

УДК 541.128.5 + 542.973.6

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Академик АН БССР Н. С. КОЗЛОВ, Е. Ф. ИВАНЬКОВИЧ, М. Ф. РУСАК

О ВЛИЯНИИ СУЛЬФАТА АЛЮМИНИЯ НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ АЛЮМОПЛАТИНОВОГО КАТАЛИЗАТОРА

К настоящему времени в научной и патентной литературе накоплена большая информация об отрицательном влиянии сероорганических соединений на каталитическую активность алюмоплатиновых катализаторов (¹⁻⁵). Предполагается, что травление платинового катализатора проходит по механизму блокирования металлических активных центров адсорбированным слоем сернистых соединений, в результате чего происходит уменьшение его активной поверхности (³). Но до настоящего времени совершенно не изучен вопрос о влиянии на каталитическую активность алюмоплатиновых катализаторов сернистых соединений минерального характера, которые могут находиться в самом носителе, т. е. в окиси алюминия.

Мы полагаем, что исследование этого вопроса может иметь большое значение как для понимания причин дезактивации катализатора, а также и для разработки способов регенерации его активности. Известно, что в процессе эксплуатации промышленного алюмоплатинового катализатора АП-56 поверхность последнего покрывается слоем кокса. В одном из образцов сильно закоксованного катализатора АП-56, изученного нами, в коксе было найдено около 1,50% серы. Известно, что закоксованный катализатор в условиях промышленной эксплуатации неоднократно подвергается окислительной регенерации, в процессе которой может происходить образование серного ангидрида и взаимодействие последнего с окисью алюминия с получением сульфата алюминия. Действительно, нами найдено, что в различных образцах отработанных катализаторов АП-56 содержится 0,3—1,5% сульфатной серы главным образом в виде сульфата алюминия (⁶).

В настоящей работе исследованы условия образования сульфатной серы и влияние сульфата алюминия на каталитическую активность алюмоплатиновых катализаторов. Для этой цели путем пропитки γ -окиси алюминия платинохлористоводородной кислотой был приготовлен алюмоплатиновый катализатор (образец 1) с содержанием 0,5% платины. Через данный катализатор при температуре 310°С пропусклся циклогексан, содержащий до 1% различных сернистых соединений. После полной потери дегидрирующей каталитической активности через катализатор медленно пропусклся воздух. Проведенный затем анализ (⁷) катализаторов показал, что в некоторых случаях почти вся сера, содержащаяся в дезактивированном катализаторе, превращается в сульфат алюминия (табл. 1).

Для выяснения влияния сульфата алюминия на каталитическую активность алюмоплатиновых катализаторов образец 1 и восстановленный АП-56 (образец 2) пропитывались раствором сульфата алюминия. Содержание сульфатной серы в них составляло 0,2—0,8%. Их каталитическая активность определялась в реакции дегидрирования циклогексана при 300° и нормальном давлении.

Анализ данных табл. 2 подтверждает положение о том, что сульфат алюминия оказывает отрицательное влияние на активность алюмоплатиновых катализаторов. Хотя образцы с содержанием сульфатной серы 0,2 и 0,4% и проявляют первоначально высокую активность в процессе реакции, их дегидрирующая активность быстро уменьшается, а при содержании се-

ры 0,6—0,8% активность катализаторов практически полностью подавлена.

Аналогичные результаты получены и в том случае, если платинохлористоводородную кислоту наносить на окись алюминия, уже пропитанную соответствующим количеством сульфата алюминия. На основании полученных нами данных следует признать, что наряду с другими причинами, вызывающими дезактивацию АП-56 в условиях промышленной эксплуатации, как-то: изменение химического состава, структуры носителя, агрегация частичек платины, загрязнение различными примесями и т. д. (8), к ним нужно также отнести и накопление в катализаторе сульфата алюминия. Следовательно, для сохранения активности платиновых катализаторов необходимо избегать накопления в них сульфатной серы, а удаление из катализатора сульфата алюминия должно явиться одним из способов регенерации их каталитической активности.

Учитывая, что в условиях промышленной эксплуатации АП-56 находится в восстановительной среде, мы решили изучить поведение катализаторов, содержащих сульфат алюминия в атмосфере водорода. Для этого указанные выше образцы катализаторов 1 и 2 мы обрабатывали водородом при 450°. Было установлено, что в этих условиях сульфат алюминия превращается в сероводород и окись алюминия. Конечно, процесс восстановления сульфатной серы до сероводорода носит сложный характер, но обнаружить промежуточные продукты восстановления нам пока не удалось.

Количество удаленной серы определяется известными методами (9). Восстановленные образцы катализаторов 1 и 2 исследовали на каталитическую активность. Результаты приведены в табл. 3. Из табл. 3 видно, что удаление сульфатной серы из катализатора восстанавливает его каталитическую дегидрирующую активность. Незначительное количество оставшейся серы не снижает заметно активности испытанных катализаторов в течение 4 час. работы. Но при содержании серы около 0,1% уже заметно проявляется ее отрицательное влияние. Следовательно, для регенерации алюмоплатиновых катализаторов, дезактивированных сульфатом алюминия, необходимо максимальное восстановление водородом сульфатной серы. Поэтому данный способ удаления серы можно рассматривать как один из методов регенерации отработанных алюмоплатиновых катализаторов. Конечно, действие сульфата алюминия на каталитическую активность алю-

Таблица 1
Содержание серы в катализаторах

Сернистые соединения в циклогексане	Содержание серы в отравленном катализаторе, вес. %	Содержание сульфатной серы после окисления, вес. %
Тиофен	0,23; 0,15	0,18; 0,16
Бутилмеркаптан	0,22; 0,18	0,16; 0,13
Дибутилсульфид	0,42; 0,38	0,29; 0,27
Дибутилсульфид (повторная обработка)		0,31; 0,28

Таблица 2

Влияние сульфата алюминия на активность алюмоплатиновых катализаторов

Образцы катализаторов	Содержание серы в катализаторах, вес. %	Содержание C ₆ H ₆ в катализате, %				
		30 мин.	60 мин.	90 мин.	120 мин.	150 мин.
1	0,2	96,0	94,0	84,0	26,0	1,0
2	0,2	83,5	80,0	76,0	76,5	75,0
1	0,4	88,0	86,0	87,0	78,0	26,0
2	0,4	66,0	27,0	8,0	8,0	—
1	0,8	34,0	8,0	8,0	8,5	—
2	0,6	23,0	1,0	0,8	—	—

Активность алюмоплатиновых катализаторов, инактивированных сульфатом алюминия, после их восстановления водородом

Образец	Содержание серы в катализаторах, вес. %		Содержание C_6H_6 в катализатах, %							
	исходное	остаточное	30 мин.	60 мин.	90 мин.	120 мин.	150 мин.	180 мин.	210 мин.	240 мин.
1	0,2	—	95,0	97,0	96,0	96,0	96,0	96,0	96,0	96,0
1	0,2	0,06	85,0	86,0	86,5	89,0	88,0	89,5	89,0	87,0
2	0,2	—	91,0	92,0	91,5	93,0	88,0	87,0	89,0	90,0
1	0,4	—	95,0	93,0	96,0	96,0	97,0	95,5	95,0	94,0
1	0,4	0,07	87,5	91,0	81,5	90,0	85,0	83,0	80,0	78,0
2	0,4	0,05	89,0	89,5	83,0	83,0	81,0	80,5	80,5	80,0
1	0,6	0,14	96,0	95,0	92,0	91,5	90,0	85,0	81,0	78,0
1	0,6	0,11	91,0	87,0	78,0	78,0	76,0	75,0	72,0	74,0
2	0,6	0,04	84,0	83,5	85,0	84,0	87,0	83,5	85,0	85,0

моплатинового катализатора носит сложный характер, но можно предположить, что, по-видимому, оно заключается в том, что сульфат, внедряясь в кристаллическую решетку окиси алюминия, может сильно изменить ее структуру. Так как сульфат алюминия подавляет дегидрирующую каталитическую активность платинового катализатора, за которую ответственны металлические активные центры, следовательно, он пока еще в окончательно не выясненной форме блокирует и изменяет каталитические центры платины. По-видимому, имеет место нарушение строго ориентированной адсорбции циклогексана с поверхностью катализатора, которая необходима для осуществления реакции дегидрирования.

Институт физико-органической химии
Академии наук БССР
Минск

Поступило
17 V 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ W. K. Meerboot, A. N. Cherry et al., *Ind. and Eng. Chem.*, **49**, 650 (1970).
- ² X. M. Миначев, Д. А. Кондратьев, Н. И. Слюняев, *Кинетика и катализ*, **2**, 690 (1961).
- ³ X. M. Миначев, Н. И. Шуйкин, И. Д. Рождественская, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1952**, 603.
- ⁴ X. M. Миначев, Д. А. Кондратьев, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1960**, 300, 902.
- ⁵ Н. Р. Бурсиан, Г. Н. Маслянский и др., *Химия и технол. топлив и масел*, № 9, 1 (1960); № 10, 6 (1961); № 3, 10, № 7, 4 (1962).
- ⁶ Н. С. Козлов, В. П. Черевайко и др., *Сборн. Опыт интенсификации технологических процессов*, М., 1968, стр. 37.
- ⁷ А. И. Пономарев, *Методы химического анализа силикатных и карбонатных горных пород*, Изд. АН СССР, 1961.
- ⁸ Г. Н. Маслянский, Н. Р. Бурсиан, В. В. Шипкини, *Химия и технол. топлив и масел*, № 1, 2 (1965).
- ⁹ Г. Шарло, *Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений*, М.—Л., 1965.