

Исследование и разработка гидридных катализаторов обессеривания углеводородов

А. И. Зеленина., В. А. Дорошенко, Л. Л. Попенко

*Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,
Украина, 02094, Киев, ул. Мурманская, 1; факс: (044) 573-25-52*

Гидриды на основе №-7г - сплава являются перспективными катализаторами процессов обессеривания углеводородного топлива. Разработана методика и получены лабораторные образцы капсулированных контактов-катализаторов, в которых №-&-гидрид получен в механически прочную, инертную для водорода и керосина оболочку и при этом сохраняет свои каталитические свойства.

Гидриды на основе М-2г-сплава являются перспективными катализаторами процессов обессеривания углеводородного топлива. На этих катализаторах глубокая степень очистки жидкого топлива от соединений серы достигается в более мягких условиях по сравнению с применяемыми в нефтепереработке традиционными катализаторами гидроочистки. Однако существенным недостатком последних является их саморазрушение в процессе обессеривания, что ведет к увеличению гидродинамического сопротивления слоя гидрида, его потерям вследствие уноса образующегося мелкодисперсного порошка потоком реакционной смеси, к засорению коммуникаций установки пылью. Помимо этого увеличение объема гидридной фазы в процессе сорбции водорода приводит к возникновению дополнительных напряжений на стенки реактора, что может вызвать его деформацию.

Указанные технико-эксплуатационные затруднения препятствуют широкому использованию гидридов в качестве катализаторов гидрообессеривания и требуют создания композиционных материалов, имеющих форму, пригодную для использования в каталитических реакторах, и способных длительное время работать без механического разрушения.

Во многих странах мира ведутся исследования по созданию композиционных материалов для аккумуляции водорода.

Наиболее распространенными связующими для гидридов являются полимерные материалы (полиэтилен, полипропилен, эфиры целлюлозы, фторопласт и др.) и металлы (медь, никель, железо и др.), их оксиды, соли и прочие синтетические и природные материалы. К преимуществам композиционных материалов с полимерными связующими относятся возможность получения изделий заданной формы, сохраняющих сорбционные свойства, соответствующие чистым гид-

ридам, инертность связующего по отношению к водороду, относительно низкая стоимость связующего.

Возможно также напыление на поверхность листа из синтетических пористых материалов сплавов металлов с последующей обработкой их водородом [1], использование механической смеси порошкообразного гидрида и фторопласта, которой наполняют проницаемые для водорода контейнеры [2]. Присутствие фторопласта предупреждает возникновение в процессе гидрирования большого напряжения на стенки контейнера при увеличении объема.

Предположенные гидрид-полимерные композиции используют как аккумулятор водорода либо для извлечения его из сложных газовых смесей. Однако применение этих материалов для создания катализаторов гидрообессеривания ограничено низкой температурой начала деструкции, набуханием или растворением полимерных связующих в углеводородах.

Композиты получают смешением порошков гидридов и других компонентов с последующим прессованием, прокаткой или сплавлением, но прокатанные образцы имеют более высокую адсорбцию водорода и они более прочные, чем полученные сплавлением.

Чаще всего используют гидриды и порошки марганца, железа, кобальта, никеля, меди, хрома, ванадия, алюминия или сплавы этих металлов.

Однако получение композитов путем смешения гидрида и связующего не исключает возможности уноса из матрицы разрушенных частичек гидрида.

Существующие традиционные подходы создания композиционных материалов не позволяют создать катализаторы, удовлетворяющие промышленным требованиям.

В ИБОНХ НАН Украины разрабатываются гидрид-удерживающие композиционные материалы, имеющие форму, пригодную для использования в каталитических реакторах и способных к длительной работе без

механического разрушения. Для полного исключения потерь гидрида нами предложен способ капсулирования порошкообразного М1-2г-сплава в механически прочную, проницаемую для водорода и углеводорода неорганическую оболочку.

Материалы для внешней оболочки подбирали исходя из условий инертности к водороду и углеводородам, с учетом адгезивных свойств, прочности, доступности и стоимости.

Получены капсулированные гидриды, в которых частицы не уносятся через внешнюю оболочку капсулы, в то же время проницаемую для водорода и углеводородов, сохраняющие высокую каталитическую активность в реакциях гидрообессеривания.

Внешний вид и разрезы образцов, полученных капсулированием, представлены на рис. 1.

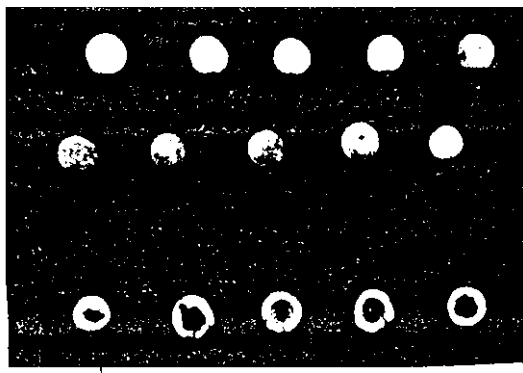


Рис.1. Внешний вид и разрезы образцов, полученных капсулированием: 1 и 2 ряды - целые гранулы после прокаливания, 3 ряд - расколы гранул после прокаливания

Как видно из фото, капсулы имеют сферическую форму, полое ядро, толщина оболочки не превышает 1,0-1,5 мм.

Активность полученных образцов изучали на примере реакции демеркаптаназии и извлечения общей серы из керосиновой фракции. Для исследования применяли керосиновую фракцию (н.к. -180°C , к.к. -311°C) западно-сибирской нефти с 0,0127 % меркаптановой серы и 0,113 % общей серы. Содержание меркаптановой серы определяли потенциометрическим титрованием по ГОСТ 17323-71, общей серы - методом сжигания в лампе по ГОСТ 19212-73.

Активность образцов исследовали в проточном реакторе объемом 100 см^3 , перед началом опыта систему продували водородом. Выход на заданную температуру осуществляли при постоянной подаче водорода в реактор. Продукты реакции отбирали в ловушку через каждый час.

Влияние температуры на степень очистки керосина от меркаптановой серы при разных значениях объем-

ной скорости подачи керосина на М-/г-гидриде приведена в таблице.

Степень очистки керосина от меркаптановой серы при разной температуре. Соотношение керосин : $\text{H}_2 = 1 : 100\text{ м}^3/\text{м}^3$

| Температура, $^{\circ}\text{C}$ | Степень очистки, % | |
|---------------------------------|-----------------------------------|-------------------|
| | Объемная скорость подачи керосина | |
| | 1 ч^{-1} | 4 ч^{-1} |
| 170 | - | 28,9 |
| 220 | 55,2 | 35,1 |
| 270 | 66,7 | 48,4 |
| 320 | 97,7 | 89,3 |
| 370 | 98,8 | 91,4 |
| 420 | 98,8 | 91,9 |

Из представленных данных видно, что увеличение температуры и объемной скорости подачи керосина вызывают рост степени демеркаптаназии, достигающей 98,8 %.

Зависимость степени очистки керосина от объемной скорости его подачи на М-/г-гидриде показывает, что увеличение объемной скорости способствует значительному снижению степени очистки. Особенно существенно оно при скорости подачи керосина более 4 ч^{-1} . При $U=10\text{ ч}^{-1}$ степень очистки не превышает 10 %.

Влияние соотношения керосин : водород на степень очистки керосина от меркаптановой серы (температура - 320°C , $V_{\text{кер.}} = 4\text{ ч}^{-1}$) представлено ниже:

| Соотношение керосин : $\text{H}_2, \text{ м}^3/\text{м}^3$ | Степень очистки, % |
|--|--------------------|
| 1:20 | 75,5 |
| 1:50 | 74,3 |
| 1:100 | 89,3 |
| 1:150 | 69,2 |

Полученные данные позволяют сделать вывод о том, что оптимальными условиями проведения процесса демеркаптаназии на М-7г-гидриде являются: температура $-300-370^{\circ}\text{C}$, объемная скорость подачи керосина - $0,5-4\text{ ч}^{-1}$, соотношение керосина : $\text{H}_2 = 1 : 100\text{ м}^3/\text{м}^3$.

Важным показателем №-7г-гидрида является стабильность его работы во времени, приведенная на рис.1, при температуре 320°C и соотношении керосина : $\text{H}_2 = 1 : 100\text{ м}^3/\text{м}^3$ в течение 40 ч. работы степень демеркаптаназии снизилась с 89 до 85 %. Изменение соотношения керосин : H_2 до $1 : 20\text{ м}^3/\text{м}^3$ вызывает значительное снижение степени очистки.

Активность Ni-Zr-гидрида после 12 циклов окислительно-восстановительной обработки на степень демеркаптанизации приведена на рис.2.

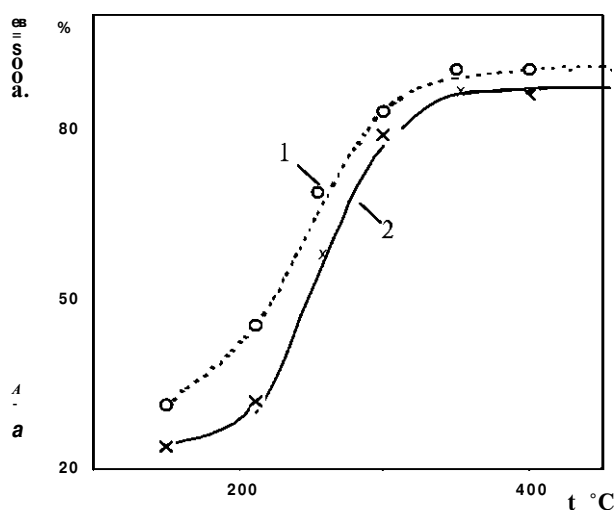


Рис. 2. Активность Ni-Zr-гидрида после 12 циклов окислительно-восстановительной обработки на степень в реакции демеркаптанизации керосина: 1 - исходный гидрид, 2 - гидрид после окислительно-восстановительной обработки

Условия обработки: окислительная стадия: температура - 350 °С, подача воздуха - 170 нсм³/мин,

продолжительность - 4 ч⁻¹; восстановительная стадия: температура - 350 °С, подача водорода 120 нсм³/мин, продолжительность - 4 ч⁻¹.

Таким образом, разработана методика и получены лабораторные образцы капсулированных контактов - катализаторов, в которых М-2г-гидрид помещен в механически прочную, инертную для водорода и керосина оболочку, при этом он сохраняет свои каталитические свойства.

Литература

1. Заявка 63-17201 Япония, МКИ СО1 В 3/00. Листы, поглощающие водород и их изготовление /Цутия Хиротаки (Япония) № 61 - 161670; Заявлено 09.07.86. Оpubл. 25.01.88.
2. Пат. 4600525, США МКИ СО1 В 31/16. Добавки к материалу аккумулирующему водород, которая увеличивает текучесть материала. Baker Nathaniel R., Lunch Franklin E. № 400440; Заявлено 21.07.82. Оpubл. 15.07.86.

Поступила в редакцию 8 февраля 2000 г.

Дослідження і розробка гідридних катализаторів знесірчення вуглеводнів

А. І. Зеленіна, В. А. Дорошенко, Л. Л. Попенко

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України
Україна, 02094, Київ, вул. Мурманська, 1. Факс: (044)573-25-52*

Гідриди на основі №-7г сплаває перспективними катализаторами процесів знесірчення вуглеводневих палив. Розроблена методика і одержані лабораторні зразки капсульованих контактів-катализаторів, в яких №-7г гідрид розташований в механічно міцну, інертну для водню та керосину оболонку і яка при цьому зберігає свої каталітичні властивості.

Hydrocarbon desulphurisation hydride catalyst study and development

A I. Zelenina., V. A Doroshenko, L. L. Popenko

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of NAS of Ukraine,
1, Murmanska Str, Kyiv, 02094, Ukraine, Fax.: (044) 573-25-52*

Hydrides on Ni-Zr alloy base are promising hydrocarbon fuel desulphurisation processes catalysts. Methods of manufacture have been developed and new test specimens of encapsulated contact-catalysts with Ni-Zr hydride placed into a strong shell, inert toward hydrogen and kerosene and at the same time preserving its catalytic properties have been obtained.