

УДК 66.097.5/084.2

DOI: 10.15372/KhUR20150601

Применение механической активации для приготовления катализаторов нефтепереработки

О. Н. БАКЛАНОВА, А. В. ЛАВРЕНОВ, Е. Н. БОГДАНЕЦ

*Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения РАН,
ул. Нефтезаводская, 54, Омск 640040 (Россия)**E-mail: baklanova@ihcp.ru*

Аннотация

Приведены результаты анализа монографий, статей и патентов, посвященных исследованию физико-химических и каталитических свойств катализаторов нефтепереработки, синтезированных с применением метода механической активации. Суммированы результаты отечественных и зарубежных исследований в области изменения эффективности работы катализаторов при использовании интенсивных механических нагрузок в технологическом процессе их синтеза.

Ключевые слова: нефтепереработка, катализаторы, механическая активация

Оглавление

Введение	623
Каталитический крекинг	623
Алкилирование	625
Риформинг	625
Изомеризация	626
Гидроочистка	628
Гидрокрекинг	633
Заключение	635

ВВЕДЕНИЕ

Использование метода механической активации (МА) для создания безотходных технологий, в том числе и технологий получения катализаторов, весьма перспективно. Помимо положительного экологического эффекта применение МА при синтезе катализаторов способствует улучшению их каталитических свойств [1], например, повышению активности катализатора полимеризации на основе хлорида титана, увеличению селективности реакции разложения тиофена на дисульфиде молибдена и т. д.

Рост активности катализаторов, синтезированных методом МА, обусловлен измель-

чением веществ, последующей их агрегацией [2, 3] и разогревом частиц до температуры плавления. Это сопровождается дефектообразованием и формированием активных частиц и радикалов и способствует интенсивному химическому взаимодействию между исходными реагентами [4].

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ

Каталитический крекинг относится к числу наиболее распространенных термокаталитических процессов глубокой нефтепереработки. Целевое назначение процесса – получение высокооктановых компонентов автобен-

зинов и жирного газа из вакуумных газойлей или их смесей с остатками атмосферной и вакуумной перегонки. Установки каталитического крекинга функционируют сегодня на цеолитсодержащих алюмосиликатных катализаторах с редкоземельными элементами, которые повышают их стабильность. Совершенствование цеолитсодержащих катализаторов с целью повышения их активности, стабильности и селективности, способствовало созданию новых версий коксоселективных, стабильных и металлостойких катализаторов крекинга.

Применение интенсивных механических воздействий в технологии получения катализаторов известно с 1940–1950-х годов и востребовано и поныне, например для синтеза катализаторов крекинга нефтяного сырья.

Алюмосиликатный катализатор, описанный в патенте [5], синтезирован методом МА смеси гидрогеля SiO_2 с гидрозолем Al_2O_3 в шаровой мельнице в течение 24 ч, последующей сушкой и прокаливанием. Его каталитические испытания в процессе крекинга легкого газойля при 480°C показали, что через 30 мин работы катализатора степень конверсии сырья составила 69 %.

В патенте 1944 г. [6] описан механохимический способ получения катализатора состава MgO-SiO_2 . Согласно данному способу, смесь оксидов магния и кремния обрабатывали в шаровой мельнице в течение 8 ч, затем механоактивированную смесь оксидов увлажняли для получения пластичной композиции, которую формовали в черенки и далее сушили и прокаливали. Каталитические испытания этого катализатора в крекинге газойля показали, что при температуре 496°C через 1 ч работы выход бензина составлял не менее 41 об. %.

В патенте [7] описан способ получения катализатора крекинга, в состав которого входит цеолит Y и 30 % $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. В процессе его приготовления фосфат магния наносили на поверхность оксида алюминия в течение 6–8 ч при “влажной” (суспензионной) механической обработке смеси этих компонентов в шаровой мельнице. Затем синтезированный композит прокаливали и повторно подвергали МА в шаровой мельнице, добавляя цеолит. В ходе испытаний установлено, что этот катализатор проявляет высокую актив-

ность в процессе крекинга нефтяного сырья, обладает повышенной стойкостью к истиранию и к дезактивирующему действию металлов (V, Ni), присутствующих в тяжелом нефтяном сырье.

Аналогичные результаты получены при приготовлении фосфорсодержащего цеолитного катализатора [8]. В этом случае цеолит ZSM-5 предварительно подвергали “влажной” механической обработке в шаровой мельнице в течение 16 ч, затем сушили и прокаливали. Полученный катализатор характеризуется высокой крекирующей активностью и низкой истираемостью.

В работе [9] описан процесс крекинга мазута на железосодержащем катализаторе, полученном в результате МА железной руды. Механическую активацию проводили в планетарной мельнице АГО-2 при частоте вращения барабана 1820 мин^{-1} и центробежном ускорении 600 м/с^2 в присутствии воды в течение 30 мин. Анализ физико-химических свойств механоактивированного железорудного катализатора показал, что в процессе МА на начальном этапе происходит интенсивное диспергирование частиц исходного материала, которые в дальнейшем агрегируются, образуя агломераты с рыхлой крупнопористой структурой. Средний размер агломератов на 1–2 порядка меньше размера частиц исходного материала. За счет макропор в структуре агломератов катализатор способен адсорбировать асфальтены, смолы, металлы и тем самым очищать нефтяной мазут от этих примесей. Каталитические испытания механоактивированного железорудного катализатора показали следующее. Переработка нефтяного мазута при $450\text{--}470^\circ\text{C}$ протекает с повышенным выходом дистиллятных фракций: выход газов 1.0–2.8 мас. %; фракции, выкипающей до 200°C , – 3.0–3.5 мас. %; фракции, выкипающей при $200\text{--}350^\circ\text{C}$, – 36.2–42.4 мас. %. На катализаторе, не подвергнутом МА, выход газов составляет 10.1 мас. %; фракции, выкипающей до 200°C – 6.3 мас. %; фракции, выкипающей при $200\text{--}350^\circ\text{C}$ – 27.1 мас. %.

Для повышения селективности образования пропилена в крекинге газойля (на цеолитном катализаторе USY) в качестве добавки используют катализатор, описанный в ра-

боте [10]. В его состав входят цеолитное молекулярное сито (предпочтительно МСМ-49) и стабилизирующие металлы (Cu, Zr или их смесь), которые авторы вводили различными способами, в том числе путем МА водной суспензии смеси цеолита и соли металла в шаровой мельнице в течение 16 ч. Затем в нее добавляли связующее, сушили, прокаливали и обрабатывали водяным паром. Как показали результаты испытаний, механохимическое введение металла менее эффективно по сравнению с введением металла ионообменным или пропиточным методами.

АЛКИЛИРОВАНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

Алкилирование – важный технологический процесс на НПЗ, предназначенный для выработки алкилата – высокооктанового компонента бензина. Алкилат представляет собой смесь разветвленных углеводородов, у которых температуры кипения попадают в диапазон выкипания бензина. Алкилат образуется по реакции изобутена с изобутаном в присутствии катализатора – серной кислоты. Большое количество исследований посвящено разработке твердокислотных катализаторов алкилирования, обеспечивающих высокую конверсию сырья и селективность по углеводородам C_8 .

В патенте [11] в качестве заявляемого катализатора использована смесь $ZrCl_4$ с хлоридом или оксихлоридом магния после МА в мельнице со стальными шарами в атмосфере азота в течение 16 ч. Степень конверсии в реакции алкилирования на механоактивированном катализаторе составляла 87 мас. %, а селективность по C_8 и по триметилпентану – 38 и 49 % соответственно. На $ZrCl_4$, который служил катализатором сравнения, также проведено алкилирование изобутана бутеном-2 при температуре 50 °С и давлении 0.62 МПа. Показано, что степень конверсии бутена на данном катализаторе составляет 30 мас. %, селективность по C_8 – 16 %, по триметилпентану – 25.5 %.

В работе [13] описано алкилирование бензола олефинами (этиленом или пропиленом) на слоистом катализаторе, содержащем слой цеолита бета и связующее – Al_2O_3 на носителе (кордиерит). Катализатор получали по

следующей методике: суспензию, содержащую цеолит, золь Al и связующий агент (поливиниловый спирт), обрабатывали в шаровой мельнице в течение 2 ч, после чего наносили на кордиерит распылением, сушили и прокаливали. При этом получен катализатор с меньшим содержанием цеолита. Его каталитические испытания в реакции алкилирования показали более высокую селективность продуктов реакции по алкилированному ароматическому продукту.

РИФОРМИНГ

Процесс каталитического риформинга используется в мировой нефтепереработке уже 50 лет. Эволюция процесса состояла в увеличении глубины превращения сырья, селективности и ароматизации углеводородов и стабильности работы катализаторов. За полвека удалось повысить выход целевых продуктов (ароматических углеводородов и водорода) более чем в 1.5 раза, а межрегенерационные циклы работы катализатора – в 4 раза. Эти результаты достигнуты прежде всего за счет разработок новых катализаторов, повлекших за собой совершенствование технологии процесса [14].

Для риформинга бензиновых фракций предложен катализатор Met/HZSM-5 (Met = Ni [14a]; Pt, Ni, Zn или Fe [15]), разработанный в Институте химии нефти СО РАН (Томск). Металлы в состав катализатора в количестве не более 1.5 мас. % вводили в виде наноразмерных порошков, полученных методом электрического взрыва проволоки металлов в среде аргона. Катализатор готовили путем сухого механического смешения порошков металлов и цеолита в вибрационной мельнице в течение 0.5–2 ч на воздухе при комнатной температуре. Для всех синтезированных образцов катализаторов проведены каталитические испытания в процессе риформинга при атмосферном давлении, температуре 300–400 °С и объемной скорости подачи сырья 2 ч^{-1} . Испытания показали, что каталитическая активность механоактивированных систем [15] при одинаковых условиях проведения процесса выше по сравнению с активностью катализаторов, в которых модифицирование цеолита HZSM-5 проводилось

традиционными методами. Так, выход бензина на механоактивированных катализаторах был следующим, %: Pt 76–91, Ni 69–90, Zn 69–86, Fe 61–79; октановое число равно 87–96.

Для катализатора, приготовленного по традиционной технологии, выход бензина составляет 70–87 %, октановое число равно 78–87.

Цеолитный катализатор превращения алифатических углеводородов C_2 – C_{12} в высокооктановый бензин и/или ароматические углеводороды запатентован компанией “Томскнефтехим” [16]. Катализатор получен методом МА с последующим прокаливанием и содержит железоалюмосиликат со структурой цеолита ZSM-5, модифицирующий компонент (0.1–10 мас. %), упрочняющую добавку (0.5–5 мас. %) и связующее Al_2O_3 . В качестве модифицирующего компонента использованы оксиды металлов (Cu, Zn, Ga, La, Mo, Re), в качестве упрочняющей добавки – оксиды бора, фосфора или их смесь.

Способ приготовления катализатора был следующим: перечисленные компоненты смешивали и механоактивировали в вибромельнице в течение 0.1–72 ч. Смесь после МА увлажняли, формовали, сушили и прокаливали. Механическая активация позволила упростить технологию приготовления и снизить температуру прокаливания при формировании активных компонентов.

Каталитические испытания катализатора, полученного с применением метода МА, показали, что выход высокооктанового бензина и/или ароматических углеводородов из алифатических C_2 – C_{12} выше, чем в присутствии традиционно приготовленного металлосодержащего цеолитного катализатора. В риформинге прямогонной бензиновой фракции с температурой начала кипения 185 °С выход высокооктанового бензина составил 62–76 %, ароматических углеводородов – до 41–42 %.

Композитный катализатор [17] готовили следующим образом: промышленный катализатор риформинга (Pt/ Al_2O_3 , PtRe/ Al_2O_3) подвергали МА в шаровой мельнице в течение 24 ч, затем к механоактивированной смеси добавляли цеолит HZSM-5 и продолжали процесс МА в течение 2 ч. Присутствие цеолита в катализаторе снижает выход газов C_1 – C_2 . В патенте [18] для риформинга гептана используется композитный катализатор Cr_2O_3 –

Al_2O_3 – B_2O_3 , полученный смешением гидрогеля Cr_2O_3 – Al_2O_3 с порошком борной кислоты в шаровой мельнице, последующей сушкой и прокаливанием.

В компании “Томскнефтехим” разработан цеолитсодержащий катализатор [19] для снижения содержания бензола и непредельных углеводородов в бензиновых фракциях и других углеводородных (топливных) смесях в процессе изомеризации и алкилирования в присутствии метанола.

Катализатор получен методом МА смеси, содержащей железоалюмосиликат со структурой цеолита ZSM-5, оксиды металлов Cu, Zn, Ni, Ga, La, Ce, Re (модифицирующие компоненты) в количестве 0.1–10 мас. %; оксиды бора, фосфора или их смесь (упрочняющие добавки) в количестве 0.5–5 мас. %; оксид алюминия, выполняющий роль связующего. Механическую активацию проводили в вибромельнице в течение 0.1–72 ч, после чего механоактивированную смесь увлажняли, формовали, сушили и прокаливали.

Катализатор испытан в реакции превращения гидростабилизированного жидкого продукта пиролиза фракции 35–230 °С с содержанием бензола 27.6 мас. % в присутствии метанола в качестве алкилирующего агента. Условия испытаний: температура 350–550 °С, давление 0.1–1.5 МПа, объемная скорость подачи сырья 0.5–4 ч⁻¹. Получены высокооктановые бензиновые фракции с содержанием бензола не более 5–6 мас. %, олефинов – не более 0.6–2.5 мас. % и с высоким содержанием алкилароматических углеводородов C_7 – C_9 .

ИЗОМЕРИЗАЦИЯ

Для выполнения требований по содержанию низкокипящих фракций и октановым характеристикам большая часть товарных бензинов должна содержать компоненты легкой нефти. Однако парафины нормального строения C_5/C_6 , кипящие в заданных пределах, имеют низкие октановые числа, что затрудняет их введение в бензиновую смесь. Разветвленные углеводороды C_5/C_6 характеризуются высокими октановыми числами, поэтому более пригодны в качестве компонентов бензина.

Процесс каталитической изомеризации пентанов, гексанов и их смесей в непрерывном режиме протекает в атмосфере водорода над неподвижным слоем катализатора в условиях, способствующих изомеризации и подавляющих гидрокрекинг. В идеальном случае катализатор изомеризации должен превращать исходные парафины в разветвленные молекулы высокооктановых углеводородов: например, C_5 в изопентаны, C_6 в 2,3-диметилбутан и т. д. [20].

В [20а] описан синтез сульфат-циркониевых катализаторов изомеризации легких парафинов с применением метода МА. Изучено влияние МА на взаимодействие цирконийсодержащих нанофазных гидроксидов и оксидов различной кристаллической структуры с нанесенными анионами SO_4^{2-} .

Исходный гидроксид циркония синтезировали методом осаждения раствора хлористого цирконила раствором аммиака. Сульфатированные катализаторы получали МА в планетарной шаровой мельнице АГО-2 (стальные шары диаметром 5 мм, отношение масс мельющих тел и активируемого образца равно 40, частота вращения барабанов 15 с^{-1}) в течение 5–30 мин. Благодаря МА сульфатированного гидроксида получены фазы ZrO_2 без стадии термической обработки и практически без уменьшения содержания серы.

Автор [21] исследовал влияние механического воздействия на изменение строения и состава сульфатированного оксида циркония (SZ) и промотированного SZ при использовании в качестве промотора Fe или Mn [22]. SZ получали пропиткой гидратированного оксида циркония раствором сульфата аммония с последующей сушкой и прокалкой. Механохимическая активация SZ проводилась в вибрационной мельнице (стальная капсула вместимостью 1.5 мл с одним шаром диаметром 3 мм, масса образца 300 мг, интервал вибраций 30 с) в течение 10 мин. Анализ полученных результатов позволил проследить за изменениями в строении и составе SZ при механических воздействиях.

Установлено, что в процессе МА происходит фазовая трансформация ZrO_2 : тетрагональная фаза (Т) → моноклинная (М). Для механоактивированного SZ содержание М-фазы составило 30 %, причем присутствие

в составе катализаторов промоторов замедляет этот процесс. Для системы с 2 % Fe содержание М-фазы составляло 28 %, для системы с 2 % Mn – 5 %. В исследованном диапазоне режимов МА не замечено существенных изменений величины удельной поверхности $S_{уд}$.

Каталитические испытания механоактивированного SZ в реакции изомеризации *n*-бутана показали, что активность катализатора после МА снижается по сравнению с катализаторами, полученными по традиционной технологии: максимальная скорость изомеризации для SZ (реакция при $100\text{ }^\circ\text{C}$) снижается с 23 до 7 ммоль/(г·ч); для промотированного образца 2 % Fe/SZ (реакция при $50\text{ }^\circ\text{C}$) максимальная скорость изомеризации снижается с 250 до 9 ммоль/(г·ч); для катализатора 2 % Mn/SZ – с 96 до 93 ммоль/(г·ч).

В работах ИК СО РАН [23–31] показано, что каталитические системы на основе каркасных цирконийфосфатов могут быть перспективными в реакциях изомеризации парафинов (пентана и гексана).

Каркасные фосфаты циркония общей формулы $Me_2Zr_4P_6O_{24}$ (где Me – щелочно-земельный (Ca, Sr) или редкоземельный (La) металл) синтезированы с использованием МА смеси солей, последующей гидротермальной обработки в присутствии поверхностно-активных веществ, сушки и прокаливании.

Механохимическая активация проводилась в планетарной мельнице ЭИ-2150 (циркониевые барабаны, частота вращения 850 мин^{-1} , титановые шары диаметром 8 мм) в течение 5–90 мин. Установлено, что фазовый состав механоактивированных фосфатов циркония зависит от природы катионов, вводимых в смесь на стадии МА. Кроме того, за счет варьирования параметрами МА (энергонапряженность и время механического воздействия) и условиями гидротермальной обработки можно получать образцы с различной дисперсностью.

Известно, что каркасные фосфаты циркония получают керамическим или золь-гель методом с последующей гидротермальной обработкой исходного золя. Однако фосфаты, полученные по этой технологии, имеют низкую дисперсность. Методом МА можно синтезировать высокодисперсные фосфаты циркония с удельной поверхностью $100\text{--}200\text{ м}^2/\text{г}$,

причем при более низкой температуре и за более короткое время, исключив образование пирофосфатов циркония на стадии термообработки [27]. Механоактивированные образцы катализаторов по сравнению с образцами, полученными золь-гель методом, обладают меньшей растворимостью в мягких условиях (разбавленные кислоты и комнатная температура) и содержат больше сильных льюисовских центров [24].

В реакциях изомеризации парафинов (импульсное проведение реакции, температура 450–550 °С) механоактивированные фосфаты циркония демонстрируют высокую активность (степень конверсии 40–50 %) и селективность (50–100 %). Высокая начальная активность фосфатов циркония, приготовленных методом МА, в изомеризации гексана обусловлена повышенным содержанием сильных льюисовских центров [29]. Однако в стационарных условиях эти центры дезактивируются из-за образования кокса, что приводит к снижению активности катализатора в области температур 200–400 °С.

Введение в каркасные цирконийфосфаты кремния и модифицирование их поверхности вольфрамом и платиной повышает уровень стационарной конверсии до 30–40 % в области температур 250–350 °С при сохранении высокой селективности по изомерам (80 %) [30, 31].

Гетерополикислотные катализаторы изомеризации составов $Cs_xH_3 - xPW_{12}O_{40}$ [32] и $Ga_xCs_{(2.5-3)x}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$ [33] получены измельчением смеси компонентов ($H_3PW_{12}O_{40} \cdot 6H_2O$, $CsNO_3$, $Ga(NO_3)_3$) в шаровой мельнице в течение 0.5 ч и последующим прокаливанием при 300 °С в течение 2 ч.

Испытания этих катализаторов в реакции изомеризации *n*-бутана показали, что активность механосинтезированной смеси $Cs_xH_3 - xPW_{12}O_{40}$ сопоставима с активностью аналогичной гетерополикислоты, полученной традиционным методом из растворов. Напротив, для галлиевого катализатора активность повышается: степень конверсии *n*-бутана при 100 °С через 50 мин работы катализатора составляет 62 %, а выход изобутана равен 26 %.

Pt-цеолитный катализатор гидроизомеризации *n*-парафинов [34] приготовлен механохимической обработкой в планетарной мельнице смеси цеолита бета, связующего (Al_2O_3) и раствора $Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$. Далее механоакти-

вированную смесь экструдировали, высушили и прокаливали. При проведении испытаний этот катализатор показал высокую активность и низкую селективность: степень конверсии парафинов *n*- C_{16} при 335 °С составляла 100 %, а выход *изо*- C_{16} – 10 % при 325 °С. Для повышения селективности катализатора проведена химическая активация: катализатор обрабатывали водяным паром, затем подвергали процедуре хлорирования, обрабатывая при 250–550 °С инертным газом с содержанием хлора до 10 мас. %. Выход *изо*- C_{16} после активации вырос до 50 % (при 340 °С), степень конверсии *n*- C_{16} – до 90 % (при 350 °С).

В патенте [35] описан способ приготовления Pt-алюмосиликатного катализатора гидроизомеризации *n*-пентана. Носитель катализатора готовили механической обработкой смеси гидрогеля SiO_2 и гидрогеля Al_2O_3 в шаровой мельнице с последующей сушкой и прокаливанием. Платину на механоактивированный носитель наносили пропиткой из раствора H_2PtCl_6 . По активности и селективности такой катализатор мало отличается от катализаторов, полученных традиционным способом: при температуре процесса 463 °С выход изопентана составил 42 % при степени конверсии *n*-пентана 50 % и селективности 83 %. Для сравнения: в случае катализатора с традиционным носителем при 407 °С выход изопентана составил 46 % при степени конверсии *n*-пентана 45 % и селективности 92 %.

ГИДРООЧИСТКА

Гидроочистка нефтепродуктов – один из основных процессов нефтепереработки. В процессе гидроочистки в результате каталитического гидрирования органических соединений удаляются сера и азот. Выбор технологической схемы, параметров процесса и катализатора определяется видом перерабатываемого сырья (его фракционным и групповым составом) и химическим составом присутствующих в нем примесей (соединений серы, азота, металлов, асфальтенов).

Катализаторы гидроочистки (гидрообессеривания) нефтепродуктов известны более 60 лет и за этот период претерпели несколько этапов эволюции. В настоящее время в мировой практике наиболее распространены алю-

мокобальтомолибденовые (АКМ) и алюмини-кельмолибденовые (АНМ) каталитические системы. Ведущие зарубежные фирмы располагают широким ассортиментом промышленных катализаторов, что обусловлено конкуренцией различных фирм и отражает главную тенденцию развития катализаторов гидроочистки. Разработка новых рецептов обусловлена, во-первых, гибким реагированием на изменение качества перерабатываемого сырья; во-вторых, ужесточением требований к глубине очистки нефтепродуктов; в-третьих, требованиями технологии процесса конкретного нефтеперерабатывающего предприятия. Гидрообессеривающая активность АКМ- и АНМ-катализаторов зависит от многих факторов: химического состава и соотношения компонентов, структуры объемных и поверхностных фаз, природы носителя и промотора, условий получения и предварительной обработки, текстур, размера и формы частиц и др. [14] Созданию новых версий катализаторов гидроочистки посвящены многочисленные исследования.

В планетарной мельнице Fritsch Pulverisette-7 на воздухе в течение 7 ч проведена МА катализаторов обессеривания состава Ni(Co)Mo/ γ -Al₂O₃ [36] и установлено, что их механическая обработка приводит к снижению величины удельной поверхности $S_{уд}$: в 5 раз для Ni- и в 7 раз – для Co-содержащих

катализаторов. Также в процессе МА катализаторов в 4 раза снижается суммарный объем пор V_{Σ} . Показано, что в результате МА уменьшается средний размер частиц, наблюдается частичная аморфизация активных компонентов, ионы Mo⁶⁺ перераспределяются на поверхности алюмооксидного носителя.

В модельной реакции гидрообессеривания тиофена активность и селективность механоактивированных катализаторов существенно выше (рис. 1, 2) по сравнению с катализаторами, не подвергнутыми МА.

С применением МА получен CoMo (NiMo)-катализатор на композитном носителе, содержащем фосфатированный оксид алюминия и цеолит Y [38]. Гидроксид алюминия получали осаждением из раствора сульфата алюминия при добавлении NH₄OH, пропитывали раствором, содержащим активные металлы (Mo, Co) в присутствии хелатного лиганда (Na-ЭДТА), сушили и проводили МА смеси в высокоскоростной шаровой мельнице в течение 30 мин. Затем механоактивированную смесь смешивали с цеолитом и снова проводили МА в течение 0.2–2 ч, после чего катализатор сушили, прокаливали и сульфидировали.

Как показано авторами [38], стадия МА способствует гомогенизации и достижению высокодисперсного состояния активных металлов в нанокристаллической области (<5 нм). Каталитические испытания показали, что

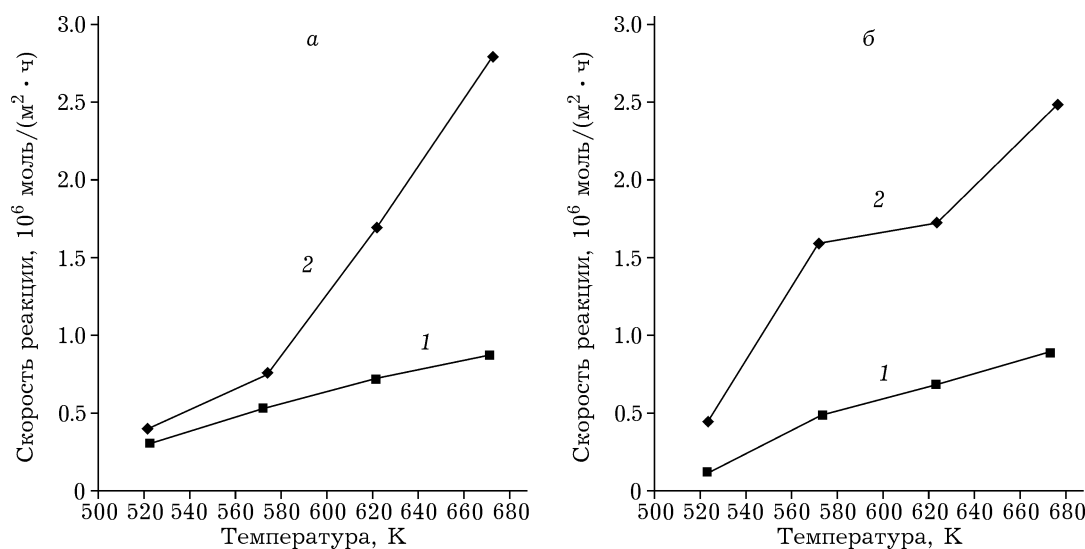


Рис. 1. Зависимость скорости разложения тиофена от температуры реакции на NiMo- (а) и CoMo-катализаторах (б): 1 – до механохимической активации, 2 – после обработки [36].

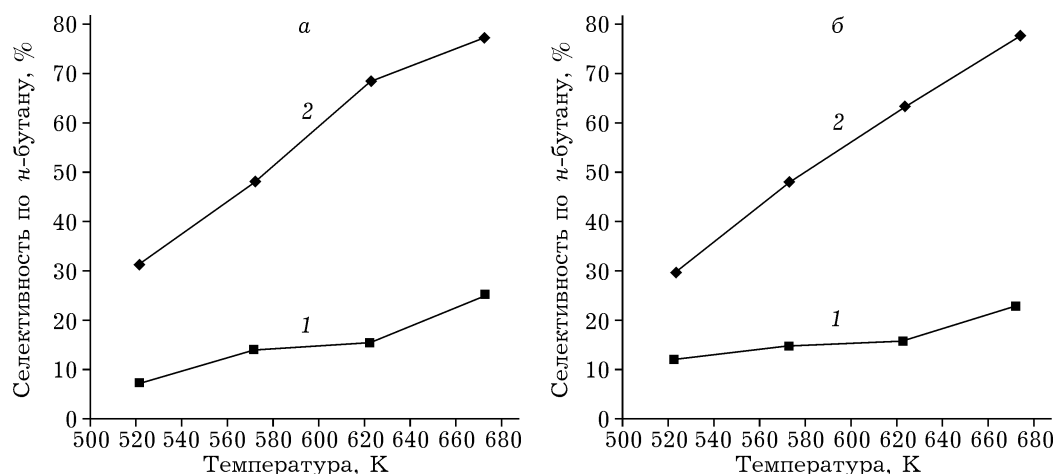


Рис. 2. Зависимость селективности гидрообессеривания тиофена до *n*-бутана от температуры реакции на катализаторах NiMo- (а) и CoMo- (б): 1 – до механохимической активации, 2 – после обработки [36].

механоактивированный катализатор обеспечивает гидрообессеривание легкого газойля с содержанием серы более 1 мас. % до показателей менее 50 м. д.

В работе [39] исследовано влияние носителя в реакции гидродесульфуризации тиофена на примере FeMo-катализаторов, нанесенных на TiO_2 и Al_2O_3 . Их готовили путем МА солей $(\text{NH}_4)_3\text{Fe}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}$ и $\text{TiO}_2(\text{Al}_2\text{O}_3)$ в агатовой ступке в течение 1 ч, затем сушили, прокаливали и сульфидировали. Образцы катализатора на носителе TiO_2 оказались более активными. Изучение влияния природы гетероатома гетерополикислотной соли [40] показало, что Ni более активен по сравнению с Co или Fe. В целом, активность катализаторов оказалась сопоставима или чуть выше по сравнению с традиционными пропиточными катализаторами.

Молибден-цеолитный катализатор [41] приготовлен МА цеолита бета в высокоэнергетической планетарной мельнице (50 шаров диаметром 10 мм из карбида вольфрама, массовое отношение шары/цеолит равно 10 : 1) в течение 20 мин с последующей пропиткой механоактивированной смеси раствором гетерополикислоты $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$. В тестовой реакции гидродесульфуризации тиофена степень конверсии сырья оказалась на 50 % выше, и катализатор обладал более высокой гидрирующей активностью по сравнению с аналогичным катализатором, в котором носитель не подвергали МА.

Механохимический синтез катализатора Mo/Al-MCM-41 (из $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ и Al-MCM-41),

как показано в [42], привел к снижению активности в реакции гидрообессеривания тиофена: степень конверсии составила примерно 13 % против почти 19 % для катализатора, приготовленного пропиткой.

Каталитические испытания сульфидированных NiMo-катализаторов на смешанном носителе, содержащем MCM-41 и цеолит HY [43], проведены в реакции гидрообессеривания дибензотиофена. Для этих катализаторов носитель готовили в двух вариантах:

1) осаждением из раствора через стадию гелеобразования и гидротермальную обработку. Полученный таким способом носитель имел следующие текстурные параметры: $S_{\text{уд}} = 760 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_{\Sigma} = 0.63 \text{ см}^3/\text{г}$, $d_{\text{пор}} = 3.3 \text{ нм}$;

2) механическим измельчением компонентов в ступке. Текстурные параметры носителя: $S_{\text{уд}} = 821 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_{\Sigma} = 0.66 \text{ см}^3/\text{г}$, $d_{\text{пор}} = 3.2 \text{ нм}$.

Оба катализатора при проведении каталитических испытаний показали примерно одинаковую гидрообессеривающую активность, но гидрокрекирующая активность второго образца оказалась существенно выше.

В патенте [44] для селективного обессеривания бензиновых фракций, содержащих олефины, предлагается использовать слоистый катализатор, в котором верхний слой толщиной 40–400 мкм (Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, цеолит и др., металлический компонент из группы Ni, Co, Mo, W) тесно связан с внутренним ядром, состоящим из α - или θ - Al_2O_3 , карбида кремния, ZrO_2 или TiO_2 и др. Для приготовления катализатора суспензию обрабаты-

вали в шаровой мельнице в течение 1.5–3 ч, что способствовало более узкому распределению частиц по размерам и улучшало связывание внешнего слоя с внутренним ядром.

Для селективного гидрообессеривания олефинсодержащего нефтяного сырья (например, бензиновых фракций термического или каталитического крекинга) предложен кобальт-циркониевый катализатор [45]. Смесь оксидов Co_2O_3 и ZrO_2 при молярном отношении $\text{Co}/\text{Zr} = 4 : 1$ подвергали МА в шаровой мельнице в среде метанола в течение 3 ч. Далее механоактивированную смесь прокаливали в течение 3–18 ч при температуре 888 °С.

Механоактивированные катализаторы Co-Zr показали высокую активность и селективность в реакции обессеривания тиофена. Степень конверсии сырья на данном катализаторе составила 98–99 %, а селективность, определяемая как степень парафинизации, – 74 %. Промышленный катализатор состава $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ на аналогичной сырьевой смеси имеет следующие показатели: степень конверсии сырья – 54–65 %, селективность – 93 %.

Разработанный в ИППУ СО РАН и запатентованный способ приготовления массивного триметаллического NiMoW -катализатора гидрообессеривания [46] позволил получить катализатор гидропереработки нефтяных фракций с более высоким уровнем каталитической активности по сравнению с промышленными катализаторами, применяемыми в гидропроцессах в настоящее время.

Этот катализатор получали путем МА компонентов, находящихся в твердом состоянии в течение всего процесса, который включал обработку в планетарной центробежной мельнице при комнатной температуре, последующую сушку, прокаливание и сульфидирование. Исходными соединениями служили гидроксокарбонат никеля $n\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot m\text{NiCO}_3$, парамолибдат аммония $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и метавольфрамат аммония $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$ в соотношении $\text{Ni}/\text{Mo}/\text{W} = 3 : 1 : 1$. Показано, что в процессе МА частицы гидроксокарбоната никеля измельчались, а парамолибдата аммония и метавольфрамата аммония – размягчались, агрегировались и футеровали мелкие частицы гидроксокарбоната никеля с образованием сложных слоистых тальцитоподобных соединений. Установлено, что после про-

каливания механоактивированных смесей при 400–450 °С образуются сложные соли NiMoO_4 и NiWO_4 [47]. Определены оптимальные параметры процесса МА, обеспечивающие получение хорошо окристаллизованных соединений: время МА 5–30 мин, длина свободного пробега мелющих тел 4–5 см, относительная скорость соударения мелющих тел 17–34 см/с, толщина реакционного слоя смеси компонентов на поверхности мелющих тел $(0.4\text{--}2.6) \cdot 10^{-2}$ см. Эти катализаторы испытаны в реакции гидрообессеривания дизельного топлива при температурах 340–360 °С и объемной скорости подачи сырья 40–120 мл/ч. Показано, что содержание серы в продуктах реакции снижалось от 1.05 до 0.01–0.02 мас. %, тогда как на промышленном импортном катализаторе остаточное содержание серы составляло 0.03–0.06 мас. %.

Триметаллический пористый (размер пор 20–180 нм) массивный NiMoW -катализатор [48] синтезирован методом механохимического сплавления в высокоэнергетической шаровой мельнице из соответствующих порошков металлов (Ni , W , Mo и Al) в среде аргона в течение 3, 6 и 9 ч с последующим выщелачиванием алюминия (для повышения удельной поверхности) в течение 1 ч. Данный катализатор испытан в реакции гидрообессеривания дибензотиофена (ДБТ) при 350 °С и давлении 3.1 МПа. Установлено, что активность катализатора зависит от удельной поверхности и времени механохимического сплавления. Увеличение времени обработки с 3 до 9 ч привело к возрастанию величины $S_{\text{уд}}$ после выщелачивания с 25 до 34 м²/г. При этом константа скорости реакции гидрообессеривания ДБТ возросла с 7.3 до $13.1 \cdot 10^{-9}$ моль/(с · г), селективность – с 0.41 до 0.48.

Биметаллический NiMo -образец [49], также приготовленный методом МА, характеризуется более высокой активностью по сравнению с промышленным катализатором гидроочистки. Установлено, что активность катализатора зависит от температуры и времени выщелачивания алюминия.

Микрокристаллический дисульфид молибдена MoS_2 , полученный методом МА [50], исследован в качестве массивного катализатора гидрообессеривания дизельного топлива, содержащего 0.1 % 4,6-диметилдобензотио-

фена. Испытания проводили при температуре 320 °С и давлении водорода 5 МПа. Активность механоактивированного катализатора в реакции гидрообессеривания 4,6-диметилдибензотиофена оказалась выше по сравнению с активностью промышленного нанесенного катализатора $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Молибденсульфидные катализаторы гидрообессеривания тиофена – непромотированные [51] и промотированные Co [52, 53], Ni [53] и Fe [53, 54] – приготовлены методом твердофазного синтеза: порошки металлов и серы интенсивно растирали в ступке и прокаливали при 510 °С в течение 24 ч.

Механохимический способ синтеза MoS_2 (с новой морфологией) предложен китайскими исследователями [55, 56]. В первом случае [55] к раствору, содержащему $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ и Na_2S , добавляли разбавленную соляную кислоту, образовавшийся при этом аморфный предшественник MoS_3 сушили и подвергали МА в энергонапряженной планетарной мельнице (стальные шары, частота вращения 400 мин^{-1}) в атмосфере аргона при комнатной температуре в течение 24 ч. В процессе МА в местах контакта мелющих тел температура повышалась до 325 °С, при этом протекала твердофазная реакция $\text{MoS}_3 \rightarrow \text{MoS}_2 + \text{S}$, которая сопровождалась формированием пакетов MoS_2 с размерами менее 10 нм – высокоактивных центров реакции гидрообессеривания [55].

В соответствии со способом, описанным в [56], смесь оксида молибдена и серы подвергали МА, затем механоактивированный продукт прокаливали при 600 °С в атмосфере аргона в течение 2 ч. После прокаливания образовывался дисульфид молибдена MoS_2 (выход примерно 100 %) в виде хлопьев с длиной 100 нм, шириной 10 нм и толщиной 2 нм. Показано, что он служит высокоэффективным катализатором в процессе гидрообессеривания дибензотиофена, поскольку содержит больше rim -центров. Известно, что для непромотированных массивных MoS_2 -катализаторов эффективно работает модель реакционной способности катализаторов, так называемая rim-edge (край-грань). Согласно этой модели, гидрогенолиз связи C-S протекает и на edge- , и на rim- центрах, а гидрирование ароматического кольца дибензотиофена – только на rim- центрах.

Установлено, что при высокой температуре хлопья MoS_2 могут сворачиваться в фуллереноподобные структуры, такие как луковичная и нанотрубки с открытым концом.

В работах [57, 58] изучено влияние МА в дезинтеграторе на формирование молибдата никеля – предшественника сульфидного катализатора обессеривания.

В [59] проведен механохимический синтез нанокристаллических молибдатов никеля путем обработки стехиометрической смеси NiO и MoO_3 (молярное отношение 1 : 1) на воздухе в планетарной шаровой мельнице (частота вращения 450 мин^{-1} , массовое отношение шары/порошок = 10 : 1). Механохимическую активацию проводили при комнатной температуре в течение 5 ч, в результате чего механоактивированный продукт на 100 % состоял из фазы $\alpha\text{-NiMoO}_4$. При МА в течение 2.5 ч механоактивированный продукт после прокаливания при 400 °С состоит из фазы $\alpha\text{-NiMoO}_4$. Нанокристаллический вольфрамат никеля NiWO_4 получен аналогично [59] в процессе МА стехиометрической смеси NiO и WO_3 в течение 7.5 ч при комнатной температуре [60].

В [61] показано, что аморфные NiW , NiMo и MoW могут быть получены методом механического сплавления соответствующих порошков в течение 50 ч обработки в высокоэнергетических мельницах в инертной атмосфере (мельница – SPEX 8000, стальные шары, отношение массы шаров к массе порошка равно 8 : 1).

В работах [62–66] исследовано влияние МА в планетарной мельнице на физико-химические свойства MoO_3 (шесть агатовых шаров диаметром 2 см, частота вращения 145 мин^{-1}) при комнатной температуре. Установлено, что после МА в течение 10 ч удельная поверхность MoO_3 увеличивается с 1.3 до 32 $\text{м}^2/\text{г}$, размер частиц уменьшается с 1 $\mu\text{м}$ до 50 нм и образуется дефектная структура. В работе [67] проведена МА смеси MoO_3 и Al_2O_3 в течение 2 ч. Показано, что в процессе МА оксид молибдена MoO_3 футерует частицы Al_2O_3 , образуя нанесенные композиты.

Описанный в [68] способ окислительного обессеривания жидких углеводородных топлив предполагает использование катализатора состава $\text{Fe-Fe}/\text{C}$, полученного методом МА. Смесь реактивного топлива с содержанием серы

602 м. д. и солей Fe(III) измельчают в ступке, добавляют активированный уголь и продолжают измельчать на протяжении не менее 5 мин.

Данный способ основан на комбинировании каталитического окисления серосодержащих соединений смесью Fe в присутствии кислорода с последующей их адсорбцией активированным углем. Процесс проводится при 25 °С, без использования пероксидов и водных растворов окислителей. Степень удаления серы составляет 82.4 %.

Известно, что в процессе эксплуатации катализаторы постепенно дезактивируются, главным образом, в результате отложения на них кокса. Один из путей повышения эффективности их работы – регенерация отработанных катализаторов.

Использование МА для регенерации отработанного катализатора гидроочистки нефтяного сырья на основе оксидов Ni (Co), Mo и Al предложено в патенте [69]. Регенерацию проводят путем прокалки отработанного катализатора на воздухе при 550–600 °С в течение 1–1.5 ч. Далее прокаленный катализатор подвергают МА в вибромельнице с энергонапряженностью не менее 6.6 Вт/г, где он размалывается в порошок. Во время МА добавляют смесь, содержащую 3.5–7 % раствор азотной кислоты и соли азотнокислого кобальта или никеля и парамолибдата аммония. Механоактивированную смесь выгружают из мельницы, формуют, сушат и прокаливают. При прокаливании удаляются нежелательные примеси в виде отложений углерода и органических соединений, что способствует повышению активности регенерированного катализатора.

Применение МА на стадии помола гранул позволяет снизить концентрацию азотной кислоты, исключить стадию провяливания и получить катализатор с высокой активностью. Активность катализатора, регенерированного по этому способу, сопоставима, а в некоторых случаях и превышает активность свежего промышленного катализатора. Кроме того, регенерированный катализатор обладает более высокой прочностью: коэффициент прочности равен 1.95–2.35 кг/мм, что превышает аналогичный показатель для промышленных катализаторов.

ГИДРОКРЕКИНГ

К гидрогенизационным процессам нефтепереработки относятся процессы, осуществляемые в среде водорода в присутствии катализаторов. Углубление переработки нефти достигается за счет использования процессов гидрокрекинга дистиллятного сырья (в основном вакуумных дистиллятов), а также нефтяных остатков. Процесс гидрокрекинга позволяет путем подбора соответствующих катализаторов и параметров технологического режима практически из любого углеводородного сырья получать с хорошим выходом широкий ассортимент высококачественных компонентов основных нефтепродуктов – сжиженных газов, реактивных и дизельных топлив, высокооктановых бензинов, компонентов масел и др. [70].

В настоящее время лидирующие позиции в технологиях гидрокрекинга тяжелых нефтяных остатков занимают процессы, основанные на использовании твердых катализаторов, которые работают в условиях псевдооживленного слоя или их предварительного суспендирования в исходном углеводородном сырье [71]. Первый тип процессов был реализован в промышленных условиях еще в 1930-х годах [72]. Конкретные данные о физико-химических свойствах используемых катализаторов, их точном химическом составе и условиях получения практически недоступны. Примерно известны только их химическая природа и принципы структурной организации. Чаще всего катализаторами гидрокрекинга служат массивные или нанесенные системы, качественный состав которых соответствует катализаторам гидроочистки легких и средних нефтяных дистиллятов или процессов ожижения угля. При этом могут использоваться как очень простые и дешевые композиции на основе порошкообразных (пылевидных) композиций сульфидов железа, никеля, молибдена, так и композиции на основе более дорогих полиметаллических сульфидных соединений Ni, Mo, W, нанесенных на сферический оксид алюминия, а также различные виды углеродных материалов.

В процессах, работающих в условиях псевдооживленного слоя, к типичным представителям которого относятся процесс H-Oil компании Axens, процесс LC-Fining компании

Chevron Lummus Global [73], используют нанесенные алюмомолибденовые катализаторы. Для глубокой переработки тяжелых нефтей и остатков наиболее перспективен гидрокрекинг с суспендированным слоем катализатора. На сегодня известно более десятка таких технологий, которые находятся на разных уровнях разработки [74, 75]. Значительное число процессов гидрокрекинга тяжелых нефтяных остатков основано на использовании монометаллических (Fe, Ni, Mo) сульфидных катализаторов, нанесенных на активные угли, коксы, синтетические углеродные материалы типа саж. К их числу относятся технологии [75]: Veba CombiCracking, Canmet, Microcat-RC, HDHPlus.

Известно использование для синтеза высокодисперсных катализаторов гидрокрекинга тяжелых нефтяных остатков метода механической активации – основы для создания безотходных технологий производства различных материалов, в том числе катализаторов [76]. Помимо положительного экологического эффекта применение МА при синтезе катализаторов, как правило, способствует улучшению их действия. Дополнительным преимуществом использования метода МА при синтезе высокодисперсных катализаторов служит тот факт, что размер частиц готового катализатора в этом случае может составлять 1–10 мкм, что на порядок меньше по сравнению с размерами частиц высокодисперсных катализаторов, получаемых по традиционным “мокрым” технологиям с использованием воды в качестве растворителя. Уменьшение размеров частиц приводит к увеличению внешней поверхности в несколько раз и, безусловно, повышает активность подобных катализаторов при организации процесса гидропереработки в slurry режиме.

Следует отметить, что в России до сих пор не проводятся систематические исследования по разработке высокодисперсных катализаторов гидропереработки с использованием метода МА.

В патенте [77] приведены результаты каталитических испытаний алюмоборатных катализаторов, содержащих 20 мас. % цеолита Y, 3 мас. % NiO и 15 мас. % MoO₃ в процессе гидрокрекинга вакуумного газойля. Описаны различные способы приготовления катализатора и показано, что селективность образо-

вания средних дистиллятов в зависимости от способа изменяется от 41 до 70 %.

Катализатор А: алюмоборат (15 мас. % В₂O₃) получают золь-гель способом из алкоголятов бора и алюминия, затем смешивают с Ni-обменным цеолитом Y, формируют, сушат, прокаливают, наносят последовательной пропиткой металлы (Mo и Ni), повторно сушат и прокаливают. Селективность образования средних дистиллятов на данном катализаторе составляет 70 %.

Катализатор В готовят аналогично А, но вводят 7.5 мас. % В₂O₃. Селективность образования средних дистиллятов на этом катализаторе составляет 58 %.

Катализатор С синтезируют аналогично катализатору А, но алюмоборат получен с использованием МА: сухую смесь Al₂O₃ и кристаллической борной кислоты подвергают размолу в шаровой мельнице в течение 16 ч, затем нагревают 4 ч при 150 °С, селективность образования средних дистиллятов равна 51 %.

Катализатор D аналогичен катализатору А, но алюмоборат получен пропиткой Al₂O₃ водным раствором борной кислоты. Селективность образования средних дистиллятов на данном катализаторе равна 47 %.

Катализатор Е синтезирован аналогично А, но алюмоборат получен золь-гель способом из алкоголята алюминия и борной кислоты. Селективность образования средних дистиллятов на этом катализаторе – 41 %.

Катализатор сравнения в патенте [78] состава WO₃/Al₂O₃ получен сухим измельчением твердой смеси бемита и H₂WO₄ в шаровой мельнице в течение 15 мин с последующей термообработкой газопаровой смесью, содержащей 90 % H₂O и 10 % N₂, при температуре 870 °С в течение 16 ч.

Образцы катализаторов состава 12 % WO₃/Al₂O₃, приготовленные методом МА и методом пропитки раствором метавольфрамата аммония с последующей термообработкой паром, показали одинаковые крекирующие свойства: активность катализаторов по микротестовой методике – 44, степень конверсии до жидких углеводородов с температурой кипения до 200 °С – 16.4 мас. %.

Катализатор, описанный в работе [79] и представляющий собой смесь MoO₃-SiO₂-Al₂O₃ и Pt/Al₂O₃ в соотношении 57 : 43 (по

ТАБЛИЦА 1

Состав продуктов гидрокрекинга тяжелого газойля на катализаторе $\text{MoO}_3\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{Pt/Al}_2\text{O}_3$

Компоненты	Способы смешения*	
	А (T = 434 °C)	В (T = 439 °C)
Углеводороды с $T_{\text{кип}}$ до 200 °C, мас. %	44.7	45.5
Углеводороды с $T_{\text{кип}}$ до 340 °C, мас. %	86.4	80.2
Сухой газ, об. %	2.8	3.4
Бутаны, об. %	6.0	8.1
Легкая нефтя, об. %	12.7	14.8
Тяжелая нефтя, об. %	38.3	34.7
Фракция с $T_{\text{кип}}$ 200–340 °C, об. %	41.7	34.7
Фракция с $T_{\text{кип}} > 340$ °C, об. %	13.6	19.8
Продукт C5+, об. %	106.3	104.0

* А – простое смешение, 0.59 % Pt; В – в шаровой мельнице в течение 50 ч, 0.28 % Pt.

массе), в гидрокрекинге тяжелого газойля более активен по сравнению с индивидуальными соединениями. В табл. 1 приведены характеристики двух способов смешения – простого и с использованием шаровой мельницы.

В [80] описан процесс суспензионного (slurry) гидрокрекинга тяжелого нефтяного сырья с использованием сульфидированного пропиточного NiMo-катализатора на углеродном носителе (активированный уголь, сажа). Катализатор измельчают в шаровой мельнице до частиц со средним диаметром менее 1 мкм, распыляют в легкий газойль, полученную пасту смешивают с тяжелым нефтяным сырьем. Выход легких нефтяных фракций при температуре реакции 460 °C составил 69 %.

В способе гидрокрекинга тяжелого нефтяного сырья [81] катализатор получен механическим измельчением (раздельно или совместно) нефтяного кокса и железосодержащего соединения (например, сульфата железа) в присутствии нефтяного разбавителя с образованием суспензии или пасты. Тяжелое нефтяное сырье смешивают с суспензией катализатора и подвергают гидрокрекингу, при этом степень конверсии процесса составляет 88 %.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен анализ публикаций (монографий, научных статей и патентов), посвященных изучению изменения строения, состава и свойств катализаторов, синтезированных с примени-

ем метода механической активации в условиях высоких давлений и сдвиговых деформаций.

В обзоре рассмотрены катализаторы, синтезированные методом МА, для таких процессов, как каталитический крекинг, каталитический риформинг, алкилирование и изомеризация; для процессов гидрообессеривания керосина, дизельного топлива и мазута, конверсионных процессов, например гидрокрекинга дистиллятов и остаточных фракций.

Анализ работ опказывает, что во всем мире сегодня активно исследуется влияние процессов МА на структуру и свойства катализаторов различных процессов. Роль МА заключается в увеличении количества поверхностных дефектов, что сопровождается увеличением глубины взаимодействия компонентов. По активности и селективности катализаторы, синтезированные с применением метода МА, практически во всех описанных случаях превосходят образцы, приготовленные по традиционным технологиям пропитки или соосаждения.

К числу последних могут быть отнесены катализаторы риформинга бензиновых фракций состава Met/HZSM-5 (Met = Ni, Pt, Ni, Zn или Fe) и катализаторы крекинга нефтяного сырья.

Таким образом, подход к синтезу каталитических систем на стыке механохимии и гетерогенного катализа позволяет получать новые, не известные ранее каталитические системы и эффективно разрабатывать способы приготовления катализаторов, которые направлены на увеличение концентрации активных центров для целевых реакций и по-

давление центров, определяющих протекание побочных реакций.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Молчанов В. В., Буянов Р. А. // Усп. химии. 2000. Т. 69, № 5. С. 47.
- 2 Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механохимических технологий / под ред. Е. Г. Аввакумова. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2009. 343 с.
- 3 Григорьева Т. Ф., Баринаева А. П., Ляхов Н. З. // Механохимический синтез в металлических системах. Новосибирск: Параллель, 2008. 311 с.
- 4 Болдырев В. В. // Усп. химии. 2006. Т. 75, № 3. С. 203–216.
- 5 Pat. No. 2787600 USA, 1957.
- 6 Pat. No. 2343295 USA, 1944.
- 7 Pat. No. 4977122 USA, 1990.
- 8 Pat. No. 5231064 USA, 1993.
- 9 Пат. 2132356 РФ, 1999.
- 10 Pat. No. 7615143 USA, 2009.
- 11 Pat. No. 5968868 USA, 1999.
- 12 Шириязданов Р. Р. // Ползунов. вестн. 2010. Т. 3. С. 121–127.
URL: http://elib.altsturu.elib/books/Files/pv2010_03/pdf/121chiriyadzanov.pdf
- 13 Pat. No. 6710003 USA, 2004.
- 14 Белый А. С. Технология получения катализаторов. Омск: Изд-во ОмГТУ, 2011. 136 с.
- 14а Уржумова Е. В., Величкина Л. М., Восмериков А. В., Ермаков А. Е. // Катализ в пром-ти. 2011. № 2. С. 28–32.
- 15 Пат. 2323778 РФ, 2008.
- 16 Пат. 2235590 РФ, 2004.
- 17 Pat. No. 4191638 USA, 1980.
- 18 Pat. No. 2983672 USA, 1961.
- 19 Пат. 2271862 РФ, 2006.
- 20 Суриндер П. Справочник по переработке нефти / пер. с англ. М.: Премиум Инжиниринг, 2012. 776 с.
- 20а Кузнецова Л. И., Павленко Н. И., Кузнецов П. Н., Твердохлебов В. П. // Материалы 2-го Междунар. симп. "Наука и технол. углеводород. дисперс. систем". Уфа, 2–5 октября 2000 г. Т. 2. С. 118–120.
- 21 Klose B. S., Jentoft R. E., Hahn A., Ressler T., Krohnert J., Wrabetz S., Yang X., Jentoft F. C. // J. Catal. 2003. Vol. 217. P. 487–490.
- 22 Klose-Schubert B. S., Jentoft R. E., Jentoft F. C. // Topics Catal. 2011. Vol. 54, No. 5–7. P. 398–414.
- 23 Садьков В. А., Павлова С. Н., Чайкина М. В., Заболотная Г. В., Максимовская Р. И., Цыбуля С. В., Бургина Е. Б., Зайковский В. И., Литвак Г. С., Фролова Ю. В., Кочубей Д. И., Кривенцов В. В., Паукштис Е. А., Коломийчук В. Н., Иванов В. П., Ануфриенко В. Ф., Болдырева Н. Н., Кузнецова Н. Н., Лунин В. В., Agrawal D., Roy R. // Химия уст. разв. 2002. Т. 10, № 1–2. С. 227–235.
- 24 Садьков В. А., Павлова С. Н., Заболотная Г. В., Чайкина М. В., Максимовская Р. И., Цыбуля С. В., Бургина Е. Б., Зайковский В. И., Литвак Г. С., Фролова Ю. В., Кочубей Д. И., Кривенцов В. В., Паукштис Е. А., Коломийчук В. Н., Лунин В. В., Кузнецова Н. Н., Агравал Д., Рой Р. // Кинетика и катализ. 2001. Т. 42, № 3. С. 432–441.
- 25 Павлова С. Н., Садьков В. А., Заболотная Г. В., Чайкина М. В., Максимовская Р. И., Цыбуля С. В., Бургина Е. Б., Зайковский В. И., Литвак Г. С., Кузнецова Н. Н., Лунин В. В. // Докл. РАН. 1999. Т. 364, № 2. С. 210–212.
- 26 Pavlova S. N., Sadykov V. A., Zabolotnaya G. V., Maximovskaya R. I., Zaikovskii V. I., Tsybulya S. V., Burgina E. B., Chaikina M. V., Agrawal D., Roy R. // Solid State Ionics. 2001. Vol. 141. P. 683–688.
- 27 Chaikina M. V., Sadykov V. A., Pavlova S. N., Zabolotnaya G. N., Maximovskaya R. I., Kriventsov V. V., Kochubey D. I., Burgina E. B., Roy R., Agrawal D. K. // J. Mater. Synth. Process. 2000. Vol. 8, No. 5/6. P. 279–286.
- 28 Sadykov V. A., Pavlova S. N., Zabolotnaya G. V., Maximovskaya R. I., Tsybulya S. V., Burgina E. B., Zaikovskii V. I., Litvak G. S., Chaikina M. V., Lunin V. V., Kuznetsova N. N., Roy R., Agrawal D. K. // Mater. Res. Innovat. 1999. Vol. 2, No. 6. P. 328–337.
- 29 Pavlova S. N., Sadykov V. A., Zabolotnaya G. V., Kochubey D. I., Maximovskaya R. I., Zaikovskii V. I., Kriventsov V. V., Tsybulya S. V., Burgina E. B., Volodin A. M., Chaikina M. V., Kuznetsova N. N., Lunin V. V., Agrawal D., Roy R. // J. Mol. Catal. A. 2000. Vol. 158, No. 1. P. 319–323.
- 30 Pavlova S. N., Sadykov V. A., Zabolotnaya G. V., Kochubey D. I., Maximovskaya R. I., Zaikovskii V. I., Kriventsov V. V., Tsybulya S. V., Burgina E. B., Volodin A. M., Ostrovskii N. M., Simakov A. V., Nikoro T. A., Felonov V. B., Chaikina M. V., Kuznetsova N. N., Lunin V. V., Agrawal D., Roy R. // Stud. Surface Sci. Catal. 2000. Vol. 130. P. 2399–2404.
- 31 Sadykov V. A., Pavlova S. N., Zabolotnaya G. V., Maximovskaya R. I., Kochubei D. I., Kriventsov V. V., Odegova G. V., Ostrovskii N. M., Bel'skaya O. B., Duplyakin V. K., Zaikovskii V. I., Paukshtis E. A., Burgina E. B., Tsybulya S. V. // Mater. Res. Innovat. 2000. Vol. 3, No. 5. P. 276–285.
- 32 Zou Y., Yue B., Zhang B., He H. // Chem. Lett. 20006. Vol. 35, No. 2. P. 202.
- 33 Zhang L., Yue B., Feng S., Qian L., He H. // Chin. J. Catal. 2011. Vol. 32, No. 4. P. 521–524.
- 34 Pat. No. 4615997 USA, 1986.
- 35 Pat. No. 3003974 USA, 1961.
- 36 Andonova S., Vladov Ch., Kunev B., Mitov I., Tyuliev G., Fierro J. L. G., Damyanova S., Petrov L. // Appl. Catal. A. 2006. Vol. 298. P. 94–102.
- 37 Чукин Г. Д., Нефедов Б. К., Радченко В. Д. // УДА-Технология: Тез. докл. II семинара. 6–8 сентября, 1983. Таллин, 1983. С. 58–59.
- 38 Pat. No. 6855653 USA, 2005.
- 39 Krалева Е., Spojakina А., Jiratova К., Petrov L. // Catal. Lett. 2006. Vol. 110, No. 3–4. P. 203–209.
- 40 Spojakina A. A., Krалева Е. Y., Jiratova К. // Кинетика и катализ. 2010. Т. 51, № 3. С. 406–413.
- 41 Kostova N. G., Spojakina A. A., Dutkova E., Balaz P. // J. Phys. Chem. Solids. 2007. Vol. 68, No. 5–6. P. 1169–1172.
- 42 Kostova N. G., Krалева Е., Spojakina A. A., Godocikova E., Balaz P. // J. Mater. Sci. 2007. Vol. 42. P. 3321–3325.
- 43 Ren J., Wang A., Li X., Chen Y., Liu H., Hu Y. // Appl. Catal. A. 2008. Vol. 344, No. 1–2. P. 175–182.
- 44 Pat. No. 7815792 USA, 2010.
- 45 Pat. No. 2866751 USA, 1958.
- 46 Пат. 2346742 РФ, 2009.
- 47 Дуплякин В. К., Бакланова О. Н., Чиркова О. А., Антоничева Н. В., Арбузов А. Б., Войтенко Н. Н., Дроздов В. А., Лихолобов В. А. // Кинетика и катализ. 2010. Т. 51, № 1. С. 136–140.
- 48 Huirache-Acuna R., Flores Z. M. I., Albiter M. A., Estrada-Guel I., Ornelas C., Paraguay-Delgado F., Rico J. L., Bejar-Gomez L., Alonso-Nunez G., Martinez-

- Sanchez R. // AZojomo (Journal of Materials Online). 2006. Vol. 2. June.
URL: <http://www.azom.com/Details.asp?ArticleID=3441>
- 49 Estrada-Guel I, Alonso G, Ornelas C, Barajas-Villaruel J. I., Bejar-Gomez L., Espinosa-Magana F., Martinez-Sanchez R. // *J. Metastable Nanocryst. Mater.* 2004. Vol. 20–21. P. 269–274.
- 50 Kouzu M., Uchida K., Kuriki Y., Ikazaki F. // *Appl. Catal. A.* 2004. Vol. 276, No. 1–2. P. 241–249.
- 51 Lindner J., Sachdev A., Schwank J., Villa-Garcia M. // *J. Catal.* 1992. Vol. 137. P. 333–345.
- 52 Villa Garcia M.A., Lindner J., Sachdev A., Schwank J. // *J. Catal.* 1989. Vol. 119, No. 2. P. 388–399.
- 53 Lindner J., Sachdev A., Villa Garcia M. A., Schwank J. // *J. Catal.* 1989. Vol. 120, No. 2. P. 487–492.
- 54 Villa Garcia M. A., Lindner J., Sachdev A., Schwank J. // *Appl. Catal.* 1989. Vol. 56. P. 281–295.
- 55 Wu Z. Z., Wang D. Z., Sun A. K. // *J. Alloys Compd.* 2010. Vol. 492, No. 1–2. P. L5–L7.
- 56 Wu Z., Wang D., Sun A. // *J. Crystal Growth.* 2010. Vol. 312, No. 2. P. 340–343.
- 57 Чукин Г. Д., Нефедов Б. К., Радченко Е. Л. // УДА-Технология: Тез. докл. II семинара. 6–8 сентября, 1983. Таллин, 1983. С. 61–62.
- 58 Радченко Е. Д., Михайлов В. И., Ирисова К. Н., Самгина Т. Ю., Чукин Г. Д., Нефедов Б. К. // Изв. АН СССР. Неорг. матер. 1985. Т. 21, № 10. С. 1715–1718.
- 59 Klissurski D., Mancheva M., Iordanova R., Tyuliev G., Kunev B. // *J. Alloys Compd.* 2006. Vol. 422, No. 1–2. P. 53–57.
- 60 Mancheva M. N., Iordanova R. S., Klissurski D. G., Tyuliev G. T., Kunev B. N. // *J. Phys. Chem. C.* 2007. Vol. 111, No. 3. P. 1101–1104.
- 61 Gonzalez G., Sagarzazu A., Villalba R., Ochoa J. // *J. Alloys Compd.* 2007. Vol. 434–435. P. 525–529.
- 62 Mestl G., Herzog B., Schlogl R., Knozinger H. // *Langmuir.* 1995. Vol. 11, No. 8. P. 3027–3034.
- 63 Mestl G., Verbruggen N. F. D., Knozinger H. // *Langmuir.* 1995. Vol. 11, No. 8. P. 3035–3041.
- 64 Mestl G., Srinivasan T. K. K., Knozinger H. // *Langmuir.* 1995. Vol. 11, No. 10. P. 3795–3804.
- 65 Mestl G., Verbruggen N. F. D., Lange F. C., Tesche B., Knozinger H. // *Langmuir.* 1996. Vol. 12, No. 7. P. 1817–1829.
- 66 Mestl G., Verbruggen N. F. D., Bosch E., Knozinger H. // *Langmuir.* 1996. Vol. 12, No. 12. P. 2961–2968.
- 67 Mestl G., Knozinger H. // *Langmuir.* 1998. Vol. 14, No. 14. P. 3964–3966.
- 68 Ma X., Zhou A., Song C. // *Catal. Today.* 2007. Vol. 123, No. 1–4. P. 276–284.
- 69 Пат. № 2299095 РФ, 2007.
- 70 Смоликов М. Д., Бакланова О. Н. Технология глубокой переработки нефти. Омск: Изд-во ОмГТУ, 2011. 152 с.
- 71 Delbianco A., Montanari R. // *ENI Encyclopaedia of Hydrocarbons.* Vol. III, Chapter 2.5. P. 138–160. Treccani Ed., 2007.
- 72 Parkinson G. // *Chem. Eng.* 2008. Vol. 115, No. 3. P. 20–27.
- 73 Мейерс Р. А. Основные процессы нефтепереработки: Справ. Пер. с англ. СПб.: ЦОП “Профессия”, 2011. 944 с.
- 74 Zhang S., Liu D., Deng W., Que G. // *Energy & Fuel.* 2007. Vol. 21, No. 6. P. 3057–3062.
- 75 Bellussi G., Rispoli G., Landoni A., Millini R., Molinari D., Montanari E., Moscotti D., Pollesel P. // *J. Catal.* 2013. Vol. 308. P. 189–200.
- 76 Бакланова О. Н., Богданец Е. Н., Лавренов А. В., Булучевский Е. А. Механохимическая активация твердых тел: применение в синтезе гетерогенных катализаторов: учеб. пособие. Омск: Изд-во ОмГТУ, 2012. 216 с.
- 77 US Pat. No. 3954670, 1976.
- 78 US Pat. No. 4891127, 1990.
- 79 US Pat. No. 3098030, 1963.
- 80 Sugimoto Y. // 16th Saudi Arabia-Japan Joint Symp. Dhahran, Saudi Arabia. November 5–6, 2006.
- 81 US Pat. No. 4999328, 1991.

