

УДК 665.644.444: 665.7.032.56

И.А. Ощепков

**О РАЗВИТИИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ
БЕНЗОЛА ДЛЯ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ИЗ ЖИДКИХ ПРОДУКТОВ
ПИРОЛИЗА ТВЕРДЫХ ТОПЛИВ НА МЕТАЛЛОКСИДНЫХ
*Al – Co -, Mo-, Cr-, Ni-, Pt-, Zn-, Mg-, Na- - КОНТАКТАХ***

Часть 1. Состояние проблемы. Методология исследований и выбора катализатора

Значительные количества ароматических углеводородов для органического синтеза получают путем переработки сырых бензольных фракций, выделенных из продуктов пиролиза твердых топлив. Сырой бензол представляет собой смеси (фракции) разнообразных химических соединений, основными компонентами которых являются углеводороды бензольного ряда – бензол (Б), толуол (Т), о-, м -, п- ксилоны (К), сольвент (С), составляющих основу промышленных фракций БТК и БТКС.

Известно, что получение бензола как одного из наиболее важных и дефицитных продуктов пиролиза твердых топлив из фракций сырого бензола затруднено вследствие содержания в них примесей сернистых, непредельных, парафиновых и нафтеновых соединений. Самой сложной проблемой является удаление насыщенных углеводородов (табл. 1), большинство из которых образуют с бензолом азеотропные смеси и смеси, не подчиняющиеся закону Рауля [1]. Поэтому для получения чистых Б, Т, К, С, их следует освобождать от примесей непредельных и сернистых соединений еще до того, как подвергнуть смесь ректификации.

В настоящее время промышленность стран СНГ располагает сернокислотными (химическими) методами очистки широких, полушироких и узких фракций бензола в двух вариантах – с применением серной кислоты и олеума с присадками непредельных углеводородов [2]. В промышленном масштабе освоен вариант гидроочистки фракции БТК на алюмокобальтмолибденовом (γ -*Al₂O₃, CoO, MoO₃*) катализаторе (АКМ) по воспроизведенному институтом УХИН (Украина) методу «Гудри» на установке Ясиновского коксохимического завода. В полупромышленных условиях на установке ОАО «Ангарскнефтеоргсинтез» из фракций сырого бензола Южного (г. Енакиево, Украина) и восточного (г. Кемерово, Россия) коксохимических предприятий гидрокрекингом на алюмомолибденовом (γ - *Al₂O₃, MoO₃*) катализаторе (АМ) под невысоким давлением водорода (Т = 763–783 К, Р = 5–7 ат) институтами ИНХС РАН и ВУХИН (Россия) был получен бензол чистотой 99,5–99,7 %. Качественные показатели коксохимического бензола в сравнении с нефтяным, получаемым риформингом нефтяных фракций, приведены в табл. 2.

Исследованиям, разработкам и внедрению катализитических методов получения чистого бензола из продуктов пиролиза твердых топлив предшествовали работы по получению жидкого топлива – бензина каталитической гидрогенизацией угля. Германия, например, в конце 30-х годов прошлого века уже имела значительные мощности по производству моторного бензина из угля. Одновременно и в России проводились исследования по гидрогенизации угля. В середине 30-х годов XX века в Кузбассе на основе научно-практических разработок отечественных специалистов в Кемерове была сооружена установка по гидрогенизации барзасских сапромекситов и был получен синтетический моторный бензин. Однако, по причине политической нестабильности того времени работы были прекращены. Со второй половины XX века за рубежом и в России стали интенсивно развиваться работы по катализитическому получению чистых углеводородов из жидких продуктов пиролиза – коксования, полукоксования и газификации твердых горючих ископаемых – каменных, бурых углей и сланцев. К наиболее значимым можно отнести работы по катализитическому получению чистого Б для органического синтеза. Перспективность этих методов заключается в том, что они предопределяют получение Б по качеству, сопоставимому нефтяному (табл.2), при минимальных его потерях в виде отходов производства – кислой смолки, как это имеет место при химической – сернокислотной очистке [3,4]. В дальнем зарубежье, например, общепризнан процесс «Гуд-

Таблица 1
Насыщенные углеводороды
сырого бензола и температуры их кипения [2]

Углеводороды	Температуры кипения, К
Пентан + нижекипящие	до 309,8
Циклопентан	322,2
Метилпентаны	333-336
н-Гексан	341,7
Циклогексан	344,8
Метилциклопентаны	353-371
н-Гептан	371,4
Метилциклогексан	374,9
Диметилциклогексаны	393-401
Другие насыщенные углеводороды	Более 401

ри» по гидроочистке бензольных коксохимических фракций при $T = 653\text{--}673\text{ K}$ и $P = 35\text{--}40\text{ ат.}$ на АКМ [2,15]. Стабильность работы катализатора к реакциям гидрирования обеспечивается либо предварительной термической, либо каталитической полимеризацией смелообразующих примесей непредельных углеводородов, или предварительным гидрированием этих примесей на этом же катализаторе, т.е. форконтактной очисткой. Особенность процесса: при гидрировании сернистых соединений происходит увеличение в несколько раз содержания насыщенных углеводородов, главным образом, циклогексана и метилциклогексана, что усложняет процесс ректификации очищенного сырого бензола, так как названные углеводороды образуют с Б и Т азеотропные смеси. Обычно в таких случаях необходимо применять либо азеотропную ректификацию, либо кристаллизацию. В связи с этим в США и Германии процесс «Гудри» был усовершенствован с добавлением стадии кристаллизации гидроочищенного сырого Б и назван процессом «Удекс» [16], что, естественно, привело к увеличению капитальных затрат и эксплуатационных расходов. Попытка усовершенствовать технологию гидроочистки фракции БТК на АКМ — процесса «Гудри» изменением условий катализа ($P=40\text{ ат.}$, $T = 623\text{ K}$, объемная скорость $0,5\text{--}1,5\text{ ч}^{-1}$) [17] оказалась неудачной — остаточное содержание в катализате насыщенных соединений составило $0,9\text{--}1,4\%$ и тиофена $0,002\text{--}$

$0,0007\%$. Даже замена катализатора на цинкмагниймолибденовый на глиноземе ($P = 60\text{ ат.}$, $T = 623\text{ K}$) по данным работ Urban W. [18] и Дунбей Кэсюэ Тун Сюинь (в обзоре Калечица [19]) не позволила получить Б высокой чистоты — содержание серы в нем уменьшалось от $0,45\%$ (в сырье) лишь до $0,004\%$ (в катализате). Аналогичные результаты были получены при гидроочистке коксохимического сырого Б совместно со швельбензином ($P=20\text{--}40\text{ ат.}$, $T=623\text{ K}$) — содержание серы уменьшалось от $0,2$ до $0,005\%$ [20].

Известно, что алюмохромовые (АХ) контакты хорошо зарекомендовали себя в инициировании реакций гидродеалкилирования [21], например, гомологов бензола и нафталина [22]. Активность АХ усиливалась в присутствии других оксидов металлов VI группы системы Менделеева, например, хрома. Так, в капстранах внедрен процесс

«Литол» (гидроочистка + гидродеалкилирование) на АХ + АКМ получения Б для синтеза из коксохимической фракции БТКС ($P = 50\text{--}60\text{ ат.}$, $T = 853\text{--}893\text{ K}$, объемная скорость $0,5\text{ ч}^{-1}$) с выходом продуктов $91,36\%$ от фракции БТКС, выходом Б $123,7\%$ от его ресурсов в сырье, с содержанием тиофена в Б $0,0004\text{--}0,0005\%$ и $T_{kp} = 278,45\text{ K}$ [23].

Известен за рубежом процесс гидроочистки сланцевого дистиллята на АКМ ($P = 8\text{--}56\text{ ат.}$, $T = 783\text{--}813\text{ K}$) с уменьшением содержания серы от $0,71$ (в сырье) до $0,01\%$ (в катализате) [24] с получе-

Таблица 2

Качество бензола, полученного из фракций сырого бензола различными методами

Наименование показателей	Показатели бензола после				
	сернокислотной очистки [2-5]	каталитической гидроочистки на АКМ катализаторе [2,3,6,7]	каталитического гидрокрекинга на промышленном АМ катализаторе [8-10]	каталитического гидрокрекинга на активированном АМ катализаторе [10-14]	каталитического риформинга нефтяных фракций*
Пределы перегонки, °C	0,4-0,5	0,4-0,5	0,4-0,5	0,4-0,5	0,4-0,5
Температура кристаллизации (T_{kp}), K	278,40-278,45	278,30-278,35	278,45-278,50	278,45-278,50	278,45-278,50
Содержание примесей, % масс., в том числе:					
тиофена	—	более 1,0	менее 0,5	менее 0,1	менее 0,1
<i>n</i> -гексана	0,00010-0,00035	0,00040-0,00005	0,00003	0,00003	нет
<i>n</i> -гептана	-	0,0018	0,0010	0,0009	0,0019
циклогексана	0,03-0,06	0,03-0,06	0,02-0,03	<0,005	0,0140
метилциклогексана	0,02-0,04	0,10-0,15	0,01-0,02	<0,001	0,0284
	0,03-0,05	0,15-0,25	<0,01	<0,01	0,0276
Выход бензола от его ресурсов во фракции сырого бензола, % масс.	80-85	82-92	<95	104,3	—

* — данные ЦЛО Кемеровского ОАО «Азот» для сравнения.

нием Б по качеству, недостаточному для органического синтеза. Более чистым получен Б из продуктов пиролиза сланцев методом гидрокрекинга на АМ, промотированном оксидом хрома [25]. Кроме того оксид хрома, проявляя гидродеалкилирующую активность, увеличил выход Б за счет распада его гомологов в сырье. Позднее на АМХ, активированном в восстановительно-окислительных условиях в начальный период его работы чередующимися короткими циклами «гидрокрекинг – регенерация» с сохранением на поверхности катализатора части углеродистых отложений (УО) так называемой «тренировкой» [10], предложенной и апробированной ранее [9,10,26], получен Б чистотой 99,99% с выходом 110–115% от его ресурсов в сырье, с $T_{kp}=278,5$ К и с содержанием тиофена 0,00002 %, а циклогексана 0,004% [27,28]. Полученные результаты корреспондируют с давно применяемым за рубежом процессом «Литол» по гидроочистке и гидродеалкилированию на АКМ (форконтакт) + АХ промышленных бензольных фракций.

При гидрокрекинге на АМ фракции БТК смол Ленинск-Кузнецкого завода полукоксования каменного угля и его подземной газификации на Южно-Абинской станции «Подземгаз» в Кузбассе (Россия) был получен Б с $T_{kp}=278,03-278,50$ К, содержащий не более 0,002 % тиофена [7].

Кatalитические методы получения чистых ароматических углеводородов ряда бензола из его промышленных фракций основаны на одновременно протекающих реакциях гидрокрекинга, гидродеалкилирования, дегидрирования, ароматизации и диспропорционирования. Применительно к проблеме получения бензола высокой степени чистоты следует считать основными реакции ароматизации и гидрокрекинга, как способствующие глубокому превращению сопутствующих Б примесей. Одними из основных примесей Б в сырьих фракциях являются парафиновые, нафтеновые и циклоолефиновые углеводороды, первые две – трудноотделимые ректификацией.

Результаты рассмотрения известных из литературы сведений о превращениях названных примесей углеводородов на АМ и других катализаторах свидетельствуют о том, что для дегидрирования парафинов наиболее эффективны оксиды металлов побочной подгруппы VI группы периодической системы, причем, индивидуальные оксиды металлов недостаточно активны. Их применяют нанесенными на кислые носители, например, $\gamma-Al_2O_3$. Дегидрирование парафинов нормального строения глубже протекает на оксидах хрома как и гидродеметилирование гомологов Б, например, толуола [21,22,27,28]. Для дегидрирования циклопарафинов в ароматические углеводороды применяют обычно оксиды молибдена [21]. Дегидрирование осуществляют в присутствии водорода, так как в его отсутствие катализаторы дезактивируются вследствие зауглероживания поверхности.

Механизм превращения парафинов сложный. Наряду с реакциями их ароматизации, наблюдается разрыв связей С-С и С-Н с образованием парафинов меньшей молекулярной массы и олефинов. Ранее считали [29], что ароматизация углеводородов протекает через промежуточную стадию образования циклогексанового кольца. Позднее Росси-ни показал [30], что с точки зрения термодинамики, наряду с образованием ароматики, могут быть получены циклопентановые углеводороды. При температуре более 723 К равновесие в реакциях дегидроциклизации парафинов сдвигается в сторону образования циклопентанов [31].

При изучении дегидроциклизации *n*-гептана в смеси с *n*-гептенами методом меченых атомов в продуктах реакции обнаружен Т [32]. Причем, доля Т из *n*-гептенов составляла 70-85%. Гептен-1 превращался в Т с большей скоростью, чем гептены -2 и -3. На образование гептена при ароматизации *n*-гептана указывали Питкетли и Стейнер [33], Орочекко [34]. О механизме образования ароматических углеводородов нет единой точки зрения. Даже сведения, например, Розенгарта с сотрудниками противоречивы, которые сначала считали, что превращение парафинов в ароматические соединения идет по схеме: парафин \rightarrow олефин \rightarrow диен \rightarrow триен \rightarrow алкилциклогексадиен \rightarrow ароматический углеводород [35], а затем стали полагать, что идет непосредственно через циклогексаны [36]. Другими авторами обнаружено [37], что на дегидроциклизацию парафинов C_6-C_8 ароматические углеводороды не оказывают тормозящего действия, так как легко вытесняются алканами и алкенами с активных центров катализатора. Однако в работе [38] показано, что парафиновые и ароматические углеводороды адсорбируются, например, на АХ с большей силой, чем водород и гексен, но все же адсорбируются и с потерей водорода дегидрируются на поверхности катализатора до диена и триена. Тогда не понятно, почему авторы работы [39] считали, что ароматизация триенов протекает в объеме и от катализатора не требуется специфических циклизующих функций? При изучении в импульсном режиме работы оксидного АМ на начальной стадии в условиях индукционного периода и при малых степенях превращения (дегидрирования) нормальных парафинов показано [26], что именно на активных центрах катализатора происходит замыкание кольца при их ароматизации. Этот процесс одновременно сопровождался полимеризацией дегидрированных парафинов с образованием углеродистых отложений (УО). В микропробах катализаторов, отработанных при катализе вблизи 773 К (500 °C), методом ЭПР были обнаружены парамагнитные ионы в УО и Mo^{5+} , носителем которого является Mo_2O_5 , в свободном виде в естественных условиях не обнаруженный [21,40]. В гидрогенизатах при гидрокрекинге *n*-гексана обнаруживался гек-

сен-1, а *n*-гептана – гептен-1, которые циклизовались до метилцикlopентана (C_5 –дегидроциклизация) и метилциклогексана (C_6 –дегидроциклизация) соответственно. В условиях опыта метилцикlopентан дегидрировался и диспропорционировался до Б и Т, а метилциклогексан дегидрировался до Т и диспропорционировался до Б и К. С этими данными корреспондируются сведения других авторов [41]: из *n*-гептана получен Т его C_6 –дегидроциклизацией, а также раскрытием 7–членного кольца, а из *n*-гексана – Б и Т, путем каталитического его превращения [42].

Из всех известных катализаторов дегидроциклизации парафинов наиболее активными являются АМ, АХ и алюмоплатиновые (АП) [21]. Активность АХ для превращения индивидуальных парафинов выше, чем остальных. Свойства этого катализатора изучены наиболее полно и приведены в обзорах Розенгарта [36], Pool и McIver, а также Pode (см. в [26]). АП менее эффективен [43]. АМ, как известно, используется в нефтехимии для каталитического риформинга бензинов и, как следует из приведенного выше, – для гидрокрекинга бензольных фракций продуктов пиролиза твердых топлив.

На основе изучения механизма, химизма и кинетики превращения парафинов (на примере *n*-гексана и *n*-гептана) в условиях гидрокрекинга на АМ в импульсном нехроматографическом режиме на установке «микрореактор-хроматограф» автором данной статьи была предложена схема их ароматизации, включающая направления (маршруты) C_5 – и C_6 –дегидроциклизации [14, 26, 44].

Работ по исследованию каталитического превращения нафтенов в ароматические углеводороды сравнительно мало. Известно лишь, что циклогексан и метилциклогексан, как и парафиновые углеводороды, адсорбируются на АКМ, АХ и АМ в большей степени, чем олефины и Б [45]. Для ароматизации нафтенов применяют обычно те же катализаторы, что и для дегидроциклизации парафинов. В работе [46] не исключается и термическая природа реакций ароматизации в присутствии катализатора, что маловероятно, поскольку кинетическими исследованиями показано [26], что ароматизация нафтенов и парафинов осуществляется на одних и тех же активных центрах АМ катализатора, – ее маршруты приведены в [44].

Постановка специального исследования по изучению превращения нафтенов при высоких температурах не должна казаться тривиальной. Дело в том, что речь шла о выборе оптимальных условий, при которых действие катализатора, в данном случае АМ, должно при наличии водородной среды привести к глубокому превращению примесей, сопутствующих нафтенам во фракциях сырого Б. В такой постановке проблема изучена мало, тем более для АМ, активность которого следует поддерживать на высоком уровне, применяя оригинальные по своей сложности технологиче-

ские приемы, о которых будет сказано ниже, при наличии индукционного периода на начальной стадии его работы [47].

В коксохимических фракциях БТКС, как правило, присутствует стирол. Если в процессе гидроочистки (высокотемпературной гидрогенизации) с использованием АКМ продукты превращения стирола приводят к его дезактивации, и поэтому сырье подвергают либо предварительной полимеризации, либо форгидрированию [48, 49], то при исследовании и разработке нового процесса гидрогенизационного получения чистого Б методом гидрокрекинга примесей под невысоким давлением водорода на АМ был обнаружен, а затем экспериментально подтвержден эффект торможения реакций образования УО при совместном присутствии тиофена и стирола на АМ [9]. При этом методом меченых атомов было установлено, что при суммарном превращении парафинов, нафтенов и сернистых соединений преимущественные скорости имели реакции гидрогенолиза тиофена, способствующие осернению катализатора в условиях высоких температур с образованием Mo_nS_m , не подавляющие, как показано в работах [9, 10], активность АМ, с установлением равновесия между содержанием серы на поверхности катализатора и содержанием серы в объеме. Показано, что адсорбционная активность стирола составила 29 у.е. (условных единиц), а тиофена 865 у.е., при этом активность катализатора по отношению к парафинам и нафтенам не снижалась как в процессе длительной его эксплуатации в течение 1450 часов в условиях гидрокрекинга [8] и последовавшей после этого первой окислительной регенерации, так и дальнейшего «пробега» трижды по 100 часов в тех же условиях и трех регенераций [9]. Однако после таких операций активность катализатора к реакциям превращения стирола в начальный период его работы оставалась неизученной. Всеже было высказано предположение об идентичном механизме суммарной реакции гидрокрекинга стирола при эксплуатации катализатора с чередующимися циклами «гидрокрекинг–регенерация», т.е. воздействием на работоспособность АМ попеременным воздействием восстановительной и окислительных сред, названным его «тренировкой» [9, 26].

В процессе дегидроциклизации парафинов, дегидрировании нафтенов на оксидных катализаторах протекают ряд побочных реакций, влияющих на выход ароматических углеводородов при гидрокрекинге промышленных бензольных фракций. Так, при дегидроциклизации *n*-гептана, дегидрировании метилцикlopентана, превращении стирола и других углеводородов возможно образуется Т. Этот Т как и Т фракций БТК и БТКС в процессе гидрокрекинга на оксидных катализаторах подвергается гидродеметилированию до Б и диспропорционированию до Б и Т. Изучение реакций превращения Т в начальные периоды рабо-

ты АМ также представлял интерес с точки зрения комплексной оценки действия катализатора.

С целью поиска эффективных путей получения Б высокой чистоты из его промышленных фракций гидрокрекингом на АМ целесообразно было изучить механизм и кинетику превращения сопутствующих Б примесей парафинов, нафтенов, олефинов, его метилированных гомологов на начальной стадии работы исходного (свежего), закоксованных – отработанных в условиях гидро-

Таблица 3
Характеристика промышленного алюмомолибденового катализатора

Наименование показателей	Показатели
Содержание, % масс.:	11,35-12,50
MoO_3	0,15
Fe_2O_3	0,10
Na_2O	остальное
Al_2O_3	
Прочность на раздавливание, МПа таблетка	0,5
Удельная поверхность, м ² /г	199
Удельный объем пор, мл/г	0,5

крекинга в течение 150, 1450, 1550, 1650, 1750 часов и регенерированных его образцов. Такое исследование необходимо было провести в условиях малых степеней превращения углеводородов, при которых обеспечиваются минимальные диффузионные торможения со стороны системы «катализатор-углеводороды», а также возможность с большей достоверностью оценить состояние активной молибденовой компоненты катализатора и углеродистых отложений на его поверхности [10,13,26]. Для таких исследований, с учетом сведений из работ других авторов [50,51], была разработана и изготовлена установка «микрореактор-хроматограф» [52], работающая в импульсном нехроматографическом режиме с возможностью регулирования температур в реакторе (573–823 К), при различных линейных скоростях подачи импульсов проб сырья потоком гелия, либо водорода-реагента и соотношений водород: сырье в импульсе. Одним из обязательных были условия работы катализатора в реакторе в нехроматографическом режиме, чтобы не было хроматографического разделения исследуемого сырья и продуктов реакции на слое катализатора. Это контролировалось формами пиков входного (перед входом в реактор) и выходного (после выхода из реактора) импульсов проб углеводородов, которые направлялись непосредственно (до хроматографической колонки) в сравнительное плечо детектора по теплопроводности для регистрации сигналов с последующей их расшифровкой. Формы пиков должны быть близкими к прямоугольным. При треугольной форме выходного импульса, даже если входной импульс имел тоже трехугольную форму, ре-

зультаты опыта не учитывались. Такой подход методически оказался правильным, поскольку другими авторами при изучении каталитического превращения углеводородов в хроматографическом режиме было отмечено [53,54], что форма входного импульса реагирующего вещества оказывает влияние на степень его превращения. После выхода из реактора смесь углеводородов в виде прямоугольной формы импульса непосредственно направлялась потоком газа-носителя в хроматографическую колонку хроматографа для качественного и количественного определения состава катализата.

Была разработана методика изучения и расчета адсорбционных и кинетических характеристик процессов взаимодействия в системе катализатор-сырье. После пропускания определенного числа импульсов сырья при заданных параметрах гидрокрекинга катализат контрольного импульса хроматографировали, а пробы катализатора подвергали физико-химическим исследованиям.

С методической точки зрения процесс теоретического обоснования и практического его применения при получении высокочистых ароматических углеводородов путем каталитической гидрогенизации (гидрокрекинга) бензол-содержащего сырья пиролиза твердых топлив должны обеспечиваться арсеналом не только традиционных для того или иного периода состояния научных знаний, но и перспективных для получения дополнительной информации о вкладе компонентов каталитических систем в конечный положительный результат – получение особо чистого Б для органического синтеза.

Для повышения активности промышленного АМ Рязанской катализаторной фабрики (табл.3) применены активационные методы – окислительная регенерация, промотирование и γ -облучение.

Окислительной регенерации подвергнуты были отработанные определенное время образцы АМ – непрерывно 1450 ч в опытно-промышленном реакторе [8] и последующих трех сточных циклов работы в восстановительной среде гидрокрекинга коксохимической фракции БТКС с последующими регенерациями их образцов в пилотном реакторе, а также промежуточного образца, отработанного первые 150 ч [8-10]. Для микрокаталитических исследований начального периода гидрокрекинга примесей, сопутствующих Б – индивидуальных *n*-гексана, *n*-гептана, циклогексана метилциклогексана, стирола, толуола, имели, таким образом, следующие образцы катализатора (К) с присвоенными шифрами: свежий (исходный) СК (табл.3), закоксовые ЗК 150, ЗК 1450, ЗК 1550, ЗК 1650, ЗК 1750 и регенерированные РК 150, РК 1450, РК 1550, РК 1650, РК 1750.

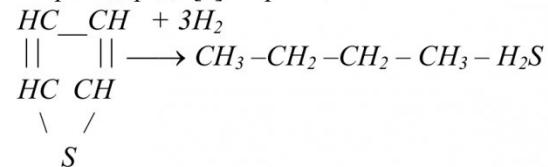
Окислительная регенерация применена с целью окисления (выжига) углеродистых (коксовых) отложений кислородосодержащим газом и участия ее как было предложено, в формировании

специфических свойств АМ, обеспечивающих его высокую активность и селективность.

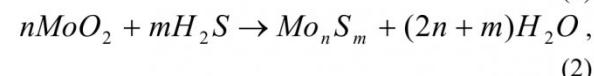
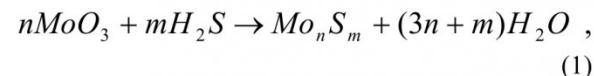
Промотирование применено для предварительной модификации активных свойств оксидных катализаторов различными добавками, по существующим представлениям активное действие которых связывают с влиянием на их химический состав и структуру носителя (подложки). В АМ подложкой является $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. По представлению автора работы [26] – это еще и модификация свойств каталитического молибденового компонента АМ как под влиянием отдельных ингредиентов фракции БТКС, продуктов их превращения, так и технологических параметров восстановительно-окислительных процессов гидрокрекинга сырья и регенерации катализатора.

В работе [55] эффект активации достигался при осернении АКМ сероводородом H_2S , которое не влияло на расщепляющие свойства катализатора, однако увеличивало гидрирующую активность при одновременном уменьшении степени коксобразования. Добавки оксидов некоторых металлов, в частности, никеля к АМ, увеличивали скорость реакции гидрокрекинга, например, арланской нефти [56], но и снижали изомеризующую активность в связи с блокировкой оксидом никеля кислотных (бренстедовских) центров оксидных катализаторов – алюмоксидной подложки. В работе [57] показано, что сульфирование восстанавливает кислотные центры.

При гидрокрекинге фракции БТКС на АМ содержащийся в ней тиофен расщепляется до бутана и сероводорода [9] по реакции:



образующийся H_2S вступал в химическую реакцию с оксидномолибденовым компонентом АМ, например, MoO_3 или MoO_2 с образованием Mo_nS_m по реакциям (1, 2)



наличие которого в АМ показано в работе [10], обладающего каталитическими полупроводниково-выми свойствами [58], ускоряющими реакции, протекающие по ионному механизму (полупроводниковая теория катализа).

Вода, образующаяся при осернении MoO_2 или MoO_3 , может внедряться в структуру подложки Al_2O_3 , усиливая ее бренстедовскую активность. В работе [59] отмечено, что наличие в катализаторе 1,2-1,6 молей гидратной воды значительно уменьшает количество образующихся УО по

сравнению с обычным $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Промотирование АМ оксидами хрома и натрия интенсифицировало реакции дегидрирования боковых С–С связей ароматических колец с образованием олефинов и тормозило образование углеродистых отложений [60]. Дополнительное же количество олефинов, стирола в том числе, к уже имеющимся во фракциях сырого Б, подвергаемых гидрокрекингу с целью очистки Б от примесей парафинов и нафтенов, можно отнести к нежелательному фактору, поскольку в отсутствие оксида хрома стирол полностью превращается в этилбензол и Т, не препятствуя превращению парафинов и нафтенов [26]. В целом, промотирование АМ оксидами Ni , Cr , Co , хотя и приводит к гидрокрекингу примесей Б с частичной ароматизацией некоторых из них в его промышленных фракциях, но в большей мере способствует реакциям гидродеалкилирования гомологов бензола–Т, К и других углеводородов, являющихся самостоятельными товарными продуктами. Поэтому направление работ [25, 27, 28, 60] корреспондируется с ранее разработанными процессами «Детол» (фирма «Гудри» [61]), «Bextol» (фирма «Shell Oil» [62]), гидродеалкилирования на АХ ($P = 4,5$ МПа, $T = 863\text{--}883\text{K}$) [63], «Литол» (гидрогенизация + гидродеалкилирование) на алюмохромокобальтмолибденовом катализаторе (АХКМ) при $P = 5,0$ МПа, $T = 853\text{--}893$ К, объемной скорости $0,5 \text{ ч}^{-1}$ [23]. О сроках службы промотированных катализаторов в приведенных выше источниках не приводится. Неинформативны и недостаточны опубликованные в литературе сведения о влиянии валентного состояния молибдена в АКМ, АМ, АМХ, АХКМ, АМН (алюмомолибденникелевых) катализаторах. Указывается, по-видимому, его первоначальное валентное состояние. Так, кобальтмолибденовая составляющая в АКМ представляется как CoMoO_4 , молибденовая составляющая в АМ как MoO_3 , где молибден шестивалентен (Mo^{+6}). Между тем известно, что в оксидах молибдена, начиная от среднетемпературных термических условий вплоть до 1074 К (801°C) (в окислительно-восстановительных средах), кислород проявляет определенную, даже значительную, подвижность, образуя структурные конгломераты – Mo_9O_{26} , Mo_8O_{23} , Mo_5O_{14} , $\text{Mo}_{17}\text{O}_{47}$, Mo_4O_{11} [40, с.128]. При более 873 К MoO_3 по одному источнику [40] и при более 823 К – по другому [21], заметно возгоняется и сохраняет некоторую устойчивость до температур менее 1074 К [40]. По другим сведениям MoO_3 , имея температуру плавления 1068 К, в области 973–1273 К разлагается на MoO_2 и O_2 [21, с.573]. При 753 К MoO_3 восстанавливается водородом до MoO_2 , то есть до Mo^{4+} и до металлического Mo^0 , обнаруживаемого уже при 1003 К [21].

Однозначно не установлено существование

MoO и Mo_2O_3 в свободном состоянии, а Mo_2O_5 (Mo^{5+}) в естественных условиях вообще не найден [21]. Ранее, в работах Баландина с сотрудниками отмечалось резкое повышение каталитической активности АМ ($Al_2O_3+Mo_2O_3$) вблизи температуры 773 К (753-783 К) [64,65], сущность которой не была выяснена. Елютиным с соавторами [66] было замечено резкое увеличение подвижности кислорода в MoO_3 вблизи 773 К, на которое позднее обратили внимание Боресков с сотрудниками [67], причина которой так же оставалась не объясненной. В источнике [21] ошибочно, вероятно, утверждается, что MoO_3 (Mo^{6+}) «слабо парамагнитен». Между тем, результатами исследования выполненных автором данной статьи, было установлено [26], что свежий АМ парамагнитных свойств не проявлял – Mo^{6+} непарамагнитен, то есть не является носителем неспаренных электронов. При изучении (с использованием микрореактора), механизма и кинетики гидрокрекинга примесей Б – парафинов и нафтенов на АМ в импульсном режиме на начальной стадии его работы было установлено, что заметный вклад в их превращение вносит парамагнитный ион молибдена – Mo^{5+} (в Mo_2O_5). Если известно, что существование Mo_2O_5 в свободном виде в естественных условиях не обнаружено, то в восстановительной среде процесса гидрокрекинга в области температур около 773 К (753-783 К) MoO_3 переходит в Mo_2O_5 по реакции $2MoO_3+H_2 \rightarrow Mo_2O_5+H_2O$, в котором пятвалентный ион молибдена парамагнитен $Mo_2O_5 \rightarrow 2Mo^{5+} + 5O^{2-}$.

В процессе окислительной регенерации закоксованного АМ также наблюдается перестройка структуры оксида молибдена Mo_2O_5 в MoO_3 : $2Mo_2O_5+O_2=4MoO_3$, при диссоциации которого имеет место наличие $Mo^{6+}4MoO_3 \rightarrow 4Mo^{6+}+12O^{2-}$.

Этим обстоятельством можно объяснить высокую подвижность кислорода в АМ и резкое повышение его каталитической активности, что не нашло отражения в работах других авторов [64-67].

В повышение активности АМ вносит вклад не только парамагнитные центры (ПМЦ) Mo^{5+} , но и обнаруженные ПМЦ в УО, образующиеся на поверхности катализатора при гидрокрекинге примесей Б в его промышленных фракциях, о чем сказано выше. Это подтверждено экспериментальными данными при условии сохранении части УО на поверхности закоксованного АМ при его окислительной регенерации. Активность регенерированного таким образом АМ была заметна выше, чем регенерированного до полного удаления УО с его поверхности. В восстановительно-окислительной среде (гидрокрекинг-регенерация)

формировалась на поверхности $\gamma-Al_2O_3$ новая катализическая система «ПМЦ Mo^{5+} +ПМЦ УО», что корреспондируется с известной электронной теорией катализа Рогинского. Была предположена и апробирована экспериментально необходимость осуществления первой регенерации АМ не после потери им активности, а в начале эксплуатации СК чередующимися короткими тремя-четырьмя циклами «гидрокрекинг-регенерация» [10,26].

Кинетическими измерениями при микрокаталитических исследованиях было установлено, что продолжительность жизни *n*-гептана и других парафинов, нафтенов в условиях гидрокрекинга составляет 4,3-7 с вместо 20 с как полагали ранее [8]. Возможность сокращения продолжительности жизни примесей или времени контакта фракции БТКС с АМ для максимального превращения парафинов и нафтенов примерно в 3 раза была подтверждена результатами пилотных испытаний гидрокрекинга коксохимической фракции БТКС на активированном АМ с последующим выделением из очищенной таким образом фракции БТКС ректификацией Б высокой чистоты [10-14, 26] (табл.2). Это подтверждено дальнейшими исследованиями других авторов [25,27,28] по получению чистого Б и из сланцевых сырьевых бензольных фракций с применением оксидных катализаторов, содержащих оксидномолибденовую компоненту, а также Cr_2O_3 , CoO , NiO .

γ -облучение как методу активации оксидных катализаторов стало уделяться внимание с 60-х годов прошлого столетия. Попыткой резюмировать сведения о влиянии облучения на гетерогенные системы был доклад Хесинского на Втором Международном конгрессе по катализу в 1960 г. Известен ряд обзоров – Тейлора (1960 г.), Оно (1963 г.) [68], Бару (1963 г.) [69], Топчиева и Полака (1962 г.) [70], Болта и Керола (1963 г.), Несторовского (1968 г.) и других, содержащих сведения о гетерогенном радиолизе. В области гетерогенного радиационного катализа известны работы по использованию радиационного излучения в исследовании каталитических реакций крекинга (патент 2992173 США, 1960 г.), полимеризации (патент 3018236 США, 1962 г.), окисления (Юрев, 1970 г.; Adamson, 1961 г.; Allon David, 1972 г.; Arey, 1967 г.; Bassett, 1960 г.), алкилирования (патент 3018237 США, 1962 г.), деалкилирования (Hentz, 1964 г.), гидрирования (Иосимо Томио, 1970 г.), гидрообессеривания (патент 3074880 США, 1963 г.), изомеризации (Hentz, 1969 г.), выжига коксовых отложений с катализаторами [71] и другие, приведенные в аналитическом обзоре работы [26].

Влияние облучения на катализаторы для тех или иных процессов либо не проявляется, либо проявляется по-разному. В одних случаях оно приводит к повышению активности, в других – к снижению. Отмеченные явления относят к возможному увеличению дефектов структуры ката-

лизаторов, приводящих к изменению адсорбционных и каталитических центров [68,72]. Так, при дегидрировании циклогексана в бензол на γ -облученных при дозе 5×10^7 р АКМ и АМ Панченков не обнаружил изменения их активности [73], очевидно, по причине недостаточной дозы облучения. Так, облучение γ -лучами ^{60}Co при мощности дозы 300 и 650 р/с АМ интенсифицировало реакции дегидроциклизации *n*-гептана и дегидрирование циклогексана [11, 12, 14, 26, 44, 47]. Так же было обнаружено влияние среды в момент облучения (воздух, вакуум, водород) на адсорбционные и каталитические характеристики катализатора при гидрокрекинге примесей бензола в промышленных фракциях как до, так после его регенерации [26].

При разработке процессов гидрокрекинга примесей Б применены следующие методы исследования:

– **метод пилотных испытаний** гидрогенизационного процесса на установке с интегральным реагентом проточного типа [26] с предварительным нагревом АМ в среде водорода до требуемой температуры и последующей ректификации жидкой части катализата на колонке с 25 теоретическими тарелками с выделением бензольной фракции и определения в ней содержания тиофена. В газовой части катализата определялось на аппарате ВТИ содержание сероводорода по реакции с уксусно-кислым кадмием, а других компонентов – методом газоабсорбционной хроматографии [10]. Анализ жидких продуктов осуществлялся хроматографически. Образцы ЗК и РГ АМ нарабатывались как при полупромышленных [8], так и при пилотных испытаниях гидрокрекинга фракции БТКС [10];

– **хроматографический метод** определения удельной поверхности катализаторов по тепловой десорбции модельной смеси (по методике, изложенной в работе [74]);

– **метод дифференциально-термического анализа** в сочетании с хроматографией для исследования процессов адсорбции и окислительной регенерации катализаторов, который позволял определять относительные коэффициенты теплот адсорбции и исследовать процесс адсорбции водорода образцами СВ, ЗК и РГ АМ при различных температурах. На установке дифференциально-термического анализа (ДТА), приведенной в работе [75], отрабатывался режим окислительной регенерации и готовились регенерированные образцы (РГ) катализатора. Регенерируемость образцов ЗК АМ оценивали путем определения тепловых эффектов с помощью дифференциальной термопары [76];

– **метод электронного парамагнитного резонанса** изучения свойств СВ, ЗК, и РГ АМ, а также СВ, подвергнутых предварительному γ -

облучению различными дозами и в различных средах (в воздухе, в вакууме, в водороде), осуществляли на спектрометре ЭПА-2М;

– **рентгеноструктурный метод** анализа физико-химического состояния катализаторов проводилось на дифрактометрах УРС-50И и ДРОН - 0,5 с медным анодом и никелевым фильтром при напряжении на рентгеновской трубке 35 кВ и токе через трубку 10 мА;

– **метод обработки катализатора гаммаоблучением** в различных средах с дозами облучения $1,2 \times 10^{18}$ р и $2,6 \times 10^{18}$ р на изотопной установке ЭФ ВНИИНП с радиоактивным ^{60}Co активностью 50 тыс. г-экв. радия по методике, приведенной в работе [26];

– **импульсный нехроматографический микрокаталитический метод** исследования активности катализаторов (сущность которого изложена выше), разработан автором данной статьи [26]. Микрореактор представлял собой цилиндрический аппарат полого типа с обечайкой из нержавеющей стали, с внутренним диаметром 4,2 мм. Навеска катализатора – 0,65 г. Соотношение среднего диаметра зерен катализатора к диаметру реактора составляло 0,1. Обогрев – внешний. Для разделения компонентов катализата применена хроматографическая колонка с твердой фазой ИНЗ-600 и жидким – 15% ПЭГА. Ток детектора по теплопроводности – 115 мкА. Работа катализаторов изучена как в индукционный период, так и после достижения им постоянной активности путем пропускания определенного количества импульсов проб углеводородов. Перед пропусканием первого импульса сырья катализатор обрабатывался в токе водорода в течение двух часов.

Следует отметить, что предложенный ранее [26] импульсный микрокаталитический метод исследования работы катализаторов в нехроматографическом режиме, к настоящему времени признан [77], и, наряду с хроматографическим, разработанном в ИХФ РАН [54], широко применяется для исследования процессов гетерогенного катализа.

Анализ информации по данным зарубежных и отечественных литературных источников по проблеме получения Б высокой частоты из жидких продуктов пиролиза твердых топлив, свидетельствует о том, что из известных каталитических методов очистки Б от сопутствующих ему примесей в промышленных фракциях БТКС наиболее эффективен гидрокрекинг под невысоким давлением водорода на АМ, активированном попеременным воздействием восстановительной (в коротких циклах в условиях гидрокрекинга) и окислительной (в циклах регенерации) сред в начальном периоде его эксплуатации (названным «тренировкой» [10]), либо предварительно γ -облученном в среде водорода (табл.2).

Таблица 4

Физико-химические свойства закоксованных и регенерированных АМ катализаторов

Образцы катализаторов	$F_{уд}, м^2/г$	$C_{эл}, \%масс.$	$H_{эл}, \%масс.$	C/H	E, кДж/моль	A, мин ⁻¹	Mo^{5+} , спин/г.кат	N, спин/г. УО	p/p_0	L, A^0	β	Индекс (номер) катализатора
СВ	187								1,00	95	0,83	1
ЗК 150	66	3,00	0,56	5,4	175,5	$3,95 \times 10^6$	$1,4 \times 10^{18}$	$5,1 \times 10^{17}$	1,20	100	0,69	2
РГ 150	107								1,00	100	0,67	3
ЗК 1450	90	6,60	0,60	11,0	178,9	$1,25 \times 10^7$	$7,44 \times 10^{15}$	$9,3 \times 10^{13}$	1,20	124	0,89	4
РГ 1450	160								0,85	106	0,67	5
ЗК 1550	86	8,13	0,68	11,9	113,7	$2,75 \times 10^3$	$1,03 \times 10^{16}$	$1,4 \times 10^{14}$	0,7	119	0,58	6
РГ 1550	134								0,64	136	0,83	7
ЗК 1650	100	5,08	0,55	9,2	104,5	$9,3 \times 10^2$	$5,00 \times 10^{16}$	$6,2 \times 10^{13}$	0,68	120	0,83	8
РГ 1650	166								0,64	114	1,00	9
ЗК 1750	115	5,50	0,54	10,2	91,5	$3,3 \times 10^2$	$2,86 \times 10^{13}$	$3,5 \times 10^{13}$	0,68	132	1,00	10
РГ 1750	224								0,64	157	1,00	11

Обозначения:

$F_{уд}$ – удельная поверхность; $C_{эл}$ – содержание углерода; $H_{эл}$ – содержание водорода; С/Н – отношение содержания углерода к водороду; Е – энергия активации пиролиза УО; А – предэкспонента уравнения Арениуса; Mo^{5+} – количество парамагнитных центров молибдена; N – количество неспаренных электронов в УО; P/P_0 – отношение исходной прочности катализатора к полученной после опыта; L – размер первичных кристаллов $\gamma-Al_2O_3$; β – степень упорядоченности структуры $\gamma-Al_2O_3$.

Представляют практический интерес работы по перспективному исследованию каталитической переработки фракций БТКС не только для получения чистого Б, но и одновременно для увеличения его выхода путем гидродеалкилирования Т, К, С на оксидных катализаторах сложного состава, включающих промоторы, например, оксид хрома (как обладающий повышенной гидродеалкилирующей активностью) на АМХ контакте [25], а так же на АМН [27, 28] катализаторах. Однако для создания новых многокомпонентных катализаторов потребуется значительно более высокие материальные затраты, чем на решение задачи активации АМ, выпуск которого отечественной промышленностью уже освоен.

Для изучения механизма и кинетики превращения примесей парaffинов (*n*-гептана, *n*-гексана), нафтенов (циклогексана, метилциклогексана), олефинов (стирола), а также толуола, сопутствующих бензолу в его промышленных фракциях, применены свежий, закоксовые (отработавшие определенное время (ч)

в процессе гидрокрекинга фракции БТКС) и регенерированные образцы АМ (табл.4).

Как следует из табл. 4, АМ регенерировался с сохранением практически первоначальной активности в условиях: в газе регенерации содержалось 6% O_2 , скорость газа составляла 2000 л/(кг.ч), начальная температура 723 К.

Циклическое действие водорода и кислорода

Таблица 5
Удельные поверхности γ -облученных АМ фракции 0,3-0,5 мм

Образцы катализаторов	Удельная поверхность $F_{уд}, м^2/г$	Индекс (номер) катализатора
СВ	192	1
Облучен в среде:		
воздуха : при $P = 300$ р/с	186	12
при $P = 650$ р/с	139	13
в вакууме: при $P = 300$ р/с	163	14
при $P = 650$ р/с	158	15
водороде: при $P = 300$ р/с	143	16
при $P = 650$ р/с		
и отработанном 100 ч при гидрокрекинге фракции БТКС на пилотной установке;		
он же регенерирован	139 167	17 18

оказывало влияние на структуру катализатора и, как следствие, на его активность при гидрокрекинге примесей в БТКС. В результате циклической обработки происходила стабилизация количества УО на уровне 0,5% С_{эл} с сохранением значительного количества H₂ в них. Удельная поверхность при этом претерпевала небольшие изменения в сравнении с регенерированными образцами, и намечался ее рост с увеличением числа циклов регенерации.

Наиболее качественно была проведена регенерация после 1450 и 1550 ч работы АМ (образцы 5 и 7, табл.4). В дальнейшем наблюдалось значительное диспергирование подложки: регенерация способствовала сохранению на катализаторе большего количества ионов Mo⁵⁺ в период последующего гидрокрекинга при неизменной степени упорядоченности подложки – γ-Al₂O₃. Процесс образования УО смешался во внутреннюю переходную область, о чем можно было судить по величине энергии активации пиролиза УО. Наблюдаемое увеличение дисперсности γ-Al₂O₃ способствовало и дисперсности Mo⁵⁺, и ПМЦ УО, не позволяло оксидам металлов Al и Mo объединяться в новые кристаллические образования, которые имеют другие как адсорбционные, так и катализические свойства.

В результате чередования циклов гидрокрекинг-регенерация происходило формирование ряда геометрических барьеров на пути движения промотирирующих компонент – Mo⁵⁺ и ПМЦ УО, искусственно тормозящих процессы спекания (старения) АМ. Образовавшиеся УО были достаточно дисперсны – отсутствовали отражения на рентгенограммах закоксованных АМ и уменьша-

лись величины предэкспонента уравнения Аррениуса при пиролизе УО с увеличением числа циклов регенерации. Не отрицается [26] факта участия УО в катализитическом акте – они «захватывали» водород, превращаясь в непарамагнитное состояние, а Mo при этом обладал большей дегидрирующей активностью.

Свойства промежуточных после 150 ч работы образцов (2, 3 табл.4) мало отличались от образцов (ЗК 1450, РГ 1450), проработавших 1450ч. Очевидным было то, что структура и состав УО в 4-х циклах гидрокрекинг – регенерация были далеки от равновесных. Формирование структуры УО интенсивно продолжалось от цикла к циклу. Регенерация образца 2 прошла легко и быстро, что подтвердило высокую реакционную способность УО при окислении.

Применены γ-облученные ⁶⁰Co 6 образцов АМ, на одном из которых проведен 100 ч «пробег» гидрокрекинга промышленной фракции БТКС, после чего регенерированном. Удельные поверхности этих образцов АМ приведены в табл.5.

Для осуществления дальнейших кинетических исследований по катализитическому получению чистого бензола из его промышленных фракций из известных металлоксидных катализаторов на γ-Al₂O₃ – подложке был выбран промышленный алюмомолибденовый, легко поддающийся как предварительной активации, так и активации в процессах гидрогенизации (гидрокрекинга) примесей бензола и окислительной регенерации и, кроме того, способный к самопроизводству новых катализических центров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fraser K.A. Chem.and Ind. 1961 -№.-Р.61.
2. Grothe W. Erdol und Kohle. 1955.-№8.-S.405.
3. Коляндр Л.Я. Новые способы переработки сырого бензола. М.: Металлургия. 1976. –192с.
4. Коляндр Л. Я. Переработка сырого бензола. Харьков: Металлургиздат. 1960. -265с.
5. Карлинский Л. Е. Химические продукты коксования углей Востока СССР /Л. Е. Карлинский, В.З.Соколов, А.П.Колесов. Свердловск: Ср.-Уральск. кн. изд-во 1969.-Вып.5.-С.85.
6. Орлов М.Л. Кокс и химия / М.Л.Орлов, В.И.Шустиков, М.М.Подорожанский. 1972.-№2.-С.3.
7. Эльберт Э.И. Журнал прикладной химии / Э.И Эльберт, Я.Р.Кацобашвили, В.А.Титушкин.1969.-T.42.-С.22; Сипович С.Ю. Кокс и химия / С.Ю.Сипович, И.И.Еру, М.Л.Орлов и др. 1969.-№11.-С.26.
8. Испытание гидрокрекинга фракций сырого коксохимического бензола при низком давлении водорода на опытной установке Ангарского нефтехимического комбината /Отчет о НИР// Рук.-ли работы Э.И.Эльберт (Кузн.Ф ВУХИН), Л.Е.Карлинский (ВУХИН), Я.Р.Кацобашвили (ИНХС), Д.Б.Оречкин (АНХК). Фонд ИНХС. М.-Свердловск-Новокузнецк-Ангарск. 1971.
9. Титушкин В.А. Кандидатская диссертация. Институт химии УНЦ РАН. Свердловск. 1972; Исследование кинетики и химизма гидрокрекинга индивидуальных углеводородов каменноугольной смолы, сырого бензола и их смесей / Отчет о НИР / КузФ ВУХИН / Э.И.Эльберт, В.К.Смирнов, И.А.Ощепков и др. фонд КузФ ВУХИН. Новокузнецк. 1970.
10. Исследование влияния гамма-облучения на катализитическую активность катализаторов платформинга и гидрокрекинга / Отчет о НИР КузФ ВУХИН, ИрГУ, ЭлектроГор.Ф ВНИИНП / Исп. И.А.Ощепков, В.К.Смирнов, В.Мейнцер и др.М.-Новокузнецк-Ангарск. Фонд ВНИИНП. 1972.-63с.

- 12 Эльберт Э.И. Гидрокрекинг фракций сырого бензола на гамма-облученном алюмомолибденовом катализаторе / Э.И.Эльберт, И.А.Ощепков, М.В.Ермолаев. Кокс и химия. 1975.-№3.-С.36-37.
13. *Ощепков И.А.* Исследование гидрокрекинга циклогексана на алюмомолибденовом катализаторе / Межвуз.сб.научн.тр.: Каталитические реакции мономеров и полимеров. Чебоксары: ЧГУ. 1988.-С.55-59.
14. *Ощепков И.А.* Влияние гамма-облучения на каталитический крекинг н-гептана / Межвуз.сб. научн. тр. Теория и практика каталитических реакций и химии полимеров. Чебоксары: ЧГУ. 1990.-С.23-28.
15. *Spenser D. Ind. Chem.* 1958.-№10.P.287.
16. *Claxton O. Benzoles Production and Uses NBA.* London. 1961. –P.458.
17. *Epy И.И.* Кокс и химия. 1960.-№8.-С.37-40.
18. *Urban W. Erdöl und Kohle.* 1951.-№44.-S.279.
19. *Калечиц И.В.* Химия гидрогенизационных процессов в переработке топлив. М.: Химия. 1973. -№ ссылок 103, 199.
20. *Monnemacher H. Erdöl und Kohle / H.Monnermacher, O.Keitz, P.Schmidt.* 1955.-№8.-S.267.
21. Каталитические свойства веществ. Справочник /Под общей ред. В.А.Ройтера. Киев: Наукова думка. 1968.-1462с.
22. *Ощепков И.А.* Исследование окиснохромовых катализаторов в реакциях превращения гомологов бензола и нафтилина / И.А.Ощепков, Э.И.Эльберт / В кн.: Применение современных физико-химических методов исследования к процессам и продуктам твердых горючих ископаемых. Новокузнецк: Кем.ж.-кн. изд-во. 1971.
23. *Lorz W.Erdöl und Kohle-Erdgas-Petrochemie / W.Lorz, R.Graig, W.Grass.* 1968.-№10.-S.610.
24. Реферативный журнал: Химия. 1957.-№6-20419.
25. Разработать процесс гидрогенизационного получения чистых ароматических углеводородов из продуктов пиролиза сланцев / Отчет о НИР Куз ГТУ / Рук. работ Э.И.Эльберт. Фонд СПК. Эстония. Кохтла-Ярве. 1974.
26. *Ощепков И.А.* Исследование и разработка процесса получения чистого бензола на активированном алюмомолибденовом катализаторе / Кандидатская диссертация. Томск. 1977.-140 с.
27. *Допшак В.Н.* Получение высокочистого бензола при гидрокрекинге бензол-толуол-ксилольных (БТК) фракций продуктов пиролиза твердых топлив / В.Н.Допшак, Б.Г.Трясунов, И.Я.Петров, А.Г.Бяков / Химия-XXI век: новые технологии, новые продукты: Сб.матер.Межд. н-практ.конф. Кемерово: ИУ и У СО РАН, Куз ГТУ, КГУ, ЗАО, КВК «Экспо-Сибирь». 2004.- С.174-176.
28. *Петров И.А.* Каталитические превращения примесей, сопутствующих бензолу, в процессе гидрокрекинга бензолосодержащих фракций продуктов пиролиза твердых топлив / И.Я.Петров, В.Н.Допшак, О.В.Золотарев, А.Г.Бяков, Б.Г.Трясунов. Кемерово. Вестн. Куз ГТУ. 2004.-№4.-С.64-74.
29. *Pitkethly R.C, Trans Frans Faraday Soc./ R.C.Pitkethly, H. Steiner.* 1939.-V.35.-P.979.
30. *Rossini F.D.* Selected Valucs of Physical and thermodinamic Properties of Hydrocarb. and Related Comp. Pittsburg. 1953. –P.278.
31. *Петров А.А.* Химия нафтенов. М.: Наука. 1971.-С.11.
32. *Липович В.Г.* Нефтехимия / В.Г.Липович, О.И.Шмидт, М.А.Лурье, И.В.Калечиц. 1969.-Т.9.-№5.-С.661
33. *Питкетли.* Катализ. Вопросы теории и методы исследования / Питкетли, В.Стейнер. М.: Наука. 1955.-187с.
34. *Орочек Д.И.* Теоретические основы ведения синтеза жидкых топлив. М.-Л.: 1951.-80с.
35. *Розенгарт М.И.* Изв. АН СССР. Сер. хим. / М.И.Розенгарт, В.Л.Полинин, Б.А.Казанский. 1969.-№11.-С.2561.
36. *Розенгарт М.И.* Успехи химии / М.И.Розенгарт, В.А.Казанский. 1971.-№ 9.-С.1537.
37. *Рубинштейн А.М.* Изв. АН СССР. Сер.Хим./ А.М.Рубинштейн, В.А.Афанасьев. 1956.-№11.-С.1294.
38. *Bauer F.Y. Petrol. Chem. Techn./ F.Y.Bauer, C.Rode, W.Flock.* 1974.-V.16.-N12.-C.743.
39. *Исагулянц Г.В.* Нефтехимия / Г.В.Исагулянц, М.И.Розенгарт, Ю.Г.Дубинский, Л.И.Коваленко, Е.М.Гуткина, В.А.Казанский. 1972.-T12.-№2.-С.148.
40. Химическая энциклопедия / Гл. ред. И Л Кунянц. В пяти томах. М.: БРЭ. 1992.-Т.3.-С.128;-639с.
41. *Emmett P.M. Catal. Revs.* 1972.-V.7.-N1.1.
42. *Guczi L.Techn. Hydrocarb. Reactions Sympos., Siofok, 1973 / L.Guczi, J.Kalman, A.Sarkany.* Budapest: Akad. Kiodo. 1975.-P.173.
43. *Mc Grath H.C. Industr. et Ind.* 1958.-80.-P.561.
44. *Ощепков И.А.* Влияние гамма-облучения на каталитическую гидрогенизацию парафинов и нафтенов. Вестн.Куз ГТУ. Кемерово. 1999.-N3.-С.50-54.
45. *Словецкая К.И.* Известия АН СССР, сер. хим. / К.И.Словецкая, А.М.Рубинштейн. 1968.-N10.-С.158.
46. *Bauer F.V. Chem. Tehn./ F.V.Baur, C.Rode, W.Flock, E.Petsold.* 1974.-16.-N12.-S.743.

47. *Ощепков И.А.* Активация окисных алюмомолибденовых катализаторов гидрокрекинга гамма – облучением / И.А.Ощепков, В.К.Смирнов, Э.И.Эльберт, Б.Г.Трясунов, Ю.Л.Хмельницкий, М.В. Ермолаев // В сб.: Применение современных физико - химических и математических методов к процессам и продуктам твердых горючих ископаемых. Новокузнецк: Кем. журн.-кн. изд-во. 1971.
48. *Беренц А.Д.* Обогащение угля и химическая переработка топлива / А.Д.Беренц, А.Б.Воль-Эпштейн, А.А.Кричко, Л.В.Маявинский, Т.Н.Мухина, В.А..Пучков. Тр. ИГИ. 1968.-Т.24.-N11.-C.131.
49. Патент 2701277 США. Urben W., Störker H.
50. *Пецев Н.* Кинетика и катализ / Н.Пецев, Хр. Димитров. 1966.-N3.-C.535.
51. *Ettmet P.M.* Catal. Revs. 1972.-T.7.-N1.
52. *Ощепков И.А.* Исследование гидрокрекинга продуктов пиролиза угля в импульсном режиме на микрокаталитической установке «реактор-хроматограф»/ И.А.Ощепков, Э.И.Эльберт // В кн.: Переработка твердого топлива. Новокузнецк: Кем.журн.-кн.изд-во. 1970.-Вып.2.-С.206.
53. *Газиев Г.А.* Кинетика и катализ / Г.А.Газиев, В.Ю.Филиновский, М.И.Яновский. 1963.-N4.-C.688.
54. *Рогинский З.С.* Основы применения хроматографии в катализе / З.С.Рогинский, М.И.Яновский, А.Д.Берман. М.: Наука. 1972.
55. *Курганов В.М.* Нефтепереработка и нефтехимия. 1969.-N4.
56. *Абидова М.Ф.* Азерб. хим. журнал / М.Ф.Абидова, Г.Ш.Талипов. 1973.-N3-C.65.
57. *Langlois G.B.* J.Phys. Chem./ G.B.Langlois, R.F.Sullivan, C.I.Egan. 1966.-V.70.-S.3666.
58. *Неудачина В.И.* Химия процессов гидрокрекинга / В.И.Неудачина, И.В.Калечиц. ЦНИИТЭ нефтехим. М. 1970.-26с.
59. *Arey W.F.* VII ht World Petr. Congr. Proceedings / W.F.Arey, N.E.Blackwell, A.D.Reichle. 1967.-4.-P.168.
60. Чуб Л.Г. Кандидатская диссертация. Томск. 1973.
61. *Weiss P.B.* Phys. Chem. / P.B.Weiss, V.Y.Frilette. 1960.-44.-N3.-P.382
62. *Hydrocarb. Proc.a. Petrol. Ref.* 1963.-42.-N3.-P.121.
63. *Natori B.* Hydrocarb. Proc.a. Petrof. Ref./ B.Natori, M.De. 1964.-43.-N12.-P.91.
64. *Баландин А.А. и др.* ИАН СССР, ОХН. 1959.-Т.11.-С. 1889 // РЖХим. 1960.-N10.-38018.
65. *Баландин А.А. и др.* ИАН СССР, ОХН. 1962.-T.7.-C.1150.
66. *Елютин В.П.* Неорганические материалы / В.П.Елютин, Ю.А.Павлов и др. 1970.-T.6.-N1.C.37.
67. *Музыкантов В.С.* Доклады АН СССР / В.С.Музыкантов, К.П.Чешкова, Г.К.Боресков. 1972.-T.207.-N2.-C.374.
68. *Оно С.* Нихон Гэнсироку кэнкюё тёси хококу. 1963.-N4021 // М.: ВИНТИ. 1971.-Перевод N840501.
69. *Бару В.Г.* Успехи химии. 1963.-T.32.-C.1340.
70. *Топчиев А.Г.* Радиолиз углеводородов / В.Г.Топчиев, Л.С.Полак. М.: Изд. АН СССР. 1962.
71. *Паченков Г.М.* Химия высоких энергий / Г.М.Паченков, М.К.Шацки. М. 1969.-N3.-C.475.
72. *Taylor E.H.* Pure und Applied Chem. 1964.-V.9.-N3.-P.409.
73. *Панченков Г.М.* В сб. : Кинетика и катализ / Тр. МИНХ и ГП. 1967.-T.69.-C.163.
74. *Буянова Н.Е.* Определение поверхности твердых тел хроматографическим методом. СО АН СССР. Новосибирск: Наука. 1968. -86 с.
75. Эльберт Э.И. Исследование природы коксообразования и разработка процесса регенерации окисных катализаторов гидрокрекинга / Э.И.Эльберт, К.Н.Ирисова, И.А.Ощепков и др.// Отчёт о НИР КФ ВУХИН. Новокузнецк. 1972.
76. Эльберт Э.И. Труды 4-го Всесоюзного совещания по термографии / Э.И.Эльберт, В.К.Смирнов, Я.Р.Кацобашвили. М. 1965.-C.125.
77. *Боресков Г.К.* Гетерогенный катализ / АН СССР. СО. ИК. М.: Наука. 1988.-304 с.
78. *Панченков Г.М.* В сб.: Кинетика и катализ / Тр. МИНХ и ГП // Г.М.Панченков, М.Е.Левинтер, М.А.Танатаров. 1967.-T.69.-C.116.
79. *Селвуд П.В.* Труды 4-го Международного конгресса по катализу. М.: Наука. 1970.-T.2.-C295.

Автор статьи:

Ощепков

Иван Аввакумович

– канд.техн. наук, с.н.с., доц. каф. технологии основного органического синтеза, на-
учный руководитель научно-
исследовательской лаборатории охраны
окружающей среды