

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность работы.** Каталитический риформинг стал одним из важнейших процессов нефтеперерабатывающей промышленности, т.к. он позволяет получать нефтепродукты высокого качества, например бензины, и ароматические углеводороды, являющиеся сырьем для химической промышленности. В процессе риформинга молекулы бензиновой фракции, включая и те, которые образуются при крекинге более крупных молекул углеводородов, подвергаются перестройке (риформируются) без изменения числа углеродных атомов в молекуле. Реакции, включающие изомеризацию, гидрогенизацию, дегидроциклизацию и дегидрогенизацию, приводят помимо прочего к заметному улучшению качества топлива, измеряемого октановым числом. Одним из основных элементов каталитического риформинга являются катализаторы, от состава, свойств доступности и способов регенерации которых зависит качество вышеуказанных продуктов. На сегодняшний день возможности повышения эффективности каталитического риформинга со стационарным слоем катализатора в традиционном технологическом исполнении практически исчерпаны. Дальнейшее повышение температуры и снижение давления ведёт к интенсивному отравлению катализатора и снижению его активности. Применение усовершенствованных полиметаллических платиносодержащих катализаторов и оптимизация технологического режима не приводят к значительному улучшению показателей процесса, т.к., при данной технологии, он достиг термодинамический возможного предела.

В связи с этим разработка принципиально новых каталитических систем и технологических решений для процессов каталитического риформинга и гидроочистки является актуальной и представляет практический интерес.

**Цель работы.** Эффективность технологических процессов углублённой переработки нефти, выбор оптимальных технологической схемы и

оборудования во многом определяются свойствами применяемого катализатора. Для переработки нефтяного сырья требуются катализаторы, обладающие не только стойкостью к воздействию тяжёлых металлов и смолисто-асфальтеновых веществ сырья, но и способные активно расщеплять последние в светлые нефтепродукты. Особенности перерабатываемого сырья и условий процессов обуславливают специфические требования к катализаторным системам. Несмотря на малую долю катализаторов в себестоимости товарной продукции их роль в проведении технологических процессов велика и оказывает существенное влияние на технико – экономические показатели процессов.

Основные положения, выносимые на защиту:

- ознакомиться с имеющейся информацией по данному вопросу и составить литературный обзор, где будет освещено современное состояние вопроса;
- рассмотреть принципиальные технологические схемы блока каталитического риформинга и происходящие там процессы и выбрать катализатор;
- дать практические рекомендации по улучшению эффективности технологии каталитического риформинга.

**Научная новизна:** Би- и полиметаллические катализаторы, не содержащие рения, по сравнению с платинорениевыми обладают более высокой селективностью, но их активность ниже. При этом стабильность всех катализаторов примерно одинакова. Совершенно другим сочетанием свойств обладает платиноиридиевый катализатор: селективность его такая же, как платиновых и платинорениевых, но активность в 2 – 3 раза выше. Активность катализаторов риформинга должна обеспечивать необходимую глубину превращения сырья при заданных объёмных скоростях его пропускания через зону катализатора. Показателем активности при выбранных условиях процесса может служить октановое число бензина риформинга или содержание в нём ароматических углеводородов. Установлено, что переход на указанные катализаторы позволил снизить давление в реакторах риформинга с 3,5 до 1,6 – 2,0 МПа и повысить выход риформата на 5 – 6%.

**Практическая значимость:** Технология процесса каталитического риформинга на платиноиридиевым катализаторе рекомендована для использования при разработке проектной документации на строительство новых, расширение, реконструкцию, техническое перевооружение действующих установок каталитического риформинга.

**Апробация работы.** Результаты работы докладывались и обсуждались на ежегодных научно – практических конференциях проводимых Т.Х.Т.И.

**Публикации.** По теме диссертации опубликована две статьи.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, 3 –х глав, заключения (основные выводы) и списка использованной литературы и приложения. Работа изложена на 72 страницах компьютерного текста, включает 6 таблиц и 10 рисунков. Список использованной литературы состоит из 45 наименований.

# ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.

## 1.1. Гидроочистка

В мировом масштабе для нефтеперерабатывающей промышленности характерны следующие устойчивые тенденции развития: вовлечение в переработку всё более тяжёлых нефтей, углубление переработки нефти с целью увеличения выхода светлых продуктов, повышение качества моторных и реактивных топлив. Эти тенденции стимулировали наращивание мощностей гидрогенизационных процессов переработки нефти, в первую очередь гидроочистки, гидрооблагораживания и гидрокрекинга, которые, по прогнозам, сохранятся в ближайшем будущем.[1]

Начавшаяся после нефтяного кризиса и продолжающаяся до сих пор структурная перестройка нефтеперерабатывающей промышленности направлена на сокращение мощности прямой перегонки и увеличение глубины переработки нефти, что выразилось в разработке новых и модернизации существующих гидрогенизационных процессов. Однако ни один из них не обладает абсолютными преимуществами по сравнению с другими. Выбор процесса гидроочистки зависит от особенностей перерабатываемого сырья, структуры спроса на нефтепродукты и некоторых других факторов. Кроме того, этот выбор определяется гибкостью процесса, необходимого для быстрого реагирования на конъюнктуру мирового рынка. [2]

В последние годы во многих регионах мира ужесточаются экологические требования к топливам. Основную часть загрязнений окружающей среды составляют отработавшие газы двигателей внутреннего сгорания. Так, в России из 35 млн. т вредных выбросов различных транспортных средств 1% приходится на водный, 2% - на авиационный, 8% - на железнодорожный и 89% - на автомобильный транспорт. Причем источники этих загрязнений сконцентрированы в основном в крупных населённых пунктах или на автострадах. Указанное связано со всё большим

распространением автотранспорта, работающего на дизельном топливе, которые в последнее время находят всё большее распространение и успешно конкурируют с транспортом, работающим на бензине. В последнее время в Европе наблюдается значительное увеличение количества дизельных машин, что связано с экономичностью дизельного двигателя в сочетании с низкими ценами на топливо. [3]

Качество топлив оказывает существенное влияние на формирование вредных выбросов в окружающую среду. Нежелательными компонентами являются серо- и азотсодержащие соединения, ароматические углеводороды, особенно полициклической структуры. Сернистые соединения являются причиной эмиссии агрессивного и токсичного сернистого ангидрида. Снижение содержания серы в топливе приводит к общему уменьшению выбросов оксидов серы, которые вызывают раздражение органов дыхания и образование кислотных дождей, а также коррозию металлов и разрушение каталитических нейтрализаторов. При этом отмечается также снижение количества твёрдых частиц в отработавших газах (ОГ) и образование отложений в топливной системе. Так, уменьшение содержания серы в топливе с 0,3 до 0,05% приводит к снижению общей эмиссии твёрдых частиц на 9%, а с 0,05 до 0,003% - к сокращению их выбросов на 7% для легковых и 4% для большегрузных автомобилей. [4]

Содержание ароматических углеводородов в отечественных дизельных топливах колеблется в пределах 20 – 35%, наиболее типично – 20 – 30%. Установлено тенденция, характерная для всех типов двигателей: чем выше общее содержание ароматических углеводородов, тем больше выхлопных газах пирена и бензопирена. Повышение содержания ароматических углеводородов в топливе ведет к увеличению количества твёрдых частиц, полициклических ароматических и несгоревших углеводородов в отработавших газах. Уменьшение содержания ароматических углеводородов в дизельном топливе с 24 до 5% уменьшает дымность отработавших газов 1,3 раза. Установлено

также, что ароматические углеводороды, присутствующие в топливе, влияют на эмиссию  $\text{NO}_x$  с отработавшими газами. [5]

На экологические свойства дизельного топлива оказывают влияние такие физико – химические характеристики, как вязкость, плотность, цетановое число и фракционный состав. Отклонения от оптимальных значений этих показателей вызывают ухудшение процесса сгорания, перерасход топлива, увеличение токсичности и содержания твёрдых частиц в газах. Низкое цетановое число увеличивает продолжительность запуска двигателя, что отрицательно сказывается на составе отработавших газов: в них повышается концентрация продуктов неполного сгорания топлива. [6]

В законодательстве промышленно развитых стран уделяется повышенное внимание экологической безопасности дизельных двигателей и поддерживается стремление к снижению вредных выбросов с отработавшими газами. Решением этой проблемы служит производство экологически чистых топлив, менее токсичных двигателей и каталитических систем нейтрализации отработавших газов, применяемых для снижения вредных выбросов в атмосферу. Для достижения этой цели поставщикам топлив, производителям дизельных двигателей и изготовителям аппаратуры для очистки отработавших газов придётся решить задачу снижения содержания серы в дизельном топливе. [7]

## **1.2. Катализаторы гидроочистки**

В промышленной практике наибольшее распространение получили катализаторы, представляющие собой сочетание оксидов и сульфидов кобальта или никеля с оксидами либо сульфидами молибдена или вольфрама. [8]

Химический состав, структура носителя, условия введения активных компонентов оказывают существенное влияние на глубину удаления сернистых и азотистых соединений и непредельных углеводородов. [9]

Активирующее действие добавок, содержащих фтор и хлор, заключается, по-видимому, в повышении льюисовской кислотности молибденовых центров и электроноакцепторной силы анионных вакансий. Фосфор в состав катализаторов вводят также с целью повышения их активности и стабильности. При смешении соединений фосфора с лепёшкой гидроксида алюминия за счёт образования фосфата алюминия происходит увеличение прочностных свойств гранул катализатора. Фосфор, как промотор, увеличивает прежде всего гидродеазотирующую и в меньшей степени гидрообессеривающую активность. Большое число работ посвящено исследованию цеолитсодержащих композиций. Лучшей катионной формой цеолита Y является кобальтовая или никелевая, тогда как аммонийная форма неактивна. [10]

Промышленные катализаторы обладают весьма высокой избирательностью. В присутствии АКМ – катализатора реакции разрыва связей C – C или насыщения ароматических колец практически не протекают. Однако этот катализатор высокоактивен в реакциях разрыва связей C – S и обладает высокой термической стойкостью. Он достаточно активен в реакциях насыщения непредельных соединений, разрыва связей C – N, C – O и практически пригоден для гидроочистки любых нефтяных фракций. [11]

Алюмоникельмолибденовый катализатор значительно более активен в реакциях насыщения ароматических углеводородов и гидрирования азотистых соединений и менее активен в реакциях насыщения непредельных соединений. [12]

Большинство катализаторов гидроочистки довольно устойчивы к отравлению. Несколько снижает активность катализатора присутствие оксида углерода. При гидроочистке остаточных нефтяных фракций активность катализатора может резко падать вследствие отложения в его порах металлов и металлоорганических соединений, содержащихся в сырье. [13]

### 1.3. Реакции

Низкооктановое сырье, подвергающееся риформингу, содержит большое количество неразветвленных парафинов и относительно малое количество разветвленных парафинов, нафтенов, олефинов и ароматических углеводородов. Приведены октановые числа индивидуальных углеводородов и указаны типы углеводородов, предпочтительных для получения высокооктанового бензина. Для повышения октанового числа используются следующие реакции. [14]

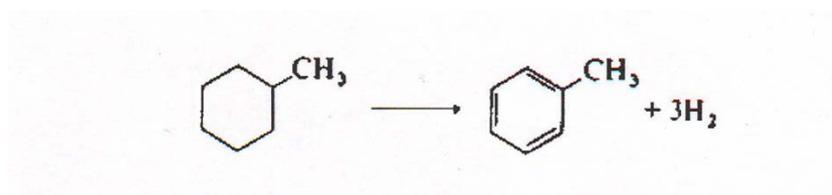
**Парафины.** Типичная сырая бензино-лигроиновая фракция и сырье для риформинга содержат 15-75% парафинов нормального строения, для которых характерно октановое число меньше SO.

Углеводород	Экстраполированное октановое число (чистое)
<b>Парафины</b>	
н-Бутан	113
н-Пентан	62
н-Гексан	19
н-Гептан	0
н-Октан	19
2-Метилгексан	41
2,2-Диметилпентан	89
2,2,3-Триметилбутан	113
<b>Нафтены (циклопарафины)</b>	
Метилциклопентан	107
1,1-Диметилциклопентан	96
Циклогексан	110
Метилциклогексан	104
Этилциклогексан	43
<b>Ароматические углеводороды</b>	
Бензол	99
Толуол	124
1,3-Диметилбензол	145
Изопропилбензол	132
1,3,5-Триметилбензол	171

**Олефины.** Олефины, как правило, отсутствуют в прямогонных фракциях нефти, но могут присутствовать в других продуктах нефтепереработки.

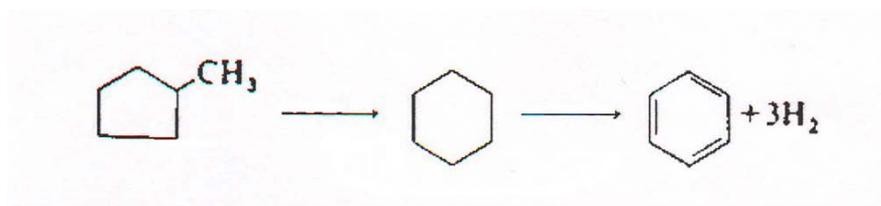
Олефины в высоких концентрациях нежелательны, и их обычно гидрируют. Кроме того, они могут быть гидроизомеризованы в изопарафины.

**Нафтены.** Типичное сырье для риформинга содержит 18-50% нафтен в виде циклопентанов и циклогексанов. Часто циклопентаны преобладают над циклогексанами. Циклогексаны могут быть дегидрогенизованы с образованием ароматических углеводородов, например



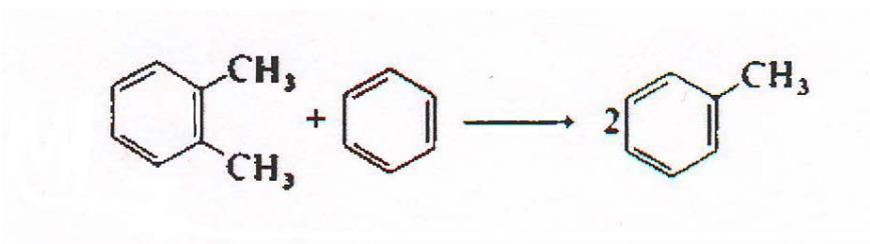
(1)

Циклопентаны можно гидроизомеризовать в циклогексаны с последующей дегидрогенизацией в ароматические углеводороды:



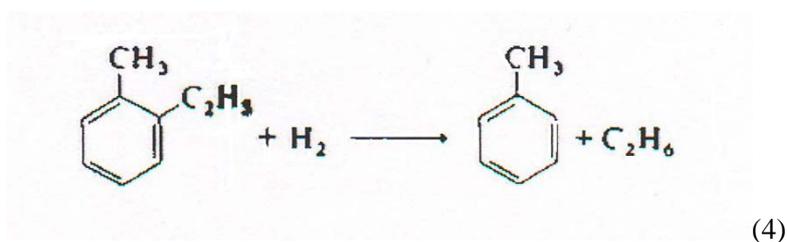
(2)

**Ненасыщенные циклические углеводороды.** Некоторые из них присутствуют в исходном сырье, часть образуется в реакторе. Замещенные ароматические углеводороды могут вступать в реакцию следующим образом:

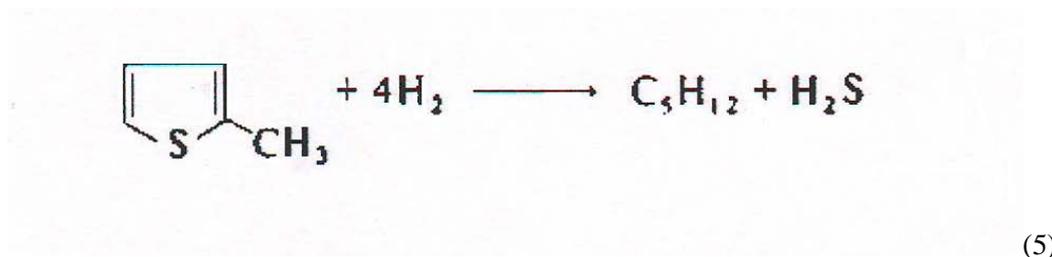


(3)

Они могут также претерпевать гидродеалкилирование:



Азот и серосодержащие соединения могут подвергаться гидродеазотированию соответственно. [15]



#### 1.4. Термодинамика

Циклопентаны существенно преобладают над циклогексанами. В равновесии с парафинами могут существовать лишь чрезвычайно малые концентрации олефинов. Основные реакции риформинга эндотермичны. [16]

Пример равновесия между циклогексаном, бензолом и водородом как функции температуры и давления представлен на рис. 1, где показано, как температура и давление влияют на степень превращения в ароматические углеводороды. В обычных условиях переработки, т.е. в интервале температур 455-510 °С при давлении 6,5-50 атм, достигается лишь частичное превращение в ароматические углеводороды, поэтому в настоящее время работают на верхнем пределе указанного интервала температур, используя низкое давление (10 атм). В этих условиях при равновесии достигается почти полное превращение нафтенатов в ароматические углеводороды. [17]

На рис-1, показано увеличение октанового числа типичного сырья в различных реакциях. При этом принималось, что сырье состоит из

эквимольных количеств парафинов  $C_7$ ,  $C_8$ ,  $C_9$  и  $C_{10}$  и нафтенов, каждый из которых содержит характерное для данного сырья распределение изомеров при объемном содержании парафинов 49 %, нафтенов 44 %, ароматических углеводородов 7%.

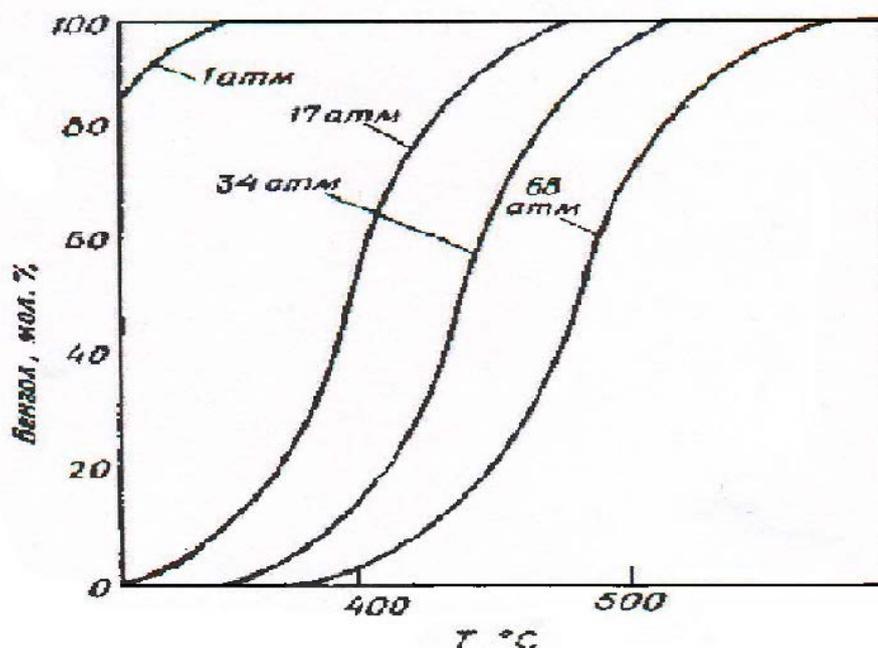


Рис-1. Равновесные распределения циклогексана, бензола и водорода

**Октановое число сырья.** Как равновесная изомеризация парафинов, так и равновесная дегидрогенизация нафтенов при средних значениях давлений, применяемых в процессах риформинга, ведут к существенному повышению октанового числа. Максимального же увеличения октанового числа можно достичь лишь в результате дегидроциклизации парафинов и в меньшей степени гидрокрекингом. Катализаторы риформинга разрабатываются в основном для осуществления двух последних реакций. [18]

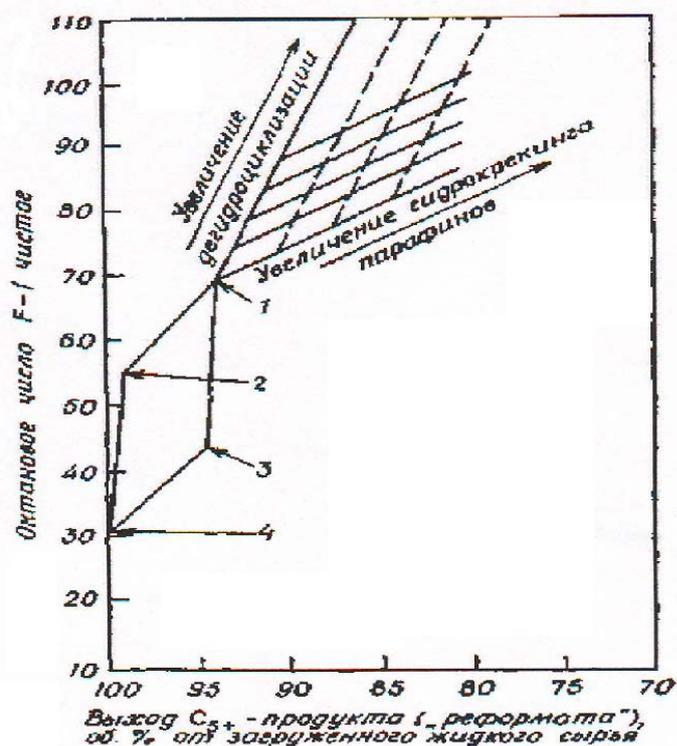


Рис-2. Влияние различных реакций риформинга на октановое число продукта для типичного сырья. 1-изомеризация (равновесие) и дегидрогенизация (равновесие) нафтенов; 2-изомеризация парафинов до равновесной концентрации, дегидрогенизации нет; 3-дегидрогенизация нафтенов до равновесного состояния; 4-загрузка.

### Кинетика

Чтобы иметь правильное представление о режиме работы реакторов риформинга, нужно знать кинетику реакций и влияние тепловых эффектов. В табл. 1. Приведены обобщенные данные по скоростям важнейших классов реакций, протекающих на современном бифункциональном катализаторе с указанием тепловых эффектов информация в значительной степени определяет требования к разработке реакторов. Реакции дегидрогенизации нафтенов и парафинов столь быстры, что по существу достигается равновесие, и нет необходимости детально рассматривать их скорость. [19] Точно так же обычно легко достигается равновесие между n-парафинами и изопарафинами. Скорости циклизации и гидрокрекинга, наоборот,

**Таблица 1. Скорости и тепловые эффекты важнейших реакций риформинга**

Реакция	Относительная скорость	Влияние повышения общего давления	Тепловой эффект
Гидрокрекинг	Самая медленная	Скорость увеличивается	Довольно экзотермична
Дегидроциклизация	Медленная	От отсутствия влияния до незначительного уменьшения скорости	Эндотермична
Изомеризация парафинов	Быстрая	Скорость уменьшается	Слабо экзотермична
Изомеризация нафтенов	Быстрая	То же	То же
Дегидрогенизация парафинов	Довольно быстрая	Конверсия уменьшается	Эндотермична
Дегидрогенизация нафтенов	Очень быстрая	То же	Очень эндотермична

обычно низки и требуют детального рассмотрения. Важной переменной является парциальное давление водорода, так как от него в значительной степени зависят превращения различных углеводородов в ароматические и скорость гидрокрекинга. Поскольку реакции риформинга, идущие с выделением водорода (особенно ароматизация), преобладают над реакциями, в которых водород поглощается, процесс выгоден с точки зрения получения водорода. [20]

## 1.5. Катализаторы

Каталитические композиции, используемые в процессе риформинга, относятся к классу оксидно – металлических систем, синтезированных нанесением небольшого количества металла на огнеупорный носитель. [21]

В катализаторах риформинга гидрирующую – дегидрирующую функции выполняют металлы VIII группы Периодической системы элементов Д.И.Менделеева (платина, палладий, никель). Наибольшими дегидрирующими свойствами обладает платиновый компонент, функцией которого является ускорение реакций гидрирования и дегидрирования. Это способствует образованию ароматических углеводородов, непрерывному гидрированию и частичному удалению промежуточных продуктов реакций, ведущих к коксообразованию. Содержание платины в катализаторах риформинга колеблется в пределах 0,3 – 0,7%. Снижение содержания этого металла может привести к уменьшению устойчивости катализатора против каталитических ядов. При увеличении его содержания наблюдается усиление реакций деметилирования, а также реакций, ведущих к раскрытию кольца нафтеновых углеводородов. К тому же увеличение содержания платины приводит к удорожанию катализатора и делает его неконкурентоспособным. [22]

**Активность** катализаторов риформинга должна обеспечивать необходимую глубину превращения сырья при заданных объёмных скоростях его пропускания через зону катализатора. Показателем активности при выбранных условиях процесса может служить октановое число бензина риформинга или содержание в нём ароматических углеводородов. [23]

Применительно к катализатору риформинга требование максимальной **селективности** сводится к обеспечению наибольших выходов жидких продуктов и водорода. Необходимо, прежде всего, чтобы с максимальной глубиной протекали реакции ароматизации. Минимальной должна быть активность катализатора в реакциях гидрокрекинга и гидрогенолиза, приводящих к увеличению содержания газообразных углеводородов в

продуктах риформинга и, следовательно, к уменьшению выхода целевых продуктов процесса.

**Стабильность** катализатора характеризуется продолжительностью межрегенерационных циклов и общим сроком службы. Сроки службы алюмоплатиновых катализаторов ранее составляли в среднем 3 года, в настоящее время применение полиметаллических катализаторов позволяет эксплуатировать их даже в жёстких условиях более 6 – 7 лет.

Перечисленные показатели можно рассматривать как основные эксплуатационные характеристики катализаторов риформинга. Вместе с тем следует отметить и другие важные показатели. В первую очередь, это **химический состав** катализатора. Содержание активных компонентов и промоторов в нём должно обеспечивать высокие показатели процесса при минимальных расходах драгоценных металлов и дефицитных веществ, используемых при приготовлении катализаторов риформинга. Присутствие нежелательных примесей (щелочных металлов, железа, некоторых анионов) в катализаторе должно быть ограничено, т.к. приводит к ухудшению его активности, селективности и способствует агломерации активных металлов. [24]

**Механическая прочность** катализатора риформинга обусловлена его устойчивостью к раздавливанию, истиранию и т.п. Если катализатор не отвечает заданным требованиям прочности, то при его транспортировке, загрузке в реакторы в процессе эксплуатации образуются крошка и пыль, которые накапливаются в аппаратах и трубопроводах. Это затрудняет движение газовой смеси и вызывает увеличение перепадов давления в системе.

Одним из основных требований, предъявляемых к катализаторам риформинга, является хорошая его **регенерируемость**, т.е. способность катализатора максимально восстанавливать свою активность и селективность после проведения окислительной регенерации, а также устойчивость к многократным регенерациям. [25]

Уменьшение размеров зерна катализаторов риформинга позволяет в большей степени реализовать такие характеристики, как активность и селективность. Вместе с тем, использование мелкого катализатора с диаметром гранул до 1,2 мм может приводить к увеличению гидравлического сопротивления по слою катализатора с увеличением перепада давления.

На первом этапе развития процесса риформинга применяли алюмоплатиновые катализаторы, приготовленные на основе фторированной окиси алюминия. Катализаторы предназначались для работы при давлении около 4,0 МПа с получением компонента бензина, имеющего октановое число 75. Содержание серы в перерабатываемом сырье достигало 0,15%. В указанных условиях основной реакцией, приводящей к образованию ароматических углеводородов, была реакция дегидрирования нафтенов. Переработка гидроочищенного сырья (с содержанием серы менее 20 ppm) позволила вовлечь в реакцию дегидроциклизации 10 – 20% парафиновых углеводородов, что привело к повышению октановых чисел катализаторов до 78 – 80.

Переход на втором этапе к хлорированным алюмоплатиновым катализаторам с использованием гидроочищенного сырья (с содержанием серы до 10 ppm), внедрение осушки сырья и нормирование влажности в зоне реакции позволили ужесточить режим риформинга и при рабочем давлении около 3,5 МПа вовлечь в реакцию дегидроциклизации значительную часть парафиновых углеводородов. До 40% ароматических углеводородов при этих условиях образуется из парафинов.

Третий, современный этап развития процесса риформинга связан с разработкой и внедрением высокостабильных полиметаллических катализаторов, дальнейшим ужесточением требований к гидроочистке сырья, оптимизацией уровня влажности в зоне реакции. [26]

Первое сообщение о разработке и испытании фирмой UOP промышленного биметаллического катализатора риформинга появилось в 1968 г. Фирма Chevron (США), которой принадлежит первый патент на платинорениевый катализатор, опубликовала результаты промышленного

использования этого катализатора в 1969 г. С этого времени начался новый этап в развитии каталитического риформинга – переход на би- и полиметаллические катализаторы, содержащие наряду с платиной другие металлы. Из патентных и литературных публикаций видно, что в качестве второго (иногда третьего и даже четвертого) компонента были предложены почти все элементы Периодической системы. В реальных промышленных катализаторах используют только несколько элементов – рений, иридий, олово, германий, кадмий и некоторые другие. Причём все новейшие катализаторы, как правило, содержат рений. [27]

Главное преимущество платиноиридиевых катализаторов перед монометаллическими в их повышенной стабильности, особенно в условиях высокой температуры и пониженного парциального давления водорода. Характерной особенностью платинорениевых катализаторов является также то, что они сохраняют высокую селективность и хорошую активность при отложении на них до 15 – 20% кокса.

Би- и полиметаллические катализаторы, не содержащие рения, по сравнению с платинорениевыми обладают более высокой селективностью, но их активность ниже. При этом стабильность всех катализаторов примерно одинакова. Совершенно другим сочетанием свойств обладает платиноиридиевый катализатор: селективность его такая же, как платиновых и платинорениевых, но активность в 2 – 3 раза выше.

В СССР испытания первой опытно – промышленной партии полиметаллического катализатора КР – 104 началась в 1974 г., а в 1976 г. на этот катализатор была переведена промышленная установка ЛЧ-35-11-600.

Использование полиметаллических катализаторов в условиях пониженного рабочего давления при производстве рафината с октановым числом 98 – 102 ИМ доля парафинов в образовании ароматических углеводородов возрастает до 50 – 60%. [28]

Для реакций риформинга характерно протекание через ряд элементарных

стадий. Например, когда парафин нормального строения превращается в изопарафин, то сначала образуется олефин, который изомеризуется в изоолефин, и из него уже получается изопарафин. В соответствии с этим катализатор осуществляет обе функции-гидрогенизацию -дегидрогенизацию в превращениях парафин-олефин и изомеризацию, которая, связана с кислотностью катализатора. [29] До начала 1950-х годов в качестве катализаторов использовали нанесенные на оксид алюминия оксиды хрома или молибдена. При этом на поверхности оксида металла реализовались обе каталитические функции. Разработанные позже катализаторы риформинга содержат кристаллиты металлов, таких, как Pt, на кислотном носителе, например оксиде алюминия, и две функции реализуются на отдельных фазах. Металл (Pt, Pt-Re или трехкомпонентные металлические сплавы благородных металлов) служит катализатором в реакциях гидрогенизации-дегидрогенизации, а промотированный кислотный оксид алюминия-катализатором изомеризации. Активность нанесенного металла в гидрогенизации-дегидрогенизации и активность оксида алюминия в реакции изомеризации много больше, чем активность ранее применявшихся оксидов металлов в каждой из этих реакций.

Деактивация катализатора при закоксовывании затрагивает как металл, так и носитель, причем носитель в первую очередь. Причина закоксовывания-вторичные реакции углеводородов, особенно олефинов. Деактивация катализатора происходит быстро, если мало парциальное давление водорода и высока температура. Регенерация дезактивированного катализатора осуществляется путем медленного выжигания кокса. [30]

### **Условия переработки**

Если процессы проводятся при относительно высоких давлениях-от 34 до 50 атм, то высокое парциальное давление водорода приводит к большим скоростям гидрокрекинга, умеренным степеням превращения в ароматические углеводороды, низким скоростям дезактивации катализатора и малым выходам

водорода. Проведение процессов при низких давлениях (от 8,5 до 20,5 атм), напротив, приводит к высоким степеням превращения в реакции гидрокрекинга и высокому выходу водорода; однако в этих условиях катализатор быстро дезактивируется в результате закоксовывания.

Выбор температуры процесса определяется (с учетом преимуществ и недостатков повышения температуры) увеличением каталитической активности, с одной стороны, и увеличением скорости дезактивации катализатора - с другой. Значения температур колеблются от 460 до 525 °С и обычно лежат в интервале 482-500 °С. Если процесс ведется при низких давлениях, то приходится немного повышать температуру по сравнению с другими параметрами. Это делается для оптимизации выхода высокооктановых продуктов. По мере потери активности катализатора приходится постепенно повышать температуру для поддержания постоянного октанового числа продукта.

Объемная скорость лежит в интервале от 0,9 до 5 (чаще всего от 1 до 2) ед. объема жидкости сырья на 1 ед. объема катализатора в час. Выбор таких скоростей является оптимальным по допустимому гидрокрекингу и желаемой дегидроциклизации. Скорость подачи сырья не влияет на выход продуктов реакций ароматизации и изомеризации, поскольку он близок к равновесному даже при высоких объемных скоростях подачи. [31]

Молярное отношение водорода к углеводородам в реакционной смеси лежит в пределах 3:10, предпочтительны значения 5:8. Высокое молярное отношение водород/углеводороды препятствует ароматизации, увеличивает гидрокрекинг и уменьшает скорость дезактивации катализатора. Высокое значение отношения водород/ углеводороды не выгодно, его поддерживают на нижнем пределе, который определяется необходимой степенью гидрокрекинга и максимально допустимой дезактивацией катализатора. Высокие значения этого отношения требуют высокой скорости рециркуляции водорода и соответственно ведут к повышению стоимости процесса. [32]

Продукты прямой перегонки нефти обычно составляют основную часть сырья для риформинга. Сырье со значительной концентрацией непредельных углеводородов следует подвергнуть гидрогенизации перед риформингом, чтобы предотвратить излишнее потребление водорода и чрезмерную дезактивацию катализатора. Содержание примесей, являющихся каталитическими ядами, должно строго контролироваться. Сера отравляет металлический компонент катализатора, ее содержание в сырье, перерабатываемом на новейших катализаторах, не должно превышать  $10^{-4}\%$ . Сырье с более высоким содержанием серы перед риформингом должно быть подвергнуто каталитическому гидрообессериванию. Органические азотсодержащие соединения превращаются в аммиак и отравляют кислотную функцию катализатора риформинга. Их концентрация также должна поддерживаться на уровне ниже  $2 \cdot 10^{-4} \%$ . Азотсодержащие соединения обычно удаляются на стадии каталитического гидрирования, которое одновременно ведет к гидросульфуриванию. Соединения, содержащие воду и хлор, являются нежелательными компонентами, так как они влияют на кислотность носителя, нарушая таким образом равновесие между протекающими реакциями. Поскольку удалить эти соединения нелегко, их концентрация тщательно контролируется для поддержания необходимой кислотности катализатора. Концентрацию таких металлов, как As, Pb и Si, следует поддерживать на чрезвычайно низком уровне, поскольку они образуют сплавы с Pt или иным образом дезактивируют, его. Сильное отравление катализатора мышьяком наблюдалось при содержании его в сырье в количестве  $3 \cdot 10^{-6} \%$ . [33]

## 1.6. Расчет реакторов

Важным требованием при проектировании реакторов риформинга является возможность осуществления контроля и поддержания нужной температуры. Процесс риформинга в целом эндотермичен, а это значит, что температура в реакторе с неподвижным слоем понижается в направлении

потока. Понижение температуры ведет к уменьшению скорости реакций, а в случае ароматизации еще и к уменьшению равновесных степеней превращения. Более того, дегидрогенизация нафтенов, наиболее эндотермическая реакция, протекает очень быстро. Следовательно, к реакционной смеси нужно подводить большие количества энергии для поддержания температуры, и делать это нужно вблизи входа в реактор. Поскольку подвод большого количества энергии к большому реактору с плотным слоем катализатора является сложной инженерной проблемой, увеличивают число реакторов, разделив между ними массу катализатора. [34]

Нагрев смеси осуществляется при этом перед каждым из реакторов.

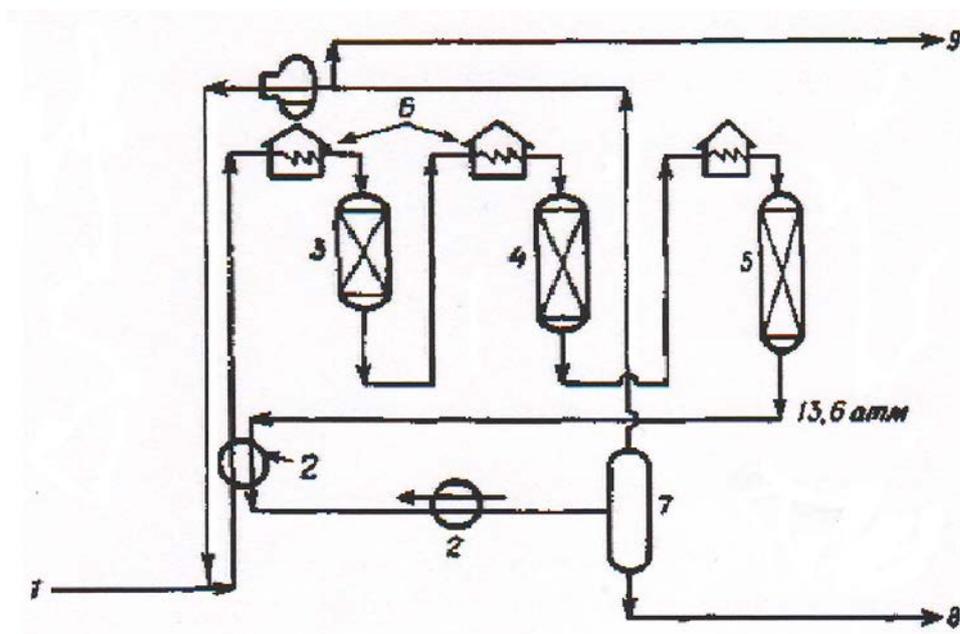


Рис 3. Схема установки для риформинга с тремя реакторами. 1-нафта (25000 баррелей в день); 2-теплообменники; 3, 4, 5-реакторы; 6-подогрев сырья; 7-разделение продуктов (10, 2 атм); 8-на отгонку легких фракций; 9-низкие газы.

Энергетический баланс в значительной мере определяет конструкцию первого реактора. Количество катализатора в этом реакторе обычно составляет 15-20 % общего количества. Повышение октанового числа в первом реакторе

наибольшее из-за образования ароматических углеводородов и изомеризации парафинов. Конструкция третьего реактора предусматривает оптимизацию конверсии, в том числе в медленных реакциях, особенно в реакции дегидроциклизации, и зачастую содержит до половины общего количества катализатора. Изменение температуры в этом реакторе незначительно, поскольку имеет место экзотермический гидрокрекинг. Контролируемый вклад реакции гидрокрекинга необходим для повышения октанового числа за счет крекинга парафинов с длинной цепью и дезалкилирования ароматических углеводородов с длинными боковыми цепями.

**Таблица 2. Условия для проведения риформинга по схеме с тремя реакторами**

	Реактор		
	1	2	3
Температура на входе, °С	502	502	502
Температура на выходе, °С	433	471	496
Падение температуры, °С	69	31	6
Октановое число	65,5	79,5	90,0
Прирост октанового числа	27,0	14,0	10,5
Основные реакции	Дегидрогенизация, дегидроизомеризация	Дегидрогенизация, дегидроизомеризация, гидрокрекинг, дегидроциклизация	гидрокрекинг, дегидроциклизация
Объемная скорость подачи сырья, ч <sup>-1</sup>	5,5	2,4	1,7
Количество катализатора от общей его загрузки, %	15	35	50

Гидрокрекинг, однако, дорог, поскольку он протекает с поглощением водорода. Длительность работы такого типа установки между регенерациями катализатора составляет от 6 до 12 месяцев. [35]

Разработанные за последнее время значительно более стабильные катализаторы (нанесенные платинорениевые и трехкомпонентные сплавы благородных металлов) привлекли внимание к возможности. В следующих разделах предпринята попытка кратко изложить теорию катализа металлами, основанную на простейшей теории металлического состояния и на опытных данных по взаимодействию на металлических поверхностях и по их каталитическим свойствам. Эти теории развиты в значительно большей мере, чем модели, разработанные для неметаллических катализаторов; можно надеяться, что на их основе будет разработан количественный подход к пониманию катализа металлами, хотя они далеки еще от того, чтобы обладать предсказательными возможностями. Наши познания в области катализа металлами быстро развиваются благодаря последним достижениям электронной теории металлов и теории химической связи, усовершенствованию достаточно хорошо развитых экспериментальных методов исследования поверхности металлов.

### **1.7. Связь в металлах**

Для того чтобы понять природу каталитических свойств поверхности металла, необходимо сначала рассмотреть объемные свойства металла и особенно характер связи в кристаллах металла. Можно надеяться, что удовлетворительная модель связи в объеме могла бы послужить основой для описания связи атомов на поверхности металла с такими атомами, как Н, С, N и О, взаимодействующими с поверхностью металла в процессе катализа. Поскольку поверхностные атомы металла связаны с его кристаллической решеткой, они часто рассматривались как обладающие свойствами объемных атомов, и взаимодействие с адсорбатами рассматривалось как вторичный эффект.

Однако такого предположения недостаточно, чтобы учесть отличие поверхностных атомов от объемных, поскольку их окружение является промежуточным между окружением свободного атома и атома в объеме кристаллической решетки. Поверхностный атом имеет меньше ближайших соседей, чем атом внутри объема, но больше, чем свободный атом, и поэтому должен отличаться от них электронными свойствами и характером взаимодействия с молекулами адсорбата. Поскольку многие катализаторы содержат очень мелкие кристаллиты или кластеры атомов металла на изолированном металлоксидом носителе, то большая часть атомов металла принадлежит поверхности и тогда объем в обычном понимании этого слова не существует.

Связь в органических соединениях может быть рассчитана количественно, так как число атомов в молекуле обычно невелико, а каждому атому соответствуют только четыре атомные орбитали: одна s- и три p-орбитали. В случае переходных металлов ситуация более сложная, поскольку в образовании связи могут принимать участие девять атомных орбиталей: одна s-, три p- и пять d-орбиталей, а кристаллы металлов содержат, как правило, большое число атомов. Трактовка этой сложной проблемы возможна с помощью зонной теории, которая адекватно объясняет многие важные объемные свойства металлов. [36]

Рассмотрим набор из  $N$  атомов, отделенных друг от друга расстояниями в несколько сотен ангстрем. Каждый атом может быть описан как дискретная частица со своим собственным набором хорошо образованных атомных орбиталей, описываемым уравнением Шредингера квантовой механики. Если эти атомы приводятся в соприкосновение, образуя кристалл, их атомные орбитали перекрываются и взаимодействуют, и в этом случае должно быть решено уравнение Шредингера для многоатомной системы. Тем не менее, если  $N$  мало и атомы, объединяясь, образуют небольшую молекулу, то для нахождения решения может быть использована теория молекулярных орбиталей. В случае переходных металлов, если  $N$

очень мало, может образоваться небольшой кластер и решение также может быть получено с помощью теории молекулярных орбиталей. Когда  $N$  велико, задача становится неразрешимой, однако можно ее упростить, если не принимать во внимание поверхностные свойства и рассматривать кристалл как регулярную кристаллическую решетку атомов.

Как показывает решение упрощенной задачи, все  $s$ -,  $p$ - и  $d$ -орбитали обладают энергией, которая находится в определенных соответствующих областях, и эти энергетические области составляют около нескольких электроновольт. Каждая орбиталь имеет свой собственный энергетический уровень в пределах этой области, и, так как всего имеется  $N$  орбиталей, где  $L$  очень велико, энергетические уровни так близко примыкают друг к другу, что образуют почти непрерывную зону. Этот результат представлен на рис. 3-5 для случая, когда  $N$  орбиталей образуют так называемую энергетическую зону. Заполнение энергетических уровней обычно рассматривают начиная с самого нижнего, причем спаренные по спину электроны "добавляют" до тех пор, пока не будут учтены все электроны. Уровень Ферми определяют как высшую занятую молекулярную орбиталь (ВЗМО) или энергетический уровень, ниже которого все электронные энергетические уровни заполнены и выше которого все энергетические уровни свободны. [37]

Согласно модели энергетической зоны, все электроны в кристалле полностью делокализованы. Тот факт, что различие в энергии между ВЗМО и низшей вакантной молекулярной орбиталью НВМО очень мало, означает, что может легко осуществляться

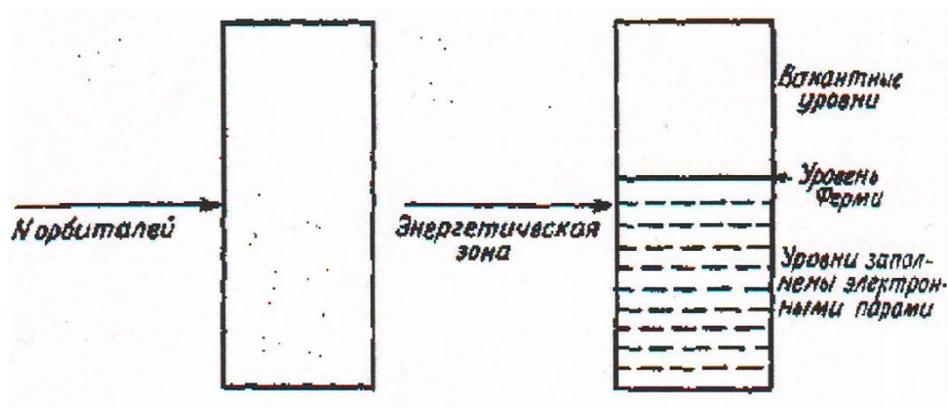


Рис. 4. Образование энергетической зоны при сочетании орбиталей и размещение в этой зоне электронных пар.

переход электронов с заполненного уровня, лежащего ниже уровня Ферми, на незаполненный уровень, лежащий выше уровня Ферми благодаря чему даже в слабых электрических полях обнаруживается хорошая электропроводность. Модель энергетической зоны объясняет многие физические свойства металлов, однако предположение о полной делокализации электронов приводит к ряду затруднений которые обсуждаются ниже.

Взаимодействие между *s*-орбиталями является относительно сильным, и ширина *s*-зоны обычно довольно велика -20 эВ. Взаимодействие между *p*- орбиталями и между *d*-орбиталями, как правило, слабее, и эти полосы обычно более узкие ~ 4 эВ. Поскольку *s*-зоне соответствует сравнительно мало электронов энергетические уровни в ней распределены с более широкими интервалами, чем в *d*-зоне, где большое число электронов заключено в узкой полосе. Значительная ширина *s*-зоны подразумевает что она часто перекрывает *d*-зону. Современное аналитическое оборудование позволяет измерить плотность состояний  $N(E)$ , так что влияние изменений в системе на электронные свойства может быть измерено. [38]

В периодической системе степень заселенности зон электронами изменяется в ряду в соответствии с изменением общего числа электронов и относительного положения зон. Анализируя данный ряд элементов слева

направо, можно обнаружить, что электроны заполняют орбитали в энергетических зонах, начиная с самой нижней. Например, зоны могут быть заполнены следующим образом: электроны размещаются на орбиталях по одному на каждой до тех пор, пока все орбитали не будут заполнены, причем все спины параллельны; затем добавляются оставшиеся электроны, каждый со спином, антипараллельным спину того электрона, который уже присутствует. Альтернативой этому может быть такое заполнение орбиталей, при котором электронные пары занимают самую низкую из свободных орбиталей причем спины каждой пары антипараллельны. Если электроны размещаются вторым способом, то порядок заполнения трех полос одного, шести и одиннадцати электронов такой. В этом случае у элементов, стоящих в левой стороне ряда периодической системы, заполняется только s-зона, у элементов, расположенных в середине ряда, частично заполняются s- и p-зоны, а у стоящих справа элементов d-зона заполняется полностью и s-зона - частично.

Когда какая-либо зона, например d, полностью заполнена, она не может давать вклад в образование связи. Следовательно, максимальное связывание осуществлялось бы в том случае, если бы на атом приходилось шесть электронов, из которых один занимал одну s-зону, а пять других - связывающие d- орбитали. Если добавлено больше электронов, то орбитали оказываются занятыми спин-спаренными электронами и не участвуют в образовании связи. Следовательно, максимальная энергия связи в решетке и максимальная теплота сублимации ожидаются в том случае, когда на один атом приходится шесть электронов. Это предположение подтверждается данными, характер зависимости наиболее близко следует предполагаемому для последнего ряда переходных металлов. В первом ряду имеется минимум, который указывает на изменение порядка заполнения орбиталей. Появление для двух рядов вторичного максимума происходит, вероятно, вследствие перекрытия s- и p-зон, приводящего к увеличению числа связей. [39]

В металлической фазе атомы плотно упакованы; они образуют

кубическую гексагональную плотную или объемно центрированную упаковку. Каждый атом металла имеет 12 ближайших соседей. Исключение составляет объемно центрированная решетка, в случае которой невозможно иметь фиксированный комплект обычных ковалентных связей между всеми соседними парами атомов металла, поскольку для этого не имеется ни достаточного количества атомных орбиталей, ни достаточного числа электронов. Согласно зонной теории, все валентные электроны в пределах решетки распределены равномерно в зоне; были также предприняты попытки привлечь концепцию резонансного связывания электронными парами (теория валентных связей) всех пар атомов включительно. Например, в случае вольфрама предполагается резонансное взаимное действие шести связей, приходящихся на атом, с 12 ближайшими соседями, т.е. на каждую пару приходится половина связи. Следовательно, в вольфраме, имеющем высокую теплоту сублимации, энергия каждой связи составляет только 32 ккал/моль; это примерно половина энергии C - C-связи в алмазе, где каждый атом углерода имеет только четыре ближайших соседа. [40]

Полинг попытался объяснить перекрывание полос на основе резонанса между системами с различной гибридизацией, предусматривая для каждого атома металла dsp-гибридизованные орбитали, которые перекрываются с образованием металлических связей. На основании приведенных выше аргументов следует предположить, что медь, имеющая электронную конфигурацию  $3d^{10}4s^1$ , должна иметь только один s-электрон, участвующий в образовании связи. Однако энергия сублимации Cu более чем в 4 раза превышает энергию сублимации цезия и рубидия, каждый из которых имеет только по одному связывающему электрону. Эмпирическая корреляция между числом электронов, участвующих в образовании связи, и длиной связи указывает на то, что из 5d-электронов Cu 2,44 вовлечено в образование связи. Если в образование связи вносят свой вклад возбужденные состояния, такие, как  $(d^6)dd\ s\ pp$  или  $(d^4)ddd\ s\ ppp$  (в скобки заключены символы электронов d-орбиталей, остающиеся на несвязывающих атомных

орбиталях), то число электронов на орбиталях, связывающих металл - металл, становится больше, а связи прочнее. Если возможна гибридизация между возбужденными состояниями, то, например, для Cu, где гибридизация соответствует промежуточному случаю, это дополнительное связывание могло бы объяснить наблюдаемую прочность связи. [41]

Поскольку одна структура вносит больший вклад d-орбиталей в dsp-гибридизацию, чем другая, фактическая резонансная связь может быть представлена вкладом d-орбиталей или процентом d-характера в dsp-гибридизацию. Полинг дал значения этого процента для каждого переходного элемента, оценив их на основании прочности связей металл-металл. Концепция Полинга важна для последующего обсуждения, поскольку она дает один из параметров, который используется в корреляции каталитической активности с физическими свойствами переходных металлов.

Относительный вклад d- и s-орбиталей изменяется при переходе слева направо в ряду периодической таблицы; он вначале увеличивается, затем уменьшается. Теории резонанса, зонная теория и концепция процента d-характера по Полингу представляют различные способы объяснения этого общего явления. [42]

Оказывается, что в 10-электронных системах (Ni, Pd и Pt) d-зоны полностью заполнены. Однако так как электрон смещается из d- к s-зоне, то d-зона заполнена не полностью. Поэтому ссылаются на дырки в d-зоне, т.е. предполагают, что все же на каждый атом приходится дефицит электронов в d-зоне атома. Для ферромагнитных металлов число дырок в d-зоне можно измерить количественно. Fe, Co и Ni обладают постоянным магнитным моментом, характеризующим их структуру. Каждый атом имеет магнитный момент, равный векторной сумме спинов его электронов. Векторная сумма этих магнитных моментов кристалла равна ферромагнитному моменту кристалла, т.е. магнитный момент равен числу атомов в кристалле, умноженному на векторную сумму спинов электрона в атоме. [43]

Магнитный момент измеряется намагниченностью, приходящейся на единицу объема твердого тела.

Обычно предполагают, что, поскольку *s*-зона имеет большую ширину и меньшее число электронов, энергетические уровни размещены на расстоянии, достаточном для спаривания спинов электронов. Благодаря сближению энергетических уровней в *d*-зоне электроны могут оставаться неспаренными, и обуславливают возникновение магнитного момента, для *Cu* и *Ni*. В случае *Cu* *d*-зона расположена достаточно низко; для того чтобы быть заполненной полностью, и медь не обнаруживает магнитного момента. Измеряемый магнитный момент *Ni* составляет 0,6 на атом. Эта величина (с учетом поправки на вклад орбитального движения электронов в магнитный момент) указывав на дефицит 0,54 электрона на атом в *d*-зоне. Для того чтобы получить формально число электронов в случае *Ni*, мы можем удалить один электрон меди. Но тогда мы имеем протекание в среднем 0,54 электрона из *3d*-зоны в *4s*-зону, в результате чего общий магнитный момент составит около 0,6. Совпадение между наблюдаемой на опыте величиной и рассчитанной по перераспределению электронов подтверждает зонную модель. [44]

Изменения в электронных свойствах, наблюдаемые в периодической системе при переходе от одного элемента к другому, относительно велики. Однако зонная модель предполагает, что электронные свойства данного металла можно изменять непрерывно путем образования сплавов, так как при изменении состава сплава дополнительные электроны могут вводиться в зонную структуру металла постепенно. Например, добавление меди к никелю должно постепенно повышать среднее число электронов на атом никеля, при этом вакансии в *d*-зоне должны постепенно заполняться. [45] Подтверждением такого изменения могло бы служить постепенное изменение ферромагнитных свойств, что указывало бы на заполнение дырок в *d*-зоне. В действительности при образовании сплавов дело обстоит сложнее, чем описано выше, однако факт заключается в том, что при образовании

сплавов Ni с Cu не наблюдается никакой потери в числе дырок d-зоны. Подробнее это будет рассмотрено позже.

Этим заканчивается наше обсуждение простой зонной модели применительно к объему металлов. Далее мы рассмотрим поверхности, взаимодействие с которыми существенно для катализа. Поверхность обладает граничными свойствами, что не учитывалось в рассмотренных выше моделях твердых тел. В центре внимания последующего обсуждения будут находиться явления хемосорбции и образования связи между атомами поверхности и адсорбата.

Поверхностные атомы служат границей объемной структуры, каждый из них имеет меньшее число ближайших соседей и находится в асимметричном окружении. Наличие поверхности приводит к возмущению периодического потенциала, существующего в бесконечном объеме твердого тела, что приводит к решениям волнового уравнения, которые не существуют для бесконечной периодической решетки. Использование соответствующих граничных условий приводит к решениям, которые предсказывают электронные состояния, локализованные на поверхности и имеющие энергетические уровни, несколько более высокие, чем в объеме. Согласно этой схеме, возникает диполь с положительным зарядом, находящимся на поверхности металла.

Гримли предположил, что поверхностные орбитали локализованы в верхней части энергетических зон. Тогда заполнение зон сопровождается заполнением поверхностных орбиталей, но так как их энергетические уровни относительно высоки, то поверхностные орбитали заполняются после того, как заполняется зона. Начиная с момента, при котором поверхностные орбитали начинают принимать по одному электрону, и до момента, когда они содержат электронные пары, они подобны "свободным валентностям" и должны быть весьма реакционноспособными. Когда поверхностные орбитали заняты электронными парами при высоких степенях заполнения зоны, они снова должны стать менее реакционноспособными. Энергия взаимодействия

отдельной занятой поверхностной орбитали с молекулярной орбиталью приближающейся частицы зависит от относительного положения энергетических уровней поверхностной и молекулярной орбиталей. На основе этой модели нельзя сделать количественных предсказаний, хотя такая модель предполагает, что должен существовать максимум в прочности связи между поверхностными атомами и данным адсорбатом и что в каждом ряду периодической таблицы слева направо характер взаимодействия должен быть аналогичным.

## ГЛАВА II. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1. Объекты исследования

Бинарные металлические системы изучали в течение нескольких десятилетий, чтобы лучше понять природу металлических катализаторов. Основной движущей силой этой работы было предположение зонной теории о том, что изменение состава сплавов приведет в известной мере к изменению электронных свойств поверхности и позволит определить влияние электронных свойств на каталитическую активность. Однако до последнего десятилетия прогресс был медленным как из-за недостаточного понимания термодинамики сплавов, так и из-за недостаточного внимания к некоторым другим существенным осложнениям. Наиболее серьезным препятствием на пути к успеху было отсутствие количественных данных при изучении состава поверхности. Только недавно удалось усовершенствовать технику анализа поверхности для того, чтобы определять количественный состав поверхности. В сочетании с усовершенствованием аналитической техники также лишь недавно достигнут значительный прогресс в теоретическом описании сплавов, а затем быстрый и поразительный прогресс в понимании катализа сплавами.

В этом разделе рассмотрены общие свойства сплавов, наряду с их поверхностным составом и каталитическими свойствами. В качестве основного примера используется система Cu-Ni, потому что она хорошо охарактеризована количественно и является уникальной модельной системой. Медь имеет электронную конфигурацию  $3d^{10}4s^1$  и в большинстве реакций обладает очень низкой каталитической активностью; металлическому Ni соответствует электронная конфигурация  $3d^{10}4s^0$  - атом в газовой фазе, и его активность во многих реакциях на несколько порядков выше, чем активность Cu. Если строго применить зонную модель, то следует ожидать, что сплавление Ni с Cu приведет к заполнению в d-зоне и существенным изменениям каталитической

активности Ni.

**Фазовый состав.** Фазовый состав, объемные свойства сплавов рассматриваются в понятиях термодинамики, особенно в понятии энтальпии образования сплавов. Поведение сплавов можно также рассматривать с упрощенной точки зрения-прочности связи между атомами металла. Умеренно экзотермические сплавы, например Pd-Ag, - это сплавы, для которых энтальпия образования из элементов мала. Для пары атомов А и В энергия связи E<sub>AB</sub>. В условиях равновесия существует однофазный раствор во всей области составов для всех температур. Тенденция к образованию кластера отсутствует, атомы А-В.

При температурах в объеме равновесного сплава образуются кластеры, состоящие из атомов.

А и кластеры из атомов В, поскольку связи А-А и В-В более прочные, чем связи А-В.

При температурах существует переходный промежуток, в котором находятся в равновесии две фазы различного состава. Фазовая Диаграмма для эндотермического сплава Cu-Ni приведена на рис. 4. Для промежуточной области, которая находится в пределах от 2 до 80ат.%Си при 100 °С, существуют две фазы, состав которых определяется пересечением горизонтальной линии, соответствующей температуре системы, с огибающей. Относительные количества фаз даются правилом рычага.

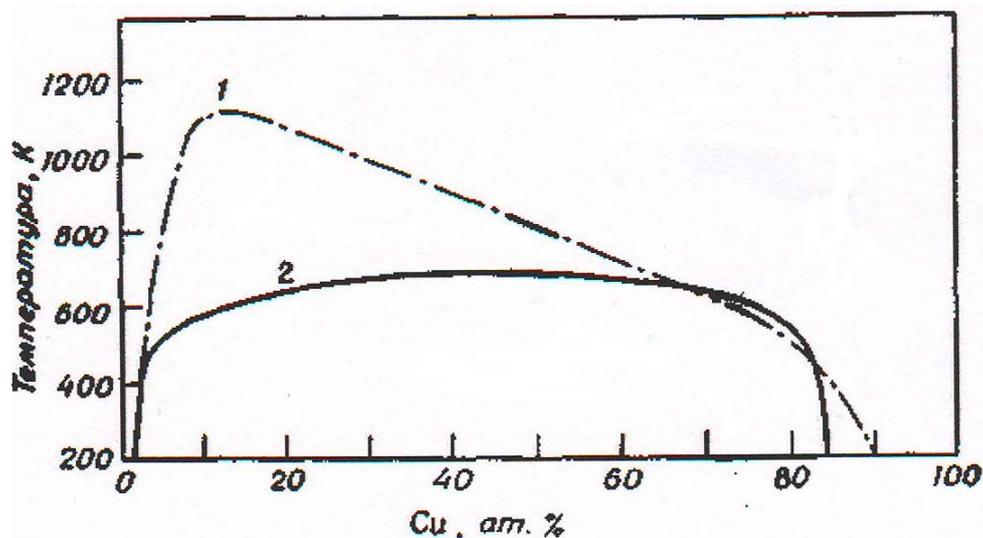


Рис. 5. Фазовая диаграмма для системы Cu-Ni, рассчитанная из термодинамических данных.

Для системы Cu - Ni критическая температура, выше которой может существовать только одна фаза, составляет около 320°C, но точное положение и форма линии, огибающей промежуточную область, все еще сомнительны. Поскольку критическая температура для системы Cu - Ni низкая, то для полной уверенности в достижении равновесных условий требуется продолжительный, тщательный отжиг.

В двухфазной области фаза, богатая компонентом, который имеет более низкую поверхностную свободную энергию (или более низкую теплоту сублимации), должна образовать внешний слой вокруг каждого кристаллита, внутренняя часть которого имеет другой фазовый состав. Хорошо известно, что внутри кристаллита может иметь место разделение фаз. Однако нет методов, с помощью которых можно было бы предсказать, каким образом это происходит: имеет ли ядро один состав, а внешний слой - другой (модель вишни) или, наоборот, отдельные кристаллы отличаются по составу (модель мрамора). Пленки Cu - Ni толщиной около 200 Å, приготовленные испарением сначала меди, а затем никеля или наоборот, при температуре 200°C разделяются на периферийную, обогащенную медью (80ат.% Cu, 20ат.% Ni), и внутреннюю фазу кристаллитов, подобных вишне, обогащенную никелем (2 ат. % Cu, 98 ат.% Ni). Состав обогащенный Cu фазы оставался неизменным при изменении

состава сплава в широком интервале. Аналогичная картина наблюдалась и для сплавов Ni-Au и Pt-Au.

Однако в случае нанесенных сплавов, например катализаторов Риформинга, размер кристаллитов металла, природа носителя, методика приготовления и условия восстановления играют решающую роль в том, будут ли фазы разделены и каким образом. Если размер кристаллитов мал (100 Å), то фазового разделения может и не быть, даже когда существует переходный промежуток в объеме системы.

Высокоэкзотермичные или упорядоченные сплавы характеризуются значениями. В этих системах отсутствует дисперсия по форме образования кластеров и (или) по разделению на фазы, но из-за значительного понижения свободной энергии при образовании связей А-В обычно происходит образование интерметаллических соединений. Например, в сплавах Pt-Sn существуют Pt<sub>3</sub>Sn и Pt<sub>2</sub>Sn; Ni - Al, Cu - Au, Cu - Pd, Cu - Pt и Pt - Zn также образуют интерметаллические соединения. Поверхностный состав сплава определяется соответствующей гранью кристалла.

**Состав поверхности.** Для большинства сплавов имеет место обогащение поверхности. Движущая сила этого процесса-минимизация общей свободной энергии. Если рассматривать идеальный твердый раствор, причем только внешний слой атомов на поверхности, то легко обнаружить, что при равновесии имеет место соотношение

$$\frac{X_B^s}{X_A^s} = \frac{X_B^b}{X_A^b} \exp \frac{(\gamma_A - \gamma_B)\alpha}{RT}$$

где X - доля атомов А и В сплаве А - В на поверхности s и в объеме (индекс b); γ-удельная работа, необходимая для образования новой поверхности (или поверхностное натяжение либо поверхностная свободная энергия чистого элемента); α-удельная атомная поверхность. Как видно из уравнения, поверхностный слой обогащается компонентом, имеющим более низкую

поверхностную свободную энергию (соответственно более низкую теплоту сублимации), и небольшое различие в поверхностной свободной энергии приводит к значительному обогащению поверхности.

Предсказанный состав поверхности (первого слоя) сплава Cu - Ni, образующего почти истинный раствор, показан на рис. 5. В присутствии водорода предполагается уменьшение относительного обогащения поверхности.

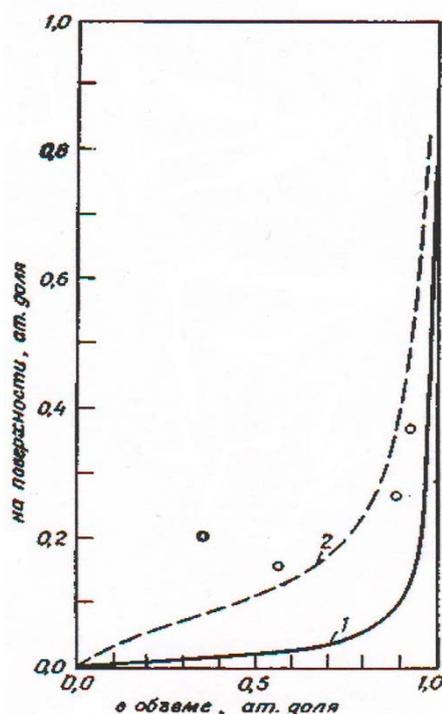


Рис. 6. Предположительный состав поверхности пленок из Cu-Ni; расчеты были сделаны для поверхности гранцентрированной кубической решетки с использованием параметров взаимодействия металлов.

Экспериментальные данные, определяющие долю прочно связанного водорода, получены Зинфельтом. Поскольку водород прочно хемосорбируется на Ni, но не хемосорбируется на Cu, доля поверхности, покрытой Ni,

измеряется долей прочно адсорбированного водорода. Результаты показывают, что теория и эксперимент находятся в удовлетворительном согласии. На рис. 6 показано отклонение от идеальности как в составе поверхности, так и в составе более глубоких слоев.

Подводя итоги теоретического анализа, сделаем следующие выводы, важные для дальнейшего изложения:

1. В первом слое обогащение элементом с более низкой энтальпией, приходящейся на одну связь, определяется соотношением разность теплота сублимации двух чистых металлов и долей ближайших соседних атомов, недостающих атомам первого слоя.

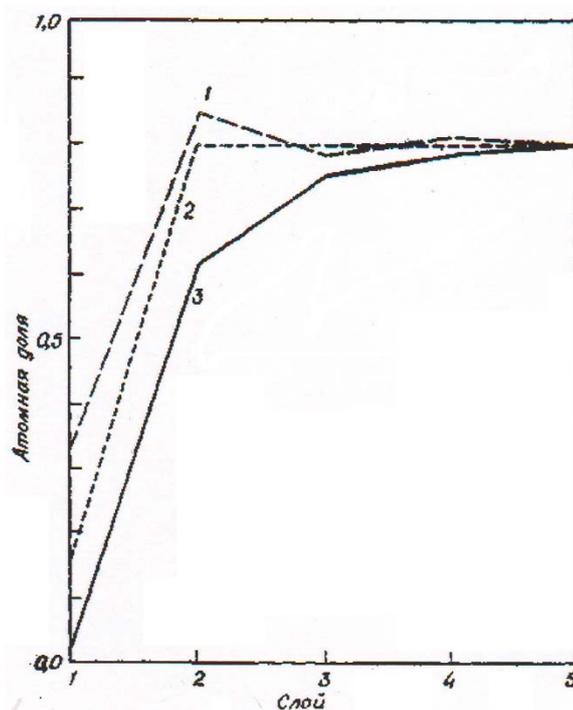


Рис. 7. Профили изменяющегося теоретического состава в процессе сегрегации на поверхности решетки бинарного сплава.

2. Хемосорбция какого либо вещества приводит к обогащению поверхности металлом, образующим с адсорбатом более прочную связь. Более агрессивные адсорбаты, т.е. те, которые образуют более прочную связь с металлом, приводят к более существенному обогащению поверхности

компонентом, более прочно связывающимся с этим адсорбатом. В случае менее агрессивных адсорбатов этот эффект менее заметен.

3. Если благодаря поверхностной релаксации связи оказываются фактически более прочными на поверхности, чем в объеме, обогащение уменьшается. Изменения также происходят во втором слое.

4. Для истинного раствора параметр  $Q$  может сильно влиять на обогащение первого слоя, увеличивая его в дальнейшем, если  $q$  положителен.

5. Для истинных растворов с отрицательным значением  $Q$  большая стабильность связей А-В приводит к понижению обогащения компонентом А в первом слое и компонентом В (за счет убыли А) во втором слое.

6. Эти выводы следует модифицировать в случае малых частиц, поскольку сегрегация может изменить состав в объеме и поскольку для кристаллов существует набор различных ориентации, часть которых может значительно отличаться по способности к сегрегации.

Теоретические предсказания относительно поверхностной сегрегации в сплавах были в основном подтверждены определением состава поверхности с помощью оже-электронной спектроскопии, измерением рабочих характеристик, исследованием селективной хемосорбции.

**Электронные структуры.** Строгая зонная модель предполагает, что при сплавлении Ni с Cu должны заполняться d-дырки, и так как d-электроны, по видимому, важны, по крайней мере для некоторых каталитических реакций, то следует ожидать значительного изменения каталитической активности Ni при сплавлении. Однако недавние измерения показали, что в сплавах Cu-Ni, даже содержащих более 60 ат. % Cu, число d-дырок, приходящееся на атом никеля, остается постоянным и равным  $0,5 \pm 0,1$ . Очевидно, электроны меди остаются локализованными в основном на атомах Cu, а d-дырки никеля - на атомах Ni. Эти результаты ясно показывают, что сплавление Ni и Cu не оказывает заметного влияния на электронные свойства, а следовательно, и на химические свойства никеля. Они приводят к выводу, что в противоположность первому предположению каталитические свойства атомов Ni не должны значительно

измениться при сплавлении с медью. Этот вывод согласуется с тем фактом, что сплав Cu-Ni является эндотермическим, в котором возможно образование кластеров из атомов Ni и в котором электронное взаимодействие никеля с медью невелико.

Этот результат, однако, не является общим для всех сплавов. Так, в случае Pd-Ag d-зона заполняется полностью, если сплав содержит менее 35 %Pd. Число дырок в d-зоне уменьшается от 0,4 до менее чем 0,15 на атом Pd.

**Каталитическая активность.**Перейдем к рассмотрению каталитической активности сплавов. Сделаем это не только потому, что катализаторы на основе сплавов имеют большое значение в промышленности таких процессов, как риформинг, но и потому что они позволяют глубже понять каталитическую активность несплавных катализаторов. Как мы видели, могут быть созданы сплавы, например Cu-Ni, в которых электронная структура каталитически активного металла (Ni) не изменяется заметно при сплавлении. Однако в случае других сплавов, например Pd-Ag, наблюдаются явно выраженные изменения в электронной структуре каталитически активного металла (Pd). Следовательно, эти сплавы позволяют получить ответ на вопрос, который стоит на повестке дня вот уже несколько десятков лет, - об относительной важности геометрического и электронного факторов в катализе на металлах.

Мы начнем изложение с влияния сплавления на реакции гидрогенизации - дегидрогенизации и гидрогенолиза углеводородов, которые играют важную роль в риформинге. Реакции гидрогенизации-дегидрогенизации включают разрыв связи C - H и легко протекают при низких температурах. Гидрогенолиз включает разрыв связи C - C и является более затрудненной реакцией, протекающей только при относительно высоких температурах. Соответственно первые реакции имеют место в лигандной сфере моноядерных комплексов металла, но нет никаких данных о разрыве связи C - C в присутствии таких простых катализаторов. Аналогичное различие между реакциями, включающими разрыв связей C - H и C - C, проявляется вновь при обсуждении структурной чувствительности реакций на поверхности нанесенных металлов.

Различия в этих двух реакциях позволяют использовать их в качестве реакций для наблюдения влияния сплавления.

Изотермы адсорбции показывают, что небольшая добавка меди вызывает заметное понижение количества прочно адсорбированного водорода. Этот результат особенно отчетливо виден на котором количество адсорбированного водорода представлено как функция площади поверхности, измеренной по физической адсорбции ксенона. Доля поверхности, адсорбирующей водород, резко снижается с добавлением первой порции меди, что означает обогащение поверхности медью в области составов, характеризующейся единственной фазой и недостаточной долей Cu-обогащенной фазы для покрытия Ni - обогащенной фазы. При концентрации меди, превышающей 15%, должно происходить разделение фаз и полное инкапсулирование (обволакивание) фазы, обогащенной Ni. При этом состав внешней обогащенной медью фазы не должен меняться с добавлением меди; соответственно не должен изменяться состав поверхности.

Эта подтверждается данными по каталитической активности, показывающими воздействие сплавления Ni с Cu на реакции гидрогенолиза этана и дегидрирования циклогексана.

При добавлении к никелю 20% меди скорость гидрогенолиза этана понижается примерно на четыре порядка. В той же области составов сплава скорость дегидрогенизации циклогексана сначала несколько увеличивается, а затем не зависит от состава сплава до тех пор, пока не достигается предел, т.е. 100% Cu. Та же тенденция наблюдалась для реакций циклопропана (образуются пропан, а также метан+этан), катализируемых сплавами Cu - Ni. Поскольку связи C - C в циклопропане напряжены, раскрытие кольца считается более сходным с гидрогенолизом, чем с гидрированием двойной связи. Например, Pt легко катализирует гидрирование циклопропана, но гидрогенолиз образовавшегося пропана почти не идет (относительной активности Pt и Ni в гидрогенолизе этана). Поскольку реакция разрыва связей C - H протекает очень легко, сплавление не изменяет в заметной степени их скорости. Для

дегидрирования циклогексана, как только добавляют медь к никелю, наблюдается небольшое увеличение скорости реакции. Предполагается, что это происходит благодаря увеличению скорости десорбции бензола вследствие понижения прочности связи бензола с никелем.

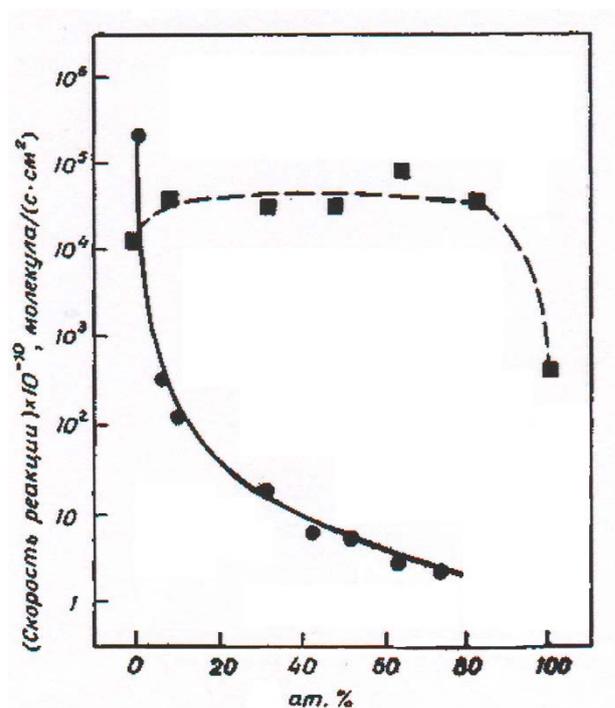


Рис. 8. Активность сплавных катализаторов Cu-Ni в гидрогенолизе этана до метана и дегидрогенизации циклогексана.

Можно было предположить, что это результат электронного эффекта, вызванного окружением атомов Ni на поверхности атомами Cu. Для реакции гидрирования ацетилена на Au-Pd и Cu-Ni, метилацетилена на Cu-Ni и циклопропана на Au - Pd скорость реакций не зависит от состава сплава вплоть до достаточно высоких концентраций металлов группы.

Такая же картина, как для сплава Cu-Ni, наблюдается для скорости гидрирования циклопропана на сплавах Au-Pd при низких концентрациях Au, но скорость начинает понижаться при концентрации Au от 40 до 50% и продолжает падать фактически до нуля. Эти результаты заставляют предположить, что каталитическую активность нельзя связать непосредственно с заполнением d-зоны палладия или с количеством дырок в d-зоне, однако этот

параметр важен. Необходимы дальнейшие эксперименты для получения более количественной информации. Остается не ясным, почему не падает гидрирующая активность сплавов VIII и IB групп, несмотря на быстрое обеднение поверхности металлом с более высокой активностью.

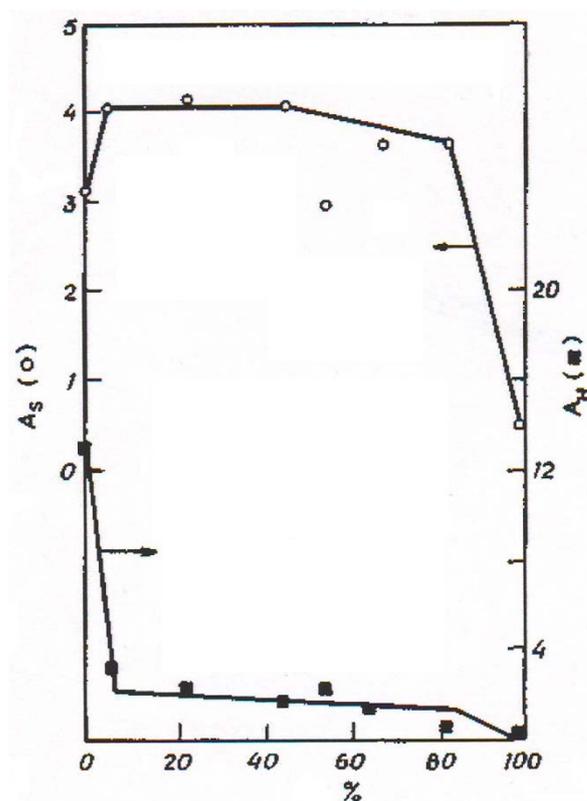


Рис. 9. Каталитическая активность сплавов Cu-Ni в гидрогенолизе циклопропана.  $A_s$  – активность для общей конверсии циклопропана;  $A_H$  – активность для гидрогенолиза циклопропана.

Одно из возможных объяснений заключается в том, что олефин адсорбируется агрессивно и захватывает атомы активного металла на поверхности, куда они мигрируют в ходе реакции. Таким образом создается более высокая эффективная концентрация активного металла, чем предсказанная термодинамикой или измеренная по адсорбции водорода. Водород менее агрессивен в хемосорбции, чем олефин. Обогащение поверхности наблюдалось для Pt - Ir. На сплавах Pt – Ir с поверхностью,

хемосорбция СО приводит к заметному обогащению поверхности платиной, которая связывается с СО более прочно, чем золото. При удалении СО вакуумированием состав поверхности вновь становится обычным - обогащенным Ir.

Для реакций разрыва связи С-С сплавление заметно понижает каталитическую активность. Чтобы произошел гидрогенолиз, поверхность металла должна вызвать дегидрирование у двух атомов углерода; для этого необходима по крайней мере пара смежных атомов, способных образовать связи с двумя атомами углерода. Зинфельт и сотр. предположили, что в случае гидрогенолиза этана дегидрирование может завершиться почти полностью до того как произойдет разрыв связи С - С.

Когда Cu сплавляют с никелем, уменьшаются количество центров Ni (особенно парных) на поверхности и прочность адсорбции, на что указывает большое количество слабо-адсорбированного водорода, присутствующего на поверхности сплавов Cu - Ni. Уменьшение числа парных мест с добавлением меди - геометрический фактор, а снижение прочности адсорбции - электронный фактор. Оба фактора важны в катализе.

Доказательства важности геометрического фактора в катализе дают исследования сплавов Ir - Pt. Pt катализирует дегидроциклизацию, изомеризацию и гидрогенолиз м-парафинов со средней длиной цепи. При низком содержании платины (1-12,5% Pt в Ir) Pt растворяется в Ir, что должно привести к однородной дисперсии по всему объему золота (с возможным присутствием кластеров); однако поверхность должна быть в значительной степени обогащена золотом, так как оно имеет более низкую поверхностную свободную энергию. Отсюда следует, что в области концентраций 1-4,8 % Pt в Ir поверхность должна содержать отдельные атомы платины или, возможно, простые ансамбли, состоящие самое большое из нескольких атомов Pt. Катализаторы, содержащие 1 — 4,8% Pt в Ir, нанесенные на силикагель, приводят почти исключительно к продуктам изомеризации. Сплавы, содержащие примерно 10% Pt, дают продукты как изомеризации, так

и дегидроциклизации. Чистая платина катализирует изомеризацию, дегидроциклизацию и гидрогенолиз. Наибольшие различия в активности соответствуют интервалу концентрации Pt от 0 до 10%, но не 10-100%, тогда как наибольшее различие в магнитной восприимчивости имеет место при наименьших концентрациях золота; в области максимального разбавления золотом магнитная восприимчивость меняется незначительно. Программированная термодесорбция водорода со сплавов Pt - Ir дает пики десорбции при тех же температурах, что и в случае чистой платины, но с заметно меньшей интенсивностью. Эти данные предполагают, что энергия связывания водорода с платиной в сплавах такая же, что и с чистой платиной. Полученные результаты с определенностью указывают на важную роль поверхностного геометрического фактора в катализе, так как критическая с точки зрения каталитической активности (или селективности) область находится в пределах от 1 до 14% Pt и именно в этой области поверхностный состав (включая ансамбли и т.п.) изменяется наиболее заметно. Доказательств изменения в этой области электронных свойств очень мало. Действительно, если бы такие изменения имели место, они должны были бы проявиться в значении величины магнитной восприимчивости и энергии связи водорода с поверхностью платиновых сплавов.

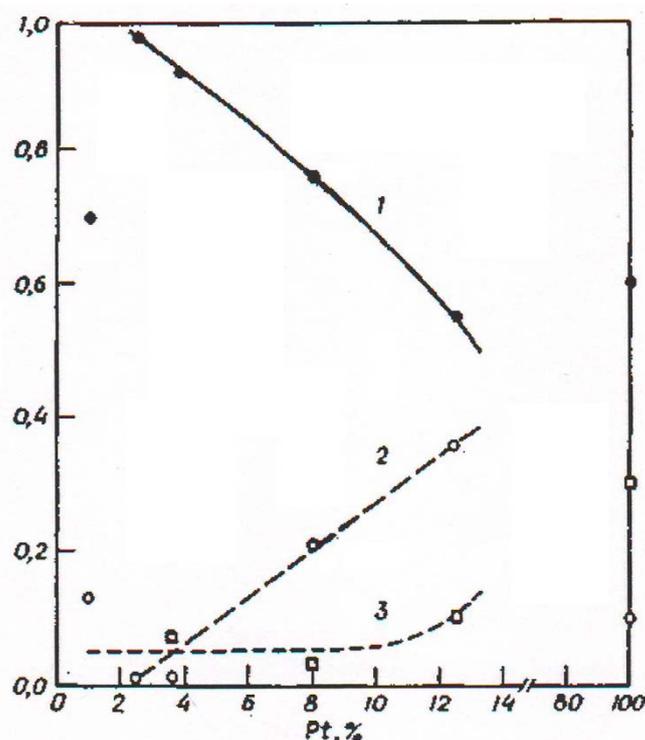


Рис. 10. Влияние состава сплава Pt-Ir на селективность в реакциях *n* – гексана при 360<sup>0</sup>С. 1 – изомеризация; 2 – циклизация; 3 – крекинг.

Таким образом, можно заключить, что для гидрогенолиза необходимы большие ансамбли атомов платины, для дегидроциклизации – более мелкие ансамбли, а для изомеризации – наименьшие ансамбли. Если принять одноатомный механизм изомеризации, предложенный Мак-Керви, то эти данные предполагают, что изомеризация происходит на одиночных островах – атомах платины, распределенных в море золота и в химическом отношении проявляющих себя так, как если бы они находились на поверхности чистой платины, тогда как дегидроциклизация, для которой необходимы по крайней мере два атома металла, невозможна. Гидрогенолиз в такой системе блокирован присутствием на поверхности металла неактивных атомов, т.е. геометрическим фактором. Грей уже показал этот блокирующий эффект в 1960 г., обнаружив, что отложение углерода на поверхности платины заметно подавляет гидрогенолиз.

Существенно, что сплавление может оказывать воздействие не только на основные, но и на побочные реакции. Влияние на побочные реакции – это,

пожалуй, одна из основных причин, по которой сплавные катализаторы используются в риформинге. Например, сплав Cu-Ni состава, при котором не возникает осложнений, связанных с разделением фаз, в гидрировании бензола имел более низкую активность на единицу поверхности, чем чистый Ni, в температурном интервале 20 - 250°C. Однако при температурах выше 220°C сплав оказался более активным, чем Ni, поскольку побочные реакции образования  $\text{C}_2\text{H}_4$  других нециклических углеводородов и отложения угля, имеющие место на Ni (но едва ли на сплавах), приводили к дезактивации Ni-катализатора.

Таким образом, за последние десять лет достигнут значительный прогресс в наших представлениях о сплавных катализаторах. Эти представления уже привели к углублению понимания катализа индивидуальными металлами и, по-видимому, сыграли свою роль в создании современных катализаторов риформинга.

## **2.2. Методика оценки и подбора катализаторов риформинга и гидроочистки**

Использование полиметаллических катализаторов в условиях пониженного рабочего давления при производстве рафината с октановым числом 98 – 102 ИМ доля парафинов в образовании ароматических углеводородов возрастает до 50 – 60%.

Главное преимущество платиноиридиевых катализаторов перед монометаллическими в их повышенной стабильности, особенно в условиях высокой температуры и пониженного парциального давления водорода. Характерной особенностью платиноиридиевых катализаторов является также то, что они сохраняют высокую селективность и хорошую активность при отложении на них до 15 – 20% кокса.

Би- и полиметаллические катализаторы, не содержащие рения, по сравнению с платинорениевыми обладают более высокой селективностью, но их активность ниже. При этом стабильность всех катализаторов примерно одинакова. Совершенно другим сочетанием свойств обладает платиноиридиевый катализатор: селективность его такая же, как платиновых и платинорениевых, но активность в 2 – 3 раза выше.

Эффективным способом увеличения активности, селективности и стабильности катализаторов риформинга является введение в них промоторов, которые можно условно разделить на две группы:

- металлы VIII группы Периодической системы элементов – рений и иридий, известные как катализаторы гидрогенизации и гидрогенолиза;
- металлы, малоактивные в реакциях риформинга – галлий, германий, олово, свинец, кадмий.

Указанные промоторы способствуют стабилизации высокой дисперсности платины. Рений или иридий образуют с платиной биметаллический сплав – кластер типа Pt – Ir – Ir – Pt. Переход на указанные катализаторы позволил снизить давление в реакторах риформинга с 3,5 до 1,6 – 2,0 МПа и повысить выход риформата на 5 – 6%.

Одним из ценных свойств платиноиридиевых катализаторов является их малая чувствительность к закоксовыванию. Даже при содержании кокса на катализаторе до 15% выход бензина риформинга снижается всего на 3%. Среди других преимуществ полиметаллических катализаторов следует отметить возможность работы при пониженном содержании платины и хорошую их регенерируемость.

Успешная эксплуатация полиметаллических катализаторов возможна лишь при выполнении следующих определенных условий:

- содержание серы в сырье риформинга не должно превышать 1,0 (предпочтительно менее 0,5) ppm, что обеспечивается глубоким обессериванием сырья в блоке предварительной гидроочистки;

- содержание азота в сырье риформинга не должно быть выше 1,0 (предпочтительно менее 0,5) ppm;
- содержание влаги в циркулирующем газе не должно превышать 20 ppm;
- пуск установки на свежем и отрегенерированном катализаторе требует использования в качестве инертного газа чистого азота;
- для восстановления катализатора предпочтительно использование электролитического водорода.

**Кислотными функциями** катализаторов риформинга обладает носитель, который, с одной стороны, предназначен для распределения и диспергирования активного металла в катализаторе с целью более эффективного его использования, с другой стороны, он выполняет роль кислотного агента, катализируя реакции изомеризации и расщепления. Определённое влияние кислотный носитель оказывает на скорость реакций дегидроциклизации. На носителе протекают также реакции уплотнения, приводящие к образованию углистых отложений (кокса) на поверхности катализатора.

Одним из первых носителей для приготовления катализаторов риформинга служил алюмосиликат, обработанный водяным паром для уменьшения крекирующей активности. Для придания техническому гидроксиду алюминия необходимых свойств его подвергают переосаждению, для чего глинозём растворяют в щелочи с получением алюмината натрия. Полученный продукт обрабатывают азотной кислотой при определённой скорости подачи суспензии и заданном значении рН среды. Свежеосаждённый осадок гидроксида алюминия подвергают фильтрации и промывке для удаления вредных примесей ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и др.). В зависимости от условий осаждения могут быть получены разные модификации гидроксида алюминия, в частности, бёмит или байерит.

Прокаливание оксида алюминия при температуре  $550^\circ\text{C}$  обеспечивает его оптимальную кислотность и стабильность структуры при эксплуатации в составе катализатора риформинга. Соединение платины может быть нанесено на золь гидроксида алюминия на стадии приготовления носителя. Однако такие

катализаторы обладают пониженной активностью. Наибольшее распространение получил метод пропитки гранул оксида алюминия водным раствором платинохлористоводородной кислоты. При этом происходит избирательная адсорбция аниона  $\text{PtCl}_6^{2-}$  из раствора платинохлористоводородной кислоты с локализацией платины в наружном слое гранул катализатора. Следует отметить, что при использовании такого катализатора наблюдаются повышенные потери платины из-за повреждения гранул во время транспортировки и эрозии поверхностного слоя в промышленных реакторах.

Для более равномерного распределения платины в объёме гранул носителя к раствору платинохлористоводородной кислоты добавляют другую кислоту (фосфорную, азотную и др.) в качестве конкурирующего адсорбента. Наиболее равномерное распределение платины по объёму гранулы катализатора риформинга может быть получено пропиткой прокалённого носителя раствором платинохлористоводородной кислоты с добавкой аммиака. При этом платина образует комплексные соединения. Внесение промотирующих добавок также может быть осуществлено методом пропитки как совместно с платиной, так и последовательной пропиткой до или после её введения.

Один из способов получения платиноиридиевых катализаторов заключается в распределении тонкоизмельчённых частиц иридия в золе гидроксида алюминия, дальнейшей сушкой и прокаливанием полученного гидрогеля. В полученную композицию затем вводят платину. По другому способу, оксид алюминия пропитывают раствором соединения платины в смеси с подвергнутым старению раствором четырёххлористого германия в безводном спирте. Чтобы избежать чрезмерного расщепления углеводородного сырья в начальный период работы катализаторов риформинга, в ряде случаев прибегают к их осернению непосредственно после нанесения платины на оксид алюминия. Обработку катализаторов чаще всего проводят сероводородом. Вместо него могут быть использованы другие серосодержащие

соединения, например сернистый аммоний. В результате подобной обработки образуется сернистое соединение платины, которое непосредственно перед эксплуатацией катализатора восстанавливают до металла. Неосернённые катализаторы после нанесения платины и сушки при 110 – 130<sup>0</sup>С обычно прокаливают в токе воздуха или азота при температуре 350 – 600<sup>0</sup>С. Одной из основных задач прокаливания является удаление воды и создание прочной структуры каталитической композиции.

При осуществлении процесса риформинга наблюдается постепенное снижение активности и селективности катализатора. Основными причинами **деактивации** катализаторов являются: воздействие каталитических ядов, содержащихся в сырье; закоксовывание катализаторов при длительном термическом воздействии, приводящее к росту кристаллов платины и изменению физико – химических свойств носителя. Характер действия тех или иных ядов может быть различным. Так, например, свинец, ртуть, медь, вода и др. вызывают необратимое отравление катализатора. Сернистые и азотистые соединения могут вызывать временное, обратимое отравление. Вместе с тем, длительное воздействие сернистых соединений приводит к необратимому отравлению катализатора риформинга.

Весьма отрицательное влияние на катализатор оказывает мышьяк, максимально допустимое содержание которого в сырье составляет 10<sup>-7</sup>%.

Необратимое отравление катализаторов риформинга может вызывать вода, в частности, растворённая в исходном сырье. Влияние воды на катализатор объясняется её взаимодействием с носителем, которое приводит к снижению содержания промотора (галогена) на катализаторе и, таким образом, уменьшению кислотности катализатора и ухудшению его активности.

Сильным ядом для платиновых катализаторов является азот. В условиях риформинга азотсодержащие соединения подвергаются гидрированию, образуя аммиак. Последний, адсорбируясь на кислотных центрах катализатора, подавляет его активность в реакциях изомеризации, гидрокрекинга и дегидроциклизации. Максимально допустимое содержание азота в бензиновых

фракциях, поступающих на установки риформинга, составляет 2,0 ppm при работе на алюмоплатиновых катализаторах и менее 1,0 ppm – на полиметаллических катализаторах.

Весьма своеобразно действуют на катализаторы риформинга хлорорганические соединения. В небольших количествах такие соединения стабилизируют работу платинового катализатора. При содержании в сырье 150 – 500 ppm воды, к нему добавляют хлорорганическое соединение в количестве, эквивалентом 20 ppm хлора. Однако при более высоком содержании хлора в бензине резко усиливаются крекирующие свойства катализатора, снижается концентрация водорода в циркулирующем газе риформинга, что приводит к быстрому закоксовыванию катализатора.

Большинство металлов являются сильными ядами для каталитического риформинга, они отравляют катализатор, накапливаясь на его поверхности. Тщательная предварительная гидроочистка позволяет удалить из сырья значительную часть примесей, которые могут вызвать отравление катализаторов риформинга.

При каталитическом превращении органических соединений наблюдается отложения кокса на поверхности катализатора. Одним из путей образования подобных отложений при переработке бензинов может быть частичное дегидрирование углеводородов до диенов с последующим возникновением полимеров, образующих продукты уплотнения на поверхности катализатора. Такими углеводородами могут быть пятичленные цикланы, способные дегидрироваться с образованием углеводородов ряда циклопентадиена, весьма склонных к полимеризации.

Фторированные и хлорированные катализаторы при отсутствии на установке системы подпитки в реакторы риформинга галогенов теряют свою активность. Что касается содержания платины в катализаторах, то оно остаётся практически неизменным. Потери платины возникают лишь при дроблении, истирании, пылении самого катализатора и составляют примерно 1%.

При длительном термическом воздействии на катализатор риформинга происходит укрупнение частиц платины на поверхности носителя, что приводит к снижению активности катализатора. Если размеры частиц платины в свежем катализаторе составляют менее 5 нм, то после длительной его эксплуатации могут увеличиться до 20 нм. При этом значительно уменьшается удельная поверхность носителя, увеличивается объём пор вследствие их укрупнения.

Катализатор риформинга, снизивший активность в результате закоксовывания, подвергают окислительной регенерации. Регенерацию проводят смесью инертного газа с 0,5% мол. кислорода, при давлении 0,7 – 2,0 МПа и ступенчатом подъёме температуры. При 250 – 300<sup>0</sup>С происходит, в основном, горение адсорбированных катализатором лёгких углеводородов, а при 400 – 450<sup>0</sup>С выгорает кокс. По завершении выгорания углеродистых отложений содержание кислорода в инертном газе увеличивают до 1 – 1,5% и прокаливают катализатор при температуре 480 – 500<sup>0</sup>С. Контроль за ходом регенерации осуществляют, регулируя содержание кислорода в циркулирующем газе на входе в систему и измеряя его концентрацию на выходе из неё. Кроме того, необходимо контролировать перепад температур по слою катализатора. Регенерация считается законченной при выравнивании концентраций кислорода на выходе из последнего реактора риформинга и входе в систему.

Однако не всегда с помощью обычной окислительной регенерации активность и селективность катализатора могут быть восстановлены полностью. В том случае, если катализатор дегалогенирован и на его поверхности произошло укрупнение частиц платины, необходимы более эффективные приёмы, позволяющие не только выжечь отложения кокса, но и диспергировать платину, подвергшуюся спеканию, а также выполнить потери галогена. Для решения этой задачи применяют окислительное хлорирование катализатора риформинга, по которому после выжигания кокса катализатор при 400 – 500<sup>0</sup>С дополнительно обрабатывают смесью инертного газа и кислорода с

добавлением хлорсодержащего соединения. Для более равномерного распределения хлора в катализаторе оксихлорирование проводят в присутствии небольшого количества водяного пара. Во время этой операции контролируют мольное соотношение вода:хлор, которое поддерживают на уровне 40:1. На стадии окислительного хлорирования в катализатор может быть внесено до 1% хлора, что позволяет восстановить активность катализатора и продлить общий срок его работы.

В научно – технической литературе постоянно рассматриваются возможности увеличения активности катализаторов гидроочистки за счёт введения в их состав различных промоторов. Одним из таких способов является введение в состав катализатора щелочных металлов. Образцы АНМ и АКМ по разному реагируют на введение оксидов калия и лития. Катализатор АНМ, в состав которого введён оксид лития, имеет повышенную каталитическую активность. Добавка же оксидов калия и лития уменьшает активность АКМ образца, но повышает – АНМ катализатора. Дезактивирующее действие калия и лития проявляется при их концентрации выше 1,5%. Дезактивирующее действие катионов натрия резко увеличивается при его содержании более 1,0% и состоит в переходе катионов молибдена и кобальта из октаэдрической координации в тетраэдрическую с образованием соответственно  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  и  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ .

Наличие в составе катализаторов высококремнезёмных цеолитов необходимо для катализаторов депарафинизации. При переработке остаточного сырья для повышения стабильности работы катализатора используют оксиды титана и циркония, введение которых в количестве 3 – 10% способствует увеличению межрегенерационного срока эксплуатации катализатора.

Алюмоникельмолибденовый катализатор значительно более активен в реакциях насыщения ароматических углеводородов и гидрирования азотистых соединений и менее активен в реакциях насыщения непредельных соединений.

Большинство катализаторов гидроочистки довольно устойчивы к отравлению. Несколько снижает активность катализатора присутствие оксида углерода. При гидроочистке остаточных нефтяных фракций активность катализатора может резко падать вследствие отложения в его порах металлов и металлоорганических соединений, содержащихся в сырье.

## ГЛАВА III. ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### 3.1. Теоретическое обсуждение

Катализ в большей степени, чем остальная химия, является эмпирической наукой. Прогресс в этой области мог бы быть ускорен созданием более прочной базы теоретических представлений. Квантовохимические теории катализа металлами должны позволить оценить энергию адсорбции молекул на поверхности металлов и энергии активации адсорбции и реакций адсорбированных частиц. Хотя эти задачи еще далеки от реализации, на основе имеющихся результатов уже сейчас можно построить некоторые полезные представления; ниже приводится их обобщение.

Физика твердого тела дает существенную теоретическую информацию о связях в металлах, полученную упрощенным решением волнового уравнения с учетом периодичности решетки. Аналогично предположению об идеальной периодичности теория рассматривает твердое тело бесконечной протяженности во всех направлениях. Объемные и поверхностные дефекты создают трудности, так как приводят к нарушению периодичности. В последние годы был достигнут некоторый прогресс благодаря использованию моделей, предполагающих бесконечную периодичность в двух направлениях, но только ограниченную периодичность в третьем направлении. Тогда чистый металл рассматривается как пластина, бесконечная в двух направлениях, но ограниченная в третьем направлении. При адсорбции на металле какого-либо соединения предполагается, что слой адсорбированных частиц обладает периодичностью относительного слоя твердого вещества в двух направлениях, причем имеется монослойное заполнение. Такая модель называется моделью периодической поверхности или моделью твердого состояния.

Многие катализаторы, используемые на практике, содержат небольшие кластеры атомов, для описания которых часто удобнее использовать расчетные методы, применяемые химиками для органических молекул. Эти методы

включают 1 ) расчет энергетических уровней и прочности связей в небольших кластерах атомов металла и 2 ) добавление к внешним атомам других атомов металла с образованием адсорбционных связей. Этот метод называется методом кластерной аппроксимации.

Поверхности большой протяженности также могут рассматриваться этим методом путем выделения небольшого кластера атомов металла и расчета для него энергетических уровней и прочности связей; к системе может быть добавлен также адсорбат. Тогда кластер находится в объеме металла и необходимо соответствие энергетических уровней.

В обоих методах полное решение уравнения Шредингера для многих электронов требует расчетных программ, содержащих некоторые приближения. Это программы, обычно известные химикам под названиями МО ЛКАО (метод молекулярных орбиталей как линейной комбинации атомных орбиталей), ВС (метод валентных связей), метод Хюккеля, НДП (приближение нулевого дифференциального перекрывания) и метод Хартри - Фока. В ряду названных методов степень эмпиричности понижается и характер приближения становится менее определяющим. В методе Хартри - Фока приближения существенны расчеты, однако, требуют больших затрат времени.

Повторяющаяся ячейка в бесконечном кристалле является элементарной ячейкой; при ее расчете сохраняются все те трудности, которые встречаются в методе кластеров, поскольку ячейка имеет даже больше атомов, орбиталей и электронов, чем кластеры. Здесь также требуется упрощение, например, как показал Андерсон, использование приближенных потенциалов. Расчеты, включающие d-орбитали, требуют значительно большего времени и большего приближения, чем расчеты для систем, включающих только s - и p-орбитали.

Метод самосогласованного поля  $X_a$ -рассеянных волн (ССП- $X_a$ ), описанный Слейтером и Джонсоном, особенно интересен. Приближение с использованием "усредненного" потенциала ( $X_a$ ) оказалось чрезвычайно плодотворным по сравнению с предыдущими методами. Для расчета этим методом необходимо значительное машинное время, но все же гораздо

меньшее, чем требуется при расчете методом Хартри - Фока. Уже было показано, что эта модель наиболее подходящая для объяснения дефектов в твердом теле. По-видимому, она является самой подходящей и для понимания гетерогенного катализа, Слейтер и Джонсон. Шриффер и Совен опубликовали обзоры различных методов. Исчерпывающие обзоры написали Гад-зук, Мессмер, Гримли и Фассэрт. Ниже представлен краткий обзор результатов в хронологической последовательности.

Весьма эмпирическая модель разработана Вайнбергом, Динсом и Меррилом. Это модель кристаллического поля - поверхностной орбитали - энергии связи-порядка связи (ЭССО) объединяет особенности соотношений энергии связи и порядка связи, найденные в молекулярной спектроскопии, с основными положениями теории кристаллического поля. Модель основывается на предположении, что поверхностная связь это локализованная ковалентная связь, включающая главным образом  $d$  - электроны твердого тела и направленные  $d$ -орбитали (выступающие связи), ориентация которых совпадает с их ориентацией в объеме. Предполагается, что энергия связи поверхность - адсорбат изменяется с изменением длины или порядка связи, как это предсказано на основании спектроскопических измерений модельных соединений. Значения энергий были получены из энергий связи 'объемных\*' соединений. Модель предсказывает прочность связи и позволяет предсказать энергию активации поверхностных реакций и тем самым вероятность и невероятность направления реакции. Такая модель весьма эмпирична; она представляет собой количественный результат модели поверхностного соединения, данной выше.

Расчеты кластеров, выполненные рядом исследователей с помощью полуэмпирических методов (расширенного метода Хюкхеля и НДП), дали некоторую полезную информацию о строении металлических кластеров.. Энергии связей, рассчитанные для модельных кластеров, ниже соответствующих энергий кристаллов в объеме металла. Такой результат обусловлен, вероятно, неадекватной параметризацией и частично меньшим

числом соседей, приходящимся на один атом в небольших кластерах.

Даже для никеля и палладия стабильность металла обеспечивается в основном s-орбитальными взаимодействиями. Поскольку расчеты для кластеров атомов металлов, имеющих электронную конфигурацию, отличающуюся от электронной конфигурации Cu(Ag, Au) или Ni (Pd), не приводили, то нет и расчетных данных по изменению прочности связи в зависимости от числа электронов на внешних оболочках.

Данные, полученные в результате теоретических исследований, хотя трудны для определения и поначалу не вполне очевидны и многообещающи, тем не менее очень важны. Эти работы уже внесли существенный вклад в наши представления о каталитических реакциях. Это, во-первых, понимание того, что адсорбция на поверхности металлов по большей части представляет собой сурого локализованное явление (образуются локализованные химические связи); следовательно, различие в энергиях адсорбции обусловлено различием в непосредственном окружении, но не дальнедействующим индуктивным эффектом. Этот результат устраняет неопределенность, которая долгое время присутствовала в наших представлениях об адсорбции. Во-вторых, полученные результаты подтверждают гипотезу поверхностного соединения, которая до этого считалась сомнительной. Расчет адсорбции водорода ясно показывает, что лимитирующей стадией некоторых каталитических -реакций является переход через активационноэнергетический барьер, связанный со стадией адсорбции. Этот результат подтверждает наше прежнее заключение о том, что адсорбция является скоростьюопределяющей стадией в левой части вулканообразных кривых Баландина.

В настоящее время теоретические результаты позволили понять роль d-орбиталей в катализе переходными металлами. Зона широка и имеет низкую плотность состояний в пределах нескольких электронвольт выше или ниже уровня Феми; это условие не способствует взаимодействию с адсорбированной молекулой. Однако d-орбитали, будучи в значительной степени

локализованными в энергетическом и пространственном отношении, легко приводят к значительному смешиванию соответствующих орбиталей поверхности металла и орбиталей адсорбированной молекулы. Прочность образующейся связи и понижение энергетических барьеров реакции зависят от положения энергетических уровней адсорбированных частиц относительно уровня Ферми. Для понижения энергии активации реакций необходимо, чтобы d-орбитали способствовали периоду электронов, например, принимая электроны с орбиталей, дающих более высокой энергией, и отдавая электроны на орбитали с более низкой энергией. Результаты этого могут проявиться в протекании реакций, запрещенных по симметрии, поскольку высокая плотность состояний на поверхности металла может привести к образованию гибридных орбиталей с надлежащей симметрией, способствующей ускорению реакции.

### **3.2. Результаты исследования катализаторов риформинга и гидроочистки**

Главное преимущество платиноиридиевых катализаторов перед монометаллическими в их повышенной стабильности, особенно в условиях высокой температуры и пониженного парциального давления водорода. Характерной особенностью платиноиридиевых катализаторов является также то, что они сохраняют высокую селективность и хорошую активность при отложении на них до 15 – 20% кокса.

Би- и полиметаллические катализаторы, не содержащие рения, по сравнению с платинорениевыми обладают более высокой селективностью, но их активность ниже. При этом стабильность всех катализаторов примерно одинакова. Совершенно другим сочетанием свойств обладает платиноиридиевый катализатор: селективность его такая же, как платиновых и платинорениевых, но активность в 2 – 3 раза выше.

Эффективным способом увеличения активности, селективности и стабильности катализаторов риформинга является введение в них промоторов, которые можно условно разделить на две группы:

- металлы VIII группы Периодической системы элементов – рений и иридий, известные как катализаторы гидрогенизации и гидрогенолиза;
- металлы, малоактивные в реакциях риформинга – галлий, германий, олово, свинец, кадмий.

Указанные промоторы способствуют стабилизации высокой дисперсности платины. Основные физико – химические характеристики известных промышленных катализаторов риформинга приведены в табл. 3. Как видно, большинство производимых в настоящее время катализаторов риформинга являются биметаллическими: платино – рениевыми или платино – иридиевыми. Рений или иридий образуют с платиной биметаллический сплав – кластер типа Pt – Ir – Ir – Pt. Переход на указанные катализаторы позволил снизить давление в реакторах риформинга с 3,5 до 1,6 – 2,0 МПа и повысить выход риформата на 5 – 6%.

Одним из ценных свойств платиноиридиевых катализаторов является их малая чувствительность к закоксуыванию. Даже при содержании кокса на катализаторе до 15% выход бензина риформинга снижается всего на 3%. Среди других преимуществ полиметаллических катализаторов следует отметить возможность работы при пониженном содержании платины и хорошую их регенерируемость.

Результаты эксплуатации катализаторов серии ПР на ряде промышленных установок риформинга приведены в табл. 4. Как видно, указанные катализаторы обеспечивают производство бензинов с октановым числом 89 – 90 по ИМ, выходом риформата 84 – 88% при длительности рабочего цикла не менее 24 мес.

Как уже отмечалось, при синтезе практически всех катализаторов риформинга в качестве носителя используют оксид алюминия. Особенным в этом плане является катализатор Пл-И. С целью снижения крекирующих

функций катализатор Пл-И эксплуатировали в секции риформинга комбинированной установки ЛКС-35-64 при давлении 2,0 МПа в последнем по ходу сырья реакторе.

Сравнение показателей работы установки на катализаторе Пл-И в этот период времени с показателями соседней установки риформинга фирмы «Петрофакс», работающей на платинорениевом катализаторе КР-109У при получении риформата с равными октановыми характеристиками приведено в табл. 5. Обе установки перерабатывали сырьё одинакового качества.

Риформинг на платиноиридиевым катализаторе выгодно отличается условиями процесса – пониженной температурой и более высокой объёмной скоростью подачи сырья. Отличия в групповом составе стабильного риформата свидетельствуют, что на катализаторе Пл-И даже при более низкой температуре преобладает крекинг н-парафинов, который в 1,5 раза выше, чем на платинорениевом катализаторе. Так, гексаны интенсивно расщепляются до пропана, это приводит к преимущественному их содержанию в циркулирующем ВСГ, остаточное же содержание гексанов в риформате вдвое ниже и составляет около 5%.

Существенное различие наблюдается также в глубине превращения метилциклопентановых углеводородов, и если на катализаторе КР-109У конверсия пятичленных нафтенов превышает 80%, то на катализаторе Пл-И она составляет менее 50%, что приводит к остаточному их содержанию риформате около 9%. Ужесточение температурного режима на катализаторе КР-108У приводит к росту октанового числа риформата за счёт дальнейшей ароматизации пятичленных нафтенов и парафинов, а на катализаторе Пл-И – за счёт дополнительного крекинга низкооктановых н-парафинов.

Основные параметры процесса на катализаторе Пл-И в приведены в табл. 5. Следует отметить, что выход риформата с ОЧ ММ 83 пункта составлял уже около 90%, хотя сразу после пуска установки – лишь 81%. Существенного повышения выхода риформата удалось достигнуть как за счёт увеличения объёмной скорости по сырью, так и за счёт улучшения фракционного состава сырья.

Начальный период эксплуатации катализатора Пл-И в промышленных условиях подтвердил его улучшенные каталитические характеристики. В табл. 5 приведены основные показатели работы до и после перезагрузки катализаторов. Из представленных данных следует, что процесс риформинга на новом иридийсодержащем катализаторе проводят при объёмной скорости подачи сырья  $4,0 \text{ ч}^{-1}$  и температуре на входе в реакторы риформинга  $445 - 446 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , что на  $5 - 6 \text{ }^{\circ}\text{C}$  ниже, чем на прежнем катализаторе. При этом выход стабильного риформата того же качества (с ОЧ ИМ 93 – 94 пункта) составляет 92 %, что также выше, чем на катализаторе КР-109У. Таким образом, в промышленных условиях показана высокая эффективность риформирования высоконафтенного сырья с использованием платиноиридийного катализатора.

**Таблица 5. Основные показатели риформинга на установке ЛКС-35-64  
при работе на КР-109У и ПЛ-И катализаторах**

Показатели	КР-109У	ПЛ-И
Объёмная скорость подачи сырья, ч <sup>-1</sup>	4,0	4,0
Кратность циркуляции ВСГ, нм <sup>3</sup> /м <sup>3</sup>	1050	1220
Давление, МПа	3,0	2,0
Температура на входе, °С:		
- в первый реактор	451	445
- в последующие реакторы	476	470
Суммарный перепад температуры, °С	132	120
Средняя температура процесса, °С	453	446
Концентрация водорода в ВСГ, % об	90	88
Октановое число риформата:		
- ММ	83	84
- ИМ	93	94
Выход стабильного риформата, %	87	92

Большинство катализаторов гидроочистки довольно устойчивы к отравлению. Несколько снижает активность катализатора присутствие оксида углерода. При гидроочистке остаточных нефтяных фракций активность катализатора может резко падать вследствие отложения в его порах металлов и металлорганических соединений, содержащихся в сырье.

Большое значение для активности катализаторов гидрогенизационных процессов имеют их структурные свойства: удельная поверхность, объём и размер пор, их распределение по радиусам. Во внутренних порах катализатора происходит диффузия сорбирующихся и реагирующих компонентов, причем большая часть активных центров катализаторов расположена внутри пор. Добавка оксидов калия и лития уменьшает активность АКМ образца, но повышает – АНМ катализатора. Введение в катализаторные композиции до 1,5% калия и лития позволяет на 10 – 20% увеличить индекс прочности катализатора, особенно при переработке утяжелённых фракции, за счёт снижения скорости закоксовывания.

На первых установках гидроочистки использовали АКМ – катализатор (табл. 6), который обладал механической прочностью, стойкостью к примесям и сохранял активность в течение 3х лет. Другой массовый катализатор – алюмоникельмолибденовый, его использование предпочтительно при переработке сырья с повышенным содержанием соединений азота и полициклических ароматических углеводородов. Модифицирование АНМ – композиции диоксидом кремния позволило увеличить механическую прочность и повысить термическую стабильность катализатора.

В последние годы наметилась тенденция к созданию промышленных катализаторов, связанная с вовлечением в переработку вторичных фракций, необходимостью увеличения глубины удаления серо- и азотсодержащих соединений, а также ПАУ. В связи с указанным, разработаны катализаторные системы, промотированные различными добавками. Большинство

катализаторов выпускают в виде мелких гранул, обладающих высокими прочностными свойствами.

**Таблица 6. Характеристика катализаторов**

Показатели	АКМ	АНМ 1,5% К, Li	ГК-35	ГО-117	ГКД-202	ГКД-205
Насыпная плотность, кг/м <sup>3</sup>	670	670	800	830	720	650
Диаметр гранул, мм	4,5	4,5	3,0	3,0	2,5	1,8
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	120	140	247	190	235	250
Промоторы	-	SiO <sub>3</sub>	Цеолит	-	Цеолит	Цеолит, B <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Химический состав, %:						
- NiO	-	4,5	7,0	8,0	4,5	4,0
- CoO	4,5	-	-	-	-	0,5
- MoO <sub>3</sub>	13,0	13,0	18,0	20,0	12,0	12,0
Индекс прочности, кг/мм	1,9	2,1	1,4	1,2	1,8	1,1

## ВЫВОДЫ

1. Проведено исследование процессов гидроочистки и каталитического риформинга одного из основных процессов нефтепереработки.
2. Введение в катализаторные композиции гидроочистки до 1,5% калия и лития позволило на 10 – 20% увеличить индекс прочности катализатора.
3. Модифицирование АНМ – композиции диоксидом кремния позволило увеличить механическую прочность и повысить термическую стабильность катализатора.
4. Установлено, что платинаиридиевый катализатор позволит снизить давление в реакторах риформинга с 3,5 до 1,6 – 2,0 МПа и повысить выход риформата на 5 – 6%.
5. Из представленных данных следует, что процесс риформинга на новом иридийсодержащем катализаторе проводят при объёмной скорости подачи сырья  $4,0 \text{ ч}^{-1}$  и температуре на входе в реакторы риформинга  $445 - 446^{\circ}\text{C}$ , что на  $5 - 6^{\circ}\text{C}$  ниже, чем прежнем катализаторе. При этом выход стабильного риформата того же качества (с ОЧ ИМ 93 – 94 пункта) составляет 92%, что также выше, чем на катализаторе КР-109У.
6. Таким образом, в результате проведенных исследований определена высокая эффективность риформирования высоконафтенного сырья с использованием платиноиридиевого катализатора.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алиев Р. Р., Радченко Е. Д., Нефёдов Б. К. Опыт использования цеолитсодержащих катализаторов в процессах гидроочистки. // ХТТМ, 1998. - № 4. – С. 16.
2. Алиев Р. Р., Ёлшин А. И., Кукс И. В., Порублев М. А. Отечественные катализаторы гидрогенизационных процессов переработки нефти. // Катализ в промышленности, 2002. - № 6. – С. 52.
3. Капустин В. М. Перспективы развития производства катализаторов нефтепереработки в России. // Нефтепереработка и нефтехимия, 2004. - № 4. – С. 4.
4. Данилов А. М., Емельянов В. Е., Митусова Т. Н. Разработка и производство экологически улучшенных моторных топлив. Тематический обзор. М. ЦНИИТЭНефтехим, 1996.
5. Майо С., Бревурд Е., Геристен Л., Плантенго Ф. Процесс получения сверхмалосернистого дизельного топлива, 2001. - № 3. – С. 91.
6. Абрасимов А. А., Гуреева А. А. Экологические аспекты применения нефтепродуктов. М. 1997.
7. Резниченко И. Д. Разработка катализаторов гидроочистки с улучшенными экологическими свойствами на основе модифицированных носителей. 2007 г. – 23 с.
8. Орочко Д. И., Сулимов А. Д., Осипов Л. Н. Гидрогенизационные процессы в нефтепереработке. М. Химия, 1997.
9. Берг Г. А. Каталитическое гидрооблагодораживание нефтяных остатков. Л. Химия, 2001.
10. Алиев Р. Р., Цветков О. Н. Новые разработки ВНИИ НП в области катализаторов. // Катализ в промышленности, 2008. - № 4. – С. 57.
11. Сурин С. А., Алиев Р. Р. И др. Исследование кислотных свойств АНМ – катализаторов методом программированной термодесорбции аммиака. // Кинетика и катализ, 2001. – т. XXII.. – вып. 5. – С. 1327.

12. Гуреева А. А., Азев В. С. И др. Топливо для дизелей. Свойство и применение М. Химия 1999.
13. Радченко Е. Д., Алиев Р. Р., Вязков В. А. Промышленные цеолитсодержащие катализаторы гидроочистки нефтяных фракций. // ХТТМ, 1997. - № 1. – С. 17.
14. Ластовкин Г. А., Жарков Б. Б., Рабинович Г. Л. И др. Совместные работы ЗАО «Промышленные катализаторы» и ОАО «ВНИИНефтехим». // Нефтепереработка и нефтехимия, 2004. - № 4. – С. 22.
15. Томина Н. Н., Пимерзин А. А., Еремина Ю. В. И др. // Химия и химическая технология, 2005. – т. 48. – вып. 10. – С. 12.
16. Сулимов А. Д. Каталитический риформинг бензинов М. Химия, 2003.
17. Ашитко С. Г., Карпова Н. М. и др. Нефть, процессы и продукты ее углубленной переработки // Труды ВНИИ НП. 2000. Ч. 5. 98.
18. Окружнов В. А. и др. Экологические свойства отечественных и зарубежных бензинов и дизельных топлив. М. 1997.
19. Абросимов А. А. Экологические аспекты производства и применения нефтепродуктов. М. 1999.
20. Сливкин Л. Г., Ищенко Е. Д., Алиев Р. Р., Ёлшин А. И. и др. Опыт эксплуатации отечественных катализаторов на установке «Притол» ОАО «Ангарский завод полимеров» // Катализ в промышленности, 2004. - № 2. – С. 35.
21. Маслянский Г. Н., Шапиро Р. Н. Каталитический риформинг бензинов. Л.: Химия, 1996.
22. Резниченко И. Д., Волчатов Л. Г., Алиев Р. Р., Целютина М. И., Посохова О. М., Бочаров А. П. Новые разработки катализаторов в ОАО «АЗКиОС» и их внедрение в производство // ХТТМ, 2008. - № 2. – С. 49.
23. Тальшинский Р. М., Алиев Р. Р., Мкртычев А. А. Морфология и активность гетерогенных катализаторов по бинарным разделам. // Там же, 2005. - № 1. – С. 40.
24. Каталог продукции ЗАО «Промышленные катализаторы», г. Рязань, 2006.

25. Целютина М. И., Резниченко И. Д., Алиев Р. Р., Трофимова М. В. Синтез катализаторов гидропроцессов переработки нефти. // Экология и промышленность России, 2005. – Июль. – С. 14.
26. Голубев А. Б., Левин О. В., Ламберов А. А. и др. Опыт промышленной эксплуатации катализаторов гидроочистки бензиновых и дизельных фракций с оптимальной пористой структурой. // Катализ в промышленности, 2002. - № 5. – С. 4.
27. Берг Г. А, Эйгенсон А. С., Зайтова А. Я. и др. Гидрообессеривание остаточного нефтяного сырья. – М. ЦНИИТЭгефтехим, 1998. – 103 с.
28. Емельянов В. Е. Разработка и внедрение автомобильных бензинов с улучшенными экологическими свойствами // Дисс. На соискание ученой степени д.т.н. 1998.
29. Топлива, смазочные материалы, технические жидкости. / справочник Школьников В. М. ИЦ «Техинформ». 1999.
30. Petroleum Technology Quarterly. Winter 1999 – 2000. P. 261.
31. Левинтер М. Е., Ахметов С. А. Глубокая переработка нефти. М. Химия 1992.
32. Туманян Б. П. Научные и прикладные аспекты теории нефтяных дисперсных систем. М. Техника. ООО «ТУМА ГРУПП», 2000.
33. Гейте Б., Кетцер Д. Ж., Шуйт Г. Химия каталитических процессов. М. Мир, 1991.
34. Ёлшин А. И., Кукс И. В., Алиев Р. Р., Сердюк Ф. И. Повышение эффективности эксплуатации установки гидроочистки Л-24-6. // ХТТМ, 2000. - № 3. – С. 36.
35. Алиев Р. Р., Лещёва Е. А., Вязков В. А. Катализаторы гидропроцессов переработки нефти. // ХТТМ, 2000. - № 4. – С. 7.
36. Данилов А. М. Присадки и добавки. Улучшение экологических характеристик нефтяных топлив. М. Химия 1996.
37. Технология катализаторов. Под редакцией И. П. Мухгленова. Изд. «Химия» Ленинградского отделения, 1994.

38. Ракеш К. Бхаргава. Нефтегазовые технологии. – 2003 № 5.
39. Ахметов С. А. Физико – химическая технология глубокой переработки нефти и газа. Ч. 2. Уфа, 1997.
40. Старцев А. Н. и др. Структура и каталитические свойства сульфидных катализаторов гидрообессеривания на углеродном носителе. //Кинетика и Катализ, 1998. – т. 29. – С. 398.
41. Scott A., Bryner M. // Chemical week, 2007. – 169. - № 14. – P. 14.
42. Okamoto Y., Kato A. and etc. // J. of catalysis, 2005. – 233. – P. 16.
43. Egorova M., Prins R. // J. of catalysis, 2004. – 225. – P. 417.
44. Sun F., Wu W. and etc. // J. of catalysis, 2004. – 228. – P. 298.
45. Duker A. Use new catalyst technologies to process ultra – low – sulfur diesel. // Hydrocarbon Procesing, 2008. – 87. - № 2. – P. 59.

# **ПРИЛОЖЕНИЕ**

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

**ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО – ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ**

*На правах рукописи*

УДК: 665.5

**ЗАЛИЛОВ ЖАХОНГИР ЗАФАР УГЛИ**

**ВЫБОР И РЕГЕНЕРАЦИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ПРОЦЕССОВ  
ГИДРООЧИСТКИ И КАТАЛИТИЧЕСКОГО РИФОРМИНГА НА БНПЗ**

**5А 321302 Химическая технология переработки нефти и газа**

**ДИССЕРТАЦИЯ  
на соискание академической степени  
МАГИСТРА**

**Научный руководитель:**

**Сирожов А.**

---

**Ташкент – 2017**

