

УДК 665.63;544.478

ГИДРООБЕССЕРИВАНИЕ ДИЗЕЛЬНОЙ ФРАКЦИИ В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРОВ, ПОЛУЧЕННЫХ С ПОМОЩЬЮ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ

Д.А. Канашевич, Т.А. Федущак, Т.В. Петренко

Институт химии нефти СО РАН, г. Томск

E-mail: zhmf@ipc.tsc.ru

Твердофазным способом получены новые катализаторы на основе электровзрывных и газофазных нанопорошков молибдена, вольфрама, кобальта, никеля. Исследованы их физико-химические свойства, гидродесульфурирующая и деазотирующая активность относительно S-, N-содержащих гетероатомных соединений прямогонной дизельной фракции.

Ключевые слова:

Твердофазный метод, нанопорошки металлов, гидрирование, дизельная фракция.

Key words:

Solid-phase method, metal nanopowders, hydrogenation, diesel fraction.

На территории России импортные катализаторы гидроочистки выигрывают конкуренцию перед отечественными каталитическими системами, которые не позволяют получать топливные фракции с ультранизким содержанием серы (менее 30 ppm). Российский катализатор гидроочистки последнего поколения, который готовят на основе γ - Al_2O_3 и нанесенных цитратных Co-Mo комплексов, обеспечивает содержание остаточной S в десульфуризаторах прямогонных и смесевых топливных фракций на уровне 50 ppm [1]. Вместе с тем, импортные катализаторы серии «Nebula» характеризуются исчерпывающей десульфурирующей способностью. Их получают путем механохимического измельчения крупнокристаллических порошков металлов-прекурсоров (Ni, Mo, W), а также носителя (Al) микронных размеров и последующего создания пористой структуры носителя за счет выщелачивания. Такой подход позволяет свободно варьировать концентрацией активного компонента [2].

Целью работы являлось твердофазное получение новых катализаторов гидроочистки на основе наноразмерных порошков 3d-металлов, полученных с использованием методов электрического взрыва проводника и газофазного синтеза, а также оценка их гидродесульфурирующей и гидродезазотирующей способностей.

Экспериментальная часть

В работе использовали прямогонную дизельную фракцию с Рязанского НПЗ (температура 180...350 °C; плотность 0,866 г/см³, общее содержание серы 11800 ppm; азота 138 ppm); два промышленных катализатора сравнения – катализатор РК-442 (произведен ООО «Промкатализ», г. Рязань, по лицензии ООО «Компания КАТАХИМ», г. Москва), содержащего 4...6 % NiO, 12...16 % MoO₃, остальное γ - Al_2O_3 , и катализатор ИК-ГО-1 (CoMo/ γ - Al_2O_3 ; г. Новосибирск). Наноразмерные порошки металлов Ni, Co, W, Mo, их оксиды – WO₃, NiO, MoO₃, Al_2O_3 были получены методом электрического взрыва проводника и газофазного синтеза (в Институте физики металлов УрО РАН,

г. Екатеринбург; в НИИ ВН Томского политехнического университета; в ИСЭ СО РАН, г. Томск, ИЭФ УрО РАН, г. Екатеринбург). В качестве носителя в составе новых каталитических систем использовали γ -AlOOH, производимый как нановолокнистый сорбент (ВС), который получают методом электрического взрыва Al-провода в атмосфере азота с последующим гидролизом образующейся нанодисперсии водой и термообработкой конечных окисно-гидроксидных фаз алюминия [3].

Катализаторы готовили механическим смешиванием нанопорошков Co(Ni) и Mo(W) в вертикальной вибрационной мельнице в соотношении 1:2 и 1:3 и концентрации 20...55 % относительно волокнистого сорбента. Для более равномерного распределения активных компонентов использовали ультразвуковое воздействие (ультразвуковой деэинтегратор UD-20, мощность на ед. поверхности 1...8 Вт/см², частота 12 кГц). Катализаторы активировали двумя путями: «смесь нанопорошков → сульфидирование» (S-маршрут) и «смесь нанопорошков → окисление → сульфидирование» (O+S-маршрут). Гранулы формировали прессованием твердой смеси, отбирая на ситах фракцию размером 0,5...1 мм. Активирование нанопорошковых катализаторов выполняли посредством их сульфидирования диметилдисульфидом на лабораторной установке в соответствии с методикой [4].

Исследование свойств образцов осуществляли с привлечением методов дифференциального термического анализа, термодесорбции аммиака [5], ИК-спектроскопии (Nikolet 5700), рентгенофазового анализа (РФА, ДРОН-3, MoK α -излучение), электронной микроскопии (JEM-100-CXII). Площадь удельной поверхности и пористость образцов определяли с помощью прибора «Сорбтомер-М». Процесс гидроочистки проводили на установке проточного типа с неподвижным слоем катализатора при условиях: давление H₂ – 4,0 МПа; отношение H₂ : сырьё = 400 : 1; скорость подачи H₂ – 1,5 мл/с; объёмная скорость подачи исходного сырья 3 ч⁻¹. Активность каталитических систем

оценивали по изменению содержания серы и азота в соответствующих фракциях. Элементное содержание серы и азота определяли рентгенофлуоресцентным и ламповым методами (анализатор серы OXFORD Instruments Lab – X 3500 SCL; ANTEK 9000 NST).

Результаты и их обсуждение

На рис. 1, а, приведена микрофотография носителя на основе электровзрывного нанопорошка алюминия, полученного в среде азота [6]. Средний размер частиц нанопорошков Mo, W, Ni Co, использованных в процессе приготовления катализаторов, не превышал 100 нм (рис. 1, б–г). Картина электронной микродифракции, рис. 1, д, представляет собой набор кольцевых рефлексов с межплоскостными расстояниями, характерными для фазы никеля.

В ходе экспериментов помимо размера контролировали, пористость, кислотность каталитических систем и их компонентов в сравнении с промышленными катализаторами, а также концентрацию и условия сульфидирования активного компонента. В табл. 1 приведены значения кислотности, удельной поверхности и пористости исследованных объектов в гранулированном состоянии.

Известно, что гидродесульфурующая способность катализатора может быть повышена при добавлении к носителю компоненты с кислотными свойствами, в особенности, соединений фосфора [7]. Для каталитических систем, приведенных в табл. 1, кислотность понижается в ряду: ZSM-5; РК-442; BC≈(BC+Mo+Ni); ИК-ГО-1. После добавления к BC нанопорошков Mo и Ni практически не наблюдается изменение концентрации кислотных центров (в соответствии с термодесорбционными кривыми аммиака, это центры бренстедовского типа), но площадь удельной поверхности уменьшается почти вдвое. Наименьшее значение площади удельной поверхности – у газофазного γ -Al₂O₃ (150,8 м²/г).

Как следует из табл. 1, наибольшим объемом порового пространства обладает волокнистый сорбент (BC, γ -AlOOH). Авторы работы [8] предположили, что BC представляет собой не совокупность

наноразмерных волокон, как полагали ранее (рис. 1, а), а тончайшие гофрированные пластинки, в пространстве между которыми распределяются молекулы газа-зонда (в данном случае, азота). После добавления нанопорошков (табл. 1) объем порового пространства в катализаторе уменьшается более чем в 3 раза, что согласуется с результатами, приведенными в работе [9].

Таблица 1. Свойства катализаторов (в гранулированной форме)

Катализатор	Площадь удельной поверхности, м ² /г	Пористость, см ³ /г	Кислотность, мкмоль/г
РК-442	167,3±16,7	0,098±0,010	261,1±13,1
ИК ГО-1	143,8±14,4	0,065±0,070	138,7±6,9
BC	360,1±36,0	0,149±0,015	180,7±9,0
BC+Mo+Ni	191,2±19,1	0,043±0,004	179,8±9,0
ГФ Al ₂ O ₃	150,8±15,1	0,113±0,011	–
ЭВ Al ₂ O ₃	210,8±21,8	0,091±0,009	–
ZSM-5	420,5±42,1	–	612,2±30,6

В табл. 2 приведен состав исследованных каталитических систем, а на рис. 2 – гистограмма, отражающая эффективность работы катализаторов в процессе гидроочистки дизельной фракции.

Таблица 2. Катализаторы гидроочистки

Условное обозначение катализатора	Состав катализатора	Путь активирования катализатора	Концентрация активного компонента (Mo/W+Ni/Co), мас. %
K-1	BC	–	0
K-2	BC+[Mo+Ni]	S-	9
K-3	BC+[Mo+Ni]	O+S-	9
K-4	[BC+(W+Ni)]	S-	20
K-5	[BC+(W+Ni)]	O+S-	20
K-6	[BC+(W+Ni)]+5 % ZSM-5	O+S-	20
K-7	[AlN+H ₂ O+(Mo+Ni)]+Y3	O+S-	55
K-8	[BC+(MoO ₃ +Ni)]	S-	50
K-9	[BC+(WO ₃ +Ni)]	O+S-	50
K-10	[BC+(W+Co)]	S-	50
K-11	ИК ГО-1	O+S-	16

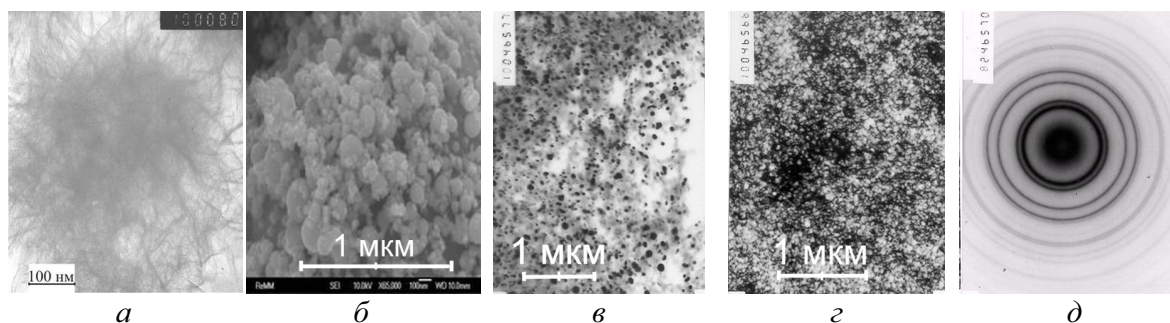


Рис. 1. Электронные микрофотографии: а) волокнистый сорбент; б) электровзрывной нанопорошок Mo; в) газофазный нанопорошок Ni; г) электровзрывной нанопорошок Co; д) картина электронной микродифракции для газофазного нанопорошка Ni

Активность каталитических систем оценивали по величине остаточной серы в гидродесульфуризатах. При пропускании сырья в реакторе через слой, состоявший только из носителя (ВС), в продукте наблюдали уменьшение количества серы с уровня 1,180 % (11800 ppm) до 0,755 %. Учитывая, что найденное содержание сульфидной серы в исходной дизельной фракции составляет 0,425 %, понижение серы можно объяснить собственной десульфорирующей способностью ВС относительно соединений сульфидного строения.

Гидродесульфорирующая способность катализаторов К-2 и К-3 (рис. 2) соответствует одному и тому же уровню, причем катализатор К-2 предварительно не подвергали окислению. Согласно литературным данным, прямое сульфидирование электровзрывных нанопорошков Co, Mo, W, Ni происходит в присутствии H_2S или элементарной серы при температуре свыше 700 °С в автоклаве, или с использованием способа высокотемпературного синтеза [10, 11]. Можно предположить, что сульфидирование нанопорошка молибдена в составе катализатора К-2 в исследованных условиях происходит напрямую непосредственно в реакторе, минуя оксидную форму.

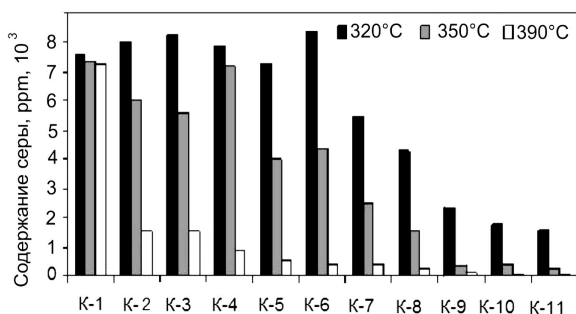


Рис. 2. Влияние состава катализатора и температуры процесса на содержание остаточной серы в гидрогенизатах

Вместе с тем, хотя повышение концентрации активного компонента в катализаторах К-4 и К-5 до 20 % приводит к дальнейшему понижению остаточной серы, в катализаторе К-4 (*S*-форма, путь прямого сульфидирования) её содержание на 200 ppm выше по сравнению с катализатором К-5 (*O*+*S*-путь). Возможно, что в данном случае при 20%-м содержании активного компонента, использованные условия сульфидирования оказываются недостаточными для эффективного активирования К-4. Повышение кислотности катали-

тической системы К-6 за счет добавления к нему цеолита ZSM-5 обеспечивает понижение концентрации серы в продукте до 400 ppm, но процесс сопровождается образованием нежелательных побочных газообразных продуктов (до ≈10 %).

Дальнейшее увеличение концентрации активного компонента до 50 %, а также привлечение ультразвукового воздействия для обеспечения равномерного распределения его в объеме катализатора не приводит к повышению эффективности каталитических систем К-7 и К-8. Среднеповерхностный размер нанопорошковых прекурсоров активных компонентов этих систем составляет около 100 нм; содержание серы в соответствующих гидрогенизатах превышает 400 ppm (рис. 2). Такого рода остаточная сера чаще всего присутствует в составе трудно разрушаемых алкиламещенных дибензотиофенов [1].

Среди нанопорошковых катализаторов наибольшую активность проявили катализаторы К-9 и К-10 на основе наноразмерного W и Ni (или Co). Для активирования каталитической системы К-9 первоначально была выполнена стадия окисления активных компонентов, а уже затем их сульфидирование. Катализатор К-10 (среднечисловой размер нанопорошка вольфрама 40 нм) активировали путем прямого сульфидирования в реакторе. Оба катализатора обеспечили остаточное содержание серы в гидрогенизатах, полученных при 390 °С, на уровне 50...70 ppm (рис. 2), а содержание азота не превышало 35 ppm.

Заключение

Показана принципиальная возможность получения продукта гидроочистки дизельной фракции с низким содержанием гетероатомных соединений за счет использования каталитических систем, приготовленных твердофазным способом на основе электровзрывных и газофазных нанопорошков никеля, кобальта, молибдена, вольфрама и наноразмерного псевдобемита. Процедура их получения проста и экологична, она позволяет исключить стадию окисления прекурсоров на стадии активирования катализаторов, а также использование водных растворов реагентов в процессе их приготовления.

Авторы выражают признательность А.Е. Ермакову, М.А. Уймину, С.П. Журавкову за предоставленные образцы нанопорошков и выполнение анализов.

Работа выполнена при финансовой поддержке по Программе Президиума РАН (Грант № 27-50).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Пашигрева А.В., Бухтиярова Г.А., Климов О.В., Носков А.С., Полушкин Я.М. Глубокая гидроочистка нефтяных дистиллятов первичного и вторичного происхождения на катализаторах нового поколения // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2007. – № 10. – С. 19–23.
- Eijsbouts S., Plantenga F., Leliveld B., Inoue Y., Fujita K. STARS and NEBULA – New Generations of Hydroprocessing Catalysts for the Production of Ultra Low Sulfur Diesel // Prepr. Pap. – Amer. Chem. Soc., Div. Fuel Chem. – 2003. – V. 48. – № 2. – P. 494–495.

2010. URL: <http://www.anl.gov/PCS/acsfuel/preprint%20archive/Files/Volumes/Vol48-2.pdf> (дата обращения: 15.01.2010).

- Способ получения нановолокон оксидно-гидроксидных фаз алюминия: пат. 2328447 Рос. Федерация. № 2006136432/15; заявл. 27.11.06; опубл. 10.07.08, Бюл. № 19 (II ч.). – 7 с.: ил.
- Старцев А.Е. Сульфидные катализаторы гидроочистки: синтез, структура, свойства. – Новосибирск: Наука, 2007. – 203 с.
- Восмериков А.В., Ерофеев В.И. Влияние механической обработки на каталитические свойства цеолитсодержащих катали-

- заторов ароматизации низших алканов // Журнал физической химии. – 1995. – Т. 69. – № 5. – С. 787–790.
6. Лернер М.И., Сваровская Н.В., Глазкова Е.А., Ложко-ев А.С., Бакина О.В. О механизме образования нановолокон оксигидроксида алюминия из электровзрывного порошка алюминитридной композиции // НАНО 2009: Тезисы докл. III Всерос. конф. по наноматериалам. – г. Екатеринбург, 20–24 апреля 2009. – Екатеринбург, 2009. – С. 644–645.
 7. Томина Н.Н., Пимерзан А.А., Моисеев И.К. Сульфидные катализаторы гидроочистки нефтяных фракций // Российский химический журнал. – 2008. – Т. 52. – № 4. – С. 41–52.
 8. Лернер М.И., Сваровская Н.В., Псахье С.Г., Бакина О.В. Технология получения, характеристики и некоторые области применения электровзрывных нанопорошков металлов // Российские нанотехнологии. – 2009. – Т. 4. – № 9–10. – С. 6–18.
 9. Trejo F., Rana M. S., Ancheyta J. CoMo/MgO-Al₂O₃ supported catalysts: An alternative approach to prepare HDS Catalysts // Catalysis Today. – 2008. – V. 130. – № 2–4. – P. 327–336.
 10. Иванов В.Г., Леонов С.Н., Гаврилюк О.В., Герасимова В.Н. СВЧ ультрадисперсного дисульфида молибдена // Физика горения и взрыва. – 1994. – Т. 3. – № 5. – С. 54–57.
 11. Pol V.G., Pol S.V., Gedanken A. Micro to Nano Conversion: A One-Step, Environmentally Friendly, Solid State, Bulk Fabrication of WS₂ and MoS₂ Nanoplates // Cryst. Growth Des. – 2008. – V. 8 – № 4. – P. 1126–1132.

Поступила 11.05.2010 г.

УДК 66.012-52

РАЗРАБОТКА МОДЕЛИ СИСТЕМЫ ЭКСТРАКЦИОННЫХ КОЛОНН УСТАНОВКИ ПО ПЕРЕРАБОТКЕ УРАНОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ КАК ОБЪЕКТА УПРАВЛЕНИЯ

Ю.А. Чурсин, А.Г. Горюнов, Д.Г. Рогозный*, Э.Ю. Шенцов*, С.С. Михалевич

Томский политехнический университет

*Радиохимический завод ОАО «Сибирский химический комбинат», г. Северск

E-mail: _Ju_@mail.ru

Рассмотрены особенности экстракционной переработки урановых концентратов. Система экстракционных колонн проанализирована как объект управления, разработано ее математическое описание с учетом особенностей технологического процесса. На основе математического описания создана модель многокомпонентного процесса экстракции в колонном аппарате, которая может быть использована для создания автоматизированной системы управления.

Ключевые слова:

Неравновесная экстракция, динамическая модель процесса многокомпонентной экстракции, переработка урановых концентратов, программа модели динамической экстракции.

Key words:

Nonequilibrium extraction, dynamic model of multicomponent extraction process, treatment of uranium concentrates, program of model dynamic extraction.

Введение

Урановый химический концентрат является промежуточным сырьем производства тетрафторида урана и закиси-оксида урана, которые являются в свою очередь сырьем для производства гексафторида урана. Для использования концентратов природного урана для производства топлива ядерных реакторов, они должны быть подвергнуты тонкой очистке от примесей. Для этого урановые концентраты растворяют в азотной кислоте, при этом закись-оксид урана переводится в уранилнитрат. Экстракция урана проводится в растворе трибутилфосфата (ТБФ) в керосине. Тонкая очистка позволяет снизить содержание элементов, обладающих большим сечением захвата нейтронов, таких, как рутений, молибден и других редкоземельных элементов до нескольких миллионных долей процента. Кроме того значительно уменьшается и содержание других элементов. В результате тонкой очистки получают один из оксидов урана UO₂ [1].

Перспективы роста масштабов переработки уранового сырья на ОАО «Сибирский Химический Комбинат», г. Северск, привели к разработке на СХК универсальной технологии очистки концентратов урана природного изотопного состава, позволяющей перерабатывать концентраты урана с различным составом примесей и получать растворы азотнокислого урана, соответствующие по качеству требованиям международных стандартов на приготовление гексафторида урана для разделения изотопов ASTM C 787-03 и на приготовление керамического топлива ASTM C 788-0 [2].

Исследования [2–4] позволили переориентировать работу установки по переработке облученного ядерного топлива M1345 радиохимического завода СХК на переработку урановых концентратов. Упрощенная технологическая схема изображена на рис. 1.

Целью данной работы является разработка динамической модели неравновесного процесса эк-