- dimethyl ether and bioethanol steam reforming for fuel cell applications // Int. J. Hydrogen Energy. 37 (2012). P. 16388—16396.
- 3. Рождественнский В.П., Ерофеева В.И. О соотношении между реакциями окисления пропана водяным паром и его гидрогенолиза в процессе каталитической конверсии // Каталитическая конверсия углеводородов. Вып. 2. Киев: Наукова думка, 1975. С. 97—101.
- Плотницкий Р.А., Дячков А.И., Фефер А.Г., Мешенко Н.Т. Промышленное испытание процесса паровой очистки природного газа от гомологов метана в производстве хлорметанов // Химическая технология. 1984. № 5. С. 3—5.
- 5. *Мешенко Н.Т., Веселов В.В., Шуб Ф.С., Темкин М.И.* Кинектика низкотемпературной паровой конверсии этана на никельхромовом катализаторе // Кинетика и катализ. 1977. Т. 18. № 4. С. 962—967.

- 6. *Мешенко Н.Т., Веселов В.В.* Исследование кинетики низкотемпературной каталитической конверсии углеводородов в проточном реакторе // Химическая технология. 1977. № 5. С. 41—45.
- Гельперин Н.И., Медведев Э.Г. Кинетика реакций гидрогенолиза этана и пропана в условиях очистки природного газа // Химическая промышленность. 1976. № 11. С. 18—20.
- 8. *Мешенко Н.Т., Веселов В.В.* Катализаторы процесса паровой очистки природного газа от гомологов метана // Химическая технология. 1972. № 2. С. 47—79.
- 9. *Christensen T.S.* Adiabatic prereforming of hydrocarbons an important step in syngas production // Appl. Catal. A: General. 1996. Vol. 138. P. 285—309.
- Rostrup-Nielsen JR. Activity of nickel catalysts for steam reforming of hydrocarbons // J. Catal. 1973. Vol. 31. P. 173—199.

УДК 541.13

# О ВОЗМОЖНОСТИ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ РЕГЕНЕРАЦИИ ПРОМЫШЛЕННОГО КАТАЛИЗАТОРА РИФОРМИНГА $Pt-Re/\gamma-Al_2O_3$ В СМЕСЯХ $O_3/CO_2$

© 2013 г. С.Н. Гайдамака<sup>1</sup>, В.В. Тимофеев<sup>2</sup>, Д.А. Леменовский<sup>2</sup>, С.В. Кардашев<sup>2</sup>, О.О. Паренаго<sup>1</sup>, В.Н. Баграташвили<sup>3</sup>, С.А. Сергиенко<sup>4</sup>, Г.П. Брусова<sup>2</sup>, В.В. Лунин<sup>2</sup>

## Введение

Настоящая работа продолжает цикл исследований, направленных на разработку новых подходов к регенерации гетерогенных катализаторов практически важных химических процессов [1, 2]. В ней представлены данные по восстановлению активности промышленного катализатора риформинга Pt-Re/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> марки Ru-125 после его низкотемпера-

турной обработки с помощью озона, растворенного в сверхкритическом диоксиде углерода. В нашем предыдущем исследовании [1] на образцах закоксованных катализаторов  $Pt-Re/\gamma-Al_2O_3$  показано, что смесь озона и  $CO_2$  в сверхкритических условиях очищает мезопористые гранулы катализатора от коксовых отложений во всем объеме этих гранул.

 $<sup>^{1}</sup>$  ФГБУН Институт общей и неорганической химии РАН, г. Москва

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> ФГБУН Институт проблем лазерных и информационных технологий РАН, г. Троицк

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> 3AO «Промышленные катализаторы», г. Рязань

Эти исследования базировались на полученных нами ранее данных о термической устойчивости озона, растворенного в сверхкритическом диоксиде углерода (СК-СО<sub>2</sub>) [3], и его реакциях с органическими субстратами [4]. Предложенная в [1] методика очистки катализатора эффективна при умеренных температурах (50—150 °C), что создает условия для сохранения структуры каталитических центров в ходе регенерации катализаторов. В традиционной методике очистки используется процесс выжигания кокса в присутствии О<sub>2</sub> при температурах 400— 500 °C [5—9]. Это приводит к снижению активности катализатора, как считают, за счет частичного разрушения биметаллических каталитических центров [10—12]. Для оценки применимости разработанного нами для модельных образцов катализаторов метода очистки к промышленным катализаторам риформинга необходимы надежные сравнительные данные по их каталитической активности на разных стадиях загрязнения в условиях промышленного процесса риформинга, а также на разных стадиях их

Одним из принципиальных является вопрос о правильном выборе образца максимально загрязненного катализатора, который служил бы точкой отсчета каталитической активности всех исследуемых образцов. Проблема состоит в том, что доступные сегодня специально загрязненные в лабораторном процессе риформинга образцы катализаторов лишь моделируют, но не воспроизводят промыш-

Гайдамака С.Н. – аспирант Института общей и неорганической химии PAH. E-mail: S.Gaidamaka@qmail.com

**Тимофеев В.В.** – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова. Тел.: (495) 939-41-68. E-mail: timofeev@kge.msu.ru

**Леменовский Д.А.** – ∂-р хим. наук, проф. того же университета. Тел.: (495) 939-12-34. E-mail: dali@org.chem.msu.ru

**Кардашев С.В.** – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник того же университета. Тел.: (495) 939-15-43. E-mail: chemus6@gmail.com

Паренаго 0.0. – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник Института общей и неорганической химии РАН. Тел.: (495) 952-07-87. E-mail: oparenago@scf-tp.ru

**Баграташвили В.Н.** – д-р физ.-мат. наук, проф. Института проблем лазерных и информационных технологий РАН. Тел.: (496) 751-03-42. E-mail: bagrat@laser.ru

**Сергиенко С.А.** – канд. хим. наук, директор департамента производства и развития 3AO «Промышленные катализаторы». Тел.: (491) 290-58-12. E-mail: miskoom@vniinp.ru

**Брусова Г.П.** — канд. хим. наук, доцент Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова. Тел.: (495) 939-12-34. E-mail: dali@org.chem.msu.ru

**Лунин В.В.** – д-р хим. наук, проф. того же университета. Тел.: (495) 939-35-71. E-mail: vvlunin@kge.msu.ru ленные. Последнее связано с тем, что каталитический риформинг — это крупномасштабный процесс, давно и хорошо отработанный технологически [13, 14], и массовые фундаментальные эксперименты в этой области давно прекращены. В результате существующие в настоящее время лабораторные установки адаптированы к работе на границах условий протекания риформинга основных фракций нефти, а не в диапазоне классических условий риформинга. Поэтому практически невозможно получить на этих установках образцы отработанных закоксованных катализаторов, полностью идентичных промышленным образцам. С другой стороны, извлечение из реактора нефтеперерабатывающего завода отработанного промышленного катализатора допустимо только при условии его пассивации методом, утвержденным регламентом. Этот метод заключается в обработке катализатора кислородом при повышенной температуре, что, в свою очередь, приводит к частичной регенерации катализатора.

Таким образом, проводя настоящее исследование, мы сознавали, что данные сравнительного анализа каталитической активности по-разному обработанных катализаторов, по-видимому, будут отличаться количественно, но вряд ли качественно, так как единственный образец, для которого можно было ожидать более глубокого, качественного отличия, а именно полностью отработанный промышленный катализатор, был нам недоступен. В то же время для промышленности важно совсем другое — важны конечные параметры восстановленной каталитической активности, достигаемой в ходе нового метода регенерации.

Настоящая работа имеет целью получение сравнительных экспериментальных данных по каталитической активности в процессе риформинга образцов промышленного катализатора марки Ru-125 (Pt-Re/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), предварительно прошедших разную процедуру обработки.

### Экспериментальная часть

В работе проведено сравнение каталитических и физико-химических характеристик трех образцов катализатора риформинга марки Ru-125 (Pt-Re/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), предоставленных ЗАО «Промышленные катализаторы» (г. Рязань) и соответствующих разным стадиям их эксплуатации или регенерации.

Образец A — исходный (свежий) катализатор марки Ru-125, загружаемый в промышленные реак-

торы. В табл. 1 приведены характеристики катализатора (в соответствии с техническими условиями [15]), предоставленные лабораторией ЗАО «Промышленные катализаторы».

Образец Б — катализатор, извлеченный из промышленного реактора Р-604А установки ЛЧ-35-11/600 Саратовского нефтеперерабатывающего завода после завершения первого полного цикла его производственного использования в реакции риформинга нафтеновых и парафиновых углеводородов, когда октановое число бензина риформинга стало ниже 92 (по исследовательскому методу). Данный катализатор прошел частичную регенерацию (пассивацию) в соответствии с предусмотренным регламентом методом: нагрев до 250-280 °C в токе газовой смеси  $(N_2, O_2, и CO_2)$  в течение 8—10 ч. Это штатный этап обработки дезактивированного катализатора, который предотвращает воспламенение всего объема катализатора в реакторе при его разгерметизации и контакте с воздухом.

Образец В — это образец катализатора Б, обработанный озоном, растворенным в  $\text{CK-CO}_2$  в со-

Таблица 1 Основные показатели катализатора Ru-125

Показатель	Норма по [15]	
Массовая доля компонентов катализатора в пересчете на прокаленный при (850±10) °C, %:		
платина	0,25±0,02	
рений	0,40±0,02	
хлор	1,35±0,15	
оксид натрия, не более	0,01	
оксид железа, не более	0,017	
сульфат иона (в пересчете на серу)	Не норм.	
Насыпная плотность катализатора, г/см <sup>3</sup>	0,64±0,02	
Диаметр экструдатов, мм	1,4±0,2	
Коэффициента прочности катализатора, кг/мм, средний, не менее	1,3	
Массовая доля фракции менее 1 мм, %, не более	0,1	
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	250–330	
Порометрия:		
$S_{VA}$ , $M^2/\Gamma$	234	
$V_{\text{nop,}} \text{cm}^3/\text{r}$	0,570	
средний радиус пор, Å	49±1	

ответствии с разработанной нами методикой, подробно описанной в [1]. Эксперименты проводили на той же установке, что и в работе [1]. Параметры обработки образца смесью  $O_3/CK-CO_2$  были следующими: масса катализатора — 1 г, количество озона в смесителе —  $2,5\cdot10^{-3}$  моль, температуру поддерживали постоянной (50 °C), давление смеси  $O_3/CK-CO_2$  составляло от 15 до 18 МПа, время обработки — 2 ч. Катализатор обрабатывали три раза, после каждой обработки давление сбрасывали и напускали свежую смесь.

В качестве тестового соединения для процесса каталитического риформинга в лаборатории использовали *н*-гептан. Процесс риформинга осуществляли в реакторе проточного типа с неподвижным слоем катализатора при атмосферном давлении и температуре 450 °С. Мольное соотношение *н*-гептана и водорода в подаваемой газовой смеси составляло 1:9 при объемной скорости смеси 10 мл/мин. Масса катализатора в реакторе — 0,9 г. Отбор пробы продуктов каталитической реакции для анализа проводили после 6 ч работы катализатора. Пробу отбирали вымораживанием.

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. Объем вводимой пробы — 0,2 мкл. Режим ввода — с делением потока (соотношение потоков 1 : 50). Скорость потока через колонку — 1,5 мл/мин. Температура инжектора — 250 °C. Анализ в режиме программирования температуры термостата: 40 °C (5 мин), нагрев со скоростью 20 °C/мин до 250 °C (1 мин). Диапазон сканирования значений m/z: 40—500. Электронная ионизация: 70 eB. Температура источника ионов — 250 °C.

Количественный анализ продуктов реакции осуществляли на хроматографе Кристаллюкс-4000М с пламенно-ионизационным детектором. Колонка: Petrokol (TM) DH 50.2 Capilary Column 50 m×0.2 mm× × 0.5 mkm SE-30. Объем пробы — 0,3 мкл. Режим — без делителя потока. Газ-носитель — гелий, линейная скорость 20 см/с. Начало хроматограммы — изотерма 3 мин при 40 °C, далее нагрев со скоростью 10 °C/мин до 180 °C. Обработку хроматограмм проводили с помощью компьютерной программы NetChrom.

Идентификация продуктов реакции, полученная с помощью хромато-масс-спектрометра, соотносилась с количественным анализом на хрома-

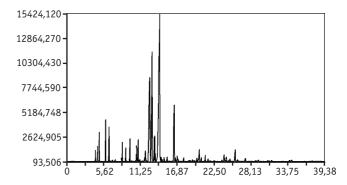
тографе Кристаллюкс-4000М по пересчету времен выхода продуктов.

Текстурные характеристики катализаторов определяли методом низкотемпературной адсорбции азота на приборе Gemini VII 2390 Surface Area Analyzer, точность определения — 5 %. Содержание Pt и Re в образце катализатора после обработки озоном в СК-СО<sub>2</sub> осуществляли на рентгеноспектральном анализаторе Hewlett-Packard «Pioneer». Чувствительность анализатора по Pt и Re составляла  $5.10^{-5}$  мас.%. Для проведения термогравиметрического анализа (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) в режиме температурно-программируемого окисления (ТПО) на приборе Netzsch 449C использовали 20 мг образца катализатора, помещенного в поток 20 % О2 и 80 % Аг при атмосферном давлении. Экспериментальные данные по ТПО образцов были получены при линейном росте температуры со скоростью 10 °С/мин от комнатной до 800 °С при постоянной объемной скорости газового потока, равной 100 мл/мин. Определяли изменение массы образца, а также тепловые потоки, которые фиксировали калориметром.

# Обсуждение результатов

Вданной работе нами продолжен цикл исследований, направленных на разработку новых подходов к регенерации закоксованных биметаллических гетерогенных систем. В основе метода лежит окисление озоном в СК-СО<sub>2</sub> коксоподобных продуктов «отложения», постепенно дезактивирующих катализатор в ходе его эксплуатации. Сведения об исследуемых образцах катализатора риформинга, способах их обработки и методах исследования приведены в экспериментальной части. Здесь рассмотрены результаты изучения зависимости активности и селективности катализаторов от условий и способа их обработки.

Результаты каталитических испытаний образцов в риформинге *н*-гептана представлены на рис. 1 и в табл. 2. Режим проведения лабораторных испытаний был выбран таким образом, чтобы конверсия *н*-гептана не была полной (примерно 50 %), что позволит отчетливо увидеть различия в каталитическом действии исследуемых образцов, причем параметры активности регистрировались через 6 ч после начала каталитической реакции [1, 5, 6]. Отметим, что хроматограммы продуктов реакции риформинга на образцах Б и В оказались, как и ожидалось, подобными хроматограмме, полученной в случае исходного



**Рис. 1.** Хроматограмма продуктов реакции риформинга *н*-гептана на исходном образце катализатора (образец A)

катализатора (образец А) (см. рис. 1). Хроматограммы различались только площадями пиков.

Из данных, представленных в табл. 2, очевидно, что для всех образцов качественный состав продуктов риформинга  $\mu$ -гептана совпадает. Таким образом, обработка озоном в  $\text{CK-CO}_2$  не приводит к существенным химическим изменениям исследуемого катализатора.

Данные табл. 2 для образца Б указывают на то, что извлеченный из промышленного реактора катализатор существенно дезактивирован: наблюдается низкая конверсия н-гептана, а выход продуктов риформинга в основном существенно ниже, чем на свежем катализаторе. Обработка данного образца в О<sub>3</sub>/СК-СО<sub>2</sub> не только восстанавливает активность катализатора, но и практически в 1,2 раза повышает значение конверсии н-гептана на катализаторе В по сравнению с исходным (образец А). Из этого следует, что предлагаемый подход к регенерации с использованием озона перспективен для дальнейшей разработки и масштабирования. Вместе с тем данный результат пока не имеет аргументированного объяснения, хотя подобный эффект повышения активности катализаторов наблюдался нами ранее и в других исследованиях [2].

Важно обратить внимание на те систематические различия, которые наблюдаются в количественных показателях выходов отдельных продуктов и групп продуктов (см. табл. 2). Следует отметить значительное увеличение селективности обработанного озоном катализатора (образец В) по ароматическим продуктам (в частности, количество толуола увеличилось в 4,65 раза, а о-ксилола в 3,75 раза по сравнению со свежим катализатором). Значительно увеличилось и общее количество гексановой и октановой фракций. По сравнению с исходным, свежим катализатором А регенерированный озоном образец

Таблица 2 Состав продуктов риформинга  $\mu$ -гептана на свежем (A), частично регенерированном (Б) и обработанном смесью  $0_3$ /СК- $0_2$  (B) образцах катализатора Ru-125

Время	Компонент			Содержание, %, на образцах		
выхода, ⊢ мин	Соединения алкильного ряда	Соединения ароматического ряда	A	Б	В	
5,0	Изобутан		1,1	0,2	0,5	
5,96	Изопентан		1,8	0,5	1,5	
6,48	Пентан		1,6	0,6	1,4	
8,51	2-Метилпентан		1,1	0,7	1,9	
9,03	3-Метилпентан		0,9	0,6	1,6	
9,68	Гексан		1,3	1,3	2,6	
10,67	2,2-Диметилпентан		1,2	0,6	1,0	
10,93	2,4-Диметилпентан		1,6	1,0	0,95	
12,03	3,3-Диметилпентан	1,2	0,5	1,7		
12,69	2-Метилгексан	14,8	11,3	9,9		
13,10	3-Метилгексан	16,8	14,2	12,2		
13,42	3,4,5-Триметилгексен	2,0	1,7	1,4		
14,22	Fer	тан	34,2	50,9	18,2	
	Конв	версия	65,8	49,1	81,8	
16,41		Толуол	6,0	3,8	27,9	
17,02	3-Метилгептан		0,2	0,02	0,22	
17,85	Октан		0,4	0,16	0,15	
18,72	2,5-Диметилгептан		0,06	0,04	0,03	
19,19		Этилбензол	0,07	0,08	0,07	
19,86	4-Метилоктан		0,2	0,2	0,45	
20,23	2-Метилоктан		1,3	1,2	3,4	
20,54	3-Метилоктан		0,3	0,2	0,17	
21,13		<i>о-</i> Ксилол	0,4	0,5	1,5	
21,57	Нонан		0,14	0,1	0,08	
24,02		Пропилбензол	0,5	0,4	0,45	
24,12		3-Этилтолуол	0,2	0,2	0,2	
24,36		1,2,4-Триметилбензол	0,3	0,3	0,35	
24,91		м-Этилтолуол	0,2	_	0,2	
25,70		1,2,3-Триметилбензол	1,2	1,0	1,4	
26,05		Мезитилен	0,2	0,02	0,01	
26,44	1	-Этил-2,4-диметилбензол	0,01	-	0,006	
26,59	1	1,2,4,5-Тетраметилбензол (дюрен)	0,004	0,002	0,002	
27,04	1	1,2,3,5-Тетраметилбензол (изодюрен)	0,02	0,01	0,02	
27,25	Декан		0,3	0,3	0,44	

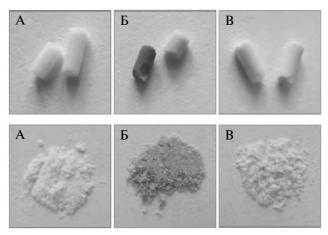
дает заметно меньше  $C_7$ -изомеризованных углеводородов.

На фракцию С7-изомеризованных углеводородов следует обратить особое внимание еще и потому, что это единственная фракция, в которой выходы продуктов уменьшаются при переходе от образца Б к образцу В, т.е. активность более очищенного от кокса катализатора по образованию изомеризованных гептанов оказывается ниже активности более «грязного» катализатора. Отметим, что, по данным рентгеноспектрального анализа образца В, содержание металлов в составе катализатора после обработки в  $O_3/CK-CO_2$  не изменилось и составило, %: Pt - 0.25 и Re - 0.40. Наиболее разумным объяснением совокупности наблюдаемых фактов является предположение, что в процессе регенерации катализатора озоном происходит некоторое изменение в структуре активного каталитического центра. Подтверждение этого предположения получено далее, при анализе данных ТГ и ДСК для образца катализатора Б.

Для сравнения на образцах А, Б и В промышленного катализатора Ru-125 нами были проведены основные физико-химические эксперименты из серии выполненных ранее на лабораторных образцах катализаторов [1].

Внешний вид исходных экструдатов образцов A, Б и B, а также их вид в размолотом состоянии показан на рис. 2. Видно, что обработка образцов катализатора в  $O_3/CK-CO_2$  приводит к их осветлению и удалению значительной части «коксовых» отложений из всего объема гранул, как и в работе [1].

С наблюдаемым визуально осветлением образца после регенерации хорошо согласуются ре-



**Рис. 2.** Внешний вид образцов A, Б и B в форме исходных экструдатов и в размолотом состоянии

зультаты сравнительного ТГ и ДСК исследования образцов А, Б и В. Данные для образцов А и В практически полностью совпадают с данными, полученными нами в работе [1]. Однако ситуация с частично регенерированным в промышленном реакторе образцом катализатора Б требует отдельного обсуждения в связи с полученными в настоящей работе данными по каталитической активности.

Исследование частично регенерированного образца Б методом температурно-программируемого окисления (рис. 3) показывает наличие остаточных продуктов уплотнения на поверхности носителя в виде двух размытых экзотермических пиков при температурах 472,5 и 558,4 °C, соответствующих окислению кокса. Количество остаточного кокса не превышает 1,9 %. Важно, однако, что при такой относительно невысокой общей закоксованности активность образца катализатора Б оказывается существенно ниже активности образцов А и В. Это заставляет считать, что наиболее плотные и трудные для удаления коксовые отложения находятся именно на каталитических центрах. По нашему мнению, эти продукты носят хотя бы отчасти характер карбидов металлов, то есть каталитические центры не просто механически закрыты коксовыми отложениями, а в ходе эксплуатации частично меняют свою химическую природу. Если это предположение верно, то становится понятным, почему такое малое количество углерода столь эффективно снижает активность катализатора. Тогда также логично предположить, что характеристики катализатора В, регенерированного озоном, не должны точно совпадать с характеристиками исходного катализатора А, так как восстановление каталитических центров

Таблица 3 Текстурные характеристики образцов катализатора Ru-125 (Pt-Re/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

Образец	S <sub>уд</sub> , м²/г	V <sub>пор</sub> , см <sup>3</sup> /г	Средний диаметр пор, Å
Исходный (А)	281	0,642	100
Закоксованный, а затем частично регенерированный (Б)	277	0,646	118
Обработанный 0 <sub>3</sub> /СК-СО <sub>2</sub> (В)	289	0,658	113

хотя бы частично идет из карбидов металлов, а это иной химический процесс.

В табл. 3 представлены полученные в лабораторных условиях текстурные характеристики исследуемых образцов. Из них следует, что промышленное использование, а также температурное воздействие на стадии промышленной регенерации практически не меняют структуру пор исходного катализатора. Заслуживают обсуждения два ключевых момента.

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

Второй ключевой момент — различия в среднем диаметре и объеме пор. Катализаторы Б и В, прошедшие термическое воздействие во время промышленной эксплуатации и затем кислородной обработки,

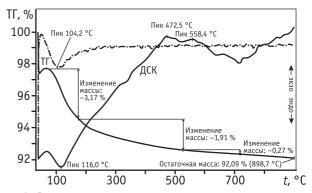


Рис. 3. Результаты исследования методом температурнопрограммируемого окисления (ТПО) органических отложений на частично регенерированном образце Б катализатора Ru-125 по данным термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК)

обладают несколько большим размером пор, то есть мелкие поры сливаются между собой. В какой момент это происходит, сейчас не ясно. Однако можно полагать, что в результате такой текстурной перестройки открываются дополнительные возможности подвода реагентов к активным центрам.

В заключение важно отметить, что промышленные катализаторы после высокотемпературного выжигания кокса перед их использованием в новом цикле подвергаются процедуре корректировки их активности путем дополнительной обработки катализатора специальными реагентами хлорирующего и сульфирующего действия. Естественно, такая обработка потребуется и в нашем случае, если предлагаемый способ регенерации катализатора будет признан целесообразным для внедрения.

# Выводы

Результаты испытаний, проведенных на образцах промышленного катализатора риформинга Ru-125 (Pt-Re/ $\gamma$ -Al $_2$ O $_3$ ), показали возможность и эффективность низкотемпературного «выжигания» кокса с активной поверхности катализатора озоном, растворенным в сверхкритическом флюиде (в частности, CO $_2$ ).

Предлагаемый подход к регенерации биметаллических гетерогенных катализаторов перспективен для дальнейшей разработки и масштабирования.

Полученные данные могут быть использованы при разработке пилотной установки регенерации катализаторов.

Авторы благодарят Е.В. Ройтман и С.В. Савилова за помощь в проведении термогравиметрического исследования катализаторов, а также А.И. Ревельского за помощь в проведении идентификации продуктов реакции в каталитическом эксперименте.

Авторы статьи благодарят ЗАО «Промышленные катализаторы» (г. Рязань) за предоставленные образцы промышленных катализаторов.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ 11-03-00503 и 11-03-12126.

# Литература

- 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. // СКФ-ТП. 2010. Т. 5. № 3. С. 76.
- Lokteva E.S., Lazhko A.E., Golubina E.V., Timofeev V.V., Naumkin A.V., Yagodovskayaa T.V., Gaidamaka S.N., Lunin V.V. // J. of Supercritical Fluids. 2011. Vol. 58. P. 263.
- 3. Тимофеев В.В., Леменовский Д.А., Житнев Ю.Н., Лунин В.В., Авдеев М.В., Попов В.К., Баграташвили В.Н. // Журн. физической химии. 2003. Т. 77. С. 1445.
- 4. Леменовский Д.А., Юрин С.А., Тимофеев В.В., Попов В.К., Баграташвили В.Н., Горбатый Ю.Е., Брусова Г.П., Лунин В.В. // СКФ-ТП. 2007. Т. 2. № 4. С. 30.
- 5. *Масагутов Р.М., Морозов Б.Ф., Кутепов Б.И.* Регенерация катализаторов в нефтепереработке и нефтехимии. М.: Химия, 1987. 141 с.
- 6. *Буянов Р.А.* Закоксовывание и регенерация катализаторов дегидрирования при получении мономеров. М.: Наука, 1968. 64 с.
- 7. Pieck C.L., Verderone R.J., Jablonski E.L., Parera J.M. // Applied Catalysis. 1989. Vol. 55. P. l.
- 8. Pieck C.L., Jablonski E.L., Parera J.M., Frety R., Lefebre F. // Ind. Eng. Chem. Res. 1992. Vol. 31. P. 1017.
- Pieck C.L., Parera J.M. // Ind. Eng. Chem. Res. 1989.
  Vol. 28. P. 1785.
- Guryev Y.V., Ivanova I.I., Lunin V.V., Grunert W., Van den Berg M.W.E. // Applied Catalysis. 2007. A: General. Vol. 329. P. 16.
- Pieck C.L., Querini C.A., Parera J.M. // Appl. Catal. 1997.
  A: General. Vol. 165. P. 207.
- 12. *Pieck C.L., Vera C.R., Querini C.A., Parera J.M.* // Applied Catalysis. 2005. A: General. Vol. 278. P. 173.
- 13. *Владимиров А.И., Шелкунов В.А., Круглов С.А.* Основные процессы и аппараты нефтепереработки. М.: ООО «Недра-Бизнесцентр», 2002. 227 с.
- 14. *Sinfelt J.H.* Catalysis: Science and Technology. New York: SpringerVerlag, 1981. Vol. 1. 257 p.
- 15. ТУ 2177-018-44912618—2006 Катализаторы риформинга полиметаллические Ru-125 и Ru-130. 2006. 29 с.