводится в течение периода времени, который находится в диапазоне от около 45 минут до около 12 часов, а именно, от около 1 часа до около 12 часов, от около 1 часа до около 10 часов, от около 1 часа до около 5 часов или от около 1 часа до около 3 часов.

Этап прокаливания проводится в потоке газа прокаливания, который содержит (или состоит в основном из или состоит из) инертный газ (например, азот), кислород, воздух или любую их смесь, или комбинацию. В некоторых аспектах поток газа прокаливания содержит воздух, а в других аспектах поток газа прокаливания содержит смесь воздуха и азота. Тем не менее, в определенных аспектах поток газа прокаливания представляет собой инертный газ, а именно азот и/или аргон.

Описанные в данном документе способы получения катализатора на носителе дополнительно включают этап восстановления после стадии (с). Данный этап восстановления включает контактирование катализатора на носителе с потоком восстановительного газа, содержащего водород. Часто поток восстановительного газа содержит молекулярный водород, либо отдельно, либо с инертным газом, а именно гелием, неоном, аргоном, азотом и тому подобное, и это включает комбинации двух или более данных инертных газов. В определенных аспектах поток восстановительного газа содержит (или состоит в основном из, или состоит из) молекулярный водород и азот. Кроме того, молекулярный водород представляет собой основной компонент потока восстановительного газа (более 50 мол. %), а в других аспектах, молекулярный водород представляет собой второстепенный компонент (от 5 до 35 мол. %).

Этап восстановления проводят при различных температурах и периодах времени. Например, этап восстановления проводят при температуре восстановления в диапазоне от около 100°C до около 700°C; в альтернативном варианте, от около 200°C до около 600°C; в альтернативном варианте, от около 200°C до около 575°C; в альтернативном

варианте, от около 350°C до около 575°C; в альтернативном варианте, от около 400°C до около 550°C; или, в альтернативном варианте, от около 450°C до около 550°C. В данных и других аспектах данные температурные диапазоны также предназначены охватывать обстоятельства, при которых этап восстановления проводится при
 5 последовательности различных температур, а не при одной фиксированной температуре, попадающей в соответствующие диапазоны.

Длительность этапа восстановления не ограничена каким-либо определенным периодом времени. Следовательно, этап восстановления проводится, например, в течение периода времени, составляющего от всего лишь 1 часа до аж 48-72 часов или
 10 более. Например, этап восстановления проводится в течение периода времени, который находится в диапазоне от около 2 часов до около 48 часов, от около 3 часов до около 36 часов, от около 5 часов до около 36 часов, от около 2 часов до около 30 часов или от около 10 часов до 30 часов.

В некоторых аспектах катализатор на носителе содержит от около 0,05 моль до
 15 около 1,5 моль щелочного металла на кг катализатора на носителе, а в других аспектах катализатор на носителе содержит от около 0,05 моль до около 1 моль щелочного металла на кг катализатора на носителе. Например, катализатор на носителе содержит от около 0,05 до около 0,7 моль щелочного металла, от около 0,1 моль до около 0,9 моль щелочного металла, от около 0,2 моль до около 0,8 моль щелочного металла или
 20 от около 0,3 моль до около 0,7 моль щелочного металла на кг катализатора на носителе. В данных и других аспектах катализатор на носителе содержит от около 10000 м.д. до около 125000 м.д. (по массе; от около 1% мас. до около 12,5% мас.) щелочного металла, а именно от около 20000 м.д. до около 100000 м.д. щелочного металла, от около 25000 м.д. до около 110000 м.д. щелочного металла, от около 30000 м.д. до около 90000 м.д.
 25 щелочного металла или от около 40000 м.д. до около 85000 м.д. щелочного металла от общей массы катализатора на носителе.

Катализаторы на носителях, полученные в соответствии с данным изобретением, при одинаковых условиях получения катализатора, имеют меньшую удельную поверхность, чем у катализатора, полученного с помощью промывания связанного
 30 цеолитного основания водным раствором, который не содержит щелочного металла. Иллюстративные и неограничивающие примеры подходящих диапазонов удельной поверхности катализатора на носителе включают от около 100 м²/г до около 170 м²/г, от около 100 м²/г до около 150 м²/г, от около 105 м²/г до около 170 м²/г или от около
 35 105 м²/г до около 160 м²/г. Аналогично, иллюстративные и неограничивающие примеры подходящих диапазонов удельной поверхности обогащенного щелочным металлом цеолитного носителя включают от около 120 м²/г до около 250 м²/г, от около 130 м²/г до около 230 м²/г, от около 150 м²/г до около 240 м²/г или от около 160 м²/г до около
 40 220 м²/г.

Аналогичным образом, катализаторы на носителях, полученные в соответствии с настоящим изобретением, при одинаковых условиях получения катализатора, имеют меньший объем микропор, чем у катализатора, полученного с помощью промывания связанного цеолитного основания водным раствором, который не содержит щелочного
 45 металла. Иллюстративные и неограничивающие примеры подходящих диапазонов объема микропор катализатора на носителе включают от около 0,015 куб. см/г до около 0,05 куб. см/г, от около 0,02 куб. см/г до около 0,045 куб. см/г, от около 0,025 куб. см/г до 0,045 куб. см/г или от 0,0265 куб. см/г до около 0,045 куб. см/г. Аналогичным

образом, иллюстративные и неограничивающие примеры подходящих диапазонов объема микропор обогащенного щелочным металлом цеолитного носителя включают от около 0,025 куб. см/г до около 0,08 куб. см/г, от около 0,03 куб. см/г до около 0,07 куб. см/г, от около 0,04 куб. см/г до около 0,08 куб. см/г или от около 0,045 куб. см/г до около 0,075 куб. см/г.

Преимущественно, обогащенные щелочным металлом катализаторы на носителях, раскрытые в данном документе, имеют отличное распределение платины, несмотря на уменьшенные удельную поверхность и объем микропор. Часто, распределение платины находится в диапазоне от около 50% до около 70%, от около 52% до около 62%, от около 55% до около 70%, от около 55% до около 65% или от около 55% до около 60%.

СПОСОБЫ РИФОРМИНГА С КАТАЛИЗАТОРАМИ АРОМАТИЗАЦИИ

Данный документ также охватывает различные способы риформинга углеводородов. Один такой способ риформинга включает (или состоит в основном из или состоит из) контактирование углеводородного сырья с катализатором ароматизации на носителе в условиях риформинга в реакторной установке с целью получения ароматического продукта. Катализатор ароматизации на носителе, применяемый в способе риформинга, представляет собой любой катализатор на носителе, раскрытый в данном документе, и/или может быть получен любым способом изготовления катализатора на носителе, раскрытым в данном документе.

Реакторные установки для риформинга и соответствующие условия риформинга хорошо известны специалистам в данной области техники и описаны, например, в патентах США №№4456527, 5389235, 5401386, 5401365, 6207042 и 7932425, раскрытия которых целиком включены в данный документ посредством ссылки.

Аналогично, типичное углеводородное сырье описано в данных ссылках. Часто углеводородное сырье представляет собой поток бензина или поток легких фракций бензина. В определенных аспектах углеводородное сырье содержит неароматические углеводороды, например, углеводородное сырье содержит C₆-C₉-алканы и/или циклоалканы, или C₆-C₈-алканы и/или циклоалканы (например, гексан, гептан циклогексан) и тому подобное.

Катализатор на носителе, раскрытый в данном документе, характеризуется T_{EOB} (температурой в конце цикла эксплуатации катализатора), описанной в данном документе, которая часто находится в диапазоне от около 499°C (930°F) до около 530°C (986°F), от около 499°C (930°F) до около 524°C (975°F), от около 499°C (930°F) до около 515°C (959°F) или от около 501°C (934°F) до около 521°C (970°F).

Несмотря на уменьшенные удельные поверхности и объем пор обогащенных щелочными металлами катализаторов на носителях, данные катализаторы, в дополнение к выходу ароматических соединений, количественно определяемому T_{EOB}, сопоставимому с катализаторами на носителе без обогащения щелочными металлами, также имеют неожиданные улучшения селективности. Например, при одинаковых условиях получения катализатора и реакции ароматизации, катализаторы на носителе, раскрытые в данном документе, имеют большую селективность по бензолу (или селективность по толуолу), чем у катализатора, полученного с помощью промывания связанного цеолитного основания водным раствором, который не содержит щелочного металла. Такие сравнения селективности катализатора подразумевают одинаковое количество платины и галогена в катализаторе, применение одного и того же связанного цеолитного основания, испытанного на одном и том же оборудовании и при тех же методе испытания и условиях испытаний, и так далее, так что единственная разница

закljučается в применении щелочного металла (или нет) на этапе промывания.

Не ограничиваясь этим, типичные селективности по бензолу (и селективности по толуолу) часто находятся в диапазоне от около 0,91 до около 0,97, от около 0,92 до около 0,98, от около 0,92 до около 0,97, от около 0,94 до около 0,98, от около 0,95 до около 0,98, от около 0,95 до около 0,975 или от около 0,95 до около 0,97, который определен с помощью методики и условий испытания, описанных в данном документе.

ПРИМЕРЫ

Изобретение дополнительно иллюстрируется следующими примерами, которые никоим образом не должны рассматриваться как налагающие ограничения на объем данного изобретения. Различные другие аспекты, модификации и их эквиваленты, которые после прочтения описания в данном документе станут очевидными специалисту в данной области техники, не отступают от сущности данного изобретения или объема прилагаемой формулы изобретения.

Эксплуатационные свойства катализаторов на носителе испытывали в реакциях ароматизации с помощью следующей общей методики. Катализаторы ароматизации на носителях измельчали и просеивали до около 25-45 меш, и 1 куб. см просеянного катализатора помещали в реактор из нержавеющей стали с наружным диаметром 3/8 дюйма, находящийся в печи с контролируемой температурой. Чтобы получить данные об эксплуатационных характеристиках катализатора во времени, после восстановления катализатора в потоке молекулярного водорода, поток сырья из алифатических углеводородов и молекулярного водорода вводили в реактор при давлении 100 фт/кв. дюйм, молярном соотношении H_2 : углеводород 1,3 и часовой объемной скорости жидкости (ЧОСЖ) 12 ч^{-1} . Алифатическое углеводородное сырье содержало около 0,61 мольной доли поддающихся превращению разновидностей C_6 и 0,21 мольной доли поддающихся превращению разновидностей C_7 . Остальное составляли ароматические соединения, C_8+ и сильно разветвленные изомеры, которые классифицируются как неподдающиеся превращению. Состав входящего в реактор потока анализировали с помощью газовой хроматографии для определения количества многочисленных компонентов исходного сырья и компонентов продукта, включая присутствующий бензол и толуол (для расчетов селективности).

Эксплуатационные характеристики катализатора количественно определяли по температуре, необходимой для получения выхода ароматических соединений 63% мас. T_{EOR} (температура конца цикла эксплуатации катализатора) представляет собой температуру, дающую целевой выход в конце испытания, которое составляло около 40 часов.

Содержание щелочных металлов (молей щелочных металлов) в обогащенном щелочным металлом цеолитном носителе определяли с помощью РФА или ИСП. Массовые процентные содержания Pt, Cl и F определяли с помощью рентгеновской флуоресценции (РФА). Удельные поверхности определяли с помощью метода БЭТ, а объемы микропор определяли с помощью метода t-plot. Распределение платины определяли методом хемосорбции CO.

ПРИМЕРЫ 1-5

Стандартный связанный цеолит типа KL, состоящий из около 17% мас. связующего на основе диоксида кремния, применяли в качестве исходного материала для Примеров 1-5. Связанное цеолитное основание промывали либо водой (Пример 1), либо водой, содержащей 0,1 М соли щелочного металла (NaCl, KCl, RbCl или CsCl - Примеры 2-5). Условия промывания включали 3 цикла промывания, каждый из которых проводился

при температуре 100°F в течение 20 минут при массе воды для промывания (с или без щелочного металла), в 2,5 раза превышающей массу связанного цеолитного основания. Промывания проводили периодически при барботировании N₂ с целью перемешивания смеси.

В Таблице I приведен анализ металлов в обогащенных щелочными металлами цеолитных носителях после сушки и прокаливания на воздухе при 250°F и 900°F, соответственно. Этапы промывания щелочным металлом рубидия или цезия (Примеры 4-5) существенно снижали количество натрия в носителе и приводили к содержанию около 0,5 молей соответствующего щелочного металла (на кг) в обогащенном щелочным металлом цеолитном носителе. Щелочное промывание калием также снижало количество натрия в носителе. Как показано в Примерах 4-5, щелочное промывание рубидием или цезием также снижало содержание калия в носителе.

Обогащенные щелочным металлом цеолитные носители далее пропитывали платиной и галогеном, сушили (при 95°C), и прокаливали (при 900°F) с целью образования катализаторов ароматизации на носителях. Pt, Cl и F добавляли в одну стадию с помощью методик пропитки по влагоемкости. Все конечные дозировки Pt, Cl и F составляли около 1% мас. В Таблице II приведены объемы микропор и удельные поверхности обогащенных щелочными металлами цеолитных носителей и катализаторов на носителях после сушки/прокаливания, а также распределения платины в катализаторах на носителях. В Таблице II «носитель» представляет собой обогащенный щелочным металлом цеолитный носитель до введения платины и галогена, а «катализатор» представляет собой конечный катализатор на носителе, содержащий платину и галоген. Как правило, этапы промывания щелочным металлом с KCl, RbCl или CsCl (Примеры 3-5) уменьшают удельную поверхность и объем микропор обогащенного щелочным металлом цеолитного носителя и катализатора на носителе, причем обогащенный цезием носитель и обогащенный цезием катализатор имеют самые низкие объемы микропор и удельные поверхности. Однако, несмотря на влияние этапа промывания щелочным металлом на объем микропор и удельную поверхность, распределение платины в катализаторе на носителе было аналогичным для каждого из Примеров 1 -5.

Были проведены дополнительные эксперименты с калием и цезием, аналогично Примеру 3 и Примеру 5, соответственно, в которых молярная концентрация щелочного металла в воде промывания варьировалась от 0,05 М до 0,3 М. На Фиг. 1 изображено влияние молярной концентрации калия и цезия в водном растворе, применяемом для промывания связанного цеолитного основания, на объемы микропор обогащенных щелочным металлом цеолитных носителей и катализаторов на носителях. Как правило, по мере увеличения концентрации щелочного металла объем микропор уменьшается, хотя уменьшение для катализатора на носителе является не таким существенным как для обогащенного щелочным металлом цеолитного носителя.

Для того же диапазона концентраций щелочного металла от 0,05 М до 0,3 М в воде промывания, на Фиг. 2 изображено влияние концентрации щелочного металла на распределение платины в катализаторе на носителе. Неожиданно, распределение платины при применении калия практически не изменяется во всем диапазоне концентраций, а при применении цезия распределение платины значительно снижается при более высоких концентрациях от 0,2 М до 0,3 М.

Относительные эксплуатационные свойства катализаторов на носителе из Примеров 1-5, охарактеризованные в Таблице I и Таблице II, были оценены в реакциях ароматизации. Неожиданно, учитывая уменьшение удельной поверхности и объема

пор у обогащенных щелочным металлом катализаторов на носителях по Примерам 3-5 (Таблица II), выходы ароматических соединений, измеренные с помощью T_{EOR} в Таблице III, являются аналогичными для каждого из Примеров 1- 5. Однако, Таблица III показывает, что обогащенные щелочным металлом катализаторы на носителях по Примерам 3-5 имеют неожиданное улучшение селективности по бензолу, причем обогащение цезием увеличивает селективность по бензолу катализатора на носителе до более чем 96%.

Были проведены дополнительные эксперименты по ароматизации с обогащенными калием и цезием катализаторами на носителях, аналогично Примеру 3 и Примеру 5, соответственно, в которых молярная концентрация щелочного металла в воде промывания варьировалось от 0,05 М до 0,3 М. На Фиг. 3 изображено влияние молярной концентрации цезия в водном растворе, применяемом для промывания связанного цеолитного основания, на селективность по бензолу, селективность по толуолу и T_{EOR} полученных катализаторов на носителях. По сравнению с эталоном (без применения щелочного металла на этапе промывания) неожиданно обнаружили, что концентрации цезия менее 0,2 М обеспечивают выгодное сочетание повышенной селективности по бензолу, повышенной селективности по толуолу и аналогичную необходимую температуру (T_{EOR}) для получения целевого выхода ароматических соединений.

Аналогично, на Фиг. 4 изображено влияние молярной концентрации калия в водном растворе, применяемом для промывания связанного цеолитного основания, на селективность по бензолу, селективность по толуолу и T_{EOR} полученных катализаторов на носителях. По сравнению с эталоном (без применения щелочного металла на этапе промывания) неожиданно обнаружили, что концентрации калия 0,1 М и выше обеспечивают выгодную комбинацию повышенной селективности по бензолу, повышенной селективности по толуолу и аналогичную необходимую температуру (T_{EOR}) для получения целевого выхода ароматических соединений (никакого влияния на температуру не обнаружено).

Таблица I. Примеры 1-5 - Содержание щелочных металлов.

Пример	Соль щелочного металла для промывания	Моли Na на кг	Моли K на кг	Моли Rb за кг	Моли Cs на кг	Общее количество молей катиона на кг
1	Нет	0,145	2,93	0	0	3,08
2	NaCl	0,349	2,76	0	0	3,11
3	KCl	0,052	2,98	0	0	3,03
4	RbCl	0,052	2,41	0,525	0	2,99
5	CsCl	0,046	2,15	0	0,545	2,74

Таблица II. Примеры 1-5 - Объем микропор, удельная поверхность и распределение платины.

Пример	Соль щелочного металла для промывания	Объем микропор в носителе (куб. см/г)	Удельная поверхность носителя (м ² /г)	Объем микропор в катализаторе (куб. см/г)	Удельная поверхность катализатора (м ² /г)	Распределение платины
1	Нет	0,095	265	0,0530	178	64,5
2	NaCl	0,078	231	0,0485	167	61,8
3	KCl	0,066	205	0,0363	132	56,7
4	RbCl	0,063	195	0,0409	143	59,5
5	CsCl	0,061	191	0,0315	119	58,8

Таблица III. Примеры 1-5 - Краткая информация об эксплуатационных характеристиках катализатора

Пример	Соль для промывания	Селективность по бензолу	T _{EOB} (°F)
1	Нет	0,942	942
2	NaCl	0,938	946
3	KCl	0,955	943
4	RbCl	0,953	937
5	CsCl	0,962	947

Изобретение описано выше со ссылкой на многочисленные аспекты и конкретные примеры. Специалистам в данной области техники станет очевидным множество вариантов в свете приведенного выше подробного описания. Все такие очевидные варианты находятся в пределах предполагаемого полного объема прилагаемой формулы изобретения. Другие аспекты изобретения включают, но не ограничиваются ими, следующее (аспекты описаны как «содержащие», но, в альтернативном варианте, «состоят в основном из» или «состоят из»):

Аспект 1. Способ получения катализатора на носителе, причем способ включает:

(а) получение связанного цеолитного основания;

(b) промывание связанного цеолитного основания водным раствором, содержащим щелочной металл, с целью получения обогащенного щелочным металлом цеолитного носителя; и

(с) пропитывание обогащенного щелочным металлом цеолитного носителя переходным металлом и галогеном с целью получения катализатора на носителе.

Аспект 2. Способ по аспекту 1, причем щелочной металл содержит калий, рубидий, цезий или их комбинации.

Аспект 3. Способ по аспекту 1 или 2, причем водный раствор содержит соль щелочного металла.

Аспект 4. Способ по любому одному из предшествующих аспектов, причем водный раствор содержит хлорид щелочного металла.

Аспект 5. Способ по любому одному из аспектов 1-4, причем щелочной металл содержит калий.

Аспект 6. Способ по любому одному из аспектов 1-4, причем щелочной металл содержит рубидий.

Аспект 7. Способ по любому одному из аспектов 1-4, причем щелочной металл содержит цезий.

5 Аспект 8. Способ по любому одному из предшествующих аспектов, причем связанное цеолитное основание содержит цеолит и связующее вещество.

Аспект 9. Способ по аспекту 8, причем связанное цеолитное основание содержит любой массовый процент связующего вещества, описанного в данном документе, например, от около 3% мас. до около 35% мас. или от около 5% мас. до около 30% мас.
10 связующего вещества от общей массы связанного цеолитного основания.

Аспект 10. Способ по аспекту 8 или 9, причем связующее вещество содержит неорганический твердый оксид, глину или их комбинацию.

Аспект 11. Способ по аспекту 8 или 9, причем связующее вещество содержит оксид алюминия, диоксид кремния, оксид магния, оксид бора, диоксид титана, диоксид
15 циркония, их смешанный оксид, или их смесь.

Аспект 12. Способ по аспекту 8 или 9, причем связующее вещество содержит диоксид кремния.

Аспект 13. Способ по аспекту 8 или 9, причем связующее вещество содержит монтмориллонит, каолин, цемент, или их комбинацию.

20 Аспект 14. Способ по любому одному из предшествующих аспектов, причем связанное цеолитное основание содержит связанный цеолит типа L.

Аспект 15. Способ по любому одному из аспектов 1-13, причем связанное цеолитное основание содержит связанный цеолит типа Ba/L.

Аспект 16. Способ по любому одному из аспектов 1-13, причем связанное цеолитное
25 основание содержит связанный цеолит типа K/L.

Аспект 17. Способ по любому одному из аспектов 1-12, причем связанное цеолитное основание содержит связанный диоксидом кремния цеолит типа K/L.

Аспект 18. Способ по любому одному из предшествующих аспектов, причем связанное цеолитное основание на этапе (а) получают способом, включающим
30 смешивание цеолита со связующим веществом, экструдирование смеси, сушку и прокаливание.

Аспект 19. Способ по любому одному из аспектов 1-12, причем связанное цеолитное основание на этапе (а) получают способом, включающим смешивание цеолита типа K/L с диоксидом кремния, экструдирование смеси, сушку и прокаливание.

35 Аспект 20. Способ по любому одному из предыдущих аспектов, причем этап промывания включает контактирование связанного цеолитного основания с любым водным раствором, раскрытым в данном документе, например, состоящим в основном из или состоящим из соли щелочного металла и воды или соли щелочного металла и деионизированой воды.

40 Аспект 21. Способ по любому одному из предшествующих аспектов, причем этап промывания проводят при любой температуре промывания, раскрытой в данном документе, например, в диапазоне от около 20°C до около 95°C, от около 15°C до около 65°C или от около 30°C до около 50°C.

Аспект 22. Способ по любому одному из предыдущих аспектов, причем этап
45 промывания включает любое количество циклов промывания (например, от 1 до 4 или от 2 до 8) и любые периоды времени цикла промывания, раскрытые в данном документе (например, в диапазоне от около 1 минуты до около 6 часов или от около 5 минут до около 2 часов).

Аспект 23. Способ по любому одному из предшествующих аспектов, причем концентрация щелочного металла в водном растворе находится в любом диапазоне концентраций, раскрытом в данном документе, например, от около 0,01 М до около 5 М, от около 0,01 М до около 1 М, от около 0,01 М до около 0,45 М или от около 0,05 М до около 0,3 М.

Аспект 24. Способ по любому одному из предшествующих аспектов, причем отношение массы водного раствора к массе связанного цеолитного основания находится в любом диапазоне массовых соотношений, раскрытом в данном документе, например, от около 0,4:1 до около 10:1, от около 0,5:1 до около 8:1 или от около 1:1 до около 5:1.

Аспект 25. Способ по любому одному из предыдущих аспектов, причем этап промывания обогащает связанное цеолитное основание любым молярным количеством щелочного металла, раскрытого в данном документе, например, от около 0,03 молями до около 1 молям, от около 0,1 молями до около 0,9 молями или от около 0,03 молями до около 0,7 молями щелочного металла на кг связанного цеолитного основания (или на кг обогащенного щелочным металлом цеолитного носителя).

Аспект 26. Способ по любому одному из предшествующих аспектов, причем обогащенный щелочным металлом цеолитный носитель содержит любой массовый процент натрия, раскрытый в данном документе, например, от 0% мас. до около 0,35% мас., от 0% мас. до около 0,3% мас., от около 0,03% мас. до около 0,35% мас. или от около 0,05% мас. до около 0,3% мас. натрия от общей массы обогащенного щелочным металлом цеолитного носителя.

Аспект 27. Способ по любому одному из предыдущих аспектов, причем этап (б) представляет собой единственный этап в способе, на котором применяется щелочной металл, например соль щелочного металла.

Аспект 28. Способ по любому одному из предшествующих аспектов, причем способ дополнительно включает сушку и/или прокаливание обогащенного щелочным металлом цеолитного носителя перед этапом (с).

Аспект 29. Способ по любому одному из предыдущих аспектов, причем катализатор на носителе содержит любой массовый процент переходного металла, раскрытого в данном документе, например, от около 0,1% мас. до около 10% мас., от около 0,2% мас. до около 5% мас. или от около 0,3% мас. до около 2% мас. переходного металла от общей массы катализатора на носителе.

Аспект 30. Способ по любому из предшествующих аспектов, причем переходный металл содержит платину.

Аспект 31. Катализатор на носителе по любому из предшествующих аспектов, причем переходный металл представляет собой платину.

Аспект 32. Способ по любому из предшествующих аспектов, причем катализатор на носителе содержит платину в любом массовом процентном диапазоне, раскрытом в данном документе, например, от около 0,1% мас. до около 10% мас., от около 0,2% мас. до около 5% мас. или от около 0,3% мас. до около 2% мас. платины от общей массы катализатора на носителе.

Аспект 33. Способ по любому из предшествующих аспектов, причем этап (с) включает смешивание обогащенного щелочным металлом цеолитного носителя с соединением, содержащим переходный металл, которое содержит хлорид тетрааминплатины (II), нитрат тетрааминплатины (II), ацетилацетонат платины (II), хлорид платины (II), тетрахлороплатинат (II) аммония, хлороплатиновую кислоту, нитрат платины (II) или их комбинацию.

Аспект 34. Способ по любому из предшествующих аспектов, причем галоген содержит

хлор и/или фтор.

Аспект 35. Способ по любому одному из предшествующих аспектов, причем этап (с) включает смешивание обогащенного щелочным металлом цеолитного носителя с хлорсодержащим соединением и/или фторсодержащим соединением.

5 Аспект 36. Способ по любому одному из аспектов 1-35, причем галоген содержит хлор.

Аспект 37. Способ по аспекту 36, причем катализатор на носителе содержит любой массовый процент хлора, раскрытый в данном документе, например, от около 0,05% мас. до около 5% мас., от около 0,1% мас. до около 1,5% мас., от около 0,2% мас. до
10 около 1 мас. % хлора от общей массы катализатора на носителе.

Аспект 38. Способ по любому одному из аспектов 1-37, причем галоген содержит фтор.

Аспект 39. Способ по аспекту 38, причем катализатор на носителе содержит любой массовый процент фтора, раскрытый в данном документе, например, от около 0,05% мас. до около 5% мас., от около 0,1% мас. до около 1,5% мас., от около 0,2% мас. до
15 около 1% мас. фтора от общей массы катализатора на носителе.

Аспект 40. Способ по любому одному из предшествующих аспектов, причем способ дополнительно включает сушку и/или прокаливание катализатора на носителе после этапа (с).

20 Аспект 41. Способ по любому одному из предшествующих аспектов, причем способ дополнительно включает этап восстановления после этапа (с), причем этап восстановления включает контактирование катализатора на носителе с любым потоком восстановительного газа, раскрытого в данном документе, например, содержащим водород.

25 Аспект 42. Способ по аспекту 41, причем этап восстановления проводят при любой температуре восстановления, раскрытой в данном документе, например, в диапазоне от около 100°C до около 700°C или от около 200°C до около 600°C.

Аспект 43. Катализатор на носителе, полученный способом по любому одному из предшествующих аспектов, например катализатор ароматизации на носителе.

30 Аспект 44. Катализатор на носителе или способ по любому из предшествующих аспектов, причем катализатор на носителе содержит любое количество миллионных долей (по массе) щелочного металла, раскрытого в данном документе, например, от около 10000 м.д. до около 125000 м.д. (от около 1% мас. до около 12,5% мас.), от около 20000 м.д. до около 100000 м.д. (от около 2% мас. до около 10% мас.), или от около
35 30000 м.д. до около 90000 м.д. (от около 3% мас. до около 9% мас.) от общей массы катализатора на носителе.

Аспект 45. Катализатор на носителе или способ по любому одному из предшествующих аспектов, причем, при одинаковых условиях получения катализатора, катализатор на носителе имеет меньшую удельную поверхность, чем у катализатора,
40 полученного посредством промывания связанного цеолитного основания водным раствором, который не содержит щелочного металла.

Аспект 46. Катализатор на носителе или способ по любому одному из предшествующих аспектов, причем катализатор на носителе имеет удельную поверхность в любом диапазоне удельных поверхностей, раскрытом в данном
45 документе, например, от около 100 м²/г до около 170 м²/г или от около 100 м²/г до около 150 м²/г.

Аспект 47. Катализатор на носителе или способ по любому одному из предшествующих аспектов, причем обогащенный щелочным металлом цеолитный

носитель имеет удельную поверхность в любом диапазоне удельных поверхностей, раскрытом в данном документе, например, от около $120 \text{ м}^2/\text{г}$ до около $250 \text{ м}^2/\text{г}$ или от около $130 \text{ м}^2/\text{г}$ до около $230 \text{ м}^2/\text{г}$.

5 Аспект 48. Катализатор на носителе или способ по любому одному из предшествующих аспектов, причем, при одинаковых условиях получения катализатора, катализатор на носителе имеет меньший объем микропор, чем у катализатора, полученного посредством промывания связанного цеолитного основания водным раствором, который не содержит щелочного металла.

10 Аспект 49. Катализатор на носителе или способ по любому одному из предшествующих аспектов, причем катализатор на носителе имеет объем микропор в любом диапазоне объема микропор, раскрытом в данном документе, например, от около $0,015 \text{ куб. см/г}$ до около $0,05 \text{ куб. см/г}$ или от около $0,02 \text{ куб. см/г}$ до около $0,045 \text{ куб. см/г}$.

15 Аспект 50. Катализатор на носителе или способ по любому одному из предшествующих аспектов, причем обогащенный щелочным металлом цеолитный носитель имеет объем микропор в любом диапазоне объема микропор, раскрытом в данном документе, например, от около $0,025 \text{ куб. см/г}$ до около $0,08 \text{ куб. см/г}$ или от около $0,03 \text{ куб. см/г}$ до около $0,07 \text{ куб. см/г}$.

20 Аспект 51. Катализатор на носителе или способ по любому одному из предшествующих аспектов, причем катализатор на носителе характеризуется T_{EOR} в любом диапазоне, раскрытом в данном документе, например, от около 499°C (930°F) до около 530°C (986°F).

25 Аспект 52. Катализатор на носителе или способ по любому одному из предшествующих аспектов, причем катализатор на носителе характеризуются селективностью по бензолу (или селективностью по толуолу) в любом диапазоне селективности, раскрытом в данном документе, например, от около $0,91$ до около $0,97$, от около $0,92$ до около $0,98$, от около $0,92$ до около $0,97$ или от около $0,95$ до около $0,98$.

30 Аспект 53. Катализатор на носителе или способ по любому одному из предшествующих аспектов, причем, при одинаковых условиях получения катализатора и реакции ароматизации, катализатор на носителе имеет большую селективность по бензолу (или селективность по толуолу), чем у катализатора, полученного посредством промывания связанного цеолитного основания водным раствором, который не содержит щелочного металла.

35 Аспект 54. Катализатор на носителе или способ по любому одному из предшествующих аспектов, причем катализатор на носителе имеет распределение платины в любом диапазоне, раскрытом в данном документе, например, от около 50% до около 70% , от около 50% до около 65% или от около 55% до около 70% .

40 Аспект 55. Способ риформинга, включающий контактирование углеводородного сырья с катализатором ароматизации на носителе в условиях риформинга в реакторной установке с целью получения ароматического продукта, причем катализатор ароматизации на носителе представляет собой катализатор на носителе по любому одному из предшествующих аспектов.

45 Аспект 56. Способ по аспекту 55, причем углеводородное сырье представляет собой любое углеводородное сырье, раскрытое в данном документе, например, содержащее неароматические углеводороды, содержащее C_6 - C_9 -алканы и/или циклоалканы, или содержащее C_6 - C_8 -алканы и/или циклоалканы.

(57) Формула изобретения

1. Способ получения катализатора на носителе, включающий:

(а) получение связанного цеолитного основания, содержащего связанный цеолит
5 типа L;

(б) промывание связанного цеолитного основания водным раствором, содержащим
рубидий, цезий или их комбинацию, с целью получения обогащенного щелочным
металлом цеолитного носителя; и

(с) пропитывание обогащенного щелочным металлом цеолитного носителя
10 переходным металлом Группы 8-10 и галогеном с целью получения катализатора на
носителе.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что связанное цеолитное основание содержит
цеолит и связующее вещество.

3. Способ по п. 1 или 2, отличающийся тем, что связанное цеолитное основание
15 содержит связанный цеолит типа Ва/L.

4. Способ по любому из пп. 1-3, отличающийся тем, что связанное цеолитное
основание содержит связанный цеолит типа K/L.

5. Способ по любому из пп. 1-4, отличающийся тем, что связанное цеолитное
основание содержит связанный диоксидом кремния цеолит типа K/L.

6. Способ по любому из пп. 1-5, отличающийся тем, что связанное цеолитное
20 основание на этапе (а) получают способом, включающим смешивание цеолита со
связующим веществом, экструдирование смеси, сушку и прокаливание.

7. Способ по любому из пп. 1-6, отличающийся тем, что способ дополнительно
включает сушку и/или прокаливание обогащенного щелочным металлом цеолитного
25 носителя перед этапом (с).

8. Способ по любому из пп. 1-7, отличающийся тем, что катализатор на носителе
содержит от 0,1 мас.% до 10 мас.% переходного металла Группы 8-10 от общей массы
катализатора на носителе.

9. Способ по любому из пп. 1-8, отличающийся тем, что галоген содержит хлор и/
30 или фтор.

10. Способ по любому из пп. 1-9, отличающийся тем, что этап (с) включает
смешивание обогащенного щелочным металлом цеолитного носителя с хлорсодержащим
соединением и/или фторсодержащим соединением.

11. Способ по любому из пп. 1-10, отличающийся тем, что галоген содержит хлор.

12. Способ по п. 11, отличающийся тем, что катализатор на носителе содержит от
35 0,05 мас.% до 5 мас.% хлора от общей массы катализатора на носителе.

13. Способ по любому из пп. 1-10, отличающийся тем, что галоген содержит фтор.

14. Способ по п. 13, отличающийся тем, что катализатор на носителе содержит от
0,05 мас.% до 5 мас.% фтора от общей массы катализатора на носителе.

15. Способ по любому из пп. 1-14, отличающийся тем, что способ дополнительно
40 включает сушку и/или прокаливание катализатора на носителе после этапа (с).

16. Способ по любому из пп. 1-15, отличающийся тем, что способ дополнительно
включает этап восстановления после этапа (с), причем этап восстановления включает
контактирование катализатора на носителе с потоком восстановительного газа,
45 содержащего водород.

17. Способ по п. 16, отличающийся тем, что этап восстановления проводят при
температуре восстановления в диапазоне от 100°C до 700°C.

18. Способ по любому из пп. 1-17, отличающийся тем, что катализатор на носителе

имеет удельную поверхность от $100 \text{ м}^2/\text{г}$ до $170 \text{ м}^2/\text{г}$.

19. Способ по любому из пп. 1-18, отличающийся тем, что обогащенный щелочным металлом цеолитный носитель имеет удельную поверхность от $120 \text{ м}^2/\text{г}$ до $250 \text{ м}^2/\text{г}$.

20. Способ по любому из пп. 1-19, отличающийся тем, что катализатор на носителе имеет объем микропор от $0,015 \text{ куб. см/г}$ до $0,05 \text{ куб. см/г}$.

21. Способ по любому из пп. 1-20, отличающийся тем, что обогащенный щелочным металлом цеолитный носитель имеет объем микропор от $0,025 \text{ куб. см/г}$ до $0,08 \text{ куб. см/г}$.

22. Способ по любому из пп. 1-21, отличающийся тем, что переходный металл содержит платину.

23. Способ по любому из пп. 1-22, отличающийся тем, что катализатор на носителе содержит от $0,1 \text{ мас.}\%$ до $10 \text{ мас.}\%$ платины от общей массы катализатора на носителе.

24. Способ по любому из пп. 1-23, отличающийся тем, что катализатор на носителе характеризуется T_{EOR} (температурой в конце цикла эксплуатации катализатора) от 499°C (930°F) до 530°C (986°F).

25. Способ по любому из пп. 1-24, отличающийся тем, что катализатор на носителе характеризуется селективностью по бензолу от $0,91$ до $0,97$.

26. Способ по любому из пп. 1-25, отличающийся тем, что катализатор на носителе имеет распределение платины от 50% до 70% .

27. Способ по любому из пп. 1-26, отличающийся тем, что катализатор на носителе содержит от 10000 м.д. до 125000 м.д. (от $1 \text{ мас.}\%$ до $12,5 \text{ мас.}\%$) рубидия, цезия или их комбинации от общей массы катализатора на носителе.

28. Способ по любому из пп. 1-27, отличающийся тем, что обогащенный щелочным металлом цеолитный носитель содержит любой массовый процент натрия, например от $0 \text{ мас.}\%$ до $0,35 \text{ мас.}\%$, от $0 \text{ мас.}\%$ до $0,3 \text{ мас.}\%$, от $0,03 \text{ мас.}\%$ до $0,35 \text{ мас.}\%$ или от $0,05 \text{ мас.}\%$ до $0,3 \text{ мас.}\%$ натрия от общей массы обогащенного щелочным металлом цеолитного носителя.

29. Способ по любому из пп. 1-28, отличающийся тем, что водный раствор содержит соль рубидия, соль цезия или их комбинацию.

30. Способ по любому из пп. 1-29, отличающийся тем, что водный раствор содержит хлорид рубидия, хлорид цезия или их комбинацию.

31. Способ по любому из пп. 1-30, отличающийся тем, что этап промывания включает контактирование связанного цеолитного основания с водным раствором, состоящим в основном из соли рубидия, соли цезия или их комбинации, и деионизированной воды.

32. Способ по любому из пп. 1-31, отличающийся тем, что этап промывания проводят при температуре промывания в диапазоне от 20°C до 95°C .

33. Способ по любому из пп. 1-32, отличающийся тем, что этап промывания включает от 2 до 8 циклов промывания, а длительность цикла промывания находится в диапазоне от 1 минуты до 6 часов.

34. Способ по любому из пп. 1-33, отличающийся тем, что концентрация рубидия, цезия или их комбинации в водном растворе составляет от $0,01 \text{ М}$ до 5 М .

35. Способ по любому из пп. 1-34, отличающийся тем, что отношение массы водного раствора к массе связанного цеолитного основания составляет от $0,4:1$ до $10:1$.

36. Способ по любому из пп. 1-35, отличающийся тем, что этап промывания обогащает связанное цеолитное основание от $0,03 \text{ молями}$ до 1 молям рубидия, цезия или их комбинации на кг связанного цеолитного основания.

37. Способ по любому из пп. 1-36, отличающийся тем, что этап промывания

обогащает связанное цеолитное основание от 0,03 молями до 1 молям рубидия, цезия или их комбинация на кг обогащенного щелочным металлом цеолитного носителя.

38. Способ по любому из пп. 1-37, отличающийся тем, что этап (b) представляет собой единственный этап в способе, на котором применяется рубидий, цезий или их комбинация.

39. Способ по любому из пп. 1-38, отличающийся тем, что этап (b) представляет собой единственный этап в способе, на котором применяется соль рубидия, соль цезия или их комбинация.

40. Способ по п. 39, отличающийся тем, что катализатор на носителе имеет удельную поверхность в диапазоне от $100 \text{ м}^2/\text{г}$ до $170 \text{ м}^2/\text{г}$ и объем микропор в диапазоне от 0,015 куб. см/г до 0,05 куб. см/г.

41. Способ по п. 40, отличающийся тем, что катализатор на носителе содержит:

от 0,2 мас.% до 5 мас.% платины;

от 0,1 мас.% до 1,5 мас.% фтора; и

от 0,1 мас.% до 1,5 мас.% хлора;

от общей массы катализатора на носителе.

42. Способ по любому из пп. 1-41, отличающийся тем, что щелочной металл содержит рубидий.

43. Способ по п. 42, отличающийся тем, что концентрация рубидия в водном растворе находится в диапазоне от 0,01 М до 5 М.

44. Способ по п. 42 или 43, отличающийся тем, что водный раствор дополнительно содержит калий, цезий или их комбинацию.

45. Способ по любому из пп. 1-41, отличающийся тем, что щелочной металл включает цезий.

46. Способ по п. 45, отличающийся тем, что концентрация цезия в водном растворе находится в диапазоне от 0,01 М до 5 М.

47. Способ по п. 45 или 46, отличающийся тем, что:

а. водный раствор дополнительно содержит калий, рубидий или их комбинацию; и

б. катализатор на носителе содержит от 5% мас. до 30% мас. связующего вещества от общей массы катализатора на носителе.

48. Способ по любому из пп. 45-47, отличающийся тем, что катализатор на носителе содержит:

от 0,2 мас.% до 5 мас.% переходного металла;

от 0,2 мас.% до 3 мас.% галогена; и

от 2 мас.% до 10 мас.% цезия;

от общей массы катализатора на носителе.

49. Катализатор риформинга на носителе, полученный способом по любому из пп. 1-48.

50. Катализатор на носителе по п. 49, отличающийся тем, что катализатор на носителе имеет удельную поверхность от $100 \text{ м}^2/\text{г}$ до $170 \text{ м}^2/\text{г}$.

51. Катализатор на носителе по п. 49 или 50, отличающийся тем, что обогащенный щелочным металлом цеолитный носитель имеет удельную поверхность от $120 \text{ м}^2/\text{г}$ до $250 \text{ м}^2/\text{г}$.

52. Катализатор на носителе по любому из пп. 49-51, отличающийся тем, что катализатор на носителе имеет объем микропор от 0,015 куб. см/г до 0,05 куб. см/г.

53. Катализатор на носителе по любому из пп. 49-52, отличающийся тем, что обогащенный щелочным металлом цеолитный носитель имеет объем микропор от 0,025

куб. см/г до 0,08 куб. см/г.

54. Катализатор на носителе по любому из пп. 49-53, отличающийся тем, что переходный металл представляет собой платину.

55. Катализатор на носителе по п. 54, отличающийся тем, что катализатор на носителе характеризуется T_{EOR} (температурой в конце цикла эксплуатации катализатора) от 499°C (930°F) до 530°C (986°F).

56. Катализатор на носителе по п. 54, отличающийся тем, что катализатор на носителе имеет селективность по бензолу от 0,91 до 0,97.

57. Катализатор на носителе по п. 54, отличающийся тем, что катализатор на носителе имеет распределение платины от 50% до 70%.

58. Способ риформинга, включающий контактирование углеводородного сырья с катализатором ароматизации на носителе по любому одному из пп. 1-57 в условиях риформинга в реакторной установке с целью получения ароматического продукта.

59. Способ по п. 58, отличающийся тем, что углеводородное сырье содержит неароматические углеводороды.

60. Способ по п. 58, отличающийся тем, что углеводородное сырье содержит C_6 - C_8 -алканы и/или циклоалканы.

61. Способ получения катализатора на носителе, включающий:

(a) получение связанного цеолитного основания, содержащего связанный цеолит типа L;

(b) промывание связанного цеолитного основания водным раствором, содержащим калий с целью получения обогащенного калием цеолитного носителя; и

(c) пропитывание обогащенного калием цеолитного носителя переходным металлом Группы 8-10 и галогеном с целью получения катализатора на носителе; отличающийся тем, что концентрация калия в водном растворе находится в диапазоне от около 0,1 М до около 0,45 М.

62. Способ по п. 61, отличающийся тем, что способ дополнительно включает сушку и/или прокаливание обогащенного калием цеолитного носителя перед этапом (c).

63. Способ по п. 61 или 62, отличающийся тем, что катализатор на носителе имеет удельную поверхность от около 100 м²/г до около 170 м²/г, как определено с помощью метода БЭТ.

64. Способ по любому из пп. 61-63, отличающийся тем, что катализатор на носителе имеет объем микропор от около 0,015 куб. см/г до около 0,05 куб. см/г, как определено с помощью метода t-plot.

65. Способ по любому из пп. 61-64, отличающийся тем, что водный раствор на этапе (b) содержит соль калия, необязательно хлорид калия.

66. Способ по любому из пп. 61-65, отличающийся тем, что этап промывания включает контактирование связанного цеолитного основания с водным раствором этапа (b), причем водный раствор состоит в основном из соли щелочного металла и деионизированной воды.

67. Способ по любому из пп. 61-66, отличающийся тем, что этап промывания проводят при температуре промывания в диапазоне от около 20°C до около 95°C.

68. Способ по любому из пп. 61-67, отличающийся тем, что этап промывания включает от 2 до 8 циклов промывания, а длительность цикла промывания находится в диапазоне от около 1 минуты до около 6 часов.

69. Способ по любому из пп. 61-68, отличающийся тем, что отношение массы водного раствора на этапе (b) к массе связанного цеолитного основания составляет от около

0,4:1 до около 10:1.

70. Способ по любому из пп. 61-69, отличающийся тем, что этап промывания обогащает связанное цеолитное основание от 0,03 молями до 1 молем щелочного металла на кг связанного цеолитного основания.

5 71. Способ по любому из пп. 61-70, отличающийся тем, что этап промывания обогащает связанное цеолитное основание от около 0,03 молями до около 1 молем щелочного металла на кг обогащенного щелочным металлом цеолитного носителя.

72. Способ по любому из пп. 61-71, отличающийся тем, что этап (b) представляет собой единственный этап в способе, на котором применяется калий или соль калия.

10 73. Способ по любому из пп. 61-72, отличающийся тем, что катализатор на носителе имеет удельную поверхность в диапазоне от около 100 м²/г до около 170 м²/г и объем микропор в диапазоне от около 0,015 куб. см/г до около 0,05 куб. см/г, как определено с помощью метода t-plot.

15 74. Способ по любому из пп. 61-73, отличающийся тем, что: водный раствор содержит хлорид калия; или
водный раствор дополнительно содержит рубидий, цезий или их комбинацию.

75. Способ риформинга, включающий контактирование углеводородного сырья с катализатором ароматизации на носителе, полученным способом по любому из пп. 61-74 в условиях риформинга в реакторной установке с целью получения ароматического
20 продукта.

25

30

35

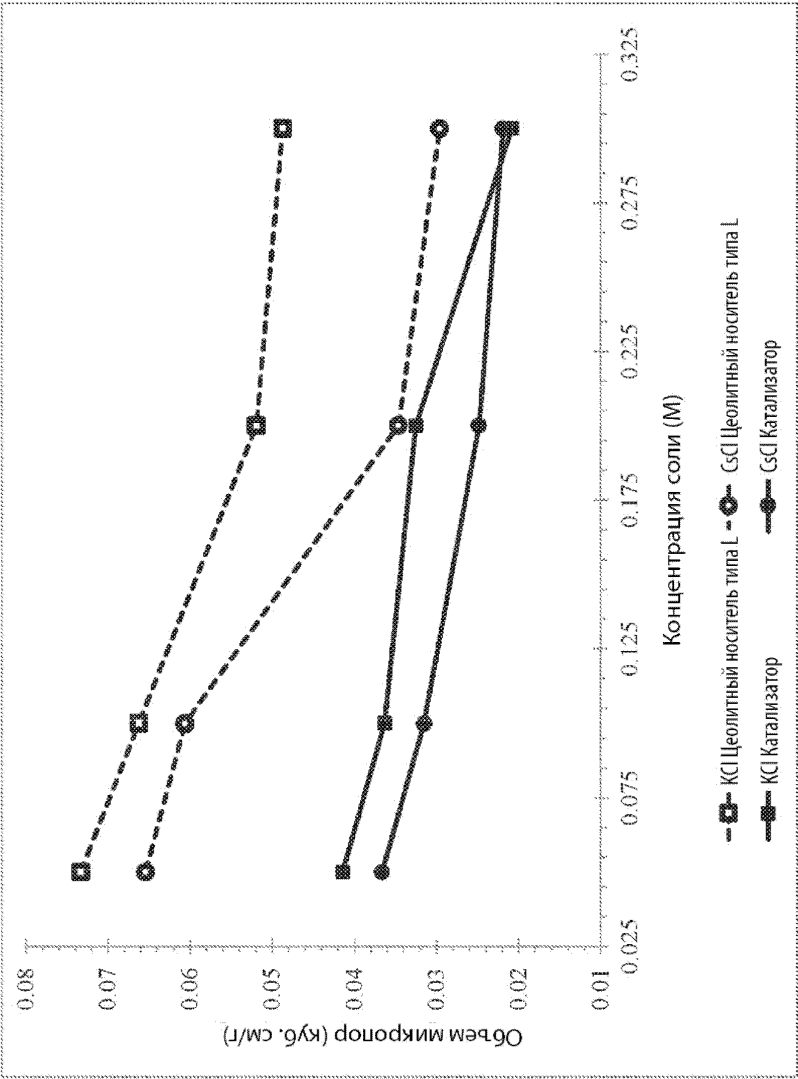
40

45

1

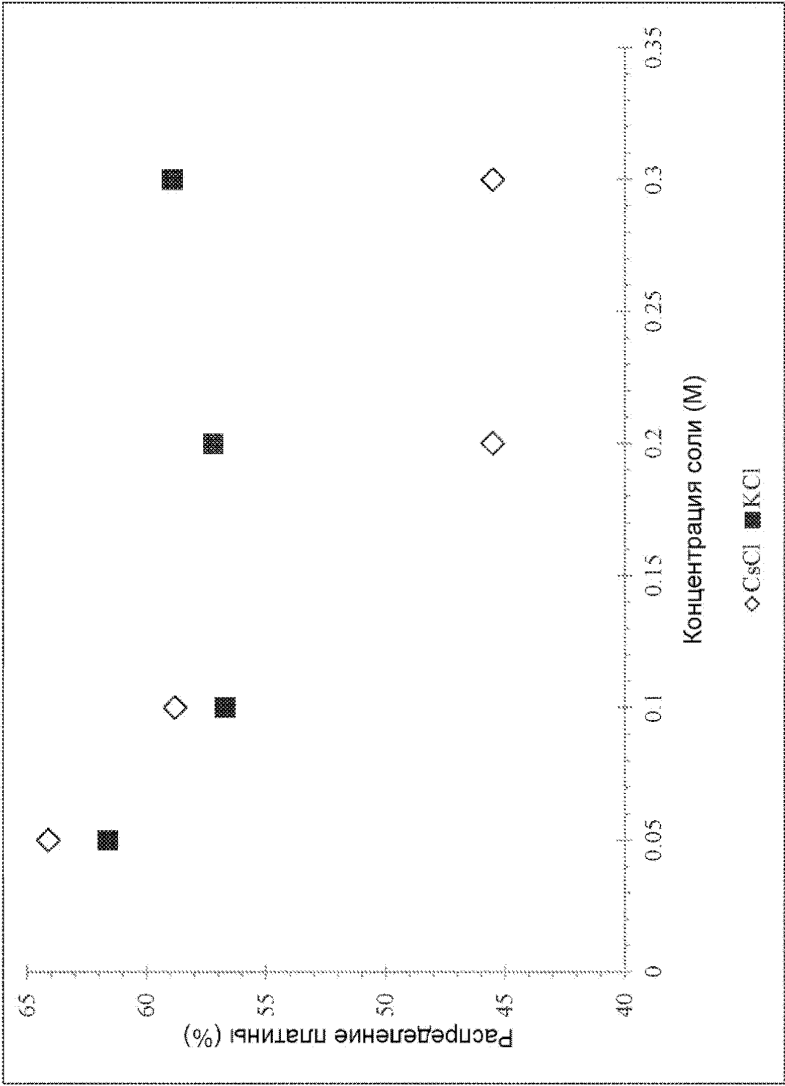
1/4

Фиг. 1

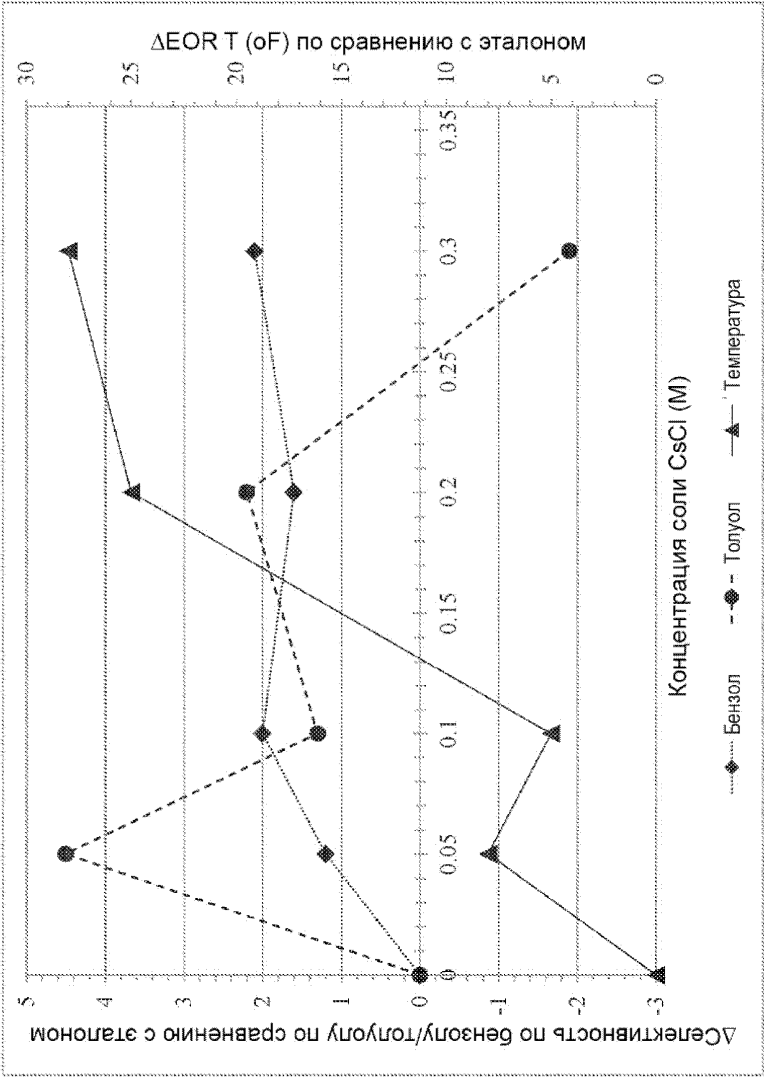


2

Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4

