

УДК 541.128:661.217

## ВЫБОР УСЛОВИЙ ТЕРМООБРАБОТКИ АЛЮМОКСИДНЫХ НОСИТЕЛЕЙ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ КАЧЕСТВА Pd-КАТАЛИЗАТОРОВ СЕЛЕКТИВНОГО ГИДРИРОВАНИЯ

© 2010 г. П.А. Стороженко<sup>1</sup>,  
Г.О Турков<sup>1</sup>, А.И. Алешин<sup>2</sup>,  
В.Ф. Довганюк<sup>3</sup>,

<sup>1</sup> ФГУП ГНИИХТЭОС, Москва

<sup>2</sup> ООО «НТЦ «Алвиго-М», Москва

<sup>3</sup> ООО «Зюд-Хеми Алвиго Каталистс», Москва

### Введение

Современные катализаторы селективного гидрирования жидких и газообразных фракций пиролиза представляют, как правило, палладий, нанесенный на поверхность гранул алюмоксидного носителя. Содержание палладия в этих катализаторах варьируется от сотых долей процента до нескольких десятых. Широко применяемые в России для этих целей катализаторы АПКГС содержат 0,1—0,2 % Pd на сферических или экструдированных носителях разных марок [1—3].

Основные требования, предъявляемые к катализаторам селективного гидрирования: высокая активность (рабочие температуры 30—50 °С), селективность в отношении полного гидрирования (прирост содержания этилена вследствие гидрирования ацетиленов) и олигомеризации высоконасыщенных соединений, а также большой срок службы (не менее 3—5 лет).

Особенности технологии приготовления катализаторов АПКГС таковы, что палладий располагается тонким слоем (0,02—0,05 мм) на поверхности носителя [4, 5]. При этом концентрация активного

компонента (а.к.) в пропитанном слое катализатора, где и идет реакция, значительно выше, чем в среднем в катализаторе, что позволяет снижать суммарное содержание а.к.

Потери палладия при производстве катализаторов происходят, главным образом, при пропитке в результате истирания поверхностного слоя влажных гранул и разрушения гранул при сушке, пересыпке, затаривании.

Срок службы современных Pd-катализаторов достигает трех лет, а лучшие контакты работают до пяти лет, выдерживая в ходе эксплуатации не менее четырех—пяти высокотемпературных окислительных регенераций (450—500 °С). В ходе эксплуатации происходит истирание поверхностного слоя гранул и унос пыли потоком сырья, как в жидкофазных, так и в газофазных процессах, особенно при пусках, остановах и регенерации катализатора. При гидрировании бутадиеновой фракции пиролиза отмечается также смывание палладия жидкими диенами и ацетиленами [6]. Потери активного компонента за счет истирания и смывания вызывают преждевременное снижение активности. Вследствие разрушения катализаторов при эксплуатации возрастает перепад давления в слое катализатора. Такие важнейшие показатели качества корочковых катализаторов селективного гидрирования, как активность и срок службы зависят от механических свойств носителя [7]. Более того, размер пор носителя влияет на селективность катализаторов, так как в мелких порах в связи с пространственными затруднениями отвода продуктов реакции идет побочный процесс полного

*Стороженко П.А.* – докт. хим. наук, проф., член-корр. РАН, генеральный директор ФГУП ГНИИХТЭОС. Тел.: (495) 673-49-53.

*Турков Г.О.* – аспирант ФГУП ГНИИХТЭОС, менеджер по техническому сервису ООО Зюд-Хеми Алвиго Каталистс. Тел.: (495) 797-25-99. E-mail: gleb.turkov@mail.ru.

*Алешин А.И.* – ст. науч. сотрудник ООО НТЦ «Алвиго-М». Тел.: 8-916-922-74-56. E-mail: aleksa-ecolog@mail.ru.

*Довганюк В.Ф.* – канд. хим. наук, зам. генерального директора по маркетингу и продажам ООО Зюд-Хеми Алвиго Каталистс. Тел.: (495) 797-25-99.

гидрирования. Так в условиях очистки этан-этиленовой фракции пиролиза от примесей ацетилен в мелких порах идет гидрирование ацетилен до этана. Это крупнотоннажный процесс, и в результате так называемого «перегидрирования» происходят значительные потери целевого продукта — этилена. Модернизация существующих катализаторов связана в первую очередь с повышением качества носителя, поэтому одна из основных проблем, с которой приходится сталкиваться разработчикам и производителям «корочковых» Pd-катализаторов — выбор оптимального по механической прочности и текстурным характеристикам носителя. В данной работе на примере промышленного оксида алюминия: сферического ИКА 27-25 (ТУ 2175-005-00209266-94) и экструдированного АОС (ДК-04-21-303-039-2005), используемых для производства «корочковых» Pd-катализаторов марки АПКГС, рассматриваются подходы к выбору носителя на основе их свойств: механических (прочности на раздавливание и истирание) и физико-химических (размера пор и концентрации кислотных центров на поверхности).

### Экспериментальная часть<sup>1</sup>

Кислотность определяли методом адсорбции аммиака из газовой фазы с последующей термопрограммированной десорбцией, текстурные характеристики (удельная поверхность, диаметры пор) — методом термодесорбции азота с использованием анализатора «ASAP 2010» фирмы «Micromeritics» (США).

Истираемость оценивали по следующей методике: 20 г носителя помещали в колбу и заливали водой в количестве, на 10 % превышающем влагопоглощение. Колбу с носителем встряхивали 0,5 ч на лабораторной «качалке» с частотой 1 с<sup>-1</sup>. По окончании процедуры образец отмывали от пыли, высушивали при 150 °С и взвешивали. Истираемость определяли как потерю (в процентах) массы носителя в результате истирающего воздействия.

Истираемость в углеводородной среде определяли аналогично, используя вместо воды *n*-гексан.

Механическую прочность на раздавливание между двумя параллельными плоскостями при квазистатическом нагружении определяли как сред-

нюю величину представительной пробы из 40 гранул. Момент разрушения фиксировали по падению давления в гидравлической системе. Механическую прочность гранулы оценивали по наименьшему усилию ее разрушения. Прочность сферических гранул рассчитывали как усилие, необходимое для разрушения, отнесенное к площади поперечного сечения гранулы.

Данные экспериментального определения прочности образцов ИКА 27-25 были обработаны с использованием программы «Mathcad». Определяли прочность каждой гранулы, диапазон между максимальной и минимальной прочностью в каждой пробе. Этот диапазон был разделен на десять участков, каждая из 40 гранул проверена на соответствие определенному участку диапазона прочности. Количество гранул, попавших в каждый участок, переведено в процентный эквивалент, построены графики для каждой партии испытуемого материала, в которых по оси абсцисс отложена прочность гранул, а по оси ординат — количество (в процентах) гранул, соответствующих по прочности одному из десяти участков диапазона.

Термическую стабильность лабораторных образцов катализаторов исследовали, нагревая 2 ч образцы от комнатной температуры до 650 °С с последующим охлаждением и испытанием на активность в тестовой реакции.

Активность лабораторных образцов определяли на волюмометрической установке в замкнутом объеме в реакции гидрирования фенилацетилен [8]. Фиксировали среднюю скорость поглощения водорода при нормальных условиях. Реакционную смесь перемешивали на «качалке» с частотой, включающей реакцию в диффузионной области.

### Результаты и их обсуждение

Один из эффективных способов воздействия на текстурные характеристики и кислотно-основные свойства оксидов алюминия — термическая обработка. Сферический оксид алюминия марки ИКА 27-25 (ТУ 2175-005-00209266-94), получают прокаливанием при 450 °С и применяют, главным образом, в качестве катализатора процесса Клауса. После дополнительной термической обработки при 800 °С он с успехом используется в качестве носителя для «корочкового» Pd-катализатора АПКГС [9].

Для выбора оптимального режима термообработки были исследованы физико-механические

<sup>1</sup> Исследование кислотности и текстуры носителей проводили на кафедре физической химии химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова.

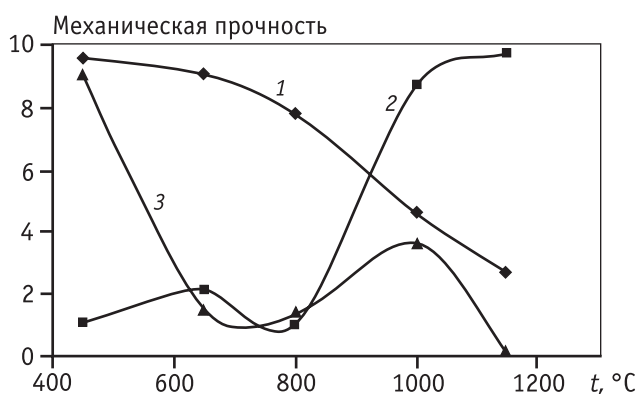
свойства ИКА27-25, в зависимости от температуры прокаливания:

Температура 3-ч обработки, °С .....	450	650	800	1000	1200
Насыпная плотность, г/дм <sup>3</sup> .....	0,79	0,76	0,74	0,81	0,82
Механическая прочность:					
на раздавливание, Н/мм <sup>2</sup> ....	9,6	9,1	7,8	4,6	2,7
при истирании*, мас.%,					
в гексане .....	1,1	2,1	1,1	8,7	9,7
в воде .....	9,1	1,5	1,4	3,6	0,2
Параметры пористой структуры:					
удельная поверхность (БЭТ), м <sup>2</sup> /г .....	283	183	118	97	90
макс. диаметры пор (бидис- персная структура), нм:					
D <sub>1</sub> max .....	40	68	102	220	520
D <sub>2</sub> max .....	56	104	158	474	580

\* Pd-катализаторы производятся, как правило, пропиткой носителя водными растворами активного компонента, а используются в углеводородной среде, поэтому истираемость исследована как в воде, так и в гексане.

Из приведенных данных видно, что при повышении температуры механическая прочность на раздавливание снижается, что хорошо согласуется с увеличением потерь при истирании в гексане. Напротив, истираемость в воде максимальна в исходном носителе (450 °С) и минимальна после обработки при 1200 °С (рис. 1). Удельная поверхность с повышением температуры прокаливания уменьшается, а средние диаметры пор увеличиваются. Однако весьма благоприятное для улучшения селективности катализаторов увеличение диаметров пор сопровождается снижением прочностных параметров. Оптимальным соотношением прочностных свойств и параметров пористой структуры характеризуется образец, полученный прокаливанием исходного Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при 800 °С (см. рис. 1).

Опыт производства катализаторов типа АПКГС показал, что, несмотря на хорошие результаты тестирования средних проб носителя по механической прочности на раздавливание, в ряде случаев отдельные гранулы разрушаются в ходе пропитки и образуются значительные количества пыли и крошки, что приводит к отклонению от требований технических условий по количеству мелкой фракции (< 1 мм). Мелкая фракция в «корочковых»



**Рис. 1.** Механическая прочность носителя ИКА 27-25 в зависимости от температуры прокаливания: 1 – на раздавливание по образующей, Н/мм<sup>2</sup>; 2, 3 – на истирание, потери мас.% в гексане (2), в воде (3)

катализаторах — пыль, образующаяся, главным образом, при истирании и отшелушивании пропитанного а. к. поверхностного слоя гранул катализатора, поэтому концентрация, мас.%, палладия в ней на порядок выше, чем в самом катализаторе, и требования к этому показателю весьма жесткие. Результаты статистической обработки данных по определению прочности на раздавливание для разных партий оксида алюминия ИКА 27-25 приведены на рис. 2.

Видно, что партии носителей, 1 и 2 весьма неоднородны по прочности и характеризуются высоким содержанием гранул с низкой прочностью, что делает нецелесообразным использование данных партий Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в качестве носителей для синтеза катализаторов.



**Рис. 2.** Кривые распределения гранул носителя ИК-27-25 по прочности на раздавливание, средняя прочность, Н/мм<sup>2</sup>: 1 – 9,98; 2 – 7,81; 3 – 7,71

Так, при производстве катализатора АПКГС-10Ш с применением носителя партии 1 было обнаружено, что готовый катализатор содержит до 2,4 % фракции менее 1 мм, при допустимой норме 0,3 % по ТУ 2172-010-49884536. Носитель партии 3 напротив, характеризуется минимальным количеством гранул низкой прочности и может быть рекомендован для синтеза Pd-катализаторов. Статистическая обработка прочностных характеристик  $Al_2O_3$  позволяет выделять носители, не пригодные для использования при производстве катализаторов на основе дорогостоящих благородных металлов.

На основании результатов физических методов исследований следует, что наиболее оптимальна совокупность механо-физических свойств для производства «корочковых» Pd-катализаторов у оксида алюминия ИКА 27-25, прокаленного при 800 °С.

Однако основная функция носителя — стабилизация активных (в нашем случае Pd-) центров, обеспечение их высокой дисперсности и, как следствие, высокой активности и длительного срока службы.

По многочисленным экспериментальным данным, обобщенным в [10], при нанесении Pd-соединений на оксид алюминия идет хемосорбция (химическая реакция на поверхностном слое) с участием кислотных центров поверхности носителя. Это может быть, например, лигандный обмен, когда гидроксильные группы поверхности вытесняют из внутренней координационной сферы металла лиганды с образованием координационных связей. Для выполнения функции стабилизации активных центров носитель должен иметь развитую поверхность и достаточное количество на ней функциональных групп, способных образовывать прочные связи с активным компонентом.

Поскольку термический генезис гидроксидов и оксидов алюминия предполагает последовательную десорбцию физически и химически адсорбированной воды и дегидратацию соответствующей температуре модификации оксида алюминия [11, 12], при повышении температуры прокаливания материала количество брэнстедовых кислотных центров, связанных с наличием молекул воды, снижается.

Исследование методом температурно-программированной десорбции аммиака общей кислотности носителей: ИКА-27-25 (числитель) и АОС ( $Al_2O_3$  производства Ангарского ЗКиОС для приготовления катализатора АПКГС-20Э2) (знаменатель) показало, что общее количество кислотных центров на поверхности носителей в результате термической

обработки значительно уменьшается (рис. 3).

$t_{\text{прокал}}, ^\circ\text{C}$ .....	450	550	800	1200
$N_{\text{к.ц.}}, \text{мкмоль/г}$ .....	61,24	—	32,82	—
	—	71,95	37,73	12,2
$Q_d, \text{кДж/моль}$ .....	113,01	—	107,41	—
	—	122,17	117,48	179,96
$\Delta t_{\text{NH}_3}^*, ^\circ\text{C}$ .....	100—150	—	100—400	—
	—	120—520	100—450	220—485

\* Интервал десорбции аммиака.

Из приведенных данных видно, что исследованные образцы оксида алюминия, имеют кислотные центры одинаковой природы, теплота и температурный интервал десорбции для обоих оксидов достаточно близки. Количество кислотных центров в температурном интервале десорбции аммиака 100—500 °С снижается более чем на 80 % при повышении температуры прокаливания до 1200 °С (см. рис. 3).

С целью выявления насколько носители, прокаленные при 800 °С, способны обеспечить стабильность активных Pd-центров при эксплуатации была исследована каталитическая активность образцов катализатора АПКГС-10 (0,1 % Pd) на носителях АОС и ИКА-27-25 после многократного нагревания до 650 °С с последующим охлаждением до комнатной температуры, т. е. их термостабильность.

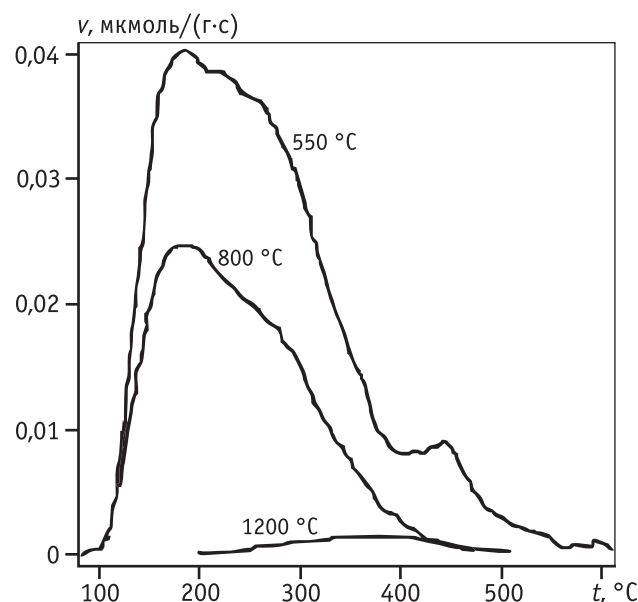


Рис. 3. Кривые термодесорбции аммиака с оксида алюминия АОС (температуры прокаливания, °С, у кривых)

**Зависимость активности образцов катализаторов АПКГС-10 (0,1 % Pd) в реакции гидрирования фенилацетилена от температуры прокаливания: 800 °С (числитель) и 1200 °С (знаменатель) и числа термосмен от 650 до 21 °С**

Носитель	Скорость поглощения H <sub>2</sub> , см <sup>3</sup> /мин, при числе термосмен						Степень дезактивации, %
	0	1	2	3	6	10	
АОС	4,2	4,1	4,3	4,2	3,5	2,8	33,3
	2,4	2,2	2,1	1,8	1,1	0,5	79,2
ИКА-27-25	5,5	5,4	5,5	5,3	5,2	3,7	32,7
	1,8	1,7	1,5	1,4	1,0	0,4	77,8

В качестве образцов сравнения использовали катализаторы на носителях, полученных при 1200 °С (см. таблицу).

Из приведенных данных видно, что образцы катализаторов, приготовленные по методике [4, 5] нанесением одинаковых количеств палладия на носители, прокаленные при разных температурах, отличаются по первоначальной каталитической активности в гидрировании фенилацетилена. При этом образцы, приготовленные с использованием носителей, полученных термической обработкой при 800 °С, характеризуются высокой термической стабильностью. Незначительное снижение каталитической активности наблюдается только после десяти термосмен. Образцы, синтезированные с использованием носителей, полученные прокаливанием при 1200 °С, напротив — показывают снижение активности после каждой термосмены. Их активность снижается на 80 % после десяти циклов термообработок.

Термическая стабильность (т. е. сохранение каталитической активности после высокотемпературного воздействия) исследованных катализаторов на основе носителей, полученных прокаливанием при 800 °С коррелирует с результатами ТПД аммиака и согласуется с представлениями авторов [10] о хемосорбционном взаимодействии палладия с поверхностью оксидов алюминия, обеспечивающем прочную химическую связь. Алюмооксидный носитель термообработанный при 1200 °С, характеризуется низкой концентрацией брэнстедовых кислотных центров, и стабилизация активного компонента, вероятно, достигается лишь за счет физической адсорбции палладия, что обуславливает возможность свободной миграции Pd на поверхности носителя, приводящей к укрупнению активных центров, снижению их числа при высоких температурах и, как

следствие, к снижению активности и срока службы катализатора.

## Заключение

На основании исследований можно сформулировать основные требования к носителям для производства катализаторов селективного гидрирования:

- высокая (> 4 Н/мм<sup>2</sup>) механическая прочность на раздавливание;
- однородность материала по прочности, содержание гранул прочностью менее 4 Н/мм<sup>2</sup> в партии носителя не более 5 %;
- потери на истирание в водной и в углеводородной средах не более 1,5 мас. %.

Режим термической обработки носителя должен обеспечивать устойчивость текстурных характеристик при окислительной регенерации (450—500 °С) и оптимальное количество поверхностных кислотных центров, достаточное для стабилизации палладия на поверхности катализатора и его высокой дисперсности.

Для получения оптимальной совокупности прочностных и текстурных характеристик, а также необходимой концентрации кислотных центров поверхности носителей рекомендована термическая обработка при 800 °С.

## Литература

1. Микишев В.А., Туркова Т.В., Шмидт Ф.К. // Химическая промышленность. 2002. № 2. С. 39.
2. Туркова Т.В., Агаронов В.С., Довганюк В.Ф. и др. // Катализ в промышленности. 2003. № 3. С. 44.
3. Туркова Т.В., Агаронов В.С., Кузнецов Н.Н. и др. // Катализ в промышленности. 2005. № 4. С. 36.
4. Пат. № 2046654 (РФ). Способ получения катализатора

- окисления органических соединений и оксида углерода / Т.В. Туркова, О.Н. Мотова, М.А. Кипнис. 1995.
5. Пат. № 2183504 (РФ). Способ приготовления Pd-катализатора для селективного гидрирования жидких и газообразных фракций пиролиза нефтепродуктов / Ю.Н. Зеленцов, М.А. Порублев, Т.В. Туркова и др. 2002.
  6. *Буагье Ж-П., Косинс Ж.* и др. // Нефть, газ за рубежом. 1985. № 3. С. 64.
  7. *Красий Б.В., Марышев В.Б., Кустова Т.С.* // Катализ в пром-ти. 2009. № 5. С. 56.
  8. *Туркова Т.В., Кипнис М.А., Мотова О.Н., Шашков А.Ю.* // Нефтепереработка и нефтехимия: НТИС. — М. ЦНИИТЭнефтехим, 1994. № 5. С. 15—17.
  9. *Довганюк В.Ф., Туркова Т.В., Агаронов В.С.* и др. // Катализ в промышленности. 2003. № 4. С. 35.
  10. *Карельский В.В.* Катализаторы гидрирования с поверхностным распределением палладия по грануле  $\gamma$ -оксида алюминия: Автореф. дисс. ... канд. техн. наук. ВНИИ НП, 1986.
  11. *Иванова А.С.* Оксид алюминия: применение способы получения, структура и кислотно-основные свойства / Промышленный катализ в лекциях. Вып. 8, М.: Калвис, 2009.
  12. *Alphonse P., Courty M.* // *Thermochimica Acta*. 2005. Vol. 425. P. 75—89.

**Азербайджано-Российский с международным участием симпозиум  
«КАТАЛИЗ В РЕШЕНИИ ПРОБЛЕМ НЕФТЕХИМИИ И НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ»  
28–30 сентября, 2010 г. (Баку)**

Дорогие коллеги!

Приглашаем Вас принять участие в Азербайджано-Российском с международным участием симпозиуме «Катализ в решении проблем нефтехимии и нефтепереработки»

Научно-практическая программа симпозиума будет рассматривать актуальные фундаментальные и прикладные проблемы в областях катализа, наиболее интенсивно исследуемых в Азербайджане и России в настоящее время:

- катализаторы процессов нефтехимии и нефтепереработки,
- физико-химические исследования каталитических процессов и катализаторов нефтехимии и нефтепереработки,
- нанотехнологии в катализе,
- экологические проблемы катализа.

В научную программу симпозиума будут включены приглашенные лекции, устные и стендовые доклады. Запланированы круглые столы по тематикам секций.

**Заявка на участие в симпозиуме и тезисы регистрируются на сайте: <http://conf.nsc.ru/baku-2010>  
или направляются по электронной почте: [star@catalysis.ru](mailto:star@catalysis.ru)**

Сборник тезисов всех докладов на английском языке будет выпущен до начала работы симпозиума.  
Рабочие языки симпозиума – английский и русский.

**Организаторы:**

Национальная академия наук Азербайджана, Сибирское отделение Российской академии наук,  
Институт нефтехимических процессов НАНА, Институт катализа СО РАН, Отделение химических наук НАНА,  
Научный совет по катализу ОХНМ РАН

