

УДК 665.644.0973

## Дизайн распределения активного компонента по порам в катализаторах гидрокаталитических процессов нефтепереработки

М. Д. Смоликов, А. С. Белый, И. Е. Удрас, Д. И. Кирьянов

*МИХАИЛ ДМИТРИЕВИЧ СМОЛИКОВ — кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории синтеза моторных топлив Института проблем переработки углеводородов (ИППУ) СО РАН. Область научных интересов: научные основы конструирования нанесенных катализаторов, технология производства моторных топлив.*

*АЛЕКСАНДР СЕРГЕЕВИЧ БЕЛЫЙ — доктор химических наук, заведующий лабораторией синтеза моторных топлив ИППУ СО РАН. Область научных интересов: научные основы конструирования промышленных катализаторов процессов нефтепереработки и нефтехимии, технология производства и эксплуатация катализаторов, технология производства моторных топлив.*

*ИРИНА ЕВГЕНЬЕВНА УДРАС — младший научный сотрудник ИППУ СО РАН. Область научных интересов: научные основы приготовления катализаторов, технология производства нанесенных платиновых катализаторов.*

*ДМИТРИЙ ИВАНОВИЧ КИРЬЯНОВ — технолог лаборатории синтеза моторных топлив ИППУ СО РАН. Область научных интересов: технология производства моторных топлив, технология производства и эксплуатация нанесенных платиновых катализаторов.*

644040 Омск, ул. Нефтезаводская, 54, Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, тел. (3812)67-33-34, факс (3812)64-61-56, E-mail belyi@ihcp1.oscsbras.ru

### Введение

В нанесенных катализаторах гидрокаталитических процессов нефтепереработки на основе платины (процессы риформинга) и сульфида молибдена (процессы гидроочистки) активная поверхность обычно в несколько раз, иногда в сотни раз, меньше поверхности носителя. Поэтому появляется возможность селективного ее распределения по объему зерна носителя в любом диапазоне размеров пор.

Для реализации селективного распределения активного компонента катализатора необходима информация о параметрах, характеризующих топографию активного компонента в пористой матрице носителя. Такими параметрами являются макрораспределение — профиль концентрации активного компонента по радиусу (объему) зерна катализатора и микрораспределение — распределение поверхностной концентрации активного компонента по порам различного размера.

За счет оптимизации распределения активного компонента катализатора для различного рода реакций могут быть достигнуты высокие показатели активности, селективности, устойчивости катализатора к отравлению и дезактивации [1–4].

Макрораспределение активного компонента по объему гранулы катализатора характеризуется четырьмя предельными типами [5, 6]: равномерное, корочное, кольцевое и желтковое. Для регулирования макрораспределения наибольшее распространение полу-

чил метод пропитки путем сорбции из двухкомпонентных растворов, содержащих целевой компонент (металл с различными модифицирующими добавками) и конкурирующий сорбат. Роль конкурента состоит в уменьшении скорости сорбции предшественника активного компонента, что способствует диффузии и проникновению компонента в объем гранулы носителя при пропитке.

Что касается микрораспределения, то для этой характеристики катализатора до последнего времени отсутствовали методы количественного измерения. Имеются лишь единичные литературные сведения, касающиеся локализации активной фазы в порах [7, 8] и ее влияния на каталитические характеристики [9–12]. Экспериментальное определение микрораспределения платины в пористой структуре  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$  впервые осуществлено в работах [13, 14], где был разработан метод, который позволяет получить информацию как об общей удельной поверхности катализатора, так и о поверхности активного компонента при сканировании по радиусу пор. Появление этой экспериментальной методики стимулировало исследования, направленные на поиск приемов управления микрораспределением в процессе приготовления нанесенных катализаторов риформинга и гидроочистки.

В данном обзоре представлены методы измерения микрораспределения активного компонента по порам разного размера, разработанные в ИППУ СО РАН применительно к катализаторам риформинга и гидроочистки, и обсуждаются условия и приемы, которые

используют на стадиях синтеза нанесенных катализаторов, с позиции их влияния на параметры микрораспределения для важнейших катализаторов нефтепереработки.

### Экспериментальное измерение микрораспределения активного компонента катализатора

#### Теоретические основы метода

Количественная оценка распределения активного компонента по порам катализатора может быть осуществлена по результатам двух экспериментальных методов: капиллярной конденсации и хемосорбции.

Основная идея измерения микрораспределения [13, 15] заключается в следующем. На одном и том же образце катализатора проводят одновременно измерения двух величин: хемосорбции газов, селективно адсорбирующихся только на активных центрах, для определения числа этих центров и объема капиллярно-сконденсированной фазы блокирующего агента при фиксированном относительном давлении его паров  $p/p_s$  ( $p_s$  — давление насыщенного пара). Равновесное заполнение пор блокирующим агентом обеспечивается поддержанием определенного значения давления его паров ( $p/p_s$ ) над образцом в ходе хемосорбционных измерений. Каждому значению  $p/p_s$  соответствует заполнение пор определенного размера  $R_i$  (согласно уравнению Кельвина) фазой капиллярно-сконденсированного блокирующего агента. В этих порах блокируется и поэтому оказывается недоступной для хемосорбции та часть активного компонента, которая находится в этих порах. Поверхность остальных пор радиусом больше  $R_i$  покрыта лишь адсорбционной пленкой блокирующего агента и остается доступной для хемосорбции на активном компоненте.

Результаты измерения числа доступных для селективной хемосорбции активных центров при различных степенях заполнения пористой структуры капиллярно-сконденсированной фазой дают возможность рассчитать следующие параметры микрораспределения (рис. 1): а) удельную поверхность катализатора  $S$  (или ее долю  $S/S_0$ , где  $S_0$  — суммарная поверхность катализатора), определяемую по объему сконденсированной фазы блокирующего агента (рис. 1а) в зависимости от относительного давления его паров  $p/p_s$ ; б) активную

поверхность катализатора  $S$  (или ее долю  $S/S_0$ ) в зависимости от давления паров блокирующего агента  $p/p_s$ . По величине относительного давления паров блокирующего агента  $p/p_s$  с помощью уравнения Кельвина можно перейти к размеру пор  $R_i$ , заполненных блокирующим агентом, и установить функцию распределения (микрораспределения) активного компонента по порам разного радиуса (см. рис. 1б):

$$(S_i/S_0)_{ак}/(S_i/S_0)_{нос} = f(R_i) \quad (1)$$

где  $(S_i/S_0)_{ак}$  — доля поверхности активного компонента (число активных центров) в порах радиусом  $R_i$  (метод селективной хемосорбции), здесь  $S_0$  — суммарная поверхность активного компонента;  $(S_i/S_0)_{нос}$  — доля поверхности носителя с радиусом пор  $R_i$  (метод капиллярной конденсации), здесь  $S_0$  — удельная поверхность катализатора, которая имеет смысл поверхностной концентрации активного компонента в порах разного радиуса.

Другой способ выражения микрораспределения активного компонента по порам — это дифференциальная функция (рис. 1в):

$$(S_i/S_0)_{ак}/\Delta \lg R_i = f(R_i) \quad (2)$$

Зависимость (1) по сути представляет собой относительную поверхностную концентрацию активного компонента в порах определенного радиуса. Ее можно выразить через абсолютные значения  $S_{ак}$  и  $S_{нос}$  в виде отношения  $S_{ак}/S_{нос}$ . В таком виде она имеет смысл плотности распределения и определяет число активных центров (например, атомов Pt) или активную поверхность, приходящихся на единицу геометрической поверхности носителя.

Представление микрораспределения в виде дифференциальной зависимости (2) аналогично дифференциальному распределению объема пор по их радиусам. Эта функция хорошо известна и применима для характеристики пористой структуры катализаторов.

#### Блокирующие агенты для измерения микрораспределения

При выборе блокирующего агента необходимо исходить из следующих требований: пригодность блокирующего агента для измерения структурных харак-

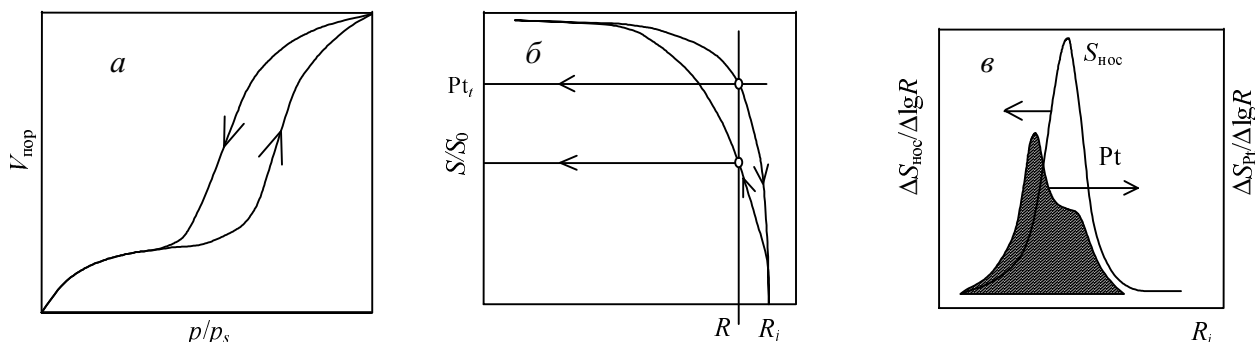


Рис. 1. Иллюстрация метода измерения микрораспределения активного компонента катализатора по порам:

а — зависимость объема пор, заполненных блокирующим агентом ( $H_2O$ ), от относительного давления блокирующего агента (измерение методом капиллярной конденсации); б — зависимость доли активной поверхности катализатора (платины), измеренной методом кислородного титрования, от радиуса мезопор, заполненных блокирующим агентом ( $H_2O$ ), во время заполнения (опорожнения) пор (измерение методом капиллярной конденсации); в — функция дифференциального распределения поверхности носителя  $\Delta S_{нос}$  и платины  $\Delta S_{Pt}$  по порам различного радиуса.

теристик пористых носителей; его химическая инертность по отношению к активной фазе катализатора (платина, сульфиды молибдена) и реагентам для ее селективного определения, а также минимальная растворимость этих реагентов в блокирующем агенте для надежной блокировки активной фазы катализатора [13, 16].

Для исследования пористой структуры катализаторов методом капиллярной конденсации наибольшее применение получили  $N_2$ , Ar,  $CCl_4$ ,  $H_2O$ . Азот и аргон наименее эффективны как блокирующие агенты по причине низких температур их адсорбции, что делает сомнительной возможность точных оценок селективной хемосорбции реагентов ( $H_2$ ,  $O_2$ ) на платине или сульфиде молибдена, поскольку существенный вклад вносит их физическая адсорбция на поверхности носителя. Что касается четыреххлористого углерода, то он в заметной степени химически взаимодействует с оксидом алюминия уже при комнатной температуре [17].

Наиболее полно требованиям к блокирующему агенту удовлетворяет вода. Она инертна к металлической платине и сульфиду молибдена, при комнатной температуре адсорбируется без окисления этих веществ. Растворимость в воде газов  $H_2$  и  $O_2$ , широко используемых для селективной хемосорбции, невелика, что создает условия для предотвращения диффузии селективных адсорбентов ( $H_2$ ,  $O_2$ ) через фазу сконденсированной в порах воды и взаимодействия с активным компонентом.

**Измерение распределения платины и дисульфида молибдена в катализаторах на основе оксидов кремния и алюминия**

*Катализаторы Pt/SiO<sub>2</sub>, MoS<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>*

Экспериментальное обоснование методики измерения функции микрораспределения для нанесенных катализаторов путем совместного использования се-

ллективной хемосорбции и капиллярной конденсации [13, 15] было проведено нами на специальных модельных катализаторах. В качестве носителей использовали оксиды кремния, различающиеся по типу пористой структуры, эффективному радиусу пор и величине удельной поверхности (см. табл. 1). Подбор образцов позволяет четко разграничить процессы мономерной и полимолекулярной адсорбции на стенках пор и капиллярной конденсации в объеме мезопор носителя. На основе этих носителей были приготовлены модельные катализаторы с платиной (табл. 2) и сульфидом молибдена.

При разработке методики измерения микрораспределения была определена степень влияния паров воды на хемосорбцию кислорода на активных центрах в интервале относительных давлений  $p/p_s$ , предшествующих капиллярной конденсации. Величину хемосорбции  $O_2$  на Pt-катализаторах измеряли методом кислородного титрования [13]. Для определения числа активных центров в атмосфере паров воды в катализаторах на основе сульфида молибдена использовали метод хемосорбции кислорода [15]. Результаты измерений показали, что вода не влияет на поглощение кислорода катализаторами на крупнопористом носителе (силипор 030) (рис. 2а). Следовательно, пленка адсорбированной на поверхности носителя воды не препятствует окислению хемосорбированного водорода, что обуславливает практически стопроцентную доступность поверхности Pt.

В случае тонкопористых и среднепористых носителей (КСМ-5 и КСК-1) для катализаторов Pt/SiO<sub>2</sub> при  $p/p_s$  выше 0,2 и 0,6 наблюдается уменьшение поверхности платины (рис. 2а). Из анализа изотерм адсорбции паров воды на этих носителях [13, 16] следует, что до этих значений  $p/p_s$  вода адсорбируется только в виде моно- и полимолекулярной пленки, поэтому не влияет на измеряемую поверхность платины. Фаза

Таблица 1

**Носители для модельных катализаторов [13, 15]**

Катализатор	Тип носителя	Механизм адсорбции воды
Pt	Pt-чернь	Моно- и полимолекулярная пленка
MoS <sub>2</sub>	Массивный образец	Моно- и полимолекулярная пленка
Pt/SiO <sub>2</sub> , MoS <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>	Силипор 030, макропористый Силикагель КСК-1 среднепористый Силикагель КСМ-5 тонкопористый	Моно- и полимолекулярная пленка Моно- и полимолекулярная пленка + капиллярная конденсация
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MoS <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , непористый γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , пористый	Моно- и полимолекулярная пленка Моно- и полимолекулярная пленка + капиллярная конденсация

Таблица 2

**Основные параметры пористой структуры модельных катализаторов Pt/SiO<sub>2</sub> [15]**

Марка носителя	SiO <sub>2</sub>			Pt		
	R <sub>эф</sub> , Å	S <sub>БЭТ</sub> , м <sup>2</sup> /г	V <sub>пор</sub> , см <sup>3</sup> /г	содержание, % (масс.)	d <sub>хем</sub> <sup>*</sup> , Å	d <sub>эм</sub> <sup>**</sup> , Å
Pt-чернь	—	0,9	—	100	2600	—
Силипор 030	500	30	0,6	0,54	200	220
КСК-1	209	140	1,1	0,60	48	54
КСМ-5	15	680	0,28	0,54	14	24

\* Хемосорбционный метод. \*\* Метод электронной микроскопии.

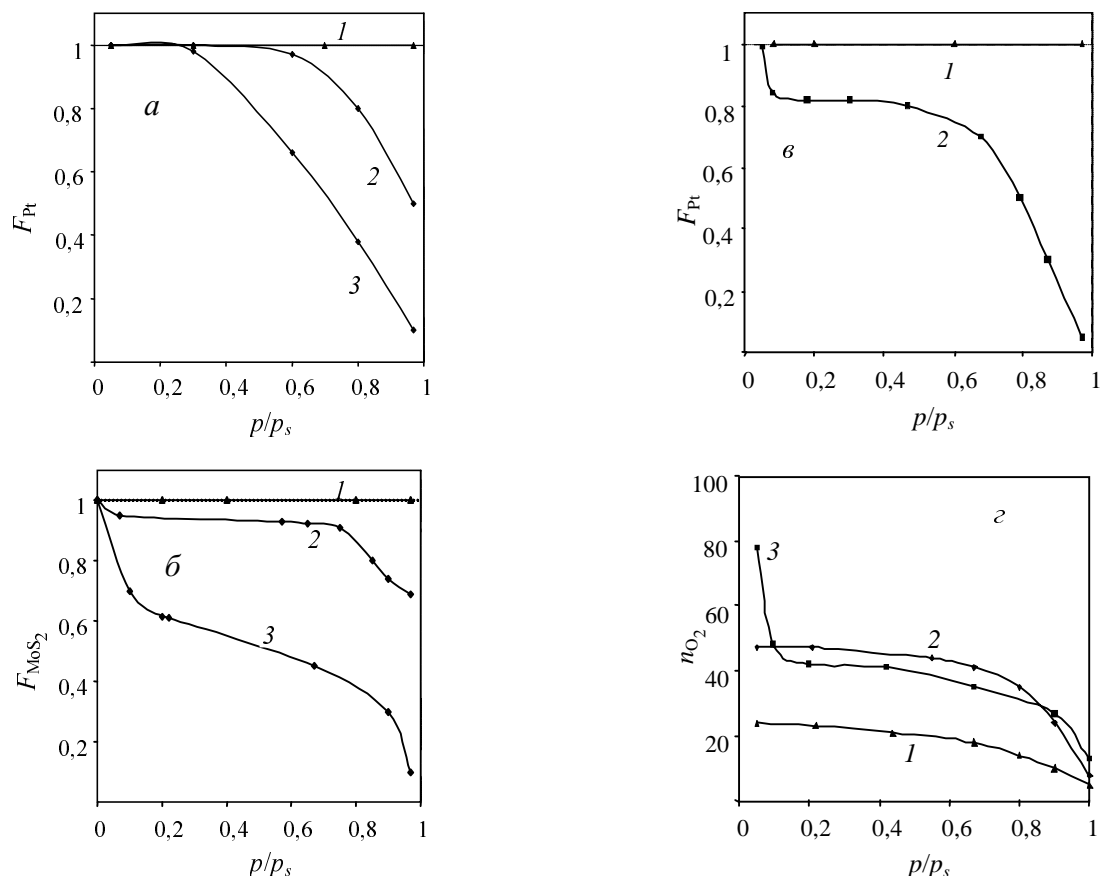


Рис. 2. Влияние относительного давления паров воды на поверхность активного компонента (а, б, в) и на число центров адсорбции кислорода (г) для нанесенных катализаторов на основе Pt и MoS<sub>2</sub>:

а — Pt/SiO<sub>2</sub>, носители: 1 — силпор 030; 2 — KCK-1; 3 — KCM-5; б — MoS<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>, носители: 1 — массивный MoS<sub>2</sub>; 2 — KCK-1; 3 — KCM-5; в — Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, носители: 1 —  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 2 —  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; г — MoS<sub>2</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с содержанием молибдена: 1 — 2% (масс.), 2 — 3,6%, 3 — 6,9%.

$F = S/S_0$ , где  $S_0$  — суммарная поверхность активного компонента; за меру числа активных центров принято количество хемосорбированного кислорода  $n_{O_2}$ , мкмоль O<sub>2</sub>/г катализатора.

сконденсированной воды появляется только при значениях  $p/p_s$  выше 0,2 и 0,6, и именно при этих же значениях поверхность активной фазы — платины — в пористых образцах уменьшается. При увеличении  $p/p_s$  вплоть до 1 сконденсированной водной фазой начинают заполняться все более крупные поры с блокировкой поверхности платиновых частиц, локализованных в этих порах.

Результаты измерения хемосорбции кислорода в присутствии паров воды для катализаторов на основе дисульфида молибдена (рис. 2б) [15] в целом подтверждают приведенные выше закономерности, установленные для платиновых катализаторов. Отличие состоит в том, что в сульфидных катализаторах на активной поверхности изначально присутствуют специфические В-центры (координационно ненасыщенные ионы Mo<sup>4+</sup>) с содержанием 5—15% от общего количества поверхностных центров, которые теряют способность хемосорбировать кислород практически сразу после адсорбции очень небольших количеств воды ( $p/p_s$  до 0,05). Такие центры реагируют с водой в области домонослойных покрытий, что исключает возможность оценки их микрораспределения. В то же время до 85—90% активных центров блокируются водой в области ее капиллярной конденсации [15], что дает возможность измерить их микрораспределение.

### Катализаторы Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MoS<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Методика измерения микрораспределения активного компонента в катализаторах на основе  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [14, 18] имеет особо важное значение для дизайна этих катализаторов, которые широко применяются в процессах нефтепереработки.

Результаты измерения поверхности платины в атмосфере паров воды [13, 16] (рис. 2в) показывают, что в макропористом катализаторе Pt/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> полимолекулярная пленка адсорбированной воды не влияет на поглощение кислорода при титровании водорода, хемосорбированного высокодисперсной платиной. В катализаторах Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> обнаруживается более сложное влияние воды: часть поверхностных атомов платины (Pt<sup>0</sup>) теряет способность участвовать в реакции титрования в области домонослойной адсорбции воды ( $p/p_s \leq 0,05$ ). Природа этого эффекта рассматривается в [19].

Микрораспределение дисульфида молибдена в системе пор  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, изученное методами хемосорбции кислорода и капиллярной конденсации паров воды в [20], показало (см. рис. 2г), что влияние адсорбированной воды в области  $p/p_s \leq 0,05$  на хемосорбцию кислорода имеет химическую природу. В этом отношении поведение данной системы аналогично системе

Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, т.е. в области домонослойного покрытия поверхности катализаторов водой блокируется часть поверхностных центров дисульфида молибдена, обозначаемых как В-центры.

В остальном интервале значений  $p/p_s$  (от 0,05 и до 1,0) зависимости доступной для хемосорбции поверхности Pt и MoS<sub>2</sub> (рис. 2в, з) подчиняются закономерностям физической адсорбции воды пористым носителем, а именно: в области образования моно- и полимолекулярной пленки молекулы воды не влияют на хемосорбцию; с появлением в порах конденсированной фазы воды доступность для хемосорбции на платине и дисульфиде молибдена уменьшается вследствие блокировки активной поверхности.

Отдельно обсудим вопрос о локализации атомов Pt<sup>σ</sup> и В-центров дисульфида молибдена. Поскольку блокировка этих центров происходит до начала капиллярной конденсации, использовать методику микрораспределения для расчета радиуса пор по величинам относительного давления паров воды  $p/p_s$  не представляется возможным (уравнение Кельвина неприменимо в данной области давлений). Для нанесенного MoS<sub>2</sub> по данным [15] повышение температуры восстановления катализатора водородом приводит к переходу Н-центров (анионные вакансии ионов Mo<sup>4+</sup> на боковых гранях MoS<sub>2</sub>) в В-центры. Это свидетельствует о локализации Н- и В-центров на одних и тех же участках поверхности оксида алюминия. В этом случае распределение активного компонента, рассчитанное только на основании данных о распределении Н-центров, будет достаточно полно отражать распределение всего количества дисульфида молибдена [15].

Таким образом, представленный метод изучения микрораспределения активного компонента катализатора в порах носителя позволяет количественно измерять содержание платины или дисульфида молибдена в макро- и мезопорах катализаторов на основе SiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> для гидрогенизационных процессов.

В заключение отметим, что имеющиеся вопросы относительно интерпретации изотерм адсорбции и стехиометрических коэффициентов хемосорбции [21, 22] в тех же пределах остаются в методике микрораспределения. Решение этих вопросов открывает дополнительные пути совершенствования методики измерения микрораспределения активного компонента катализатора по порам носителя.

#### Формирование микрораспределения активных компонентов катализаторов гидрогенизационных процессов

##### Катализаторы каталитического риформинга

В настоящее время на промышленных установках риформинга во всех странах мира применяются исключительно платиносодержащие катализаторы на

носителе  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В связи с тем, что даже не очень значительные изменения условий приготовления катализаторов могут вызвать существенные изменения их каталитических и эксплуатационных свойств [19, 23–25], разработано большое количество способов проведения стадий процесса приготовления алюмоплатиновых катализаторов [5, 6], причем оптимизации подвергается в основном стадия пропитки носителя исходными веществами.

Известны приемы регулирования распределения активного компонента — платины — по объему (диаметру) гранулы носителя [1, 5, 6], в частности путем применения в процессе пропитки конкурирующих добавок, главным образом кислот. Под действием кислоты изменяется скорость продвижения фронта сорбции платинохлористоводородной кислоты, которая является основным предшественником активного компонента катализаторов данного типа. Естественно, конкурирующие кислоты модифицируют поверхность (сорбционные свойства) в принципе любых участков носителя независимо от геометрии поры. Степень влияния определяется прежде всего количеством взятой для пропитки кислоты, ее силой и природой органического/неорганического остатка [6].

В наших работах [16, 26–34] исследовано влияние природы кислоты-конкурента на локализацию платины в порах.

Для приготовления катализаторов навеску носителя ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $S_{БЭТ} = 180 \text{ м}^2/\text{г}$ ,  $V_{\text{пор}} = 0,6 \text{ см}^3/\text{г}$ ,  $R_{\text{эф}} = 7,0 \text{ нм}$ ) вакуумировали и погружали в водный раствор H<sub>2</sub>[PtCl<sub>6</sub>] в присутствии кислоты-конкурента, затем высушивали и восстанавливали водородом.

Образцы различались характером распределения платины по диаметру зерен носителя (макрораспределением) (табл. 3).

При анализе экспериментальных данных учитывали процессы, протекающие при приготовлении катализаторов методом капиллярного всасывания [20, 23]. Этими процессами являются капиллярное всасывание пропиточного раствора, сорбция платины в процессе капиллярного всасывания, диффузионная пропитка, когда сорбция платины осуществляется из внешнего раствора носителем, объем пор которого полностью заполнен пропиточным раствором. Рассчитано, что 24% платины, взятой для приготовления раствора, транспортируется к местам сорбции за счет сил капиллярного всасывания. Характер микрораспределения на данной стадии будет определяться соотношением скоростей заполнения объема пор и сорбции [PtCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> из этого объема. Высокая скорость заполнения капилляров пропиточным раствором способствует однородному распределению платины в объеме пор.

Таблица 3

Характеристика Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов риформинга [28]

Образец	Концентрация H <sub>2</sub> [PtCl <sub>6</sub> ], н.	Содержание Pt, %(масс.)	Дисперсность Pt, %	Кислота-конкурент	Макрораспределение Pt
А	0,018	0,42	60	—	Корочное
Б	0,02	0,40	90	0,2 н. HCl	Равномерное
В	0,02	0,41	85	0,2 н. H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Кольцевое
Г	0,028	0,52	71	0,3 н. H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Равномерное
Д	0,034	0,57	80	0,35 н. H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	То же

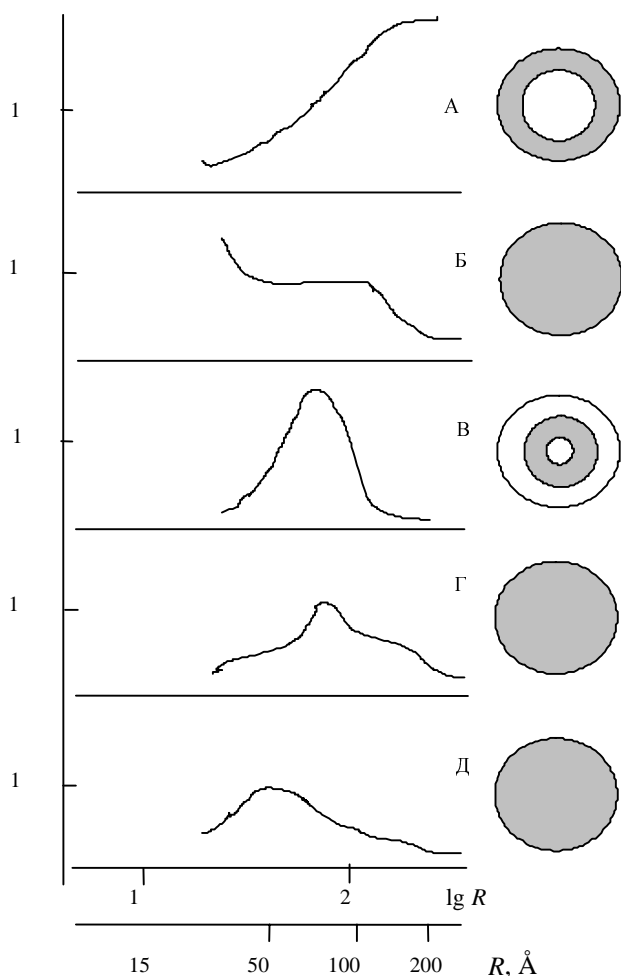


Рис. 3. Влияние природы (образцы А, Б, В) и количества кислоты-конкурента (образцы В, Г, Д) на микрораспределение Pt в катализаторах Pt/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> по порам разного размера (R).

Образцы А–Д — см. в табл. 3

Основное количество платины (76%) транспортируется к местам закрепления за счет диффузии. На этой стадии микрораспределение определяется соотношением скоростей диффузии (медленный процесс) и сорбции (быстрый процесс). Таким образом, обнаруженные неоднородности распределения платины формируются прежде всего на стадии диффузионной пропитки.

На рис. 3 приведены кривые микрораспределения активного компонента по порам различного размера [28]. Как следует из рис. 3, во всех исследованных катализаторах осуществляется избирательная локализация металлических частиц в определенных интервалах размера пор. Характер неоднородности микрораспределения платины является функцией состава пропиточного раствора, используемого для синтеза образцов.

В случае пропитки носителя раствором, содержащим только H<sub>2</sub>[PtCl<sub>6</sub>] (образец А, см. табл. 3), дисперсные частицы платины концентрируются преимущественно в крупных мезопорах или в широких устьях пор. Количество металла монотонно снижается по мере уменьшения радиуса пор, а значительная часть поверхности носителя с порами размером менее 50 Å

практически не содержит платины. Таким образом, в катализаторах с корочным типом распределения активный компонент локализован преимущественно в наиболее крупных порах. Причиной этого является высокая доступность крупных пор, быстрая и прочная адсорбция предшественника активного компонента.

Введение в пропиточный раствор кислот-конкурентов (прием регулирования макрораспределения платины [4–6]) приводит к получению существенно различных видов микрораспределения платины. Если в качестве конкурента используются ионы, образующие менее прочную сорбционную связь, чем [PtCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>, например ионы Cl<sup>-</sup> (образец Б), в количествах, превышающих в десятки раз концентрацию ионов [PtCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>, то реализуется равномерное макрораспределение платины по зерну носителя, что сопровождается выравниванием микрораспределения платины в порах радиусом более 40 Å (см. рис. 3) и концентрированием металла в мелких мезопорах (R < 40 Å).

Смещение микрораспределения платины в область мезопор в случае пропитки с использованием кислоты HCl объясняется уменьшением скорости сорбции гексахлороплатината при конкуренции за адсорбционные центры с подвижными быстро диффундирующими в глубь пористой структуры носителя ионами Cl<sup>-</sup>. Продвижение фронта сорбции платины сопровождается частичной десорбцией и вытеснением ионов Cl<sup>-</sup> в более тонкие мезопоры с R < 40 Å.

Наблюдаемое для образца Б скопление металла в тонких мезопорах (R < 40 Å, рис.3) объясняется особенностью механизма сорбции платинохлористоводородной кислоты. В работе [35] установлено, что на галогенированной (бромированной) поверхности оксида алюминия центрами адсорбции [PtCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> являются группировки из 3–5 атомов галогена. Образование ионами [PtCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> многоцентровых связей с галогенированным носителем можно рассматривать в качестве движущей силы, обуславливающей локализацию платины в тонких мезопорах. Можно полагать, что в тонких мезопорах геометрическое расположение поверхностных хлорид-ионов в большей степени будет соответствовать необходимой координации (из 3–5 атомов) хлора в адсорбционном центре. По этим причинам высокая концентрация в тонких порах сгруппированных в адсорбционные центры хлорид-ионов предопределяет более высокую концентрацию в них платины, что и наблюдается на опыте.

Если в состав платиносодержащего пропиточного раствора введен конкурент, обладающий сравнимой с платиной или большей прочностью сорбционной связи, например щавелевая кислота, то характер формируемого при пропитке носителя таким раствором микрораспределения платины будет зависеть от концентрации конкурента [27–29]. Щавелевая кислота в условиях совместной пропитки сильно снижает сорбцию H<sub>2</sub>[PtCl<sub>6</sub>]. В начальный момент почти все адсорбционные центры в наружных слоях гранул носителя заняты оксалат-ионами [6, 16]. Платиносодержащий комплекс осаждается в кольцевой зоне за слоем прочно сорбированной щавелевой кислоты (образец В в табл. 3). Фронт сорбции конкурента вытесняет фронт платины в глубинный слой гранул носителя, т.е. наблюдаются эффекты, аналогичные хроматографическим явлениям. В случае достаточно больших

концентраций щавелевой кислоты в центральной зоне зерен накапливаются оба компонента ( $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  и  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ), что вызывает размывание фронта сорбции и обратную диффузию металла от центра к периферии гранул носителя (образцы Г и Д) с формированием визуально однородного макрораспределения платины.

Микрораспределение платины характеризуется избирательной локализацией ее в области пор с эффективным радиусом 70 Å (см. рис. 3, образец В). Очевидно, адсорбционные центры на поверхности крупных пор в первую очередь занимают оксалат-ионы, перемещая сорбцию  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  в область меньших пор, поверхность которых при недостатке щавелевой кислоты не содержит оксалат-ионов. При увеличении количества щавелевой кислоты (образцы Г и Д) область сорбции платины постепенно перемещается во все более тонкие поры, при этом характер микрораспределения приближается к равномерному.

Таким образом, в условиях приготовления катализаторов с применением приемов регулирования макрораспределения активного компонента в объеме зерна носителя комплекс диффузионно-химических процессов на стадии пропитки предопределяет сложный, неоднородный характер микрораспределения дисперсных частиц в пористой структуре катализаторов. Причем при одном и том же типе макрораспределения (например, равномерном) могут формироваться различные профили микрораспределения платины.

Полученные результаты [26–32] позволяют сделать следующие важные выводы о влиянии конкурентов на микрораспределение платины по порам носителя:

- 1) пропитка с использованием конкурирующих кислот способствует закреплению платины в мезопорах носителя;
- 2) величина эффекта влияния зависит от природы и силы кислоты;
- 3) слабосорбирующиеся кислоты способствуют более однородному распределению платины по всему диапазону размеров мезопор;
- 4) при сорбции платины в присутствии сильной кислоты характер микрораспределения имеет экстремальную зависимость — кривая микрораспределения характеризуется максимумом в области размеров пор с  $R=R_{\text{эф}}$  (70 Å).

#### Катализаторы процесса гидроочистки

При разработке катализаторов гидроочистки особое внимание исследователей сосредоточено на подборе оптимальной пористой структуры, что зависит от характера перерабатываемого сырья [36]. Особенно это важно при создании катализаторов для процессов переработки тяжелого дистиллятного и остаточного сырья. При высоких давлениях, которые требуются для достижения глубокой степени гидроочистки, тя-

желое сырье частично конденсируется, так что процесс гидроочистки протекает в зерне катализатора, частично заполненном жидкой фазой [3]. Вопросы оптимизации пористой структуры и распределения активных компонентов в этом случае имеют первостепенное значение, так как определяют эффективность применения катализатора.

С целью обеспечения эффективного функционирования катализаторов гидроочистки разработаны варианты их послойной загрузки в реактор, когда в первом по ходу сырья слое размещается более широкопористый катализатор [36]. Это позволяет улучшить селективность работы катализаторов — на первых слоях осуществляется конверсия высокомолекулярных соединений, на последующих слоях протекают остальные процессы сероочистки.

В свете такого технического решения проблема оптимизации распределения активных веществ для катализаторов гидроочистки получает вполне понятный смысл — разместить компонент в порах, которые обеспечат достаточную величину поверхности (дисперсности) активного компонента, и в то же время будут доступны для реагирующих молекул в условиях конденсации тяжелого дистиллятного сырья и особенно сырья остаточного происхождения.

С целью изучения возможности управлять микрораспределением активного компонента с помощью адсорбционной методики [13, 15] проведены исследования микрораспределения активных центров поверхности катализатора  $\text{MoS}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  [18, 20, 37]. Образцы катализатора готовили методом сорбции из водного раствора парамолибдата аммония на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  с последующей сушкой, прокаливанием, восстановлением водородом и сульфидированием сероводородом. Характеристика катализаторов приведена в табл. 4.

Результаты измерения микрораспределения дисульфида молибдена в пористой структуре  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  показали, что при одинаковых условиях пропитки и активации с увеличением содержания молибдена в катализаторе пропорционально возрастает количество активных центров как в мезо-, так и в макропорах. При этом распределение центров адсорбции кислорода ( $\text{O}_2$ -адсорбция используется как селективный тест на определение количества активных центров данного класса катализаторов) не зависит от содержания молибдена в катализаторе: во всех образцах ~20% дисульфида локализовано в макропорах, ~80% дисульфида — в мезопорах. Характер микрораспределения активного компонента внутри мезопор примерно одинаков — дисульфидная фаза распределена по всему диапазону имеющихся в носителе мезопор.

Полученные результаты показали, что существует определенное соответствие между макро- и микрораспределением. Соответствие состоит в том, что условия

Таблица 4

Характеристика  $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  катализаторов, приготовленных с использованием парамолибдата аммония [18]

Катализатор	Содержание Mo, % (масс.)	Удельная поверхность $S_{\text{БЭТ}}$ , м <sup>2</sup> /г	Удельный объем пор, см <sup>3</sup> /г	Макрораспределение $\text{MoS}_2$
HDS-1	2,0	149	7,9	Равномерное
HDS-2	3,6	157	8,0	То же
HDS-3	6,9	156	7,9	— «—

стадии пропитки, способствующие равномерному распространению фронта сорбции по грануле носителя, одновременно являются и условиями, которые обеспечивают диффузию и закрепление активного компонента во всем диапазоне пор и тем самым обеспечивают выравнивание неоднородного микрораспределения активного центра в катализаторе.

В работах [38–40] катализаторы гидроочистки готовили с использованием нетрадиционных предшественников активного компонента — органических комплексов молибдена  $\text{Mo}(\text{C}_3\text{H}_5)_4$  методом поверхностной сборки. Суть метода заключается в адсорбции металлокомплексов на низовалентных ионах, внедренных в структуру носителя, на которые затем можно закрепить и второй металл, например Ni. Таким образом, уже на стадии нанесения активного центра синтезируется в нужном составе и количественном соотношении металлов [39].

Методика приготовления катализатора  $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  включала пропитку экструдатов  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  водой, затем водным раствором комплекса молибдена и последующие стадии промывки водой, сушки, восстановления водородом и сульфидирования сероводородом. Характеристика образцов катализаторов приведена в табл. 5 [18, 20].

В процессе приготовления нанесенных сульфидных катализаторов с использованием металлокомплексов молибдена происходит его быстрая сорбция. Поскольку молибден не десорбируется в раствор при отмывке катализатора водой, полагают [39, 40], что формируемые на стадии пропитки макро- и микрораспределения Mo не изменяются при сушке и последующей активации катализаторов.

По данным измерения адсорбции кислорода в атмосфере паров воды на катализаторах, приведенных в табл. 5, были рассчитаны концентрации молибдена, закрепленного в мезопорах носителя разного диапазона. Результаты расчетов приведены в табл. 6.

Полученные данные указывают на взаимосвязь между распределением активного компонента по зерну носителя (макрораспределение) и по поверхности пор разного радиуса (микрораспределение). По мере приближения к равновесным условиям сорбции с увеличением времени пропитки зона закрепления молибдена

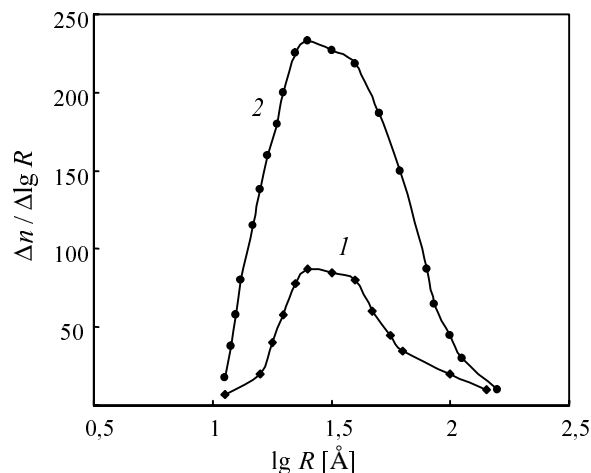


Рис. 4. Распределение центров адсорбции кислорода, измененное в процессе послойного приготовления катализаторов  $\text{MoS}_2\text{-NiS}/\text{Al}_2\text{O}_3$ :

1 —  $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (для сравнения); 2 —  $\text{MoS}_2\text{-NiS}/\text{Al}_2\text{O}_3$

постепенно распространяется по всему объему экструдата  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Одновременно с увеличением продолжительности пропитки происходит заполнение пор носителя радиусом менее 20 Å вследствие перемещения активного вещества из крупных мезопор (50–100 Å). В качестве промежуточного звена выступают поры с радиусами 20–50 Å, для которых характерно волнообразное изменение концентрации молибдена.

Для синтеза бикомпонентных катализаторов гидроочистки большой интерес представляют данные о взаимном расположении обоих компонентов по порам. Метод поверхностной сборки катализаторов гидроочистки [38–40] предполагает, что нанесение активного компонента происходит путем послойного закрепления на носителе сначала молибдена, а затем на ионах молибдена закрепляется другой металл — никель (или кобальт). Химический способ фиксации позволяет сохранить первоначальное распределение активных композиций в катализаторе, прошедшем высокотемпературную активацию водородом/сероводородом. Рис. 4 демонстрирует микрораспределение

Таблица 5

Характеристика макрораспределения  $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  катализаторов, полученных путем закрепления металлокомплексов молибдена [20, 38]

Катализатор	Время сорбции металлокомплекса, мин	Содержание Mo, %(масс.)	Макрораспределение $\text{MoS}_2$
A-1	5	3,0	Корочный тип
A-2	30	4,0	То же
A-3	60	4,5	Равномерное
A-4	120	5,0	То же

Таблица 6

Микрораспределение  $\text{MoS}_2$  по мезопорам  $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  катализаторов [35]

Образец	< 20 Å		20–50 Å		50–100 Å		> 100 Å	
	% Mo	мг Mo	% Mo	мг Mo	% Mo	мг Mo	% Mo	мг Mo
A-1	22,6	6,8	40,3	12,1	25,5	7,6	11,6	3,5
A-2	23,0	9,2	48,8	19,5	15,9	6,4	12,3	4,9
A-3	50,7	22,8	36,9	16,6	2,4	1,1	10,0	4,5
A-4	40,0	20,0	33,0	16,5	16,0	8,0	11,0	5,5



активной фазы  $\text{MoS}_2\text{-NiS/Al}_2\text{O}_3$  катализаторов, приготовленных поверхностной сборкой при послойном нанесении сначала молибдена, затем никеля [38–40]. Видно, что после добавления никеля резко возросло число активных центров, тогда как микрораспределение вновь образованных центров по порам практически повторяет микрораспределение, измеренное для сульфидной фазы молибдена. Это служит прямым подтверждением того, что в методе поверхностной сборки фиксирование (закрепление) никеля происходит на ионах молибдена или по крайней мере в непосредственной близости от них, а микрораспределение биметаллической активной фазы определяется характером распределения по порам предшественника — закрепленных комплексов молибдена.

Таким образом, полученные в работах [18, 20, 35, 41] результаты по влиянию условий пропитки носителя активными веществами на их распределение в пористой структуре указывают на существование выраженной взаимосвязи между макро- и микрораспределением дисульфида молибдена, которое реализуется путем «позонного» заполнения гранулы носителя от периферии к центру и переносом активного компонента в тонкие поры на стадиях приготовления (пропитки) катализаторов гидроочистки.

### Заключение

Развитие экспериментальных методов, которые традиционно применяются для характеристики активной поверхности (или дисперсности) и пористой структуры катализаторов, заложило основу для разработки нового метода измерения микрораспределения активного компонента. Метод позволяет получать качественно новую информацию для широкого круга нанесенных катализаторов.

Результаты исследования микрораспределения активного компонента катализаторов процессов риформинга и гидроочистки могут быть реализованы путем целенаправленного изменения профилей концентрации активного компонента в порах. Рассмотренный подход к формированию на стадиях пропитки оптимального профиля микрораспределения представляется весьма эффективным при конструировании промышленно важных нанесенных катализаторов.

### ЛИТЕРАТУРА

- Komiyama M. *Cat. Rev.-Sci. Eng.*, 1985, v. 27, p. 341–372.
- Gavrilidis A., Varma A. *Ibid.*, 1993, v. 35, p. 399–456.
- Островский Н.М. *Хим. пром-сть*, 1995, № 1, с. 3–19.
- Ostrovskii N.M., Mitsulya T.P. *Reac. Kinet. Catal. Lett.*, 1996, v. 58, № 1, p. 161–168.
- Lee S.-Y., Aris R. *Cat. Rev.-Sci. Eng.*, 1985, v. 27, p. 207–340.
- Дуплякин В.К., Фенелонов В.Б., Рухтер К. *Основы технологии катализаторов. Материалы координационного центра. Вып. 13.* Новосибирск, 1981, с. 137–175.
- Yoshimi O., Kenichi I., Sachio A. *Seikyu gakkaiishi = J. Jap. Petrol. Inst.*, 2001, v. 44, № 5, p. 277–285.
- Yoshimi O., Kenichi I., Sachio A. *Ibid.*, 2001, v. 44, № 5, p. 286.
- Sharma L.D., Kumar M., Saxena A.K., Chand M., Gupta J.K. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2002, v. 185, № 1–2, p. 135–141.
- Oyekunle, Ipktri O.B., Jaiycola A. *Catal. Today*, 2005, v. 109, № 1–4, p. 128–134.
- Arnby K., Torncrona A., Andersson B., Skoglundh M. *J. Catal.*, 2004, v. 221, № 1, p. 252–261.
- Kochi P., Stepanek F., Kubicek M., Marek M. *Chem. Eng. Sci.*, 2007, (in press).
- Белый А.С., Смоликов М.Д., Фенелонов В.Б., Гаврилов В.Ю., Дуплякин В.К. *Кинетика и катализ*, 1986, т. 27, № 3, с. 703.
- Белый А.С., Смоликов М.Д., Фенелонов В.Б., Гаврилов В.Ю., Дуплякин В.К. Там же, 1986, т. 27, № 6, с. 1414–1418.
- Белый А.С., Вдовина Т.Н., Смоликов М.Д., Дуплякин В.К. Там же, 1988, т. 29, № 5, с. 1216–1221.
- Смоликов М.Д. Дис. ... канд. хим. наук, 1988, Институт катализа СО РАН, г. Новосибирск, 182 с.
- Basset J., Mathien M.V., Prettre M. *Rev. Chim.Min.*, 1968, v. 5, p. 879–895.
- Вдовина Т.Н., Белый А.С., Смоликов М.Д., Дуплякин В.К. *Кинетика и катализ*, 1990, т. 31, № 4, с. 945–949.
- Дуплякин В.К., Белый А.С., Островский Н.М., Смоликов М.Д., Чалганов Е.М., Низовский А.И. *Докл. АН СССР*, 1989, т. 305, № 3, с. 648–652.
- Вдовина Т.Н., Шкуронат С.А. Матер. Региональной школы-семинара молодых ученых «Катализ в нефтепереработке и нефтехимии». Омск, 1990, с. 62.
- Карнаухов А.П. *Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов.* Новосибирск: Наука. Сиб. предприятие РАН, 1999, 470 с.
- Фенелонов В.Б. Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2002, 414 с.
- Маслянский Г.Н., Шапиро Р.Н. *Каталитический риформинг бензинов: Химия и технология.* Л.: Химия, 1985, 224 с.
- Сеньков Г.М., Козлов Н.С. *Промышленные катализаторы риформинга.* Минск: Наука и техника, 1986, 264 с.
- Parera J.M. *Catalytic Naphtha reforming.* Marcel Dekker, 1995.
- Смоликов М.Д., Смирнова И.Е., Сорокин И.И. и др. II Всесоюз. сов. по проблемам дезактивации катализаторов. Уфа, 1989, с. 29–30.
- Смирнова И.Е., Белый А.С., Смоликов М.Д., Дуплякин В.К. II Всесоюз. сов. «Научные основы приготовления и технологии катализаторов». Минск, 26–28 сент. 1989, с. 273–274.
- Смирнова И.Е., Белый А.С., Смоликов М.Д., Дуплякин В.К. *Кинетика и катализ*, 1990, т. 31, № 3, с. 687–691.
- Smolikov M.D., Belyi A.S., Smirnova I.E., Zatolokina E.V., Duplyakin V.K. *Proc. 7th Int. Symp. Heterogeneous Catalysis, Bourgas*, 1991, p. 395–399.
- Udras I.E., Kiryanov D.I., Smolikov M.D., Belyi A.S. 4th European East-West Conference & Exhibition on Materials and Process, St-Petersburg (Russia). October 17–21, 1993, v. 1, p. 25.
- Belyi A.S., Udras I.E., Smolikov M.D., Kiryanov D.I. 2 European Congr. on Catalysis, Book of Abstracts, Maastricht, 3–8 September 1995, p. 725.
- Belyi A.S., Smolikov M.D., Kiryanov D.I., Udras I.E. *Abstracts, Pat.II (1) Modern Trends Chemical Kinet. and Catal.* Novosibirsk, 1995, p. 166.
- Smolikov M.D., Udras I.E., Belyi A.S., Duplyakin V.K. *Heterogeneous Catalysts Proceeding of the Eight International Symposium.* Varna, 5–9 Oct., 1996, part 2, p. 505–510.
- Смоликов М.Д., Удрас И.Е., Вдовина Т.Н., Старцев А.Н., Белый А.С. Семинар памяти профессора Ю.И. Ермакова. 6–8 июня 2000 г., Новосибирск, с. 99.
- Дуплякин В.К., Доронин В.П., Цымбал Т.В., Альт Л.Я., Белый А.С. *Докл. АН СССР*, 1985, т. 251, № 1, с. 89–93.
- Берг Г.А., Хабибуллин С.Г. *Гидрокаталитическое облагораживание нефтяных остатков.* Л.: Химия, 1986, 192 с.
- Вдовина Т.Н., Белый А.С., Шкуронат С.А., Старцев А.Н., Дуплякин В.К. *Кинетика и катализ*, 1992, т. 33, № 1, с. 170.
- Yermakov Yu.I., Startsev A.N., Burmistrov V.A. *e. a. Appl. Catal.*, 1985, v. 18, № 1, p. 33.
- Yermakov Yu.I., Startsev A.N., Burmistrov V.A. *e. a. Ibid.*, 1984, v. 11, № 1, p. 1–13.
- Startsev A.N., Shkuropat S.A. *Reac. Kinet. Catal. Lett.*, 1990, v. 41, № 1, p. 175–179.
- Smolikov M.D., Udras I.E., Startsev A.N., Belyi A.S. 3th European Congr. on Catalysis, Krakow. 31 Aug.—6 Sept. 1997. *Book of Abstracts*, v. 2, p. 551.