

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО
СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

**КАФЕДРА «ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ
ТЕХНОЛОГИЯ ПРОДУКТОВ ТЯЖЕЛОГО ОРГАНИЧЕСКОГО
СИНТЕЗА»**

На правах рукописи

УДК 542.973.975:546

КАРИМОВ УМИДЖАН ХАЙРУЛЛАЕВИЧ

**ИЗУЧЕНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ
МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ВОЛЬФРАМСОДЕРЖАЩИХ
КАТАЛИЗАТОРОВ ДЕАРОМАТИЗАЦИИ**

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание академической степени магистра

Специальность: 5А 320402 - Химическая технология органических продуктов

Научный руководитель:
д.х.н. проф. Юнусов М.П.

СОДЕРЖАНИЕ

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ	3
ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	10
1.1. Описание процессов гидрогенизации.....	10
1.1.1. Основные реакции, протекающие в гидрогенизационных процессах...	10
1.1.2. Процесс Гидродеароматизации	19
1.2. КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРОГЕНИЗАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ И МЕХАНИЗМ ИХ ДЕЙСТВИЯ	21
1.2.1. Характеристика катализаторов каталитического гидрирования...	25
1.2.2. Катализаторы и их специфика при использовании в различных гидропроцессах переработки углеводородного сырья.....	34
ГЛАВА II. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА	40
2.1. Методики определения физико-химических свойств носителей и катализаторов.....	40
2.1.1. Определение кислотно-основных свойств.....	40
2.1.2 Методика испытания активности катализаторов гидроочистки.....	42
2.1.3. Определение содержания воды по методу дина и старка.....	45
ГЛАВА III. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ	49
3.1. Характеристика и методы производства важнейших носителей.....	49
3.1.1. Катализаторы на носителях, получаемые методом пропитки.....	51
3.1.2 Отработка синтеза носителей катализаторов нефтепереработки, не содержащих активных металлов.....	54
3.1.3. Синтез образцов катализатора деароматизации.....	65
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	74
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	76
ПРИЛОЖЕНИЕ	80

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

АНМ - алюмоникельмолибденовый катализатор

АКМ - алюмокобальтмолибденовые катализатор

АНКМ - алюмоникелькобальт-молибденовые катализатор

АНМС - алюмоникельмолибденсиликатные катализатор

ГА – гидроксид алюминия

ГК - гидрирующие катализатор

КДГ – катализатор демеркаптанзации природного газа

ГКД – гидрирующий катализатор депарафинизации

ВВЕДЕНИЕ

«Химическая промышленность является базовой отраслью, которая находится в тесной взаимосвязи со всеми отраслями экономики, играет ключевую роль в агропромышленном комплексе, производство отрасли основано на высоких технологиях и выпускаемая продукция по номенклатуре соответствует мировым стандартам, поэтому развитие химической промышленности является приоритетной задачей современного этапа развития экономики» [1,2]

И.А. Каримов

Проект направлен на решение прикладной задачи, а именно увеличению объема производства авиакеросина за счет углубления переработки тяжелого нефтяного сырья добываемого в Республике Узбекистан.

В настоящее время спрос на авиакеросин в нашей стране с каждым годом растет, это связано с возросшими потребностями экономики в углеводородном сырье и увеличения их экспорта. Однако, разведанные и освоенные месторождения нефти характеризуются высоким содержанием смолисто-асфальтовых и сернистых веществ, что естественно затрудняет переработку углеводородного сырья и требует организации дополнительных технологических процессов с целью улучшения качественного и количественного состава нефтепродуктов. В частности к качеству авиа керосина предъявляются новые более жесткие требования, в первую очередь импортных потребителей, по содержанию ароматических углеводородов. Топлива, в значительной мере удовлетворяющие современным требованиям, должны состоять из моно- или полициклических нафтеновых углеводородов с разветвленными боковыми цепями или нафтеновых углеводородов изостроения. То есть для увеличения скорости и полноты сгорания керосина, его термостабильности, а также снижения нагарообразования необходимо прогидрировать ароматические структуры без разрыва колец. На получение таких высококачественных топлив

направлены процессы каталитического гидрооблагораживания, из которых гидродеароматизация является наиболее перспективной, так как технологические параметры этого процесса позволяют в значительной мере использовать оборудование, имеющееся на Ферганском НПЗ. В отличие от адсорбционных и экстракционных методов выделения нежелательных групп углеводородов метод каталитического облагораживания позволяет изменить химическую структуру углеводородов в нужном направлении с высокими выходами целевых продуктов – нефтяных углеводородов.

Процесс гидродеароматизации керосиновых фракций имеет сложную химическую природу, причем соотношение различных продуктов реакции в значительной степени зависит от типа катализатора и условий протекания гидрирования $C=C$ связи в ароматических структурах. Знание кинетических закономерностей и механизма отдельных стадий процесса позволит разработать научные основы управления технологическим процессом, а также прогнозировать свойства каталитических систем и динамику изменения их свойств во время эксплуатации[3].

Развития создание новых высокоселективных катализаторов является одной из первоочередных задач нефтехимии и нефтегаза. С помощью каталитического гидрирования органических соединений лежит в основе многих крупнотоннажных производств нефтехимического и основного органического синтеза.

Существенный интерес представляет селективное гидрирование ароматических углеводородов в парафины. Особого внимания заслуживает исследование гетерогенных металлокомплексных катализаторов на основе вольфрама, никеля молибдена и др. металлов в этой группы с носителями различной природы, позволяющих проводить реакции гидрирования с высокой активностью и селективностью в мягких условиях [4].

Поиски дешевых катализаторов гидрирования ароматических углеводородов привели к разработке катализаторов нового поколения, а именно модифицированных гетерополисолями (ГПС) никелевых катализаторов

с низким содержанием (2-6 мас. %) активного компонента. Активность этих катализаторов в реакциях гидрирования ароматических углеводородов достаточно высока, способ их приготовления весьма технологичен, но они крайне не устойчивы к сернистым соединениям.

Многие из описанных в литературе металлокомплексных катализаторов селективного гидрирования на основе W получены с использованием дорогостоящих и токсичных соединений. Поиск высокоактивных и селективных W-содержащих катализаторов с менее токсичными и более доступными веществами, в то же время обеспечивающих проведение процессов гидрирования при достаточно низких температурах и давлениях, имеет важное научное и прикладное значение. Промышленное применение в процессах гидрировании или гидродеароматизации нефтяных фракций получили окисные и сульфидные катализаторы. Применяемые ранее в процессах гидроочистки прямогонных керосиновых фракций Co-Mo-Al-катализаторы позволяли снижать содержание сернистых соединений и лишь незначительно уменьшать концентрацию ароматических углеводородов и олефинов [5]. Основной проблемой при разработке катализаторов на основе благородных металлов является обеспечение их повышенной устойчивости к сере. Отравляющее действие сернистых соединений значительно снижается при использовании для платиновых металлов носителей, обладающих повышенной кислотностью [6]. Модифицирование поверхности окиси алюминия анионами приводит к уменьшению чувствительности к отравлению при содержании серы в сырье до 1,0 мас.%. По гидрирующей активности в присутствии сернистых соединений катализаторы на основе оксида алюминия располагаются в следующий ряд: Ni-W > Ni-Mo > Co-Mo > Co-W. Данные катализаторы производят в окисной форме, но в процессе работы на сернистом сырье они сульфидируются. Основным недостатком этих катализаторов является снижение их активности в процессе гидроочистки и повышенное коксообразование.

Актуальность работы. Увеличение объема авиаперевозок требует увеличения объемов выпускаемого высококачественного авиакеросина. Для повышения конкурентоспособности продукции отечественных нефтеперерабатывающих предприятий возникла необходимость создания и серийного производства универсальных топлив XXI века, пригодных как для дозвуковых, так и сверхзвуковых воздушно-реактивных двигателей.

Известно, что принятым международным требованиям содержание суммы ароматических углеводородов для авиа керосина марки ТС-1 и Jet-A-1 должны быть не более 19,0 и 22,0%соответсвенно.

Также известно, что керосиновая фракция Ферганского НПЗ содержит до 32,0% ароматических углеводородов, что не позволяет организовать выпуск авиакеросина соответствующих международным стандартам.

Известно, что повышенное содержание ароматических углеводородов в составе авиатоплива, особенно бициклических, приводит к ухудшению таких показателей: как высота некопящего пламени, скорости и полноты сгорания топлива, теплоты сгорания, нагарообразования и др.

В связи с этим проблема снижения содержания суммы ароматических углеводородов в составе керосиновой фракции является актуальной задачей.

Цель диссертационной работы. Процессы гидродеароматизации керосиновых фракций протекают на различных катализаторах, однако ни один из них не производится в нашей Республике, технология процесса гидродеароматизации отсутствует. В связи с этим целью настоящей работы является разработка нового отечественного катализатора гидродеароматизации получаемый с использованием местного минерального сырья, не уступающий аналогичным зарубежным катализаторам по таким свойствам как: гидрирующая активность.

Степень изученности проблемы: Несмотря на перспективность применение катализаторов деароматизации для производства катализаторов переработки нефти, информация о составе приготовления катализаторов

деароматизации, а тем более катализаторов на характеристики нефтепродуктов очень скудная.

К настоящему времени сформулированы основные принципы формирования катализаторов используемых на установках деароматизации, которыми являются:

-катализаторы должны обладать хорошей деароматирующей активностью.

- разработка способа получения катализаторов на основе местного сырья для процесса гидрирования ароматических соединений;

- исследование физико-химических и механических свойства полученных катализаторов для процесса гидрирования ароматических соединений;

- изучение закономерности формирования и свойства много компонентных катализаторов деароматизации;

- использование полученного катализатора в конкретном процессе гидрирование или деароматизации.

Объект и предмет исследования. Дизель, авиационный керосин, катализаторы гидрирования и их носители. Предметом исследований является разработка способа получения катализаторов для гидрирования (деароматизация) ароматических углеводородов.

Методы исследования. Для изучения катализаторов широко используют следующие методы:

магнитные измерения, электронную и ИК-спектроскопию, элементный и рентгенофазовый анализ, а также селективную экстракцию активных компонентов.

Определение типа, силы и концентрации кислотно-основных центров по адсорбции молекул-индикаторов проведено визуальным и спектрофотметрическим методом, для исследования использованы также фотоколориметрия, рентгенофазный анализ, электронная спектроскопия, электроннозондовый анализ и термография.

Каталитическую активность синтезированных образцов изучали на пилотной установке высокого давления OL 105/2 (Венгрия).

Научная новизна работы: впервые предлагается новый, отечественный алюмоникельмолибденовый и (или) вольфрамосодержащий катализатор деароматизации фракций топлив и масел обладающий оптимальной пористой структурой и химическими свойствами поверхности который достигается за счет использования местного минерального сырья (Ангренского каолина) и отработанного адсорбента отхода производства полиэтилена.

Еще одним отличительным моментом работы является использование вольфраматов и молибдатов аммония производства Узбекского комбината тугоплавких и жаропрочных металлов.

Научная и практическая значимость результатов исследования:

Разработан способ и технология приготовления катализатора деароматизации с использованием местного полиминерального сырья – Ангренского каолина и отхода производства (отработанный оксид алюминий).

Внедрение данной работы обеспечить организацию производства высококачественного авиационного топлива, соответствующего по эксплуатационным и экологическим требованиям международным стандартам и дополнительные валютные поступления.

Опубликованность результатов: Основные материалы диссертационной работы обсуждались на Республиканских конференциях результаты работы опубликованы в 3 тезисов докладов.

Структура и объем диссертации: Диссертационная работа изложена на 80 страницах, иллюстрируется 5 рисунками и 8 таблицами. Включает 3 основных глав, введение, литературных обзор, методика эксперимента, синтез и исследование образцов носителей и катализаторов, вывод, список литератур из 45 наименований, приложения.

ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Описание процессов гидрогенизации

Гидрогенизационные процессы относятся к каталитическим процессам. Однако их отличительной особенностью является осуществление каталитических превращений в присутствии водорода или водородсодержащего газа [7].

К гидрогенизационным обычно относят следующие процессы: гидрокрекинг, гидрирование, гидродеароматизацию, гидродепарафинизацию и гидроочистку нефтяных фракций. Риформинг и изомеризацию бензиновых фракций, как правило, рассматривают отдельно, так как они имеют существенные отличия от процессов, перечисленных ранее [8].

Четкой границы между гидрогенизационными процессами провести нельзя вследствие протекания не одной, а целой группы реакций. Для каждого процесса путем изменения природы сырья, технологических условий и катализатора обеспечивают предпочтительное протекание той или иной группы реакций. Поэтому очень часто для обозначения процесса вводят такие названия как гидрооблагораживание, гидроконверсия и т.п.[9]

К примеру, чем отличается процесс легкого гидрокрекинга вакуумного газойля от глубокой гидроочистки дизельного топлива. Только глубиной превращения сырья, которая достигается изменением состава катализатора и некоторым ужесточением технологического режима.

1.1.1. Основные реакции, протекающие в гидрогенизационных процессах.

Гидроочистка. Реакции сернистых соединений. Процесс гидроочистки предназначен для снижения содержания серы, азота и кислорода в результате химического превращения гетероорганических соединений в нефтяных фракциях. Ужесточающиеся требования к качеству получаемых нефтепродуктов [10] и закономерное ухудшение качества сырья процесса

гидроочистки требуют применения высокоактивных катализаторов гидроочистки [11,12].

Отечественные катализаторы гидроочистки уступают зарубежным и не позволяют производить экологически чистые нефтепродукты на отечественных установках даже при ужесточении технологического режима [13]. Вызывает сожаление ситуация в катализаторной промышленности в нашей стране: 70% катализаторов поставляются из-за рубежа, что является критичным для суверенитета страны. Не являются исключением и катализаторы гидроочистки, хотя уже сейчас очевидно, что процесс гидроочистки становится одним из самых крупнотоннажных в нефтехимической отрасли. В зависимости от строения сернистых соединений меркаптаны, сульфиды алициклического или циклического строения, дисульфиды и простые тиофены при гидроочистке превращаются в парафиновые или ароматические углеводороды с выделением сероводорода [14].

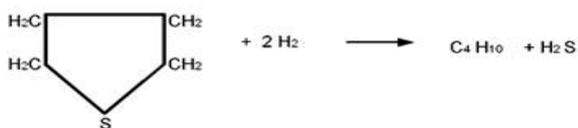
Меркаптаны:



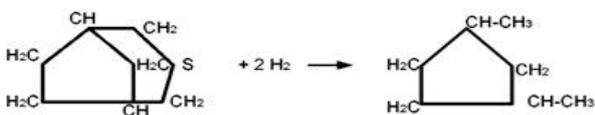
Сульфиды: Ациклические:



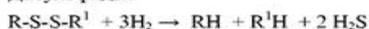
Моноциклические:



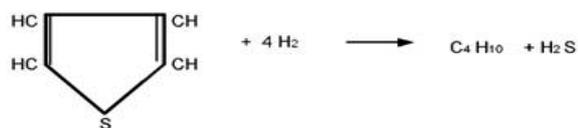
Бициклические :



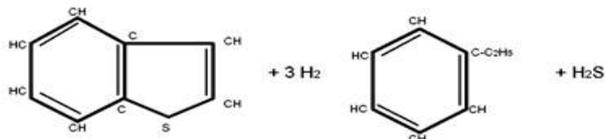
Дисульфиды:



Тиофены :



Бензтиофены



Из всех сернистых соединений легче всего гидрируются меркаптаны, сульфиды, а труднее всего – тиофены.

При одних и тех же условиях первые гидрируются на 95 %, а тиофены – на 40-50%. Скорость гидрообессеривания уменьшается с увеличением молекулярного веса нефтяных фракций. Легкие прямогонные фракции – бензин, керосин

очищаются значительно легче, чем фракции дизельного топлива с более высоким молекулярным весом и содержанием сернистых соединений, близких к тиофену.

Все моноциклические ароматические углеводороды гидрируются каталитическим путем до соответствующих циклогексанов с высоким выходом и почти без образования побочных продуктов. Чаще всего применяют никелевые катализаторы.

Крайне желательно сохранить неизменной ароматическую часть углеводородных радикалов, или остатков молекул после удаления атома серы, т. е. в идеальном случае полностью исключить гидрирование ароматических колец или, в крайнем случае, свести эту реакцию к минимуму.

В производстве дизельных топлив с улучшенными экологическими характеристиками можно использовать установки гидроочистки нефтяных дистиллятов, эксплуатирующиеся при давлении 3,5-4 МПа. Однако при низком давлении гидрирование ароматических углеводородов и соединений серы протекает менее интенсивно, чем при 7-12 МПа[11]. Для выяснения химической природы высокомолекулярных углеводородов нефти гибридного строения с преобладанием циклических элементов структуры, содержащих в молекуле конденсированное бициклоароматическое (нафталиновое) ядро, был применен метод каталитического гидрирования в сравнительно мягких температурных условиях. В этом случае происходит полное гидрирование ароматических колец или же частичное гидрирование нафталинового ядра до тетралинового. При этом общее количество колец уменьшается, а число циклопарафиновых колец увеличивается.

Применение в качестве катализатора никеля, нанесенного на кизельгур, прежде всего, показало, что этот катализатор не обладает достаточной избирательностью. В широком интервале температур при атмосферном давлении подвергались гидрированию не только непредельные, но и ароматические углеводороды.

Так, например при 200° бензол и толуол гидрировались на 90—95%, а при 230—250°С нацело. Интенсивное гидрирование ароматических углеводородов в присутствии никеля на кизельгуре наблюдалось при температуре 100° и даже при еще более низкой.

Для установления характера присутствующих в легком масле соединений с двойными связями в молекуле (не считая ароматических колец) была применена методика гидрирования легкого масла, после удаления диолефинов, в мягких условиях опыта. По этой методике бензольные кольца не должны были гидрироваться, а олефины и циклоолефины должны были превращаться при гидрировании в соответствующие парафиновые и нафтеновые углеводороды. Гидрирование ароматических углеводородов, содержащих непредельные связи в боковой цепи (или в циклическом радикале) должно было происходить по этим связям, и такие соединения должны были превращаться в алкилбензолы (или насыщенные циклические производные бензола) [14-15].

Элементов структуры, содержащих в молекуле конденсированное бицикло-ароматическое (нафталиновое) ядро, был применен метод каталитического гидрирования в сравнительно мягких температурных условиях [16]. В УТИХ условиях происходит полное гидрирование ароматических колец или же частичное гидрирование нафталинового ядра до тетралинового. При этом общее количество колец уменьшается, а число циклопарафиновых колец увеличивается. Температуры и времени изменяется в зависимости от чистоты, природы соединения и активности катализатора [18]. При использовании в качестве катализаторов никеля Ренея или никеля на кизельгуре применяют температуры от 50 до 200° и давления от 70 до 211 атм. Время гидрирования в наихудшем случае не превышает нескольких часов. Применение катализатора Адамса, окиси платины, вместе с уксусной кислотой в качестве растворителя для углеводородов позволяет проводить гидрирование ароматических колец при низком (2—4 атм.) давлении и при комнатной температуре. При высоких давлениях гидрирование протекает очень быстро.

Например [30], толуол (21 г), растворенный в 25 мл ледяной уксусной кислоты, был полностью прогидрирован под давлением 140 атм. и при температуре 20° над 0,67 г окиси платины в течение 20 мин. Бензол и п-ксилол гидрировались даже еще скорее. Катализатор окись меди с окисью хрома (из хромита меди), за исключением специальных случаев, неактивен при гидрирование простых ароматических колец.[20,27]

Существует несколько вариантов этого метода. В одном случае исследуемый нефтепродукт обрабатывают таким растворителем, который избирательно извлекает из него только некоторые составные части, не затрагивая остальных. Примером такого растворителя может служить жидкий сернистый ангидрид, который хорошо растворяет смолистые вещества, углеводороды ароматического ряда и непредельные, но почти не действует на парафины и нафтены[19]. Во многих случаях применяют парные растворители, из которых один, обладающий высокой растворяющей способностью, растворяет весь образец продукта, а второй, являющийся селективным растворителем части содержащихся компонентов, осаждает остальные компоненты из раствора. Примерами парных растворителей являются: амиловый спирт — этиловый спирт, бензол — ацетон, бензол — SO₂ и др [21].

Разделять эти продукты можно перегонкой в вакууме, перегонкой с перегретым паром или экстракцией селективным растворителем.

Процессы гидроочистки базируются на использовании алюмокобальтмолибденовых и алюмоникельмолибденовых катализаторов, стимулирующих при повышенном давлении водорода (3-5 МПа) глубокое превращение гетероатомных соединений, а также гидрирование олефиновых и частично ароматических углеводородов.

Такие реакции, как перераспределение водорода, изомеризация, циклизация, полимеризация олефинов, алкилирование, гидрирование, перемещение двойной связи и перестройка углеводородного скелета олефинов протекают с выделением тепла.

При этом достигается степень очистки от серы 20—30% с некоторым снижением октанового числа, выход компонента товарного бензина составляет 75-85%;

- селективная гидроочистка, при которой происходит гидрирование большей части сернистых соединений и наиболее нестабильных диеновых углеводородов, но сохраняются моноолефины; получаемый гидрогенизат с содержанием серы до 0,05—0,1% может служить компонентом товарных бензинов;

- глубокая гидроочистка в смеси (до 30%) с прямогонным бензином с целью получения сырья для последующего каталитического риформинга;

- гидрирование бензинов в смеси (до 30%) с прямогонным дизельным топливом на типовых установках гидроочистки дизельного топлива [19,22].

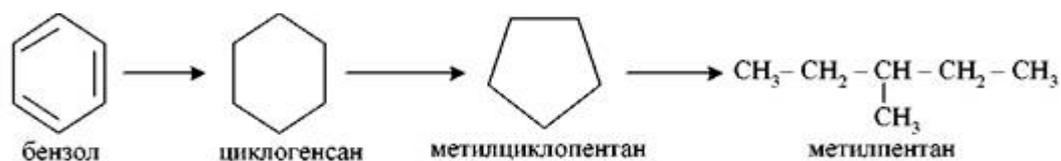
В зависимости от условий процессов возможны частичное гидрирование и гидрокрекинг полициклических ароматических и смолисто-асфальтовых соединений. Гидрирование их протекает, в общем, аналогично гидрированию сульфидов. В присутствии катализаторов типа сернистого вольфрама, обладающих повышенными гидрирующими свойствами, в значительной мере протекает также гидрирование ароматических углеводородов с последующим расщеплением образовавшихся нафтеновых колец. У полициклических ароматических углеводородов легко гидрируется одно или несколько ароматических колец, в то время как гидрирование одиночного кольца протекает с трудом.

Многие инженеры предлагают механизм, включающий частичное гидрирование ароматического кольца, его изомеризацию, сопровождающуюся ростом боковой цепи, и затем селективный крекинг этой цепи с образованием изомеризованных алканов (реакция «спаренного отщепления»)[24,37].

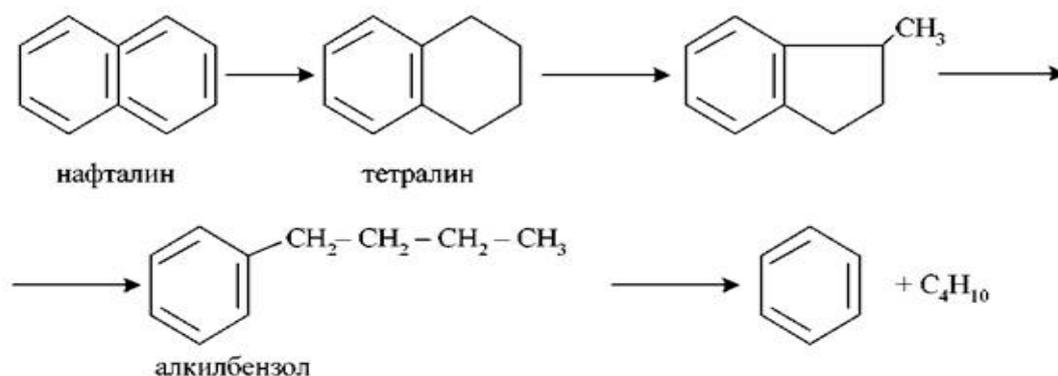
Моноциклические нафтены и парафины расщепляются с меньшими скоростями; наиболее трудно протекает гидрирование моноциклических ароматических углеводородов.

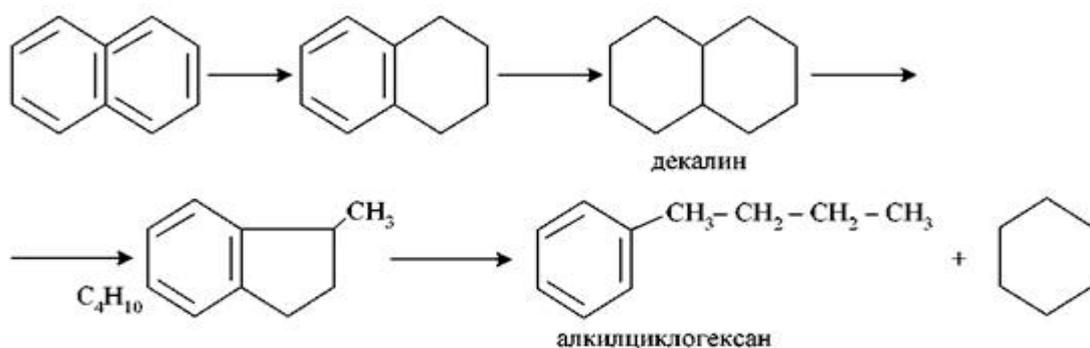
Гидрирование и деструктивное гидрирование — реакции второго порядка: под высоким давлением водорода равновесные выходы сдвигаются в сторону образования насыщенных соединений, и гидрирование может протекать практически до конца. Моноциклические алкилароматические углеводороды в условиях гидрокрекинга при невысоком давлении до 10 МПа легко отщепляют длинные боковые цепи. Если гидрокрекинг проводят на катализаторе с изомеризирующей активностью, одновременно с отщеплением боковых цепей происходит их изомеризация. Короткие боковые цепи более устойчивы. Для отрыва этильных и метильных групп необходимы температуры выше 450°C.

Если гидрокрекинг проводят при давлении 10-15 МПа, наряду с отрывом боковых цепей возможно гидрирование ароматических колец. Ниже приведена схема гидрирования бензольного кольца и последующего разрыва цикла:



Гидрирование бициклических ароматических углеводородов проходит через образование гидроароматических соединений, например тетралина. Дальнейшее превращение тетралина идет двумя путями: через образование алкилбензола и через образование декалина в результате гидрирования второго кольца [25]. В первом случае конечным продуктом превращения является бензол, во втором — циклогексан. Схема превращения нафталина:





Гидрирование трициклических и полициклических ароматических углеводородов также протекает через образование гидроароматических углеводородов. Прогидрированные кольца расщепляются и изомеризуются. Конечными продуктами распада являются бензол, циклогексан, их производные и изопарафиновые углеводороды. Би-, три- и полициклические углеводороды подвергаются гидрокрекингу при меньшем давлении, чем бензол. Тетралин и декалин образуются при давлении порядка 7МПа, гидроантрацены – при 5МПа. Состав конечных продуктов определяется соотношением скоростей отдельных реакций при заданном режиме гидрокрекинга [26].

В процессе гидрокрекинга, направленном на получение реактивного топлива или сырья для производства масел, где требуется глубокое гидрирование ароматических углеводородов, на предварительной стадии предлагаются к использованию полифункциональные катализаторы гидроочистки-гидрирования: S-424 (Шелл), ТК-561 (Хальдор Топсе) или система катализаторов гидроочистки и гидрирования: ГП + НМГ (ВНИИ НП).[27,30]

Учитывая прочность соединений азота, их гидрирование в двухступенчатом процессе гидрокрекинга должно проводиться под давлением водорода 10—15 МПа. Особенно существенно интенсифицируется при высоких давлениях гидрирование ароматических углеводородов вследствие устранения химико-термодинамических ограничений и облегчения подвода водорода к активной поверхности катализатора.

Гидрокрекинг при давлении порядка 5 МПа характеризуется следующей особенностью: в присутствии специальных катализаторов может протекать диспропорционирование водорода, способствующее уменьшению расхода водорода, подаваемого со стороны на обессеривание и деструктивное гидрирование. Обычно количество водорода, расходуемого на гидрирование соединений азота, составляет 1,7—5,0 нм³/м³ сырья, что составляет около 1 % от общего расхода водорода в этом процессе.

Расход водорода: 1 — общий; 2 — на гидрогенолиз; 3 — на превращение нафтеновых углеводородов; 4 — на собственно гидрокрекинг; 5 — на гидрирование ароматических соединений слоем не более 10°С, как правило, используют секционирование реактора (3—5 зон) с промежуточной подачей холодного водородсодержащего газа — «квенчинга».

Для улучшения качества продуктов, получаемых при гидрокрекинге, применяются схемы, включающие дополнительное гидрирование дистиллятов гидрокрекинга с целью снижения содержания в них ароматических углеводородов. Эти катализаторы позволяют осуществить глубокое гидрирование ароматических углеводородов и тем самым обеспечить требуемые эксплуатационные характеристики реактивного топлива.

Технология легкого гидрокрекинга, разработанная ВНИИ НП, предусматривает двухстадийную схему переработки вакуумного дистиллята: на 1-й стадии осуществляют подготовку (гидрирование и гидроочистку) исходного сырья; на 2-й — гидрокрекинг подготовленного сырья.

Разработаны различные варианты облагораживания бензинов термических процессов: очистка на установках каталитического крекинга, селективная гидроочистка для удаления соединений серы и диеновых углеводородов, глубокое гидрирование в чистом виде, гидроочистка в смеси с прямогонными бензиновыми или дизельными фракциями.

Основной реакцией в процессе наряду с гидрогенолизом сернистых соединений является гидрирование диолефиновых углеводородов при незначительном вовлечении в превращение моноолефиновых углеводородов.

Гидрирование бензолсодержащих фракций бензинов

При этом протекают реакции: Олигомеризация и диспропорционирование олефинов $C_3—C_4$ с образованием олефинов $C_2—C_4$; крекинг олефинов с образованием карбокатионов, их изомеризация с образованием вторичных-четвертичных структур и последующим их гидрированием с получением разветвленных олефинов или нафтенов; алкилирование изобутана олефинами с образованием разветвленных парафинов; сопряженное гидрирование образующихся олефинов с получением парафинов $C_2—C_5$ и алкилбензолов C_{10} и выше [27].

Первой схемой является двухступенчатое гидрирование сырья, при котором сначала осуществляется гидроочистка до остаточного содержания серы 50—100 ppт в присутствии сероустойчивого катализатора, а затем — дополнительное гидрирование на автономном блоке деароматизации в присутствии платинового катализатора.

Второй схемой является одностадийное (в отдельных случаях — двухстадийное) гидрирование на сероустойчивых катализаторах, как правило, никельмолибденовых или никельвольфрамовых [28].

1.1.2. Процесс Гидродеароматизации.

Гидродеароматизация как процесс облагораживания используется только для дистиллята реактивного топлива. Сущность его состоит в гидрировании (насыщении водородом) ароматических углеводородов с целью снижения нагарообразования реактивного топлива и повышения его энергетических показателей. Обычно насыщается часть ароматических углеводородов. Например, при получении топлива РТ их количество снижается от 20-22 до 15-16% и соответственно увеличивается количество нафтенов.

При неглубокой деароматизации, например, в случае РТ, использует невысокое давление 5-6 МПа и алюмоникельмолибденовый катализатор, проявляющий активность не только при удалении серы и азота, но и при гидрировании ароматических соединений.

При глубокой деароматизации до остаточного содержания ароматических соединений 5-8% (например, при получении топлива Т-6) использует высокое давление 15-20 МПа и платинананесенные (ГР-3) или вольфрамовый катализаторы. Температура в реакторе во всех случаях 340-380 °С. Выход стабильного гидродеароматизованного топлива составляет 96 - 97% от исходного дистиллята. Одновременно с уменьшением количества ароматических соединений в топливе снижается содержание смол (от 6 – 8 до 2 – 4 мг/100 мл) и растет примерно в тех же пределах термостабильности [29].

Среди катализаторов гидрогенизационных и деароматизационных процессов нефтепереработки катализаторы гидрообессеривания нефтепродуктов является многотоннажной продукцией, поскольку процесс гидроочистки занимает ведущее место в современных схемах переработке нефти как в нашей стране, так и рубежом. Ведущие зарубежные фирмы – American Cyanamid, Harshaw Chemical, Universal oil, Procatalys, Ketjen – располагают широким ассортиментом промышленных катализаторов. Такой ассортимент катализаторов – явление не случайное, оно обусловлено конкуренцией различных фирм и отражают главную тенденцию развития катализаторов деароматизации [30].

При использовании предлагаемой технологии, с выделением в качестве сырья экстракционной деароматизации тяжелой части дизельной фракции, на типовом НПЗ мощностью 8 млн. т/год при содержании широкой дизельной фракции в нефти 25% объем сырья экстракционной деароматизации составит 600-1000 тыс. т/год. [31]

1.2. КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРОГЕНИЗАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ И МЕХАНИЗМ ИХ ДЕЙСТВИЯ.

Общей сведения

Используемые в промышленных гидрогенизационных процессах катализаторы являются сложными композициями, и в их состав входят, как правило, следующие компоненты:

- 1) металлы VIII группы: Ni, Co, Pt, Pd, иногда Fe;
- 2) окислы или сульфиды VI группы: Mo, W, иногда Cr;

3) термостойкие носители с развитой удельной поверхностью и высокой механической прочностью, инертные или обладающие кислотными свойствами. Никель, кобальт, платина или палладий придают катализаторам дегидрогидрирующие свойства, но не обладают устойчивостью по отношению к отравляющему действию контактных ядов и не могут быть использованы в отдельности в гидрогенизационных процессах.

Молибден, вольфрам и их оксиды являются полупроводниками (как и Ni, Co, Pt и Pd). Их каталитическая активность по отношению к реакциям окисления-восстановления обуславливается наличием на их поверхности свободных электронов, способствующих адсорбции, хемосорбции, гемолитическому распаду органических молекул. Однако Mo и W значительно уступают по дегидрирующей активности Ni, Co и особенно Pt и Pd.

Сульфиды же Mo и W являются p-полупроводниками (дырочными). Дырочная их проводимость обуславливает протекание гетеролитических (ионных) реакций, в частности расщепление C-S, C-N и C-O связей в гетероорганических соединениях [32,33].

Т а б л и ц а 1.1.1.

Сравнительная гидрирующая активность катализаторов

№	Состав катализатора, мас. %						Относительная активность в гидрировании
	NiO	WO ₃	Sn	цеолит	Cl	Al ₂ O ₃	
1	10	4	0,4	3	1	81,6	132,4
2	12,5	6	1,2	5	3	72,3	138,6
3	15	8	2	7	5	63,0	148,9
Известный	4	10	4	-	-	82,0	57,0
Контакт 8376	42*	58*	-	-	-	-	100,0

Примечание: * никель и вольфрам в сульфидной форме

Т а б л и ц а 1.1.2.

Результаты испытание катализатора. Объемная скорость подачи сырья 0,9 ч⁻¹.

Состав катализатора и содержание активных компонентов, % мас.	Температура испытания °С	Выход по жидким, % мас.	Содержание ароматических углеводородов в жидкой фазе	Степень гидрирования ароматических углеводородов %
NiO - 15	250	100	0,1	98
WO ₃ - 8	250	100	0,1	98
Sn - 2	300	100	0,1	98
Cl - 5	300	100	0,1	98
Цеолит ЦВМ - 7	300	100	0,1	98
Al ₂ O ₃ - 63				

Сочетание Ni или Co с Mo или W придает их смесям и сплавам бифункциональные свойства — способность осуществлять одновременно и гомолитические, и гетеролитические реакции и, что особенно важно, стойкость

по отношению к отравляющему действию сернистых и азотистых соединений, содержащихся в нефтяном сырье [34].

В мировой практике наибольшее распространение в гидрогенизационных процессах получили алюмокобальтмолибденовые (АКМ), алюмоникельмолибденовые (АНМ) и смешанные алюмоникелькобальтмолибденовые (АНКМ), а также алюмоникельмолибденосиликатные (АНМС) катализаторы. В процессах глубокого гидрирования азотсодержащих и ароматических соединений парафинов и масляных фракций применяют алюмоникель- или алюмокобальтвольфрамовые катализаторы (АНВ или АКВ). В последние годы распространение получают цеолитсодержащие катализаторы гидрообессеривания и гидрокрекинга.

АКМ и АНМ катализаторы гидроочистки содержат 2...4 % мас. Со или Ni и 9...15 % мас. MoO₃ на активном γ -оксиде алюминия. На стадии пусковых операций или в начале сырьевого цикла их подвергают сульфидированию (осернению) в токе H₂S и H₂, при этом их каталитическая активность существенно возрастает. Активность АКМ и АНМ катализаторов зависит как от суммарного содержания в них гидрирующих компонентов (Со + Мо или Ni + Мо), так и от отношения Со / Со + Мо и Ni / Ni + Мо [36]. У большинства марок зарубежных катализаторов гидроочистки и гидрообессеривания суммарное содержание гидрирующих компонентов составляет 16...21 % мас., а отношение Со(Ni) / Со(Ni) + Мо колеблется в пределах 0,17...0,28. У отечественных катализаторов АКМ, АНМ и АНМС эти показатели составляют соответственно 16 и 0,52[35].

АКМ катализатор высокоактивен в реакциях гидрогенолиза сернистых соединений и обладает достаточно высокой термостойкостью. Он достаточно активен в реакциях гидрирования непредельных углеводородов, азотистых и кислородсодержащих соединений сырья и применим для гидроочистки всех топливных фракций нефти. Однако большой дефицит кобальта ограничивает его распространение.

АНМ катализатор, по сравнению с АКМ, более активен в реакциях гидрирования ароматических углеводородов и азотистых соединений и менее активен в реакциях насыщения непредельных соединений. Однако у него несколько ниже показатели по термостойкости и механической прочности.

АНМС катализатор имеет тот же состав гидрирующих компонентов, что и АНМ. Изготавливается добавлением к носителю (γ -оксиду алюминия) 5...7 % мас. диоксида кремния. При этом увеличивается его механическая прочность и термостойкость, незначительно улучшается гидрирующая активность [36].

Катализаторы ГО-30-70 и ГО-117 отличаются от вышерассмотренных большим содержанием гидрирующих компонентов (до 28 % мас.), несколько большей каталитической активностью и повышенной механической прочностью.

Катализаторы ГС-168ш и ГК-35 промотированы введением в состав их носителей соответственно алюмосиликата и цеолита типа Y и потому обладают повышенной расщепляющей активностью; могут использоваться для гидрооблагораживания дизельных и газойлевых фракций, а также гидрокрекинга дистиллятного сырья [37].

Катализатор ГКД-202 отличается от ГК-35 меньшим содержанием гидрирующих металлов (18 % мас.); изготавливается с использованием в качестве носителя алюмосиликата с добавкой цеолита; обладает наилучшими показателями по механической прочности, межрегенерационному пробегу и сроку службы катализатора; по активности в реакциях обессеривания находится на уровне катализаторов АКМ и АНМ. Этот катализатор является базовым для процессов гидроочистки реактивных и дизельных фракций — сырья процессов цеолитной депарафинизации. [38 – 41]

Катализатор НТК-4. Катализатор выпускается в виде таблеток размером 5 x 5 мм состава % (масс.):

CuO	54±3	ZnO	11±1,5
Cr ₂ O ₃	14±1,5	Al ₂ O ₃	19,6±2

Катализатор имеет следующие характеристики:

Насыпная плотность, г/см ³	1,5-1,6
Удельная площадь поверхности, м ² /г	50-60
Пористость, %	50-60
Прочность на раздавливание, МПа	35-40

Стадию смешения исходного сырья — гидроксокарбоната меди, гидроксида алюминия и хромовой кислоты — проводят в пластификаторе с паровым обогревом. Полученную массу сушат 8—10 ч на ленточной сушилке при 100—120 °С, во вращающейся прокалочной печи, обогреваемой топочными газами, при температуре примерно 450 °С в течение 6—8 ч. Прокаленную шихту повторно смешивают со связующей добавкой (бихромат меди с оксидом цинка) в шнековом смесителе, подсушивают на ленточной сушилке при 100—110 °С в течение 8—10 ч, смешивают в смесителе с графитом и таблетуют на таблеточной машине [39, 5].

1.2.1. Характеристика катализаторов каталитического гидрирования.

Каталитическое гидрирование (или гидрогенизация) включает большую группу реакций присоединения водорода по ненасыщенным связям С=C, С=О, С=C, О=N и другим, раскрытия циклов, а также реакции гидрогенолиза (разрыва и восстановления водородом) связей С—С, С—О, С—S и др. Число промышленных процессов гидрирования велико, однако большинство этих процессов малотоннажные. К числу крупнотоннажных относят промышленные процессы гидрирования жиров, 2-этилгексаналя, ацетилена (для удаления его из этилена), бензола в циклогексан в производстве капролактама и некоторые другие. Процессы гидроочистки нефтепродуктов так же как в окислении, следует разделить глубокое и парциальное гидрирование. В первом из них все ненасыщенные связи гидрируются до превращения в С—О-, С—С-, С—N-связи (например, гидрирование бензола в циклогексан). Предельным случаем глубокого гидрирования является гидрогенолиз с образованием связей С—Н, О—Н, N—Н. Во втором случае парциальное гидрирование протекает до

После восстановления таких катализаторов активная поверхность Ni при содержании металла 4.5% может достигать 120 м²/г, а при содержании металла 10% - 195 м²/г. Недостатками метода модифицирования носителя металлоорганическим соединением являются сложность синтеза, взрыво- и пожароопасность, необходимость специальной подготовки образца, преимуществом - возможность получения высокодисперсного катализатора.

Носитель влияет как на дисперсность, так и на каталитическую активность металла. Например, удельная каталитическая активность нанесенных никелевых образцов в гидрировании СО изменяется в ряду: Ni/ZrO₂ > NiTiO₂ > Ni/MgO > Ni/SiO₂, а дисперсность Ni частиц на них - в ряду Ni/TiO₂ (средний размер частиц 100 нм) > Ni/ZrO₂ (95 нм) > Ni/SiO₂ (6 нм) > Ni/MgO (1 нм). Видно, что на основных поверхностях получают более дисперсные частицы, чем на кислотных. Каталитическая активность, как мы уже указывали, выше на кислотных носителях. На кислотных носителях часть Ni остается химически связанной, например на Ni/Al₂O₃, в виде малоактивного NiAl₂O₄ [40].

Высокой активностью и селективностью в ряде реакций гидрирования обладают Ni-катализаторы на носителях (Al₂O₃, SiO₂, активированный уголь), модифицированные гетерополисоединениями (ГПС) вольфрамового ряда. Особенностью этих катализаторов являются низкое содержание Ni (2-6%) и солей-модификаторов, а также развитая поверхность металла $S_{Ni} = 220 \div 330$ м²/г (в случае Euro-Ni-1 25-50 м²/г), высокая дисперсность ($d_{Ni} = 0.07 \div 10$ нм) и повышенная термостабильность. Степень восстановления также достигает высоких значений. Это связано с тем, что слой модификатора ГПС отделяет Ni от носителя, и поэтому Ni не взаимодействует с носителем, не дает, например, неактивный NiAl₂O₄. Соли ГПС образуют также микропоры диаметром 2-3 нм, в которых формируются легко восстанавливающиеся оксиды никеля. При активации водородом они превращаются в высокодисперсные частицы металла, обеспечивающие быстрое гидрирование ароматических соединений [41,35].

металла достигается при малых концентрациях металла. Чаще всего применяют нанесенный палладий. Катализаторы на основе Pt и Pd меньше отравляются сернистыми соединениями, чем Ni. Их устойчивость к сере растет при использовании таких кислотных носителей, как цеолиты. В частности, на Pd/LaY даже при давлении H₂S 63 кПа, т.е. когда весь палладий должен был бы превратиться в PdS, в условиях гидрокрекинга гексадекана активность и селективность остаются неизменными. Столь необычное поведение Pd объясняют изменением его электронного состояния при взаимодействии с кислотными центрами цеолита [43].

Биметаллические Pt—Pd-катализаторы на цеолитах обладают в условиях гидрирования ароматических и ненасыщенных соединений повышенной активностью и сероустойчивостью. Особенно активен и устойчив катализатор с соотношением Pt : Pd = 1 : 1, нанесенный на цеолит Y с высоким соотношением Si:Al.

Для селективного гидрирования ненасыщенных углеводородов применяют также высокодисперсные катализаторы Pt/MoO₃ и Pt/WO₃, в которых частицы металла на поверхности взаимодействуют с модифицированным носителем, подобно описанным выше Ni-катализаторам [29,44].

Гидрирование бензола в циклогексан



95% всего производимого циклогексана используют в производстве синтетических волокон для получения капролактама и далее синтетических капроновых волокон. После гидрирования бензола в циклогексан осуществляют жидкофазное окисление циклогексана в циклогексанон при 140-160°C и давлении H₂ 0,9-1,1 МПа в присутствии нафтената или стеарата Со. Получающийся в результате окисления циклогексанол превращают в циклогексанон путем дегидрирования на Zn-Cr- (360-100°C), Zn-Fe- (400°C) или Cu-Mg- (260°C) смешанных катализаторах. Далее циклогексанон превращается в оксим под действием избытка водного раствора сульфата гидроксилamina в присутствии щелочи или NH₃ при 0-100°C. Завершающая

стадия синтеза капролактама - обработка циклогексаноноксима олеумом или конц. H_2SO_4 при 60-120°C (перегруппировка Бекмана). Выход капролактама в расчете на бензол 66-68%. Полученный капролактама используют далее для производства нейлона-6,6 и волокон на его основе [43].

Гидрирование бензола в циклогексан осуществляют в присутствии катализатора Pt/ Al_2O_3 при 250-320 °C и давлении H_2 0.5-3.5 МПа в паровой фазе или в присутствии Ni-Cr-катализатора при 130-220 °C и давлении H_2 1,5 МПа в жидкой фазе. Реакция гидрирования сильноэкзотермична и, поскольку равновесная степень гидрирования уменьшается с ростом температуры, необходимо регулировать температуру путем отвода тепла. В производстве капроновых волокон требуется циклогексан высокой степени чистоты (99.9%). Поэтому процесс следует вести так, чтобы гидрирование бензола проходило полностью (конечное содержание бензола 20 млв⁻¹).

Гидрирование бензола в циклогексан - сильноэкзотермичная реакция $\Delta H = -206$ кДж/моль. При парофазном гидрировании регулировать температуру можно, например, применяя на первой стадии относительно малоактивный Ni/ Al_2O_3 -катализатор; при этом выделяющееся тепло распределяется по большому слою катализатора. На второй стадии используют высокоактивный катализатор 0,2-1,0% Pt/ Al_7O . Чистота циклогексана при этом 99,6-99,9% [44].

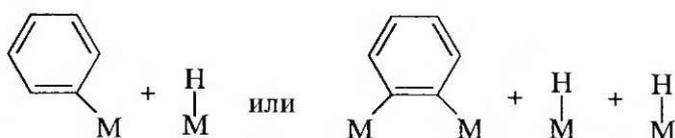
Можно также применять охлаждение и возвращать в цикл некоторую часть полученного циклогексана. Катализатор для охлаждения помещают в трубки теплообменника, окруженные кипящей водой. Избыточная теплота реакции расходуется на получение пара. Условия реакции выбирают таким образом, чтобы не допустить изомеризации циклогексана в метилциклопентан. При жидкофазном гидрировании процесс проводят в реакторе с перемешиванием [45]. Водород и жидкий бензол непрерывно вводят в реактор Пары (98-99% циклогексана) непрерывно выводят с водородом и подают на стационарный слой Ni-катализатора для дегидрирования остатков бензола. В этом случае катализатор в жидкофазном реакторе с перемешиванием удаляет яды из паров и свободное от ядов вещество должно подаваться на вторую стадию, где

активность катализатора должна поддерживаться высокой. Второй реактор не охлаждается. Если конверсия циклогексана в первом реакторе падает до 95%, второй реактор начинает нагреваться, что указывает на необходимость замены катализатора.[46]

Кинетика гидрирования бензола в циклогексан описывается уравнением

$$r_{C_6H_6} = k p_{H_2} p_{C_6H_6}^0,$$

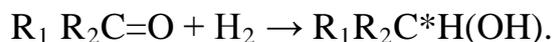
что указывает на прочную адсорбцию бензола ($Q_{адс.}$ бензола на Ni ~130 кДж/моль), возможно, в виде форм



Об их образовании свидетельствует выделение водорода при хемосорбции бензола. Атомы водорода слабоадсорбированы в промежутках между адсорбированными молекулами бензола. Гидрирование протекает через последовательность быстрых реакции присоединения H_2 к прочносвязанной молекуле С вплоть до насыщения всех С=С связей и последующей десорбции. Скорость изотопного обмена C_6H_6 с D_2 с образованием $C_6H_5C_6H_4D_7$ и т.д. превышает скорость гидрирования. Это показывает, что данная молекула С₆ остается на поверхности металла в процессе ее превращения от бензола до циклогексана без образования промежуточного продукта [47].

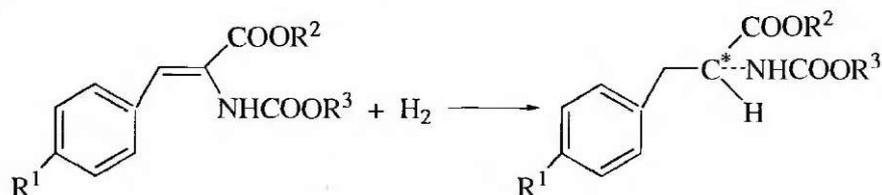
Асимметрическое гидрирование. С помощью катализаторов может быть осуществлен асимметрический синтез оптически активных соединений, в которых молекула исходного оптически неактивного соединения приобретает **хиральный** (оптически активный) **фрагмент**. Таким фрагментом обычно служит асимметрический атом углерода (обозначен значком «*»). Если атом С* имеет четыре разных заместителя R_1, R_2, R_3 и R_4 в вершинах тетраэдра, то получаются два оптических изомера (энантиомеры) $C^*R_1R_2R_3R_4$; левовращающий и правовращающий, структуры которых несовместимы, но совмещаются при отражении в плоском зеркале.

Гидрирование является реакцией простейшего типа, в которой исходные прохиральные соединения могут быть превращены в хиральные при замене лишь одного атома или группы атомов, например, при гидрировании карбонильных соединений [48].

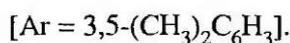
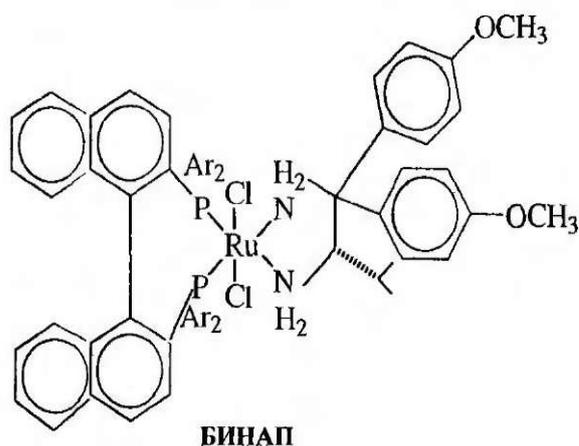


Асимметрическое гидрирование можно производить асимметрическими агентами, например гидридами, содержащими оптически активные группы, но можно осуществить с помощью гомогенных или гетерогенных энантиоселективных катализаторов, модифицированных оптически активными лигандами. Эффективность асимметрического катализа оценивается с помощью оптического выхода (в процентах), который равен отношению величины оптического вращения продукта реакции к величине оптического вращения целевого оптически чистого вещества. Если до сих пор высокие оптические выходы наблюдали преимущественно при использовании гомогенных катализаторов, то в настоящее время такие выходы получают и на гетерогенных катализаторах.

На Rh-комплексах, стабилизированных в порах цеолита USY и модифицированных оптически активной аминокислотой L-пролином, при 65 °C и давлении H_2 0.5 МПа H_2 было осуществлено энантиоселективное гидрирование производных N-ацилфенилаланина [49].



В случае $R^1 = R^2 = H$ и $R^3 = CH_3$ был достигнут оптический выход 97,9% при 100%-й конверсии. В тех же условиях гомогенный катализатор показал оптический выход 84,1%, а катализатор, нанесенный на SiO_2 , - 88,0%.

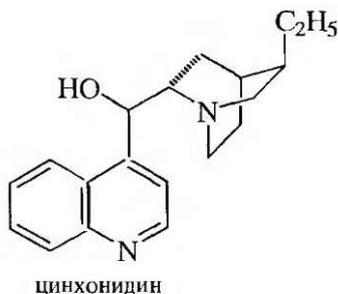
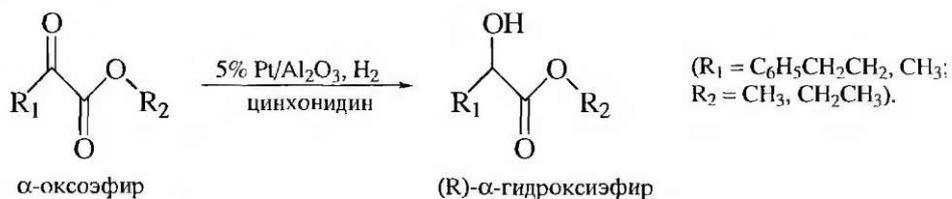


За разработку асимметрических катализаторов на основе БИНАП Р Нойори в 2001 г. был удостоен Нобелевской премии. Интересен пример синтеза соединения с такими лигандами - лекарства с оптической активностью более 100% (если за 100% принять оптическую чистоту природного продукта).

Работы еще двух ученых в области каталитического асимметрического синтеза отмечены Нобелевской премией 2001 г. У Ноулз внедрил асимметрическую фосфиновую группу как лиганд в Rh-катализатор Уилкинсона и получил на нем левовращающий изомер 3,4-дигидроксифенилаланина (*L*-ДОФА), применяемого для лечения болезни Паркинсона. Фирма «Монсанто» по его способу получает *L*-ДОФА в промышленных масштабах с выходом 97,5%. Б. Шарплесс синтезировал оптически активный катализатор, используя Ti-комплекс с оптическим изомером диэтилового эфира винной кислоты в качестве лиганда. На этом катализаторе удалось окислить оптически неактивный аллиловый спирт до *R*-изомера глицидола с выходом 95%.

Известны два технологически осуществленных процесса, в которых использован принцип модифицирования металлических катализаторов оптически активными добавками: гидрирование α -оксоэфиров и алканонов-2 на Ni, модифицированном (+)-винной кислотой, (1984 г.) и гидрирование α -оксоэфиров на Pt, модифицированной биароматическим алкалоидом цинхонином (1988 г.) [29,50].

В настоящее время впереди других стран в асимметрическом синтезе стоит Япония. В 1990-х годах начато производство стандартных оптически активных лигандов с бинасрталиновой структурой (БИНАП), которыми можно модифицировать катализаторы [50].



Выше показано строение цинхонидина. Максимальный эффект был достигнут при соотношении платина-цинхонидин 1:1. Модификатор должен содержать плоское ароматическое кольцо, необходимое для осуществления адсорбции на Pt, асимметрические группы, обеспечивающие хиральность продукта, и атом азота, участвующий во взаимодействии с α -оксоэфиром. В этих случаях достигался оптический выход 85-95%. Эффективность системы Pt-цинхонидин зависит от структуры и концентрации модификатора, структуры нанесенной Pt и использованного растворителя. Наиболее эффективны лиганды-модификаторы, содержащие нафталиновые кольца, например нафтилэтиламин. Они обеспечивали стереоселективное гидрирование этилпирувата на Pt/Al₂O₃ с оптическим выходом до 95% [50].

1.2.2. Катализаторы и их специфика при использовании в различных гидропроцессах переработки углеводородного сырья.

В промышленности для реализации каталитических процессов с участием водорода широко применяются алюмокобальтмолибденовые (АКМ) или алюмоникельмолибденовые (АНМ) катализаторы. Промышленный алюмокобальтмолибденовый катализатор обладает весьма высокой избирательностью. Реакции разрыва связей С-С или насыщения ароматических колец в его присутствии практически не протекают. Он обладает высокой активностью в реакциях разрыва связей С-S и высокой термической стойкостью, вследствие чего имеет длительный срок службы. Важным

преимуществом данного катализатора является стойкость к потенциальным каталитическим ядам. Кроме того, этот катализатор обладает приемлемой активностью в реакциях насыщения непредельных соединений, разрыва связей углерод - азот, углерод - кислород, и практически используется для гидроочистки всех нефтяных фракций. Алюмоникельмолибденовый катализатор менее активен в реакциях насыщения непредельных соединений, зато более активен в отношении насыщения ароматических углеводородов (10-50% по сравнению с АКМ) гидрирования азотистых соединений (на 10-18% выше, чем с АКМ).

В процессе деароматизации наиболее эффективными являются катализаторы, в состав которых входят промотирующие компоненты для усиления крекирующей активности, а также оксиды гидрирующих металлов в повышенных концентрациях. С практической точки зрения наиболее приемлема каталитическая система NiW+Pt/Al₂O₃. При умеренном давлении и низкой температуре она обеспечивает высокую степень деароматизации. Недостаток этой системы – очень высокая чувствительность к присутствию серы в сырье. Её содержание не должно превышать 1-3 ppm. Кроме того, для достижения необходимой конверсии ароматических углеводородов объёмная скорость подачи сырья должна быть менее 0,1 ч⁻¹, что на практике трудно осуществимо[44].

Различным аспектам процесса гидроочистки катализа сульфидными переходными металлами посвящено огромное число публикаций. Статистический анализ около 9000 научных публикаций и патентов за последние двадцать лет, проведенные Парлевлие и Эйсбоутс по специальной программе (Ana Vist, STN) показал, что катализ сульфидными переходными металлами особенно активно исследуется в последние годы. Показано что вторичные дистилляты подвергаются гидрогенизации труднее, чем прямогонные из-за наличия в них большого количества ненасыщенных углеводородов (ароматических, олефиновых, диеновых и т. д.), смолистых веществ, трудноудаляемых сернистых соединений циклического строения.

Уже неоднократно отмечалось в обзорах по переработке нефтяного сырья, что реакционная способность отдельных групп сераорганических соединений в нефтяном сырье уменьшается в следующей последовательности: меркаптаны > дисульфиды \approx тиофаны > бензтиофены (БТ) > дибензтиофены (ДБТ). В присутствии $\text{Co(Ni)Mo/Al}_2\text{O}_3$ катализаторов не замещенный дибензтиофен обладает в 5 – 6 раз более высокой реакционной способностью, по сравнению с 4,6-диметилдибензотиофеном (4,6-ДМДБТ). Алифатические меркаптаны, сульфиды, дисульфиды легко вступают в реакции ГДС в присутствии водорода и катализатора, при этом гомолитически разрывается связь C–S, свободные валентности насыщаются водородом. Продуктами взаимодействия являются насыщенный углеводород и H_2S . Анализ механизмов реакций тиофена и его производных показывает повышение значения стадии гидрирования по мере усложнения молекул, т.е. при переходе к БТ, ДБТ и замещенным ДБТ.

В зависимости от типа взаимодействия с носителем, фаза Co–Mo–S может реализоваться в виде структуры I или II типа с различными каталитическими свойствами. Фаза Co–Mo–S I типа образуется при низкотемпературном сульфидировании оксидных катализаторов ($<400^\circ\text{C}$) и связана с поверхностью Al_2O_3 якорными связями Mo–O–Al. Высокотемпературное сульфидирование катализаторов приводит к разрыву Mo–O–Al связей с формированием фазы II типа. В наиболее активных промышленных катализаторах гидроочистки присутствует фаза II типа. В катализаторах с фазой II типа можно наблюдать формирование «мультислоистой» структуры MoS_2 . Предполагается, что монослойные MoS_2 кластеры с атомами Co на краях, возможно, являются Co–Mo–S фазой I типа, в то время как многослойные MoS_2 кластеры с Co, не включенным в базовые слои – фазой II типа. Более того, показано, что в промышленных условиях гидроочистки разрушаются первоначально сформированные мультислоистые кристаллиты и стабилизируются монослойные MoS_2 -подобные наночастицы[45].

Изучено также влияние ряда промотирующих добавок. Активность в ГДС тиофена на катализаторах $\text{Co-MoS}_2/\text{V}/\text{Al}_2\text{O}_3$ снижается, если содержание бора выше 0,6% (масс.) В ряде работ показано, что в присутствии добавок на поверхности катализаторов типа $\text{Co}(\text{Ni})\text{Mo}(\text{W})/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ образуются гетерополисоединения (ГПС). Многие авторы считают, что при добавлении соединения фосфора в $\text{Ni-Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторах образуется структура гетерополианиона. В процессе синтеза Ti-Mo катализаторов из парамолибдата аммония и TiO_2 на поверхности образуется Ti-Mo гетерополикислоты. Сульфидирования NiMoO_4 состоит из фаз $\text{Ni}_3\text{S}_2 - \text{MoS}_2$ (с примесью небольшого количества MoO_3), а его гидрирующая активность, в основном определяется Mo -сульфидным компонентом. Величины гидрирующей ($A_{\text{Г}}$), гидродесульфурирующей активности ($A_{\text{ГДС}}$) и $A_{\text{Г}}/A_{\text{ГДС}}$ катализатора, синтезированного путем смешения с гидроокисью алюминия смеси сульфидов Ni и Mo (полученной разложением смеси $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 - \text{MoS}_3$ ($\text{Ni}/\text{Mo}=1$) в токе $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$ при 550°C), соответствуют катализатору на основе NiMoO_4 [46].

Свойствам вольфрамсодержащих катализаторов, сравнением состава гидрогенизаторов бензола, полученных в присутствии свежего и частично дезактивированного катализатора WS_2 , выявлено отрицательное влияние рекристаллизации дисульфида вольфрама. Установлено, что дезактивация и, связанная с ней рекристаллизация WS_2 , больше всего сказывается на снижении гидрирующей способности, тогда как интенсивности расщепления и особенно изомеризации циклогексана в метилциклопентан снижаются значительно меньше [47].

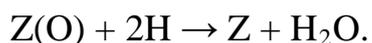
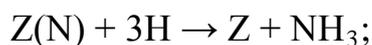
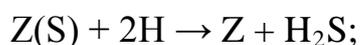
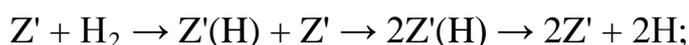
Сравнительные испытания в жестких условиях на сырье с высокой концентрацией смолисто-асфальтеновых веществ показали, что чистый WS_2 является нестабильным катализатором, который совершенно непригоден для гидрогенизации высокомолекулярных продуктов. Значительно дольше в этих условиях работал $\text{NiO-WS}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ образец. Наиболее вероятным объяснением снижения активности однокомпонентных WS_2 катализаторов является медленность превращений в данных условиях смолистых веществ.

Очевидно, что процесс гидрогенизации высокомолекулярных компонентов идет в этих условиях слишком медленно; поверхность катализатора покрывается адсорбированными смолистыми веществами и асфальтенами и оказывается недоступной для других компонентов, в частности для ароматических углеводородов, чем и объясняется быстрое выравнивание группового состава сырья и получаемого гидрогенизата. Интересно, что частичное восстановление гидрирующей и расщепляющей активности катализаторов при выдержке под давлением водорода при температуре опыта авторы объясняют частичным гидрированием пленки адсорбированных высокомолекулярных веществ. Это касается и никелевых катализаторов гидрирования, которые достаточно широко применяются в органическом синтезе с использованием индивидуальных веществ, но быстро теряют первоначально высокую активность в присутствии высокомолекулярных смол и асфальтенов, содержащихся в нефтепродуктах. Несмотря на проведенные во многих странах мира многолетние исследования с применением комплекса разнообразных физико-химических методов до сих пор не установлено, какие именно структуры и фазовый состав катализаторов гидрогенизационных процессов соответствуют каталитически активному их состоянию.

Кобальт (никель) и молибден (вольфрам) образуют между собой сложные объемные и поверхностные соединения типа молибдатов (вольфраматов) кобальта (никеля), которые при сульфировании формируют каталитически активные структуры сульфидного типа Co/MoS (Ni/MoS , CoWS , Ni/WS). Возможно также образование на x_y , x_y , o_{xy} , x_y поверхности носителя Al_2O_3 каталитически неактивных шпинельных фаз типа алюминатов кобальта (никеля) и молибдата (вольфрамата) алюминия.

Наиболее вероятной структурой в сульфидированных АКМ катализаторах, ответственной за бифункциональные их каталитические свойства, считается фаза CoMoS_2 [48].

По аналогии с механизмами реакций, осуществляемых в процессах каталитического риформинга на платине и паровой конверсии углеводородов, можно предположить, что реакции гидрогенолиза гетероатомных углеводородов на АКМ и АНМ катализаторах протекают также многостадийно через хемосорбцию реактантов на активных центрах как кобальта (никеля), так и молибдена. При этом на кобальте (никеле) осуществляются активация H_2 и спилловер атомарного активного водорода, а на молибдене протекают сульфирование (осернение), азотирование и окисление с образованием поверхностных соединений $Mo(S)$, $Mo(N)$ и $Mo(O)$, которые под действием активированного водорода подвергаются десульфированию (обессериванию), деазотированию и восстановлению:



где Z' и Z — соответственно активные центры кобальта (никеля) и молибдена.

При установившемся режиме в процессе достигается стационарное состояние по поверхностным концентрациям σ_S , σ_N и σ_O в зависимости от прочности связей C–S, C–N и C–O, активности катализатора и параметров гидрогенолиза. При этом активные центры кобальта (никеля) при избытке водорода полностью заняты активированным водородом (отсюда серостойкость катализаторов и кажущийся нулевой порядок суммарной реакции по водороду).

ГЛАВА II. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

2.1. Методики определения физико-химических свойств носителей и катализаторов.

Определение коэффициента прочности; Определение прочности образцов проводили в соответствии с ГОСТ16188-70. Сущность метода заключается в механическом истирании навески из начальной пробы катализатора при поджатии ее стальным стержнем во вращающемся с определенной скоростью стальном барабане. По весу отсеянного катализатора до и после опыта определяется процентное содержание нераспыленного остатка, характеризующее прочность образцов носителей и катализатора.

Определение механической прочности на раздавливание; Определяли по ГОСТу 4736.

2.1.1. Определение кислотно-основных свойств.

Силу и концентрацию кислотно-основных свойств определяли визуальным индикаторным методом. Для этого ряд навесок исследуемого носителя (0,05г) непосредственно перед измерением прокаливали при 500°C. После охлаждения в закрытом состоянии до комнатной температуры, вводили шприцем по 0,5 мл 0,005 % раствора различных индикаторов в бензоле. Через 5 минут наблюдали за ионизацией индикаторов по изменению окраски. Появление окраски, специфичной его кислотной форме свидетельствует о наличии кислотных центров, сила которых соответствует pK_a перехода данного индикатора. Для определения концентрации кислотных центров с выбранным pK_a , 6 навесок исследуемого образца после соответствующей тренировки, шприцем заливали 0,5 мл бензола и вводили 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5 и 0,6 мл 0,01 н раствора n-бутиламина в бензоле. Через час в каждый сосуд вводили раствор выбранного индикатора в бензоле и устанавливали минимальное количество n-бутиламина необходимое для нейтрализации всех кислотных центров с pK_a меньше или равным pK_a используемого в данном эксперименте индикатора. Далее расчетным путем определяли концентрацию кислотных центров с выбранным pK_a . Для дифференцирования кислотных центров льюисовского и

бренстедовского типа изучали электронные спектры диффузного отражения адсорбированного дицинтальацетона, специфически взаимодействующего с апротонными и протонными кислотными центрами. Появление в ЭСДО полосы при 475 нм свидетельствует о взаимодействии дицинтальацетона с льюисовскими кислотными центрами, а полоса при 525 нм обусловлена реакцией с бренстедовской кислотой.

Термогравиметрические исследования; Проводили в воздушной среде на дериватографе системы «Paulik-Paulik-Erday» (Венгрия) со скоростью нагрева 10 К/мин.

Съемка рентгенограмм; Съемку рентгенограмм образцов выполняли на приборе «Дрон 1-УМ» с использованием монохроматического излучения медного антикатада.

Ик спектры получены на приборе «Specord 75 IR» (Германия) в диапазоне 4000-400 см⁻¹ в KBr.

Электронные спектры диффузного отражения (ЭСДО) снимали с помощью спектрофотометра «Hitchi-330» (Япония) в области 10 – 45 ксм⁻¹.

Метод термопрограммированного восстановления (ТПВ); Кривые ТПВ - снимали в газовой смеси 50 % аргон + 50% водорода после предварительной очистки со скоростью нагрева равная 20-22⁰С /мин с линейным режимом восстановления. Вода выделяющаяся при восстановлении, поглощается в колонке с аскаритом. Объем поглощенного водорода вычисляется по площади, ограниченной адсорбционной кривой и нулевой линией. Чувствительность метода кривых ТПВ достаточно высока и при навесках исследуемого образца 50-300 мг позволяет определять восстановление поверхностных соединений, содержащихся в количестве менее 0,1 масс.%. Ошибка при воспроизведении опыта составляет не более 5%.

2.1.2. Методика испытания активности катализаторов гидроочистки.

Испытание активности катализаторов на проточной установке высокого давления.

Испытания проводят на лабораторной установке высокого давления с реактором емкостью не менее 50 см³, который обеспечивает равномерность температурного поля в зоне расположения образца с отклонением не более 3⁰С.

Испытания проводят на сырье фракции прямогонного дизельного дистилляте. Для сушки катализатора, реактор нагревают в токе водорода до 200⁰С со скоростью подъема температуры 50⁰С/ч при давлении 2 МПа. Сульфидирование катализатора проводят сырьем по специальному графику. По окончании сульфидирования при 280⁰С, при объемной скорости подачи сырья 2 ч⁻¹ поднимают температуру до 330⁰С. Одновременно с повышением температуры увеличивают циркуляцию водорода до 300 м³/м³ сырья .

Испытания активности катализатора проводят в следующих условиях.

Рабочее давление, МПа	-2,0
Температура, ⁰ С	-380
Объемная скорость подачи сырья, ч ⁻¹	-2,0
Соотношение Н:сырье, м ³ /м ³	-300
Длительность опыта, час	-720
Периодичность отбора пробы гидрогенизата, час	-4,0

Схема установки представлена на рисунке 1.1.1.

Прямогонный дизельный дистиллят из сборника 14 подается жидкостным насосом 13 в реактор 4, туда же поступает водород из баллона 1, давление которого поддерживается газовым манометром 3. Газожидкостной поток проходит через катализатор. После газожидкостной поток проходит через холодильник 5 и поступает в сепаратор 6, где происходит разделение газа от жидкости. Разделенный газ проходит через газосчетчик 8, а затем нейтрализуется в щелочи. Гидроочищенный дистиллят поступает в сборник.

Отобранные пробы гидрогенизата промывают 10% раствором гидроксида натрия для удаления сероводорода и из 6 проб составляют одну среднюю для анализа на содержание серы.

По результатам анализа определяют степень обессеривания сырья и находят активность катализатора (в %) по формуле:

$$x = \frac{(V - V_1)K * 0,0008}{G} * 100$$

Где- V - объем, точно 0,05 нормального раствора соляной кислоты, израсходованный на титрование в контрольном опыте, мл;

V_1 -то же в целевом опыте, мл;

-0,0008 –количество серы эквивалентное 1 мл точно 0,05 нормального раствора соляной кислоты, г;

- G -навеска испытуемого продукта, г;

- x -содержание общей серы в анализируемой продукции, %;

Каталитическая активность рассчитывают по формуле:

$$A = 100 - x$$

где A - каталитическая активность, %

Содержание серы; определяется по ламповому методу ГОСТ-19121.

Определение цветности; Определяли на колориметре ЦНТ, по ГОСТу 20284-74.

Определение плотности; Плотность нефтепродуктов определяли по ГОСТу 18995,1-73

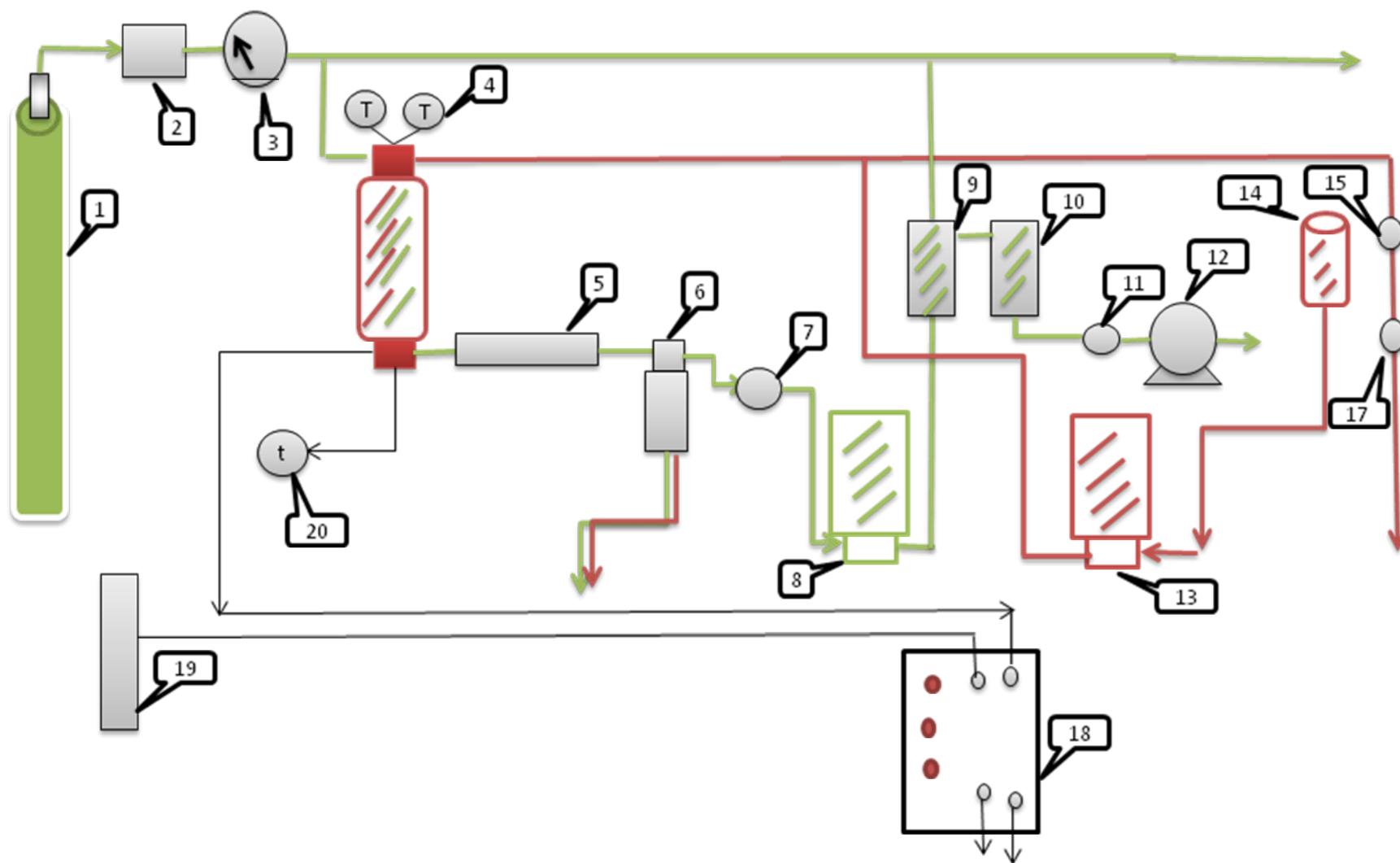


Рис. 1.1.1. Общая технологическая схема проточной установки высокого давления. 1. баллон H_2 , 2. редуктор, 3. манометр, 4. реактор, 5. холодильник, 6. сепаратор, 7. кран, 8. газовый насос, 9. фильтр, 10. фильтр, 11. кран, 12. газ счетчик, 13. жидкостной насос, 14. бачок для жидкости, 15. кран, 17. кран, 18. включатели реактора и насосов, 19. сеть, 20. датчик температуры реактора

2.1.3. Определение содержания воды по методу дина и старка

Это наиболее распространенный и достаточно точный метод определения количественного содержания воды в нефтях и нефтепродуктах. Он основан на азеотропной перегонке пробы нефти или нефтепродукта с растворителями и применяется во многих странах.

Приборы, лабораторная посуда, реактивы, материалы

Колбонагреватель или электроплитка;

Приемник-ловушка;

Обратный холодильник;

Колба круглодонная вместимостью 0,5 л;

Мерный цилиндр на 1 л;

Бензин марки БР — 1;

Кипелки (кусочек пемзы, фарфора, стеклянных капиллярных трубок).

Подготовка к анализу. По этому методу в качестве растворителя используют бензин - растворитель для резиновой промышленности марки БР -1, выкипающей при 80-120°C и содержащий не более 3% ароматических углеводородов.

Пробу тщательно перемешивают встряхиванием в склянке в течение 5 мин. Высоковязкие продукты предварительно нагревают до 40-50°C. Из перемешанной пробы берут навеску 100 г в чистую сухую. Предварительно взвешенную стеклянную колбу 1 (рис. 1), затем в колбу 1 приливают 100 мл растворителя и содержимое перемешивают. Для равномерного кипения в колбу бросают несколько стеклянных капилляров или несколько кусочков пемзы или фарфора.

Колбу при помощи шлифа присоединяют к отводной трубке приемника - ловушки 2, а к верхней части приемника-ловушки на шлифе присоединяют холодильник 3. Приемник-ловушка и холодильник должны быть чистыми и сухими. Во избежание конденсации паров воды из воздуха верхний конец холодильника необходимо закрыть ватой.

Проведение анализа. Содержимое колбы нагревают с помощью колбонагревателя или электрической плитке. Перегонку ведут так, чтобы из трубки холодильника в приемник-ловушку падали 2-4 капли в секунд. Нагрев прекращают после того, как объем воды в приемнике-ловушке перестанет увеличиваться и верхний слой растворителя станет совершенно прозрачным. Продолжительность перегонки должна быть не менее 30 и не более 60 мин. Если на стенках трубки холодильника имеются капельки воды, то их стаскивают в приемник-ловушку стеклянной палочкой. После охлаждения испытуемого продукта до комнатной температуры прибор разбирают. Если количество воды в приемнике-ловушке не более 0,3 мл и растворитель мутный, то приемник помещают на 20-30 мин в горячую воду для осветления и снова охлаждают до комнатной температуры. После охлаждения определяют объем воды в приемнике-ловушке с точностью до одного верхнего деления.

Массовую долю воды X, %, рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{100 * V}{G}$$

где V - объем воды, собравшейся в приемнике-ловушке мл; G - навеска нефти или нефтепродукта, взятая для испытания, г.

Количество воды в приемнике-ловушке 0,03 мл и меньше считается следами. Расхождение между двумя параллельными определениями содержания воды не должны превышать одного верхнего деления занимаемой водой части приемника-ловушки (рис.1.1.2.).

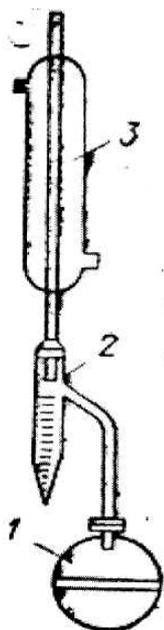


Рис. 1.1.2. Прибор Дина и Старка:
1 - колба; 2 - приемник-ловушка; 3 - холодильник.

Показатель преломления. Показатели преломления смесей веществ (фракций) определялись на рефрактометре ИРФ-23 при температуре 293 К с точностью до $\pm 0,10$ при длине волны натрия по формуле:

$$n_D^{20} = \frac{\sin \lambda}{\sin \beta}$$

Определение плотности пикнометром. Плотность топлива пикнометром определяют только при нормальной температуре 20°C . При определении, применяется следующая аппаратура:

а) пикнометры с меткой и с капиллярным отверстием в пробке по ГОСТ 7465-55 емкостью 5, 10 и 25 мл;

б) термостат (или водяная баня), дающий возможность поддерживать постоянную температуру $+20^\circ \text{C}$ с точностью до $0,1^\circ \text{C}$; в качестве водяной бани можно пользоваться химическим стаканом вместимостью не менее 1 л (с мешалкой);

в) термометр ртутный стеклянный по ГОСТ 2045-43 с интервалом температур от 0° до $+30^\circ \text{C}$ и ценой деления шкалы в $0,1^\circ \text{C}$;

г) пипетка с оттянутым капилляром.

Для промывки и тарировки пикнометров применяют следующие реактивы:

а) ромовую смесь;

б) спирт этиловый ректификованный по ГОСТ 5962-51;

в) воду дистиллированную по ГОСТ 6709—53.

Перед определением плотности топлива по возможности обезвоживают и освобождают от механических примесей. Нефтепродукты, находящиеся при температуре $15-25^\circ \text{C}$ в твердом состоянии, измельчают на мелкие кусочки. Для определения плотности топлива пикнометром предварительно устанавливают его «водное число», т. е. массу воды в объеме пикнометра при $+20^\circ \text{C}$.

Перед определением водного числа пикнометр тщательно промывают хромовой смесью, спиртом, дистиллированной водой, сушат и взвешивают с точностью до $0,0002 \text{ г}$. После этого пикнометр наполняют при помощи пипетки

дистиллированной свежeproкипяченной и охлажденной до 18-20°C водой (пикнометр с меткой - немного выше метки, а с капиллярным отверстием в пробке - доверху) и помещают его в термостат или баню с температурой 20° С, удерживая пикнометр на пробковом поплавке. Пикнометр выдерживают при 20°C в течение 30 мин. Когда уровень воды в шейке пикнометра с меткой перестанет изменяться избыток воды отбирают пипеткой или фильтровальной бумагой и вытирают шейку пикнометра внутри. Уровень воды в пикнометре устанавливают по верхнему краю мениска. В капиллярных пикнометрах вода выступает из капилляра и избыток ее снимают фильтровальной бумагой.

Пикнометр с установленным при 20°C уровнем воды тщательно вытирают снаружи (лучше всего льняной тряпочкой, которая не дает хлопьев) и взвешивают с точностью до 0,0002 г.

Водное число пикнометра (m) вычисляют по формуле:

$$m = m_2 - m_1 \dots\dots$$

где, m_2 - масса пикнометра с водой в г, определяемая путем взвешивания;

m_1 - масса пустого пикнометра в г, определяемая путем взвешивания.

Проверку установленного водного числа пикнометра производят не реже одного раза после 20 определений плотности нефтепродуктов.

ГЛАВА III. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ.

3.1. Характеристика и методы производства важнейших носителей

В зависимости от типа реакторных устройств катализаторы на носителях изготавливают в виде таблеток, шариков, цилиндрических, мелкой сферы или порошок. Дополнительно мы приготовили Ti носителя в виде порошкообразного типа для синтеза катализатора. Вначале мы дробили таблетообразного Ti носителя до порошкообразного типа, потом в измельченный массу добавили WO₂. Из этого можно узнать, что приготовления катализатора один из важнейших этапов в процессе деароматизации.

Катализаторы гидрирование могут быть изготовлены как на носителях с малой удельной площадью поверхности (диатомит, пемза, асбест), так и с высокоразвитой поверхностью (γ -Al₂O₃, MgO, силикагель, глины, алюмосиликаты).

Пемза. Природный материал, пористая разновидность вулканического стекла. Представляет собой смесь силикатов натрия, калия, кальция, алюминия, магния, железа и имеет следующий состав, % (масс.):

SiO ₂	60 – 70	CaO	2 – 3
Al ₂ O ₃	15 – 20	Fe ₂ O ₃	1 – 3
K ₂ O+Na ₂ O	3 – 4		

Пористость 60 %, удельная площадь поверхности 10 м²/г.

Асбест — группа минералов, имеющих волокнистое строение. По химическому составу асбестовые минералы представляют собой различные водные силикаты магния, железа, кальция и натрия.

Малогидратированный (голубой) асбест обладает высокой жаропрочностью, легко подвергается обработке, устойчив к химическим воздействиям, имеет развитую поверхность (до 150 м²/г). Перед пропиткой его очищают от нежелательных примесей растворами кислот.

Диатомит (кизельгур, инфузорная земля) — горная порода, состоящая преимущественно из панцирей диатомовых водорослей, что обеспечивает носителю большую пористость и легкость. Состав, % (масс.):

SiO ₂	70—90
Fe ₂ O ₃	2—10
CaO + MgO	4

Металлокерамика — спрессованные микросферические шарики металла с высокой теплопроводностью. Регулируемая пористая структура зависит от размера исходных микрошариков и давления прессования.

Активный уголь (АУ). Применение АУ в различных отраслях промышленности в качестве сорбентов, катализаторов, носителей обусловлено их высокой пористостью (около 60—70 %), значительной электрической проводимостью и химической природой поверхности. Активные угли, выпускаемые промышленностью, в зависимости от областей их применения делят на три основные группы: 1) осветляющие; 2) рекуперационные; 3) угли газового типа. Наибольшее применение в качестве катализаторов и носителей нашли угли третьей группы. Ниже приведены основные марки и характеристики этих углей (табл. 1.1.3.).

Т а б л и ц а 1.1.3.

Параметры пористой структуры активных углей газового типа

Марка угля	Плотность, г/см ³	Удельный объем пор, см ³ /г				Удельная площадь поверхности переходных пор, м ² /г
		общий	микро пор	переходных пор	макро пор	
АГ-2	0,60	0,60	0,30	0,05	0,25	33
СКТ	0,42	0,98	0,51	0,20	0,27	108
СКТ-2Б	0,49	0,75	0,45	0,09	0,21	60
КАД- иодный	0,38	1,00	0,34	0,15	0,51	110
БАУ	0,26	1,50	0,23	0,08	1,19	57

Применение носителей позволяет снизить содержание активных компонентов в катализаторах, что особенно важно в случае использования дорогостоящих металлов. В зависимости от типа реакторов катализаторы на носителях изготавливают в виде таблеток, шариков или микросфер.

Носители нейтральной природы (оксиды алюминия, кремния, магния и др.) не придают катализаторам на их основе дополнительных каталитических свойств.

Носители, обладающие кислотными свойствами, как, например, синтетические аморфные и кристаллические алюмосиликаты и цеолиты, магний- и цирконийсиликаты, фосфаты, придают катализаторам дополнительно изомеризирующие и расщепляющие (крекирующие) свойства. Отсюда понятно, почему катализаторы гидрообессеривания высококипящих и остаточных нефтяных фракций, особенно гидрокрекинга, изготавливают с использованием кислотно-активных носителей. Катализаторы на таких носителях, содержащие металлы VI и VIII групп, являются по существу полифункциональными.

3.1.1. Катализаторы на носителях, получаемые методом пропитки

Общая характеристика метода

Контактные массы, относящиеся к этой группе, получают нанесением активных компонентов на пористую основу (носитель). Как правило, для данного процесса носитель является малоактивным или даже инертным материалом. Однако имеются контактные массы, в которых носитель вступает во взаимодействие с катализатором, более или менее глубоко воздействуя на его каталитические свойства. Промотирующее действие может быть обусловлено эпитактическим изменением межатомных расстояний в катализаторе или модификацией «валентности» вследствие включения металла в кристаллическое поле. В зависимости от типа реакторных устройств катализаторы на носителях изготавливают в виде таблеток, шариков, мелких сфер или порошков [52].

Получение катализаторов нанесением активного компонента на носитель обладает рядом преимуществ по сравнению с другими: относительной простотой, меньшим количеством вредных отходов и более эффективным использованием активного компонента.

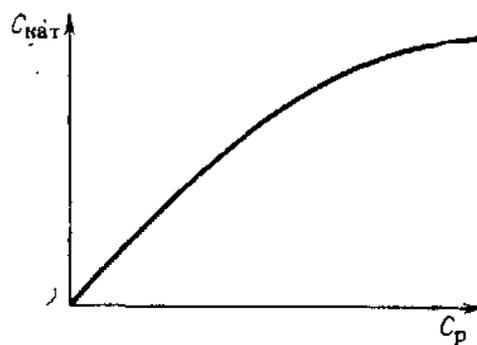
Нанесенные катализаторы делят на два класса: 1) сорбционные — наблюдается взаимодействие между носителем и исходным веществом, адсорбирующимся на поверхности; 2) пропиточные — исходное соединение активного компонента вносят в растворенном состоянии в поры носителя [38,52].

В значительной степени свойства контактных масс, получаемых методом пропитки, определяются степенью дисперсности активного вещества на поверхности носителя. Дисперсность активной составляющей зависит от способа нанесения ее на подложку, концентрации пропиточного раствора и рабочей температуры.

Известно несколько методов пропитки, которые применяют в зависимости от соотношения параметров в уравнении.

Окунание. Носитель погружают в пропиточный раствор и выдерживают некоторое время при определенной температуре и перемешивании. При этом некоторые компоненты избирательно адсорбируются на носителе. Для получения требуемого соотношения активных компонентов в катализаторе нужно готовить пропиточный раствор определенной концентрации.

Рис. 1.1.3. Зависимость концентрации соли в носителе (или катализаторе) $C_{кат}$ от концентрации пропиточного раствора C_p .



Зависимость содержания соли в носителе от концентрации ее в растворе представлена на рис. 1.1.3. По мере увеличения концентрации поглощаемого вещества в растворе степень адсорбции его пористым материалом стремится к определенному пределу, отвечающему насыщению носителя поглощаемым веществом. Соотношение компонентов на носителе определяется скоростью насыщения, которая зависит от коэффициента диффузии компонентов, вязкости раствора, температуры пропитки, размеров зерен носителя, его пор и удельной площади поверхности. При совместной адсорбции электролитов с одноименными ионами на пористом носителе возможны три случая: 1) отсутствие влияния одного вещества на адсорбцию другого; 2) общий случай — более или менее равномерное распределение поглощения между компонентами смеси, причем оба вещества из смеси поглощаются одновременно, но в меньшей степени, чем из отдельных растворов; 3) усиливающее действие одного вещества на поглощение другого (обычно вещество, усиливающее поглощение другого, само адсорбируется меньше, чем при его одиночной адсорбции).

При совместной адсорбции электролитов с разноименными ионами пористая основа поглощает то вещество, которое более всего соответствует силовому полю поглотителя и потому наиболее устойчивой твердой фазе.

Рассмотренным методом получают достаточно однородные по составу катализаторы. Однако имеются большие потери активных компонентов в растворе, остающемся после пропитки. Утилизировать отработанный пропиточный раствор не всегда возможно из-за наличия в нем вредных примесей (например, кремниевой кислоты при использовании в качестве носителя силикатов и алюмосиликатов) [40].

Опрыскивание. Носитель опрыскивают раствором активных солей. При этом нет потерь пропиточного раствора, что особенно важно при изготовлении дорогостоящих катализаторов. Опрыскивание обычно производят при перемешивании носителя во вращающемся барабане с обогревом или в кипящем слое. Это позволяет в том же аппарате, и сушить материал. Метод экономичен, безотходен, но при его использовании трудно получить однородный продукт.

Пропитка с упариванием раствора [42]. Применяют при получении сравнительно небольших количеств катализатора. При этом используют небольшой избыток раствора, который затем упаривают. Метод безотходен. По мере упаривания растет концентрация солей в растворе, соли отлагаются в тонком поверхностном слое носителя, что снижает общую активность катализатора, а в некоторых случаях и его механическую прочность.

Пропитка расплавом солей. Применяют в тех случаях, когда отсутствуют растворители, позволяющие проводить пропитку из растворов [43]. Носитель погружают в расплав солей, содержащий активные компоненты в заданном соотношении, перемешивают, извлекают из аппарата и подвергают термической обработке.

Т а б л и ц а 1.1.4.

Влияние числа пропиток на содержание активных компонентов в катализаторе (в пересчете на металл):

Носитель	Активный компонент	Содержание активного компонента (% масс.) при числе пропиток				Коэффициент обогащения при числе пропиток		
		1	2	3	4	2	3	4
Алунд	$\text{Co}(\text{NO}_3)_3$	–	6,7	9,6	12,2	–	1,43	1,27
Алюмогель	$(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$	13,0	23,0	32,0	–	1,77	1,39	–
Кизельгур таблетированный	$\text{Co}(\text{NO}_3)_3$	10,0	18,0	24,0	28,0	1,80	1,33	1,17
Муллит	$\text{Co}(\text{NO}_3)_3$	2,4	4,8	6,8	8,5	2,00	1,42	1,47

3.1.2 Отработка синтеза носителей катализаторов нефтепереработки, не содержащих активных металлов.

Вольфрам обладает очень высоким модулем растяжения и сжатия, очень высоким сопротивлением температурной ползучести, высокой тепло- и электропроводностью, высоким коэффициентом электронной эмиссии, который может быть еще улучшен сплавлением вольфрама с некоторыми оксидами металлов. Поэтому для промышленных катализаторов интерес представляет

алюмомолибденовая и алюмовольфрамовая системы, промотированная кобальтом или никелем. На алюмовольфрамовую систему промотирующее влияние оказывают не только Co или Ni, но и другие металлы, причем максимальный эффект достигается при определенном соотношении металлов (рис-1.1.4.)

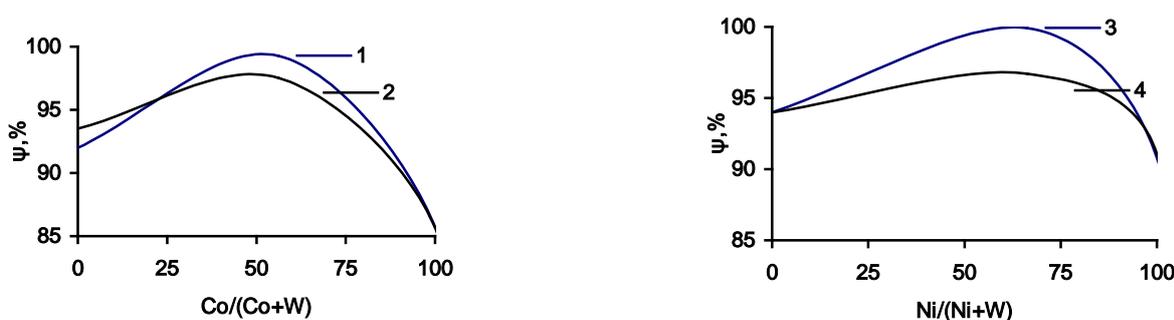


Рис-1.1.4. Изменение степени превращения тиофена ψ от природы и содержания металлов: 1-CoW, 2-CoMo, 3-NiW, 4-NiMo.

При рассмотрении литературных источников, посвященных синтезу катализаторов гидродесульфуризации и гидродеароматизации, отмечалось, что структурно-механические свойства носителей на основе оксида алюминия, сильно зависят от степени агрегации исходного осадка и его морфологии. Эти параметры определяются рН и температурой осаждения, а также временем старения в маточном растворе. Так как мы вынуждены применять только промышленные высушенные гидроксиды, то целенаправленно влиять на текстуру образцов варьированием вышеназванных параметров на стадии формирования гидроксидов не представляется возможным.

При отработке процесса формования гранул экструзией на лабораторном шнек-прессе, нами были выявлены некоторые технологические факторы, положительно влияющие на пористую структуру и механическую прочность гранул, приготовленных смешением промышленного гидроксида алюминия и каолина. Каолин, благодаря удачному фракционному и химическому составу благоприятно влияет на пластичность формовочных масс, снижает процент брака и улучшает прочностные характеристики. Таким образом, найденные закономерности позволяют целенаправленно синтезировать носители с

заданными свойствами, причем оптимальным пептизирующим агентом при синтезе носителей является азотная кислота.

Установлено, что в качестве грубодисперсного компонента, целесообразно использовать алюмооксидный адсорбент, который образуется при очистке раствора полиэтилена от дезактивированного катализатора полимеризации на Шуртанском газо-химическом комплексе. Поскольку интенсивность перемешивания в промышленном Z-образном смесителе, давление при формовке пластичной массы и условия термообработки в цеховой печи весьма существенно отличаются от лабораторных экспериментов, то в ходе наработки опытных партий катализаторов было выявлено влияние различных факторов на их свойства:

Влияние тонкости помола ингредиентов.

Как было установлено нами ранее, сопоставлением результатов сухого и мокрого отсева образцов каолина и гидроксида алюминия, размеры частиц практически не зависят от времени помола свыше одного часа. Поэтому более длительный размол не целесообразен, а стадии размолы и отсева данных ингредиентов, в основном преследуют цель удаления инородных тел с помощью сита с размером ячеек 0,5 мм и обеспечения равномерного перемешивания. Наличие крупных прочных агрегатов, в составе размолы алюмооксидного адсорбента ШГХК, с одной стороны, препятствуя уплотнению гранул при сушке, приводит к росту суммарной и крупной пористости, а с другой, избыток гидролитически устойчивых частиц с размерами более 0,3 мм приводит к снижению механической прочности гранул. Опытно-экспериментальным путем выявлено, что превышение количества частиц между ситами 0,4-0,3 мм более 10 % от массы твердых компонентов носителя крайне нежелательно. Так как алюмооксидный адсорбент ШГХК характеризуется сильным разбросом по прочности сферических гранул, время помола не может быть использовано как критерий тонкости помола. Поэтому, после часового измельчения в шаровой мельнице проводили отсеивание с помощью набора сит 0,315; 0,1, менее 0,063 мм, затем каждую фракцию дозировали

отдельно. А именно, в заданную композицию из смеси молотого гидроксида алюминия, предназначенную для синтеза катализаторов деароматизации или демеркаптанизации, вводили различные фракции алюмооксидного адсорбента ШГХК, варьируя их количество. Установлено, что использование сравнительно грубодисперсной фракции 0,1-0,2 мм при обычном времени созревания формовочной массы (1 час) не позволяет получить гранулы с механической прочностью на раскол больше 2,5 кг/мм.

Влияние условий созревания массы:

После перемешивания в течение получаса, введения необходимых жидких ингредиентов и получения пластичной массы пригодной для формования, половину ее формовали экструзией через фильеры различной формы. Оставшуюся массу плотно закрывали полиэтиленовой пленкой, для предотвращения испарения жидкости, и оставляли для более длительного созревания массы. Формовку производили на следующие сутки. С целью увеличения пептизирующего эффекта, ряд образцов получали с повышенным содержанием азотнокислого раствора, изменяя Т:Ж. В этом случае избыток влаги удаляли выпариванием, подавая горячую воду в рубашку смесителя, и доводя формовочную массу до нужной кондиции. Все сформованные образцы провяливали и прокаливали. Таким образом, варьирование соотношения Ж:Т и времени созревания формовочной массы позволяет в определенных пределах нивелировать отрицательное влияние грубодисперсных частиц на прочность носителей и, как показано ниже, служит дополнительным регулятором пористой структуры при приемлемых прочностных характеристиках.

Определение физико-химических свойств носителей.

Для готовых носителей, определяли механическую прочность и пористые характеристики (таблица 1.1.5) – основные критерии отбора образцов носителей для синтеза катализаторов деароматизации и демеркаптанизации.

Основные физико-химические показатели образцов носителей;
диаметр 5 мм

Носители №	Время созревания; час (Ж:Т)	Механическая прочность на раскол; кг/мм	Суммарный объем пор; см ³ /г
1	2 (4:10)	3,1	0,52
2	3 (4:10)	3,5	0,50
3	4 (5:10)	2,9	0,56
4	9 (4:10)	3,6	0,54
5	15 (4:10)	4,2	0,55
6	10 (3:10)	4,5	0,23
7	10 (3:10)	4,7	0,31

Данные таблицы 1.1.5. доказывают возможность получения высокопрочного носителя №5 с развитой пористой структурой при длительном созревании формовочной массы. Близкие результаты получены при синтезе в этих условиях, но из не рассеянного по фракциям алюмооксидного адсорбента ШГХК при времени помола 1 час. Увеличение содержания каолина до 40-50 % от массы сухих компонентов носителя позволяет получить более прочные образцы, но с меньшим объемом пор, что может быть полезно для катализаторов демеркаптанзации, где процесс протекает в газовой фазе с большой объемной скоростью.

Один из важнейших изобретении связанных с диссертационной работой является изобретением относящий к производству катализаторов гидрирования ароматических углеводородов в нефтяных фракциях, и оно может быть использовано в нефтеперерабатывающей промышленности. Автором этого изобретения является **Акционерное общество открытого "Лукойл-Пермнефтеоргсинтез"**. Катализатор состава, мас. %: оксид никеля 10 - 15, оксид вольфрама 4 - 8, олово 0,4-2, цеолит типа ЦВМ 3 - 7, хлор 1 - 5, оксид алюминия 63 - 81,6, получают путем последовательной модификации гидроксида

алюминия непрерывного осаждения хлором, оловом, оксидом кремния, оксидом вольфрама, триэтиленгликолем, формовки экструзией, сушки, прокаливания, последующей пропитки модифицированного цеолитсодержащего оксидного носителя водным раствором нитрата никеля, дальнейшей сушки и прокаливания. Использование предлагаемого катализатора гидрирования нефтяных фракций повышает активность в гидрировании моно-, би-, полициклических ароматических углеводородов.

Изобретение относится к производству катализаторов гидрирования ароматических углеводов в нефтяных фракциях с целью снижения содержания в них моно-, би- и полициклических ароматических углеводородов и может быть использовано в нефтеперерабатывающей промышленности.

Уровень техники заключается в следующем: известен способ получения катализатора для гидрирования нефтяных фракций, где в качестве активных гидрирующих компонентов применяют никель и вольфрам, а в качестве носителя - цеолит типа V и алюмосиликат.

Наиболее близким к предлагаемому техническому решению является способ приготовления алюмоникельвольфрамового катализатора с добавками 2-15% мас. олова, введенными методом пропитки прокаленного катализатора. Недостатком данных способов является низкая активность в гидрировании моно-, би- и полициклических ароматических углеводородов.

Сущность изобретения заключается в следующем: изобретение направлено на решение задачи получение высокоактивного катализатора гидрирования моно-, би- и полициклических ароматических углеводородов в составе нефтяных фракций.

Решение задачи опосредованно новым техническим результатом. Данный технический результат достигается получением катализатора следующего состава, мас. оксид никеля 10 15; оксид вольфрама 4 8; олово 0,4 2; цеолит типа ЦВП 3 7; хлор 1 5; оксид алюминия 63,81, способом получения катализатора, включающим последовательную модификацию гидроксида алюминия непрерывного осаждения хлором (вносится в виде концентрированной соляной

кислоты и водного раствора пентагидрата тетрахлорида олова), оловом (вносится в виде водного раствора пентагидрата тетрахлорида олова), оксидом кремния (вносится в виде цеолита типа ЦВМ), оксидом вольфрама (вносится в виде водного раствора кремневольфрамовой кислоты), триэтиленгликолем, формовку экструзией, прокаливание, пропитку модифицированного цеолитсодержащего оксидного носителя водным раствором нитрата никеля, сушку и прокаливание.

Существенными признаками изобретения являются состав катализатора, соотношение его компонентов и способ его получения.

Отличительными признаками данного изобретения являются состав и соотношение компонентов катализатора, мас.

Оксид никеля 10-15 Оксид вольфрама 4-8 Олово 0,4-2

Цеолит типа ЦВМ 3-7 Хлор 1-5 Оксид алюминия 63-81,6

А также способ его получения, включающий последовательное модифицирование гидроксида алюминия непрерывного осаждения хлором (вносится в виде концентрированной соляной кислоты и водного раствора пентагидрата тетрахлорида олова), оловом (вносится в виде водного раствора пентагидрата тетрахлорида олова), оксидом кремния (вносится в виде цеолита типа ЦВМ), оксидом вольфрама (вносится в виде водного раствора кремневольфрамовой кислоты), триэтиленгликолем, формовку экструзией, сушку, прокаливание, пропитку водным раствором нитрата никеля, сушку и прокаливание.

Новизна изобретения заключается во введении в состав алюмоникельвольфрамового катализатора гидрирования олова, хлора и цеолита типа ЦВМ, а также в способе его получения, включающем последовательное модифицирование гидроксида алюминия непрерывного осаждения хлором, оловом, оксидом кремния, оксидом вольфрама и триэтиленгликолем. Новым в предлагаемом техническом решении является получение высокопроцентных пропиточных катализаторов на цеолитсодержащем носителе,

модифицированном оловом, что приводит к формированию высокодисперсной структуры металла и сохранению ее при протекании реакции.

Изобретение иллюстрируется следующими примерами.

Пример 1. 408 г гидроксида алюминия непрерывного осаждения с влажностью 80% мас. модифицируют при непрерывном перемешивании 2,5 мл концентрированной соляной кислоты с плотностью 1,18 г/см³. Модифицированный гидроксид алюминия модифицируют добавками олова, добавляя 2,7 мл водного раствора пентагидрата тетрахлорида олова с концентрацией олова 150 мг/мл. Затем в эту массу добавляют 5,7 г порошка цеолита типа ЦВМ с влажностью 47% мас. и 4,5 мл водного раствора кремневольфрамовой кислоты с концентрацией раствора 890 мг/мл трехокси вольфрама, а также 16,5 мл концентрированного триэтиленгликоля. После добавления каждого модифицирующего компонента массу перемешивают при нагревании в течение 15 мин, затем массу упаривают на водяной бане до влажности 65-70% мас, формуют экструзией, сушат в интервале температур 60 - 110°C в течение 6 ч и прокаливают при 550°C в течение 4 ч.

90 г прокаленного полуфабриката катализатора помещают в 63 мл пропиточного раствора, содержащего 40 г гексагидрата нитрата никеля, пропитку проводили по влагоемкости в течение 1 ч при температуре 70-85°C до полного поглощения носителем пропиточного раствора. По окончании пропитки катализатор сушат в интервале температур 110-170°C в течение 6ч и прокаливают при 550°C в течение 4 ч. Состав катализатора, мас. NiO 10, WO₃ 4, Sn 0,4, Cl 1, цеолит 3, Al₂O₃ 81,6.

Пример 2. 361,5 г гидроксида алюминия непрерывного осаждения с влажностью 80% мас. модифицируют при непрерывном перемешивании 2,3 мл концентрированной соляной кислоты с плотностью 1,18 г/см³. Модифицированный гидроксид алюминия модифицируют добавками олова, добавляя 8 мл водного раствора пентагидрата тетрахлорида олова с концентрацией олова 150 мг/мл. Затем в эту массу добавляют 9,4 г порошка цеолита типа ЦВМ с влажностью 47% мас. и 6,7 мл водного раствора

кремневольфрамовой кислоты с концентрацией трехокиси вольфрама 890 мг/мл, а также 15 мл концентрированного триэтиленгликоля. Перемешивание, упаривание массы, формирование, сушка и прокаливание цеолитсодержащего модифицированного гидроксида алюминия проводят аналогично примеру 1.

87,5 г прокаленного полуфабриката катализатора помещают в 61,5 мл пропиточного раствора, содержащего 50 г гексагидрата нитрата никеля. Пропитку, сушку и прокаливание проводят аналогично примеру 1.

Состав катализатора, мас. NiO 12,5, WO₃ 6; Sn 1,2; Cl 3, цеолит 5, Al₂O₃ 72,3.

Пример 3. 315 г гидроксида алюминия непрерывного осаждения с влажностью 80% мас. модифицируют при непрерывном перемешивании 2 мл концентрированной соляной кислоты с плотностью 1,18 г/см³. Модифицированный гидроксид алюминия модифицируют добавками олова, добавляя 13,3 мл водного раствора пентагидрата тетрахлорида олова с концентрацией олова 150 мг/мл. Затем при перемешивании в эту массу добавляют 13,2 г порошка цеолита типа ЦВМ с влажностью 47% 9 мл водного раствора кремневольфрамовой кислоты с концентрацией трехокиси вольфрама 890 мг/мл и 13,6 мл концентрированного триэтиленгликоля.

Перемешивание, упаривание массы, формирование, сушку и прокаливание модифицированного гидроксида алюминия проводят аналогично примеру 1.

85 г прокаленного полуфабриката катализатора помещают в 59,5 мл пропиточного раствора, содержащего 60 г гексагидрата нитрата никеля. Пропитку, сушку и прокаливание проводят аналогично примеру 1.

Состав катализатора, мас. NiO-15, WO₃-8, Sn-2, Cl-5, цеолит типа ЦВМ 7, Al₂O₃ 63,0. Каталитическую активность катализатора, синтезированного по примеру 3, оценивали в процессе гидрирования нефти с пределами выкипания 51-169°C, содержанием моноциклических ароматических углеводородов 4,4% мас.

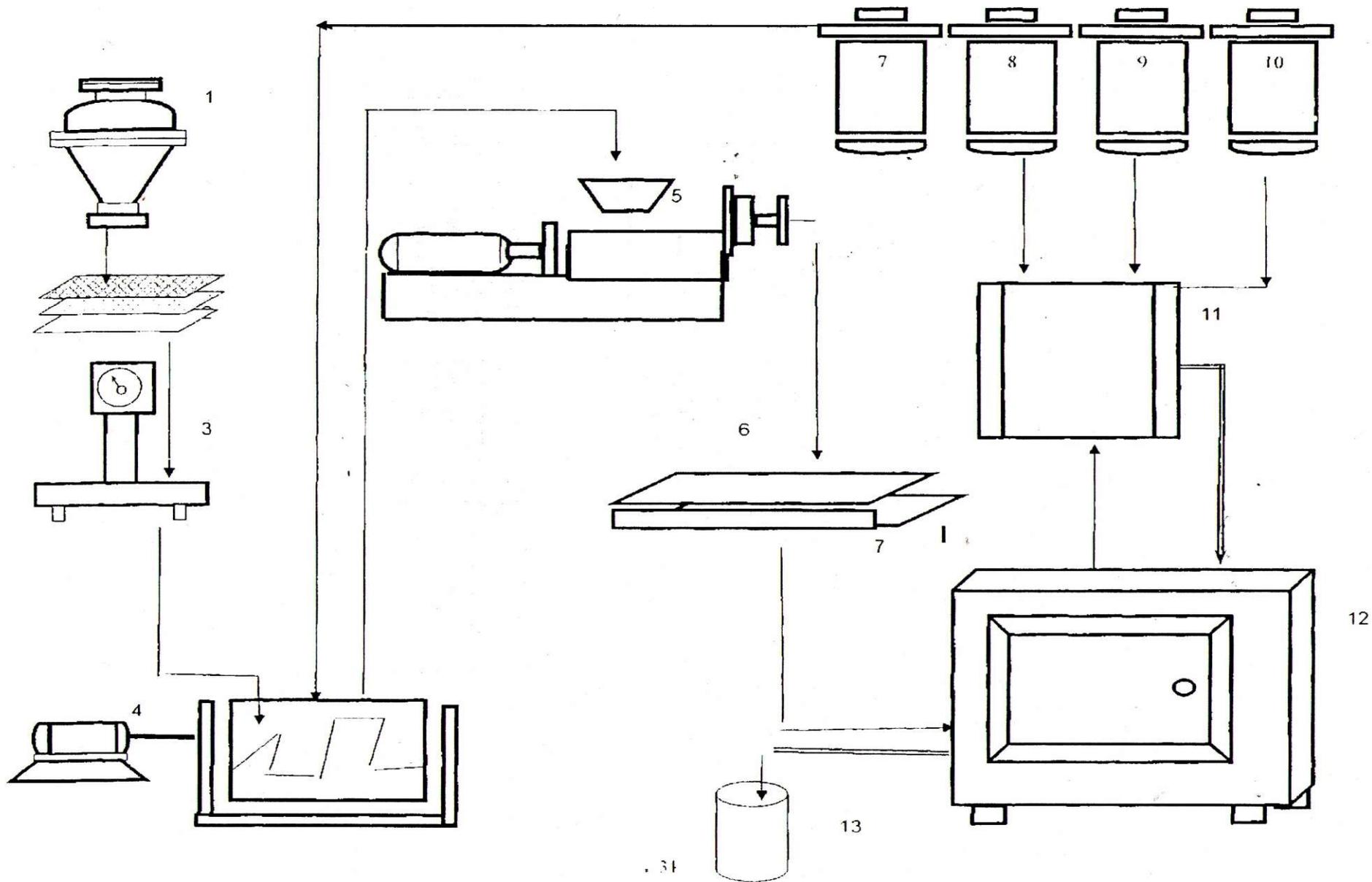
Испытание активности катализаторов проводился на лабораторной проточной установке в процессе гидрирования легкого газойля фракции с пределами выкипания 215-360°C, с содержанием би- и трициклических ароматических углеводородов 15,27% мас.

Сравнительная гидрирующая активность базового промышленного катализатора "контакт 8376" и катализаторов, приготовленных по примерам 1-3, а также катализатора, приготовленного известным способом, с учетом того, что активность базового никельвольфрамового катализатора принята за 100%.

Результаты показывают, что гидрирующая активность катализаторов, приготовленных согласно предлагаемого изобретения, к моно-, би- и полициклическим углеводородом выше, чем у базового катализатора и у катализатора, приготовленного по прототипу.

Рис.1.1.5. Технологическая схема приготовления катализатора процесса деароматизации (АКНМ-4/16,0).

1-шаровая мельница, 2-сито для просеивания, 3-весы, 4- смеситель, 5-гранулятор (шнек пресс), 6- противень для провяливания 7,8,9,10- мерник дозатор для подготовки растворов, 11- пропитыватель, 12- сушильно-проколочная печь, 13- емкость для готового продукта.



3.1.3. Синтез образцов катализатора деароматизации.

Исходя из проведенного ранее литературного обзора [1-12] по гидрирующей активности NiO/MoO₃ и NiO/WO₃ систем, и стоящей перед нами задачи снижения содержания ароматических соединений, а не полного их гидрирования, была запланирована отработка оптимальных условий синтеза катализаторов в пределах концентраций 20-27 % суммы активных компонентов. При этом, получая молибденсодержащие катализаторы, стремились достичь стехиометрического соотношения, соответствующего молибдату никеля. При синтезе вольфрамсодержащих катализаторов предусматривали образцы с избытком оксида никеля, которые, согласно некоторым литературным источникам, более активны, чем стехиометрический вольфрамат никеля. Как было отмечено, при выполнении второго этапа договора, при синтезе вольфрам содержащих катализаторов возникают проблемы введения высокой концентрации WO₃ с получением механически прочных катализаторов. Есть несколько аспектов проблемы синтеза подобных систем. Даже в лабораторных условиях низкая растворимость соединений вольфрама (вольфрамового ангидрида, вольфрамовой кислоты и паравольфрамата аммония) препятствует получению стабильных растворов с достаточно высокой концентрацией активных веществ и требует очень быстрого осуществления стадии пропитки, чтобы избежать выпадения кристаллов на поверхности гранул. При реализации процесса пропитки в условиях опытного производства, когда стадии подготовки растворов и носителя перед погружением в пропиточный раствор растянуты во времени, практически неизбежно начинается осаждение соединений вольфрама в осадок даже при нагревании во вращающемся барабане. Кроме того, как показали эксперименты по предварительной оценке каталитической активности, в процессе сульфидирования низкотемпературных образцов на носителе ГАБКШ-50, прокаленных при температурах от 100 до 200° С, как рекомендуется в некоторых литературных источниках), наблюдается резкое снижение механической прочности – менее 1,3 кг/мм. Прокаленные при

высокой температуре образцы вольфрамсодержащих катализаторов, согласно литературным данным отличаются слабой активностью в гидрировании ароматических соединений.

Рассмотрим влияние типа носителей, полученных ранее на процессы пропитки новой порцией соответствующих активных компонентов. Как видно из таблицы 1.1.6., пропитка молибденсодержащих носителей №1-№6 подкисленным фосфорной кислотой водным раствором парамолибдата аммония, когда в пропиточном растворе присутствует фосфорномолибденовая гетерополикислота, привела к получению катализаторов содержащих 20,2 – 16,0 % молибдена, в пересчете на MoO_3 . Исключение составляет образец, полученный с помощью введения фосфорной кислоты в состав носителя, который, судя по большому остатку пропиточного раствора, значительно хуже адсорбирует активные компоненты, чем остальные образцы из таблицы 6. А последующая пропитка водным раствором нитрата никеля, после промежуточной термообработки при 250°C , позволила получить ряд катализаторов с содержанием оксидов никеля и молибдена, близком к заданному, то есть стехиометрическому соотношению оксидов молибдена и никеля. Согласно данным рентгенофазового анализа дисперсность активных компонентов не более 30\AA , так как фазы молибдата никеля и, возможно избыточных свободных оксидов, проявляются в виде очень широкого гало, в области характерной для межплоскостных расстояний кристаллов NiMoO_4 , $\text{NiMoO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и $x \cdot \text{NiMoO}_4 \cdot y\text{H}_2\text{O}$. Лишь на образце №4 проявляются слабо окристаллизованные фазы молибдатов никеля. При данном способе синтеза, то есть последовательной допропиткой сначала водным раствором парамолибдата аммония, промежуточной термообработкой, а затем пропиткой водным раствором нитрата никеля и заключительной термообработкой при 400 или 550°C , практически для всех образцов наблюдается некоторое нарастание прочности с не большим изменением общего объема пор по водопоглощению. Фосфорномолибденовая гетерополикислота сохраняется в образцах вплоть до последней термообработки гранул, согласно данным рентгенофазового анализа.

В готовых катализаторах это соединение в кристаллической форме не обнаружено.

Для образцов, представленных в таблице 1.1.7., заключительную пропитку молибденсодержащих носителей проводили также с помощью аммонийной соли гетерополимолибдата никеля, которую получали в процессе приготовления пропиточного раствора. При осуществлении повторной пропитки молибденсодержащих носителей №1-№6 комплексным раствором солей никеля и молибдена, стабилизированного фосфорной кислотой, сильно кислая среда в процессе адсорбции ($\text{pH} < 2$), особенно на образцах №1, №3 и №4, вызывает усиление полимеризационных процессов молибдат-ионов. Согласно результатам рентгенофазового анализа модельных систем при этом образуется смесь гидратированных молибдатов никеля, аммонийной соли гетерополимолибдата никеля и фосфорномолибденовой гетерополикислоты. Поэтому, согласно данным электронно-зондового анализа, проникновение полимолибдат-анионов вглубь гранул затрудняется, вследствие этого внутренняя часть гранул несколько обеднена MoO_3 . Этот эффект наиболее явно наблюдается на образце №4. Однако, кислая среда при пропитке препятствуя формированию трудно растворимых основных гидроксо солей никеля, способствует активному проникновению ионов Ni^{2+} во внутренние слои образцов и равномерному распределению катионов никеля по объему гранул катализаторов. При пропитке крупно пористых образцов №5 и №6 создаются благоприятные условия для транспортировки реагентов вглубь гранул носителя. Происходит равномерное поглощение катионов никеля и полимолибдат-анионов из раствора, о чем свидетельствует сохранение соотношения NiO/MoO_3 в исходном растворе и остатке после пропитывания. При равном количестве и составе исходного пропиточного раствора и равной навеске образцов, остаток после проведения пропитки, в случае образцов №5 и №6 – минимальный. Запланированный образец с максимальной концентрацией активных компонентов был приготовлен на носителе МГАБКШ-50, путем увеличения количества пропиточных растворов (Образцы № 7а в таблицах

1.1.6. и 1.1.7.). Следует отметить, что практически во всех образцах, приготовленных двухстадийной пропиткой молибденсодержащих носителей, соотношение активных компонентов, все же отличается от стехиометрического (16 % MoO_3 и 8,3 % NiO) – присутствует небольшой избыток оксида молибдена. Несмотря на относительную простоту технологии одностадийной пропитки (таблица 1.1.7.), все полученные этим способом образцы содержат много избыточного молибдена, по сравнению со стехиометрическим - $\text{MoO}_3 : \text{NiO} = 1:1$. Это вполне объяснимо с точки зрения состава, образующейся в пропиточном растворе аммонийной соли гетерополимолибдата никеля - $(\text{NH}_4)_4(\text{NiH}_6\text{Mo}_6\text{O}_{24}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ с явным дефицитом никеля, по сравнению с NiMoO_4 . Как показал эксперимент, увеличение содержания никеля в пропиточном растворе, до определенных пределов, позволяет получить катализатор с запланированным соотношением активных компонентов этим способом (образец 7б, таблица 1.1.7.). При этом по данным рентгенофазового анализа, гетерополисоединений молибдена образуется значительно меньше, явно преобладают фазы молибдатов никеля с различной степенью дегидратации. Вероятно, роль фосфорной кислоты сводится к стабилизации одновременно присутствующих в растворе соединений никеля и молибдена в растворимой форме, за счет образования гетерополисоединений в кислой среде.

Соединения вольфрама, также как и молибдена, склонны к полимеризации в кислой среде и образуют много поливольфраматов и гетерополивольфраматов. При получении вольфрамсодержащих систем учитывали результаты работ Ландау М.В и соавторов, посвященных оптимизации атомного соотношения $\text{Ni}/\text{Mo}(\text{W})$, а также условий прокаливания, восстановления и сульфидирования бинарных оксидных систем $\text{NiO}-\text{MoO}_3$ и $\text{NiO}-\text{WO}_3$. Этими авторами по величине гидрирующей активности продуктов сульфидирования в реакции гидрирования ксилола установлено, что оптимальное атомное соотношение активных компонентов составляет 1.0 для $\text{NiO}-\text{MoO}_3$, а для $\text{NiO}-\text{WO}_3$ - 2,0. Оптимальная температура прокаливания

соосажденной смеси оксидов NiO и MoO₃ - 300°C, а для NiO и WO₃ 100-120° С. При прокаливании объемной системы 2 NiO . WO₃ выше 120 °С в два раза снижается гидрирующая активность продукта ее сульфидирования, а при 550°C в четыре раза.

Как видно из таблицы 1.1.8. механическая прочность вольфрам содержащих образцов в оксидной форме, полученных многократной пропиткой, соответствует требованиям к катализаторам данного типа. Рекомендуемая в некоторых источниках низкотемпературная термообработка, пропитанных соединениями вольфрама образцов, при 100-200° С на 20 % снижает механическую прочность. Катализаторы, представленные в таблице 1.1.7., приготовлены двукратной пропиткой комплексным раствором паравольфрамата аммония и нитрата никеля, с добавкой фосфорной кислоты. Так как раствор нитрата никеля имеет рН около 4, то для получения стабильного раствора приходилось либо вводить явный избыток фосфорной кислоты, либо ограничиться количеством нитрата никеля, повышающего рН до значения не более 2,5. Мы выбрали второй вариант, чтобы избежать образования не активной фосфорновольфрамовой гетерополикислоты. Пропитку носителей, не содержащих активного компонента, комплексным раствором солей никеля, вольфрама и фосфорной кислоты проводили дважды. После первой пропитки образцы сушили при 200° С, а после второй при 200 или 500° С. Как видно из таблицы 1.1.7., высокотемпературная термообработка позволяет приготовить прочные катализаторы, с концентрацией и соотношением компонентов близких к запланированным. Образцы высушенные при 200° С на 12-15 % уступают им по прочности.

В случае наиболее доступного, отечественного реагента - (NH₄)₆W₇O₂₄ 6H₂O максимальная суммарная концентрация активных компонентов, достигнутая при двухстадийном способе нанесения солей на носитель МГАБКШ-30, составляет 7,2 %WO₃ и 4,8% NiO. Расчетное соотношение для содержания 7,2 %WO₃ составляет 4,64 % NiO, а запланированное 10,0 %WO₃ и 6,4% NiO Таким образом, полученный образец также содержит избыток оксида

никеля, по сравнению с запланированным соотношением $\text{NiO} : \text{WO}_3 = 2:1$, а необходимая концентрация активных компонентов, не достигается.

Таким образом, в процессе выполнения данного этапа синтезированы две серии молибден и вольфрам содержащих катализаторов, в том числе и с участием гетерополисоединений молибдена и вольфрама. К наиболее перспективным, следует отнести носители типа ГАБКШ, содержащие отход алюмооксидного адсорбента. Испытания одного из катализаторов в процессе деароматизации приведены в таблице 1.1.8., которые доказывают его гидрирующую активность. Выбор катализатора на их основе будет осуществлен после проведения сравнительных испытаний каталитических свойств серии молибден и вольфрам содержащих катализаторов.

Таблица 1.1.6.

Влияние способа приготовления на свойства катализаторов деароматизации, полученных двойной пропиткой носителей раствором паравольфрамата аммония и третьей пропиткой комплексным раствором гетерополисоединений вольфрама и никеля (прокаленных при 500°С).

Образец гранул носителя	Фактическое содержание активных компонентов; %				Механическая прочность на раскол; кг/мм		Водопоглощение; %	
	WO ₃ (первая пропитка)	WO ₃ (вторая пропитка)	WO ₃ (третья пропитка совместно нитратом никеля)	NiO в катализаторе	Носителя	Катализатора	Носителя	Катализатора
Обр. №1	1,9	3,5	4,1	6,2	6,32	5,81	48,2	41,3
Обр. №2	2,3	4,1	4,4	6,5	7,14	5,94	40,4	39,2
Обр. №3	1,6	2,7	4,9	6,3	4,88	5,92	48,3	40,0
Обр. №4	2,1	3,8	4,7	6,1	5,07	5,03	41,3	39,2
Обр. №5	2,4	4,0	5,3	6,3	6,21	6,05	50,2	45,6
Обр. №6	2,3	3,9	5,3	6,4	7,44	5,32	54,5	49,2

Таблица 1.1.7.

Влияние способа приготовления на свойства катализаторов деароматизации, полученных внесением вольфрама и никеля на стадии смешения (прокаленных при 500°С).

Шифр катализатора	Шифр носителя	Фактическое содержание активных компонентов; %		Механическая прочность на раскол; кг/мм	Общий объем пор; см ³ /г
		WO ₃	NiO		
ВГА	ГА	9,5	6,1	1,7	0,38
ВГАБ	ГАБ	9,4	6,3	0,8	0,36
ВГАУ	ГАУ	9,7	6,4	1,1	0,29
ВГАФ	ГАФ	9,6	6,3	1,0	0,18
ВГАБК	ГАБК	9,8	6,5	0,5	0,30
ВГАБКШ-30	ГАБКШ-30	9,6	6,4	1,3	0,40
ВГАБКШ-50	ГАБКШ-50	9,4	6,3	0,9	0,43
ВГГАБ	ГГАБ	9,4	6,3	0,4	0,29
ВГОКАБ	ГОКАБ	9,3	6,4	1,4	0,16

Таблица 1.1.8.

Результаты анализа сырого керосина до и после процесса деароматизации на катализаторе МГАБКШ-50-2 (образец 7а, таблица 1.1.7.)

Образец	Сумма ароматических углеводородов; %	Общая сера; %	I-моно-,II-би-,III-полициклические соединения,%	Меркаптановая сера; %
Керосин ФНПЗ	32,05	0,4	I – 6,40 II – 7,82 III – 12,70	0,018
После процесса	22,5	0,25	I – 6,80 II – 7,90 III – 10,2	0,005
Керосин ФНПЗ	20,85	0,3	I – 4,8 II – 6,73 III – 10,12	0,006
После процесса	16,25	0,21	I – 5,0 II – 6,99 III – 8,62	0,002

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ литературных данных показывает, что при применении катализаторов гидрирования платиновой группы, позволяет осуществлять процесс гидродеароматизации керосиновых фракций в одну стадию без предварительного обессеривания исходного сырья, но так как это очень дорогое удовольствие, весьма перспективнее использовать сульфидные катализаторы гидрирование на основе металлов VI группы (Mo, W), промотированные неблагородными металлами переходных триад (Co и Ni). Поэтому нами были синтезированы (Mo, W) и (Co и Ni) катализаторы для гидродеароматизации керосиновой фракции.

Выявлены закономерности получения механически прочных носителей, содержащих до 50 % отхода производства Шуртанского газо-химического комплекса и до 20 % каолина с пористой структурой, позволяющей наносить 20 и более % MoO_3 последовательной пропиткой раствором парамолибдата аммония, производимого на УзКТЖМ. Необходимое количество WO_3 , из-за малой растворимости паравольфрамата аммония, производимого в Узбекистане, удастся ввести только в формовочную массу.

Синтезирован катализатор деароматизации керосина МВГАБКШ-6 определены основные физико-химические характеристики.

Проведены пилотные испытания образцов катализаторов в процессе деароматизации сырой керосиновой фракции, как реальной, так и искусственно обогащенной поочередно одним из представителей гомологических рядов ароматических веществ. Получены экспериментальные данные по изменению содержания отдельно моно-, би- и полициклических соединений, а также суммы ароматических соединений, в зависимости от параметров процесса (температура 300-400° С; объемная скорость 0,6-2 час⁻¹; давление водорода 3±6 МПа). Установлено, что деароматизации подвергается около 30 % серосодержащих и азотсодержащих гетероциклических ароматических веществ. Найдены оптимальные условия для снижения суммы ароматических соединений до требуемых норм в авиакеросине (25.0%).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каримов И.А. / Узбекистан на пути к великому будущему/ Т., изд-о «Ўзбекистон»,1999, с.95
2. Каримов И.А. / Узбекистан на пороге XXI века: угрозы безопасности, условия стабильности и гарантии прогресса / Т., «Ўзбекистон», 1997, с. 228
3. Каримов И.А. / На пути справедливому обществу/ Т., изд-о «Ўзбекистон»,1999, с.115
4. Кадыров И. // Перспективные каталитические процессы нефтепереработки // Нефть и газ.- Ташкент. 2003. - №1, - С.51-54.
5. Радченко Е.Д., Нефедов Б.К., Алиев Р.Р. Промышленные катализаторы гидрогенизационных процессов нефтепереработки. М.: Химия, 1987. 68 – 116 с.
6. Internet <http://kursdm.ru/wares/1159333267173.doc>
7. Internet <http://www.dissercat.com/content/katalizatory-gidrirovaniya-na-osnove-kompleksov-metallov-viii-gruppy>.
8. Мановян А.К. Технология первичной переработки нефти и природного газа М.: «Химия» 2001 изд-е 2-е с.446.
9. Халиков Д.Е., Обухова С.А., Везиров Р.Р., Теляшев Э.Г. Закономерности извлечения различных классов ароматических углеводородов при экстракционной деароматизации дизельной фракции 270-340°С /Материалы секции В II конгресса нефтегазопромышленников России. - Уфа, 2000. с. 122.
10. Зегер К.Е., Котлер В.Р. // Получение дизельного топлива с улучшенными экологическими характеристиками. // Химия и технология топлив и масел. 1996. №6. С. 15-16.
11. Смирнов В.К., Капустин В.Я. Ганцев В.А. // Новые катализаторы для гидрооблагораживания нефтяных фракций // Химия и технология топлив и масел. 2002. №3. С. 3-7.
12. Нефедов Б. К. Технологии и катализаторы - глубокой гидроочистки моторных топлив для обеспечения требований нового стандарта Евро-4 // Катализ в промышленности. — 2003. № 2. — С. 20 — 21.
13. Stafford K.N.// Metals Materials. 2000 V.3 N.10. p.113

14. Турабжанов С.М., Юлдашев Р.Х., Назарбеков М.К. // Гидрооблагораживание дизельного топлива на модифицированных алюмоникельмолибденовых катализаторах.// Нефть и газ. 2005. С. 31-33.

15. Сайдахмедов Ш.М., Хамидов Б.Н., Наврузов Р.Б., Абдукаримов Р.С., Мирзабеков Б.А., Мухторов Н.//Способы получения авиационного керосина в условиях изменяющейся сырьевой базы//сборник тезисов Республиканской научно-технической конференции. Ташкент 2005 с.68-69

16. Хавкин В.А., Курганов В.М. и др //Катализаторы, применяемые для гидрооблагораживания нефтяных дистиллятов.. Глубокое гидрооблагораживание прямогонных бензинов. // в сб. Нефть, процессы и продукты ее углубленной переработки. Москва 1993.часть 5. с.70-74

17. Алиев Р.Р., Радченко Е.Д., Вязков В.А. и др. // Итоги освоения цеолитсодержащих катализаторов гидрогенизационных процессов. // Химия и технология топлив и масел .1994. №2. С. 3-4.

18. Материалы Московской конференции по технологии нефтепереработки, Москва, 25-26 июня, 2001, М. фирма «Мобил 2001».

19. Белинский Б.И., Бердников В.М., Вьючный Ю.М., Мельниченко Н.В. и др.// Гидроочистка меркаптансодержащего газоконденсатного сырья. // Химия и технология топлив и масел. 2002. №3. С. 8-10.

20. Смирнов В.К., Ганцев В.А., Сухоруков А.Я. и др.// Глубокое гидрооблагораживание вакуумного газойля на установке Т-43-107. // Химия и технология топлив и масел. 2001. №6. С. 4-6.

21. Смирнов В.К., Сайфуллин Н.Р., Калимуллин Н.Р. и др.// Отечественные катализаторы для производства дизельного топлива с улучшенными экологическими характеристиками. // Химия и технология топлив и масел. 1999. №4. С. 6-9.

22. Курамшин Э.М. Термоокислительная стабильность дизельных топлив, 2001, 232 с.

23. Долматов Л.В. Товароведение нефтяных и нефтехимических продуктов, 1998, 196 с.

24. Купер Б. Х., Станислаус А., Ханнеруп П.Н. Катализаторы гидрирования ароматических углеводородов, содержащихся в дизельных фракциях//Нефтегазовые технологии. 1994. № 3. С. 42 -45.

25. Ирисова К.Н., Смирнов В.К., Талисман Е.Л. //Проблемы производства малосернистых дизельных топлив. // Химия и технология топлив и масел., 2003.№1-2. С. 21-24.

26. Крылов О.В. //Гетерогенный катализ// М. ИКЦ «Академкнига» 2004

27. Патент №54 КАТАЛИЗАТОР ГИДРИРОВАНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЯХ И СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ Акционерное общество открытого типа "ЛУКойл- Пермнефтеоргсинтез"1997

28. Зегер К.Е., Котлер В.Р. // Получение дизельного топлива с улучшенными экологическими характеристиками. // Химия и технология топлив и масел. 1996. №6. С. 15-16.

29. Технический регламент «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и топочному мазуту». Утвержден постановлением Правительства РФ от 27 февраля 2008 г. №118.

30. Алиев Р.Р., Овсянников В.А., Алиев, Роман Р., Григорьев Н.А.// Получение экологически чистого дизельного топлива: гидроочистка на катализаторах серии ГКД . // Химия и технология топлив и масел. 1997.№6.

31. Frolov V.M. Platinum Metals Complex Catalysts for Liquid-Phase Hydrogenations. Novel Catalysts Utilizing Aliphatic Amines and Related Systems. // Platinum Metals Rev. 1996. V.40. №1. P.8-18.

32. Камьянов В.Ф., Аксенов В.С., Титов В.И. Гетероатомные компоненты нефти. Новосибирск: Наука, 1983. 238 с.

33. Покровская С.В. Химия нефти и газа. Часть 1. Новополоцк: ИПК У О ПГУ, 2003.-С. 20.

34. Навалихина М.Д., Крылов О.В. Гетерогенные катализаторы гидрирования. // Успехи химии. 1998. Т.67. №7. С.656-687.

35. Jiang H., Xu J., Liao S., Ju O., Chen H., Li X. A remarkable synergic effect of water-soluble bimetallic catalysts in the hydrogenation of aromatic Nitro compounds. // J. Mol. Catal. A: Chem. 1999. V.142. №2. P. 147-152.
36. Douthwaize R.E. Catalysis and organometallic chemistry of monometallic species. // Annual Reports Section A: Inorganic Chem. 2003. - V. 99. - P. 349-369
37. Розанцева Л.Э. Катализаторы гидрирования на основе комплексов металлов VIII группы с олигоалленовыми лигандами. Автореф. дисс. канд. хим. наук. - М: Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН. - 2001.
38. Столяров И.П., Гаугаш Ю.В., Крюкова Г.Н., Кочубей Д.И., Варгафтик М.Н., Моисеев И.И. Новые нанокластеры палладия: синтез, строение и каталитические свойства. // Изв. РАН. Сер. хим. 2004. - N 6,- С. 11471152.
39. Кашин О.Н., Ермоленко А.Д., Фирсова Т.Г., Рудин М.Г. Проблемы производства высококачественных бензинов и дизельных топлив./ Нефтепереработка и нефтехимия. 2005. №5. С.32-38.
40. Крылов И.Ф., Емельянов В.Е., Никитина Е.А. и др. Малосернистые дизельные топлива: плюсы и минусы.// Химия и технология топлив и масел. 2005. №6. С.3-6.
41. Рахманкулов Д.Л. Товароведение нефтяных продуктов ТЗ, 2006, 313с.
42. Sh.Mazhitov, A.A.Kurbonov, I.Vagapov, Zh.Hudoyberdiev. Improvement of Technology of Valuable Gas Components Splitting by Use of Cooling Process. 21st IIR International Congress of Refrigeration, Washington D.C., USA.
43. Шурупов С. В. Углубленная переработка углеводородов // Газовая промышленность, №10, 2003, с.74-79.
44. Кириллов Н.Г. Нефть, природный газ и альтернативные моторные топлива // Нефтегазовые технологии, №4, 2002, с.15-20.
45. Самсам Бахтиари А.М. Получение жидких топлив из природного газа: проблемы и перспективы // Нефтегазовые технологии, №2, 2003, с.61-62.
46. Фрейде Дж.Ф., Гамлин Т., Эшли М. Окончательно «чистое» топливо - продукты технологии GTL // Нефтегазовые технологии, №3, 2003, с.76-78.

47. Чукин Г.Д. //Строение оксида алюминия и катализаторов гидрообессивования. Механизм реакции.// Москва 2010.

48. PATENT № 8,648,005 (USA) “METHOD FOR PREPARING CATALYST” Toru Sakamoto, Wakayama (Japan); and Shoji Hasegawa, Wakayama (Japan) Claims priority of application No. 2008-233586 (JP), filed on Sep. 11, 2008. Prior Publication US 2011/0166393 A1, Jul. 7, 2011.

49. Patent № us 20100228063 a1 “use of catalytic distillation for benzene separation and purification” Martinus J. Almering, Houston, Tex. (US); Purvis K. Ho, Houston, Tex. (US); Mitchell E. Loescher, Tulsa, Okla. (US); and Montri Vichailak, Houston, Tex. (US) Prior Publication US 2010/0228063 A1, Sep. 9, 2010

50. Patent № us 8,658,817 b2 “method of making mixed metal oxide catalysts for ammoxidation and oxidation of lower alkane hydrocarbons” pct filed july 28.2009 appl. no. 12/737,604.

ПРИЛОЖЕНИЕ