

УДК 66.097.3

## РОЛЬ СЕРЫ В МОДИФИЦИРОВАНИИ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ КАТАЛИЗАТОРОВ РИФОРМИНГА

© 2017 г. В. Ю. Трегубенко<sup>1, 2, \*</sup>, А. Г. Проскура<sup>1</sup>, А. С. Бельй<sup>1, 2</sup>

<sup>1</sup>Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск

<sup>2</sup>Омский государственный технический университет

\*E-mail: kalinina\_ihcp1@mail.ru

Поступила в редакцию 15.04.2016 г.

Изучены закономерности взаимодействия сероводорода с поверхностью носителей (оксид алюминия и оксид кремния) и катализаторов (Pt/SiO<sub>2</sub>, Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt-Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Адсорбция серы на носителях является полностью обратимой. Определены количество необратимо адсорбированной серы (S<sub>необр</sub>) и соотношения S<sub>необр</sub>/металл в катализаторах после обработки в среде водорода при 500°C. Осернение приводит к снижению дисперсности платины на 5% и увеличению количества ионной платины на поверхности катализатора. С точки зрения протекания реакции дегидроциклизации *n*-гептана оптимальным количеством серы для осернения катализатора состава 0.25% Pt 0.3% Re/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0.3% Zr) является 0.072 мас. %.

**Ключевые слова:** катализаторы риформинга, активные центры, осернение, сера, адсорбция серы, дегидроциклизация *n*-гептана.

DOI: 10.7868/S0028242116060204

В начальный период эксплуатации при контакте углеводородного сырья со “свежей” поверхностью предварительно восстановленного катализатора риформинга платина обладает высокой активностью в реакциях гидрогенолиза, что приводит к интенсивному газообразованию, снижению концентрации водорода и, как следствие, к сильному отложению кокса [1]. Это существенно снижает селективность процесса и сокращает длительность рабочего цикла катализатора. Предварительное осернение (сульфидирование) катализаторов риформинга – один из способов повышения их селективности и стабильности, а также способ снижения чувствительности катализаторов к отравляющему действию ядов [2, 3]. Сера, входящая в состав осерняющих агентов, взаимодействует преимущественно с металлическими центрами катализаторов, что приводит к изменению относительных скоростей протекающих на металле реакций [2, 4]. Так, скорости реакций гидрокрекинга снижаются в 100–400 раз, а скорости целевых реакций только в 1.5–2.5 раза [5]. Это свидетельствует о том, что адсорбция серы происходит преимущественно на центрах, отвечающих за гидрогенолиз. Адсорбция серы на платине – структурно-чувствительная реакция [3]. Следовательно, изменять устойчивость металлических катализаторов к соединениям серы возможно, влияя на размер металлических частиц [6], кис-

лотность носителя [6, 7] или через образование дополнительных связей с металлом.

Осернение может быть проведено обработкой катализатора различными соединениями серы (сероводород, меркаптаны, сульфиды и полисульфиды), но во всех случаях катализаторы обдуваются водородом при повышенных температурах. В этих условиях часть адсорбированной серы удаляется (S<sub>обр</sub>), но некоторое количество серы остается необратимо адсорбированным на катализаторе (S<sub>необр</sub>) [2, 3, 6], при этом необратимая сера – та, что взаимодействует полностью с металлом. Согласно литературным данным [2, 3], стехиометрия адсорбции серы на платине равна 0.5, для рения близка к 1. Количество S<sub>необр</sub> в катализаторе определяется температурой обработки и парциальным давлением осерняющего агента в водороде [8].

Известно, что даже небольшое изменение способа приготовления и химического состава катализатора может приводить к существенной разнице в дисперсном и электронном состоянии платины, что, в свою очередь, может быть причиной различий в ее реакционной способности по отношению к соединениям серы. Установлено [9], что при изменении условий приготовления катализаторов риформинга возможно одновременное образование дисперсной металлической платины (Pt<sup>0</sup>) и ионных форм платины (Pt<sup>с</sup>) при широкой вариации их соотношений в

катализаторах. Ионные формы платины ( $Pt^{\circ}$ ) представляют собой комплексы платины, встроенные в приповерхностные слои алюмооксидного носителя в результате реализации эффектов сильного взаимодействия металл-носитель [10].

Цель работы — изучение закономерностей взаимодействия сероводорода с активными центрами модельных катализаторов риформинга, содержащих  $Pt^0$ - или  $Pt^{\circ}$ -центры, а также Re, и сопоставить с особенностями взаимодействия  $H_2S$  с поверхностью полиметаллических Pt—Re-катализаторов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Приготовление катализаторов.** В данной работе в качестве носителя использовали оксид кремния марки КСС с содержанием примесей не более 1 ppm, с удельной поверхностью  $536 \text{ м}^2/\text{г}$  и эффективным радиусом пор  $3.35 \text{ нм}$ . Чистый  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и оксид алюминия, содержащий 0.3 мас. % Zr, получали прокаливанием при  $630^\circ\text{C}$  гидроксида алюминия — псевдобемита производства ЗАО “Промышленные катализаторы” с содержанием примесей натрия менее 200 ppm и удельной поверхностью  $280 \text{ м}^2/\text{г}$ . Введение циркония в носитель осуществляли по методике, описанной в [11], из оксинитрата циркония  $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ , растворенного в уксусной кислоте.

Нанесенные монометаллические модельные катализаторы Pt/SiO<sub>2</sub> и Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> готовили путем обработки соответствующих носителей водными растворами  $Pt(NH_3)_4(OH)_2$  и  $H_2PtCl_6$  соответственно [12]. Ренийсодержащие образцы получены пропиткой Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> раствором HReO<sub>4</sub>. После пропитки катализаторы сушили при  $120^\circ\text{C}$  и прокаливали в токе осушенного воздуха при  $500^\circ\text{C}$  с выдержкой 1 ч.

Биметаллические Pt—Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-катализаторы были получены сопропиткой оксида алюминия, используя различные смеси  $H_2PtCl_6$  и HReO<sub>4</sub>, для того, чтобы получить катализаторы с различными композициями активной фазы. После сушки при  $120^\circ\text{C}$  катализаторы были прокалены при  $500^\circ\text{C}$  в течение 1 ч.

**Адсорбция и десорбция серы.** Операции восстановления-осернения носителей и катализаторов проводили на технологическом стенде при атмосферном давлении с использованием стеклянного реактора проточного типа. Свежепрокаленные образцы носителей и катализаторов фракции 0.7–1.5 мм загружали в реактор и в токе водорода осуществляли подъем температуры до  $500^\circ\text{C}$  за 5 ч с выдержкой 1 ч. При рабочей температуре вводили известное количество  $H_2S$ , рассчитанное, исходя из мольных соотношений  $S/Pt = 0.5$  и  $S/Re = 1$ . Расход водорода составлял 19 мл/мин. Удаление

избыточной слабосвязанной серы качественно и количественно регистрировали с помощью индикаторной трубки, подсоединенной к выходу реактора.

Линейно-колористическая индикаторная трубка предназначена для определения концентрации сероводорода в отходящем ВСГ. В результате реакции индикаторного порошка с веществом (газом или паром) в анализируемом газе, проходящем через трубку, происходит заметное изменение окраски индикаторного порошка. Измерение концентрации вещества производится по высоте изменившегося первоначальную окраску слоя индикаторного порошка [13]. В качестве индикаторного порошка использовали силикагель (фракция 0.7–1.0 мм, насыпной вес  $0.405 \text{ г}/\text{см}^3$ ), пропитанный ацетатом свинца, взятым в двукратном избытке против стехиометрии. Необходимая концентрация пропищенного раствора была определена, исходя из уравнения реакции  $H_2S$  с  $Pb(CH_3COO)_2$  и влагоемкости силикагеля. Изначально индикаторная трубка была заполнена порошком белого цвета, а образующийся в ходе реакции сульфид свинца PbS имеет светло-коричневую окраску.

Для обработки результатов измерений индикаторная трубка была откалибрована по сероводороду на пустом реакторе. Калибровочная зависимость описывалась уравнением прямой  $y = 55.563x$ , где  $y$  — высота окрашенного слоя, мм;  $x$  — объем вводимого сероводорода, мл. Коэффициент корреляции ( $R^2$ ) равен 0.997. Таким образом, следует сделать вывод, что рассматриваемая корреляционная зависимость между величинами  $x$  и  $y$  по характеру является прямой, по силе — сильной. Точность определения количества выделяющегося сероводорода данным методом составляет 0,018 мл.

Количество поданной (адсорбированной) серы ( $S_{\text{полн}}$ ) известно, количество десорбированной серы ( $S_{\text{обр}}$ ) при  $500^\circ\text{C}$  в токе водорода определяли экспериментально. Разница между выше упомянутыми величинами позволяет вычислить количество серы, необратимо адсорбированной поверхностью катализатора в представленных условиях ( $S_{\text{необр}}$ ).

**Дисперсность и состояние платины.** Дисперсность металла определяли по методу кислородно-водородного титрования [9, 14]. Предварительно восстановленные образцы катализаторов были еще раз восстановлены в течение 2–х ч при  $500^\circ\text{C}$ , затем проводили откачку при этой же температуре и охлаждение до  $25^\circ\text{C}$ . Количество кислорода (ОТ), пошедшего на титрование преадсорбированного при  $150^\circ\text{C}$  водорода, измеряли при комнатной температуре. Дисперсность платины для катализаторов рассчитывали, предполагая, что  $(\text{ОТ})/Pt_s = 1.5$  в соответствии с уравнением  $PtH + 1.5O = PtO + 0.5H_2O$ .

Количественную идентификацию атомов платины в различной степени окисления проводили по методике [9]. Метод основан на способности ионной платины образовывать прочные  $\sigma$ -донорные связи с водой. Число атомов платины в различных степенях окисления определяли из данных измерения адсорбции кислорода в двух экспериментах. В первом эксперименте определяли общее количество поверхностных атомов Pt<sub>s</sub>. Для этого сначала адсорбировали водород на образце при 150°C, с последующими нагревом до 500°C и вакуумной откачкой до давления 10<sup>-2</sup> мм рт. ст. После охлаждения образца до комнатной температуры проводили адсорбцию кислорода. Определяли количество кислорода (ОС), адсорбированного поверхностными атомами платины. Во втором эксперименте определяли количество кислорода, адсорбированного атомами Pt<sup>0</sup>, когда ионные платиновые центры блокированы предсорбированной водой. Для этого после стадий восстановления и охлаждения проводили адсорбцию воды (при P/P<sub>s</sub> = 0.05) в течение 1.5 ч, а затем химическую адсорбцию O<sub>2</sub>, определяя количество кислорода, адсорбированного поверхностными атомами платины (ОС<sub>Н<sub>2</sub>O</sub>).

С учетом стехиометрии адсорбции кислорода на атомах платины в различной степени окисления определяли число поверхностных атомов в ионном состоянии в составе активных центров катализатора.

**Дегидроциклизация *n*-гептана.** Катализаторы тестировали в модельной реакции дегидроциклизации *n*-гептана в проточной установке в изотермическом реакторе идеального вытеснения при температурах 460–520°C и давлении 0.1 МПа, объемной скорости подачи сырья от 8 до 14 ч<sup>-1</sup> и соотношении водород/углеводород 5 : 1 (моль). Углеводородные составы продуктов смесей, образующиеся в процессе риформинга, анализировали в режиме “on line” с использованием газового хроматографа, снабженного капиллярной колонкой и пламенно-ионизационным детектором.

По полученным данным вычисляли один из критериев активности — удельную производительность по ароматическим углеводородам (УП, Г<sub>ар</sub>/Г<sub>кат</sub> ч), определяемую как количество образовавшихся ароматических углеводородов в граммах на грамме катализатора за 1 ч:

$$\text{УП} = \frac{V X_A \rho}{100m},$$

где X<sub>A</sub> — содержание ароматических углеводородов в парогазе, мас. %; ρ — плотность гептана, г/см<sup>3</sup>; V — расход гептана, см<sup>3</sup>/ч; m — масса катализатора, г.

За среднее значение УП принимали показатели при температуре 490°C.

**Таблица 1.** Адсорбция (при 25°C) и десорбция (при 500°C) серы на чистых носителях

Носитель	Адсорбция серы, ат S/г × 10 <sup>19</sup>	Десорбция серы, ат S/г × 10 <sup>19</sup>
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.40	0.40
SiO <sub>2</sub>	0.43	0.42

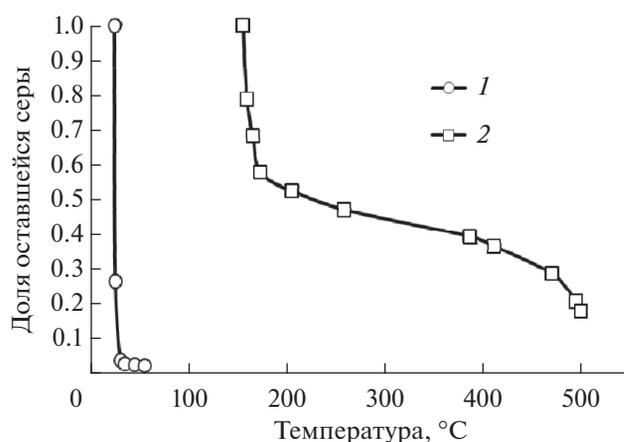
По результатам тестирования рассчитывали значения констант скоростей основных направлений превращения *n*-гептана (ароматизация — k<sub>a</sub>, крекинг — k<sub>c</sub>). Величину селективности ароматизации (S) определяли как соотношение k<sub>a</sub>/k<sub>c</sub>, где k<sub>c</sub> — общая константа скорости превращения *n*-гептана. Дополнительным критерием селективности катализатора является величина выхода стабильного катализатора при определенном содержании ароматических углеводородов в нем. Критерий стабильности — константа дезактивации K<sub>да</sub>, определяемая как отношение УП после переработки 80 см<sup>3</sup> гептана к УП после переработки 20 см<sup>3</sup> гептана (K<sub>да</sub> = УП<sub>80</sub>/УП<sub>20</sub>).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Адсорбция сероводорода на носителях.** Из данных табл. 1 и рис. 1 следует, что на немодифицированном оксиде кремния уже при 30°C сероводород десорбируется полностью. Это объясняется слабой физической адсорбцией H<sub>2</sub>S на SiO<sub>2</sub> [15].

Согласно литературным данным [16], адсорбция сероводорода протекает на льюисовских кислотных центрах поверхности Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и является физической.

При комнатной температуре чистый или хлорированный оксид алюминия способен адсорби-



**Рис. 1.** Зависимость доли оставшейся серы на поверхности прокаленных образцов от температуры: 1 — SiO<sub>2</sub>; 2 — 0.25% Pt/SiO<sub>2</sub>.

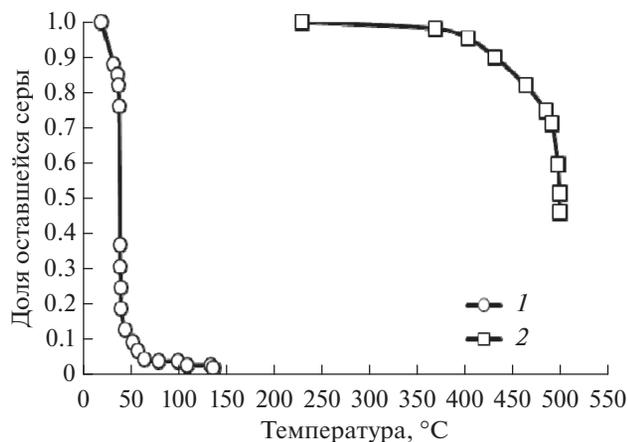


Рис. 2. Зависимость доли оставшейся серы на поверхности прокаленных образцов от температуры: 1 – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 2 – 0.3 мас. % Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

ровать сероводород [6]. В данной работе была определена емкость Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> по сероводороду. В реактор, содержащий 5 г гранул свежепрокаленного  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, при комнатной температуре подавали сероводород со скоростью 0.04 мл/мин. По индикаторной трубке фиксировали проскок сероводорода. В эксперименте было установлено, что адсорбционная емкость Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> по сероводороду в данных условиях составляет 10.4 мл/г.

Изучение адсорбции-десорбции сероводорода на прокаленном оксиде алюминия проводили при подаче H<sub>2</sub>S при комнатной температуре с последующим нагревом до 500°C и выдержке 1 ч. Из данных табл. 1 и рис. 2 следует, что с поверхности немодифицированного оксида алюминия уже при 140°C сероводород десорбируется полностью. Следовательно, адсорбция серы на прокаленном  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в данных условиях является обратимой.

Известно [6], что при комнатной температуре чистый, преобработанный водородом оксид алюминия, адсорбирует сероводород, который затем полностью десорбируется с носителя в токе H<sub>2</sub> при температуре ниже 500°C. По литературным данным введение хлора в носитель и его количество не влияют на обратимость адсорбции серы. И только присутствие металла в носителе приводит к значительному повышению температуры десорбции серы [6].

Адсорбированный на хлорированном оксиде алюминия при 500°C сероводород также легко удаляется с поверхности носителя в токе водорода при этой же температуре [6].

Обратимый характер адсорбции серы на немодифицированных носителях (SiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), позволяет нам оценивать стехиометрию адсорбции серы на нанесенном металле.

**Адсорбция сероводорода на нанесенных металлических катализаторах.** Так как сера в виде H<sub>2</sub>S десорбируется с поверхности оксида кремния и оксида алюминия в процессе обработки водородом до 500°C, то возможно изучить адсорбцию сероводорода на металлическом компоненте нанесенных металлических катализаторов.

**Pt-содержащие катализаторы.** Модельные монометаллические платиновые катализаторы осерняли в соответствии со стехиометрией адсорбции серы на платине, приведенной в литературе S/Pt = 0.5 [2]. Эксперименты проводили с образцами: 0.3 мас. % платины на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 0.25 мас. % платины на SiO<sub>2</sub>. Остаточное содержание серы в катализаторе определяли после выдержки в течение 1 ч при 500°C. Катализаторы осерняли во время восстановления активного компонента (платины) до начала развития реакции гидронолиза, то есть при температуре не выше 230°C. Описанные условия были выбраны, опираясь на данные о том, что промышленный водородсодержащий газ с концентрацией водорода в диапазоне 80–90 об. % содержит кроме метана и этана также углеводороды C<sub>3</sub> и C<sub>4</sub>, которые без предварительного осернения подвергаются гидронолизу до метана, в результате чего концентрация водорода значительно снижается, что может привести к разогреву и/или закоксовыванию катализатора.

Осернение катализатора Pt/SiO<sub>2</sub> осуществляли при температуре 150°C. Последующая обработка катализатора в токе водорода в условиях подъема температуры до 500°C приводит к тому, что на металле остается 17.5% от поданного количества серы или S<sub>необр</sub>/Pt = 0.10 (табл. 2). Зависимости доли оставшейся серы от температуры для Pt-содержащих катализаторов представлены на рис. 1 и 2.

Подачу сероводорода на катализатор Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> осуществляли при рабочей температуре 230°C. В Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cl адсорбция серы происходит на металле и на сильных кислотных центрах Льюиса носителя.

Из данных, приведенных в табл. 2, видно, что Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатор характеризуется значительно более высоким остаточным содержанием серы S<sub>необр</sub>/Pt = 0.27 по сравнению с Pt/SiO<sub>2</sub>. Десорбция серы в виде H<sub>2</sub>S с поверхности катализатора Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> начинается при температуре 370°C (рис. 2). Вид кривой зависимости доли оставшейся серы от температуры для данного катализатора говорит о большей прочности связи платины на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с серой, чем Pt/SiO<sub>2</sub> с серой.

По литературным данным [7] количество серы, оставшееся в платиновом катализаторе после восстановления, снижается при уменьшении кислотности поверхности используемого носителя.

Таблица 2. Содержание серы в катализаторах

Катализатор	$S_{\text{полн}}$	$S_{\text{обр}}$	$S_{\text{необр}}$	$S_{\text{необр}}/Pt_s$ (Re, Pt-Re)
	ат S/г $\times 10^{18}$			
0.3% Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.06	2.73	2.33	0.27
0.25%Pt/SiO <sub>2</sub>	4.05	3.34	0.71	0.10
0.3% Re/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	9.87	3.00	6.87	0.75
0.3% Re/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> H <sub>2</sub>	9.87	4.81	5.06	0.55
0.25% Pt 0.4% Re/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17.35	8.78	8.57	0.44
0.25% Pt 0.3% Re/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.91	8.74	5.17	0.32
0.25% Pt 0.3% Re/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.3% Zr)	13.66	2.69	10.97	0.67

Так, для образца Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> доля платиновых центров Pt<sup>δ+</sup> (Pt–S), связанных с серой, после восстановления при 500°C по данным РФЭС составляет 0.55, для Pt/SiO<sub>2</sub> – 0.2 [7].

В работе [17] авторы определяли содержание серы в катализаторе Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> методом ИК-спектроскопии. Катализатор сначала прокачивали в токе воздуха при 300°C для того, чтобы сера, адсорбированная на платине, превратилась в сульфатные группы, связанные с носителем, затем подвергали восстановлению в токе H<sub>2</sub> при 400°C с выделением сероводорода. По интенсивности полосы 1370 см<sup>-1</sup> оценивали количество необратимо связанной серы  $S_{\text{необр}}/Pt$ , равное приблизительно 0.44.

Авторы [8] со ссылкой на более ранние источники указывают, что для монометаллических Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов соотношение  $S_{\text{необр}}/Pt$  составляет 0.4–0.5 при 482°C.

**Re-содержащие катализаторы.** На рис. 3 представлены зависимости доли оставшейся серы на поверхности прокаленного (1) и восстановленного (2) 0.3 мас. % Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов. Видно, что для обоих образцов катализаторов температура начала десорбции серы в виде H<sub>2</sub>S совпадает и составляет 240°C. В тоже время предварительно восстановленный Re-катализатор после обработки H<sub>2</sub> при 500°C удерживает серы меньше, чем прокаленный (табл. 2). Но даже для прокаленного Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> мольное соотношение  $S_{\text{необр}}/Re$  в данных условиях меньше, чем приводится в [2]. В работе [18] для прокаленного катализатора после его обработки в среде водорода при 550°C атомное соотношение S/Re = 0.7.

В процессе прокаливания из HReO<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> образуется Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Сульфидирование такого образца протекает через реакции обмена O–S с образованием сульфида рения ReS<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [8, 19].

**Pt–Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторы.** Изучение адсорбции серы на полиметаллическом катализаторе

проводили для образцов, содержащих 0.25% Pt 0.3% Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (с 0.3% Zr и без) и 0.25% Pt 0.4% Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, и по своим составам близким к составу промышленных катализаторов риформинга. Подачу сероводорода на катализатор осуществляли в количестве, соответствующем стехиометрии адсорбции серы на платине S/Pt = 0.5 и рении S/Re = 1 [2].

С увеличением количества металлов в образце большая доля серы остается на поверхности катализатора после обработки в токе водорода при 500°C (рис. 4). Стехиометрия необратимой адсорбции серы для катализатора 0.25% Pt 0.3% Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> составляет 0.32, а для образца с большим содержанием рения – 0.44 (табл. 2). Кроме того, присутствие циркония в носителе приводит к увеличению  $S_{\text{необр}}$  в катализаторе и S/(Pt–Re) (табл. 2). Последнее, вероятно, связано с увеличением кислотности цирконийсодержащего оксида алюминия [11], как следствие – изменение адсорбционных свойств металлических центров.

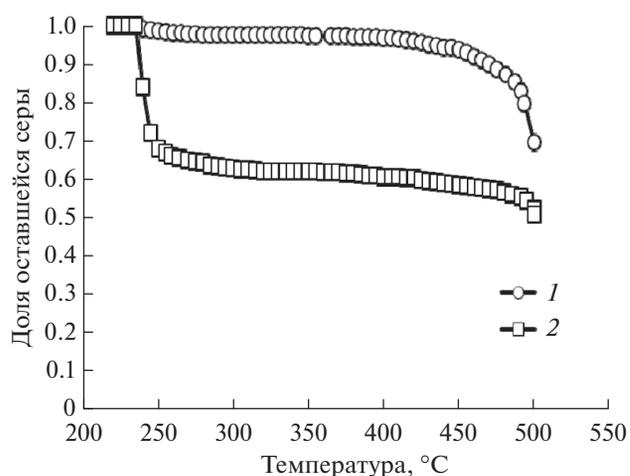
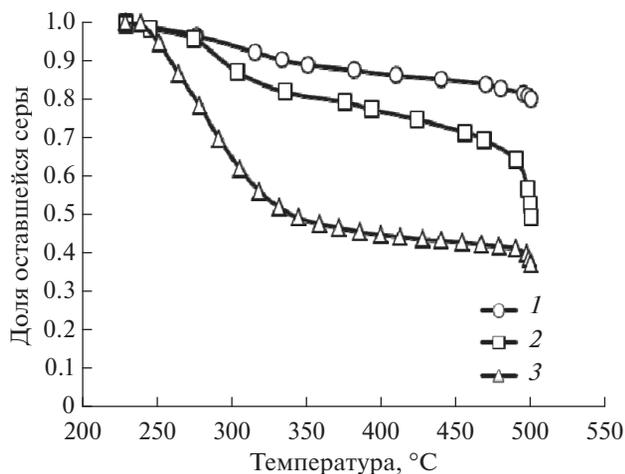


Рис. 3. Зависимость доли оставшейся серы на поверхности 0.3% Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора: 1 – прокаленного; 2 – предварительно восстановленного в среде водорода.



**Рис. 4.** Зависимость доли оставшейся серы на поверхности прокаленных Pt-Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов от температуры: 1 — 0.25% Pt 0.3% Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0.3% Zr); 2 — 0.25% Pt 0.4% Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 3 — 0.25% Pt 0.3% Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Авторами работы [20] также указывается, что хемосорбция серы на металлических катализаторах зависит от электронных свойств металлов, и адсорбция вещества-акцептора, такого как сера, должна быть выше на металлах с низкой электронной плотностью.

В данной работе также была изучена адсорбция-десорбция серы на модифицированном 0.3 мас. % Zr оксиде алюминия. Согласно полученным экспериментальным данным, адсорбция сероводорода при 230°C на цирконийсодержащем Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> является полностью обратимой при 500°C, образование связи Zr-S в данных условиях маловероятно.

По термодинамическим данным образование сульфида рения более вероятно, чем сульфидов платины. В то же время сульфид платины частично разлагается при 500°C [21], а ReS<sub>2</sub> начинает восстанавливаться лишь при температуре 660°C [4]. Связь S-Re достаточно прочная, и эти соединения сохраняют устойчивость даже в условиях процесса каталитического риформинга. Изобарно-изотермические потенциалы восстановления низших сульфидов платины и рения водородом при температурах риформинга составляют для PtS  $G_{773}^{\circ} = -8$  кДж/моль, для ReS<sub>2</sub> — +17.2 кДж/моль. Повышенная чувствительность платинорениевых катализаторов к дезактивации сернистыми соединениями, видимо, обусловлена именно легкостью образования сульфида рения и трудностью его восстановления [4].

Согласно литературным данным [1], осернение катализатора типа 0.3% Pt, 0.3% Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 0.3% Pt, 0.3% Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с последующей обработкой

водородом при 500°C, обеспечивает остаточное содержание серы около 0.03 мас. % или S/(Pt-Ir) = = 0.3 (моль/моль).

В работе [6] показано влияние состава композиции металлической фазы в отношении адсорбции серы на примере системы Pt-Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Так, количество серы, необратимо адсорбированной на одном доступном атоме металла, определенное после обработки при 500°C, увеличивается монотонно от Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> к Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Согласно [8], с уменьшением соотношения Re/Pt возрастает устойчивость катализаторов к сере. На основе данных XPS авторы сделали вывод о том, что в осерненном Pt-Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-катализаторе менее, чем 25% поверхностных атомов платины и все поверхностные атомы рения сульфидированы. При анализе состава образца катализатора, взятого с установки каталитического риформинга после удаления обратимо адсорбированной серы, но перед подачей сырья, было определено, что он содержит 0.3% Pt, 0.3% Re, 0.85% Cl и 0.03% S. С учетом полной дисперсности металлов, авторы получили атомное соотношение S/(Pt-Re) = 0.3, что является достаточным количеством серы для покрытия всего Re и около 10% Pt.

Автором [4] при исследовании влияния массового отношения Pt/Re на содержание серы в катализаторе риформинга показано, что с возрастанием Pt/Re соотношения уменьшается содержание серы, что обуславливает различие условий осернения сбалансированных и несбалансированных Pt-Re-катализаторов. Сбалансированный катализатор более устойчив к сере, чем несбалансированный. Так, например, сбалансированные Pt-Re-катализаторы содержали 0.3% Pt, 0.3% Re, 0.85% Cl и 0.03% S<sub>необр.</sub>. Несбалансированные Pt-Re-катализаторы содержали 0.2% Pt, 0.4% Re, 0.88% Cl и 0.04% S<sub>необр.</sub>, количество серы, достаточное для покрытия всего Re и около 10% Pt [8].

*Дисперсность и зарядовое состояние платины.* Оценку дисперсности и количества платиновых центров в различных состояниях проводили с помощью метода O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>-титрования и хемосорбции O<sub>2</sub> для модельных неосерненного 0.3% Pt и осерненного 0.3% Pt-S-катализаторов. Из данных табл. 3 следует, что осернение приводит к снижению дисперсности платины на 5%, при этом наблюдается увеличение доли ионных форм платины в катализаторе по сравнению с неосерненным. Примерно такое же снижение дисперсности осерненного промышленного Pt-Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-катализатора после восстановления при 500°C наблюдали авторы работы [22].

Осернение производит эффект изоляции атомов платины, что делает ее неактивной в реакци-

ях гидрогенолиза, которые являются структурно-чувствительными реакциями и требуют присутствия на поверхности активных центров с определенным количеством атомов металла. Ансамблевый же эффект, связанный с осернением, заключается в том, что сера в качестве промотора обеспечивает разбавление активной платины в матрице. В результате изоляции атомов платины активность по отношению к реакциям гидрогенолиза уменьшается [3]. Связь, образовавшаяся в результате хемосорбции серы на металле, может изменять электронные свойства атома металла. Кроме того, сера может взаимодействовать с металлом, образуя новые каталитические центры, что увеличивает селективность катализатора. Помимо изложенного следует иметь в виду, что поверхность катализатора состоит из активных центров с различными значениями координационных чисел у поверхностных атомов, которые по-разному ускоряют структурно-чувствительные и структурно-нечувствительные реакции. Селективная адсорбция серы может изменять распределение продуктов реакции.

**Каталитические измерения.** Результаты проведенных каталитических испытаний 0.25% Pt 0.3% Re/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0.3% Zr) катализаторов приведены на рис. 5. Содержание 0.072 мас.% S является стехиометрическим количеством согласно соотношениям S/Pt = 0.5 и S/Re = 1, приведенным в литературе [2]. Из рисунка следует, что осернение приводит к снижению УП и возрастанию селективности катализаторов.

Из табл. 4 следует также, что стабильность осерненных Pt–Re-катализаторов выше, чем не-

**Таблица 3.** Значения дисперсности нанесенной платины 0.3 мас. % Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Количество платиновых центров в различных состояниях

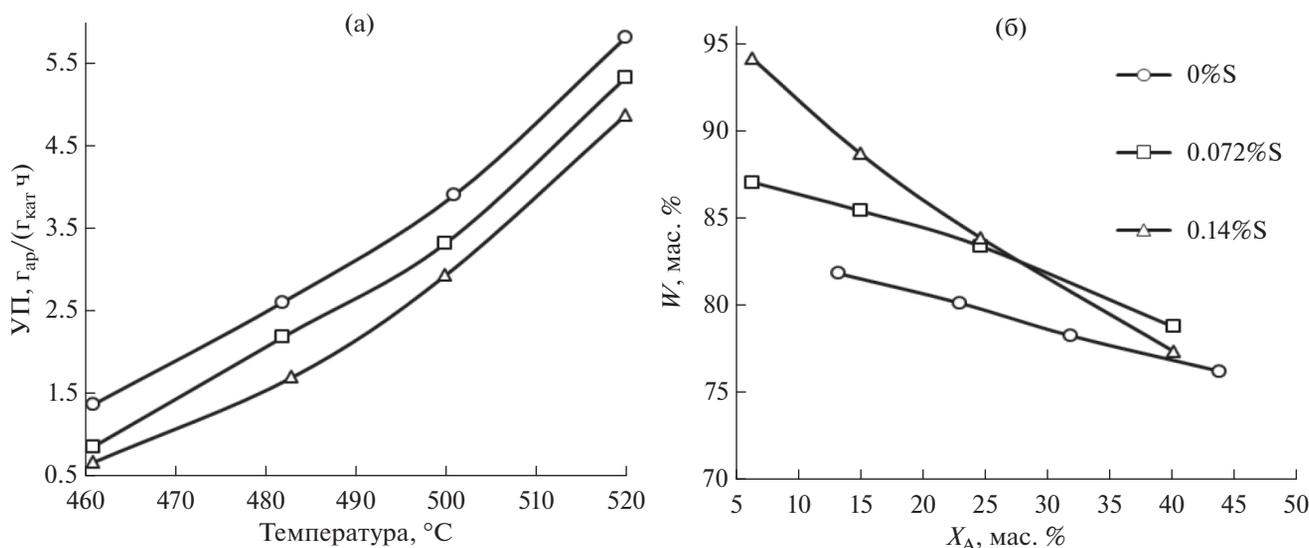
Образец	Дисперсность Pt, %	Количество поверхностной Pt <sub>S</sub> , мкмоль/Г <sub>кат</sub>	
		Pt <sup>σ</sup>	Pt <sup>0</sup>
0.3% Pt	93	7.01	7.30
0.3% Pt-S	88	11.98	1.48

**Таблица 4.** Каталитические свойства катализаторов 0.25% Pt 0.3% Re/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0.3% Zr)

Количество поданной на осернение серы, мас. %	УП <sub>490</sub> , Г <sub>ар</sub> /(Г <sub>кат</sub> ч)	S	Стабильность
0	3.40	0.39	0.95
0.072	2.90	0.42	0.96
0.14	2.52	0.43	0.96

осерненных. Это связано с тем, что сера на Re ограничивает формирование кокса [3, 23], улучшая, таким образом, стабильность катализатора. При этом оптимальным количеством серы для катализатора состава 0.25% Pt 0.3% Re/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0.3% Zr) является 0.072 мас. %.

Таким образом, осернение Pt–Re-катализаторов приводит к изменению протекания реакций дегидрогенизации, гидрогенизации и гидрогено-



**Рис. 5.** Сравнение образцов 0.25% Pt 0.3% Re/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0.3% Zr) в дегидроциклизации *n*-гептана в зависимости от количества поданной на осернение серы: а) зависимость УП от температуры реакции; б) зависимость селективности ароматизации от температуры реакции.

лиза углеводородов, которые играют важную роль в риформинге. Реакции дегидрогенизации и гидрогенизации, включающие разрыв связей С–Н, протекают при более низких температурах. Гидрогенолиз включает разрыв связей С–С и является затрудненной реакцией, протекающей только при относительно высоких температурах. Соответственно первые реакции имеют место в лигандной сфере моноядерных комплексов металла, а затрудненные реакции второго типа на таких центрах не протекают. Различия между реакциями, включающими разрыв связи С–Н и С–С, объясняются структурной чувствительностью затрудненных реакций на поверхности полиметаллических катализаторов.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В условиях осернения платина и рений, нанесенные на оксид алюминия, взаимодействуют с серой в диапазоне температур 230–500°C с образованием термостабильных сульфидов. Количество прочносвязанной серы в катализаторах составляет  $S_{\text{необр}}/\text{Pt} = 0.27$ ,  $S_{\text{необр}}/\text{Re} = 0.55–0.75$  (моль). Осерненный катализатор Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> удерживает серы больше ( $S_{\text{необр}}/\text{Pt} = 0.27$ ), чем Pt/SiO<sub>2</sub> ( $S_{\text{необр}}/\text{P} = 0.10$ ) после обработки H<sub>2</sub> при 500°C.

Осерняемый в ходе восстановления образец Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> более прочно связывает серу ( $S_{\text{необр}}/\text{Re} = 0.75$ ), чем предварительно восстановленный металлический рений ( $S_{\text{необр}}/\text{Re} = 0.55$ ).

Присутствие серы в составе активных центров катализаторов риформинга обуславливает существенные изменения адсорбционных свойств. Процесс осернения приводит к снижению дисперсности платины на 5% и увеличению количества ионной платины на поверхности катализатора.

Проведенные каталитические испытания показали, что осернение способствует снижению активности, повышению селективности и стабильности катализаторов в реакции дегидроциклизации *n*-гептана. Оптимальное количество серы для катализатора состава 0.25% Pt 0.3% Re/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0.3% Zr) – 0.072 мас. %.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Колесников И.М. Катализ и производство катализаторов. М.: Техника, 2004. 400 с.
2. Маслянский Г.Н., Шапиро Р.Н. Каталитический риформинг бензинов. М.: Химия, 1985. 224 с.

3. Antos G.J., Aitani A.M., Parera J.M. Catalytic naphtha reforming/ Science and technology. N.Y., Marsel Dekker. 1995. P. 519.
4. Иванчина Э.Д. Автореферат дис. ... д-ра тех. наук. Томск: Томский политехнический университет. 2002. 44с.
5. Соловых А.И., Сомов В.Е., Краев Ю.Л., де Веки А.В. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2005. № 9. С. 17.
6. Barbier J., Marecot P., Tifouti L., Guenin M., Frety R. // Applied catalysis. 1985. V. 19. № 2. P. 375.
7. Regalbutto J.R., Ansel O., Miller J.T. // Topics in Catalysis. 2006. V. 39. № 3–4. P. 237.
8. Michel C.G., Bambrick W.E., Ebel R.H. // Fuel Processing Technology. 1993. V. 35. P. 159.
9. Belyi A.S., Kiryanov D.I., Smolikov M.D., Zatolokina E.V., Udras I.E., Duplyakin V.K. // Reac. Kinet. Catal. Lett. 1994. V. 53. P. 183.
10. Белый А.С., Смоликов М.Д., Курьянов Д.И., Удрас И.Е. // РХЖ. 2007. Т. 51. № 4. С. 38.
11. Удрас И.Е., Затолокина Е.В., Паукитис Е.А., Белый А.С. // Кинетика и катализ. 2010. Т. 51. № 1. С. 88.
12. Смоликов М.Д., Джукция О.В., Затолокина Е.В., Курьянов Д.И., Белый А.С. // Нефтехимия. 2009. Т. 49. № 6. С. 488.
13. ГОСТ 22387.9-97. Газы горючие природные. Методы определения сероводорода и меркаптановой серы.
14. Fundamental and Applied Catalysis. Metal-Catalysed Reactions of Hydrocarbons / Geoffrey C. Bond // Springer. 2005. p. 666.
15. Jaiboon V., Yoosuk B., Prasassarakich P. // Fuel Processing Technology. 2014. V. 128. P. 276.
16. Ionescu A., Allouche A., Aycard J.-P., Rajzmann M., Hutschka F. // J. Phys. Chem. B. 2002. V. 106. P. 9359.
17. Melchor A., Garbowski E., Mathieu M.V., Primet M. // React. Kinet. Catal. Lett. 1985. V. 29. № 2. P. 371.
18. Laurenti D., Ninh Thi K.T., Escalona N., Massin L., Vrinat M., Gil Llambias F.J. // Catalysis Today. 2008. V. 130. P. 50.
19. Arnoldy P., van den Heijkant, V.H.P. de Beer, Moulijn J.A. // Appl. Cat. 1986. V. 23. № 1. P. 81.
20. Yosimura Y., Toba M., Matsui T., Harada M., Ichihashi Y., Bando K.K., Yasuda H., Ishihara H., Morita Y., Kameoka T. // Appl. Cat. 2007. V. 322. P. 152.
21. Chang J.-R., Chang S.-L., Lin T.-B. // J. Cat. 1997. V. 169. P. 338.
22. Pieck C.L., Gonzales M.B., Parera J.-M. // Appl. Cat. 2001. V. 205. P. 305.
23. Shum V.K., Butt J.B., Sachtler W.M.H. // J. Cat. 1985. V. 96. P. 371.