

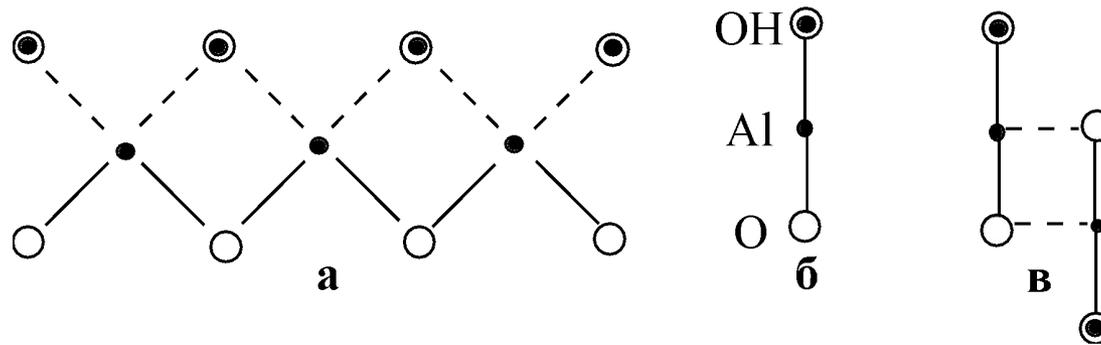
Характеристика и технология производства основных катализаторов нефтепереработки

Классификация гидроксидов и оксидов алюминия

Гидроксиды алюминия

Модификации тригидроксида алюминия $Al(OH)_3$: наиболее часто встречаются гиббсит (гидраргиллит), байерит и нордстрандит.

Моногидроксид алюминия $AlO(OH)$: известны диаспор и бемит.



Схематическое изображение оксида алюминия: а – цепь $AlO(OH)$; б – вид сбоку цепи $AlO(OH)$; в – вид сбоку антипараллельных цепей $AlO(OH)$

Хорошо

окристаллизованный

бемит

$450^{\circ}C$

$600^{\circ}C$

$1050^{\circ}C$

$1200^{\circ}C$

→ γ

→ δ

→ $\theta(+\alpha)$

→ $\alpha-Al_2O_3$

Гелеобразный

бемит

(псевдобемит)

$300^{\circ}C$

$900^{\circ}C$

$1000^{\circ}C$

$1200^{\circ}C$

→ γ

→ δ

→ $\theta(+\alpha)$

→ $\alpha-Al_2O_3$
2

Оксиды алюминия

Основные кристаллические фазы Al_2O_3 : α , χ , γ , δ , η , θ и др.

Низкотемпературные оксиды, γ -группа $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, где $0 < x < 0,6$. Получают при температурах прокаливания до 600°C . Это оксиды γ , η , ρ , χ . Решетки γ - и η -оксидов очень близки по строению к решетке шпинели MgAl_2O_4 . Элементарная ячейка образована в результате кубической плотнейшей упаковки 32 атомов кислорода. В γ -оксиде алюминия по 24 катионным позициям (16 октаэдрических и 8 тетраэдрических) распределено 21 атомов алюминия. Решетка шпинели по рентгенографическим данным сильно разупорядочена.

Высокотемпературные оксиды – почти безводный Al_2O_3 . Это δ -группа оксидов. Температура их получения от 900 до 1000°C .

Корунд α - Al_2O_3 имеет наиболее плотную упаковку компонентов кристаллической решетки. У корунда полностью отсутствуют ОН- группы.

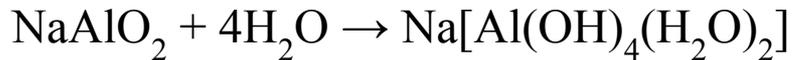
Получение гидроксида алюминия на глиноземных заводах

Сырье для производства тригидрата алюминия - боксит $Al(OH)_3$ и нефелин $Na[AlSiO_4]$.

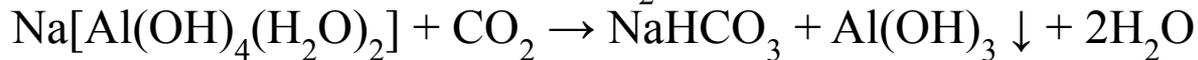
Спекание нефелина с известняком при $1200^{\circ}C$:



Массу выщелачивают водой:



Через раствор пропускают CO_2 , остающийся при прокаливании:



Получение гидроксида алюминия переосаждением тригидрата

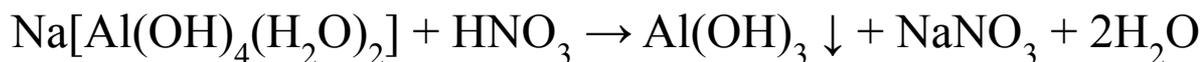
Алюминатный метод.

Тригидрат алюминия растворяют в щелочи:



Модуль раствора алюмината – мольное отношение $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,8 \div 2,0$.

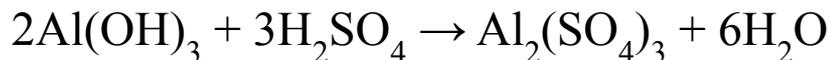
Осаждение гидроксида азотной кислотой:



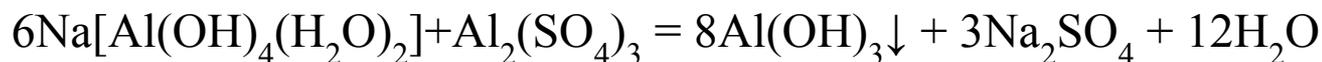
Сульфатный метод.

Используется раствор $\text{Na}[\text{Al(OH)}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$

и раствор сульфата алюминия:



Осаждение гидроксида:

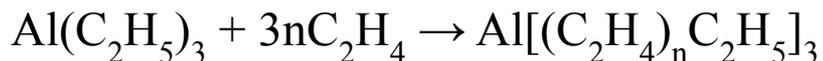


Получение гидроксида алюминия гидролизом алкоголятов CONDEA (в настоящее время SASOL)

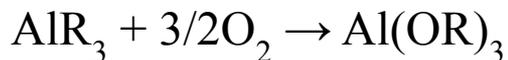
Синтез триэтилалюминия



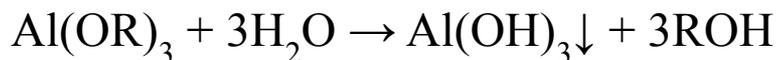
Рост цепи



Окисление триалкилалюминия



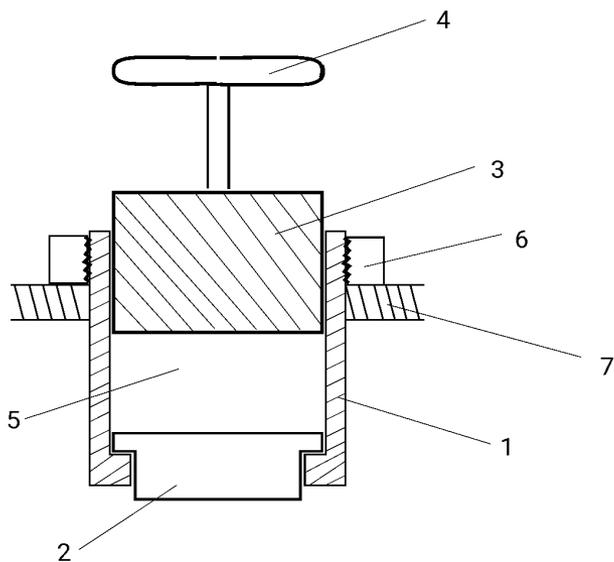
Гидролиз алкоголята



Методы формования гидроксида алюминия

1. Формование экструзией
2. Углеродородно-аммиачная формовка
3. Масляная формовка (фирма UOP)

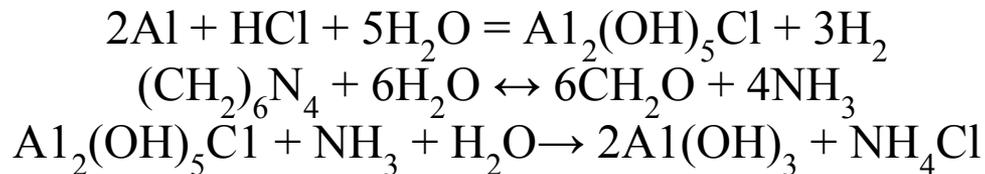
1.



Устройство для формования катализаторов и носителей методом экструзии.

1- стакан; 2- фильера с отверстиями; 3 – поршень; 4 – штурвал; 5 – формуемая масса; 6 – накидная гайка; 7 – опора для крепления устройства.

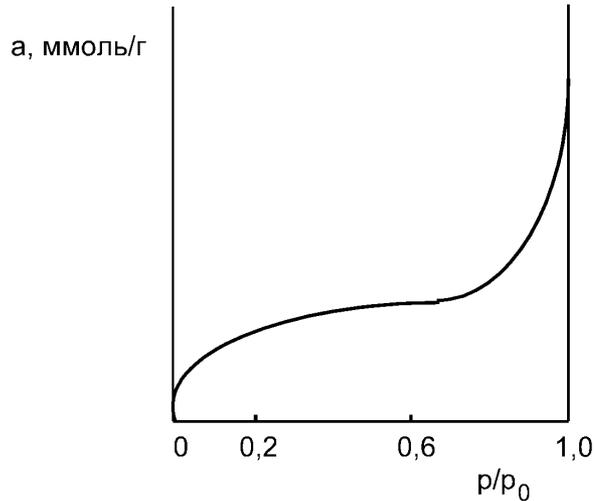
3.



Пористая структура катализаторов и носителей

1. Для определения удельной поверхности ($\text{м}^2/\text{г}$) измеряют физическую адсорбцию.

Уравнение полимолекулярной физической адсорбции (БЭТ)



$$\frac{p/P_0}{a(1-p/P_0)} = \frac{1}{AC} + \frac{(C-1)p}{AC P_0}$$

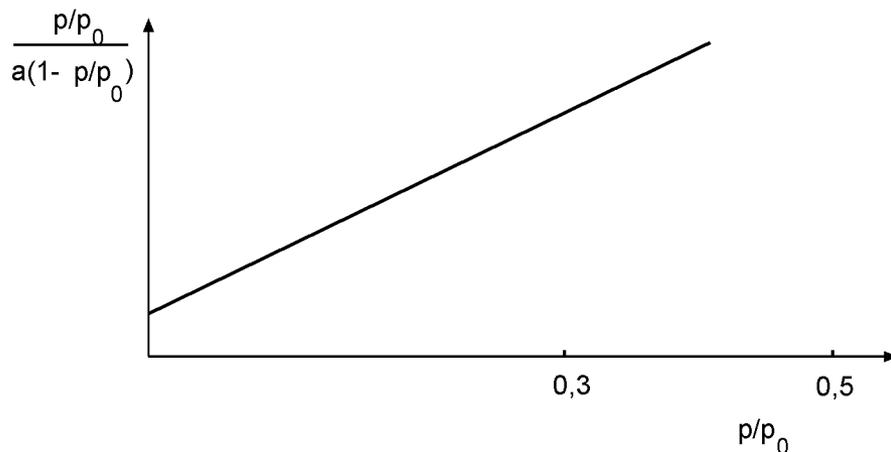
где a - равновесная величина адсорбции в мкмоль/г ;

A - емкость монослоя в мкмоль/г ;

p - измеряемое равновесное давление адсорбата;

P_0 - давление насыщенного пара адсорбата при температуре опыта;

C - константа, зависящая от теплоты адсорбции и температуры опыта.



Прямая, соответствующая линейной форме уравнения БЭТ

$$Y = n + mX$$

$$S = AN_A S_0$$

где S - удельная площадь поверхности, $\text{м}^2/\text{г}$;

A - емкость монослоя, мкмоль/ г;

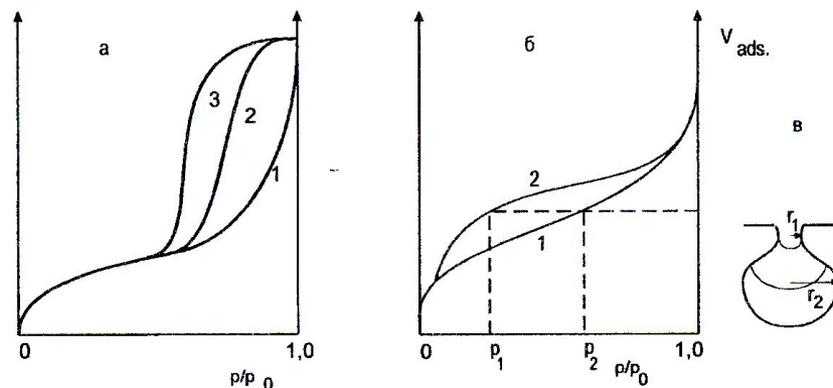
N_A - число Авогадро;

S_0 - площадь, приходящаяся на одну молекулу в монослое, нм^2 .

2. Удельный объем пор катализатора : $V_{\text{уд.}} = \frac{V}{m}$

где $V_{\text{уд.}}$ – удельный объем пор катализатора, $\text{см}^3/\text{г}$; V – объем пор частиц, см^3 ; m – масса навески, г.

3. Распределение пор по радиусам (эффективный радиус пор, Å или нм)



Удельные изотермы адсорбции и десорбции и схематическое изображение бутылкообразной поры:

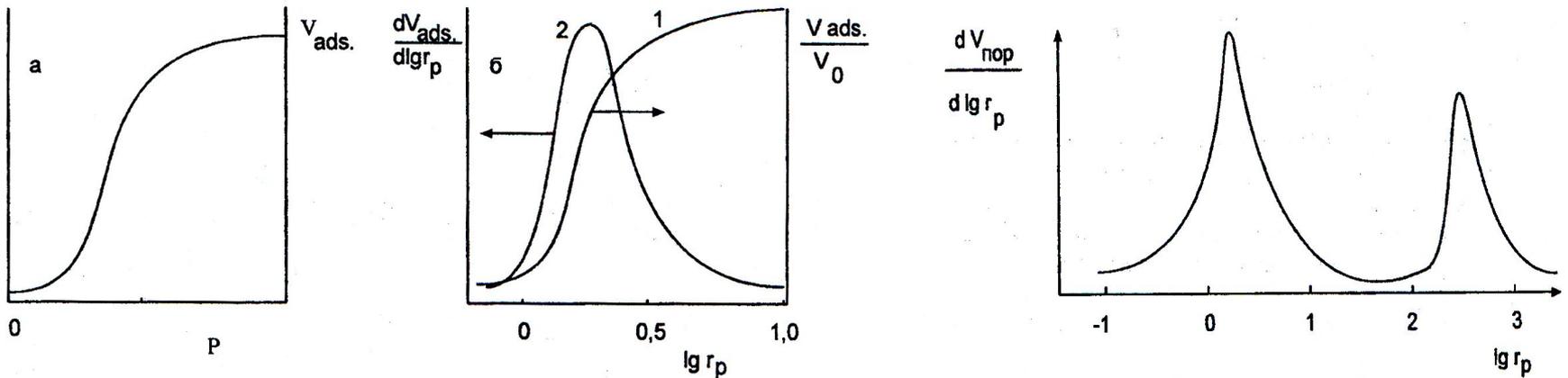
***a* - удельные изотермы адсорбции пара *n*-пентана при 298 К в расчете на 1 м² поверхности на молотом кварце и на плавленых шариках кварцевого стекла (1), на силикагеле (2), десорбции на силикагеле (3); *б* - кривая адсорбции (1) и десорбции (2) на пористом теле; *в* - схематическое изображение бутылкообразной поры**

Уравнение Кельвина:
$$\ln \frac{p}{p_0} = - \frac{2\sigma V_{ML} \cos \varphi}{r_p RT}$$

Каждой точке изотермы адсорбции отвечает некоторое значение r_p

где p – равновесное давление адсорбата; p_0 – давление насыщенного пара адсорбата при температуре эксперимента; V_{ML} – мольный объем адсорбата в жидком состоянии; σ – поверхностное натяжение; φ – угол смачивания; r_p – радиус поры; R – универсальная газовая постоянная; T – температура эксперимента, К.

Из изотермы адсорбции $V_{ads} = f(p)$ можно рассчитать структурную кривую $V_{ads} = f(r_p)$



Изотерма адсорбции и кривые зависимости объема пор от их радиуса:

a - изотерма адсорбции; $б$ - интегральная (1) и дифференциальная (2) кривые зависимости объема пор от их радиуса

Распределение объема пор в η - Al_2O_3 (радиус пор в нм)

Методы регулирования пористой структуры оксида алюминия и катализаторов на его основе

Влияние pH среды в конце осаждения на пористую структуру Al_2O_3

№ образца	pH среды	Кажущийся удельный вес, г/см ³	Объем пор, см ³ /г		Эффективный радиус пор, Å
			общий	макропор	
1	4,5	1,34	0,1	Нет	10
2	8,2	1,22	0,48	0,1	30
3	10,0	0,8	1,0	0,7	-

Влияние условий старения на пористую структуру Al_2O_3

№	Условия старения		Объем пор, см ³ /г			Площадь поверхности, м ² /г
	pH	Длительность, ч	общий	макропоры	микропоры	
1	9	17	1,30	0,44	0,86	190
2	9	15	0,85	0,44	0,38	190
3	7	1	0,41	0,50	-	235

**Старение гидрооксида алюминия,
находящейся в контакте с раствором аммиака при рН 9 при 30⁰С**

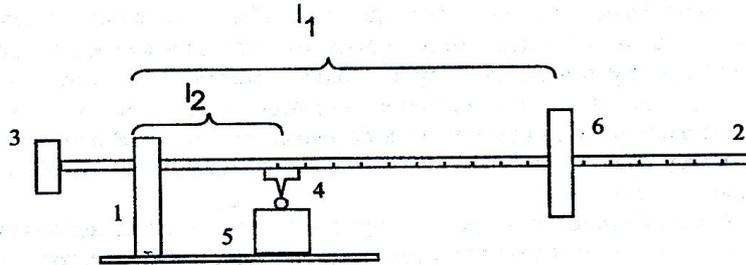
Длительность старения, ч	г Н ₂ О на 100 г Аl ₂ О ₃	Удельная поверхность, м ² /г	Структура по рентгенограмме
0	81,3	< 1	Аморфная
1	40,2	12	Гелеобразный бемит
44	27,8	201	То же
166	26,7	230	« «
290	26,2	242	То же, + байерит

Влияние концентрации сложного эфира на качество сферического оксида алюминия

Наименование показателей	Ед. изм.	Концентрация сложного эфира, % об.						
		0	10	20	40	60	80	100
Общий объем пор	см ³ /г	0,68	0,92	1,10	1,25	1,56	2,01	2,10
Эффективный радиус пор	нм	5,0	8,5	10,5	12,0	14,5	19,4	21,2
Удельная поверхность	м ² /г	320	287	279	270	260	259	257
Прочность на раздавливание	кг/шар	11,0	9,9	7,8	5,4	4,4	4,1	4,0

Методы исследования катализаторов

1. Физико-механические характеристики катализаторов



Прибор для определения механической прочности гранул катализатора методом раздавливания:

1 – стойка; 2 - рейка; 3 - противовес; 4 – стальной нож; 5 – подставка; 6 - сменные грузы

2. Химический состав катализаторов

3. Методы измерения каталитической активности катализаторов

3.1. Статические методы.

3.2. Проточные методы (*идеальное вытеснение* или *полное смешение* реакционной смеси вдоль реактора).

Лабораторные реакторы и установки для определения активности катализаторов

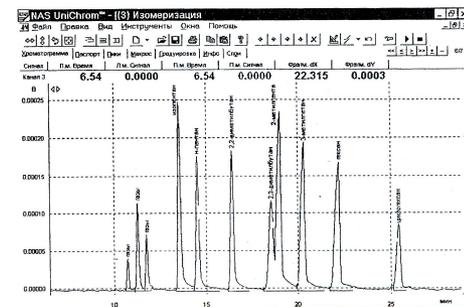
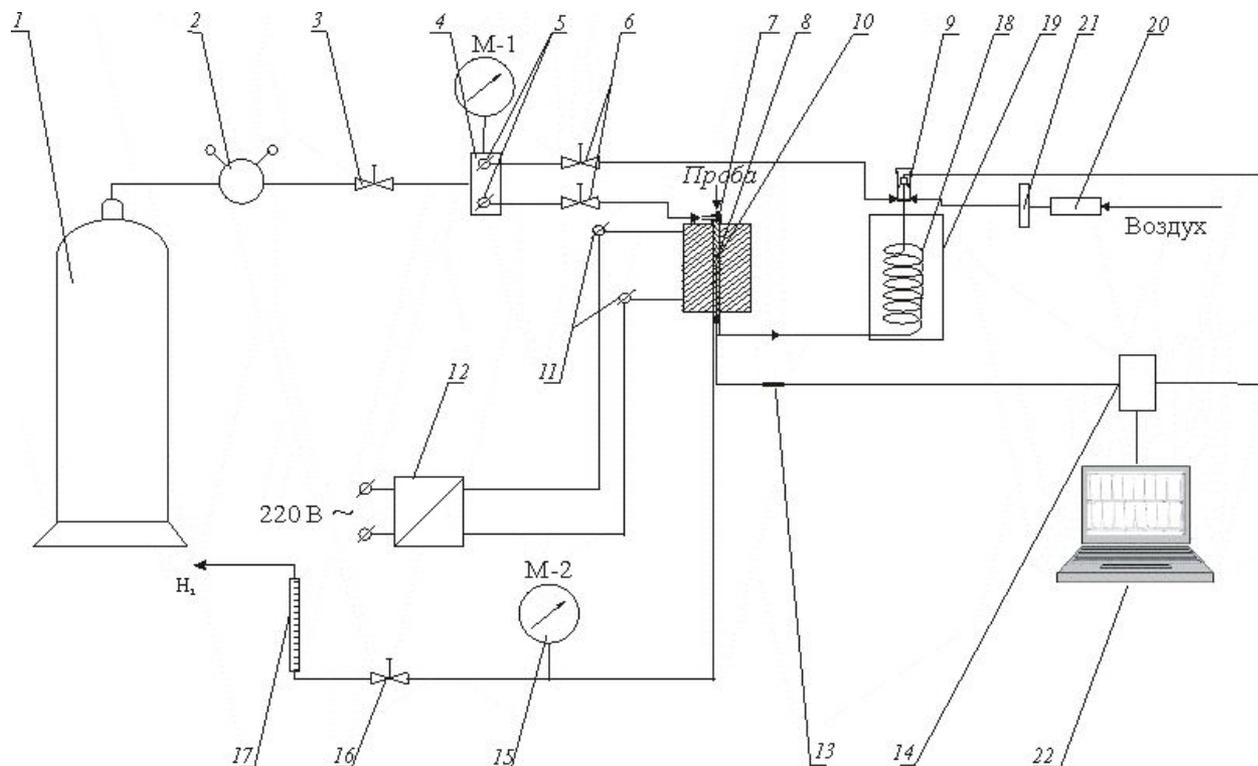


Схема импульсной микрокаталитической установки

- 1 - баллон с водородом; 2 - редуктор; 3 - запорный вентиль; 4 - блок подготовки водорода; 5 - регулятор водорода; 6 - вентиль тонкой регулировки; 7 - испаритель; 8 - микрореактор; 9 - пламенно-ионизационный детектор; 10 - катализатор; 11 - электрообмотка; 12 - ЛАТР; 13 - контрольная термопара; 14 - АЦП; 15 - вентиль тонкой регулировки; 16 - ротаметр; 17 - капиллярная колонка; 18 - термостат; 19 - микрокомпрессор; 20 - фильтр; 21 - ПВМ

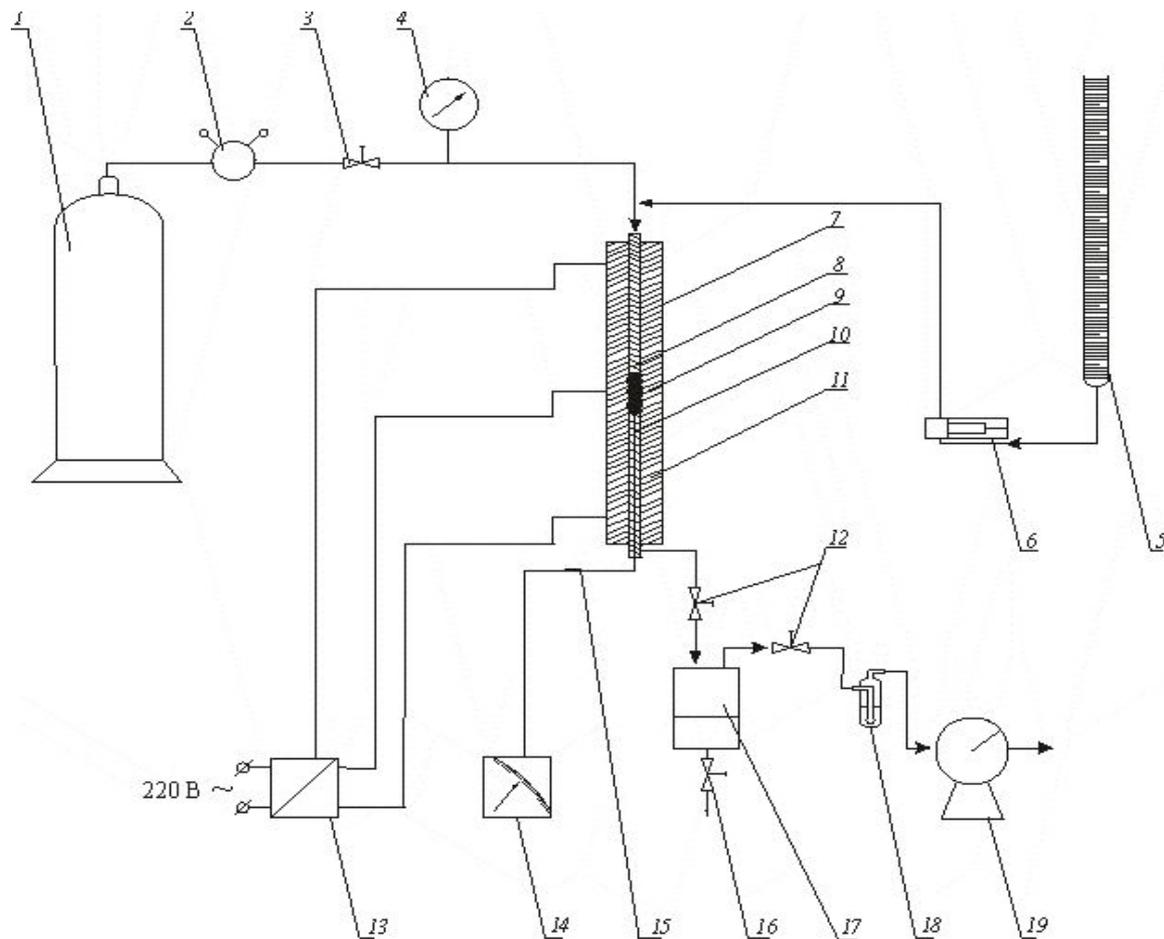


Схема проточной установки под давлением водорода для испытания каталитической активности

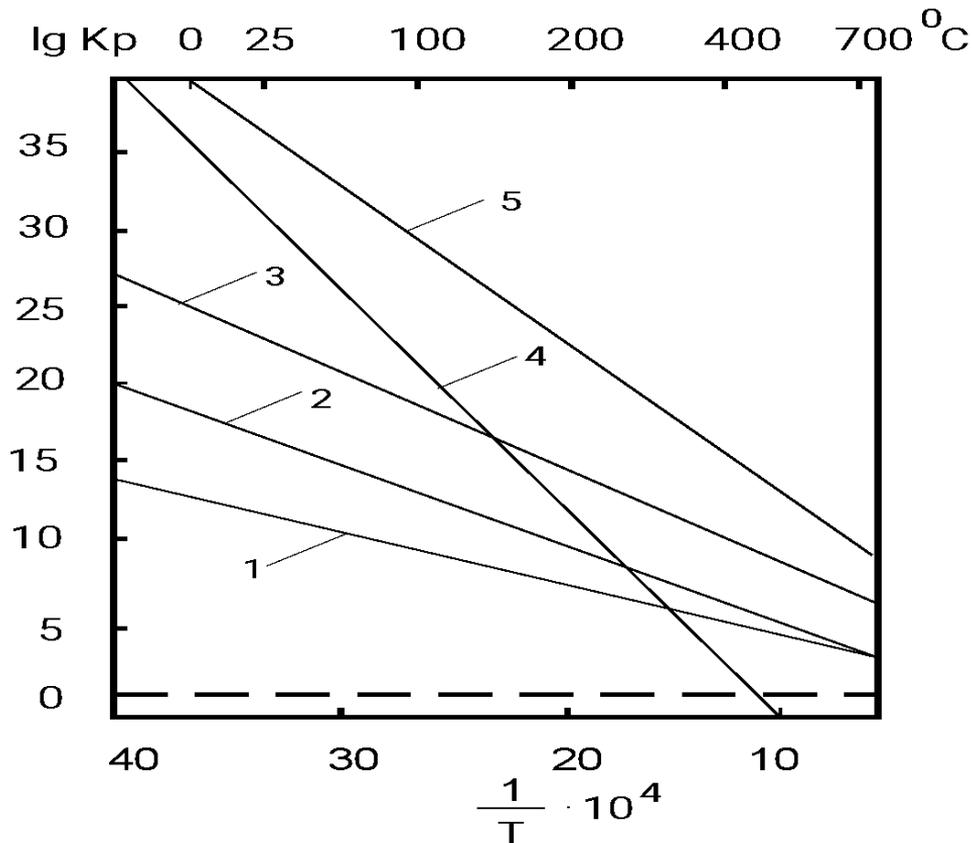
1 – баллон с водородом; 2 – редуктор; 3, 12, 16 – вентили тонкой регулировки; 4 – манометр; 5 – бюретка с сырьем; 6 – поршневой насос для подачи сырья; 7 – реактор; 8, 10 – слой инертного материала (фарфора); 9 – катализатор; 11 – силовая обмотка реактора; 13 – лагометр; 14 – регистрирующий прибор; 15 – контролирующая термопара; 17 – сепаратор; 18 – поглотитель сероводорода; 19 – газовый счетчик

Катализаторы гидроочистки

Термодинамика и кинетика реакций гидроочистки

Энергия разрыва связей (в
ккал/моль):

C – C	48,8
C – N	26,0
C – S	5,0



Зависимость константы равновесия реакции восстановления сернистых соединений водородом с образованием насыщенных углеводородов и сероводорода от температуры:
1- этантиол; 2 – тиациклогексан;
3 – 2-тиабутан; 4 – тиофен;
5 – 3,4-дитиагексан

Механизм реакций

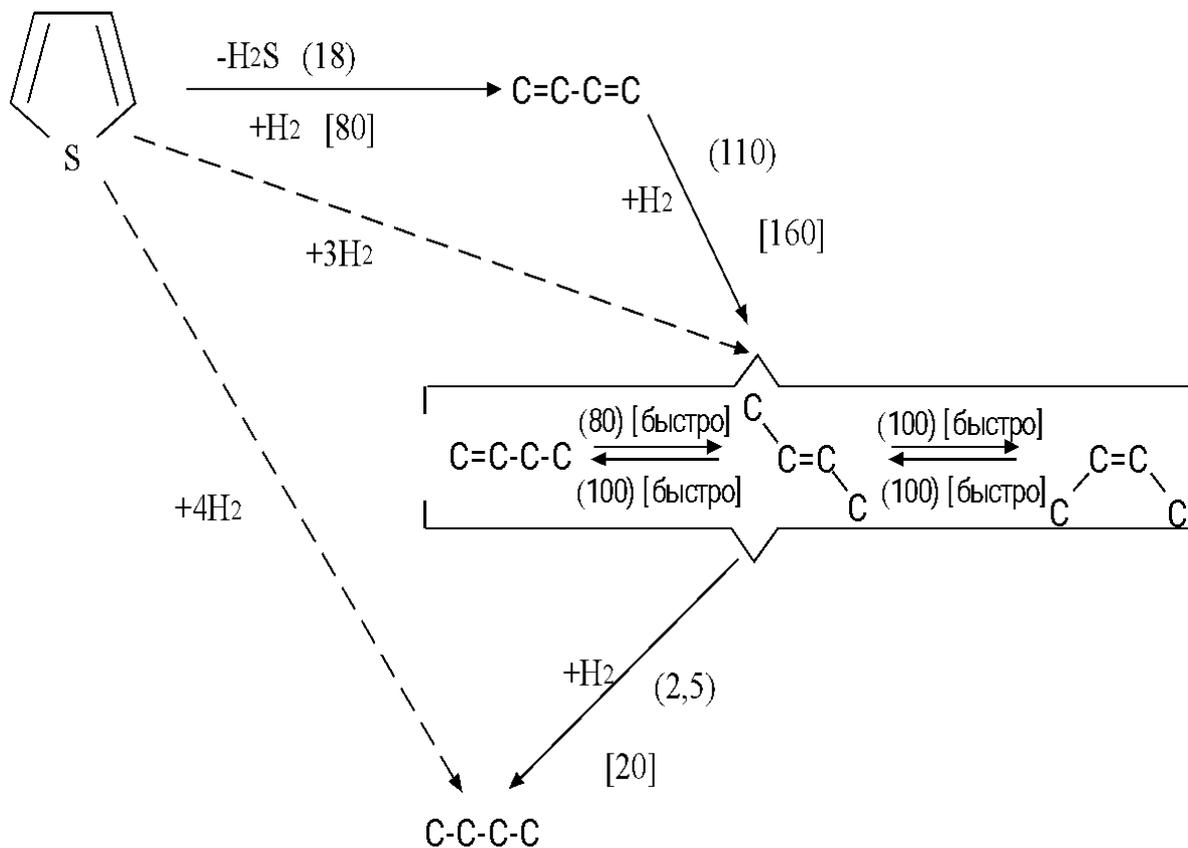
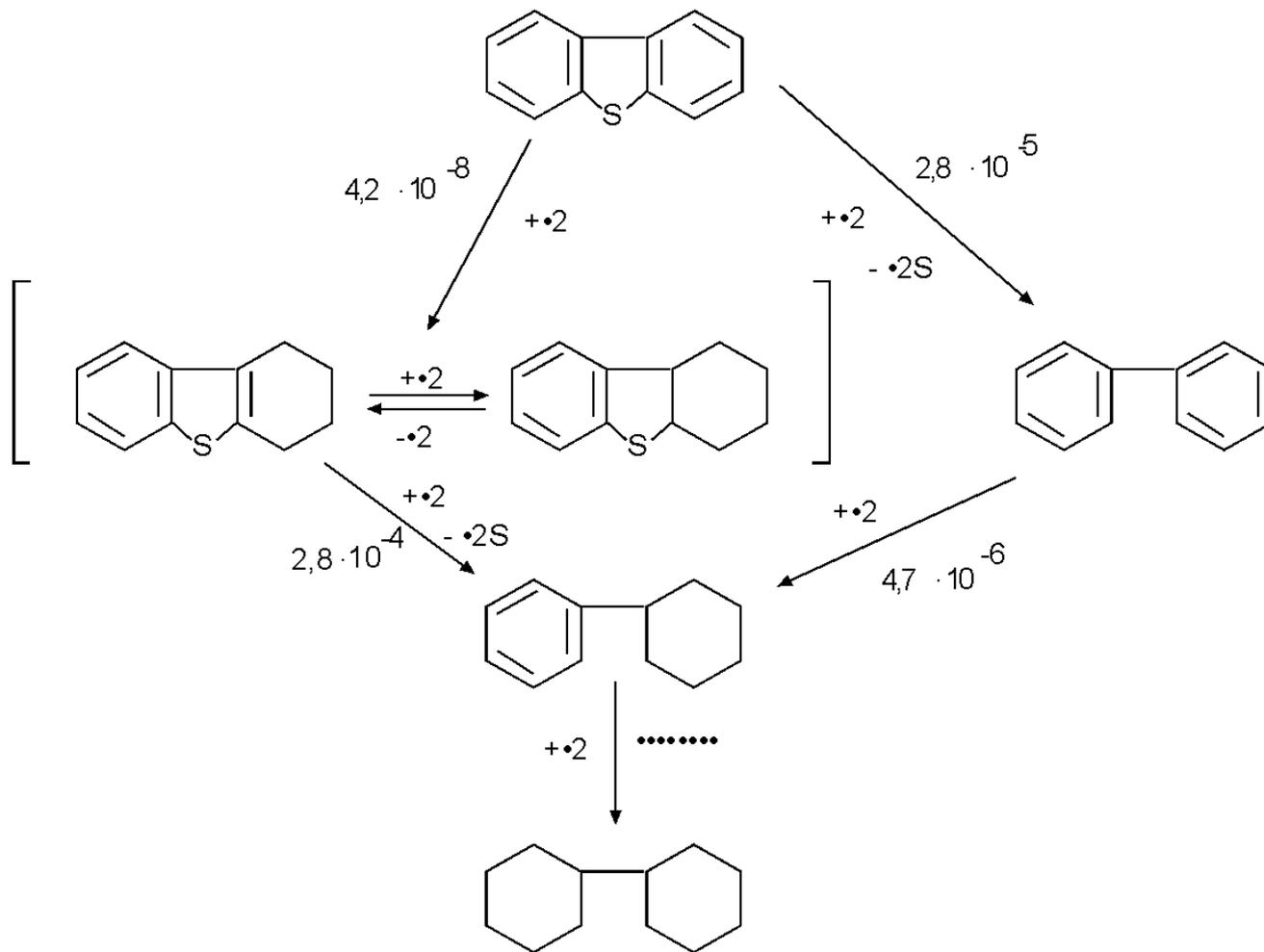
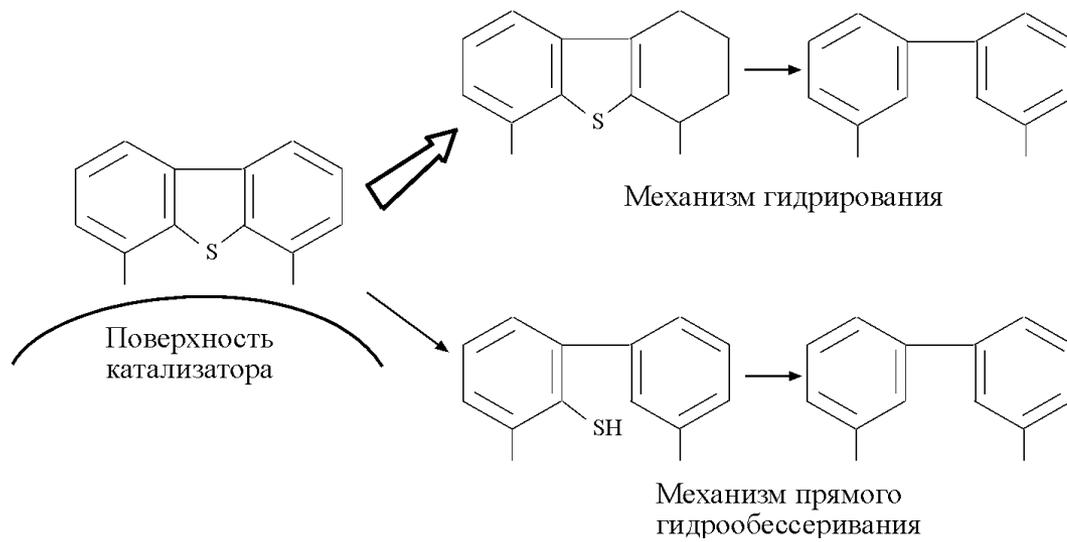


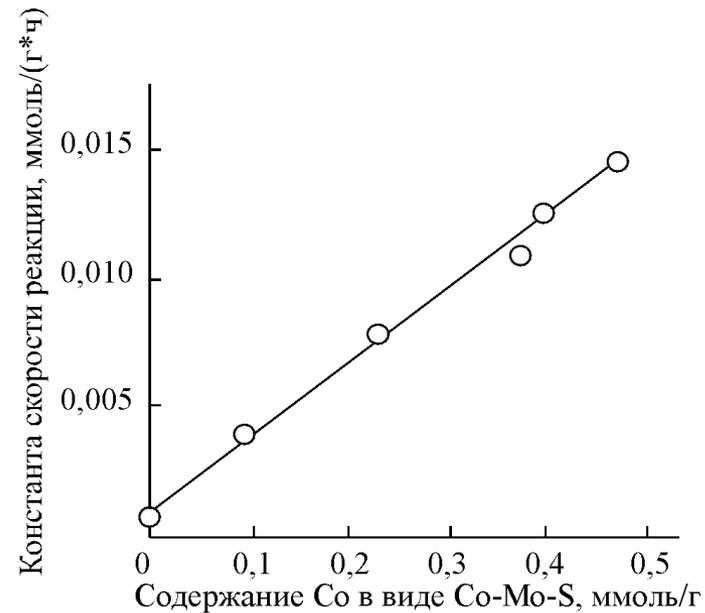
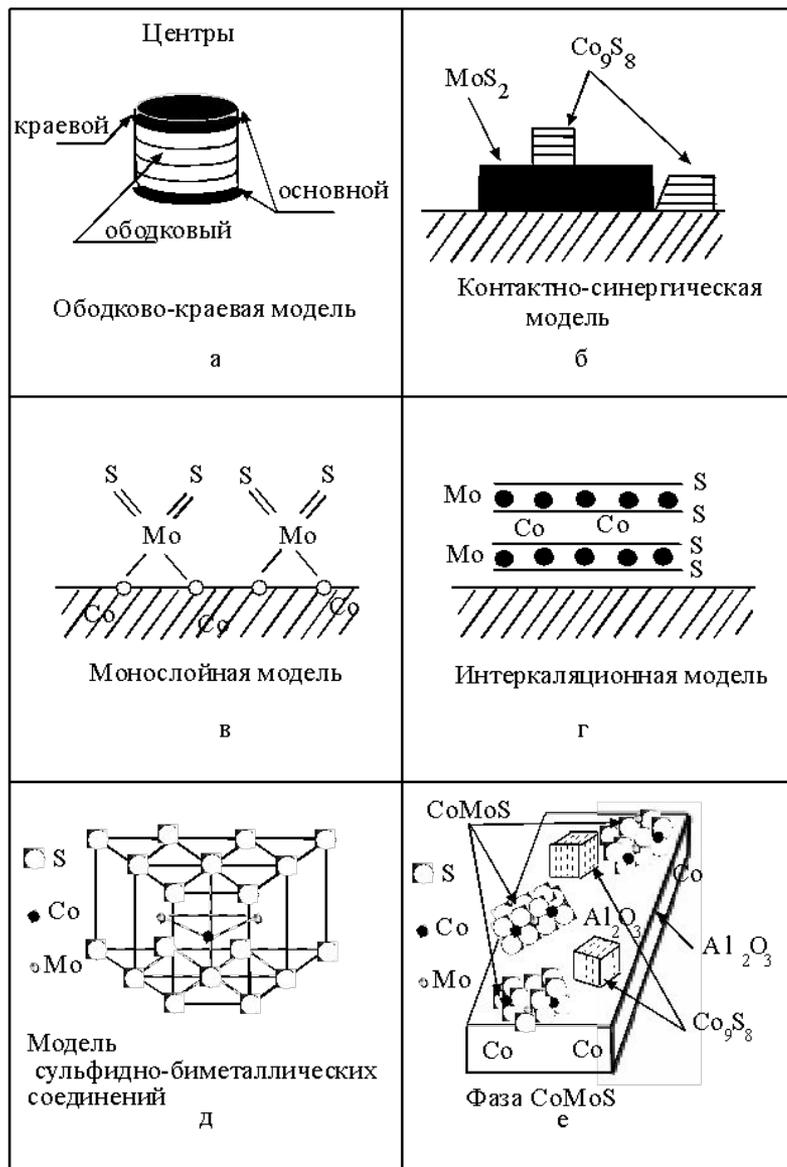
Схема реакции гидрообессеривания тиофена:

числа в скобках – приблизительные скорости [ммоль/(г·с)]; в круглых скобках для катализатора Cr_2O_3 при $415^\circ C$, в квадратных скобках – для катализатора $CoMo/Al_2O_3$ при $400^\circ C$



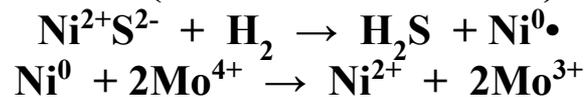


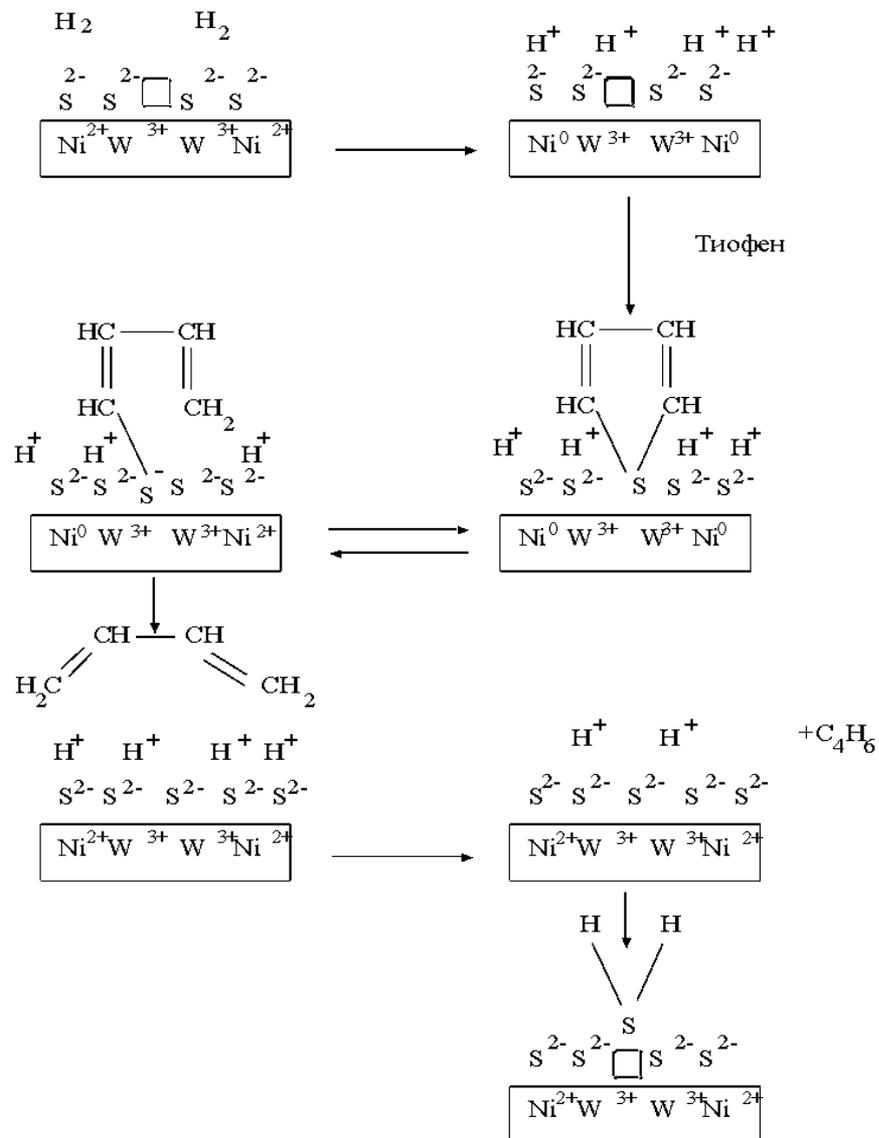
**Преобладающий механизм реакции превращения
4,6 – диметилдибензтиофена**



Промотирование ГДС активности в зависимости от содержания Co на катализаторе в виде Co-Mo-S

Процессы образования анионных вакансий (• - вакансия аниона):





Предполагаемый механизм гидрообессеривания тиофена:

□ - анионная вакансия

Способы синтеза катализаторов гидроочистки

Используемые соединения:
нитраты Ni или Co, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
(ПМА), гидроксид алюминия

Совместная
экструзия

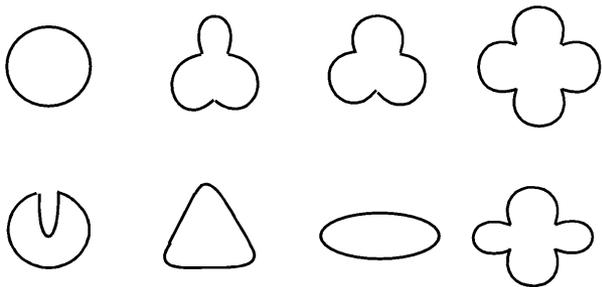
Пропитка
 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MoO}_3$
раствором соли
Ni или Co

Пропитка Al_2O_3
раствором
нитрата Ni (Co) и
ПМА в 1 или 2
стадии

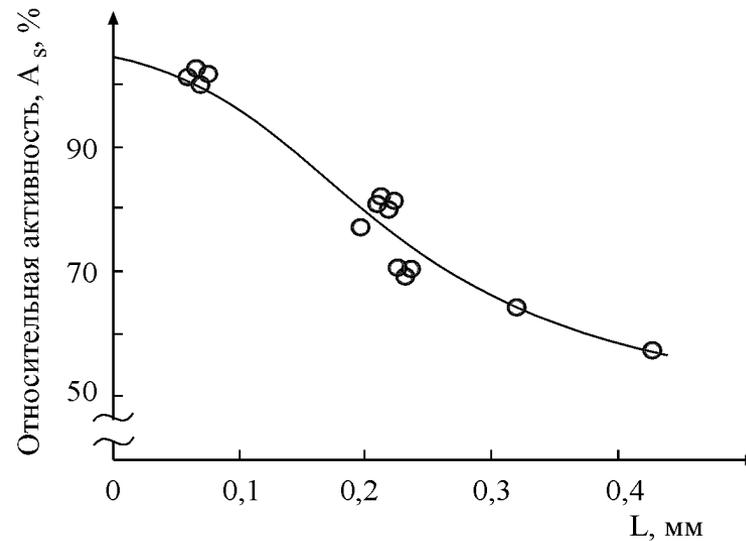
Сушка, прокаливание при 500°C

Оксидная фаза

- Часть атомов Ni мигрирует в носитель, образуя шпинель
- Дисперсность активной фазы не оптимальна
- Активная фаза прочно связана с носителем



Различная форма гранул катализаторов



Зависимость относительной активности от отношения объема гранулы катализатора к ее наружной поверхности (L, мм) при переработке остаточного сырья

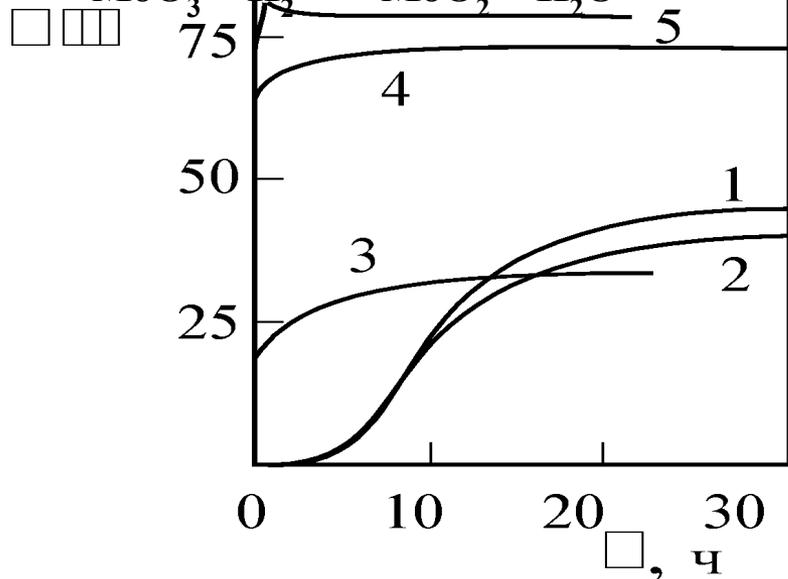
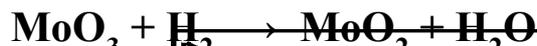
Сульфидирование катализаторов гидроочистки

Конкурирующие реакции!

сульфидирование



восстановление



Изменение степени превращения бензотиофена (БТ) ψ при 250 °C от длительности испытания τ :

1 – без обработки; 2 – восстановление 10 ч при 250 °C; 3 – восстановление 1 ч при 400 °C; 4 – то же, затем сульфидирование при 250 °C; 5 – сульфидирование при 250 °C.

Сравнение ГДС активности АКМ катализатора при различных способах сульфидирования

№	Условия и порядок активации	Степень превращения БТ, стационарная, % отн.
1	H ₂ + H ₂ S, 250 °C, 1 ч	75
2	H ₂ + H ₂ S + C ₁₂ , 250 °C, 1 ч	58
3	H ₂ + C ₂ , H ₂ + H ₂ S, 250 °C, 2 ч	50
4	H ₂ + H ₂ S, H ₂ + C ₁₂ , 250 °C, 2 часа	45
5	Без обработки	36
6	H ₂ + C ₁₂ , 250 °C, 1 ч	33
7	H ₂ + C ₄ H ₄ S, 250 °C, 5 ч	43
8	H ₂ + C ₄ H ₄ S + C ₁₂ , 250 °C, % ч	28

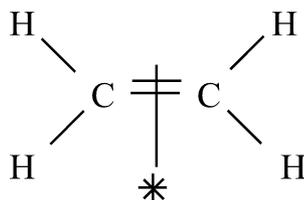
Катализаторы риформинга

1. Реакции на металлических центрах

1.1. Реакции *гидрирования-дегидрирования* парафинов, нафтенов, олефинов, диенов, ароматических углеводородов.



Адсорбция на одном атоме металла с помощью π -взаимодействия



Диссоциативная адсорбция этилена на двух атомах металла с образованием σ -связей

