

**МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**  
**имени М.В. Ломоносова**

---

**Химический факультет**

На правах рукописи



**Гайдамака Сергей Николаевич**

**Регенерация гетерогенных катализаторов озоном в  
среде сверхкритического диоксида углерода**

02.00.13 – нефтехимия

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель:  
академик РАН, профессор  
Лунин В.В.

**МОСКВА – 2015**

## Оглавление

Список сокращений и условных обозначений	5
<b>Введение</b>	7
<b>Глава 1. Обзор литературы</b>	11
1.1. Процесс каталитического риформинга	11
1.1.1. Катализаторы риформинга и их свойства	14
1.2. Деактивация катализаторов риформинга	16
1.3. Методы исследования закоксованных катализаторов	18
1.3.1. Термические методы исследования	18
1.3.2. Элементный анализ	19
1.3.3. Спектральные методы. Инфракрасная спектроскопия и спектроскопия комбинационного рассеяния	20
1.4. Механизм образования продуктов уплотнения на катализаторах риформинга	21
1.5. Реакция гидродехлорирования хлорсодержащих органических соединений	22
1.6. Деактивация палладиевых катализаторов Pd/TiO <sub>2</sub> при гидродехлорировании четыреххлористого углерода	27
1.7. Методы регенерации дезактивированных катализаторов	28
1.7.1. Высокотемпературное окисление	28
1.7.2. Воздействие низкотемпературной плазмы на гетерогенные катализаторы	30
1.7.3. Использование сверхкритического диоксида углерода при регенерации катализаторов	33
1.7.4. Использование озона для регенерации катализаторов	35
1.8. Взаимодействие озона с органическими соединениями	38
1.8.1. Растворимость и адсорбция озона	41
1.8.2. Термическое разложение озона в сверхкритических средах	43
1.8.3. Разложение озона на поверхности гетерогенных катализаторов	44

<b>Глава 2. Экспериментальная часть</b>	46
2.1. Образцы катализаторов	46
2.2. Получение озона	50
2.2.1. Получение низкоконцентрированного озона	50
2.2.2. Получение высококонцентрированного озона	51
2.2.3. Определение концентрации озона	54
2.3. Обработка катализаторов Pt-Re/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 5 % озоном в токе кислорода	55
2.4. Обработка катализаторов Pt-Re/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> и Pd/TiO <sub>2</sub> озоном, растворённым в СК-CO <sub>2</sub> и озоном в смеси с газообразным CO <sub>2</sub>	56
2.5. Обработка катализаторов Pt-Re/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> и Pd/TiO <sub>2</sub> сверхкритическим диоксидом углерода в статических условиях	58
2.6. Проведение каталитических экспериментов	58
2.6.1. Каталитический риформинг н-гептана на катализаторах Pt-Re/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	58
2.6.2. Каталитическое гидродехлорирование CCl <sub>4</sub> на катализаторах Pd/TiO <sub>2</sub>	60
2.7. Методика физико-химических исследований	61
2.7.1. Низкотемпературная адсорбция азота	61
2.7.2. Инфракрасная спектроскопия и спектроскопия комбинационного рассеяния	61
2.7.3. Рентгеноспектральный анализ	61
2.7.4. Термогравиметрия, температурно-программируемое окисление	62
2.7.5. Элементный анализ	62
2.7.6. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия	62
2.7.7. Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения	63
2.7.8. Жидкостная экстракция продуктов уплотнения	63
<b>Глава 3. Результаты и обсуждение</b>	63
3.1. Разработка методики низкотемпературного удаления коксовых	

отложений с поверхности модельного Pt-Re/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
катализатора риформинга с помощью озона	64
3.1.1. Обработка закоксованных катализаторов Pt-Re/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
сверхкритическим CO <sub>2</sub>	64
3.1.2. Обработка катализаторов Pt-Re/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> озono-кислородной	
смесью при комнатной температуре	64
3.1.3. Обработка катализатора Pt-Re/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
высококонцентрированным озoном в СК-CO <sub>2</sub>	66
3.2. Регенерация промышленного катализатора Pt-Re/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
процесса риформинга	76
3.3. Катализатор Pd/TiO <sub>2</sub> реакции гидродехлорирования	84
3.3.1. Гидродехлорирование CCl <sub>4</sub> на катализаторе Pd/TiO <sub>2</sub>	85
3.3.2. Регенерация дезактивированных катализаторов Pd/TiO <sub>2</sub>	
высокотемпературными методами	91
3.3.3. Обработка дезактивированного катализатора Pd/TiO <sub>2</sub> чистым	
СК-CO <sub>2</sub>	92
3.3.4. Обработка дезактивированного катализатора Pd/TiO <sub>2</sub>	
высококонцентрированным озoном в СК-CO <sub>2</sub>	94
3.3.5. Регенерация катализатора озoном в СК-CO <sub>2</sub> с	
последующим высокотемпературным восстановлением	97
3.3.6. Исследование катализаторов Pd/TiO <sub>2</sub> методом просвечивающей	
электронной микроскопии	99
3.3.7. Исследование катализаторов Pd/TiO <sub>2</sub> методом рентгеновской	
фотоэлектронной спектроскопии	100
<b>Выводы</b>	109
<b>Список литературы</b>	113
<b>Приложение</b>	128

## Список сокращений и условных обозначений.

Сокращения:

мас. % – массовый процент;

об. % – объемный процент;

вес. % – весовой процент;

СК-СО<sub>2</sub> – сверхкритический диоксид углерода;

О<sub>3</sub>/СК-СО<sub>2</sub> – раствор озона в сверхкритическом диоксиде углерода;

МПа – мегапаскаль;

ПУ – продукты уплотнения;

ИК спектроскопия – инфракрасная спектроскопия;

ТГ анализ – термогравиметрический анализ;

ДТА – дифференциальный термический анализ;

ДТГ – деривативная термогравиметрия;

ТПО – температурно-программируемое окисление;

КР спектроскопия – спектроскопия комбинационного рассеяния;

ХОС – хлорорганические соединения;

Реакция ГДХ – реакция гидродехлорирования;

HZSM – декатионированный синтетический алюмосиликатный цеолит;

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия;

АУ – активный уголь;

СКС – сверхкритические среды;

кДж – килоджоуль;

марка ОСЧ – марка особой чистоты;

ИМ – исследовательский метод;

кВ – киловольт;

МА – мегампер;

Гц – Герц;

ВДГ – вставка диэлектрическая газопроводная;

ВИТ – вакуумметр ионизационно-термопарный;

ЛАТР – лабораторный автотрансформатор;

система УФЗ – система ультрафиолетового зондирования;  
ПДК – предельно допустимая концентрация;  
ГВЧ – генератор чистого водорода;  
эВ – электрон-вольт;  
кВт – киловатт;  
УЗ-обработка – ультразвуковая обработка;  
МС – масс-спектрометрия;  
НПЗ – нефтеперерабатывающий завод;  
ГХ-МС – газовая хроматография и масс-спектрометрия;  
РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия;  
УЗ поле – ультразвуковое поле.

Условные обозначения:

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  – аморфный оксид алюминия (гамма форма);  
p – Давление;  
T – Температура;  
cat – катализатор;  
°C – Температура в градусах Цельсия;  
 $I_v$  – интенсивность полос поглощения в инфракрасных спектрах;  
 $\nu$  – волновое число,  $\text{см}^{-1}$ ;  
K – Температура по шкале Кельвина;  
 $P_{\text{крит.}}$  – критическое давление;  
 $T_{\text{крит.}}$  – критическая температура;  
 $\beta$  – коэффициент Бунзена;  
 $\phi$  – доля столкновений молекул озона с поверхностью, в результате чего происходит его разложение;  
 $V_{\text{пор}}$  – объём пор катализатора;  
 $\omega_{\text{O}_3}$  – объёмное содержание озона в смеси;  
t – время;  
 $S_{\text{уд}}$  – удельная поверхность катализатора.

## Введение

**Актуальность работы.** Одной из наиболее острых проблем современной нефтепереработки, а также нефтехимии является операционная нестабильность используемых в этих процессах гетерогенных катализаторов, которая вызвана образованием на их поверхности продуктов уплотнения (кокса), блокирующих активные центры и, как следствие, снижающих эффективность каталитически активного компонента. Поэтому практически во всех промышленных технологиях, где используется углеводородное сырье, обязательно предусматривается стадия регенерации отработанных катализаторов. Вполне понятно, что как фундаментальным, так и прикладным аспектам проблемы регенерации таких катализаторов всегда уделялось и уделяется самое серьезное внимание.

Ключевыми факторами полноценного восстановления главных эксплуатационных показателей того или иного каталитического материала - его активности и селективности, являются сохранение химического и фазового состава катализатора, его структурных и текстурных характеристик, в первую очередь - природы и концентрации каталитически активных центров.

Разработанные к настоящему времени методы удаления кокса с поверхности отработанных катализаторов в полной мере не удовлетворяют всем этим требованиям. Так, широко применяемый способ восстановления отработанных катализаторов путем термоокислительной обработки, т.е. выжигания кокса в токе воздуха, зачастую приводит к спеканию каталитически активного компонента - уменьшению удельной поверхности и изменению пористой структуры. В случае же нанесенных катализаторов наиболее уязвимым при их высокотемпературной обработке является именно активный компонент - его состав и дисперсность. Кроме того, если иметь в виду объемы ежегодно перерабатываемого углеводородного сырья, то термоокислительная регенерация закоксованных катализаторов, содержащих

до 10 мас.% продуктов уплотнения, неизбежно приводит к значительным выбросам в атмосферу далеко экологически небезопасных оксидов углерода.

Еще меньшей эффективностью, как в экономическом, так и в природоохранном аспектах, обладает экстракционный способ удаления олигомерных и полимерных продуктов уплотнения с поверхности гетерогенных катализаторов. Такой способ не позволяет полностью освободить от этих блокирующих поверхность продуктов, и, кроме того, возникает серьезная проблема утилизации использованных органических растворителей.

Указанные выше обстоятельства в полной мере определяют актуальность поиска принципиально новых путей регенерации дезактивированных коксом катализаторов, не приводящих к нежелательным и необратимым изменениям их характеристик, а также отвечающих жестким требованиям реализации экологически чистых технологий каталитических процессов [1].

В связи с этим в настоящей работе на примере закоксованных Pt-Re катализаторов риформинга, а также Pd катализаторов гидродехлорирования  $\text{CCl}_4$  впервые разработан оригинальный способ их низкотемпературной регенерации путем обработки высококонцентрированным раствором озона в сверхкритическом диоксиде углерода.

**Цель диссертационной работы.** Цель работы состояла в разработке нового методологического подхода к низкотемпературной окислительной регенерации гетерогенных катализаторов практически важных химических процессов.

**Для достижения цели были поставлены следующие задачи:**

1. Определение текстурных характеристик и степени закоксованности Pt-Re/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  катализаторов.
2. Установление оптимальных условий низкотемпературного удаления с помощью  $\text{O}_3/\text{СК}-\text{CO}_2$  продуктов уплотнения с поверхности закоксованного Pt-Re/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  катализатора.



3. Применение разработанной методики окислительной регенерации для используемого в промышленности Pt-Re/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора. Оценка конверсии в реакции риформинга обработанного катализатора.
4. Применение разработанной методики окислительной регенерации для Pd/TiO<sub>2</sub> катализатора. Определение влияния высококонцентрированного озона на активные центры катализатора. Выбор условий восстановления активных центров катализатора. Сравнение работы исходного и регенерированного катализаторов.

**Научная новизна.** Впервые предложен способ применения высококонцентрированного озона, растворённого в сверхкритическом диоксиде углерода, для регенерации промышленных катализаторов при температуре 50 °С.

**Практическая значимость работы.** Результаты, изложенные в диссертации, могут быть применены в дальнейшем при разработке регламента регенерации отработанных катализаторов, используемых в действующих процессах превращения органических соединений.

**На защиту выносятся следующие основные положения.**

1. Новый метод получения раствора высококонцентрированного озона в сверхкритическом диоксиде углерода и обработки таким раствором дезактивированных катализаторов;
2. Результаты регенерации платинорениевых катализаторов риформинга озоном, растворённым в сверхкритическом диоксиде углерода, в зависимости от условий обработки;
3. Результаты исследования влияния озона на активные центры палладиевого катализатора гидродеchlorирования в ходе регенерации.

**Личный вклад автора.** Автор собрал и проанализировал литературные данные, выполнил основную часть экспериментальной работы. Диссертантом осуществлен анализ полученных результатов, сформулированы выводы и положения, выносимые на защиту. По полученным результатам автором

написаны тезисы докладов и диссертация. Также он принимал активное участие в написании статей.

**Публикации и апробация работы.** По результатам работы опубликовано 3 научные статьи в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК РФ.

Материалы диссертации были представлены на 8-ми международных и российских научных конференциях.

**Структура и объем диссертации.**

Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка цитируемой литературы и приложений. Общий объем диссертации 130 страниц машинописного текста, иллюстрирована 39 рисунками и 15 таблицами. Список цитируемой литературы содержит 148 наименований.

**Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 08-03-00476а, № 09-03-12146 офи\_м, № 09-03-12144 офи\_м, № 10-03-00372, №11-03-00503 и № 11-03-12126)**

*Автор выражает искреннюю благодарность к.х.н. Кардашеву С.В. за помощь в проведении каталитических испытаний платинорениевых катализаторов, д.х.н. Локтевой Е.С. и Лажко А.Э. за помощь в проведении каталитических испытаний палладиевых катализаторов, а также всему коллективу лаборатории Катализа и газовой электрохимии Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова за поддержку при работе над диссертацией.*

## Глава 1. Обзор литературы

В литературном обзоре рассмотрены реакции, протекающие на изучаемых в диссертационной работе катализаторах, механизмы их дезактивации, а также проведен критический анализ различных способов регенерации катализаторов. Подробно рассмотрены свойства озона как окислительного агента и сверхкритического флюида диоксида углерода как растворителя.

### 1.1 Процесс каталитического риформинга

Процессу риформинга, а также дезактивации катализаторов этого процесса посвящено огромное количество исследований, поэтому в обзоре представлены лишь основные работы в этой области.

Каталитический риформинг углеводородов является одним из базовых процессов нефтепереработки [2] и по общему объёму перерабатываемого сырья сравним с процессом каталитического крекинга нефтяных фракций [3]. Целевые продукты каталитического риформинга – высокооктановые компоненты моторных топлив и ароматические углеводороды [4-6].

Процесс каталитического риформинга углеводородов осуществляют при сравнительно высокой температуре 460-500 °С и давлении от 0,6 до 1,5 МПа, в среде водородсодержащего газа (70-80 об.%) [7].

В качестве сырья каталитического риформинга обычно используют низкооктановые бензиновые фракции первичной перегонки нефти и газового конденсата с температурами выкипания 85-180 °С.

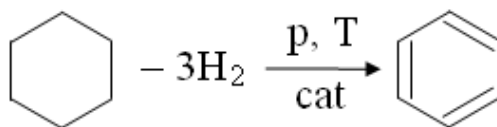
Фракционный состав сырья, направляемого на риформинг, зависит от назначения процесса [8]. Если целью процесса является получение ароматических углеводородов (бензола, толуола, ксилолов) [9], то в нём используют фракции, содержащие углеводороды состава C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub> (62-85 °С), C<sub>6</sub>-C<sub>7</sub> (85-105 °С), C<sub>7</sub>-C<sub>8</sub> (105-140 °С). Если же процесс риформинга предназначен для получения высокооктанового бензина, то сырьём

риформинга служит фракция, выкипающая в пределах 85-180 °С, соответствующая углеводородам состава C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub> [10,11].

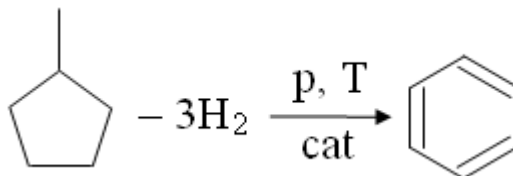
В зависимости от назначения процесса, условий его осуществления и используемого катализатора выход и качество получаемых продуктов изменяются в широких пределах [12,13].

В основе процесса риформинга лежат три типа реакций. При этом наиболее важными являются перечисленные ниже процессы, которые приводят к получению ароматических углеводородов с высокими октановыми числами [14].

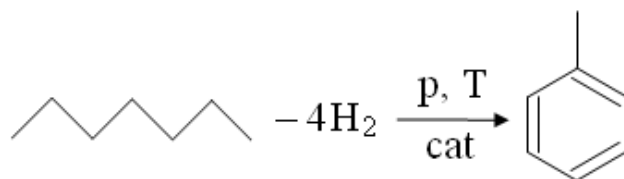
- Дегидрирование шестичленных нафтенов:



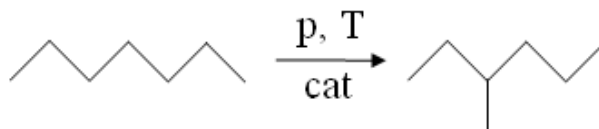
- Дегидроизомеризация пятичленных нафтенов:

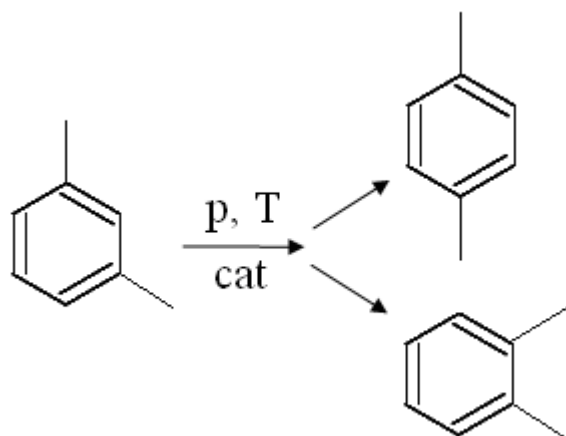


- Дегидроциклизация парафинов:

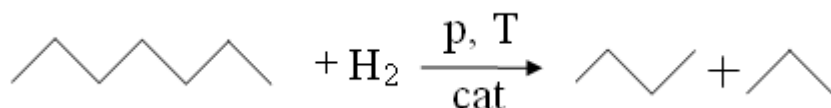


Изомеризация углеводородов – второй тип реакций, характерных для каталитического риформинга. Наряду с изомеризацией пятичленных и шестичленных нафтенов, изомеризации подвергаются как парафины, так и ароматические углеводороды.

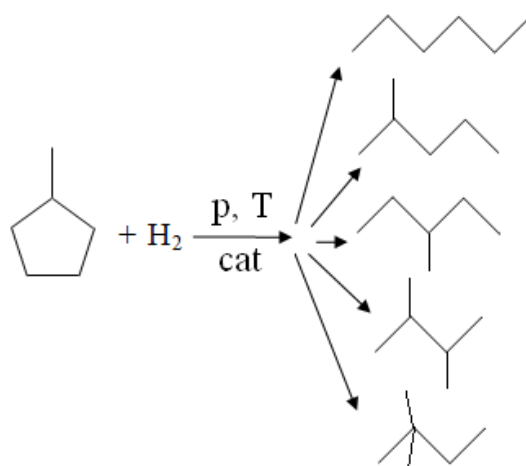




Существенную роль в процессе риформинга играют также реакции гидрокрекинга парафинов, которые сопровождаются образованием побочных продуктов, молекул меньшей молекулярной массы:



Третий тип реакций, составляющих основу каталитического риформинга – это реакции, которые приводят к раскрытию циклопентанового кольца и превращению пятичленных нафтенов в парафины:



Таким образом, в каталитическом риформинге процессы изомеризации, циклизации и ароматизации являются целевыми; в то же время реакции крекинга и образования продуктов уплотнения (кокса) крайне нежелательны.

### 1.1.1. Катализаторы риформинга и их свойства

Катализаторы риформинга обычно относят к бифункциональным каталитическим системам: они обладают как гидро-дегидрогенирующей, так и кислотно-основной функциями [15,16]. Такие системы способствуют активации субстратов, превращающихся по окислительно-восстановительному механизму. Так, при получении катализаторов риформинга обычно используют металлическую платину, являющуюся, как и другие металлы VIII группы, типичным гидрирующим-дегидрирующим катализатором [17]. Поэтому на платине развиваются реакции дегидрирования шестичленных нафтенных, а на кислотно-основных центрах протекает дегидроциклизация алканов. Платина ускоряет реакции гидрирования и дегидрирования и, следовательно, способствует образованию ароматических углеводородов. Не менее важна её способность удалять промежуточные продукты, способствующие коксообразованию, путем их гидрирования. Содержание Pt в катализаторах обычно составляет 0,30-0,65 мас.%; при более низких концентрациях платины уменьшается устойчивость катализатора к ядам. Однако и повышенное содержание металла нежелательно, т.к. усиливаются реакции деметилирования и расщепления нафтенных углеводородов. Другим фактором, ограничивающим содержание платины, является ее высокая стоимость.

Современная позиция такова: носитель в катализаторах риформинга выполняет не только функции подвода к активным металлам молекул сырья и отвода от них продуктов реакций, но и, обладая кислотно-основными свойствами, обеспечивает протекание изомеризации и циклизации углеводородов. Наиболее часто в качестве носителя в катализаторах нефтехимических производств используется оксид алюминия  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  [18], который получают при нагревании бемита до 500 °С.

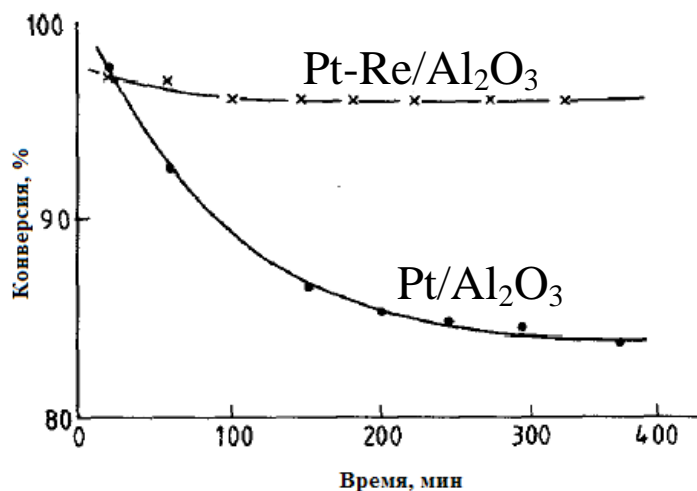
Химические и адсорбционные свойства носителя в значительной мере определяются наличием гидроксильных групп на поверхности оксидного

материала [19], при этом концентрацию ОН-групп можно регулировать температурой отжига оксида алюминия.

С другой стороны, оксид алюминия – типичный материал кислотного характера: наличие вакантной атомной орбитали у алюминия делает  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  твердой льюисовской кислотой. Именно поэтому на алюмоплатиновом катализаторе и протекают реакции изомеризации [2,12,20].

Кислотность носителя имеет решающее значение при переработке сырья с большим содержанием парафиновых углеводородов. Действительно, инициирование металл-нанесенными катализаторами реакций гидрокрекинга парафинов и изомеризации пятичленных нафтен в шестичленные с последующей их дегидрогенизацией и дегидроциклизацией ведет к образованию ароматических углеводородов. Сила собственных кислотных свойств подложки недостаточна для осуществления реакций циклизации и изомеризации алканов. Поэтому для их усиления очень часто в катализатор вводят кислотный промотор – фтор или хлор, частично замещающие в структуре ОН-группы [21-23].

Для увеличения срока службы катализаторов в их состав также вводят редкоземельные элементы, которые препятствуют быстрому закоксуыванию катализаторов [24, 25]. В обзоре Барбье [26], например, приведены данные по влиянию добавок Re к катализатору Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рис. 1).



**Рис. 1.** Влияние Re в составе платинового катализатора на его устойчивость к закоксуыванию [26].

Автором показано, что к увеличению стабильности работы катализатора приводит наличие Pt-Re кластеров. Этот результат подтвержден в работе [27].

Также известно, что свежий биметаллический катализатор перед подачей на него углеводородного сырья сульфидируют, используя в качестве источника серы диметилсульфид, этилмеркаптан или сероуглерод. По данным авторов работ [28-30], это позволяет в начальный период цикла уменьшить активность платины в реакции гидрогенолиза парафинов, снизить отложение кокса и минимизировать локальные перегревы контактного слоя и в итоге – увеличить длительность работы катализатора. Положительный эффект от введения серы – увеличение селективности и стабильности платиновых катализаторов обусловлен тем, что она способствует диспергированию платины.

## **1.2. Дезактивация катализаторов риформинга**

В зависимости от природы катализатора, типа сырья и условий реакции существуют несколько причин, вызывающих дезактивацию гетерогенных катализаторов [31,32].

Для Pt-Re/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов риформинга углеводородов основной причиной дезактивации является отложение на поверхности носителя продуктов уплотнения (ПУ), часто обозначаемых как "кокс" [33]. «Коксом» в общем случае называют нелетучие органические соединения, которые формируются на катализаторе в ходе реакции и блокируют доступ к активным центрам, вызывая дезактивацию катализатора [34]. В работе Руденко [35], предложившего теорию генеалогических рядов ПУ, утверждается, что продуктами уплотнения следует считать не только высокомолекулярные смоло- и углеобразные вещества, соответствующие высоким степеням уплотнения, но и вещества, получающиеся при конденсации даже двух молекул исходного мономера.



«Коксом» в каталитическом риформинге углеводородов являются, в основном, различные поликонденсированные ароматические соединения с большой молекулярной массой, с низким соотношением Н/С и высокой температурой их окисления (500-600 °С), образующиеся в качестве побочных продуктов при продолжительном протекании целевой реакции [4,36]. При увеличении количества продуктов уплотнения на катализаторе в результате формирования поликонденсированных структур отношение Н/С снижается. Молекулярный же состав ПУ во многом определяется механизмом превращения сырья и, следовательно, совокупностью элементарных стадий, протекающих в данных конкретных условиях каталитического процесса.

В случае катализаторов риформинга независимо от типа используемого сырья результаты исследования ПУ методом ИК спектроскопии указывают на наличие связей С-Н в ароматических структурах, метиленовых группах и ароматических кольцах [37-39].

Образование продуктов уплотнения всегда сопутствует превращению углеводородного сырья на гетерогенных катализаторах и является значительной технологической и экономической проблемой для нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности [33,40]. Закоксовывание катализатора требует его частой окислительной регенерации, что значительно снижает эффективность процесса. Процессы коксообразования и дезактивации катализаторов риформинга детально отражены в литературе. Так, авторы работы [32] установили влияние температуры, давления и скорости подачи реагентов на образование кокса на поверхности алюмоплатинового катализатора. В работах [41,42] авторами описаны кинетика и механизм дезактивации Pt-Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в реакции образования толуола путём дегидрогенизации метилциклогексана. Другие авторы [2, 43-45] предпринимали попытки определить, какие свойства катализатора снижают коксообразование.

На образование продуктов уплотнения влияют такие параметры, как температура, давление, скорость подачи сырья, состав сырья, а также

свойства катализатора, такие как структура, кислотные свойства, бифункциональные активные центры. Эти параметры определяют кинетику, механизм коксообразования и локализацию коксовых отложений.

### **1.3. Методы исследования закоксованных катализаторов**

Кокс является многокомпонентной системой с плохой растворимостью в органических и неорганических растворителях, и поэтому закоксованный катализатор представляет собой сложный объект для исследований.

Наиболее важные характеристики устанавливают следующими методами.

1. Температурно-программируемое окисление кокса, часто совмещенное с определением продуктов сгорания.
2. Элементный анализ.
3. Инфракрасная спектроскопия.
4. Спектроскопия комбинационного рассеяния.
5. Электронная микроскопия.
6. Рентгенографические методы.
7. Оптическая и ультрафиолетовая спектроскопия.
8. Электронный парамагнитный резонанс.
9. Ядерный магнитный резонанс.
10. Мессбауэровская спектроскопия.

Приведём особенности применения наиболее распространённых методов, которые используют при изучении закоксованных катализаторов.

#### **1.3.1. Термические методы исследования**

Термические методы исследования наиболее широко используются при анализе закоксованных катализаторов, т.к. являются простыми в исполнении и в большинстве случаев не требуют специальной подготовки исследуемого образца к анализу.

В режиме линейного подъема температуры в группе методов ТГ-ДТА-ДТГ фиксируется изменение массы образца при удалении ПУ [46], а в методе ТПО детектируются продукты сгорания коксовых отложений [47-51]. Часто методы объединяют, проводя термогравиметрический анализ с определением продуктов сгорания [52,53].

Изменение температуры максимума выгорания кокса, а также наличие нескольких максимумов в большинстве исследований связывают с различной природой ПУ. Смещение максимума в высокотемпературную область объясняется снижением соотношения Н/С в молекулах продуктов уплотнения, т.к. обедненные водородом структуры сгорают труднее [46-48].

В работе [48] показано, что кокс может блокировать и металлические, и кислотные центры катализатора. В процессе риформинга на алюмоплатиновых катализаторах кокс блокирует в первую очередь платину, а затем в небольшой степени и кислотные центры носителя.

Таким образом, как природа ПУ, так и их локализация (на металлсодержащих центрах или на носителе) влияют на положение максимума на кривых ДТГ и ТПО.

### **1.3.2. Элементный анализ**

Элементный анализ отличается от метода ТПО тем, что проводится при определённой температуре с детектированием общего количества выделившихся продуктов сгорания [54-57].

Однако метод элементного анализа дает большую погрешность результатов, особенно по водороду [58]. Это происходит по двум причинам: во-первых, из-за малого содержания водорода в конденсированных ароматических углеводородах; во-вторых, из-за присутствия гетерогенного катализатора, который содержит адсорбированную воду и другие препятствующие точному элементному анализу вещества.

### 1.3.3. Спектральные методы. Инфракрасная спектроскопия и спектроскопия комбинационного рассеяния

Применение спектральных методов исследования не приводит к разрушению образца, что важно как для изучения процесса образования кокса во время работы катализатора, так и для изучения процесса удаления кокса при регенерации катализатора. В тоже время эти методы имеют свои недостатки, которые, в общем, сводятся к проблемам количественного определения и ему препятствующего влияния носителя.

ИК-спектроскопия является одним из основных методов исследования природы углеродсодержащих отложений на гетерогенных катализаторах [37-39]. В работе [59] показано, что с помощью метода ИК-спектроскопии можно оценить количество ароматических соединений в коксе путём определения отношения интенсивности полос  $I_{3050}/I_{2930}$ , соответствующих колебаниям СН-связей в ароматических молекулах и СН<sub>2</sub>- групп.

Поскольку данный метод не приводит к деструкции образца, он может быть использован для характеристики изменения свойств катализатора в процессе его работы [60], наряду с изучением состава коксовых отложений.

Тем не менее, как уже говорилось ранее, недостатком этого метода является отсутствие возможности количественно оценить ПУ, поскольку полосы поглощения для колебаний разных связей имеют разные коэффициенты экстинкции. Более того, в методе ИК-спектроскопии возможно наложение полос поглощения коксовых отложений и катализатора.

Методы ИК-спектроскопии и КР-спектроскопии комплементарны друг другу. Однако они достаточно различаются между видами групп, где ИК и КР активны и это делает методы взаимодополняющими. Важным преимуществом КР-спектров над инфракрасными является то, что вода в исследуемом образце не вызывает помех.

КР-спектроскопию используют для идентификации веществ, определения отдельных химических связей и групп в молекулах, для исследования внутри- и межмолекулярных взаимодействий, различных видов

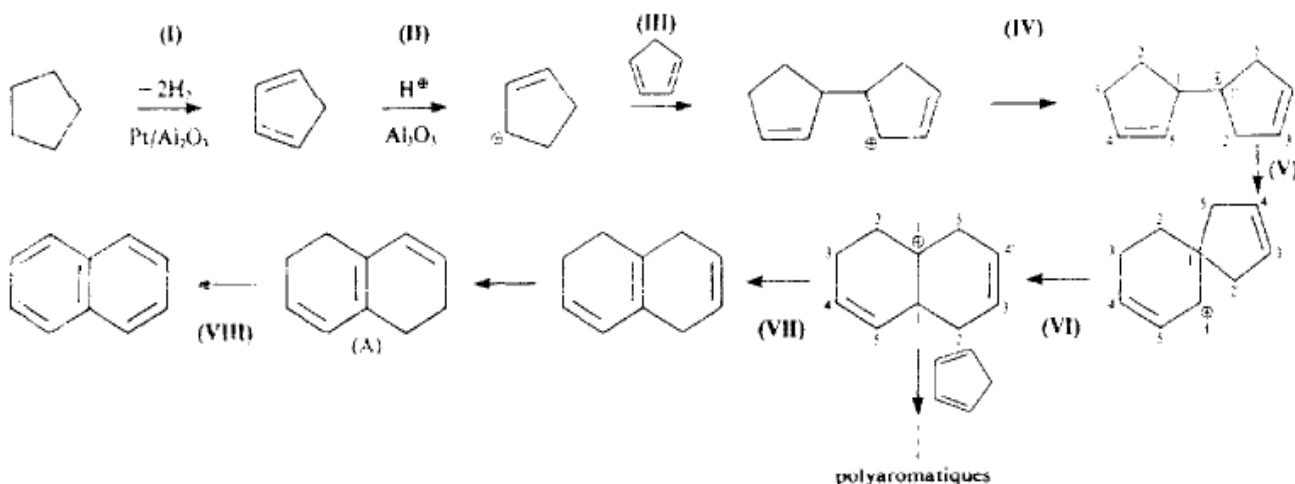
изомерии, фазовых переходов, водородных связей, адсорбированных молекул и катализаторов [61,62].

#### 1.4. Механизм образования продуктов уплотнения на катализаторах риформинга

В работах Руденко на примере различных по природе реакций и реагентов [35] утверждается, что образование продуктов уплотнения на катализаторах происходит в результате многостадийной полимеризации и поликонденсации исходных веществ или продуктов их превращения в вещества, имеющие химические функции мономеров.

Наиболее часто рассматривается механизм образования ПУ как ряд последовательных стадий, включающих в себя алкилирование моноароматических углеводородов, замыкание боковой цепи и образование полиароматических соединений [63].

Пайнс [64], изучая механизм конденсации циклопентана на катализаторе Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, показал, что основными компонентами кокса являются полиароматические соединения, а их прекурсорами - алкилбензолы. На рис. 2 приведен механизм образования ПУ в реакции алканов на кислотных формах Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



**Рис. 2.** Механизм образования конденсированных ароматических соединений при каталитических превращениях углеводородов [64].

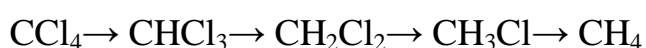
## 1.5. Реакция гидродехлорирования хлорсодержащих органических соединений

Хлорорганические соединения (ХОС) находят широкое применение в качестве растворителей, экстракционных реагентов, мономеров для синтеза полимеров. Кроме того, хлорсодержащие органические соединения используют в качестве пластификаторов, реагентов для органического синтеза, смазочных масел и присадок к ним. В то же время многие ХОС весьма токсичны и поэтому представляют серьезную экологическую опасность. По этой причине актуальными являются способы переработки, обезвреживания и утилизации промышленных отходов этих соединений.

Окислительные методы переработки ХОС такие, как термическое и каталитическое сжигание, экологически не менее опасны, чем сами ХОС и с практической точки зрения нецелесообразны, т.к. ведут к необратимой потере ценного углеводородного сырья. В настоящее время наиболее перспективным методом переработки ХОС считают каталитическое гидродехлорирование (ГДХ), главное преимущество которого состоит в возможности превращения токсичных соединений в ценные органические продукты – углеводороды, которые могут быть использованы в качестве сырья в органическом синтезе [65-69].

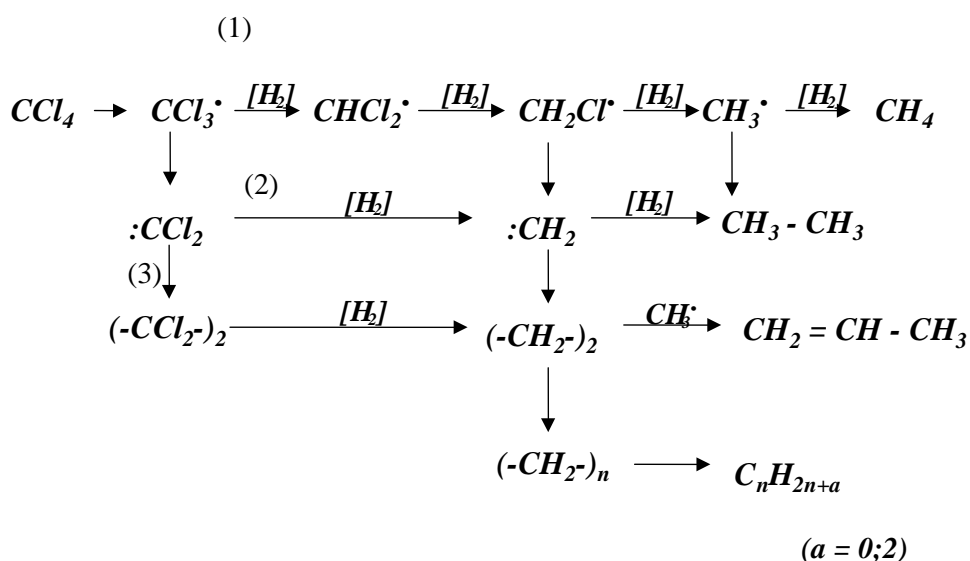
Реакция ГДХ, как правило, протекает на гетерогенных катализаторах, в качестве которых наибольшее распространение получили металлы VIII группы, нанесенные на различные носители (оксиды алюминия, кремния, титана, активированный уголь, цеолиты и др.). Среди металлов VIII группы наиболее эффективны катализаторы на основе палладия [70].

В ряде исследований кинетики и механизма реакции в качестве модельного субстрата ГДХ использовали четыреххлористый углерод; кроме того, хлорорганическими субстратами служили тетрахлорэтилен, дихлордифторметан, хлорбензол и др. Для  $\text{CCl}_4$  реакция гидродехлорирования протекает последовательно с образованием метана:



Как видно, помимо конечного метана, в составе промежуточных продуктов ГДХ образуется ряд хлорсодержащих углеводородов, некоторые из которых востребованы промышленностью, например, хлороформ.

Как полагают авторы работ [71,72], механизм реакции ГДХ предполагает участие активных промежуточных частиц (радикалов или карбенов). Процесс осложняется образованием непредельных соединений, которые являются одним из главных источников продуктов уплотнения, откладывающихся на поверхности катализаторов. На рис. 3 представлен возможный механизм реакции гидродехлорирования  $CCl_4$  [73].



**Рис 3.** Возможный механизм реакции гидродехлорирования  $CCl_4$  в присутствии Pd/Сибунит: маршрут (1) – гидродехлорирование, (2) – димеризация с участием дихлоркарбена, (3) – образование продуктов олигомеризации [73].

На начальных стадиях происходит диссоциативная адсорбция  $CCl_4$  и  $H_2$  с образованием адсорбированных радикалов  $\cdot CCl_3$  и  $H\cdot$ . Разрыв первой связи C-Cl необратим, его легкость зависит от природы металла катализатора.

Первое направление – ГДХ  $CCl_4$  с образованием метана - реализуется в случае, когда  $\cdot CCl_3$  не десорбируется с поверхности, а полностью гидродехлорируется с образованием радикала  $CH_3\cdot$ . Затем происходит его рекомбинация с водородом и десорбция образовавшегося  $CH_4$ .

Если предположить в соответствии с результатами работ [74, 75], что реализуется механизм с образованием  $:CCl_2$ , то в продуктах реакции будут присутствовать олигомеры, хлорированные углеводороды  $C^{2+}$  (направление 3), которые, как и образующийся по направлению 2 карбен, в конечном итоге могут привести к образованию углеводородов и непредельных соединений, приводящих к продуктам уплотнения, дезактивирующим катализатор.

Состав продуктов и закономерности протекания реакции зависят от условий проведения процесса. Реакция ГДХ четыреххлористого углерода может осуществляться как в газовой, так и в жидкой среде [74, 75]. Параметром, который во многом определяет состав продуктов реакции ГДХ и ее механизм, является степень окисления металла в составе катализатора [76]. Например, для палладиевых катализаторов в условиях жидкофазной реакции было показано, что активность катализатора неразрывно связана с соотношением  $Pd^{n+}/Pd^0$  [77]. Авторы утверждают, что активный центр катализатора состоит из двух частей, причем каждая часть играет важную роль. На  $Pd^{n+}$  происходит диссоциативная адсорбция  $CCl_4$ , а на  $Pd^0$  – водорода. Дальнейшее взаимодействие радикалов приводит к образованию хлороформа и хлористого водорода. Таким образом, присутствия в системе металлического палладия не всегда достаточно для получения активного катализатора. Вместе с тем, присутствие окисленной формы металла может приводить к протеканию побочных реакций, например, олигомеризации.

Заметное влияние на активность катализатора и закономерности процесса ГДХ оказывает природа носителя, который не является инертной фазой, а принимает активное участие в формировании активных центров. Полагают, что влияние носителя может протекать по нескольким направлениям [78,79], а именно:

- Изменение формы и кристаллографической структуры нанесенных частиц металла под влиянием носителя;



- Взаимодействие металла с носителем, приводящее к изменению электронных свойств нанесенных металлических кластеров;

- Возникновение новых специфических активных центров в результате взаимодействия металл-носитель.

Кроме природы носителя, значительное влияние на свойства катализаторов оказывают его пористость, наличие примесей, дефектов, присутствие различных функциональных групп на поверхности [80].

В гетерогенных каталитических реакциях в качестве носителей часто используют различные виды углеродных материалов [81-84]. Они устойчивы в кислых и щелочных средах, а также стабильны при достаточно высоких температурах (до 800 °С). Кроме того, разработаны носители с различной удельной поверхностью и размерами пор. В качестве носителя металла в катализаторах ГДХ среди углеродных материалов часто используется активированный уголь [85]. В табл. 1 представлены результаты реакции ГДХ дифтордихлорметана в присутствии палладия, нанесенного на различные типы активированных углей.

Кроме носителей углеродного типа, в качестве подложки широко используют оксиды алюминия, кремния, циркония, титана, магния и др. Для носителей такого типа характерен эффект сильного взаимодействия металла с носителем, что дает возможность влиять на каталитические свойства системы и направлять процесс в нужную сторону.

В табл. 2 приведены конверсия и селективность в реакции ГДХ четыреххлористого углерода палладиевых катализаторов, нанесенных на оксидные носители различной природы [86].

**Таблица 1.** Гидродеchlorирование  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  в присутствии Pd, нанесенного на активированный уголь [85]

Марка активированного угля	470 К при ступенчатом нагревании с 430 до 540 К				
	Конверсия $\text{CCl}_2\text{F}_2$ , %	Селективность, %			
		$\text{CH}_2\text{F}_2$	$\text{CHClF}_2$	$\text{CH}_4$	Другие
Carbolink	17,6	27,7	22,0	40,3	10,0
NC35	15,0	23,8	26,7	39,2	10,3
Ambersorb	16,5	73,3	5,3	16,0	5,4
CarboAct F2	32,6	70,6	6,6	20,2	2,6
CarboAct F3	21,1	72,2	3,2	21,8	2,7
CarboAct F2	36,3	69,7	6,5	21,0	2,7
CarboAct F3	25,0	69,5	3,2	23,7	3,6

Особенности реакции гидродеchlorирования определяются не только природой металла или носителя, но и зависят от строения субстрата. Например, в работе [87] проведено сравнительное изучение замены хлора на водород в дихлордифторметане,  $\text{CCl}_4$  и 1,2-дихлорэтано на платиновых и палладиевых катализаторах, нанесенных на оксид алюминия. Платиновые катализаторы показали лучшие каталитические свойства в ГДХ  $\text{CCl}_4$ , в то время как палладиевые образцы проявили большую активность в гидродеchlorировании  $\text{CCl}_2\text{CF}_2$  и 1,2-дихлорэтана. Наилучшие результаты достигнуты в присутствии катализатора Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, допированного небольшим количеством платины. Такой смешанный катализатор обеспечивал повышение активности и селективности реакции парциального гидродеchlorирования.

**Таблица 2.** Газофазное ГДХ тетрахлорида углерода на нанесенных Pd катализаторах [86]

Носитель	Т, °С	Конв., %	Селективность, мол. %						
			CH <sub>4</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3+</sub>	CHCl <sub>3</sub>	C <sub>x</sub> H <sub>y</sub> и (C <sub>x</sub> H <sub>y</sub> Cl <sub>z</sub> ) <sub>2</sub>	(C <sub>x</sub> H <sub>y</sub> ) <sub>2</sub>
MgO	150	12,1	32,1	-	35,0	17,3	1,3	-	0,9
MgO	125	10,8	23,8	-	35,4	19,8	2,7	-	1,2
MgO	100	5,8	15,2	-	26,1	22,3	0,1	-	2,3
CeO <sub>2</sub>	150	1,8	41,8	-	23,9	12,2	2,7	-	19,3
Пемза*	150	2,5	53,7	-	30,8	13,5	0,0	-	4,9
CeO <sub>2</sub>	150	43,3	23,8	1,0	-	-	72,6	2,5	-
Пемза*	150	81,1	28,7	1,1	-	-	66,4	3,8	-
MgO	150	95,0	12,6	1,3	-	-	80,7	8,4	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	150	100	38,2	22,9	-	-	36,9	1,8	-

\*- носитель, производимый фирмой Pumex s.p.a.

В работе [88] изучали газофазное гидродехлорирование тетрахлорэтилена в присутствии Pd/TiO<sub>2</sub> при температурах 120-180 °С. Определены кинетические закономерности реакции – эффективная константа скорости, порядки реакции по компонентам, энергия активации. Для характеристики причин дезактивации катализатора использовали методы адсорбции азота, хемосорбции водорода, термогравиметрии, ИК-спектроскопии, а также температурно-программированное окисление. Полученные результаты показали, что образование углеродных отложений в процессе реакции было незначительным и не являлось основной причиной снижения активности катализатора. Основной причиной дезактивации служило хлорирование Pd образовавшимся HCl.

### **1.6. Дезактивация палладиевых катализаторов Pd/TiO<sub>2</sub> при гидродехлорировании четырёххлористого углерода**

Среди возможных причин дезактивации Pd/TiO<sub>2</sub> катализаторов можно выделить 3 основные: агломерацию частиц металла, зауглероживание поверхности, отравление катализатора хлороводородом.

В работах [89, 90] с помощью высокочувствительного времяпролетного масс-спектрометра показано, что дезактивация Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> обусловлена увеличением количества Cl и PdCl<sub>2</sub> на поверхности катализатора. При этом имело место заметное уменьшение количества металлического палладия на поверхности по сравнению с образцом до реакции.

Автором работы [73] показано, что дезактивация катализаторов ГДХ происходит, в основном, за счет углеродсодержащих отложений на поверхности. Так, методом элементного анализа было обнаружено, что содержание углерода в 2% Pd/TiO<sub>2</sub> возрастает на 12%, при этом величина удельной поверхности снижается от 186 м<sup>2</sup>/г до 128 м<sup>2</sup>/г. В этой же работе зафиксировано присутствие непредельных и разветвленных углеводородов, что подтверждает важную роль метильных радикалов и карбеновых частиц в механизме ГДХ CCl<sub>4</sub>.

## **1.7. Методы регенерации дезактивированных катализаторов**

Существуют несколько различных способов регенерации гетерогенных катализаторов. Выбор метода восстановления их активности зависит от многих факторов: природы катализатора и его активных центров, характера каталитического процесса, исходных реагентов и продуктов химической реакции, морфологии поверхности и т.д.

Ниже рассмотрен ряд методов, используемых в настоящее время для регенерации разных каталитических систем.

### **1.7.1. Высокотемпературное окисление**

С технологической точки зрения процесс регенерации закоксованных катализаторов риформинга состоит из трех этапов: окислительной регенерации путем выжигания кокса, формирования макроструктуры катализатора путем оксихлорирования и стабилизации ультрадисперсных активных центров методом осернения [91].

Обычно процесс удаления кокса с поверхности нанесенных металлосодержащих катализаторов проводят при повышенных температурах, в окислительной или восстановительной атмосфере [49-51, 92, 93].

Так, традиционная регенерация катализаторов риформинга (Pt-Re/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) представляет собой процесс высокотемпературного окисления кокса при температуре 500-800 °С в токе сухого воздуха. Однако высокотемпературная обработка не только удаляет кокс, но способна вызвать также агрегацию активных компонентов (Pt, Re) [48, 94-96] и заметное снижение активности катализатора при повторном его использовании в процессе риформинга [48].

В литературе неоднократно рассматривался вопрос о возможности применения высокотемпературной методики регенерации таких «хрупких» систем, как Pd/TiO<sub>2</sub> – катализаторов гидродеchlorирования хлорсодержащих органических соединений.

Подробное изучение процесса регенерации нанесенных Pd катализаторов реакции гидродеchlorирования четыреххлористого углерода, проведено в работах [73, 76]. В работе [76] показано, что причиной дезактивации таких катализаторов является образование углеводородной пленки на их поверхности. Удаление образовавшихся пленок путем прогрева катализатора в токе Ar при повышенных температурах (до 500 °С) приводит лишь к частичному восстановлению активности катализатора. С другой стороны, по мнению авторов работы [97], нагревание Pd катализатора до 500 °С может приводить к агломерации частиц металла. Кроме того, при нагревании в токе Ar возможно удаление образовавшегося в ходе реакции летучего PdCl<sub>2</sub> с поверхности катализатора, приводящее к потере активного компонента. Таким образом, нагревание катализатора в инертном газе даже с последующим восстановлением образца водородом не является эффективным способом регенерации.

Авторами [90] показано, что высокотемпературная регенерация Pd/TiO<sub>2</sub> образцов в атмосфере кислорода (500 °С, 4 часа) способствует образованию

$\text{PdCl}_2$  в последующих рабочих циклах гидрохлорирования. В результате таких переходов  $\text{Pd} \leftrightarrow \text{PdCl}_2$  изменяется структура катализатора, что также приводит к быстрой дезактивации регенерированного катализатора.

В процессе гидрохлорирования  $\text{CCl}_4$  окисление Pd под действием образующегося HCl является одной из возможных причин дезактивации, но при наличии водорода в газовой фазе образовавшийся хлорид металла может вновь восстановиться до металла и, тем самым, в водородной атмосфере влияние хлороводорода будет нивелировано.

### **1.7.2. Воздействие низкотемпературной плазмы на гетерогенные катализаторы**

Одним из современных методов обработки гетерогенных катализаторов является плазмохимическое воздействие. Оно может быть направлено как на предварительную обработку исходного катализатора для увеличения его каталитической активности, так и на, собственно, регенерацию дезактивированных катализаторов. В обзорах [98, 99] проведен подробный анализ результатов и перспектив применения газоразрядной плазмы в процессах регенерации катализаторов. В работе [99] обобщены результаты использования плазмохимической обработки твердых материалов с целью удаления органических и неорганических примесей, очистки и модифицирования поверхностей, синтеза особо чистых и высокодисперсных порошков и катализаторов. Показано, что плазмохимический метод с использованием тлеющего разряда в кислороде и аргоне эффективен для удаления ионов хлора из цементов и темплатов, из синтетических цеолитов, повышения активности, селективности и стабильности работы катализаторов синтеза Фишера-Тропша и алкилирования алканов. Установлено, что исходная кристаллическая структура обработанных в плазме образцов сохраняется.

Значительная часть работ относится к плазмохимической обработке катализаторов дегидрирования спиртов. Так, в работе [100] показано, что

плазмохимическая обработка медьсодержащих фосфатов циркония, катализаторов дегидратации бутанола-2, позволяет увеличить выход бутенов в 1,5-3 раза при селективности до 100 %.

В серии работ Ягодовского и сотр. по предобработке катализаторов различных типов в процессе дегидрирования изопропанола и циклогексана [101-105] показано, что обработка нанесенных никелевого и никель-рениевого катализаторов дегидрирования изопропанола в высокочастотной плазме  $H_2$  мало повлияла на активность катализаторов, тогда как обработка в плазме тлеющего разряда  $O_2$  привела к существенному увеличению активности в результате значительного роста количества активных центров, содержащих никель [101].

Результаты ряда работ [103-105], посвященных плазмохимической обработке нанесенных платиновых катализаторов дегидрирования циклогексана, показали, что независимо от природы носителя (оксид алюминия или кремния), такая обработка, проведенная при различных условиях, приводила к близким результатам. А именно, после обработки исходного катализатора высокочастотной плазмой в  $H_2$  наблюдали многократное увеличение его активности по сравнению с необработанным исходным катализатором за счет формирования большого числа активных центров на положительно заряженных частицах платины. Выявлено, что обработка плазмой тлеющего разряда в Ar, наоборот, приводила к резкому снижению каталитической активности.

Регенерация в тлеющем разряде в кислороде дезактивированного цеолитного катализатора алкилирования изобутана н-бутенами представлена в работе [106]. Показано, что регенерация осуществляется с участием атомарного кислорода, образующегося в плазме тлеющего разряда. Перспективным является использование плазмы тлеющего разряда Ar для предобработки катализатора Pd/HZSM-5, используемого для каталитического горения метана [107]. Подобная обработка позволяет примерно вдвое повысить активность исходного катализатора. Согласно данным ИК

спектрального анализа, рост каталитической активности связан с увеличением числа активных в конверсии метана Льюисовских и Бренстедовских кислотных центров на поверхности катализаторов.

Изменение кислотности поверхности в результате плазмохимической обработки может приводить к изменению структуры основных оксидов металлов (например, PdO) на поверхности носителя и, следовательно, влиять на дисперсность металла [107].

Влияние состава газовой смеси в ходе плазмохимической обработки закоксованных Pt-Re/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов риформинга изучено в работе [108]. Использование метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показало, что среди смесей газов (N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>, He-O<sub>2</sub>, Ar-O<sub>2</sub>) наилучшая эффективность в удалении коксовых отложений достигается при использовании смеси Ar-O<sub>2</sub>.

Влияние плазмохимической обработки на свойства катализатора окисления монооксида углерода (Au/TiO<sub>2</sub>) исследовано в работе [109]. В этом случае катализатор готовили двумя способами: осаждением (1) или пропиткой (2). В результате получали образцы гетерогенных катализаторов с заметно разной дисперсностью каталитических частиц. Катализатор, приготовленный первым способом, содержал 1,6 мас.% Au с размером частиц 5 нм, в то время как содержание золота во втором образце составляло 2 мас.%, а размер частиц был равен 26 нм (по данным метода ПЭМ). В каталитических опытах установлена высокая активность при комнатной температуре катализатора 1, в отличие от катализатора 2, полностью неактивного в данных условиях. Дезактивацию катализатора 1 осуществляли обработкой в среде толуола или пропана, а затем обрабатывали низкотемпературной плазмой кислорода или газовой озono-кислородной смесью. Катализатор 1 в этом случае быстро восстанавливал свою активность. Такой метод оказался эффективным не только для полностью отравленного катализатора 1, но и для свежеприготовленного образца 2, полученного методом пропитки и не проявляющего каталитической



активности в отсутствие плазмохимической обработки, из-за большого размера частиц золота на поверхности  $\text{TiO}_2$ .

Изучено влияние предварительной плазмохимической обработки на активность катализатора  $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , используемого в реакции метана с диоксидом углерода для получения синтез-газа [110]. Показано, что обработка этого катализатора плазмой тлеющего разряда в Ar приводит к значительному увеличению активности и устойчивости к отложению кокса на его поверхности. Согласно данным ПЭМ, улучшение характеристик катализатора происходило за счет увеличения дисперсности никеля, нанесенного на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Как показано в работе [111], катализаторы состава  $(\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3)$ , активные в этой реакции, можно приготовить и с использованием плазмы тлеющего разряда в  $\text{H}_2\text{-Ar}$ . Такой способ приготовления позволяет получить частицы никеля размером около 5 нм.

### **1.7.3. Использование сверхкритического диоксида углерода при регенерации катализаторов**

В последнее время большое внимание исследователей привлекли методы регенерации катализаторов с использованием сверхкритического диоксида углерода [112-116].

Диоксид углерода при давлениях и температурах выше его критической точки ( $P_{\text{крит.}} = 72,8$  МПа,  $T_{\text{крит.}} = 304,5$  К) находится в сверхкритическом состоянии ( $\text{СК}\text{-CO}_2$ ) и относится к сверхкритическим флюидам. Такое состояние сохраняется в широком диапазоне температур и давлений [117].

$\text{СК}\text{-CO}_2$  обладает рядом свойств, которые связаны с его молекулярной структурой, а именно, с наличием микрокластеров  $\text{CO}_2$ , находящихся в равновесии с индивидуальными молекулами диоксида углерода. Благодаря такой структуре, физические свойства флюида (плотность, вязкость, коэффициенты диффузии и т.д.) зависят от температуры и давления. Значения указанных физических параметров изменяются от величин, характерных для жидкого состояния, до величин, свойственных газам. По

этой причине СК-СО<sub>2</sub> является специфическим неполярным растворителем, способным растворять широкий спектр органических соединений и молекулярных газов, причем их растворимость зависит от давления и температуры СК флюида [118]. Именно эти свойства СК-СО<sub>2</sub> используют в процессах недеструктивной экстракции целевых продуктов. Основным преимуществом этого сверхкритического флюида по сравнению с другими возможными жидкими экстрагентами является отсутствие остатков растворителя в продуктах после завершения процесса экстракции.

Анализ литературных данных по растворимости органических веществ в СК-СО<sub>2</sub> [118,119] показал, что значительное влияние на растворимость оказывает длина углеводородной цепи и её разветвленность, наличие кратных связей и ароматических структур, присутствие функциональных групп. Ниже рассмотрены возможности растворения различных органических соединений в СК-СО<sub>2</sub>.

Алканы нормального строения с длиной цепи  $n \leq 12$  хорошо растворимы в СК-СО<sub>2</sub>, но с увеличением длины цепи растворимость значительно падает; разветвленные алканы с количеством атомов углерода от 19-30 хорошо растворяются в СК-СО<sub>2</sub>. Растворимость соответствующих алкенов приблизительно в 3 раза выше.

Ароматические углеводороды плохо растворимы. Так, растворимость бифенила составляет 2 мас.%; среди полициклических соединений наиболее высокая растворимость наблюдается для соединений с повышенным отношением Н/С. Так, растворимость нафталина составляет 2%, тетралина - 12%, а декалина - 22%.

Кислородсодержащие органические соединения плохо растворимы в СК-СО<sub>2</sub>, за исключением соединений, содержащих эфирные группы. Растворимы алифатические спирты с  $n \leq 6$ , кислоты с  $n \leq 9$ , ряд алифатических альдегидов. Фенолы плохо растворимы, растворимость бензойной кислоты составляет 0,3%, а бензальдегид в СК-СО<sub>2</sub> нерастворим. В работе [120] показано, что обработка СК-СО<sub>2</sub> отработанных катализаторов

Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> гидрирования кетонов с последующим восстановлением в атмосфере водорода при 137 °С приводит к полному удалению конденсированных продуктов с поверхности катализаторов и восстановлению их активности.

Известно, что нанесенные никельсодержащие катализаторы гидрирования весьма чувствительны к серосодержащим органическим соединениям, обычно присутствующим в сырье нефтехимических производств. Так, [121] регенерация нанесенных промышленных никелевых катализаторов гидрирования 2-бутанона в 2-бутанол, дезактивированных тиофеном, сверхкритическим диоксидом углерода при 313 К и давлении 41 МПа приводила к полному восстановлению активности катализатора в отличие от регенерации в окислительной или восстановительной атмосфере.

В работах [112, 122] успешно проведена регенерация экстракцией в СК-СО<sub>2</sub> содержащих палладий отработанных катализаторов селективного гидрирования ацетилена. В [112] показано, что гидрирование ацетилена в присутствии Pd/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> сопровождается накоплением на поверхности катализатора продуктов олигомеризации, что приводит к дезактивации катализатора. Обработка водородом при повышенной температуре или экстракция органическими растворителями не приводит к полному удалению олигомерных продуктов с поверхности катализатора. Жесткие условия обработки дезактивированного Pd/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора в СК-СО<sub>2</sub> (1,5 часа, 93 °С, 115 атм) обеспечивают наилучшие результаты по восстановлению активности и селективности катализатора.

#### **1.7.4. Использование озона для регенерации катализаторов**

Поскольку в состав углеводородных отложений, образующихся на поверхности катализаторов, могут входить конденсированные углеводороды, представлялось интересным рассмотреть возможность их удаления путем низкотемпературного окисления озоном.

Как известно, озон активно взаимодействует с органическими соединениями, приводя к их окислению и деструкции. Так, окисление

входящих в состав кокса полиароматических соединений ведет к образованию органических кислот. Например, при окислении фенантрена и нафталина образуются соответственно дифеновая кислота и фталевые кислоты - полупродукты органического синтеза [123]. В табл. 3 приведены константы скорости взаимодействия озона с соединениями некоторых классов органических веществ.

Для алканов скорость взаимодействия с озоном растет с увеличением размеров молекул. Спирты и кетоны окисляются быстрее исходных углеводородов.

Окисление алканов происходит путем внедрения озона в С-Н связь с образованием гидропероксидов R-O-O-H. Эти соединения неустойчивы и распадаются с образованием спиртов, молекулярного кислорода и свободных радикалов, они способны также инициировать цепные свободно-радикальные процессы. В связи с этим состав продуктов весьма разнообразен. Например, при озонировании C<sub>14</sub>H<sub>30</sub> хроматографически идентифицирована смесь карбоновых кислот с количеством атомов углерода от 1 до 14. Окисление алкенов, как и окисление алканов, идет за счет присоединения озона с образованием соответствующих озонидов: C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> + O<sub>3</sub> → H<sub>2</sub>C-O-O-O-CH<sub>2</sub>. Озонирование диеновых углеводородов и полимеров также идет с образованием озонидов и может сопровождаться деструкцией соединений. Озонирование бензола происходит с раскрытием бензольного кольца, при этом образуются полимерные пероксиэфиры. Фенол легко окисляется озоном, среди ряда многочисленных продуктов обнаружена муконовая кислота.

**Таблица 3.** Константы скорости окисления озоном некоторых органических веществ [123]

Органические соединения	k, л/моль*с
Алкены	$10^5-10^7$
Фенолы, анилин	$10^3-10^5$
Алкильные производные бензола	$10-10^2$
Бензол, хлорбензол, нитробензол, хлорированные ненасыщенные алифатические соединения, альдегиды, циклические спирты	1-10
Полиароматические соединения: Нафталин	2,4
Антрацен	$5*10^3$
Алканы	0,1-1

Здесь приведены лишь краткие сведения о взаимодействии озона с теми представителями органических соединений, которые могут присутствовать в составе продуктов уплотнения, приводящих к потере активности катализаторов Pt-Re/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при риформинге, а также Pd/TiO<sub>2</sub> при ГДХ CCl<sub>4</sub>.

Известно применение озона и непосредственно для регенерации катализаторов. В работе [48] показано, что пропускание озono-воздушной смеси с 1 об.% O<sub>3</sub> через закоксованный Pt-Re/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатор позволяет значительно снизить температуру обработки катализатора, до 125 °С по сравнению с высокотемпературным выжиганием кокса в присутствии кислорода при 450 °С. Согласно [95], такая низкотемпературная регенерация катализаторов при обработке O<sub>3</sub> обеспечивает сохранение исходной структуры металлической фазы катализатора.

В работах [124-126] использовали озон для регенерации зауглероженных катализаторов олигомеризации пропилена и гидрирования циклопентадиена.

Озон позволяет эффективно проводить окисление при низких температурах, что исключает процессы миграции и агломерации металла. Отработанные в реакции ГДХ четыреххлористого углерода катализаторы (0,5% Pd/Сибунит, 2% Pd/Сибунит и 2% Pd/TiO<sub>2</sub>) обрабатывали озono-кислородной смесью с различными концентрациями озона при комнатной температуре [73]. В данном случае регенерацию катализаторов озоном

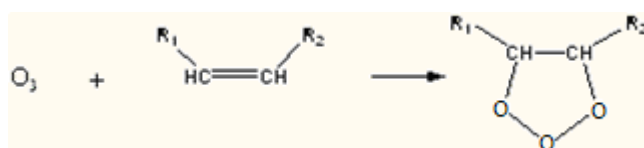
можно рассматривать как последовательно проведенные окисление и восстановление, т.к. после обработки озоном непосредственно перед реакцией катализаторы всегда обрабатывали в токе водорода. Под действием такой окислительно-восстановительной обработки возможно изменение самого активного центра или взаимодействия металл-носитель, что приведет к переменам в зарядовом состоянии металла. Еще одной причиной увеличения активности может быть очищение частиц металла в процессе озонирования.

Чтобы оценить потенциал озона для применения в новой методике низкотемпературной окислительной регенерации катализаторов, более подробно рассмотрим его свойства.

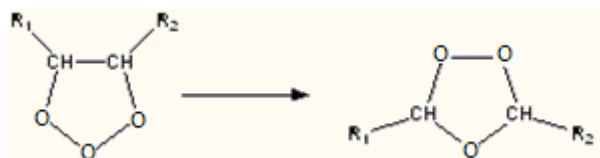
### 1.8. Взаимодействие озона с органическими соединениями

Реакции озона с органическими соединениями очень разнообразны. Озон взаимодействует с алкенами с образованием озонидов — нестойких соединений, склонных к распаду. При этом если реакция протекает в растворе (например, при использовании в качестве растворителя  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), их выходы больше, чем в газовой фазе, когда озониды претерпевают распад с образованием кислот и альдегидов [123].

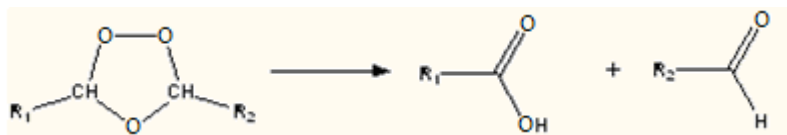
Из алкена образуется молозонид:



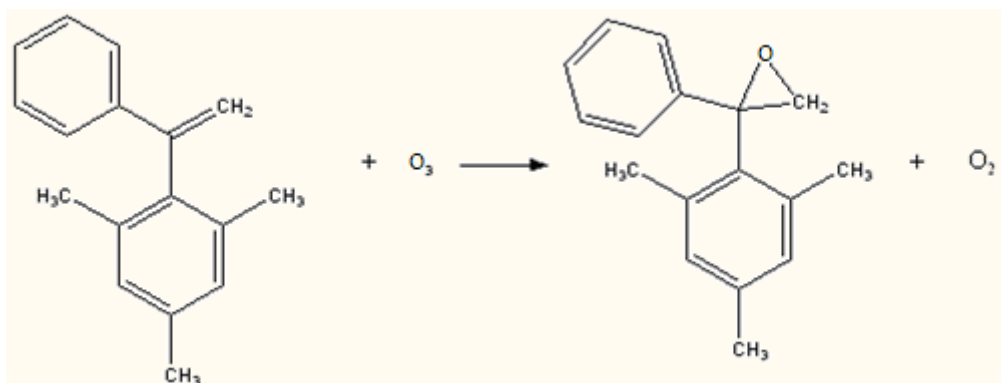
Разрывается связь С–С и образуется изоозонид:



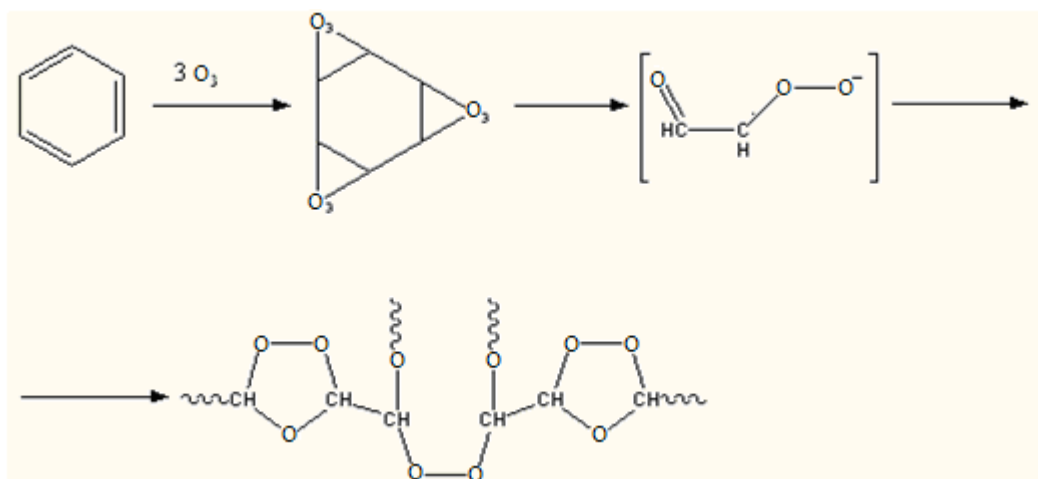
Происходит распад изоозонида с образованием альдегида и кислоты:



Впрочем, возможен другой путь реакции — с образованием окиси [123]:

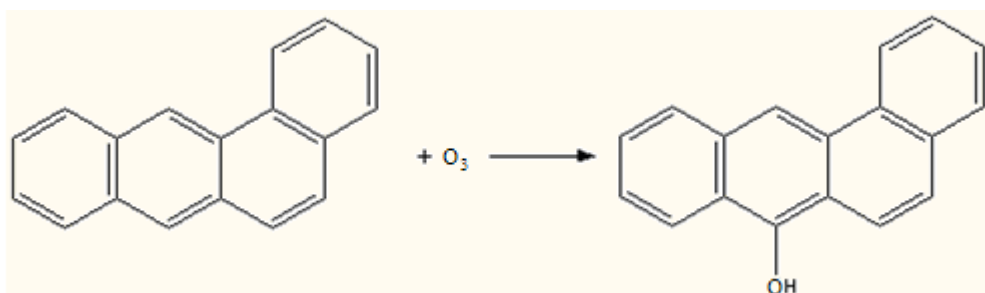


Взаимодействуя с ароматическими соединениями, озон может разрушать ароматическое ядро с образованием озонидов — порошков, отличающихся высокой чувствительностью к трению и удару. Они могут иметь полимерную структуру [123]. Например, при взаимодействии бензола с озоном происходит глубокая деструкция бензола:

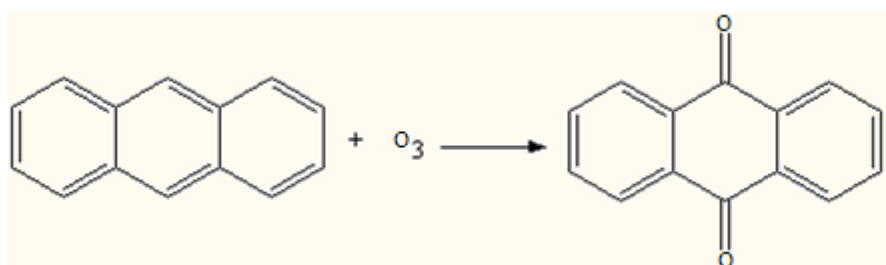


При этом образуется полимерная цепь [123].

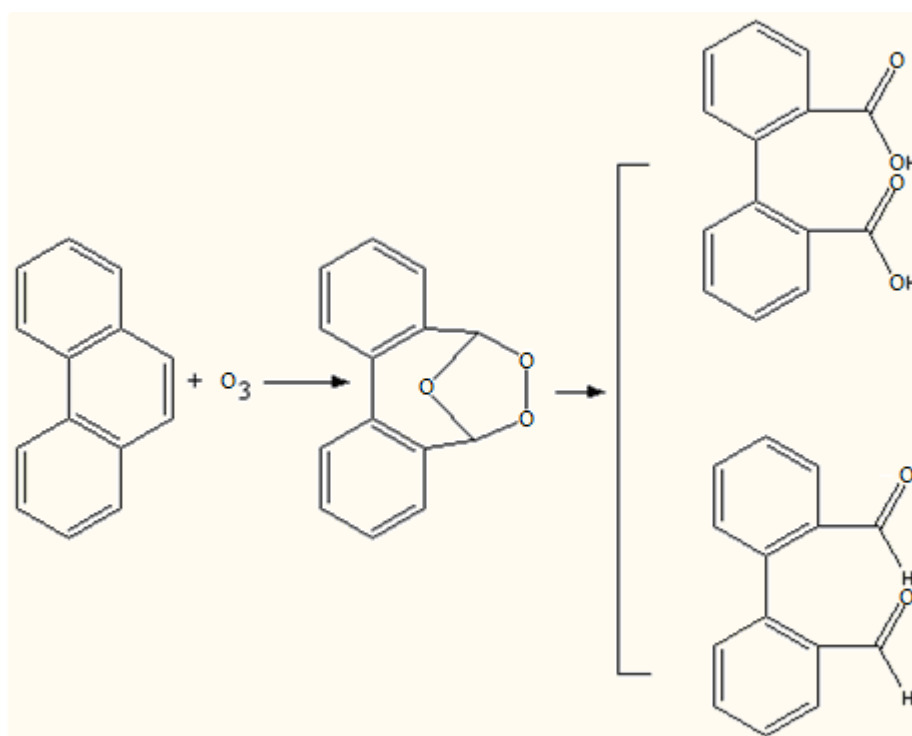
При взаимодействии озона с сопряжёнными ароматическими углеводородами могут образовываться хиноны и фенолы, например:



При взаимодействии озона и антрацена образуется антрахинон:

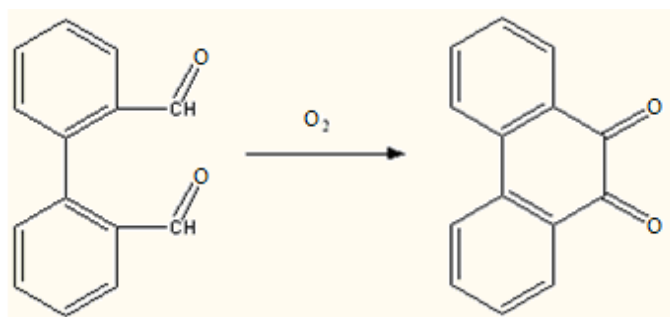


В результате реакции фенантрена с озоном образуется дифеновая кислота и альдегид:

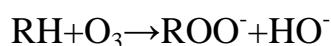


Продуктом окисления получившегося альдегида является фенантренхинон:





Считается, что насыщенные углеводороды реагируют с озоном с образованием свободных радикалов по схеме:



При этом развивается цепная реакция, конечными продуктами которой являются спирты, альдегиды, кетоны, кислоты [123].

### 1.8.1. Растворимость и адсорбция озона

Озон способен образовывать растворы, как в воде, так и в органических растворителях, при этом его растворимость в воде подчиняется закону Генри. Зависимость растворимости озона в воде от температуры приведена в табл. 4; здесь же приведен коэффициент Бунзена  $\beta$ , показывающий отношение объёма растворённого озона к объёму воды. Растворимость озона в водных растворах кислот и солей ниже, чем в чистой воде.

**Таблица 4.** Растворимость озона в воде [127].

°С	$\beta$ ( $v_{O_3}/v_{H_2O}$ )	Растворимость, г/л
0	0,526	1,130
10	0,408	0,875
20	0,321	0,688
30	0,258	0,563

Жидкий озон смешивается во всех отношениях с жидким аргоном, тетрахлоруглеродом, азотом, фтором, метаном, углекислым газом. Также он хорошо растворяется во фреонах, таких как  $CFCl_3$ ,  $CF_2Cl_2$ ,  $CF_3Cl$ ,  $CHF_2Cl$ ,  $C_2F_3Cl_3$ ,  $C_2F_4Cl_2$ ; в них хорошо растворяется и газообразный озон. Фреоны инертны и не способствуют разложению озона в отличие от воды, так что

образуемые ими растворы стабильны и использовались для хранения и перевозки озона.

При температуре выше 93 К жидкие озон и кислород смешиваются во всех отношениях. Ниже этой температуры образуются две жидкие фазы: обогащённая кислородом и обогащённая озоном.

Во многих органических растворителях озон более растворим, чем в воде. Его растворимость в четырёххлористом углероде, уксусной и пропионовой кислотах выше в 6-8 раз, чем в воде.

Озон хорошо адсорбируется на многих материалах, таких, как пористый силикагель, алюмогель, алюмосиликаты, цеолиты, хлопок, асбест. При этом адсорбированный на силикагеле и асбесте озон менее подвержен разложению, чем на алюмогеле и алюмосиликатах, которые являются катализаторами его разложения. Углеродистые сорбенты вступают с ним в реакцию. Адсорбированный озон слабее проявляет взрывчатые свойства.

Как правило, препаративные химические реакции органических соединений, в том числе и окисление их озоном, реализуются в жидких растворителях [123], где растворимость озона невелика.

В последние 10–15 лет постоянно расширяется процесс перехода от классических жидких растворителей к сверхкритическим средам (СКС). И в первую очередь, к неполярному, химически инертному и экологически безопасному сверхкритическому диоксиду углерода для осуществления многих химических процессов [118, 127, 128].

Сверхкритический диоксид углерода, сочетая в себе свойства жидкости и газа, является неплохим растворителем для многих органических соединений и, благодаря значительному «свободному объёму», является эффективным растворителем для молекулярных газов. Этот факт делает весьма привлекательным проведение окислительных реакций между растворёнными в СК-СО<sub>2</sub> озоном и органическими соединениями.

## 1.8.2. Термическое разложение озона в сверхкритических средах

В контексте задач, поставленных в диссертационной работе, значительный интерес представляет реакция распада озона в сверхкритических условиях. Как известно, сверхкритическое состояние – это наличие свободных молекул и многочисленных слабо связанных молекулярных кластеров. Расстояние между присутствующими в сверхкритической фазе молекулами и кластерами значительно больше, чем в классической жидкости, но намного меньше, чем в обычных газах. Энергия взаимодействия молекул в кластерах очень невелика, поэтому скорости, с которыми индивидуальные молекулы входят в состав кластеров и покидают их, очень высоки. Это обстоятельство объясняет исключительно низкую вязкость и одновременно высокую диффузионную способность сверхкритической среды. Обе характеристики особенно важны и определяют возможность практического использования вещества в сверхкритическом состоянии [129].

В табл. 5 перечислены реальные вещества, которые удобно и безопасно использовать в качестве сверхкритических фаз [129]. За исключением ксенона, все указанные вещества сравнительно дешевы; для всех веществ критические значения  $T_{\text{крит}}$  и  $P_{\text{крит}}$  легко достижимы.

**Таблица 5.** Параметры критических точек для некоторых простейших веществ.

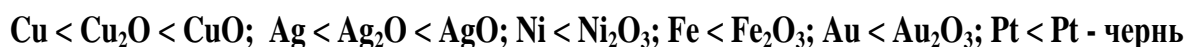
Вещество	Критическая температура, °С	Критическое давление, МПа
Диоксид углерода	31,1	7,28
Этан	32,3	4,82
Этилен	9,3	4,97
Ксенон	16,6	5,75
Пропан	96,7	4,19
Циклогексан	280,3	4,02
Изопропанол	235,2	4,70
Бензол	289,0	4,83
Толуол	318,6	4,06
Аммиак	132,5	11,13
Вода	374,2	21,76

Естественно, вода в качестве сверхкритической среды крайне привлекательна из-за своей экологической чистоты и доступности. Однако критические параметры воды  $T_{\text{крит}}$  и  $P_{\text{крит}}$  достаточно велики, что предъявляют значительно более жесткие требования к надежности и безопасности аппаратуры, в которой проводится работа.

Более удобной сверхкритической средой является диоксид углерода [130], переход к которой достигается при намного меньших температуре и давлении.

### **1.8.3. Разложение озона на поверхности гетерогенных катализаторов**

Ещё в 1950-е годы Швабом и сотр. [131] на основании исследования каталитических свойств индивидуальных металлов I-IV групп и их оксидов в разложении озона было установлено, что каталитическое действие оксидов усиливается в ряду:



Одним из распространенных носителей для катализаторов разложения озона является оксид алюминия, кроме того, в ряде случаев  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и сам проявляет каталитическую активность в данной реакции. В то же время результаты, полученные в работах разных авторов по кинетике разложения озона на оксиде алюминия [132-136], исключительно противоречивы. Так, в работе [132] сказано, что активность оксида алюминия на 2-3 порядка ниже, чем активность оксида никеля. При этом отмечено, что в интервале концентраций от 0,01 до 0,05 об. % при одинаковых температурах степень разложения озона не зависит от его исходной концентрации.

В работе [133] значение  $\phi$  (доля столкновений молекул озона с поверхностью, в результате чего происходит его разложение) для окиси алюминия в температурном интервале 295-209 К лежит в пределах  $(2,3-8,8) \cdot 10^{-5}$ , что согласуется с данными другой работы [134], где оценка  $\phi_{\text{Al}_2\text{O}_3} \sim 10^{-4}$ . В то же время, при исследовании разложения озона на поверхности

мелкодисперсной окиси алюминия в работе [135], получены другие значения  $\phi$  – от  $10^{-8}$  до  $10^{-10}$ . Таким образом, различие с результатами предыдущих работ достигает 6 порядков.

Разложению озона на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  [136] соответствует коэффициент  $\phi$  уменьшающийся от  $6,5 \cdot 10^{-5}$  до  $1,5 \cdot 10^{-7}$  при повышении начальной концентрации озона.

Изучение кинетики разложения озона в присутствии  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , гопкалита, серебряно-марганцевого, алюмопалладиевого и алюмоплатинового катализаторов в работе [137] показало, что на всех катализаторах кинетика процесса описывается уравнением для реакций первого порядка, и при этом наблюдаемая энергия активации распада озона лежит в интервале 25-42 кДж/моль. Отмечено, что значение энергии активации распада озона на исследованных катализаторах практически не зависит от дисперсности. Вместе с тем, дисперсность катализаторов существенно влияет на их активность, на основании чего авторы делают вывод о том, что реакция разложения озона протекает во внешнекинетической области.

Таким образом, анализ научной и патентной литературы указывает на реальную возможность низкотемпературной регенерации отработанных катализаторов превращения углеродсодержащего сырья во флюиде СК-СО<sub>2</sub>. При этом возможно получение высокого (до 0,1 МПа) парциального давления окислителя О<sub>3</sub> без риска его спонтанного взрывного разложения, что обеспечивается высокой теплоёмкостью сверхкритического флюида и низкой скоростью неиницированного термического разложения О<sub>3</sub> [130]. Кроме того, в результате частичного растворения в СК-СО<sub>2</sub> коксовых отложений, растворенный озон способен легче проникать в поры катализатора и воздействовать на его компоненты во всем объеме его зерен. И, наконец, СК-СО<sub>2</sub>, как эффективный растворитель [128,129], может удалять из катализатора продукты озонирования органической массы коксовых отложений.

## Глава 2. Экспериментальная часть

Для решения поставленных в работе задач были созданы экспериментальные установки, дающие возможность синтезировать высококонцентрированный озон, получать его растворы в сверхкритическом флюиде диоксида углерода и обрабатывать такими растворами при температурах 50-150 °С дезактивированные катализаторы. В ходе экспериментов текстура и иные свойства катализаторов характеризовали методами элементного анализа, микроскопии, а также спектральными, рентгенографическими и термическими методами. Были проведены испытания обработанных O<sub>3</sub> в СК-CO<sub>2</sub> катализаторов.

### 2.1. Образцы катализаторов

#### *Катализатор риформинга Pt-Re/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*

В качестве объектов исследования выбраны образцы катализатора процесса риформинга Pt-Re/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> марки RU-125 состава 0,25 мас.% Pt и 0,40 мас.% Re в виде экструдатов длиной 4-5 мм и диаметром 2 мм. Образцы RU-125 предоставлены ЗАО «Промышленные катализаторы» (г. Рязань) и соответствуют разным стадиям их промышленной эксплуатации или регенерации. На примере этих катализаторов находили оптимальные условия удаления продуктов уплотнения: количество озона, растворенного в СК-CO<sub>2</sub>, температуру процесса, а также продолжительность и число обработок.

Образец I – исходный (свежий) катализатор марки RU-125;

В табл. 6 приведены характеристики катализатора (в соответствии с техническими условиями [138]), предоставленные лабораторией ЗАО «Промышленные катализаторы».

**Таблица 6.** Основные показатели катализатора RU-125

№ п/п	Наименование показателей	Норма по [138]
1	Массовая доля компонентов катализатора (в пересчёте на прокаленный при $850\pm 10$ °С, %:	
1.1	- платины	$0,25\pm 0,02$
1.2	- рения	$0,40\pm 0,02$
1.3	- хлора	$1,35\pm 0,15$
1.4	- оксида натрия, не более	0,01
1.5	- оксида железа, не более	0,017
1.6	- сульфат иона (в пересчёте на серу)	не норм.
2.	Насыпная плотность катализатора, г/см <sup>3</sup>	$0,64\pm 0,02$
3.	Диаметр экструдатов, мм	$1,4\pm 0,2$
4.	Коэффициент прочности катализатора, кг/мм, средний, не менее	1,3
5.	Массовая доля фракции менее 1 мм, %, не более	0,1
6.	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	250-330
7.	Порометрия:	
7.1	- $V_{\text{пор}}$ , см <sup>3</sup> /г	0,570
7.2	- Средний радиус пор, А	$49\pm 1$

Образец I-A – образец катализатора I, обработанный в потоке смеси озона и кислорода (5% O<sub>3</sub> и 95% O<sub>2</sub>) при комнатной температуре;

Образец II – катализатор, извлеченный из промышленного реактора Р-604А установки ЛЧ35-11/600 Саратовского нефтеперерабатывающего завода после завершения первого полного цикла его использования в реакции риформинга нафтеновых и парафиновых углеводородов, когда октановое число бензина риформинга по ИМ стало ниже 92.

Этот образец катализатора прошел предварительную обработку в соответствии с предусмотренным регламентом режимом: нагрев до 250–280 °С в токе смеси N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, и CO<sub>2</sub> в течение 8-10 часов. Этот этап обработки дезактивированного катализатора предотвращает воспламенение всего объема катализатора в реакторе при его разгерметизации и контакте с воздухом.

Образец III – образец катализатора II, обработанный озоном (2,5 ммоль) в СК-CO<sub>2</sub> при температуре 50 °С 3 раза по 2 часа;

Образец IV – предельно закоксованный катализатор RU-125;

Образец IV-A – образец катализатора IV, обработанный озоном (0,35 ммоль) в СК-СО<sub>2</sub> при температуре 50 °С в течение 3-х часов;

Образец IV-B – образец катализатора IV, обработанный в токе сухого воздуха при 500 °С в течение 6 часов с последующим восстановлением H<sub>2</sub>;

Образец IV-C – образец катализатора IV, трехкратно обработанный озоном (2,5 ммоль) в СК-СО<sub>2</sub> при температуре 50 °С в течение 2-х часов;

Образец IV-D – образец катализатора IV, трехкратно обработанный озоном (2,5 ммоль) в СК-СО<sub>2</sub> при температуре 150 °С в течение 2-х часов;

Образец IV-E – образец катализатора IV, обработанный чистым СК-СО<sub>2</sub> при температурах 50-100 °С;

Образец IV-F – образец катализатора IV, обработанный потоком смеси озона и кислорода (5% O<sub>3</sub> и 95% O<sub>2</sub>) при комнатной температуре;

Образец IV-G – образец катализатора IV, обработанный озоном (0,35 ммоль) в СК-СО<sub>2</sub> при температуре 50 °С в течение 0,4 часа;

Образец IV-H – образец катализатора IV, обработанный озоном (0,35 ммоль) в СК-СО<sub>2</sub> при температуре 50 °С в течение 2,5 часа;

Образец IV-J – образец катализатора IV, обработанный в токе сухого воздуха при 500 °С в течение 6 часов;

Образец IV-K – образец катализатора IV, трехкратно обработанный озоном (2,5 ммоль) в СК-СО<sub>2</sub> при температуре 100 °С в течение 2-х часов;

Образец IV-L – образец катализатора IV, трехкратно обработанный озоном (2,5 ммоль) в газовой смеси с СО<sub>2</sub> (6 МПа) при температуре 50 °С в течение 2-х часов.

### ***Катализатор гидродехлорирования Pd/TiO<sub>2</sub>***

В работе также изучена регенерация образцов катализатора Pd/TiO<sub>2</sub>, (0,20 мас.% Pd), приготовленных пропиткой носителя раствором PdCl<sub>2</sub> по методике, разработанной в ИК СО РАН. Необходимое количество хлорида палладия растворяли в 5 мл водно-этанольной смеси воды и этанола (1:1),



подкисленной соляной кислотой [73]. 3 грамма носителя  $\text{TiO}_2$  предварительно смачивали этой смесью и далее добавляли раствор соли Pd. Затем при постоянном перемешивании смеси при  $80\text{ }^\circ\text{C}$  растворитель медленно выпаривали, после чего носитель с нанесенным на него хлоридом палладия сушили на воздухе при температуре  $130\text{-}150\text{ }^\circ\text{C}$  в течение трех часов.

Навеску 1 г образца с уже нанесенной солью металла помещали в термостатируемый реактор и смачивали 2 мл этилового спирта. Далее в потоке водорода при постоянном перемешивании медленно добавляли борогидрид натрия, растворенный в 8 мл этанола. Отношение Pd: $\text{NaBH}_4$  составляло 1:3. Восстановление проводили в потоке водорода при постоянном перемешивании в течение 15 минут при атмосферном давлении и комнатной температуре. Непрореагировавший борогидрид натрия разлагали нагреванием при температуре  $60\text{-}70\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 10 минут. Полученный катализатор отфильтровывали, промывали последовательно порциями по 5 мл этанола, водно-этанольной смеси, воды, затем снова водно-этанольной смеси и этанола. Сушку проводили в токе аргона при  $80\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 3-х часов. Приготовленные катализаторы хранили в этаноле.

Образец 1 – исходный (свежий) катализатор;

Образец 2 – катализатор, дезактивированный в результате проведения в лабораторных условиях реакции газофазного гидродехлорирования  $\text{CCl}_4$ ;

Образец 3 – катализатор, обработанный чистым СК- $\text{CO}_2$  при температуре  $50\text{ }^\circ\text{C}$ ;

Образец 4 – катализатор, трехкратно обработанный озоном ( $2,5\text{ ммоль}$ ) в СК- $\text{CO}_2$  при температуре  $50\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 2-х часов;

Образец 5 – носитель катализатора  $\text{TiO}_2$ , анатаз;

Образец 6 – катализатор, трехкратно обработанный озоном ( $2,5\text{ ммоль}$ ) в СК- $\text{CO}_2$  при температуре  $50\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 2-х часов, прошедший процедуру восстановления  $\text{H}_2$  при температуре  $280\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 1 часа.

## 2.2. Получение озона

### 2.2.1. Получение низкоконцентрированного озона

Озоно-кислородную смесь, содержащую от 1 до 5 об. % озона, получали в стеклянном лабораторном озонаторе из кислорода марки ОСЧ. Кислород перед поступлением в озонатор подвергали очистке от примесей  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  пропусканием через колонки с силикагелем, пропитанным солями кобальта, и гидроксидом калия, а также через печь, наполненную платинированным асбестом, предназначенную для дожига органических примесей при 350-400 °С.

Напряжение, подаваемое на высоковольтный электрод, варьировали в пределах 2-8 кВ, величина тока в пределах 15-30 МА при частоте 50 Гц.

Конструкция озонатора, выполненная целиком из стекла "пирекс", изображена на рис. 4. Озонатор состоял из трёх коаксиальных трубок, спаянных по окружности. Внутренняя и наружная трубки заполнялись водой, верхние отводы трубок закрывались резиновыми пробками. Через пробки вводились два электрода, омываемые водой, которая охлаждала электроды и являлась переносчиком электронов. Электропитание осуществлялось от высоковольтного трансформатора. Разрядный промежуток между наружной стороной внутренней трубки и внутренней стороной средней 1 мм. Диаметр внутренней трубки – 10 мм, длина - 1000 мм. Кислород подавался в зазор между трубками из баллона.

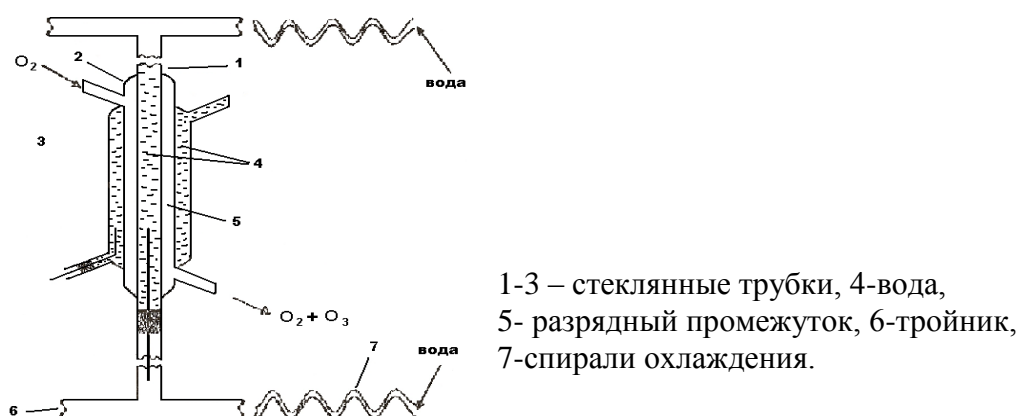
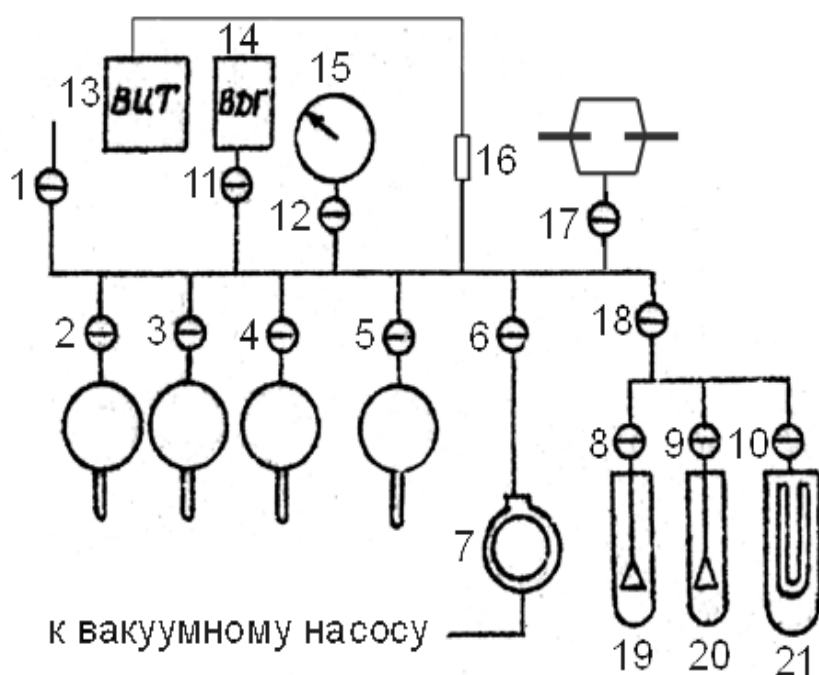


Рис. 4. Принципиальная схема озонатора:

Перед выбросом в атмосферу неиспользованный озон подвергали каталитическому разложению.

### 2.2.2. Получение высококонцентрированного озона

Для синтеза высококонцентрированного озона (95-97 % об.) применялась установка, изображённая на рис. 5.



1 — кран, отсекающий вход в установку; 2-5 — краны, отсекающие сосуды для газов; 6 — кран, отсекающий насос; 7 — ловушка; 11 — кран, отсекающий ВДГ-1; 14 — вакуумметр деформационный; 13 — вакуумметр термоэмиссионный; 15 — образцовый вакуумметр; 12 — кран, отсекающий образцовый вакуумметр; 16 — датчик к ВИТ-2; 17 — кран, отсекающий разрядник; 18 — кран, отсекающий коллектор синтеза и хранения озона; 19-20 — колбы для хранения жидкого озона при 77 К; 8-9 — краны, отсекающие колбы хранения; 21 — озонатор; 10 — кран, отсекающий озонатор.

**Рис. 5.** Установка для получения концентрированного озона в барьерном разряде:

Соединительные трубы, сосуды для газов, ловушка, колбы хранения и озонатор изготовлены из стекла, краны — из нержавеющей стали. Кран 1 отсекает установку от выхода, к которому можно подсоединить газовый баллон для заполнения сосудов газами или газовую кювету для снятия спектра. В сосуде, отсекаемом краном 3, хранится кислород для синтеза озона. Из него кислородом заполняется вся система, включая «главную магистраль» и озонатор. Кран 6 отсекает вакуумный насос и ловушку 7, служащую для удаления примесей паров воды и масел — она заполняется жидким азотом и «вымораживает» их. Кран 17 отсекает стеклянную трубку,

служашую для передачи озона в другую экспериментальную установку. Кран 18 отсекает коллектор, куда выведены выходы озонатора и колб хранения, погружаемых в жидкий азот при температуре - 196,15 °С.

Озонатор 21, отсекаемый краном 10, выполнен по схеме М. Григгса [139]. Его схема приведена на рис. 6.



**Рис. 6.** Схема озонатора для получения высококонцентрированного озона.

В озонаторе зажигается барьерный разряд. Барьерами служат стеклянные стенки коаксиально установленных сосудов. Электродом во внутреннем сосуде служит запрессованный в него графит. В него введён металлический стержень, через который на «внутренний электрод» подаётся переменное высокочастотное высокое напряжение от масляного трансформатора, подключённого через автотрансформатор к машинному генератору. Электрическая схема установки дана на рис. 7.



**Рис. 7.** Электрическая схема установки для получения концентрированного озона в барьерном разряде:

Величина напряжения, подаваемого на озонатор, измеряется киловольтметром. Электродом на внешнем барьере служит цилиндрическая обкладка из медной пластинки, примотанная к озонатору нитью. «Внешняя обкладка» заземлена. При подаче на озонатор переменного напряжения (см. выше) между стенками «внутреннего» и «внешнего» сосудов зажигается барьерный разряд. Образующийся в нём озон сжижается и скапливается на дне озонатора, погруженного в сосуд Дьюара с жидким азотом. Кислород при этом остаётся в газовой фазе и продолжает участвовать в реакции образования озона. Озонатор может быть извлечён из жидкого азота (путём опускания подвешенного сосуда Дьюара), что позволяет по окончании синтеза перегонять озон в сосуд для хранения или в другую установку (см. рис. 5).

Методика получения высококонцентрированного озона основана на том, что при  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$  давление насыщенного пара кислорода составляет 148 Торр, а озона –  $10^{-3}$  Торр, так что озон сжижается и остаётся на дне озонатора, не разлагаясь, а кислород остаётся в газовой фазе и продолжает участвовать в реакции. Это позволяет получить концентрации озона до 97% по объёму.

Установка вакуумируется до  $10^{-2}$  мм. рт. ст. (показания снимаются по вакуумметру ВИТ-2) при открытом кране 10 и закрытом кране 17. Затем перекрывается кран 6. Открывая кран 3, в систему из сосуда запускается кислород до достижения давления 100 Торр (показания снимаются по датчику давления ВДГ). Затем кран 3 закрывают. Озонатор медленно, чтобы не повредился от перепада температур, погружают в сосуд Дьюара с жидким азотом. Затем на озонатор подают высокое напряжение. При возникновении в озонаторе свечения (давление в системе при этом падает до 1-2 Торр) питание отключают. Затем перекрывается кран 10. После этого открывают кран 6 и откачивают систему до  $10^{-2}$  Торр. Затем кран 6 снова закрывают, открывают краны 10 и 17. На аналогично устроенной установке, связанной с используемой стеклянной трубой, отсекаемой краном 17, уже создан вакуум  $10^{-2}$  Торр, а аналогичная колба хранения уже опущена в жидкий азот.

Опуская сосуд Дьюара с жидким азотом, в который погружен озонатор, добиваются испарения собравшегося на его дне жидкого озона и конденсации его в колбе хранения. Таким образом, получают нужное количество озона.

### 2.2.3. Определение концентрации озона

Концентрацию низкоконцентрированного озона, полученного для обработки катализаторов, определяли спектрофотометрически на приборе СФ-4А, длина волны 305 нм. Количество поглощенного озона определяли графически по кривой зависимости концентрации озона на входе и выходе из реактора от времени.

Концентрацию высококонцентрированного озона, синтезированного для обработки в смеси с углекислым газом, определяли «методом взрыва». Будучи неустойчивым соединением, озон способен к взрывному разложению, инициируемому электрической искрой. Это свойство используется для определения его концентрации.

Давление в системе до взрыва равно сумме парциальных давлений кислорода и озона:

$$p_{\text{нач}} = p_{\text{O}_2\text{до}} + p_{\text{O}_3} \quad (1)$$

Давление в системе после взрыва равно сумме парциальных давлений исходно присутствовавшего в системе кислорода и образовавшегося при разложении озона. Это можно выразить уравнением:

$$p_{\text{кон}} = p_{\text{O}_2\text{до}} + p_{\text{O}_2\text{обр}} \quad (2)$$

Величины  $p_{\text{O}_2\text{обр}}$  и  $p_{\text{O}_3}$  связаны соотношением:

$$p_{\text{O}_2\text{обр}} = 3/2 p_{\text{O}_3} \quad (3)$$

Подставляя (3) в (1) и вычитая полученное из (2), имеем мольное содержание озона:

$$p_{\text{O}_3} = 2 (p_{\text{кон}} - p_{\text{нач}}) \quad (4)$$

Объёмное содержание озона в смеси получается:

$$\omega_{O_3} = 2 (p_{\text{кон}} - p_{\text{нач}}) / (p_{\text{нач}} + p_{\text{кон}}) \quad (5)$$

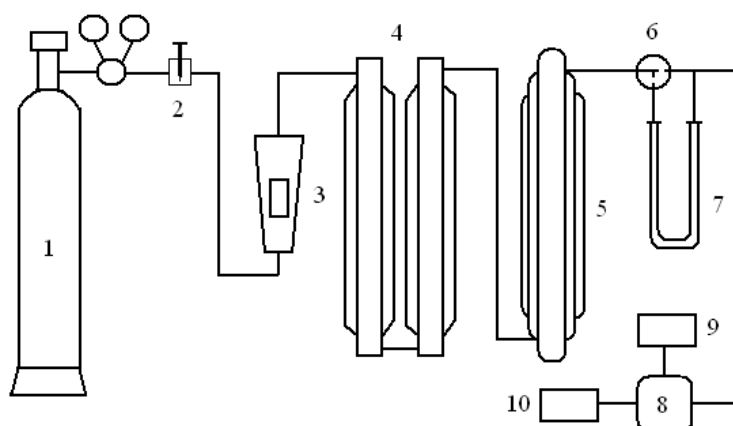
Оценку количества высококонцентрированного озона, подаваемого в реактор при обработке катализаторов, производили с помощью оптической системы УФЗ, подробно описанной в [130].

### 2.3. Обработка катализаторов Pt-Re/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5 % озонем в токе кислорода

На рис. 8 представлена схема экспериментальной установки для обработки катализаторов 5% озono-кислородной смесью.

Поток технического кислорода, поступающий из баллона 1, проходит через кран тонкой регулировки 2 и далее через ротаметр 3 на колонки с осушителем 4, где из газового потока удаляются примеси паров воды. Сухой газ поступает в озонатор (генератор озона) 5, где в барьерном разряде из кислорода образуется озон.

Посредством системы трехходовых кранов 6 озono-кислородную смесь можно подавать либо в реактор 7 с последующим переносом смеси газов в озонметр «Медозон-254/5» 8, либо непосредственно в озонметр (анализ начальной концентрации озона). При определении концентраций, близких к ПДК, используется анализатор озона 302 П-Р фирмы ОПТЭК.



1 – баллон с кислородом; 2 – кран тонкой регулировки; 3 – ротаметр; 4 – осушительная колонка; 5 – озонатор; 6 – система трехходовых кранов; 7 – реактор; 8 – озонметр; 9 – патрон разложения озона; 10 – компьютер.

**Рис. 8.** Схема экспериментальной установки для исследования разложения озона на катализаторах:

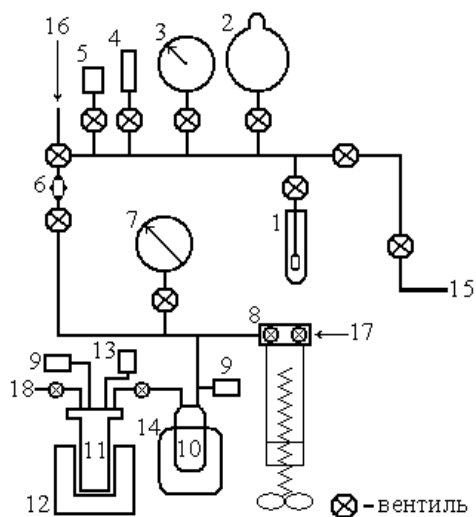
Далее по системе соединительных трубок газы попадают в патрон для разложения остаточного озона 9. Из патрона чистый кислород выводится в атмосферу. Электрический сигнал передается на компьютер 10, на монитор которого выводится кинетическая кривая – зависимость концентрации озона от времени, по которой определяется начальная и конечная концентрации озона.

Для проведения экспериментов в U-образный стеклянный реактор с внутренним диаметром 1,5 см помещался катализатор Pt-Re/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в количестве 1 г. Концентрация озона не превышала 20 мг/л. Скорость газового потока 110 л/ч. Температура реактора 50 °С.

Опыт заканчивали, когда концентрация озона на выходе из реактора становилась равной исходной величине, либо выходила на стационар. По окончании опыта проверяли начальную концентрацию озона.

#### 2.4. Обработка катализаторов Pt-Re/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Pd/TiO<sub>2</sub> озоном, растворённым в СК-CO<sub>2</sub>, и в смеси с газообразным CO<sub>2</sub>

Обработка катализаторов озоном в СК-CO<sub>2</sub> проводилась в реакторе в статических условиях. На рис. 9 представлена блок-схема экспериментальной установки.



1. Резервуар для хранения жидкого озона при 77 К; 2. Ёмкость для хранения газов; 3. Образцовый стрелочный вакуумметр; 4. Вакуумметр терморезистивный ВИТ-2; 5. Вакуумметр деформационный газоразрядный ВДГ-1; 6. Переход: стекло-ковар-металл; 7. Манометр высокого давления; 8. Шприцевой пресс; 9. Цифровые датчики высокого давления Д-100; 10. Смеситель O<sub>3</sub> и CO<sub>2</sub>; 11. Реактор; 12. Термостатируемый блок нагревателя; 13. Датчик терморезистивный; 14. Сосуд Дюара для вымораживания в смеситель жидкого озона при 77 К из резервуара 1; 15. Соединение с вакуумным насосом; 16. Соединение с установкой синтеза высококонцентрированного озона; 17. Соединение с баллоном CO<sub>2</sub>. 18. Вентиль сброса избыточного давления из установки.

**Рис. 9.** Блок-схема экспериментальной установки по обработке катализаторов озоном в СК-CO<sub>2</sub>:



Непосредственно перед экспериментом навеску исследуемого образца катализатора массой 1 г помещали в реактор объёмом 36 см<sup>3</sup>. Реактор вакуумировался до остаточного давления 1,33 Па. Далее жидкий озон, находящийся при температуре - 196,15 °С в резервуаре для хранения, испарялся и конденсировался в смесителе, имеющем объём 15 см<sup>3</sup>, при той же температуре. После этого смеситель и находящийся в нём жидкий озон медленно нагревали до комнатной температуры, при этом озон переводился в газообразное состояние и его давление составляло 0,3 МПа. Давление в системе контролировали цифровым датчиком D-100 (погрешность определения ± 2%). Затем в смеситель добавляли СО<sub>2</sub> марки ОСЧ (99,99%) до давления 1 МПа. Полученную смесь О<sub>3</sub> и СО<sub>2</sub> напускали в реактор, снабженный мешалкой. Давление смеси доводилось до 6 МПа за счёт добавления газообразного СО<sub>2</sub> из баллона шприцевым прессом. Последующим нагреванием реактора и дополнительной компрессией смесь озона и диоксида углерода доводили до сверхкритического состояния (выше 31,1 °С и 7,28 МПа). При этом температура в реакторе поддерживалась неизменной в течение всего эксперимента, а давление СК-СО<sub>2</sub> составляло от 15 до 18 МПа. Образец катализатора выдерживали в реакторе при этих условиях в течение 20-180 мин. Затем давление СО<sub>2</sub> в реакторе снижали до атмосферного, и проводилось вакуумирование образца в течение 1 часа. Таким способом проводили однократную обработку озоном катализатора.

Методика обработки катализатора смесью озона с газообразным СО<sub>2</sub> совпадает с методикой обработки смесью О<sub>3</sub>/СК-СО<sub>2</sub>, за исключением того, что диоксид углерода в этом случае не доводился до сверхкритического состояния. Давление газообразного СО<sub>2</sub> составляло 6 МПа, а температура смеси поддерживалась постоянно равной 50 °С.

После завершения процесса обработки образцов катализатора смесью О<sub>3</sub> и СО<sub>2</sub> внутреннюю поверхность реактора очищали растворителем, хлороформом.

## **2.5. Обработка катализаторов Pt-Re/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Pd/TiO<sub>2</sub> сверхкритическим диоксидом углерода в статических условиях**

Обработку катализаторов сверхкритическим диоксидом углерода проводили на экспериментальной установке описанной выше (см. рис. 9), в реакторе из нержавеющей стали, объемом 36 см<sup>3</sup>, в который в небольшом стеклянном бюксе помещали навеску дезактивированного катализатора, масса которой составляла 1 г.

Обработка включала несколько циклов. Каждый цикл состоял из напуска в реактор газообразного CO<sub>2</sub> из баллона до давления 6 МПа. Последующим нагреванием реактора и дополнительной компрессией CO<sub>2</sub> из баллона шприцевым прессом диоксид углерода доводили до сверхкритического состояния. Температуру в реакторе поддерживали постоянной в течение каждого цикла, и она составляла 50-100 °С. Давление СК-CO<sub>2</sub> при этом составляло 15 МПа. Образцы катализаторов выдерживали в реакторе в этих условиях в течение 2 часов. Затем реактор охлаждали до комнатной температуры, а давление в реакторе снижали до атмосферного. Реактор разгерметизировали и извлекали образец. Внутреннюю поверхность реактора очищали растворителем, хлороформом. Затем проводили новый цикл обработки в СК-CO<sub>2</sub>.

## **2.6. Проведение каталитических экспериментов**

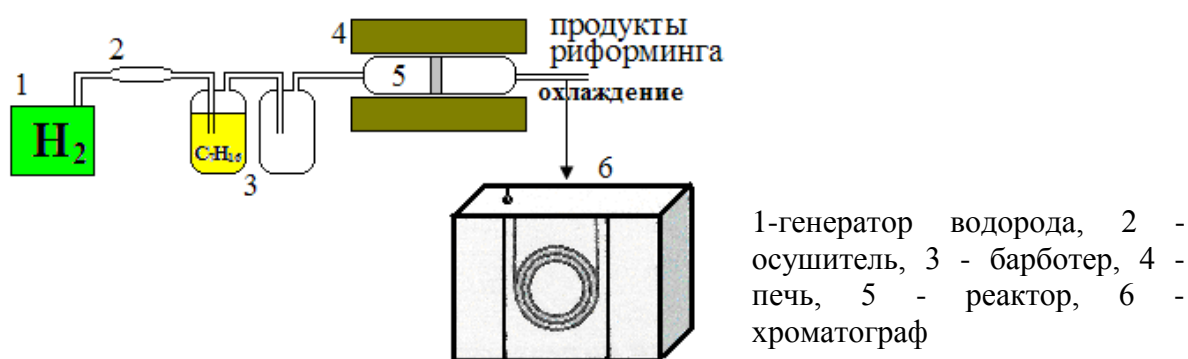
Образцы Pt-Re/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Pd/TiO<sub>2</sub> непосредственно перед каталитическими исследованиями обрабатывали водородом в течение 20 мин при температуре каталитической реакции.

### **2.6.1. Каталитический риформинг н-гептана на катализаторах Pt-Re/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Образец Pt-Re/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> испытывался в модельной каталитической реакции риформинга. В качестве тестового соединения в процессе каталитического риформинга исследовали н-гептан. Процесс риформинга

осуществляли на установке, блок-схема которой представлена на рис. 10 в реакторе проточного типа с неподвижным слоем катализатора при атмосферном давлении и температуре 450 °С.

В стальной реактор (5) загружали образец катализатора, реактор помещали в печь (4), температуру печи регулировали контроллером температуры, температуру в реакторе измеряли термопарой, соединённой с цифровым датчиком. Водород для проведения реакции получали из генератора ГВЧ-6 (1) и сушили пропусканием через цеолит (2). Мольное соотношение н-гептана и водорода в подаваемой газовой смеси составляло 1:9 при объёмной скорости 10 мл/мин. Масса катализатора в реакторе составляла 0,9 г. Отбор пробы продуктов каталитической реакции для последующего анализа проводили после 6-ти часов работы катализатора.



**Рис. 10.** Схема установки каталитического риформинга:

Идентификацию продуктов реакции проводили методом хромато-масс-спектрометрии на газовом хроматографе с масс-анализатором. Колонка 30 м с внутренним диаметром 0,32 мм и неподвижной фазой (100 % диметилполисилоксан) толщиной 0,25 мкм. Газ-носитель - гелий. Анализ в режиме программирования температуры термостата: 40 °С (5 мин), нагрев со скоростью 20 °С/мин до 250 °С (1 мин). Диапазон сканирования значений  $m/z$ : 40-500. Электронная ионизация: 70 эВ. Температура источника ионов – 250 °С.

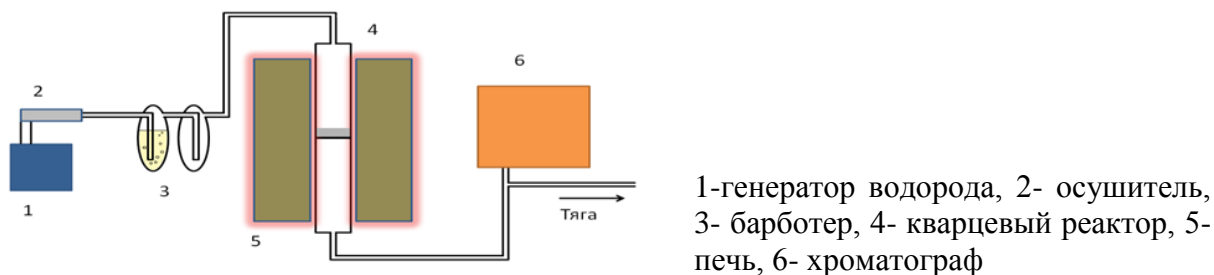
Анализ продуктов реакции осуществляли на хроматографе Кристаллюкс-4000М с пламенно-ионизационным детектором. Капиллярная

колонка: Petrokol (TM) DH 50.2; 50 м x 0.2 мм x 0.5 мкм SE-30. Газ-носитель – гелий, линейная скорость 20 см/с. Начало хроматограммы - изотерма 3 мин при 40 °С, далее нагрев со скоростью 10 °С/мин до 180 °С.

В качестве показателей работы катализатора были выбраны селективность по продуктам реакции и общая конверсия исходного реагента н-гептана.

### 2.6.2. Каталитическое гидродехлорирование $\text{CCl}_4$ на катализаторах $\text{Pd/TiO}_2$

На рис. 11 представлена схема установки для исследования каталитического гидродехлорирования  $\text{CCl}_4$ . Навеска  $\text{Pd/TiO}_2$  катализатора составляла 0,03-0,05 г. В качестве субстрата для проведения каталитической реакции гидродехлорирования использовали четыреххлористый углерод ( $\text{CCl}_4$ ). Катализатор располагали в середине реактора на кварцевом фильтре Whatman. Водород для проведения реакции получали из генератора ГВЧ-6 и сушили пропусканием через цеолит. Каталитические опыты проводили в трубчатом кварцевом реакторе диаметром 1 см и длиной 28 см при температуре 150 °С, в потоке смеси газов, получаемой пропусканием водорода через барботер с  $\text{CCl}_4$ . Скорость подачи водорода 0,28 мл/ч. Скорость подачи  $\text{CCl}_4$  определяли по разнице масс барботера с  $\text{CCl}_4$  до и после реакции. Полученную величину делили на время проведения реакции. В опытах скорость подачи  $\text{CCl}_4$  составляла 0,02 г/мин, соотношение  $\text{H}_2:\text{CCl}_4=5:1$  (мольн.).



**Рис. 11.** Схема установки для каталитического газофазного гидродехлорирования:

Анализ продуктов реакции проводили методом газо-жидкостной хроматографии на приборе Hewlett Packard 6890 с пламенно-ионизационным детектором (колонка DB-5, 30 м x 0,22 мм, температура испарителя 300 °С), газ-носитель – азот.

## **2.7. Методика физико-химических исследований**

### **2.7.1. Низкотемпературная адсорбция азота**

Текстурные характеристики исследуемых катализаторов определяли на автоматическом сорбтометре Quantachrome. Перед измерением все образцы вакуумировали при 200 °С и давлении  $10^{-3}$  мм.рт.ст. в течение 2-х часов. Расчет удельной поверхности по БЭТ, объема пор образцов и распределение пор по размерам определяли по изотермам адсорбции азота при 77 К с помощью пакета программ, входящих в комплектацию прибора. Ошибка измерений составляла  $\pm 5\%$ .

### **2.7.2. Инфракрасная спектроскопия и спектроскопия комбинационного рассеяния**

Инфракрасные спектры поглощения катализаторов, обработанных озоном в СК-СО<sub>2</sub>, получали на ИК Фурье спектрометре ThermoNicolet IR-200. Образцы катализаторов готовились в виде таблеток из смеси порошков катализатора и бромистого калия.

Спектры комбинационного рассеивания образцов регистрировали на Фурье-спектрометре EQUINOX 55/S с приставкой КР марки FRA-106.

### **2.7.3. Рентгеноспектральный анализ**

Содержание Pt и Re после обработки катализаторов озоном в СК-СО<sub>2</sub> определяли при помощи рентгеноспектрального анализатора Hewlett Packard «Pioneer». Чувствительность анализатора по Pt и Re составляла  $5 \cdot 10^{-5}$  вес. %.

#### 2.7.4. Термогравиметрия, температурно-программируемое окисление

Для проведения исследований методом ТГ-ДСК и масс-спектрального анализа на  $H_2O$  и  $CO_2$  в режиме термопрограммированного окисления (ТПО) на термоанализаторе Netzsch 449С, совмещенном с квадрупольным масс-спектрометром. 20 мг образца катализатора помещали в поток смеси 20% кислорода и 80% аргона при атмосферном давлении. Экспериментальные данные ТПО образцов были получены при линейном росте температуры со скоростью 10 °С/мин от комнатной до 800 °С и при скорости газового потока 100 мл/мин. Определяли изменение массы образца, а также тепловые потоки, которые фиксировали калориметрическим датчиком.

#### 2.7.5. Элементный анализ

Содержание углерода и водорода в образцах определяли на элементном С-, Н-, N-, S- анализаторе "vario MICRO cube" фирмы Elementar (Германия). Точную навеску образца (2 мг) помещали в оловянный пакетик, который потом подвергали сжиганию в печи анализатора при 900 °С и импульсе чистого кислорода. Все продукты, выделившиеся при сгорании, разделяли на колонке и определяли детектором по теплопроводности.

При расчете Н/С учитывали адсорбционную воду, содержание которой определяли методом термогравиметрического анализа.

$$H/C = \frac{(H_2O^{El} - H_2O^{TG}) * 2/18}{CO_2^{El} / 42}$$

Погрешность  $\pm 5 \%$ .

#### 2.7.6. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Исследование проводили на рентгенофотоэлектронном спектрометре AXIS Ultra 'DLD' Kratos Analytical. Использовали автоматическую систему нейтрализации заряда поверхности образцов. Калибровку спектров

проводили по пику углерода C 1s 285,0 эВ. Перед проведением исследования образцы не подвергали какой-либо обработке.

#### **2.7.7. Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения**

Исследование катализаторов методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения проводили на приборе JEM 2100F фирмы JEOL (Япония) с ускоряющим напряжением 200 кВт, оснащённом приставкой для локального энергодисперсионного анализа.

#### **2.7.8. Жидкостная экстракция продуктов уплотнения**

Чтобы идентифицировать продукты уплотнения, образовавшиеся на поверхности катализатора после гидродехлорирования четыреххлористого углерода, проводили их экстракцию с Pd/TiO<sub>2</sub> гексаном и бензолом. Полученные экстракты анализировали методом хромато-масс-спектрометрии на приборе Trace DSQ II. Кроме того, экстракцию гексаном проводили при УЗ-обработке.

### **Глава 3. Результаты и обсуждение**

Первые два раздела этой главы относятся к регенерации промышленного Pt-Re/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора риформинга RU-125. При этом в разделе 3.1 основное внимание уделено отработке самой методики удаления продуктов уплотнения с поверхности катализаторов с помощью O<sub>3</sub>/СК-CO<sub>2</sub>. Эксперименты выполнялись на предельно загрязненном отработавшем ресурс образце RU-125. В разделе 3.2 разработанный нами наиболее эффективный вариант метода был применен для регенерации действующего катализатора RU-125 риформинга. Наконец, в разделе 3.3 предложенный метод применен для регенерации Pd/TiO<sub>2</sub> катализатора гидродехлорирования галогенуглеводородов.

### **3.1. Разработка методики низкотемпературного удаления коксовых отложений с поверхности модельного Pt-Re/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора риформинга с помощью озона**

Ниже приведены результаты экспериментов по удалению кокса с поверхности предельно загрязненного Pt-Re/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> промышленного катализатора RU-125 (образец IV). Укажем, что обозначение всех образцов катализаторов в этом разделе диссертации за исключением исходного катализатора (образец I) и исходного катализатора, обработанного озоном (образец I-A), относятся к образцам, полученным из образца IV (см. п. 2.1.).

#### **3.1.1. Обработка закоксованных катализаторов Pt-Re/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> сверхкритическим CO<sub>2</sub>**

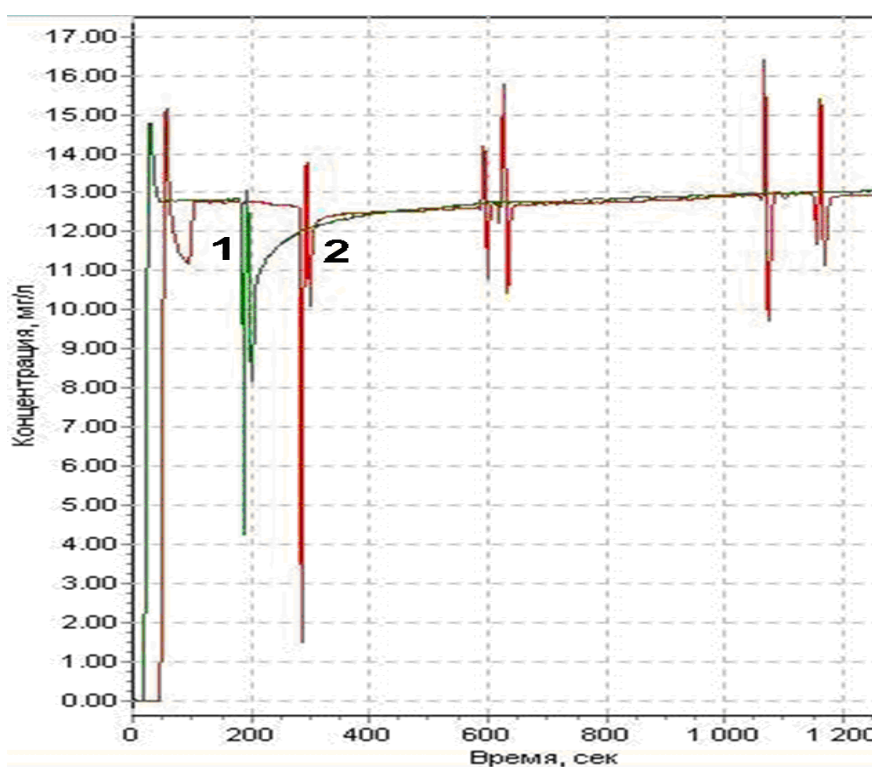
Была предпринята попытка удалить с поверхности отработанного катализатора (образец IV-E) коксовые отложения экстракцией их сверхкритическим CO<sub>2</sub>. При этом последовательно увеличивали время обработки образцов в реакторе с 2 до 6 час, давление сверхкритического флюида CO<sub>2</sub> в интервале 10-20 МПа, а также температуру 50-100 °С в системе. Результаты термогравиметрического анализа закоксованных образцов катализаторов, обработанных только в СК-CO<sub>2</sub>, показали, что количество коксовых отложений в образцах после такой обработки практически не уменьшается. Такой результат, очевидно, связан с низкой растворимостью их компонентов в СК-CO<sub>2</sub> при выбранных условиях.

#### **3.1.2. Обработка катализаторов Pt-Re/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> озono-кислородной смесью при комнатной температуре**

Следующим шагом исследований стала обработка закоксованного Pt-Re/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора (образец IV-F) 5%-м озоном в токе кислорода при комнатной температуре. Чтобы определить глубину саморазложения озона, т.е. непроизводительной потери окислителя, на освобождающейся чистой поверхности катализатора, при прогрессивном удалении продуктов уплотнения (рис. 12), была проведена обработка исходного образца (образец



I-A) озono-кислородной смесью. В начале обработки озон расходуется очень быстро, затем разложение озона прекращается. Обработку вели до установления равенства концентрации озона на входе и выходе из реактора.



**Рис. 12.** Озонограммы для катализаторов Pt-Re/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, обработанных 5%-ной смесью O<sub>3</sub> и O<sub>2</sub>: 1 – образец IV-F, 2 – образец I-A.

«Всплески» на кривых вызваны периодическими встряхиваниями реактора с навеской катализатора, необходимыми для равномерного контакта катализатора с озono-кислородной смесью.

При обработке исходного катализатора (образец I-A) концентрация озона выходит на стационарный уровень (около 13 мг/л) практически сразу (рис. 12), т.е. менее чем за 1 минуту, в то же время концентрация озона при обработке закоксованного катализатора (образец IV-F) выходит на тот же начальный уровень примерно после 5 минут эксперимента.

Цвет закоксованного катализатора (образец IV-F) после обработки озono-кислородной смесью изменился с черного на темно-серый. Элементный анализ закоксованного (образец IV) и обработанного озонem в кислороде катализатора (образец IV-F) показал, что содержание углерода в закоксованном образце составило 0,82 мас.%, а в образце IV-F – 0,45 мас.%. Таким образом, содержание углерода в обработанном катализаторе

уменьшилось примерно в два раза. Однако более глубокой очистки катализатора в данных условиях достичь не удаётся. Отсюда следует, что низкоконцентрированный озон в потоке кислорода при комнатной температуре не может полностью удалить продукты уплотнения с поверхности и освободить активные центры катализатора.

Из этих результатов следует, что отдельное использование сверхкритического диоксида углерода и низкоконцентрированного озона при регенерации закоксованных катализаторов оказалось неэффективным.

### 3.1.3. Обработка катализатора Pt-Re/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> высококонцентрированным озоном в СК-CO<sub>2</sub>

Отметим, что обработка катализаторов смесью O<sub>3</sub>/СК-CO<sub>2</sub> всегда протекала в «мягком» режиме, т.е. не сопровождалась неуправляемым термическим разложением, типичным при контакте концентрированного озона с органическим веществом при давлениях O<sub>3</sub> выше  $1.33 \cdot 10^3$  Па [127].

На рис. 13 представлены фотографии исходного (1), закоксованного (3) и обработанного O<sub>3</sub>/СК-CO<sub>2</sub> (2) в двух различных формах – в форме экструдатов и в измельченной форме. Прежде всего, следует отметить отчётливый визуальный эффект после обработки образца смесью O<sub>3</sub>/СК-CO<sub>2</sub>.



1) Исходный (свежий); 2) Закоксованный и обработанный O<sub>3</sub>/СК-CO<sub>2</sub>;  
3) Закоксованный.

**Рис. 13.** Фотографии образцов Pt-Re/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора:

Цвет исходного катализатора светло-серый, тогда как отработанный (закоксованный) катализатор – чёрный. Цвет обработанного озоном катализатора – светло-жёлтый. Показательно, что окраска всех измельчённых образцов практически равномерна по объёму и полностью идентична окраске соответствующих экструдатов. Это свидетельствует о том, что весь объём зерна катализатора равномерно обрабатывается озоном.

В табл. 7 приведены данные по удельной поверхности катализаторов.

**Таблица 7.** Удельная поверхность, м<sup>2</sup>/г, катализаторов Pt-Re/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

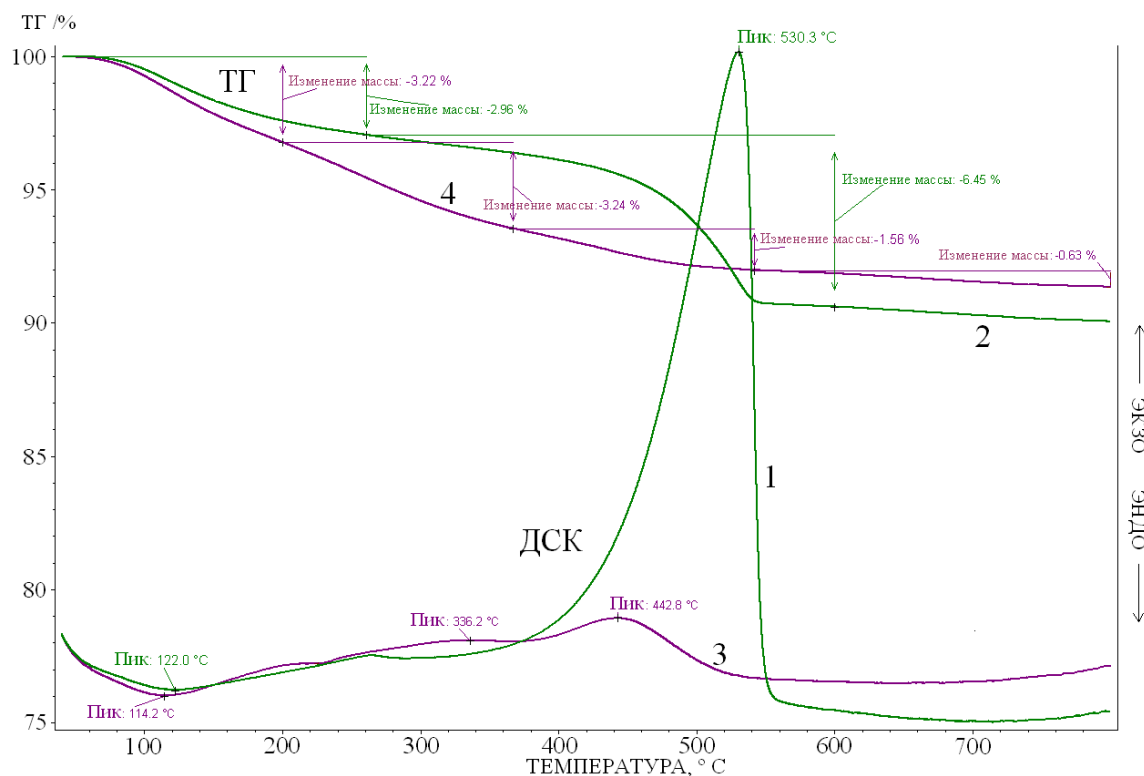
Исходный	Закоксованный	После обработки O <sub>3</sub> /СК-CO <sub>2</sub>
257	180	245

Погрешность  $\pm 5\%$ .

Видно, что удельная поверхность обработанных O<sub>3</sub>/СК-CO<sub>2</sub> катализаторов близка к исходным величинам.

Рентгеноспектральный анализ образцов исследованных катализаторов показал одинаковое содержание в них платины и рения: Pt – 0,25 мас.% и Re – 0,40 мас.%. Это позволяет говорить об отсутствии уноса активных компонентов из гранул катализаторов в процессе их обработки озоном в СК-CO<sub>2</sub>.

Исследование закоксованного катализатора (образец IV) методом ТПО (рис. 14) показало, что наличие твёрдых органических отложений характеризуется одним экзоэффектом с максимумом при температуре 530 °С, который соответствует окислению кокса (кривая 1). При этом по данным ТГ (кривая 2) общее количество накопленных отложений составляло 6,45 мас.%.

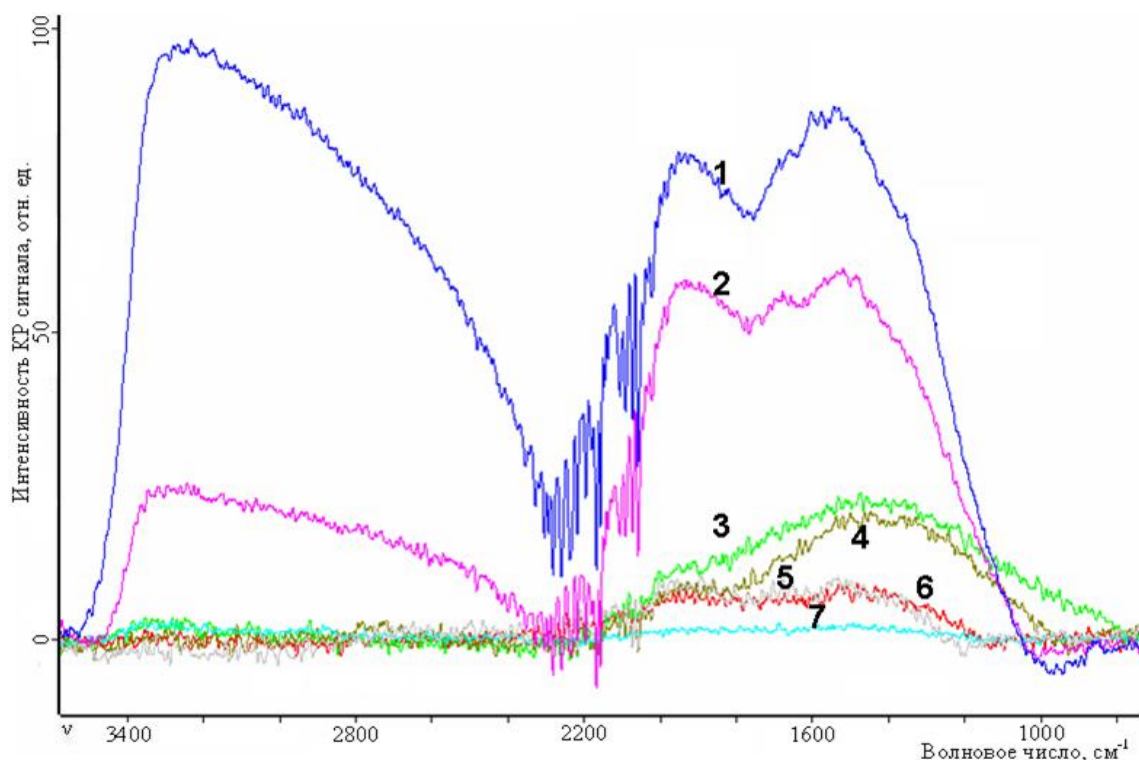


Кривые 1,2 –Образец IV; Кривые 3,4 – Образец IV-А.

**Рис. 14.** ТПО Pt-Re/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора по данным ТГ-ДСК:

Иная картина наблюдалась для Pt-Re/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора, обработанного смесью  $3,5 \cdot 10^{-4}$  моль O<sub>3</sub> и СК-CO<sub>2</sub> (образец IV-А). В этих условиях наблюдаются низкоинтенсивные экзотермические эффекты с максимумами при температурах около 336 и 443 °С (кривая 3 на рис. 14), это указывает как на снижение количества кокса, так и на изменение его химического состава при окислении озоном. Общее количество накопленных продуктов уплотнения после обработки в O<sub>3</sub>/СК-CO<sub>2</sub> уменьшилось и составило 5,43 мас.% (кривая 4 на рис. 14). Эти данные качественно согласуются с результатами работы [48], полученными при обработке закоксованных катализаторов газовой озono-кислородной смесью.

На рис. 15 представлены спектры КР образца Pt-Re/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора до и после обработок озоном и кислородом при различных температурах и времени обработки в сравнении со спектром КР исходного катализатора.



- 1) Закоксованный катализатор (Образец IV);
- 2) Закоксованный катализатор, обработанный  $3,5 \cdot 10^{-4}$  моль  $O_3$  в СК- $CO_2$  при  $50^\circ C$   $t = 0,4$  ч. (Образец IV-G);
- 3) Закоксованный катализатор, обработанный  $3,5 \cdot 10^{-4}$  моль  $O_3$  в СК- $CO_2$  при  $50^\circ C$   $t = 2,5$  ч. (Образец IV-H);
- 4) Закоксованный катализатор, обработанный  $3,5 \cdot 10^{-4}$  моль  $O_3$  в СК- $CO_2$  при  $50^\circ C$   $t = 3$  ч. (Образец IV-A);
- 5) Закоксованный катализатор, обработанный в токе сухого воздуха при  $500^\circ C$   $t = 6$  ч. (Образец IV-J);
- 6) Закоксованный катализатор, обработанный в токе сухого воздуха при  $500^\circ C$   $t = 6$  ч. с последующей обработкой водородом (Образец IV-B);
- 7) Незакоксованный исходный катализатор (Образец I).

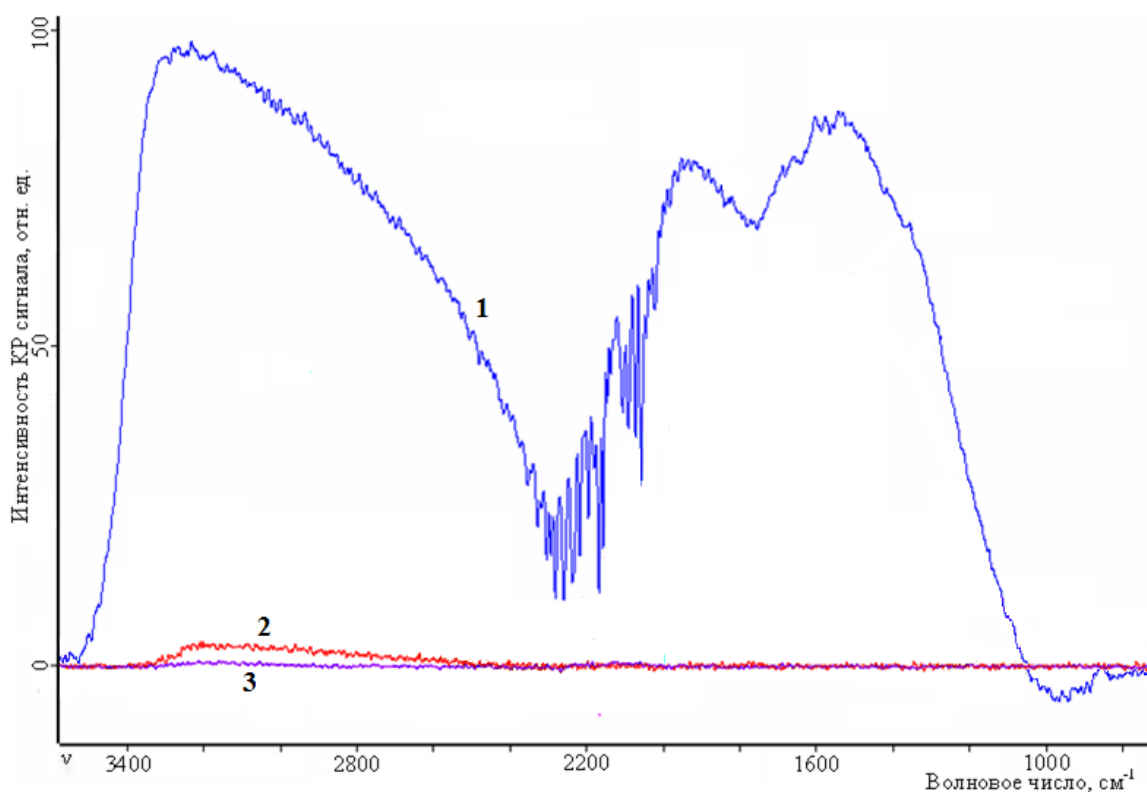
**Рис. 15.** Спектры КР образцов катализаторов Pt-Re/ $\gamma$ - $Al_2O_3$ :

Отметим, что интенсивный сигнал выше  $2100\text{ см}^{-1}$  связан с побочным эффектом термолюминесценции, а не с возбуждением КР, и чем темнее катализатор, тем сильнее он нагревается под действием лазерного излучения, используемого для возбуждения сигнала КР. Сигнал в диапазоне  $1900\text{-}1000\text{ см}^{-1}$  соответствует колебательному спектру углерод-содержащих соединений, составляющих кокс [140]. Из спектров КР, представленных на рис. 15, следует, что после обработки отработанного катализатора смесью  $O_3/СК\text{-}CO_2$  происходит снижение содержания в нем коксовых отложений, сопоставимое с достигаемым при регенерации катализаторов традиционным методом, т.е.

при прокаливании катализатора при 500 °С в токе сухого воздуха в течение 6 часов.

Сравнивая спектры КР образцов IV-G, IV-H и IV-A, можно прийти к выводу, что продолжительность каждой обработки катализаторов O<sub>3</sub>/СК-CO<sub>2</sub> должна составлять в среднем 2 часа. Также вполне очевидно, что количество окислителя в системе оказалось недостаточным для более глубокого удаления продуктов уплотнения с поверхности катализатора. Поэтому для повышения эффективности удаления органических отложений с поверхности катализатора, было увеличено количество O<sub>3</sub> в реакторе. Методически эта задача решалась следующим образом. Жидкий озон испарялся из резервуара для хранения в резервуар для хранения газообразного озона путём повышения температуры с 77 К до примерно 274 К и затем конденсировался в смесителе при температуре - 196,15 °С. Данная процедура повторялась пока смеситель, из-за конструктивных особенностей самого устройства и его соединений, не переставал принимать новые порции озона. Допустимо возможным оказалось увеличение начального количества озона примерно в 7 раз (до  $2,5 \cdot 10^{-3}$  моль O<sub>3</sub>).

Предыдущие исследования показали, что однократное получение высококонцентрированного озона в смеси сверхкритического диоксида углерода может быть недостаточным для обработки закоксованных катализаторов из-за термического разложения озона на стенках реактора [130]. Однако уже после трехкратной обработки отработанного катализатора (образец IV-C) смесью  $2,5 \cdot 10^{-3}$  моль O<sub>3</sub> в СК-CO<sub>2</sub> содержание коксовых отложений резко снижается, и по спектральным характеристикам катализатор перестаёт отличаться от исходного (рис. 16). В то же время дальнейшее увеличение числа обработок катализатора свежей смесью O<sub>3</sub>/СК-CO<sub>2</sub> не вносит заметных изменений в характеристики катализатора.

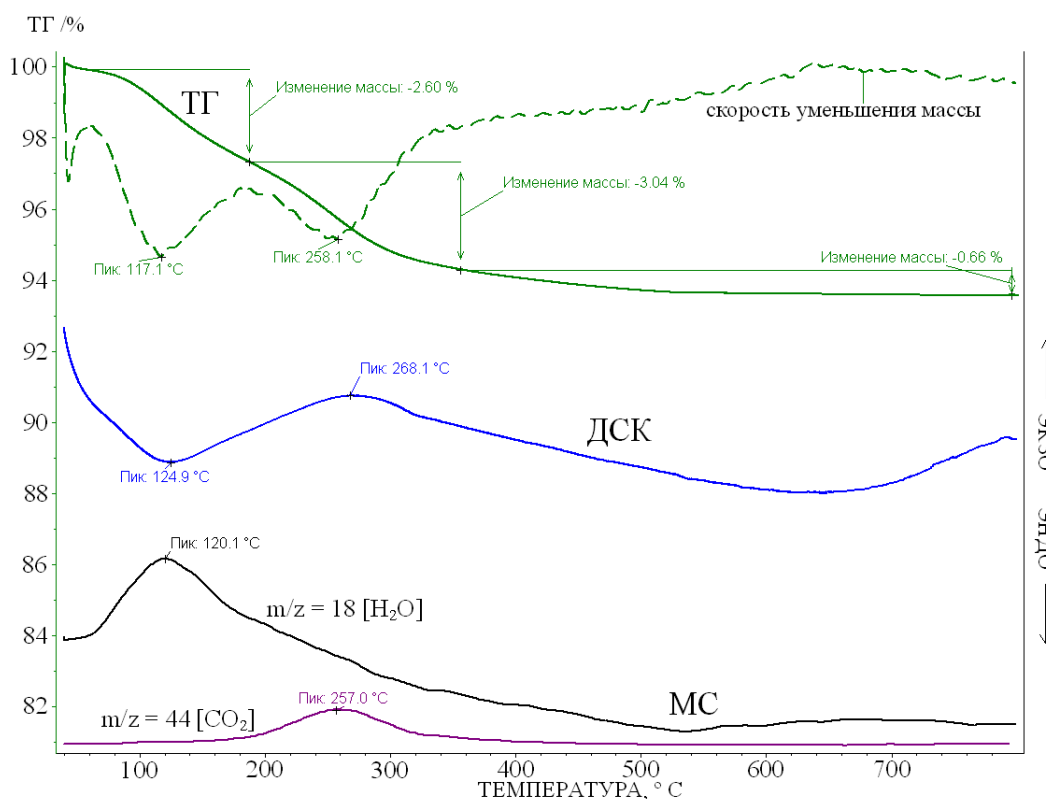


- 1) Закоксованный катализатор (Образец IV);
- 2) Закоксованный катализатор, трехкратно обработанный  $2,5 \cdot 10^{-3}$  моль  $O_3$  в СК- $CO_2$  при  $50\text{ }^\circ C$  (Образец IV-C);
- 3) Исходный катализатор (Образец I)

**Рис. 16.** Спектры КР исходного, закоксованного и обработанного высококонцентрированным озоном в среде сверхкритического диоксида углерода Pt-Re/ $\gamma$ - $Al_2O_3$  образцов катализаторов:

Спектры КР несут информацию о внешней поверхности образцов, т.е. в них не проявляются полосы, соответствующие органическим компонентам внутри пор катализатора. В то же время данные ТПО и масс-спектрометрии содержат более полную и точную информацию о количестве и составе коксовых отложений.

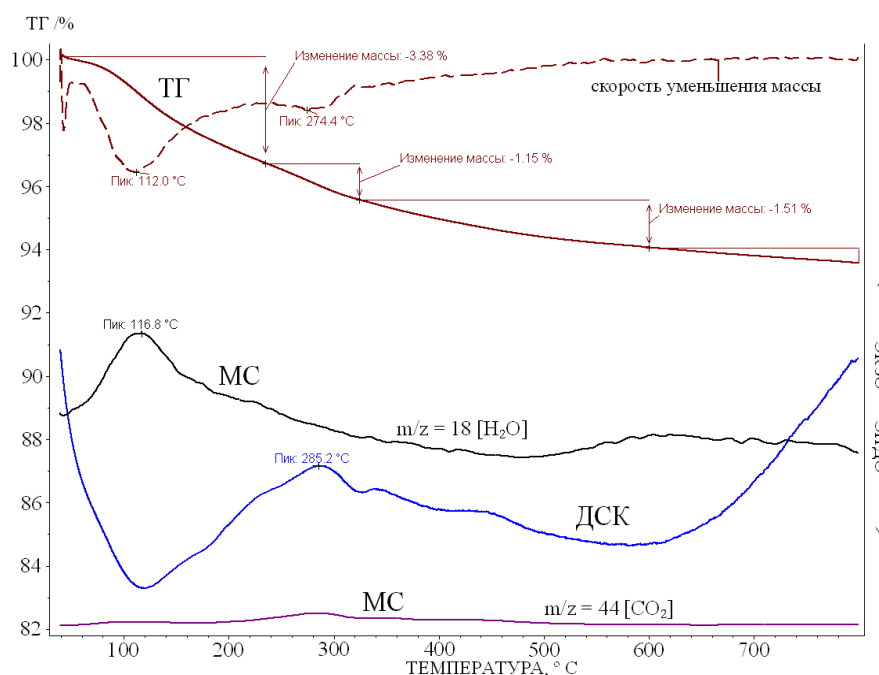
По данным ТПО (рис. 17) в образце IV-C наблюдается только один низкоинтенсивный экзотермический эффект с максимумом выделения  $CO_2$  при температуре  $268\text{ }^\circ C$ .



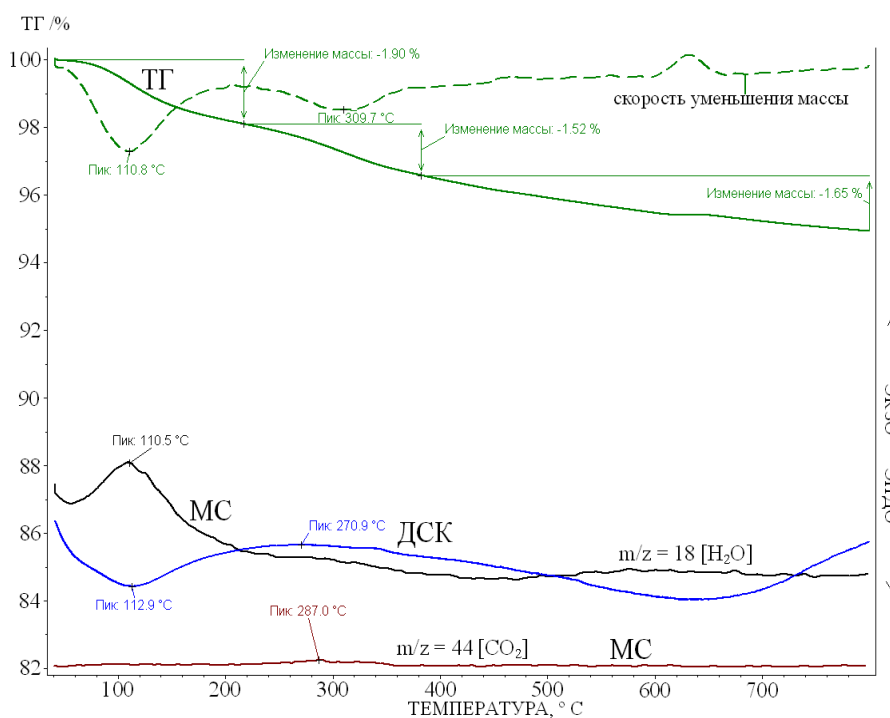
**Рис. 17.** ТПО Pt-Re/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора после обработки  $2,5 \cdot 10^{-3}$  моль O<sub>3</sub> в СК-СО<sub>2</sub> при 50 °С (образец IV-C) по данным ТГ-ДСК-МС.

Чтобы установить, как влияет температура сверхкритического флюида, закоксованный образец катализатора обрабатывали O<sub>3</sub>/СК-СО<sub>2</sub> при температурах 100 °С (образец IV-K) и 150 °С (образец IV-D). ТПО катализаторов, обработанных при этих температурах, представлены на рис. 18 и 19, соответственно. Общее количество остаточных продуктов уплотнения после обработки в O<sub>3</sub>/СК-СО<sub>2</sub> при температурах 50, 100 и 150 °С, по данным ТПО, различается незначительно и составляет 3,7, 2,7 и 3,2 %, соответственно. Профили ДСК с температурой максимумов около 270 °С, как видно из сопоставления с профилями ТГ, сильно растянуты по температурной шкале, что может свидетельствовать о присутствии большого числа олигомерных и/или поликонденсированных ароматических молекул в составе продуктов уплотнения, оставшихся на катализаторе после обработки озоном и отличающихся пониженной реакционной способностью в отношении озона.





**Рис. 18.** ТПО закоксованного Pt-Re/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора после обработки  $2,5 \cdot 10^{-3}$  моль O<sub>3</sub> в СК-CO<sub>2</sub> при 100 °С (образец IV-K) по данным ТГ-ДСК-МС



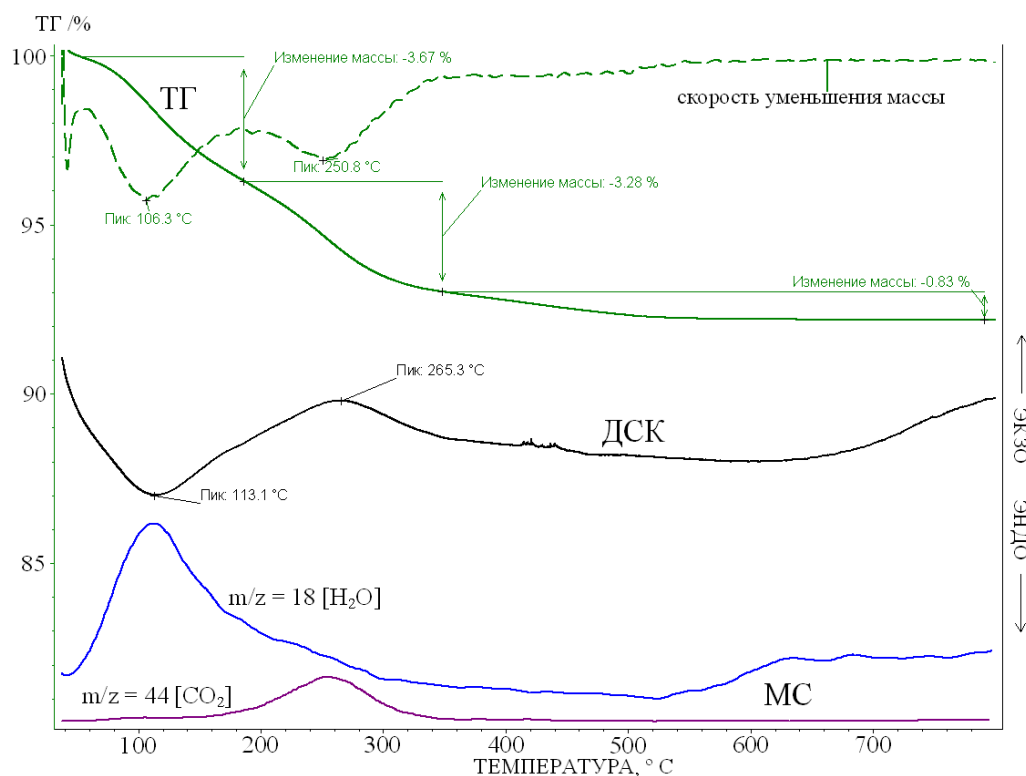
**Рис. 19.** ТПО закоксованного Pt-Re/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора после обработки  $2,5 \cdot 10^{-3}$  моль O<sub>3</sub> в СК-CO<sub>2</sub> при 150 °С (образец IV-D) по данным ТГ-ДСК-МС

Важные выводы о составе продуктов уплотнения, следуют из профилей масс-спектрометрического анализа. Действительно, выделение диоксида углерода – продукта полного окисления органических остатков, крайне мало. Этот результат даёт основание предположить, что основным компонентом

продуктов уплотнения на дезактивированных Pt-Re-катализаторах являются поликонденсированные ароматические молекулы. Такое предположение согласуется с хорошо известным фактом, что продукты парциального окисления поликонденсированных ароматических молекул, которые в нашем случае образуются при контакте кокса с озоном, значительно более устойчивы к окислительным превращениям, чем олигомерные олефины. Это предположение также подтверждается результатами ИК-спектрального исследования обработанных  $O_3/СК-CO_2$  образцов Pt-Re/ $\gamma-Al_2O_3$  катализаторов. Действительно, слабые полосы поглощения в области  $1650-1700\text{ см}^{-1}$  характерны для карбоксильных групп ароматических карбоновых кислот, достаточно устойчивых к воздействию озона [123].

В практическом отношении найденная небольшая разница в количестве остаточного кокса после обработки озоном при 150, 100 и при 50 °С дает основания рекомендовать именно температуру 50 °С при регенерации отработанных гетерогенных катализаторов по нашей методике.

Для оценки эффективности СК- $CO_2$  как растворителя в процессе удаления углеродсодержащих отложений в присутствии озона, был проведен эксперимент по обработке закоксованного катализатора газообразной смесью  $O_3/CO_2$  при температуре 50 °С. На рис. 20 представлены данные ТПО закоксованного катализатора, обработанного таким образом (образец IV-L).



**Рис. 20.** ТПО Pt-Re/ $\gamma$ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора после обработки  $2,5 \cdot 10^{-3}$  моль O<sub>3</sub> в газовой смеси с CO<sub>2</sub> (6 МПа) при 50 °С (образец IV-L) по данным ТГ-ДСК-МС.

Здесь, как и при обработке образца IV-C O<sub>3</sub>/СК-CO<sub>2</sub> при той же температуре (см. рис. 17), наблюдается один экзотермический эффект с температурой максимума 265 °С. Между тем, по данным ТГ и масс-спектрального анализа у образца IV-L, обработанного в газовой смеси O<sub>3</sub>/CO<sub>2</sub>, регистрируется большая потеря массы катализатора – 4,11 % (рис. 17). Кроме того, имеет место и большее выделение CO<sub>2</sub>, чем при обработке в СК условиях. Это означает, что после обработки катализаторов газовой смесью O<sub>3</sub>/CO<sub>2</sub> количество продуктов уплотнения, оставшихся на поверхности катализатора, выше, чем в случае его обработки O<sub>3</sub>/СК-CO<sub>2</sub>.

Исходя из приведенных данных, следует считать оптимальной трехкратную 2-х часовую обработку 1 грамма закоксованного катализатора раствором 2,5 ммоль озона в СК-CO<sub>2</sub> при температуре 50 °С.

Таким образом, смесь озона с СК-CO<sub>2</sub> в весьма мягких условиях эффективно удаляет большую часть углеродсодержащих отложений, дезактивирующих платинорениевый катализатор, оставляя, тем не менее,

некоторое остаточное практически постоянное и не зависящее от условий обработки количество углерода в виде веществ не установленного строения и не установленной локализации. Очевидно, что в ходе процесса регенерации нет возврата к состоянию исходного катализатора. В то же время такая ситуация вовсе не означает, что осуществляемая описанным способом обработка не возвращает катализатору его активность. Выяснению именно этого вопроса посвящено дальнейшее исследование.

### **3.2. Регенерация промышленного катализатора Pt-Re/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> процесса риформинга**

Вопрос о выборе образца «максимально закоксованного» катализатора, который служил бы образцом сравнения каталитической активности всех исследуемых материалов является одним из ключевых. Проблема состоит в том, что доступные сегодня специально дезактивированные в лабораторных условиях образцы катализаторов лишь моделируют, но не адекватны промышленным закоксованным контактам. Поскольку каталитический риформинг - это крупномасштабный процесс, давно и хорошо отработанный технологически [7, 141], то существующие в настоящее время лабораторные установки, ориентированные на дальнейшее развитие науки, адаптированы к работе на границах условий протекания риформинга основных фракций нефти, а вовсе не в диапазоне промышленных условий риформинга. Поэтому практически невозможно получить в лабораторных условиях закоксованные катализаторы, полностью идентичные промышленным образцам. С другой стороны, извлечение из промышленного реактора любого НПЗ отработанного промышленного катализатора возможно только при условии его пассивации в соответствии с утвержденным регламентом. Этот метод представляет воздействие кислорода при повышенной температуре, что, естественно, приводит к частичной регенерации образца катализатора.

Рассмотрим промышленный образец RU-125 (образец II), требующий регенерации для дальнейшего использования. Данный образец извлечен из

промышленного реактора Р-604А установки ЛЧ35-11/600 Саратовского нефтеперерабатывающего завода после завершения первого полного цикла его производственного использования в процессе риформинга. Обработка этого катализатора  $O_3/СК-CO_2$  проводилась по описанной в части 3.1 схеме: 1 грамм катализатора (образец II) обрабатывали 2,5 ммоль озона в среде сверхкритического диоксида углерода 3 раза по 2 часа при температуре 50 °С. Обработанный таким способом катализатор назовем, образец III.

В табл. 8 представлены текстурные характеристики трёх образцов катализатора RU-125: исходного (образец I), частично регенерированного (образец II) и обработанного в смеси  $O_3/СК-CO_2$  (образец III).

**Таблица 8.** Текстурные характеристики образцов катализатора RU-125

Образец	$S_{уд}, м^2/г$	$V_{пор}, см^3/г$	Ср. диаметр пор, нм
I	281	0,642	10
II	277	0,646	12
III	289	0,658	11

Погрешность  $\pm 5 \%$ .

Видно, что промышленное использование, а также температурное воздействие на стадии промышленной регенерации практически не меняют структуру пор минеральной подложки (основы) исходного катализатора. Здесь заслуживают обсуждения два момента.

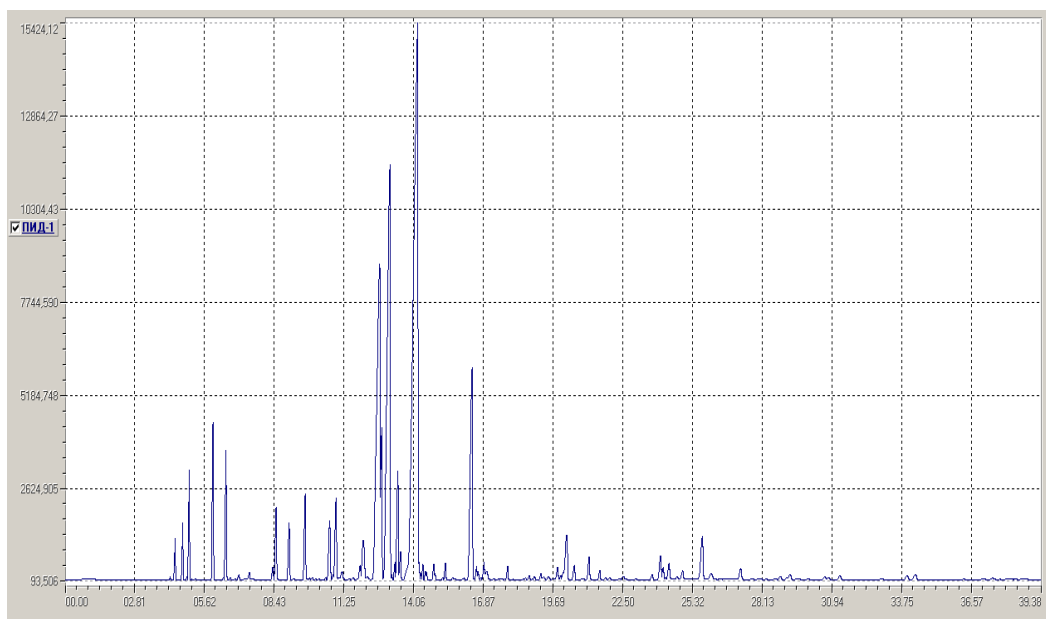
Первый – это то, что значения удельной поверхности трех образцов практически совпадают. Это очень убедительный аргумент в пользу применения различных процедур очистки катализатора, так как доступное число каталитических центров, очевидно, сохраняется. Данные об удельной поверхности образцов II и III свидетельствуют о достижении высокой степени удаления коксовых отложений из пор катализатора.

Второй важный момент – различия в среднем диаметре и объеме пор. Образцы II и III, прошедшие термическое воздействие во время промышленной эксплуатации и затем кислородной обработки, обладают несколько большим размером пор, то есть мелкие поры сливаются между собой. Можно полагать, что в результате такой перестройки открываются дополнительные пути подвода реагентов к активным центрам по сравнению с таковыми в исходном катализаторе.

Образцы I, II и III Pt-Re/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов испытывались нами в модельной реакции каталитического риформинга н-гептана. Процесс риформинга осуществляли в реакторе проточного типа с неподвижным слоем катализатора при атмосферном давлении и температуре 450 °С.

Результаты каталитических испытаний образцов в риформинге н-гептана представлены на рис. 21 и в таблице 9.

Режим проведения лабораторных испытаний выбран таким образом, чтобы конверсия н-гептана не превышала 50%, что позволяет надежно обнаруживать различия в каталитическом действии исследуемых образцов. Параметры активности регистрировались через 6 часов после начала каталитической реакции. Результаты хромато-масс-спектрометрического исследования продуктов, полученных на этих трех образцах, представлены в Приложении 1.



**Рис. 21.** Хроматограмма продуктов риформинга н-гептана на исходном образце катализатора RU-125 (образец I).

Из данных табл. 9, видно, что для всех образцов качественный состав продуктов риформинга н-гептана совпадает. Таким образом, обработка озоном в СК-СО<sub>2</sub> не приводит к существенным изменениям исследуемого катализатора. Оценивая активность катализатора по конверсии н-гептана, заметим, что эта характеристика катализатора не только восстановилась, но и на 20% превысила активность исходного катализатора RU-125 (образец I). Это показывает, что предлагаемый подход к регенерации с использованием озона перспективен для дальнейшей разработки и масштабирования. Вместе с тем, причина такого результата пока не вполне ясна, хотя подобный эффект повышения активности катализаторов наблюдался и на другом исследованном катализаторе Pd/TiO<sub>2</sub>, о котором будет рассказано в разделах 3.3.1.-3.3.7. Важно обратить внимание на те систематические различия, которые наблюдаются в количественных показателях выходов отдельных продуктов и групп продуктов (см. табл. 9 и табл. 10).

**Таблица 9.** Состав продуктов риформинга н-гептана на образцах RU-125: свежем (I), частично регенерированном (II) и обработанном смесью O<sub>3</sub>/СК-CO<sub>2</sub> (III)

Углеводороды		Содержание, мас.%		
		I	II	III
Насыщенные	Ароматические			
Изобутан		1,1	0,2	0,5
Изопентан		1,8	0,5	1,5
Пентан		1,6	0,6	1,4
2-Метилпентан		1,1	0,7	1,9
3-Метилпентан		0,9	0,6	1,6
Гексан		1,3	1,3	2,6
2,2-Диметилпентан		1,2	0,6	1,0
2,4-Диметилпентан		1,60	1,00	0,95
3,3-Диметилпентан		1,2	0,5	1,7
2-Метилгексан		14,8	11,3	9,9
3-Метилгексан		16,8	14,2	12,2
3,4,5-Триметилгексен		2,0	1,7	1,4
н-Гептан		34,2	50,9	18,2
Толуол		6,0	3,8	27,9
3-Метилгептан		0,20	0,02	0,22
Октан		0,40	0,16	0,15
2,5-Диметилгептан		0,06	0,04	0,03
Этилбензол		0,07	0,08	0,07
4-Метилоктан		0,20	0,20	0,45
2-Метилоктан		1,3	1,2	3,4
3-Метилоктан		0,30	0,20	0,17
о-Ксилол		0,4	0,5	1,5
Нонан		0,14	0,10	0,08
Пропилбензол		0,50	0,40	0,45
3-Этилтолуол		0,2	0,2	0,2
1,2,4-Триметилбензол		0,30	0,30	0,35
1,2,3-Триметилбензол		1,2	1,0	1,4
Мезитилен		0,20	0,02	0,01
1-Этил-2,4-диметилбензол		0,010	-	0,006
1,2,4,5-Тетраметилбензол (дурол)		0,004	0,002	0,002
1,2,3,5-тетраметилбензол (изодурол)		0,02	0,01	0,02
Декал		0,30	0,30	0,44



**Таблица 10.** Выход продуктов риформинга н-гептана на образцах RU-125: свежем (I), частично регенерированном (II) и обработанном смесью O<sub>3</sub>/СК-CO<sub>2</sub> (III)

Параметры риформинга, %	Pt-Re/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (марка RU-125)		
	(I)	(II)	(III)
Конверсия н-гептана	65,8	49,1	81,8
Продукты крекинга: C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub>	24,9	23,0	21,8
Продукты изомеризации: C <sub>7</sub> -C <sub>10</sub>	61,6	64,2	39,2
Ароматические соединения	13,5	12,8	39,0

Из данных табл. 9 и табл. 10 для частично регенерированного образца II следует, что после извлечения из промышленного реактора катализатор дезактивирован. В этом случае наблюдается низкая конверсия н-гептана. Обработка этого образца в O<sub>3</sub>/СК-CO<sub>2</sub> не только восстанавливает катализатор, но даже на 20 % увеличивает конверсию н-гептана на образце III по сравнению с исходным образцом I (табл. 10).

Следует отметить значительное увеличение селективности обработанного озоном образца III по ароматическим продуктам. Так, количество толуола увеличилось в 4,65 раз, а о-ксилола в 3,75 раз по сравнению со свежим катализатором (см. табл. 9). В то же время по сравнению с исходным катализатором, регенерированный озоном образец III дает заметно меньше C<sub>7</sub>-изомеризованных углеводородов.

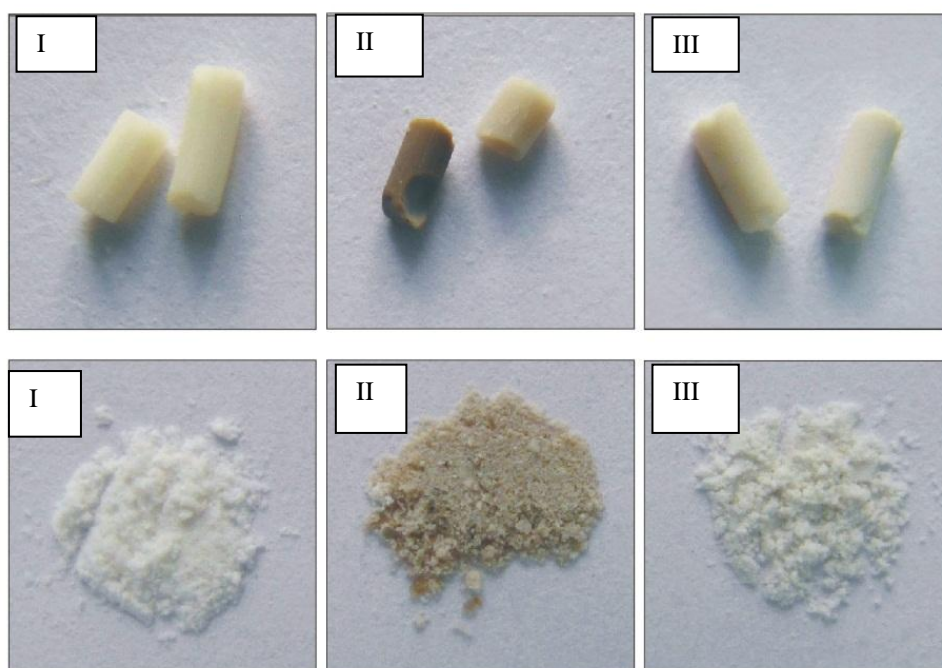
На фракцию C<sub>7</sub>-изомеризованных углеводородов следует обратить особое внимание еще и потому, что это единственная фракция, в которой выходы продуктов падают при переходе от образца II к образцу III, т.е. активность более глубоко регенерированного катализатора в образовании изомеризованных гептанов оказывается ниже, чем активность более закоксованного катализатора. Отметим, что по данным рентгеноспектрального анализа образца III содержание металлов в составе

катализатора после обработки в  $O_3/CK-CO_2$  не изменилось и составило 0,25 мас.% Pt и 0,40 мас.% Re.

Наиболее вероятным объяснением совокупности наблюдаемых фактов является предположение, что на одной или нескольких стадиях риформинга, пассивации или регенерации катализатора происходят некоторые изменения в структуре активного каталитического центра. Подтверждение этого объяснения получено при анализе данных ТГ-ДСК для образца II катализатора RU-125.

Для образцов I, II и III катализатора RU-125 проведены те же физико-химические исследования, что были выполнены ранее на образцах IV.

О внешнем виде исходных экструдатов образцов I, II и III, а также их виде в размолотом состоянии можно судить по рис. 22. Видно, что обработка гранул катализатора в  $O_3/CK-CO_2$  приводит к осветлению и удалению значительной части коксовых отложений из объема мезопористой структуры точно так же, как и для образца IV (раздел 3.1.3.).

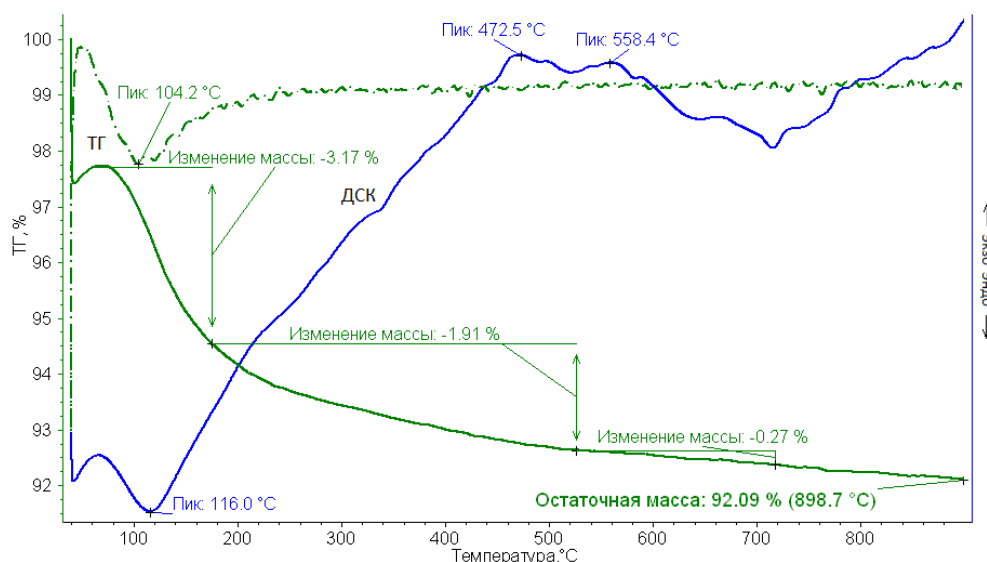


**Рис. 22.** Внешний вид образцов I, II и III: экструдатов и их порошков

С наблюдаемым осветлением образца после регенерации хорошо согласуются результаты сравнительного ТГ-ДСК исследования образцов I, II

и III. Тенденции удаления коксовых отложений с поверхности образца III практически полностью совпадают с данными, полученными для образца IV-C. Однако ситуация с частично регенерированным в промышленном реакторе образцом II катализатора RU-125 именно в связи с полученными в настоящей работе данными по каталитической активности требует отдельного обсуждения.

Результаты исследования частично регенерированного образца II методом ТПО (рис. 23), указывают на наличие остаточных продуктов уплотнения на поверхности носителя, которым соответствуют два широких экзопика при температурах 472,5 и 558 °С. Количество остаточного кокса не превышает 1,9 %. Важно, однако, что при такой относительно невысокой общей закоксованности активность образца II оказывается существенно ниже активности образцов I и III. Это позволяет предполагать, что наиболее плотные дезактивирующие отложения находятся именно на каталитических центрах. По-видимому, эти продукты носят, хотя бы отчасти, характер карбидов металлов. В работе [142] показано, что в ходе эксплуатации каталитические центры катализаторов риформинга могут не просто механически закрываться коксовыми отложениями, но частично менять свою химическую природу. Именно так можно объяснить, почему достаточно малое количество углерода столь эффективно снижает активность катализатора. Тогда также логично предположить, что характеристики образца III катализатора RU-125 (регенерированного озоном образца II), не должны точно совпадать с характеристиками исходного образца I, так как каталитические центры при восстановлении хотя бы частично образуются из карбидов металлов.



**Рис. 23.** ТПО катализатора Pt-Re/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (образец II) по данным ТГ-ДСК

В заключение следует отметить, что при промышленной эксплуатации катализаторы Pt-Re/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> после высокотемпературного выжигания кокса для проведения нового цикла их использования подвергаются дополнительной стабилизирующей селективной обработке хлорирующими и сульфидирующими реагентами. Очевидно, что такая обработка может потребоваться и после регенерации озоном в СК-СО<sub>2</sub>.

### 3.3. Катализатор Pd/TiO<sub>2</sub> реакции гидродеchlorирования

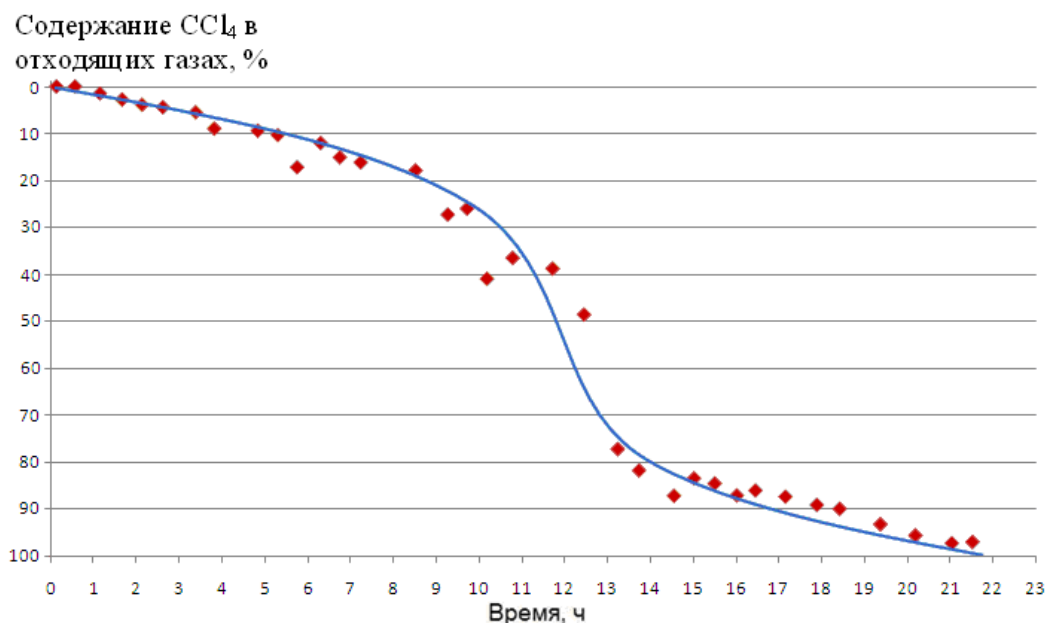
Вторым объектом исследования в настоящей работе был также катализатор Pd/TiO<sub>2</sub> газофазного гидродеchlorирования хлоруглеводородов. При использовании этого катализатора возможно эффективно утилизировать опасные хлорорганические отходы. В процессе эксплуатации он быстро дезактивируется, однако высокотемпературная регенерация в токе инертного газа приводит к быстрой и необратимой потере активности [90]. Представлялось интересным применить к данному катализатору разработанную нами методику «мягкой» низкотемпературной обработки растворенным в СК-СО<sub>2</sub> озоном.

В работе детально изучены причины дезактивации катализатора ГДХ с использованием методов ТГ-ДСК, ГХ-МС, экстракции органическими

растворителями, РФЭС и ИК-спектроскопии. Кроме того, исследовано также влияние регенерации чистым СК-СО<sub>2</sub> и смесью O<sub>3</sub>/СК-СО<sub>2</sub> на физико-химические и каталитические свойства катализатора Pd/TiO<sub>2</sub>.

### 3.3.1. Гидродехлорирование CCl<sub>4</sub> на катализаторе Pd/TiO<sub>2</sub>

Каталитическую реакцию ГДХ CCl<sub>4</sub> проводили при 150 °С [73]. На рис. 24 представлена зависимость содержания CCl<sub>4</sub> на выходе из реактора от времени при гидродехлорировании на Pd/TiO<sub>2</sub>. Оценку конверсии CCl<sub>4</sub> в реакции гидродехлорирования проводили следующим образом. Увеличение количества четыреххлористого углерода на выходе из реактора прямопропорционально снижению его конверсии в реакции ГДХ, что косвенно свидетельствует о снижении активности Pd/TiO<sub>2</sub> катализатора.



**Рис. 24.** Зависимость содержания CCl<sub>4</sub> на выходе из реактора от времени при гидродехлорировании на катализаторе Pd/TiO<sub>2</sub>.

На кривой можно выделить три участка, характеризующих дезактивацию катализатора. В течение первых ~ 10 часов наблюдается относительно медленное снижение конверсии CCl<sub>4</sub>; затем активность резко падает, и далее скорость реакции снижается до полной дезактивации катализатора.

Поскольку в условиях газофазного гидродехлорирования происходит полная дезактивация Pd-содержащего катализатора в результате образования на его поверхности плотного слоя продуктов уплотнения, то в качестве характеристики его эффективности в этой реакции вполне может быть использовано число оборотов реакции [143]. По определению, безразмерная величина числа оборотов реакции (turnover number - TON) – это количество молей субстрата, нормированное к одному молю активного компонента реакционной системы, которые успели превратиться в продукты реакции до полной потери активности катализатора.

Поскольку доля каталитически активных центров – металлических атомов на поверхности наночастиц Pd в исследуемом катализаторе Pd/TiO<sub>2</sub>, неизвестна, то нами была оценена нижняя граница эффективной величины TON следующим образом. По данным работы [144], средний размер наночастиц металлического палладия в катализаторе Pd/TiO<sub>2</sub> составляет 9 нм. Для частиц такого размера отношение числа металлических атомов на поверхности к общему их числу, по данным работы [145], составляет около 0,11. Исходя из количества молей металлического палладия в навеске катализатора Pd/TiO<sub>2</sub> с 2 мас.% палладия, загруженной в реактор и в предположении, что доля поверхностных атомов Pd, ответственных за протекание каталитической реакции, примерно постоянна для частиц разного размера может быть оценена эффективная величина TON:

$$\text{TON} = \frac{S_1/S}{m} \cdot \frac{V \cdot t \cdot M_a(\text{Pd})}{0,11 \cdot 0,02 \cdot M_m(\text{CCl}_4)}$$

Здесь S<sub>1</sub> – количество прореагировавшего CCl<sub>4</sub>, S – общее количество CCl<sub>4</sub>, которое подано в систему за время t работы катализатора до его полной дезактивации (мин); V – скорость расхода CCl<sub>4</sub> (г/мин), m – навеска катализатора (г), M<sub>m</sub>(CCl<sub>4</sub>) – молекулярная масса CCl<sub>4</sub> (г/моль), M<sub>a</sub>(Pd) – атомная масса Pd (г/моль), 0,02 - доля Pd на поверхности носителя.

Состав продуктов реакции ГДХ  $\text{CCl}_4$  определяли методом хромато-масс-спектрометрии. Пробы отходящих из реактора газов отбирали на двух стадиях процесса ГДХ: в самом начале реакции, когда конверсия  $\text{CCl}_4$  составляла 100%, и в момент, когда происходило резкое снижение активности катализатора (табл. 11).

Приведенные в табл. 11 данные показывают, что в составе продуктов присутствуют углеводороды  $\text{C}_3$ - $\text{C}_6$  и их хлорированные производные. Так, на начальной стадии в реакционной смеси в следовых количествах (менее 1%) обнаруживалось присутствие  $\text{C}_6\text{H}_{14}$  и  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Cl}+\text{C}_7\text{H}_{16}$ . При снижении активности катализатора в смеси возникают следующие продукты:  $\text{C}_5\text{H}_{10}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ ,  $\text{C}_2\text{HCl}_3$ ,  $\text{C}_5\text{H}_4\text{Cl}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Cl}$  и  $\text{C}_2\text{Cl}_4$ .

**Таблица 11.** Состав, мас. %, отходящих из реактора газов при гидродеchlorировании  $\text{CCl}_4$  на катализаторе  $\text{Pd/TiO}_2$

Состав образующейся газовой смеси	Содержание, мас.%**	
	Время реакции, 3 ч	Время реакции, 15 ч
$\text{HCl}+\text{CH}_4+\text{C}_2\text{H}_6^*$	93	55
$\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}+\text{CHCl}_3$	3	2
$\text{CCl}_4$	3	41
$\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$	< 1	0

\*- условия анализа не позволяли определить содержание отдельных продуктов в смеси

\*\* суммарное содержание продуктов во второй колонке отличается от 100%, поскольку в смеси также присутствовали различные хлорпроизводные углеводородов  $\text{C}_2$ - $\text{C}_5$ , общее содержание которых составляло до 2%.

Эти результаты подтвердили механизм реакции гидродеchlorирования  $\text{CCl}_4$ , предложенный в работе [73].

Действительно, при реализации механизма с образованием активной дихлоркарбеновой частицы  $:\text{CCl}_2$ , как упоминалось в обзоре литературы, в продуктах реакции должны присутствовать как хлорированные углеводороды  $\text{C}^{2+}$ , так и продукты олигомеризации. Поэтому для более детального установления природы образующихся продуктов уплотнения

проведена их экстракция с дезактивированного образца гексаном и бензолом. Результаты анализа экстрактов методом ГХ-МС приведены в табл. 12.

**Таблица 12.** Соединения, обнаруженные при экстрагировании образцов дезактивированного Pd/TiO<sub>2</sub>

Экстрагент	Компоненты экстракта
Бензол	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub> , C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub> , C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub> , C <sub>19</sub> H <sub>38</sub> O <sub>4</sub> , C <sub>20</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub> , C <sub>21</sub> H <sub>40</sub> O <sub>4</sub>
Гексан	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> , C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>
Гексан*	C <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> , C <sub>4</sub> HCl <sub>5</sub> , C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> , C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O, C <sub>13</sub> H <sub>28</sub> , C <sub>15</sub> H <sub>32</sub> , C <sub>18</sub> H <sub>38</sub> , C <sub>20</sub> H <sub>42</sub> , C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> O, C <sub>21</sub> H <sub>44</sub> , C <sub>24</sub> H <sub>50</sub> , C <sub>26</sub> H <sub>54</sub>

\*- экстракция в УЗ-поле

Как видно из таблицы 12, в этих трех случаях состав экстрактов существенно различается. При использовании в качестве растворителя бензола в составе экстракта обнаружены кислородсодержащие органические соединения с числом углеродных атомов C<sub>16</sub>-C<sub>21</sub>; в случае использования гексана, в том числе с использованием ультразвукового поля, в состав экстракта входит широкий набор углеводородных и отчасти хлорсодержащих органических соединений (хлорпроизводное бутадиена, бифенил бензальдегид, производное фенола и т.п.) с числом углеродных атомов C<sub>2</sub>-C<sub>26</sub>.

Таким образом, продукты конденсации и, прежде всего, углеводородные продукты с большой молекулярной массой, могут формировать углеводородную пленку на поверхности катализатора, которая блокирует активные центры, делая их недоступными для реагентов, что приводит к дезактивации катализатора.

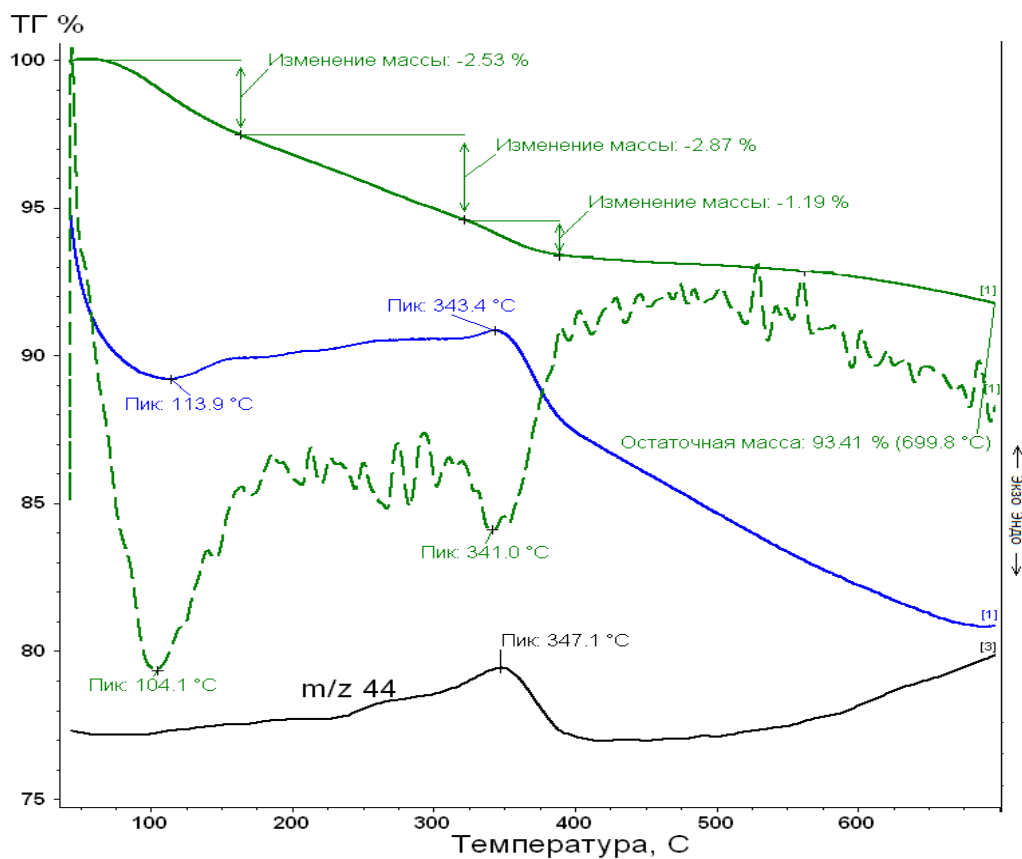
Согласно методике приготовления Pd/TiO<sub>2</sub>, носитель катализатора может содержать углерод. Поэтому для определения именно дезактивирующих углеродсодержащих компонентов в катализаторе образцы исходного и дезактивированного катализатора исследовали методами ДСК и ТГ в сочетании с масс-спектрометрическим анализом.



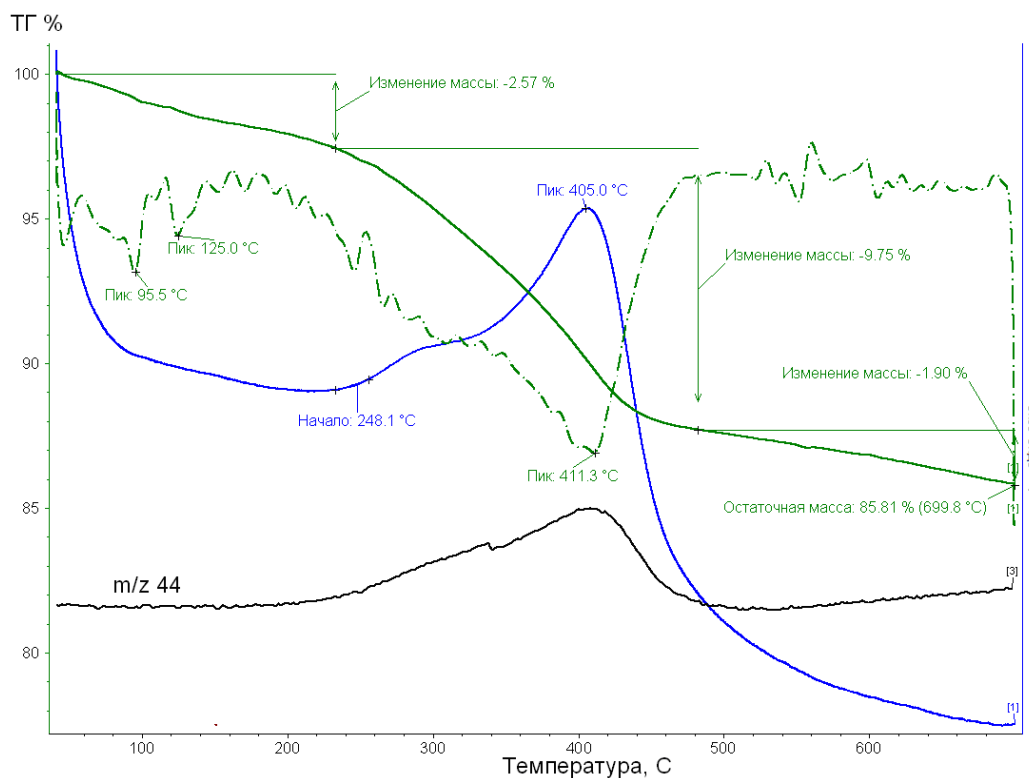
На рис. 25 приведены результаты анализа исходного Pd/TiO<sub>2</sub> (образец 1). Согласно полученным данным, на кривой ДСК наблюдается экзотермический эффект в интервале температур от 300 до 400 °С, в этом же интервале температур происходит снижение массы образца на 1,68%, а в масс-спектре имеется пик CO<sub>2</sub>. Этот результат свидетельствует об окислении углерода, который присутствует в носителе - диоксиде титана.

Остаточная масса после удаления углерода из этого образца составляет 93,4 % от исходной.

На рис. 26 представлены результаты, полученные методом ТГ-ДСК для дезактивированного Pd/TiO<sub>2</sub> (образец 2). В этом случае наблюдается значительный экзотермический эффект в широком температурном интервале 250-480 °С, в этом же температурном диапазоне происходит постепенное снижение массы образца, в сумме составляющее около 9,5 % от исходной, а в масс-спектре имеется пик, соответствующий диоксиду углерода. Полученные данные можно объяснить тем, что нагревание дезактивированного образца сопровождается окислением не только тех включений углерода, которые входят в состав носителя, но и углеводородной пленки, образовавшейся в процессе реакции на его поверхности. Таким образом, результаты ДСК и ТГ подтверждают образование продуктов уплотнения на поверхности катализатора в процессе ГДХ CCl<sub>4</sub>. Следовательно, регенерация катализаторов в первую очередь должна быть направлена на удаление углеводородной пленки.



**Рис. 25.** ТПО исходного катализатора Pd/TiO<sub>2</sub> (образец 1) по данным ТГ-ДСК-МС



**Рис. 26.** ТПО дезактивированного в реакции ГДХ ССl<sub>4</sub> Pd/TiO<sub>2</sub> (образец 2) по данным ТГ-ДСК-МС

В табл. 13 представлены текстурные характеристики двух образцов после реакции ГДХ.

**Табл. 13.** Текстурные характеристики катализатора Pd/TiO<sub>2</sub>

Характеристика	Образец 1	Образец 2
S <sub>уд</sub> , м <sup>2</sup> /г	140	118
Объем пор см <sup>3</sup> /г	0,396	0,393
Объем микропор, см <sup>3</sup> /г	0,006	0,002
Ср. диаметр пор, Å	112	132

Погрешность ± 5 %

Как следует из приведенных данных, в результате реакции ГДХ удельная поверхность и объем микропор уменьшились, а средний диаметр пор несколько увеличился. Такие изменения в текстуре носителя вполне однозначно свидетельствуют об образовании углеводородной пленки на поверхности катализатора Pd/TiO<sub>2</sub>.

### 3.3.2. Регенерация дезактивированных катализаторов Pd/TiO<sub>2</sub> высокотемпературными методами

В работе [73] было показано, что главной причиной дезактивации катализатора Pd/TiO<sub>2</sub> является образование олигомерной пленки на его поверхности. Удаление образовавшейся пленки путем прогрева катализатора в токе Ar при повышенной температуре (до 500 °С) приводит лишь к частичному восстановлению активности и сопровождается агломерацией частиц металла.

Вывод о том, что высокотемпературная регенерация Pd/TiO<sub>2</sub>, хотя и восстанавливает активность катализатора, однако, делает его крайне недолговечным, подтверждается рядом других авторов [71].

В работе [73] также обнаружено, что в процессе гидродехлорирования четыреххлористого углерода происходит окисление Pd под действием HCl, и

это является одной из возможных причин дезактивации. Именно поэтому наши эксперименты по регенерации катализатора озоном в СК-СО<sub>2</sub> были дополнены обработкой отработанных катализаторов восстановлением в токе водорода при 300 °С. Тем не менее, и в этом случае положительного результата достигнуто не было. Хотя в начальный момент времени конверсия ССl<sub>4</sub> в присутствии регенерированного катализатора составляла 100%, а содержание продуктов соответствовало селективности на участке стабильной работы при первом использовании катализатора, конверсия снижалась до нуля в течение нескольких минут.

Таким образом, нагревание исследуемого катализатора в инертном газе или восстановление водородом при повышенных температурах не являются эффективными способами его регенерации.

В этой связи естественно было применить разработанную нами методику «мягкой» низкотемпературной регенерации с помощью О<sub>3</sub> в СК-СО<sub>2</sub> к катализаторам гидродегидрохлорирования галогенуглеводородов.

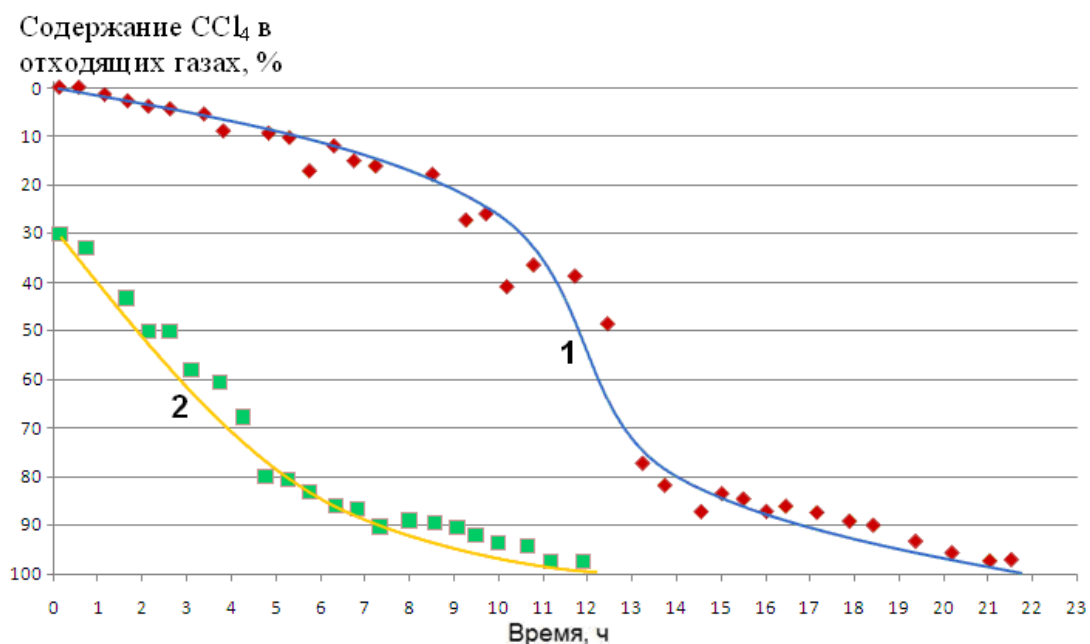
В то же время, как и при исследовании платинорениевых катализаторов, нами проведен контрольный эксперимент, целью которого была оценка возможности простого растворения продуктов уплотнения на поверхности дезактивированного катализатора чистым СК-СО<sub>2</sub>, т.е. без участия высококонцентрированного озона.

### **3.3.3 Обработка дезактивированного катализатора Pd/TiO<sub>2</sub> чистым СК-СО<sub>2</sub>**

На рис. 27 представлены зависимости содержания ССl<sub>4</sub> на выходе из реактора от времени при гидродегидрохлорировании для исходного катализатора (кривая 1) и дезактивированного катализатора, обработанного в СК-СО<sub>2</sub> (кривая 2).

Обработка дезактивированного катализатора сверхкритическим диоксидом углерода (кривая 2, образец 3) приводила лишь к частичной регенерации активности. Оценив данные рис. 27, можно увидеть, что

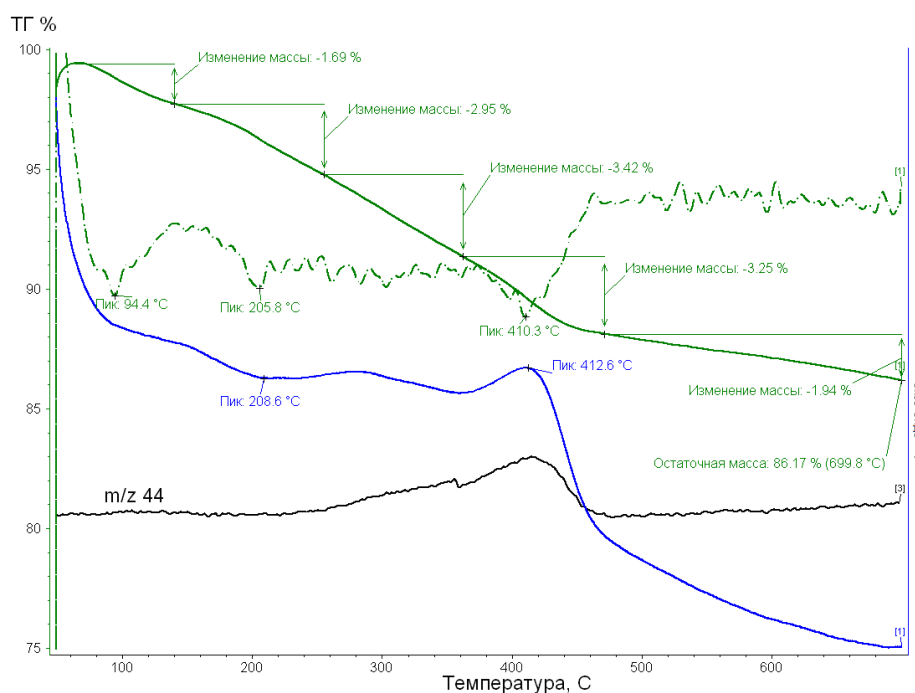
конверсия  $\text{CCl}_4$  на начальном участке кривой 2 возросла по сравнению с конверсией, наблюдаемой для дезактивированного катализатора (см. правую часть кривой 1), однако падение активности на первом участке кривой содержания  $\text{CCl}_4$  в отходящих газах происходило быстрее по сравнению с исходным катализатором. Уже с первых часов работы катализатора наблюдалось быстрое падение конверсии.



**Рис. 27.** Зависимость содержания  $\text{CCl}_4$  на выходе из реактора от времени при гидродегидрохлорировании: на исходном катализаторе  $\text{Pd/TiO}$  (образец 1) – кривая 1, на дезактивированном катализаторе  $\text{Pd/TiO}_2$ , обработанном сверхкритическим диоксидом углерода (образец 3) – кривая 2

Таким образом, при обработке дезактивированных в реакции ГДХ катализаторов в среде  $\text{СК-CO}_2$ , можно лишь частично удалить с поверхности продукты уплотнения. В  $\text{СК-CO}_2$  растворяются углеводороды с длиной цепи  $\text{C}$  меньше 12 и разветвленные с длиной цепи  $\text{C}$  меньше 30, а также часть кислородсодержащих соединений (см. п. 1.7.3.). Соединения же ароматической природы - фенолы, бифенилы, производные ароматических кислот - в значительном количестве остаются на поверхности.

На рис. 28 приведены данные ДСК-ТГ для дезактивированного катализатора, обработанного в  $\text{СК-CO}_2$  (образец 3).



**Рис. 28.** ТПО дезактивированного катализатора Pd/TiO<sub>2</sub>, обработанного СК-СО<sub>2</sub> (образец 3) по данным ДСК-ТГ

Как видно, для этого образца экзотермический эффект в области 350-470 °С значительно ниже по сравнению с дезактивированным образцом. Уменьшение массы образца в этом интервале температур составило 3,25%, что также значительно меньше по сравнению с дезактивированным катализатором, однако остаточная масса составляет 86,17%, что лишь ненамного превышает эту величину для дезактивированного катализатора. Вероятно, это связано с тем, что в процессе обработки СК-СО<sub>2</sub> удаляется лишь небольшая часть углеводородных отложений. Кроме того, обработка дезактивированного катализатора проводилась в статической системе и, по-видимому, в этих условиях не удастся достичь полного удаления углеводородной пленки.

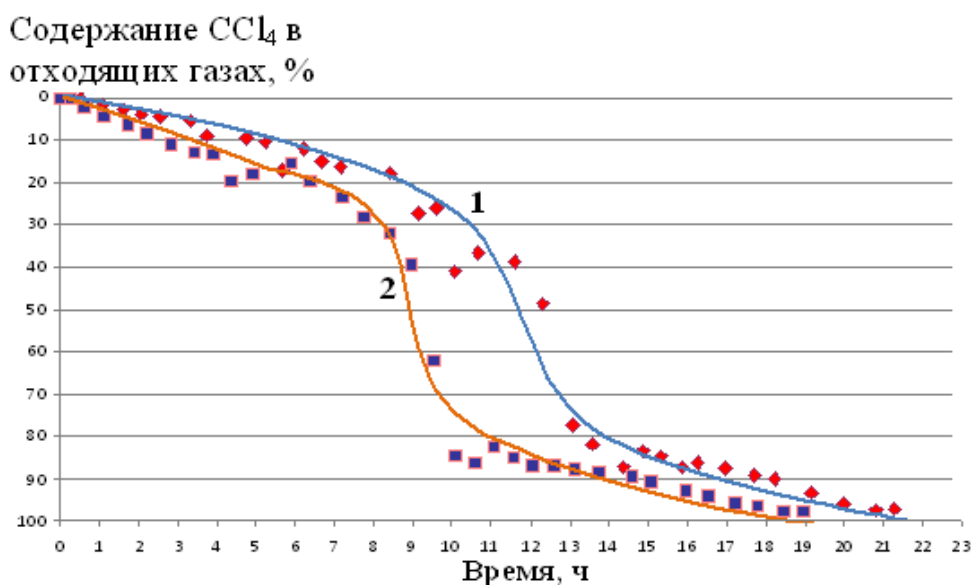
### 3.3.4. Обработка дезактивированного катализатора Pd/TiO<sub>2</sub>, высококонцентрированным озоном в СК-СО<sub>2</sub>

Поскольку обработка дезактивированного катализатора в СК-СО<sub>2</sub> не приводила к полному восстановлению активности, мы использовали озон, растворенный в СК-СО<sub>2</sub>, с целью окисления образующихся в процессе ГДХ

углеводородных отложений до растворимых в СК-СО<sub>2</sub> продуктов, удаляемых с поверхности катализатора. Образец катализатора Pd/TiO<sub>2</sub> был обработан O<sub>3</sub>/СК-СО<sub>2</sub> в определенных ранее оптимальных условиях: трехкратная 2-х часовая обработка O<sub>3</sub>/СК-СО<sub>2</sub> при температуре 50 °С и количестве 2,5 ммоль озона в СК-СО<sub>2</sub> на 1 г катализатора Pd/TiO<sub>2</sub>.

Также заметим, что все образцы катализатора Pd/TiO<sub>2</sub> непосредственно перед реакцией гидродехлорирования ССl<sub>4</sub> обрабатывали водородом в течение 20 минут при температуре 150 °С. Такая восстановительная процедура необходима, для того чтобы перевести возникающие при обработке озоном оксидные формы палладия в активную металлическую форму. Кроме того, нужно учитывать, что ультрадисперсный палладий способен окисляться на воздухе, в связи с чем, его каталитическая активность может снижаться.

На рис. 29 представлены зависимости содержания ССl<sub>4</sub> на выходе из реактора от времени реакции при газофазном гидродехлорировании для исходного Pd/TiO<sub>2</sub> катализатора (кривая 1, образец 1) и для дезактивированного Pd/TiO<sub>2</sub> катализатора, обработанного озоном в СК-СО<sub>2</sub> (кривая 2, образец 4).



**Рис. 29.** Зависимость содержания ССl<sub>4</sub> на выходе из реактора от времени при гидродехлорировании: на исходном катализаторе Pd/TiO<sub>2</sub> (образец 1) – кривая 1, на дезактивированном катализаторе Pd/TiO<sub>2</sub>, обработанном озоном в СК-СО<sub>2</sub> (образец 4) – кривая 2

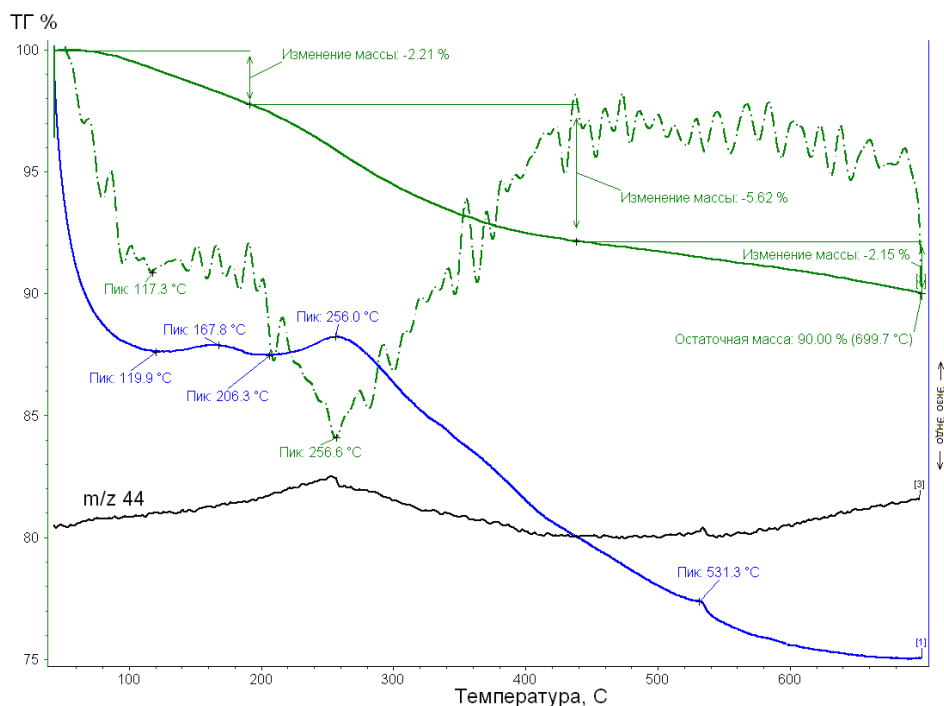
Как видно, такая двухступенчатая обработка приводит к полному восстановлению активности катализатора, при этом конверсия  $\text{CCl}_4$  на регенерированном катализаторе медленно снижается в течение 8,5 часов, аналогично исходному катализатору. Затем происходит её резкое падение, причем быстрая дезактивация наблюдалась несколько ранее, по сравнению с исходным катализатором.

Приведенные данные показывают, что при действии  $\text{O}_3$  в СК- $\text{CO}_2$ , как и в случае платинорениевых катализаторов, происходят процессы деструкции продуктов уплотнения, дезактивирующих исследуемый катализатор. Углеводороды с длиной цепи, более 12, не способные к растворению в СК- $\text{CO}_2$ , быстро окисляются озоном и, за счет последующей деструкции [123], образуют ряд кислородсодержащих соединений – спиртов и кислот, растворимых в СК- $\text{CO}_2$ .

Таким образом, при использовании для регенерации  $\text{O}_3$  в СК- $\text{CO}_2$  наблюдается кооперативный эффект: за счет деструктирующего действия озона увеличивается количество легко растворимых в СК- $\text{CO}_2$  соединений, что в конечном итоге и приводит к практически полной регенерации катализатора.

На рис. 30 приведены данные ТПО, полученные в интервале температур 40-700 °С, для катализатора, регенерированного озоном в СК- $\text{CO}_2$  (образец 4).





**Рис. 30.** ТПО дезактивированного катализатора Pd/TiO<sub>2</sub>, обработанного O<sub>3</sub> в СК-CO<sub>2</sub> (образец 4), по данным ДСК-ТГ-МС

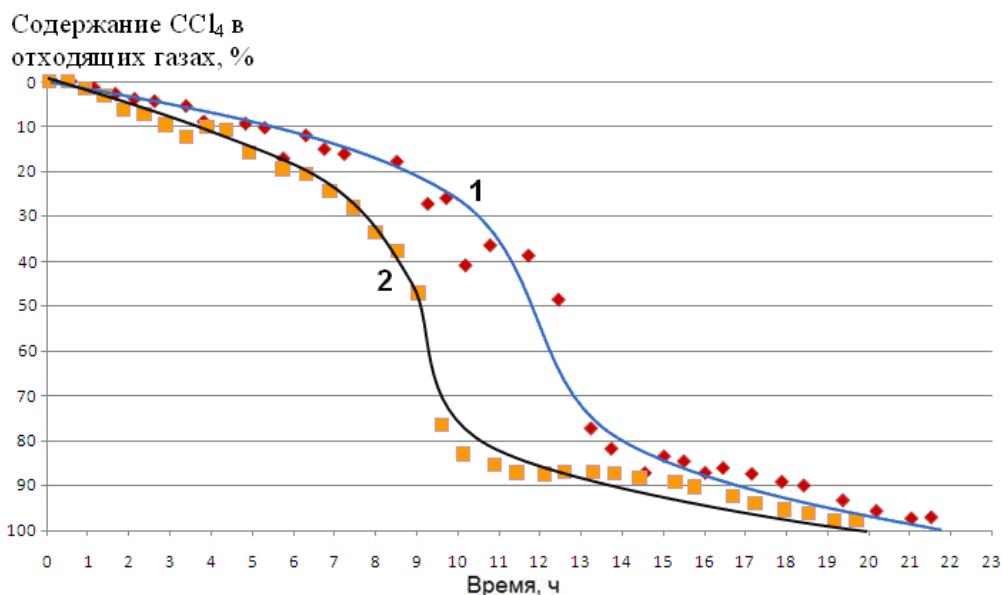
В отличие от данных ТПО катализатора, обработанного только СК-CO<sub>2</sub> (рис. 28, образец 3), экзотермический эффект, вызванный окислением углеводородной пленки, наблюдался при более низких температурах – в интервале 200-400 °С. Потеря массы образца на этом участке температур составила 5,62%. Результаты ТПО подтверждают предложенное выше объяснение совместного действия озона и СК-CO<sub>2</sub>. По-видимому, такая обработка приводит к разрушению органических отложений с большой молекулярной массой (C<sub>20</sub>-C<sub>26</sub>), находящихся на поверхности катализатора, и образованию более мелких фрагментов, которые окисляются в условиях ТПО при более низких температурах.

### 3.3.5. Регенерация катализатора озоном в СК-CO<sub>2</sub> с последующим высокотемпературным восстановлением

Данные РФЭС, представленные в разделе 3.3.7., подтвердили отсутствие металлического палладия на поверхности исследуемых катализаторов и присутствие активного металла в окисленных формах (PdO, PdO<sub>2</sub>). После обработки дезактивированного катализатора озоном в СК-CO<sub>2</sub> палладий

преимущественно находится в состоянии  $\text{PdO}_2$ . В этой связи представлялось интересным провести более длительное восстановление катализатора после регенерации  $\text{O}_3$  в  $\text{СК-CO}_2$  при повышенных температурах. Для этого образец восстанавливали водородом в течение часа при температуре  $280\text{ }^\circ\text{C}$ . Отметим тот факт, что данные условия восстановления водородом уже применяли для катализатора подобного типа, но в процессе приготовления  $\text{Pd/TiO}_2$  на основе  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  [73]. На рис. 31 представлены зависимости содержания  $\text{CCl}_4$  на выходе из реактора от времени реакции для исходного катализатора (кривая 1, образец 1) и для дезактивированного катализатора, обработанного озоном в  $\text{СК-CO}_2$  с последующим восстановлением в течение 1 часа при  $280\text{ }^\circ\text{C}$  (кривая 2, образец 6).

Из представленных данных (рис. 31) видно, что такая обработка приводит к практически полному восстановлению активности катализатора, конверсия  $\text{CCl}_4$  на первом этапе снижается так же медленно, как и в присутствии исходного катализатора. Заметим здесь, что навеска регенерированного катализатора была меньше навески исходного образца (30,4 мг и 54,7 мг, соответственно).



**Рис. 31.** Зависимость содержания  $\text{CCl}_4$  на выходе из реактора от времени при гидродегидрохлорировании: на исходном катализаторе  $\text{Pd/TiO}_2$  (образец 1) – кривая 1 и на дезактивированном катализаторе  $\text{Pd/TiO}_2$ , обработанном озоном в сверхкритическом диоксиде углерода с последующим восстановлением  $\text{H}_2$  при  $T=280\text{ }^\circ\text{C}$  в течение часа (образец 6) – кривая 2

Рассмотрим параметры, характеризующие активность исходного и регенерированных катализаторов в реакции ГДХ  $\text{CCl}_4$  на различных участках кривых (табл. 14).

**Таблица 14.** Содержание  $\text{CCl}_4(\%)$  в отходящих газах на разных временных промежутках и число оборотов реакции для катализаторов  $\text{Pd/TiO}_2$

Катализатор	Время реакции, час,			TON
	0	7	11	
Исходный	0	1	16	$1,42 \cdot 10^5$
Обработанный $\text{СК-CO}_2$	30	35	88	$0,29 \cdot 10^5$
Регенерированный $\text{O}_3$ в $\text{СК-CO}_2$	0	3,5	22	$1,25 \cdot 10^5$
Регенерированный $\text{O}_3$ в $\text{СК-CO}_2$ и восстановленный $\text{H}_2$ ( $T=280^\circ\text{C}$ , 1 час)	0	1	7	$2,07 \cdot 10^5$

Как видно из таблицы, значение TON исходного катализатора составляет  $1,42 \cdot 10^5$ , после регенерации озоном в  $\text{СК-CO}_2$  –  $1,25 \cdot 10^5$ , а после регенерации  $\text{СК-CO}_2$  всего лишь  $0,29 \cdot 10^5$ . Отметим, что значение TON для катализатора, регенерированного озоном в  $\text{СК-CO}_2$  с последующим высокотемпературным восстановлением, оказалось даже больше, чем у исходного образца и составило  $2,07 \cdot 10^5$ .

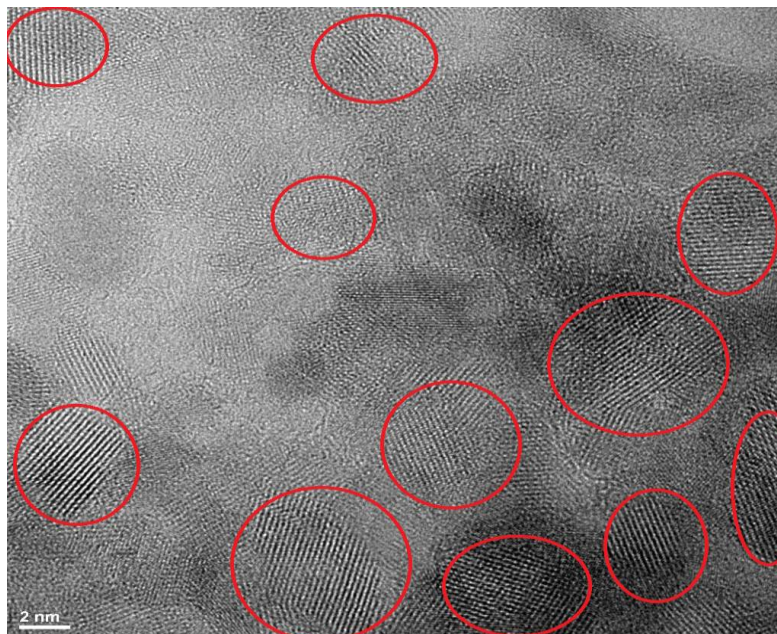
Отсюда можно заключить, что регенерация катализатора  $\text{Pd/TiO}_2$  озоном в  $\text{СК-CO}_2$  должна включать два этапа: обработку окислительным агентом и последующее восстановление при относительно высокой температуре.

### **3.3.6. Исследование катализаторов $\text{Pd/TiO}_2$ методом просвечивающей электронной микроскопии**

В дополнение к исследованиям самих процессов регенерации образцов  $\text{Pd/TiO}_2$  катализаторов озоном и  $\text{CO}_2$ , проведена работа по определению

изменения природы и структуры активного компонента катализатора на молекулярном и нано уровне.

На рис. 32 приведены данные ПЭМ исходного катализатора Pd/TiO<sub>2</sub> (образец 1).



**Рис. 32.** Данные ПЭМ исходного катализатора (образец 1)

Межплоскостные расстояния найденных частиц  $d = 2,599$  и  $1,681 \text{ \AA}$  указывают на то, что, и в исходном, и в дезактивированном катализаторах на его поверхности отсутствует металлический Pd. Он находится на поверхности катализатора в двух окисленных состояниях: PdO и PdO<sub>2</sub>, соответственно. По-видимому, металлический палладий на поверхности носителя окисляется при хранении материала на воздухе.

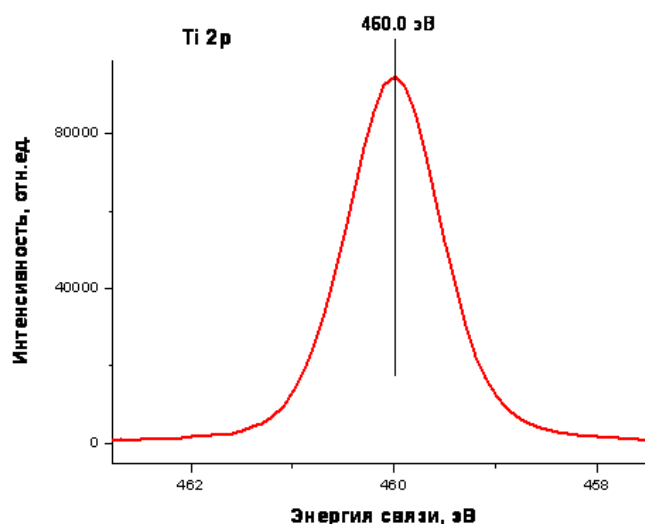
Полученные данные подтверждаются результатами исследования методом РФЭС.

### **3.3.7. Исследование катализаторов Pd/TiO<sub>2</sub> методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии**

Методом РФЭС исследовано пять образцов катализатора Pd/TiO<sub>2</sub>: исходный образец 1, дезактивированный образец 2, дезактивированный и обработанный СК-CO<sub>2</sub> образец 3, дезактивированный и обработанный

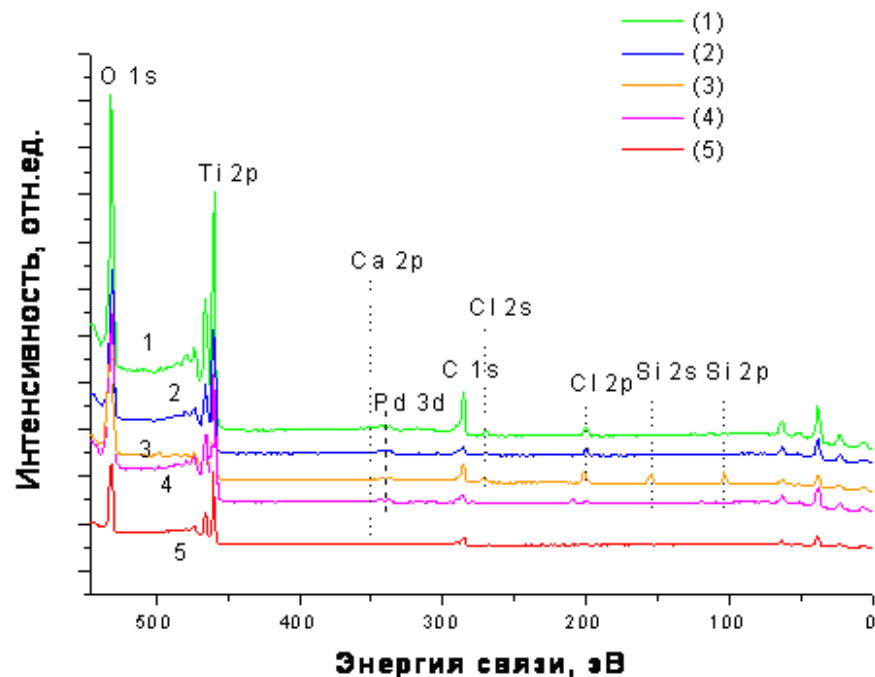
озоном в СК-СО<sub>2</sub> образец 4, а также носитель TiO<sub>2</sub> образец 5. Расчет вели по спин-орбитальным расщеплениям, имеющим наиболее сильный сигнал.

Чтобы учесть заряд поверхности исследуемого образца при действии рентгеновского излучения, было необходимо провести калибровку спектров. Поскольку во всех образцах катализатора присутствуют углеродные включения, калибровку спектров носителя (TiO<sub>2</sub>) проводили по пику C 1s. Энергия пика титана 2p<sub>3/2</sub> при этом составляла 460.0 эВ (рис. 33). Эту величину в дальнейшем использовали для калибровки спектров всех остальных образцов. Для расшифровки значений полученных нами величин энергий связей использовали данные, приведенные в [146, 147]. Это позволило определить состав палладиевых соединений на поверхности катализатора.



**Рис. 33.** Спектр РФЭС для носителя TiO<sub>2</sub> (образец 5)

На рис. 34 представлены обзорные спектры исследуемых образцов.



(1) - Исходный катализатор (образец 1); (2) - дезактивированный в реакции ГДХ  $\text{CCl}_4$  (образец 2); (3) - обработанный в СК- $\text{CO}_2$ , дезактивированный катализатор (образец 3); (4) - обработанный озоном в СК- $\text{CO}_2$ , дезактивированный катализатор (образец 4); (5) - носитель  $\text{TiO}_2$  (анатаз) (образец 5).

**Рис. 34.** Обзорные спектры РФЭС исследуемых образцов катализатора Pd/ $\text{TiO}_2$ :

Как видно из обзорных спектров, в образцах присутствуют следующие элементы: кислород ( $E_{\text{св.}} \approx 531,3$  эВ), титан ( $E_{\text{св.}} \approx 460,0$  эВ), углерод ( $E_{\text{св.}} \approx 285,0$  эВ) и хлор ( $E_{\text{св.}} \approx 200$  эВ). Во всех образцах (кроме образца носителя) также присутствует палладий ( $E_{\text{св.}} \approx 336,4$  эВ). Помимо этих основных элементов, в составе образцов обнаружена небольшая примесь кальция ( $E_{\text{св.}} \approx 347,2$  эВ). Точное количественное определение содержания этой примеси на поверхности образцов катализатора было затруднено в силу методических ограничений. Следует отметить, что в образцах исходного катализатора (образец 1) и носителя (образец 5) содержание Ca больше, чем в остальных образцах.

В связи с тем, что активным компонентом в реакции гидродеchlorирования  $\text{CCl}_4$  является палладий, представлялось важным

проследить за изменением его состояния в результате дезактивации катализатора и последующей регенерации.

С этой целью находили отношение Pd/Ti для всех исследованных образцов. Так как глубина анализа исследуемой поверхности методом РФЭС не превышает 10 нм, то постоянство этого отношения должно свидетельствовать об отсутствии изменений в содержании палладия на поверхности или размеров его частиц. Известно, что чувствительность для палладия больше, по сравнению с титаном, поэтому необходимо было провести сравнение интенсивности пиков Ti в зоне 3p с интенсивностью пиков в области Ti 2p. Полученные соотношения приведены в табл. 15.

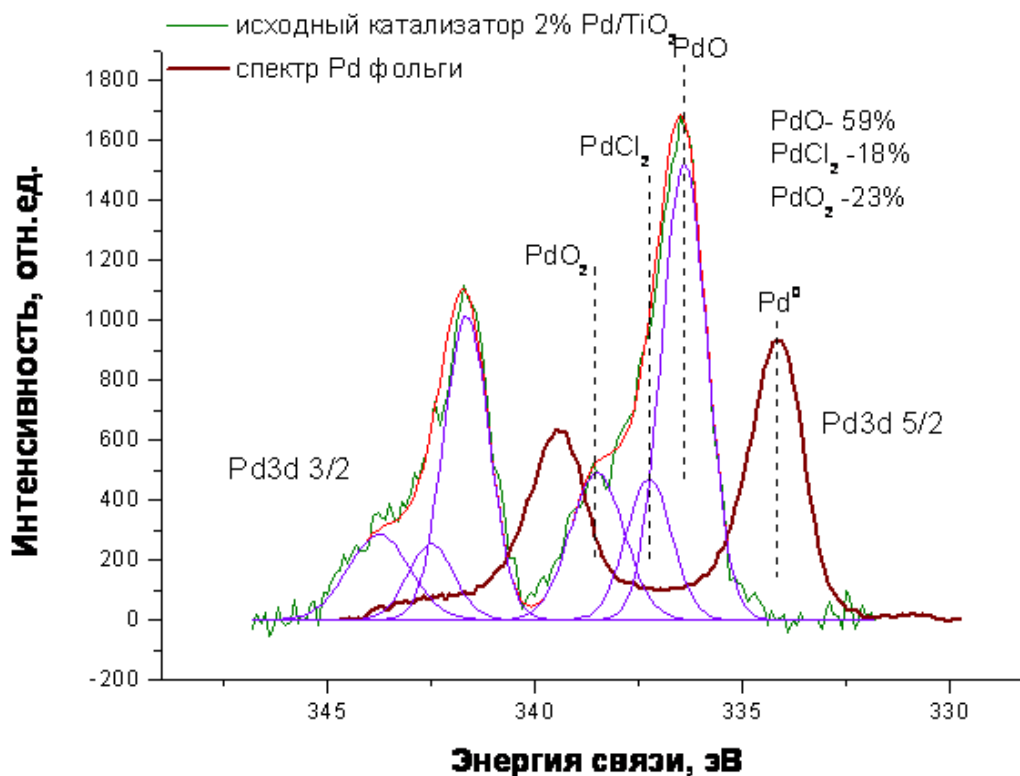
**Таблица 15.** Отношение интенсивностей пика Ti 3p и Ti 2p для разных образцов катализатора Pd/TiO<sub>2</sub> с номинальным содержанием палладия (2 мас.%)

Образец	Ti 3p/Ti 2p
1	0.16
2	0.17
3	0.17
4	0.16
5	0.16

Обозначения образцов, как на рис. 34

Из представленных данных видно, что отношения Pd/Ti и Ti 3p/Ti 2p практически неизменны в разных образцах, и, следовательно, можно говорить о том, что размер частиц палладия не меняется при реакции ГДХ CCl<sub>4</sub> и в процессе регенераций различными методами.

На рис. 35 представлен спектр высокого разрешения Pd 3d (в двух спин-орбитальных расщеплениях) в исходном Pd/TiO<sub>2</sub> в сравнении со спектром металлического палладия (фольга).

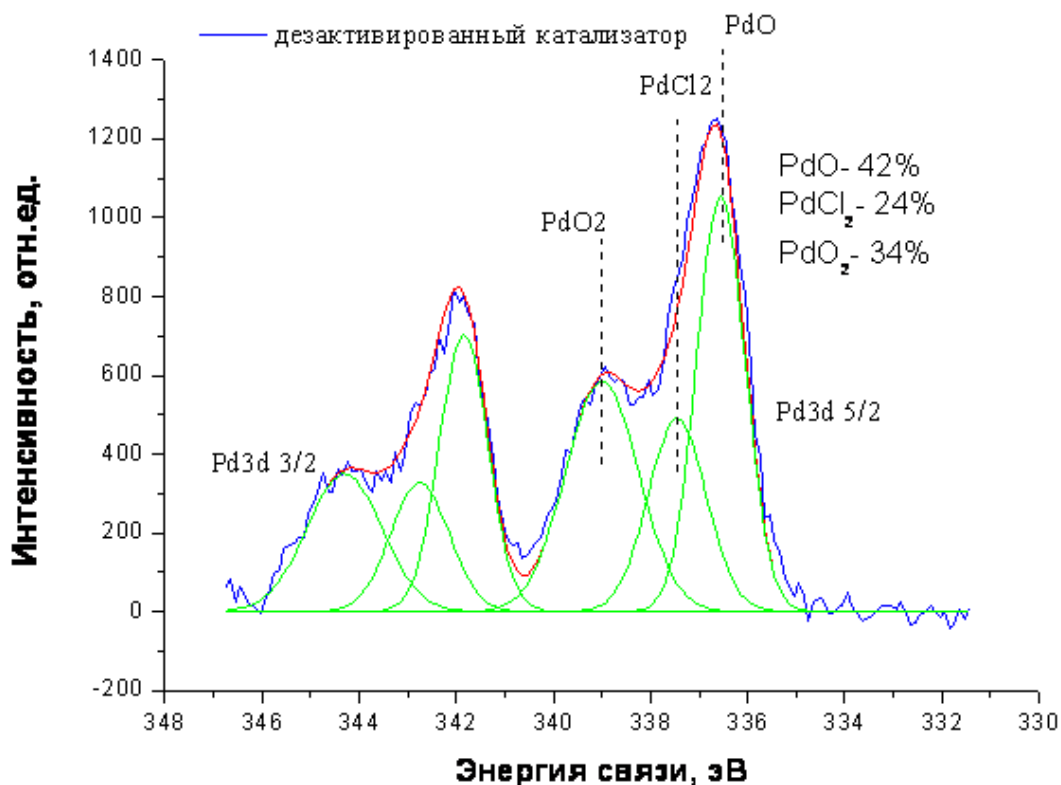


**Рис. 35.** Спектры Pd 3d исходного катализатора и металлического палладия (Pd<sup>0</sup>)

Оценку количественного соотношения содержания форм палладия проводили по результатам деконволюции экспериментального спектра, используя для этого справочные данные для различных форм Pd [146,147]. Такая оценка показала, что в исходном катализаторе действительно отсутствует Pd<sup>0</sup>. В образце исходного катализатора палладий находится в трех состояниях: PdO (59%), PdCl<sub>2</sub> (18%) и PdO<sub>2</sub> (23%). Поскольку размер частиц палладия в исходном катализаторе очень мал, они быстро окисляются на воздухе, и весь металлический палладий переходит в PdO и PdO<sub>2</sub>. В исходном образце присутствует вполне значимое количество хлорида палладия, что вполне понятно, так как для приготовления катализатора применяли PdCl<sub>2</sub>.

На рис. 36 приведен спектр Pd 3d катализатора, дезактивированного в процессе ГДХ CCl<sub>4</sub>.

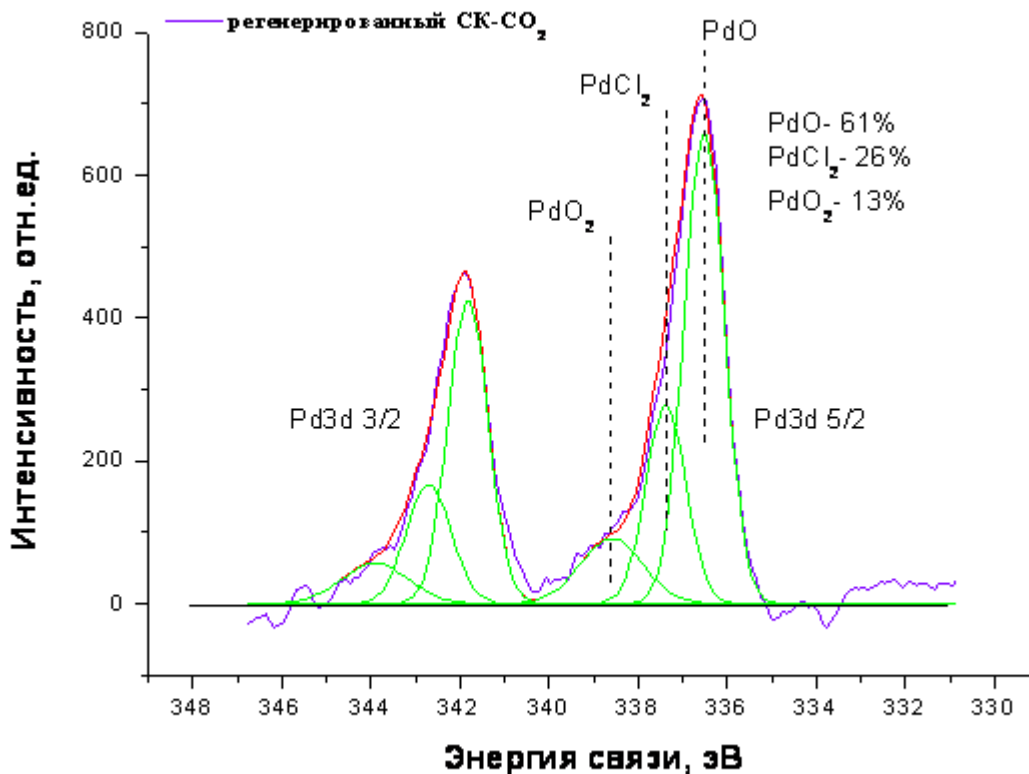




**Рис. 36.** Спектр Pd 3d дезактивированного катализатора (образец 2)

В данном случае палладий также находится в трех окисленных состояниях (PdO, PdCl<sub>2</sub>, PdO<sub>2</sub>), однако содержание PdO<sub>2</sub> и PdCl<sub>2</sub> несколько увеличилось, а содержание PdO снизилось по сравнению с исходным катализатором. Скорее всего, это связано с тем, что в ходе реакции ГДХ CCl<sub>4</sub> образуется HCl, который взаимодействует с PdO с образованием хлорида палладия.

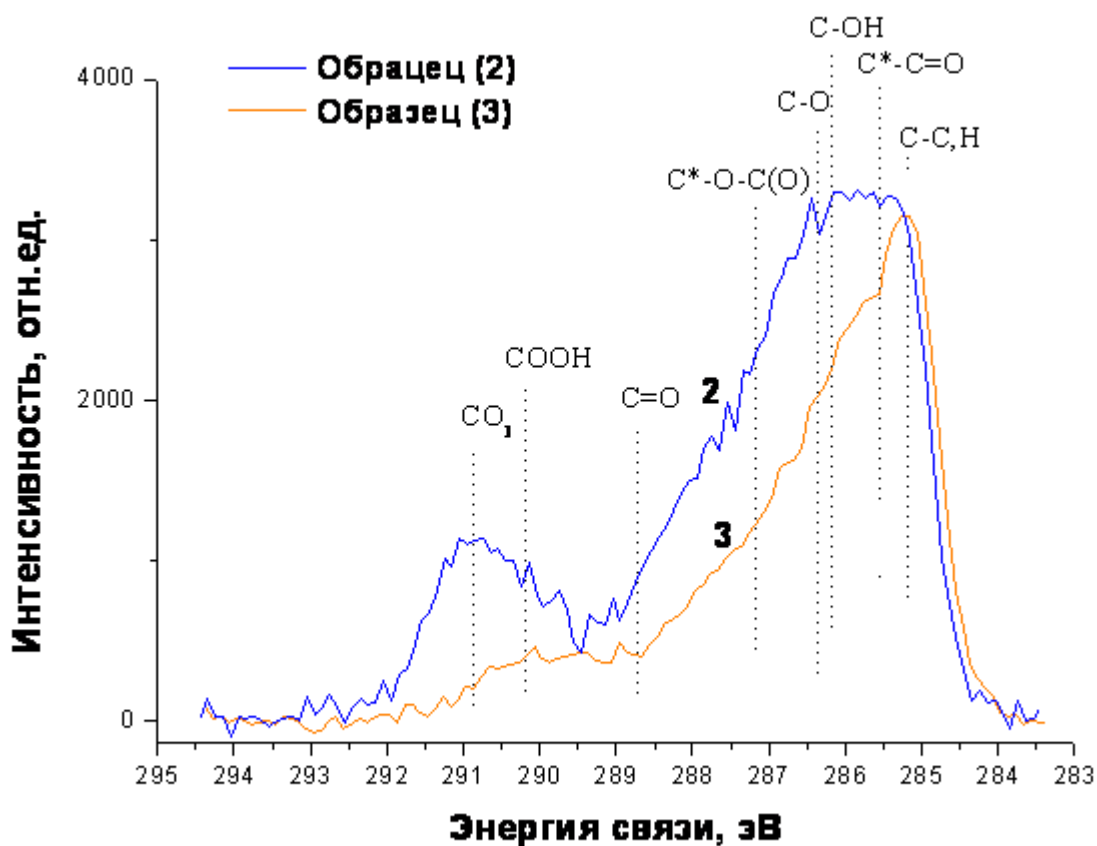
На рис. 37 приведен спектр области Pd 3d образца 3, полученного обработкой дезактивированного катализатора СК-CO<sub>2</sub>.



**Рис. 37.** Спектр Pd 3d катализатора, регенерированного в СК-СО<sub>2</sub> (образец 3)

В этом образце наблюдается снижение содержания PdO<sub>2</sub> (13%) и увеличение PdO (61%) при сохранении содержания PdCl<sub>2</sub> (26%). Этот результат подтверждает легкое изменение валентного состояния палладия при различных воздействиях. Причина наблюдаемого эффекта пока неясна, но, возможно, некоторое восстановление окисленной формы Pd при обработке сверхкритическим диоксидом углерода происходит с участием углерода, присутствующего на поверхности дезактивированного катализатора.

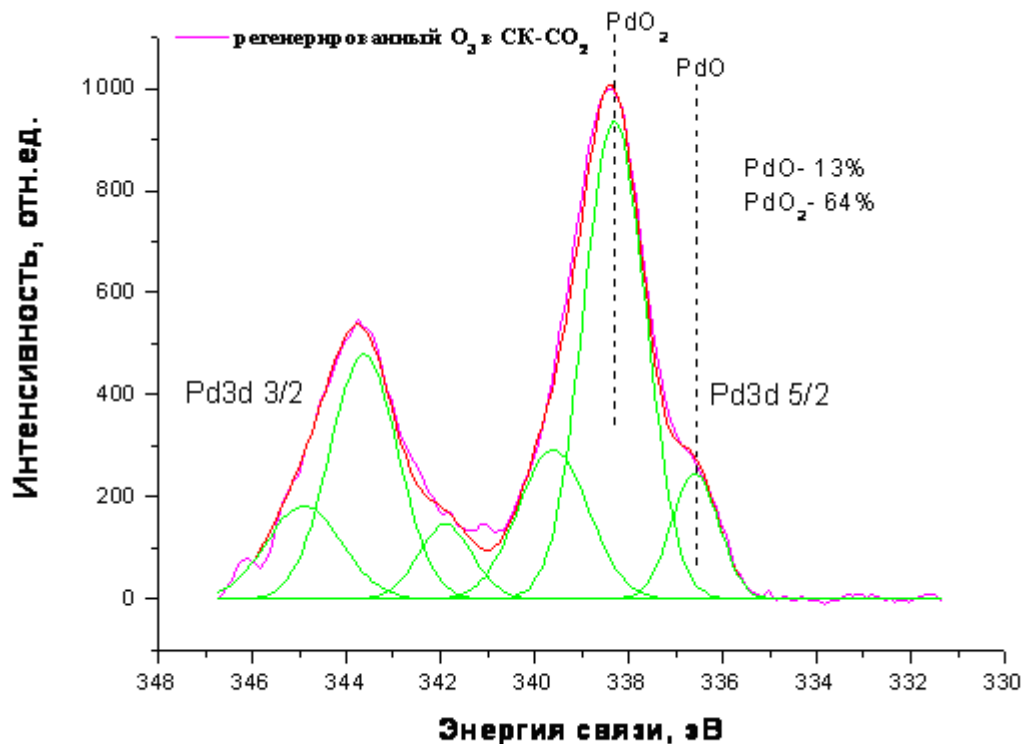
На рис. 38 приведен спектр области C 1s образцов 2 и 3. Как показывает сравнение этой области спектра для образцов 2 и 3, количество углерода существенно снижается после обработки в СК-СО<sub>2</sub>, по сравнению с дезактивированным катализатором.



**Рис. 38.** Спектры C 1s дезактивированного катализатора (образец 2) и катализатора, регенерированного в СК-СО<sub>2</sub> (образец 3)

На рис. 38, видно, что площадь углеродного пика образца 2 больше соответствующего пика образца 3. Отсюда следует, что обработка дезактивированного катализатора сверхкритическим диоксидом углерода приводит к уменьшению общего содержания углерода, преимущественно за счет снижения относительного количества функциональных групп COOH, C=O, «C\*»-O-C(O), C-O, C-OH, «C\*»-C=O, CO<sub>3</sub>, но при этом группы C-C, C-N остаются на поверхности в прежнем количестве. Символ «C\*» означает вторичный сдвиг, который возникает вследствие смещения сигнала при исследовании методом РФЭС.

На рис. 39 приведен спектр образца 4, полученного обработкой дезактивированного катализатора Pd/TiO<sub>2</sub> озоном в СК-СО<sub>2</sub>.



**Рис. 39.** Спектр Pd 3d катализатора, регенерированного озоном в  $CH_4-CO_2$  (образец 4)

В этом случае имеет место значительное снижение содержания PdO (13%) и увеличение содержания PdO<sub>2</sub> (64%), по сравнению с предыдущими образцами. Известно, что оксид палладия (IV) образуется при действии озона на соли палладия (II) [148]. В нашем случае в дезактивированном образце присутствует хлорид палладия, который под воздействием озона может измениться до PdO<sub>2</sub>.

В спектре O 1s образца 4 (рис. 34) присутствует пик с энергией 533,5 эВ, который соответствует кислороду, связанному с кремнием, однако в обзорном спектре образца 4 отсутствует пик Si. С другой стороны, в обзорном спектре образца 4 обнаружен пик Cl 2p с энергией 207,0 эВ, который соответствует состоянию ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>. Таким образом, дополнительный пик в спектре O 1s можно приписать к состоянию ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>.

Поскольку ширина пика Ti 2p 3/2 для образца 4 больше, чем аналогичного пика в спектре носителя, можно предположить, что спектр

содержит 2 состояния титана: первое, соответствующее энергии титана в  $TiO_2$ , а второе - в  $TiClO_4$ . Эти предположения согласуются с результатами анализа спектров  $Cl\ 2p$  и  $O\ 1s$ , а также с литературными данными [146, 147].

## **Выводы**

1. Впервые показана эффективность удаления продуктов уплотнения с поверхности отработанных гетерогенных платинорениевых и палладиевых катализаторов обработкой  $O_3/СК-CO_2$ ; предложенный метод не приводит к потере активных компонентов и к структурным изменениям носителя в гетерогенных катализаторах.

2. Определены оптимальные условия удаления продуктов уплотнения с поверхности этих катализаторов – трехкратная 2-х часовая обработка  $O_3/СК-CO_2$  при температуре  $50\ ^\circ C$  и количестве  $2,5$  ммоль  $O_3/г$  образца.

3. Обработанный смесью  $O_3/СК-CO_2$  отработанный промышленный  $Pt-Re/\gamma-Al_2O_3$  катализатор риформинга марки RU-125 проявляет на  $20\ \%$  более высокую активность, чем исходный; при этом селективность обоих образцов близка.

4. При обработке дезактивированного катализатора  $Pd/TiO_2$  смесью  $O_3/СК-CO_2$  наблюдается эффективное удаление продуктов уплотнения с его поверхности, но при этом протекает глубокое окисление палладия; последующее восстановление водородом при  $280\ ^\circ C$  в течение 1 часа позволяет полностью восстановить исходную активность и повысить стабильность катализатора.

**Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:**

1. Гайдамака С.Н., Тимофеев В.В., Гурьев Ю.В., Леменовский Д.А., Брусова Г.П., Паренаго О.О., Баграташвили В.Н., Лунин В.В. Обработка закоксованного катализатора Pt-Re/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> высококонцентрированным озоном, растворенным в сверхкритическом диоксиде углерода // СКФ-ТП. 2010. Т. 5. № 3. С. 76-91.
2. Lokteva E. S., Lazhko A. E., Golubina E. V., Timofeev V. V., Naumkin A. V., Yagodovskaya T. V., Gaidamaka S. N., Lunin V. V. Regeneration of Pd/TiO<sub>2</sub> catalyst deactivated in reductive CCl<sub>4</sub> transformations by the treatment with supercritical CO<sub>2</sub>, ozone in supercritical CO<sub>2</sub> or oxygen plasma // J. Supercrit. Fluid. 2011. V. 58. № 2. P. 263-271.
3. Гайдамака С.Н., Тимофеев В.В., Леменовский Д.А., Кардашев С.В., Паренаго О.О., Баграташвили В.Н., Сергиенко С.А., Брусова Г.П., Лунин В.В. О возможности сверхкритической флюидной регенерации промышленного катализатора риформинга Pt-Re/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в смесях O<sub>3</sub>/CO<sub>2</sub> // Катализ в промышленности. 2013. №3. С. 27-33.
4. Гайдамака С.Н., Тимофеев В.В., Леменовский Д.А., Паренаго О.О., Баграташвили В.Н., Лунин В.В. Обработка озоном в сверхкритическом диоксиде углерода закоксованной модельной металлсодержащей гетерогенной системы Pt-Re/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Международная научно-практическая конференция «Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации», 2009, Суздаль, С. 69.
5. Гайдамака С.Н., Тимофеев В.В., Товбин Ю.К. Обработка озоном в сверхкритическом диоксиде углерода закоксованной модельной металлсодержащей гетерогенной системы Pt-Re/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Всероссийская конференция «Физико-химические аспекты технологии наноматериалов, их свойства и применение», посвящённая 50-летию со дня образования филиала НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 2009, Москва, С. 35.

6. Гайдамака С.Н. Обработка Pt-Re/ $\gamma$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> дезактивированного катализатора озоном в среде сверхкритического CO<sub>2</sub> // Материалы XVI Международной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов 2009», Секция «Химия», Подсекция «Катализ», 2009, Москва, Т. 1, С. 3
7. Гайдамака С.Н., Тимофеев В.В., Лунин В.В. Удаление кокса при обработке дезактивированного Pt-Re/ $\gamma$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора высококонцентрированным озоном, растворённым в сверхкритическом диоксиде углерода // Материалы Всероссийской школы молодых учёных «Сверхкритические флюидные технологии в решении экологических проблем», 2010, Архангельск, С. 25-29.
8. Леменовский Д.А., Тимофеев В.В., Бруслова Г.П., Баграташвили В.Н., Попов В.К., Гайдамака С.Н., Лунин В.В. Реакции озона в сверхкритическом CO<sub>2</sub> // Материалы Всероссийской школы молодых учёных «Сверхкритические флюидные технологии в решении экологических проблем», 2010, Архангельск, С. 15-16.
9. Гайдамака С.Н., Тимофеев В.В., Лунин В.В. Применение озона, растворённого в сверхкритическом CO<sub>2</sub>, для деструкции коксовых отложений на поверхности Pt-Re/ $\gamma$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора // Материалы 31-го Всероссийского семинара «Озон и другие экологически чистые окислители. Наука и технология», 2010, Москва, С. 272-278.
10. Гайдамака С.Н. Обработка закоксованного катализатора Pt-Re/ $\gamma$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> высококонцентрированным озоном, растворённым в сверхкритическом диоксиде углерода // Материалы XVII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов 2010», Секция «Химия», Подсекция «Катализ», 2010, Москва, Т. 1, С. 3.
11. Локтева Е.С., Лажко А.Э., Голубина Е.В., Тимофеев В.В., Наумкин А.В., Ягодковская Т.В., Гайдамака С.Н., Лунин В.В. Регенерация 2% Pd/TiO<sub>2</sub> катализатора восстановительных превращений CCl<sub>4</sub> // VI Международная научно-практическая конференция «Сверхкритические

флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации», 2011,  
пос. Листвянка, Иркутской обл., С. 46-47.



## Список литературы

1. Лунин В.В., Тундо П., Локтева Е.С. «Зеленая» химия в России. Сб. статей. – М.: МГУ. 2004. 225 с.
2. Beltramini J., Trimm D.L. Activity, selectivity and coking over mono- and bi- metallic reforming catalysts // *Appl. Catal.* 1987. 32. P. 71-83.
3. Брукс Б.Т., Бурд С.Е., Куртц С.С., Шмерлииг Л. Химия углеводородов нефти. – М.: Гостоптехиздат. Т.1. 1958. 553 с.
4. Маслянский Г.Н., Шапиро Р.Н. Каталитический риформинг бензинов. – Л.: Химия. 1985. 212 с.
5. Parera J.M. *Catalytic Naphtha Reforming.* – New York: Marcel Dekker. 1985. 517 p.
6. Ахметов С.А. Лекции по технологии глубокой переработки нефти в моторные топлива: Учебное пособие. — СПб.: Недра. 2007. 312 с.
7. Владимиров А. И., Шелкунов В. А., Круглов С. А. Основные процессы и аппараты нефтепереработки. – М.: ООО «Недра-Бизнесцентр». 2002. 227 с.
8. Колесников И.М. Производство катализаторов. – М.: МИНХ им И.М. Губкина.1981. 94 с.
9. Triantafillou N.D., Miller J.T., Gates B.C. Iridium Clusters in KLTL Zeolite: Structure and Catalytic Selectivity for n-Hexane Aromatization // *J. Catal.* 1995. 155(1). p. 131-137.
10. Дорогочинская В.А, Хо Ш.Т., Топчиева К.В. О связи плотности бифункциональных платино-цеолитных катализаторов с их изомеризирующей активностью. Всесоюзная конференция по механизму гетерогенно-каталитических реакций. – М.: Наука. 1974. №45. 170 с.
11. Никишкин А.С., Злотников Л.Е., Бухтер А.И., Цыганов Н.Н., Маслянский Г.Н., Бурсиан Н.Р., Камушер Г.Д., Аспель Н.Б. Опыт работы установок каталитического риформинга // *Химия и технология топлив и масел.* 1964. №10. С. 6-9.

12. Liu K., Fung S.C., Ho T.C., Rumschitzki D.S. Heptane reforming over Pt-Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Reaction network, kinetics, and apparent selective catalyst deactivation // J. Catal. 2002. 206. P. 188–201.
13. Абдульминев К.Г., Ахметов А.Ф., Сайфуллин Н.Р., Соловьев А.С., Абдул-лахи Х.М. Производство ароматических углеводородов и высокооктановых бензинов фракционированием катализаторов риформинга // Баш. хим. ж. 2000. Т. 7. №2. С. 47-50.
14. Гуреев А. А. Производство высокооктановых бензинов. – М.: Химия. 1981. 457 с.
15. Grau J.M., Verderone R.J., Pieck C.L. Jablonski E.L., Parera J.M., Selectivity of Pt-Re-S/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cl reforming catalyst as a function of feed composition // Ind. Eng. Chem. Res. 1988. 27. P. 1751-1754.
16. Dexpert H., Lagarde P. Exafs studies of bimetallic Pt-Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts // J. Mol. Catal. 1984. 25. P. 347 – 355.
17. Баннов П.Г. Процессы переработки нефти. – М.: ЦНИИТЭ Нефтехим. 2000. 224 с.
18. Иванова А.С. Оксид алюминия: применение, способы получения, структура и кислотно-основные свойства. // Промышленный катализ в лекциях. 2009. №8. С. 7-61.
19. Егоров М.М., Игнатьева Л.А., Киселев В.Ф., Красильников К.Г., Топчиева К.В. Исследование свойств поверхности каталитически активной окиси алюминия // ЖФХ. 1962. Т. 36. Вып. 9. С. 1882-1889.
20. Carter J.L., McVicker G.B., Weissman W., Kmak W.S. Sinfelt J.H. Bimetallic catalysts; application in catalytic reforming // Appl. Catal. 1982. 3. P. 327-346.
21. Delannay F., Defosse C., Delmon B., Menon P.G., Froment G.F. Chloriding of Pt-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. Studies by transmission electron microscopy and X-ray photoelectron spectroscopy // Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 1980. 19(4) P. 537-541.

22. Pieck C.L., Sad M.R., Parera J.M. Chlorination of Pt-Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> during naphtha reforming // J. Chem. Tech. Biotechnol. 1996. 67. P. 61-66.
23. Castro A.A., Scelza O.A., Baronetti G.T., Fritzler M.A., Parera J.M. Chlorine adjustment in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and naphtha reforming catalysts // Appl. Catal. 1983. 6. P. 347-353.
24. Kluksdahl H.E. Reforming a sulfur-free naphtha with a platinum-rhenium catalyst. // US 3415737. December 10. 1968.
25. Querini C.A., Figoli N.S., Parera J.M. Hydrocarbons reforming on Pt-Re-S/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cl coked in a commercial reactor // Appl. Catal. 1989. 52. P. 249-262.
26. Barbier J. Deactivation of reforming catalysts by coking – a review // Appl. Catal. 1986. 23. P. 225-243.
27. Beltramini J.N., Datta R. Coke deposition on naphtha reforming catalysts: II. Influence of the addition of a second metal to platinum // React. Kinet. Catal. Lett. 1991. V. 44. №2. P. 353-359.
28. Laiyuan C., Yueqin N., Jingling Z., Liwu L., Xihui L., Sen C. Role of sulfur in a skewed reforming catalyst with a low platinum content and a high rhenium-to-platinum ratio // Appl. Catal. A-Gen. 1993. 97. P. 133-143.
29. Bickle G. M., Beltramini J.N., Do D. D. Role of sulfur in catalytic reforming of hydrocarbons on platinum-rhenium/alumina // Ind. Eng. Chem. Res. 1990. 29. P. 1801-1807.
30. Bickle G.M., Biswas J., Do D.D. Role of sulphur in catalytic reforming of hydrocarbons on platinum/alumina // Appl. Catal. 1988. 36. P. 259-276.
31. Островский Н. М. Кинетика дезактивации катализаторов. – М.: Наука. 2001. 209 с.
32. Figoli N.S., Beltramini J.N., Martinelli E.E., Sad M.R., Parera J.M. Operational conditions and coke formation on Pt-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reforming catalyst // Appl. Catal. 1983. 6. P. 19-32.
33. Parera L.M., Querini C.A., Figoli N.S. Deactivation of the Pt-Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalytic functions during a commercial cycle // Appl. Catal. 1988. 44. P. L1-L8.

34. Barbier J., Churin E., Marecot P., Menezo J.C. Deactivation by coking of platinum/alumina catalysts. Effects of operating temperature and pressure // *Appl. Catal.* 1988. 36. P. 277-285.
35. Руденко А.П., Кулакова И.И., Курганова С.Я. Научные основы каталитической конверсии углеводородов. – Киев: "Наукова Думка". 1977. 205 с.
36. Крылов О.В. Гетерогенный катализ. – М.:ИКЦ "Академкнига". 2004. 679 с.
37. Brodskii E.S., Lukashenko I.M., Lebedevskaya V.G. Resins and asphaltenes of coke deposits on alumina/cobalt/molybdenum hydrocracking catalyst // *Neftepererab. Neftekhim.* 1975. V.18. №2. P. 5-7.
38. Best D.A., Wojciechowski B.W. On identifying the primary and secondary products of the catalytic cracking of cumene // *J. Catal.* 1977. 47. P. 11-27.
39. Eisenbach D., Gallei E. Infrared spectroscopic investigations relating to coke formation on zeolites: I. Adsorption of hexene-1 and n-hexane on zeolites of type Y // *J. Catal.* 1979. 56. P. 377-389.
40. Шарова Е.С., Фалеев С.А., Иванчина Э.Д., Полубоярцев Д.С., Кравцов А.В. Исследование состава и свойств Pt-катализаторов промышленного процесса риформинга бензинов // *Известия ТПУ.* 2012. Т. 320. № 3. С. 89-92.
41. Pal A.K., Bhowmlck M., Srlvastava R.D. Deactivation kinetics of platinum-rhenium reforming catalyst accompanying the dehydrogenation of methylcyclohexane // *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 1986. 25. P. 236-241.
42. Bartholomew C.H. Mechanisms of catalyst deactivation // *Appl. Catal. A-Gen.* 2001. 212. P. 17–60.
43. Querini C.A., Fung S.C. Coke and product profiles formed along the catalyst bed during n-heptane reforming. II. Influence of S on Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pt–Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // *J. Catal.* 1996. 161. P. 263–273.
44. Jovanovic M.R., Putanov P.S. Nature and distribution of coke formed on mono-metallic platinum and bimetallic platinum-rhenium catalysts // *Appl. Catal. A-Gen.* 1997. 159. P. 1-7.

45. Parera J.M., Figoli N.S., Traffano E.M., Beltramini J.N., Martinelli E.E. The influence of coke deposition on the functions of a Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cl bifunctional catalyst // *Appl. Catal.* 1983. 5. P. 33-41.
46. Pradhan A.R., Wu J.F., Jong S.J., Tsai T.C., Liu S.B. An ex situ methodology for characterization of coke by TGA and <sup>13</sup>C CP-4AS NMR spectroscopy // *Appl. Catal. A-Gen.* 1997. 165. P. 489-497.
47. Querini C.A., Fung S.C. Temperature-programmed oxidation technique: kinetics of coke-O<sub>2</sub>, reaction on supported metal catalysts // *Appl. Catal. A-Gen.* 1994. 117. P. 53-74.
48. Pieck C.L., Querini C.A., Parera J.M. Influence of O<sub>2</sub> and O<sub>3</sub> regeneration on the metallic phase of Pt-Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst // *Appl. Catal. A-Gen.* 1997. 165. P. 207-218.
49. Pieck C.L., Verderone R.J., Jablonski E.L., Parera J.M. Burning of coke on Pt-Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst Activation energy and oxygen reaction order // *Appl. Catal.* 1989. 55. P. 1-10.
50. Pieck C.L., Jablonski E.L., Parera J.M., Frety R., Lefebvre F. Characterization of residual coke during burning // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1992. 31. P. 1017-1021.
51. Pieck C.L., Parera J.M. Comparison of coke burning on catalysts coked in a commercial plant and in the laboratory // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1989. 28. P. 1785-1788.
52. Bauer F., Chen W.H., Zhao Q., Freyer A., Liu S.B. Improvement of coke-induced selectivation of H-ZSM-5 during xylene isomerization // *Micropor. Mesopor. Mat.* 2001. V.47. P. 67-77.
53. Meriaudeau P., Abdul Hamid S.B., Naccache C. Propane conversion on Ga-HZSM-5: effect of aging on the dehydrogenating and acid functions using pyridine as an IR probe // *J. Catal.* 1993. V.139(2). P. 679-682.
54. Ren X.H., Bertmer M., Stapf S., Demco D.E., Blumich B., Kern C., Jess A. Deactivation and regeneration of a naphtha reforming catalyst // *Appl. Catal. A-Gen.* 2002. 228. P. 39-52.

55. Sahoo S.K., Ray S.S., Singh I.D. Structural characterization of coke on spent hydroprocessing catalysts used for processing of vacuum gas oils // *Appl. Catal. A-Gen.* 2004. 278. P. 83-91.
56. Magnoux P., Cerqueira H.S., Guisnet M. Evolution of coke composition during ageing under nitrogen // *Appl. Catal. A-Gen.* 2002. 235. P. 93-99.
57. Hauser A., Stanislaus A., Marafi A., Al-Adwani A. Initial coke deposition on hydrotreating catalysts. Part II. Structure elucidation of initial coke on hydrodematallation catalysts // *Fuel.* 2005. V. 84. P. 259-269.
58. Karge H.G. Coke formation on zeolites // *Stud. Surf. Sci. Catal.* 2001, V. 137. P. 707-746.
59. Eberly J. P. E., Kimberlin J. C. N., Miller W. H., Drushel H. V. Coke formation on silica-alumina cracking catalysts // *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.* 1966. V. 5. P. 193-198.
60. Karge H. G., Boldingh E. P. In-situ IR investigation of coke formation on dealuminated mordenite catalysts // *Catal. Today.* 1988. V. 3. P. 53-63.
61. Грассели Дж., Снейвили М., Балкин Б., Применение спектроскопии КР в химии. Пер. с англ. Пазюк Е. А. – М.: Мир. 1984. 216 с.
62. Кэри П., Применение спектроскопии КР и РКР в биохимии. Пер. с англ. Соловьянов А. А. – М.: Мир. 1985. 272 с.
63. Koh J.H., Lee J.J., Kim H., Cho A., Moon S.H. Correlation of the deactivation of CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in hydrodesulfurization with surface carbon species // *Appl. Catal. B-Environ.* 2009. 86. P. 176–181.
64. Pines H. *The Chemistry of Hydrocarbons Conversions.* – New York: Academic Press. 1981. 170 p.
65. Лунин В.В., Локтева Е.С. Каталитическое гидродеchlorирование органических соединений // *Изв. АН. Сер. Хим.* 1996. № 7. С. 1609-1624.
66. Ростовщикова Т.Н., Локтева Е.С., Качевский С.А., Занавескин К.Л. Новые катализаторы для экологически безопасной переработки хлорированных органических соединений // *Катализ в промышленности.* 2009. № 3. С. 47-53.

67. Занавескин К.Л., Занавескин Л.Н., Швец В.Ф., Смирнов В.В., Локтева Е.С., Суровикин Ю.В. Переработка полихлорбифенилов и технических жидкостей на их основе. Часть 1. Каталитическое гидродехлорирование полихлорбензолов // Химическая промышленность сегодня. 2011. №1. С. 43-52.
68. Локтева Е.С., Качевский С.А., Туракулова А.О., Голубина Е.В., Лунин В.В., Ермаков А.Е., Уймин М.А., Мысик А.А. Гидродехлорирование хлорбензола в паровой фазе в присутствии нанокompозитов металл-углерод на основе никеля, палладия и железа // ЖФХ. 2009. Т. 83. № 8. С.1463-1470.
69. Лунин В.В., Смирнов В.В., Локтева Е.С., Занавескин Л.Н., Конорев О.А. Способ переработки полихлорорганических отходов. // Ru 2315030. Опубликовано 20.01.2008.
70. Urbano F.J., Marinas J.M. Hydrogenolysis of organohalogen compounds over palladium supported catalysts // J. Mol. Catal. A: Chem. 2001. V. 173. P. 329-345.
71. Chen N., Rioux R.M., Ribeiro F.H. Investigation of reaction steps for the hydrodechlorination of chlorine-containing organic compounds on Pd catalysts // J. Catal. 2002. V. 211. P. 192-197.
72. Weiss A.H., Gambhir B.S., Leon R.B. Hydrodechlorination of carbon tetrachloride // J. Catal. 1971. V.22 (2). P. 245-253.
73. Голубина Е.В. Формирование активной поверхности Pd-содержащих катализаторов в реакции гидродехлорирования хлорсодержащих органических соединений // Дисс. на соискание ученой степени канд. хим. наук. – М.: МГУ. 2004. 171 с.
74. Белокопытов Ю.В., Хабер Н.В., Билоус А.И., Давиденко И.В. Комплексная переработка и ликвидация отходов хлорорганических производств. Гетерогенно-каталитический гидрогенолиз некоторых хлорорганических соединений // Экотехнологии и ресурсосбережение. 1995. Т. 2. С. 54-57.

75. Дасаева Г.С., Трегер Ю.А., Моисеев И.И., Занавескин Л.Н. Жидкофазное каталитическое гидродехлорирование четыреххлористого углерода // Химическая Промышленность. 1996. Т. 6. С. 16-20.
76. Golubina E.V., Lokteva E.S., Lunin V.V., Turakulova A.O., Simagina V.I., Stoyanova I.V. Modification of the supported palladium catalysts surface during hydrodechlorination of carbon tetrachloride // Appl. Catal. A-Gen. 2003. 241 (1-2). P. 123-132.
77. Gomes-Sainero L.M., Grau J.M., Arcoya A., Seoane X.L. Carbon-supported palladium catalysts for liquid-phase hydrodechlorination of carbon tetrachloride to chloroform // Stud. Surf. Sci. Catal. 2000. V.130. P. 2009-2014.
78. Radovic L.R., Rodrigues-Reinoso F. Chemistry and Physics of Carbon. – New York: Marcel Dekker. 1997. 243 p.
79. Stakheev A.Yu., Kustov L.M. Effects of the support on the morphology and electronic properties of supported metal clusters: modern concepts and progress in 1990s // Appl. Catal. A-Gen. 1999. V.188. P. 3-35.
80. Yuanzhi Li, Yining F., Yang H., Boliang X., Feng L., Mingfeng Y., Yi C. Strong metal-support interaction and catalytic properties of anatase and rutile supported palladium catalyst Pd/TiO<sub>2</sub> // Chem. Phys. Lett. 2003. V.372. P. 160-165.
81. Rodriguez-Reinoso F. The role of carbon materials in heterogeneous catalysis // Carbon. 1998. V. 36 (3). P. 159-175.
82. Аль-Вадхав Х.А. Углеродные носители и синтез палладиевых катализаторов на их основе // Вестник МИТХТ. 2012. Т. 7. № 1. С. 3-18.
83. Семиколенов В.А. Современные подходы к приготовлению катализаторов «палладий на угле» // Успехи химии. 1992. Т. 61. № 2. С. 320–331.
84. Toebes M.L., van Dillen J.A., de Jong K.P. Synthesis of supported palladium catalysts // J. Mol. Catal. A: Chemical. 2001. 173. P. 75–98.
85. van de Sandt E.J.A.X., Wiersma A., Makkee M., van Bekkum H., Moulijn J.A. Selection of activated carbon for the selective hydrogenolysis of CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub>



(CFC-12) into CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub> (HFC-32) over palladium-supported catalysts // *Appl. Catal. A-Gen.* 1998. V. 173. P. 161-173.

86. Dal Santo V., Dossi C., Recchina S., Colavita P.E., Vlaic G., Psaro R. Carbon tetrachloride hydrodechlorination with organometallics-based platinum and palladium catalysts on MgO // *J. Mol. Catal. A: Chemical.* 2002. V. 182. P. 157-166.

87. Legawiec-Jarzyna M., Srebowata A., Juszczak W., Karpinski Z. Hydrodechlorination over Pd–Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. A comparative study of chlorine removal from dichlorodifluoromethane, carbon tetrachloride and 1,2-dichloroethane // *Appl. Catal. A-Gen.* 2004. 271. P. 61–68.

88. Carlos A., Montes de Correa C., Montes de Correa G. Catalytic hydrodechlorination of tetrachloroethylene over Pd/TiO<sub>2</sub> minimonoliths // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2010. V. 49. P. 490–497.

89. Grams J., Goralski J., Szczepaniak B. Time-of-Flight secondary ion-mass spectrometry as a new technique for the investigations of the deactivation process of hydrodechlorination catalysts // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2007. V. 81. № 9. P. 1515–1520.

90. Grams J., Goralski J., Kwintal P. ToF-SIMS studies of the regeneration of Pd/TiO<sub>2</sub> catalyst used in hydrodechlorination process // *Int. J. Mass Spectrom.* 2010. V. 292. №1. P. 1-6.

91. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д. Системный анализ и повышение эффективности нефтеперерабатывающих производств методом математического моделирования. – Томск: ТПУ. 2004. 170 с.

92. Масагутов Р.М., Морозов Б.Ф., Кутепов Б.И. Регенерация катализаторов в нефтепереработке и нефтехимии. Монография. – М.: Химия. 1987. 141 с.

93. Буянов Р.А. Закоксовывание и регенерация катализаторов дегидрирования при получении мономеров СК. – Новосибирск: Наука. 1968. 64 с.

94. Guryev Y. V., Ivanova I. I., Lunin V. V., Grunert W., Van den Berg M. W. E. Characterization of metal segregation in Pt–Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reforming catalysts // *Appl. Catal. A-Gen.* 2007. 329. P. 16-21.
95. Pieck C.L., Vera C.R., Querini C.A., Parera J.M. Differences in coke burning-off from Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst with oxygen or ozone // *Appl. Catal. A-Gen.* 2005. 278. P. 173-180.
96. Иванов С.Ю., Занин И.К., Ивашкина Е.Н., Иванчина Э.Д., Кравцов А.В. Моделирование процесса регенерации Pt-катализаторов риформинга бензинов и дегидрирования высших парафинов // *Известия ТПУ* 2011. Т. 319. №3. С. 96-99.
97. Семиколенов В.А., Лавренков С.П., Зайковский В.И., Боронин А.И., Плаксин Г.В. Изучение особенностей спекания частиц палладия на поверхности углеродных носителей // *Кинетика и катализ.* 1994. Т. 35. №3. С. 437-443.
98. Bogaerts A., Neyts E., Gijbels R., Van der Mullen J. Gas discharge plasmas and their applications // *Spectrochim. Acta B.* 2002. V. 57. P. 609-658.
99. Ягодовская Т.В., Лунин В.В. Модифицирование поверхности цементов и цеолитных катализаторов тлеющим разрядом // *ЖФХ.* 1997. Т. 71. №5. С. 775-786.
100. Пылинина А.И., Доброва Е.П., Михаленко И.И., Ягодовская Т.В. Влияние плазмохимической обработки медьсодержащих сложных фосфатов циркония на каталитические превращения бутанола-2 // *ЖФХ.* 2005. Т. 79. №4. С. 650-655.
101. Трофимова А.А., Ряшенцева М.А., Исаева Н.Ю., Ягодовская Т.В., Ягодовский В.Д. Влияние плазмохимических обработок никелевого и никель-ренийевых катализаторов, нанесенных на сибунит, на их дегидрирующую активность // *ЖФХ.* 2007. Т. 81. №5. С. 810-814.
102. Ягодовский В.Д., Боженко К.В., Ягодовская Т.В., Трофимова А.А., Малышкина И.А., Чайников Е.П. Дегидрирование изопропанола на никель-

марганцевом катализаторе, обработанном в плазме тлеющего разряда кислорода, аргона и водорода // ЖФХ. 2008. Т. 82. №1. С. 59-64.

103. Галимова Н.А., Псху З.В., Наумкин А.В., Волков И.О., Ягодковская Т.В., Ягодковский В.Д. Влияние плазмохимической обработки платинового катализатора на его активность в реакции дегидрирования циклогексана // ЖФХ. 2009. Т. 83. №10. С. 1-7.

104. Galimova N.A., Lobanov N.N., Pskhu Z.V., Platonov E.A., Tret'yakova M.S., Yagodovskii V.D. Effect of plasmochemical treatment of platinum catalyst on dispersity of metal phase and its catalytic activity // Russ. J. Phys. Chem. A. 2010. V. 84, № 2. P. 338–340.

105. Yagodovskii V.D., Pskhu Z.V., Isaeva N.Yu., Yagodovskaya T.V., Kifyak R.A., Belyaeva K.S. The dehydrogenation of cyclohexane on an AP-64 industrial platinum catalyst subjected to plasma chemical treatments // Russ. J. Phys. Chem. A. 2009. V. 83. № 5. P. 732–736.

106. Дадашова Е.А., Ягодковская Т.В., Лунин В.В., Плахотник В.А. Регенерация катализатора алкилирования изобутана н-бутенами в тлеющем разряде кислорода // ЖФХ. 1991. Т. 71. №5. С. 775-786.

107. Liu C.J., Yu K., Zhang Y.P., Xinli Z., Hea F., Eliasson B. Characterization of plasma treated Pd/HZSM-5 catalyst for methane combustion // Appl. Catal. B-Environ. 2004. 47. P. 95–100.

108. Khan M.A., Al-Jalal A.A. Enhanced decoking of a coked zeolite catalyst using a glow discharge in Ar–O<sub>2</sub> gas mixture // Appl. Catal. A-Gen. 2004. V. 272. P. 141–149.

109. Kim H.H., Tsubota S., Date M., Ogata A., Futamura S. Catalyst regeneration and activity enhancement of Au/TiO<sub>2</sub> by atmospheric pressure nonthermal plasma // Appl. Catal. A-Gen. 2007. 329. P. 93–98.

110. Xinli Z., Peipei H., Yue-ping Z., Cheng D.G., Liu C.J. Structure and reactivity of plasma treated Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for CO<sub>2</sub> reforming of methane // Appl. Catal. B-Environ. 2008. 81. P. 132–140.

111. Shang S., Liu G., Chai X., Tao X., Li X., Bai M., Chu W., Dai X., Zhao Y., Yin Y. Research on Ni/g-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub> prepared by atmospheric pressure glow discharge plasma jet // *Catal. Today*. 2009. 148. P. 268–274.
112. Богдан В.И., Коклин А.Е., Казанский В.Б. Регенерация дезактивированных палладиевых катализаторов селективного гидрирования ацетилена сверхкритическим CO<sub>2</sub> // *СКФ-ТП*. 2006. Т. 1. № 2. С. 5-12.
113. Trabelsi F., Stüber F., Abaroudi K., Larrayoz M. A., Recasens F., Sueiras J. E. Coking and ex situ catalyst reactivation using supercritical CO<sub>2</sub>: A Preliminary Study // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2000. V. 39 (10). P. 3666–3670.
114. Билалов Т.Р., Гумеров Ф.М., Габитов Ф.Р., Харлампики Х.Э., Федоров Г.И. Суб- и сверхкритические флюиды в задачах производства и регенерации палладиевого катализатора с использованием сверхкритического диоксида углерода // *Вестник КГТУ им. А. Н.Туполева*. 2008. №3. С. 80-83.
115. Билалов Т.Р., Гумеров Ф.М., Габитов Ф.Р., Шарафутдинов И.Р., Тяпкин Е.В., Харлампики Х.Э., Федоров Г.И. Термодинамические основы производства и регенерации палладиевого катализатора с использованием сверхкритического диоксида углерода // *Вестник КТУ*. 2008. № I. С. 74-82.
116. Gumerov, F., Sagdeev, A., Gallyamov, R., Galimova, A. Sagdeev, K. Regeneration of the Catalysts by Supercritical Fluid Extraction // *IJAMSC*. 2014. V. 1. №. 2. P. 1-14.
117. McHugh M.A., Krukonis V.Y. *Supercritical fluid extraction*. 2<sup>nd</sup> Ed. – Boston: Bullerworth-Heineman. 1994. 380 p.
118. Jessop P.G., Leitner W. *Supercritical chemical synthesis using supercritical fluids*. – Weinheim; Chichester: Wiley-VCH. 1999. 480 p.
119. Dandge, D.K., Heller, J.P., Wilson K.V., Structure solubility correlations: organic compounds and dense carbon dioxide binary systems // *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. and Dev.* 1985. V. 24. P. 162–166.

120. Dabek L., Swiatkowski A., Dziaduszek J. Removal of adsorbed organic impurities from surface of spent catalysts Pd/Activated Carbons // *Adsorption*. 2005. V. 11. P. 781–785.
121. Vradman L., Herskowitz M., Korin E., Wisniak J. Regeneration of poisoned nickel catalyst by supercritical CO<sub>2</sub> extraction // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2001. V. 40. P. 1589-1590.
122. Билалов Т.Р., Гумеров Ф.М., Габитов Ф.Р., Харлампида Х.Э., Федоров Г.И., Сагдеев А.А., Яруллин Р.С., Якушев И.А. Синтез и регенерация палладиевых катализаторов с использованием сверхкритического диоксида углерода // *СКФ-ТП*. 2009. Т. 4. №2. С. 34-52.
123. Разумовский С.Д., Заиков Г.Е. Озон и его реакции с органическими соединениями. – М.: Наука. 1974. 371 с.
124. Kozhevnikov I.V., Holmes S., Siddiqui M.R.H. Coking and regeneration of H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/SiO<sub>2</sub> catalysts // *Appl. Catal. A-Gen.* 2001. 214. P. 47-58.
125. Siddiqui M.R.H., Holmes S., He. H., Smith W., Coker E.N., Atkins M.P., Kozhevnikov I.V. Cooking and regeneration palladium-doped of H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/SiO<sub>2</sub> catalysts // *Catal. Lett.* 2000. V. 66. P. 53-57.
126. Wang W.J., Li H.X., Xie S.H., Li Y.J., Deng J.F. Regeneration at room temperature for amorphous NiB/SiO<sub>2</sub> catalyst deactivated in cyclopentadiene hydrogenation // *Appl. Catal. A-Gen.* 1999. 184. P. 33-39.
127. Лунин В.В., Попович М.П., Ткаченко С.Н. Физическая химия озона. – М.: МГУ. 1998. 480 с.
128. Поляков М., Баграташвили В.Н. Сверхкритические среды: растворители для экологически чистой химии // *Ж. Рос. хим. об-ва Д.И. Менделеева*. 1999. Т. 43. №2. С. 93-99.
129. Леменовский Д.А., Баграташвили В.Н. Сверхкритические среды. Новые химические реакции и технологии // *СОЖ*. 1999. №10. С. 36-41.
130. Тимофеев В.В., Леменовский Д.А., Житнев Ю.Н., Лунин В.В., Авдеев М.В., Попов В.К., Баграташвили В.Н. Кинетика термического разложения

озона в суб- и сверхкритическом диоксиде углерода // ЖФХ. 2003. том 77. № 8. С. 1445-1450.

131. Schwab G.V., Hartman G.L. Der Katalytische Ozonzerfall. I Die Katalytische Wirkung der Oxyde der Hauptgruppenelemente und ihr Gang im Periodensystem // Z. Phys. Chem. 1956. V. 6. P. 56-71.

132. Атякшева Л.Ф., Емельянова Г.И. Каталитическое разложение озона на окиси алюминия в условиях "кипящего слоя" // ЖФХ. 1973. Т.47. № 8. С. 2113-2116.

133. Ивлев Л.С., Сирота В.Г., Скобликова А.Л., Хворостовский С.Н. Спектрофотометрическое исследование кинетики взаимодействия озона с рядом окислов // Труды ЦАО. 1982. Вып. 149. С. 85-90.

134. Ткалич В.С., Климовский А.О., Лисаченко А.А. Исследование гетерогенных реакций озона. Экспериментальная установка и методика // Кинетика и катализ. 1984. Т.25. № 5. С. 1109-1116.

135. Касимовская Э.Е., Ларин И.К., Мессинева Н.А. О каталитической активности некоторых металлов и их окислов по отношению к озону // Материалы Всесоюзного симпозиума по фотохимическим процессам земной атмосферы. Черноголовка 1986. С. 42.

136. Смирнова Н.Н., Демидюк В.И., Сабитова Л.В. Разложение озона на оксиде алюминия // Вестник Московского Университета. 1990. Т. 31. №4. Сер. 2. Химия. С. 351-353.

137. Тарунин Б.И., Переплетчиков Н.Л., Климова Н.И. Кинетика распада озона на окисных катализаторах в безградиентном режиме // Кинетика и катализ. 1981. Т. 22. №2. С. 431-433.

138. ТУ 2177-018-44912618-2006. Катализаторы риформинга полиметаллические Ru-125 и Ru-130. – Рязань: ЗАО «Промкатализ». 2006. 29 с.

139. Griggs M. Absorption coefficients of ozone in the ultraviolet and visible regions // J. Chem. Phys. 1968. V. 49. №2. P. 857-859.

140. Sabrak Z. Fourier — Transform Infrared Studies on Coke Formation Over Alumina Silica-Alumina and Zeolites // *React. Kinet. Catal. Lett.* 2000. V. 69. №1. P. 177-181.
141. Sinfelt, J. H. *Catalysis: Science and Technology*. – New York: Springer Verlag. 1981. V.1. 257 p.
142. Белый А.С., Смоликов М.Д., Кирьянов Д.И., Удрас И.Е. Современные представления о состоянии платины в нанесенных катализаторах для производства моторных топлив // *Ж. Рос. хим. об-ва Д.И. Менделеева*. 2007. Т. LI. №4. С. 38-47.
143. Hagen J. *Industrial Catalysis: A Practical Approach*. – Weinheim Wiley-VCH. 2006. 507 p.
144. Lokteva Ekaterina S., Lazhko Aleksey E., Golubina Elena V., Timofeev Vadim V., Naumkin Alexander V., Yagodovskaya Tatiana V., Gaidamaka Sergey N., Lunin Valery V. Regeneration of Pd/TiO<sub>2</sub> catalyst deactivated in reductive CCl<sub>4</sub> transformations by the treatment with supercritical CO<sub>2</sub>, ozone in supercritical CO<sub>2</sub> or oxygen plasma // *J. Supercrit. Fluid.* 2011. V. 58. № 2. P. 263-271.
145. G.C. Bond. Small particles of the platinum metals. Their preparation, characterization and use in catalysis // *Platinum Metals Rev.* 1975. 19. (4). 126-134.
146. Wagner C. D., Naumkin A. V., Kraut-Vass A., Allison J. W., Powell C. J., Rumble J. R. NIST X-Ray Photoelectron Spectroscopy Database. version 3,5 (web version). National institute of standarts and technology. Gaithersberg. 2003. (<http://srdata.nist.gov/xps>).
147. Wagner C.D., Riggs W.M., Davis L.E., Moulder J.F., Muilenberg G.E. *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*. Eden Prairie: Perkin-Elmer corporation physical electronics division. 1979. 190 p.
148. Рипан Р., Четяну И. Неорганическая химия. Т. 2. Химия металлов. – М.: Мир. 1972. 872 с.

# **ПРИЛОЖЕНИЕ**



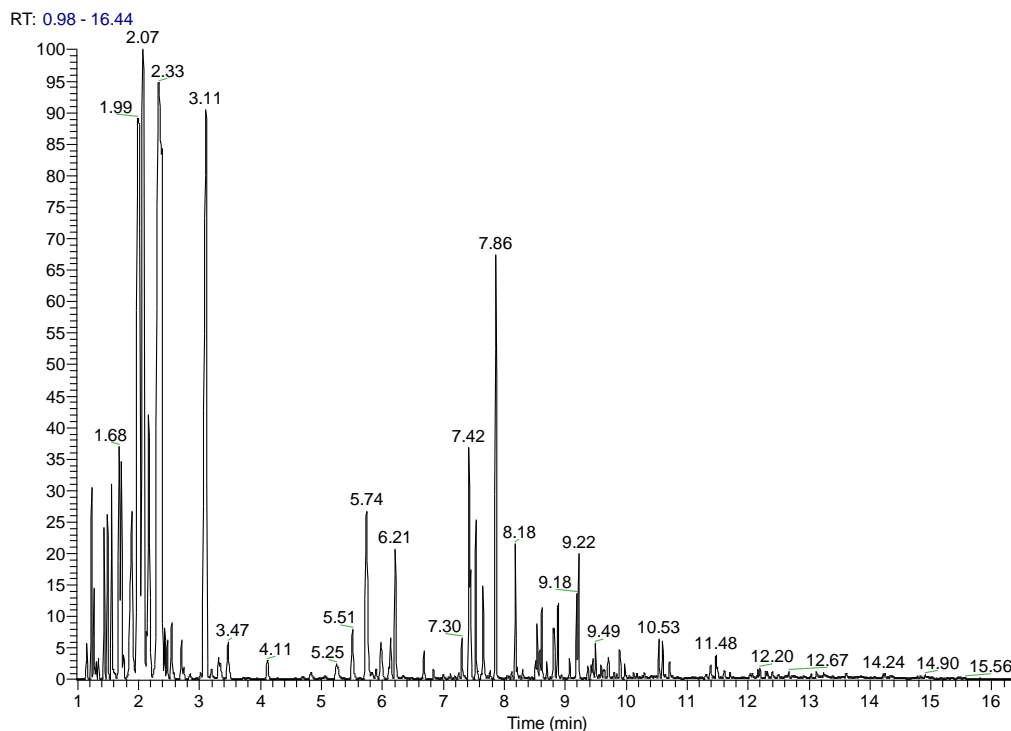


Рис. 1. ГХ-МС продуктов реакции риформинга н-гептана на исходном катализаторе RU-125 (образец I).

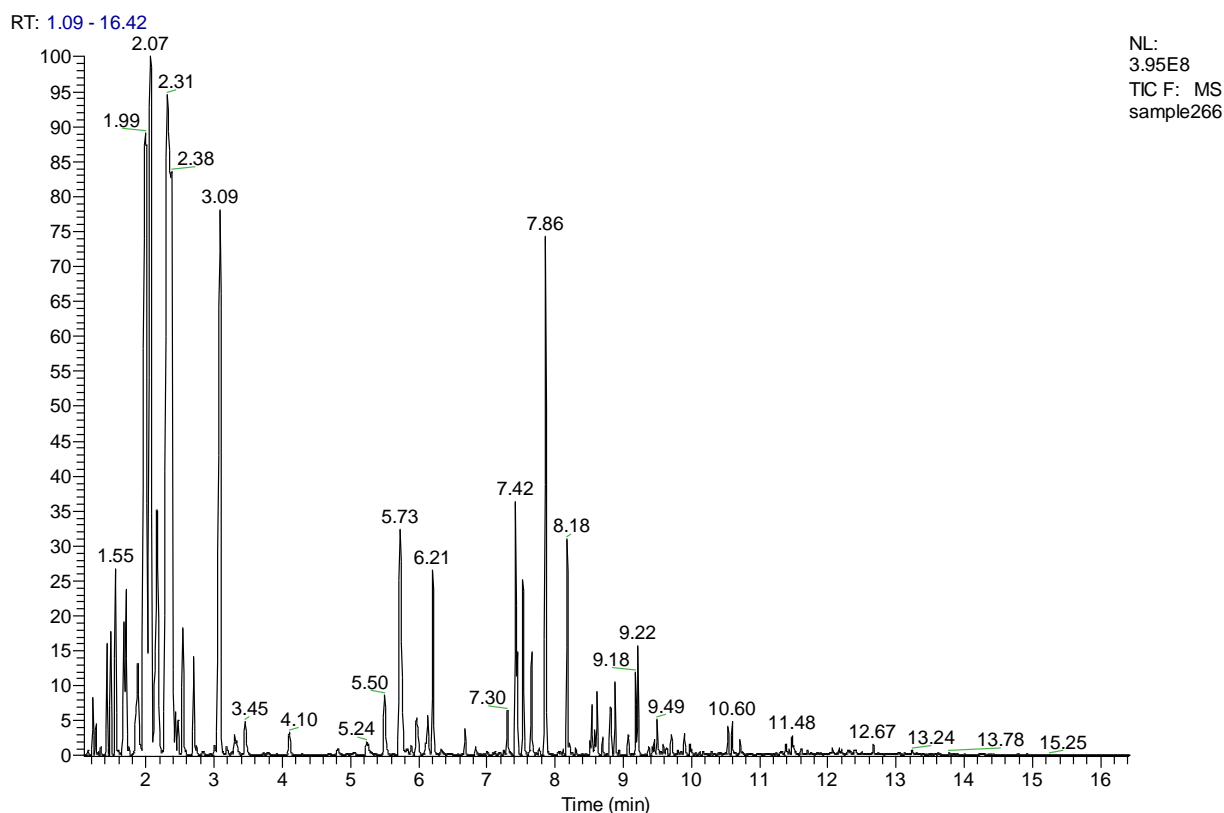
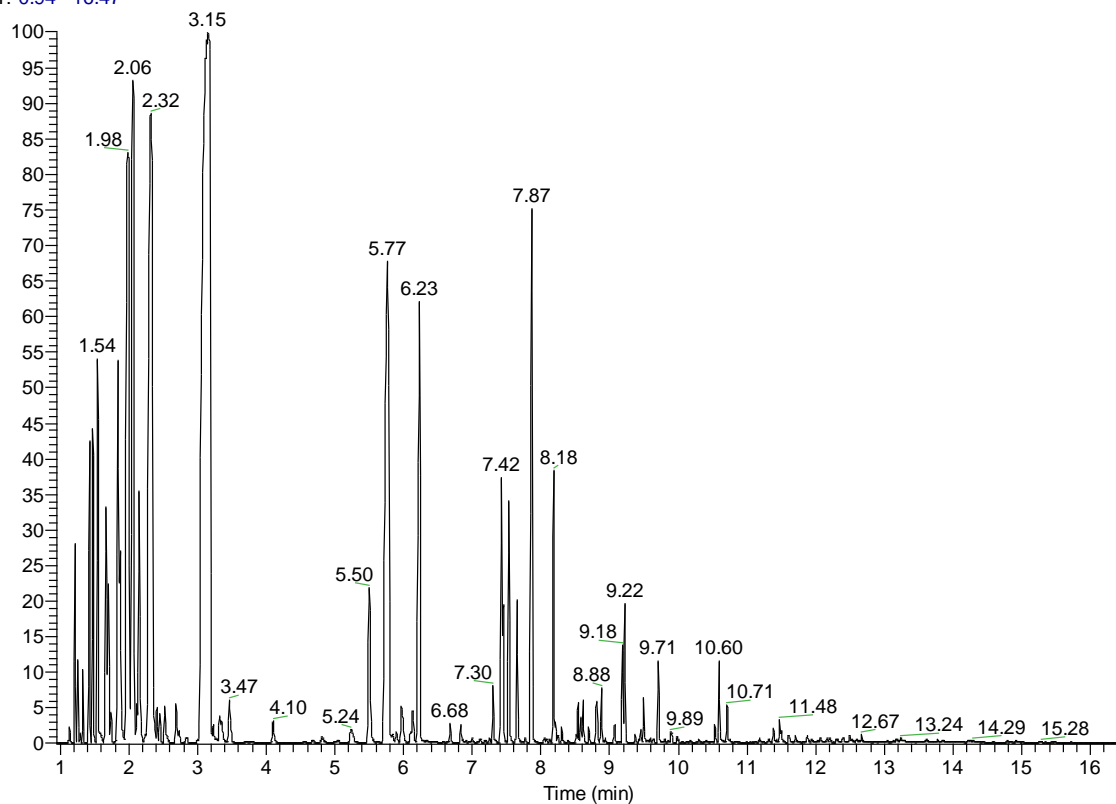


Рис. 2. ГХ-МС продуктов реакции риформинга н-гептана на частично регенерированном катализаторе RU-125 (образец II).

RT: 0.94 - 16.47



NL:  
4.22E8  
TIC F: MS  
sample269

Рис. 3. ГХ-МС продуктов реакции риформинга н-гептана на обработанном смеси  $O_3/CK-CO_2$  катализаторе RU-125 (образец III).