

PACS numbers: 61.43.Gt, 61.46.Df, 81.07.Wx, 81.16.Hc, 81.70.Pg, 82.65.+r, 82.80.-d

Нанопорошки металлов как активные каталитические компоненты и сорбенты для удаления сернистых соединений из дизельных фракций нефти

Т. А. Федущак, В. С. Седой*, А. Е. Ермаков**, М. А. Уймин**,
А. В. Восмерилов, Д. А. Канашевич, Я. Е. Барбашин, А. А. Мысик**,
Л. М. Величкина, Н. В. Сваровская***

*Институт химии нефти СО РАН,
просп. Академический, 3,
634021 Томск, Россия*

**Институт сильноточной электроники СО РАН,
Томск, Россия*

***Институт физики металлов УрО РАН,
Екатеринбург, Россия*

****Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,
Томск, Россия*

Исследована каталитическая активность электровзрывных и газофазных нанопорошков металлов в процессах адсорбции и гидрооблагораживания дизельных нефтяных фракций. Выявлена способность свежеполученных нанопорошков сорбировать сернистые нефтяные компоненты вне зависимости от способа получения сорбента. Установлено повышение активности промышленного катализатора РК-442 в реакции расщепления С–S-связи в присутствии газофазных нанопорошков никеля и железа, покрытых аморфной оболочкой углерода. Обнаружена каталитическая активность наноразмерных сорбентов в одноименной реакции, а также активность газофазных Ni(C) и Fe(C) в гидрировании ароматических углеводородов.

Досліджено каталітичну активність електровибухових і газофазних нанопорошків металів у процесах адсорбції й гідроушляхетнювання дизельних нафтових фракцій. Виявлено здатність щойно одержаних нанопорошків сорбувати сірчисті нафтові компоненти незалежно від способу одержання сорбенту. Встановлено підвищення активності промислового каталізатора РК-442 у реакції розщеплення С–S-зв'язку в присутності газофазних нанопорошків нікелю й заліза, вкритих аморфною оболонкою вуглецю. Виявлено каталітичну активність нанорозмірних сорбентів в однойменній реакції та активність газофазних Ni(C) і Fe(C) у гідруванні ароматичних вуглеводнів.

The catalytic activity of gas-phase and electroexplosive metal nanopowders

during the processes of adsorption and hydroennobling of diesel oil fractions is studied. The ability of fresh nanopowders to adsorb the sour petroleum components regardless of the sorbent obtaining method is revealed. The increase of activity of industrial catalyst PK-442 in the break-up of C–S bond is established in the case of presence of gas-phase Ni and Fe nanopowders covered with amorphous carbon. The catalytic activity of nanosize sorbents in the same reaction and the activity of gas-phase Ni(C) and Fe(C) in the hydration of aromatic hydrocarbons are revealed.

Ключевые слова: катализатор, адсорбент, газофазные и электровзрывные нанопорошки металлов.

(Получено 28 ноября 2007 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Усилия нефтеперерабатывающих компаний во всем мире постоянно направлены на снижение содержания серы и бензола в автомобильных бензинах и дизельных топливах. Прогресс в области производства экологически чистых моторных топлив связывают, в основном, с усовершенствованием существующих традиционных процессов обессеривания, главным образом, гидроочистки, а также с разработкой альтернативных процессов, таких, как селективная экстракция, адсорбция серосодержащих и азотсодержащих соединений, окислительная модификация нефтяного сырья [1, 2]. Классический метод гидроочистки дизельных фракций предполагает использование алюмокобальтовых, алюмомолибденовых или алюмоникельмолибденовых катализаторов, которые синтезируют пропиткой гидроксида алюминия или его γ -оксида солями, или же путем смешения гидрогелей гидроксида алюминия с гидрогелями или солями соответствующих металлов с образованием каталитически активных полиэдрических структур. Эти методы, в сочетании с теорией катализа полиэдрами, позволяют создавать высокоэффективные катализаторы гидрообессеривания [3]. Тем не менее, научный поиск в направлении создания полифункциональных катализаторов, позволяющих обеспечить не только высокую глубину сероочистки, но и гидрирование ароматических углеводородов топливных фракций, не прекращается.

Известно, что нанопорошки металлов, полученные физическими способами, являются энергонасыщенными метастабильными системами и обладают уникальной реакционной способностью и каталитической активностью [4, 5]. В данном сообщении приведены результаты исследований по использованию электровзрывных и газофазных нанопорошков металлов в качестве сорбентов серосодержащих соединений дизельных фракций, катализаторов окислительной модификации сернистых соединений дизельных фракций, промоторов промышленного катализатора, наноразмерных актив-

ных каталитических компонентов на основе наноразмерных носителей (волокнистый сорбент, газофазные и электровзрывные γ - Al_2O_3), катализаторов гидрирования ароматических углеводородов дизельных фракций.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нанодисперсные порошки металлов Zn, Ni, Mn, Fe, Mo, Cu, Al и Co были получены методом электрического взрыва проводника и газофазного синтеза в атмосфере аргона и азота, размером 2–100 нм, причем часть из них покрыта оболочкой из аморфного углерода, которая обеспечивает сохранение их свойств. На поверхности других нанопорошков, в соответствии с результатами ИК-спектров, присутствуют оксиды. Волокнистый сорбент (ВС) на основе нанопорошка алюминия был получен методом электрического взрыва проволоки в атмосфере азота, с последующим его гидролизом, прокаливанием и образованием оксидно-гидроксидных фаз алюминия в форме нановолокон. Прямогонные дизельные фракции Ачинского НПЗ (ДФ-1, общее содержание серы 0,317%) и Рязанского НПЗ (ДФ-2, общее содержание серы 1,18%) с температурой выкипания 180–350°C; промышленный катализатор РК-442 производства фирмы «Катахим» (г. Рязань) состава: 4–6% NiO, 12–15% MoO_3 , остальное γ - Al_2O_3 . Эксперименты по гидроочистке проводили на лабораторной установке с проточным реактором при температурах: 320, 350, 380°C, давлении водорода 4 МПа и скорости его подачи 1,5 мл в минуту. Объемная скорость подачи сырья составляла 3 ч⁻¹, отношение водород:сырье = 400:1. Катализатор готовили прессованием нанодисперсной смеси в таблетки с последующим гранулированием и фракционированием гранул; конечный размер частиц катализатора 1–2 мм; добавка Ni(C) и Fe(C) к катализатору РК-442 составляет 3% масс.; содержание серы в исходных и конечных образцах определено рентгенофлуоресцентным анализом, ламповым методом и методом сжигания.

Методы исследований — дифференциальный термический анализ (ДТА), метод термодесорбции аммиака (ТПД), ИК-спектроскопия, методы ПМР, ЕД, Рамановской спектроскопии, РФА, электронная микроскопия, хромато-масс-спектрометрия.

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Нанопорошки металлов как сорбенты серосодержащих соединений дизельных фракций. Из данных таблицы 1 следует, что в присутствии свежеполученных металлов в нанодисперсном состоянии уже через несколько минут гетерофазного контакта компонентов при комнатной температуре содержание серы снижается от 0,317% в ис-

ходной фракции до 0,20–0,13% в ряду нанодисперсных металлов Al...Cu...Ni...Co...Fe...Mo...Mn...Zn. Различия в эффективности действия между нанопорошками одноименных металлов, полученных различными способами (электровзрывными и газофазными), в исследованных условиях не были обнаружены. При этом сродство нанопорошков к серосодержащим соединениям сохраняется на постоянном уровне после воспроизведения трех циклов обессеривания новых порций фракции. Нанопорошковые системы легко регенерируются промывкой ароматическим растворителем. При этом после контакта фракции ДФ-1 с гидрореагирующей смесью ($Me + H_2O$), содержание серы в углеводородной фракции уменьшается до 0,08% и ниже. В соответствии с литературными данными, это обусловлено образованием оксидно-гидроксидных фаз цинка и алюминия, которые характеризуются высокой сорбционной емкостью. К сожалению, приведенные результаты оказались не воспроизводимы после трех месяцев хранения нанопорошков в боксе в атмосфере сухого аргона. Причиной являются уже хорошо известные неконтролируемые процессы релаксации и химической деградации наносистем.

Нанопорошки меди как катализаторы окислительной модификации сернистых соединений. Запатентованные способы окислительной модификации нефтяного топлива с целью окисления содержащихся в них сернистых соединений до сульфонов или сульфоксидов предполагают использование в качестве катализаторов перекиси водорода, нитратов щелочных металлов, серной кислоты и т.д. В соответствии с нашими результатами, полученными ранее [6],

ТАБЛИЦА 1. Влияние нанопорошков металлов на содержание серы в ДФ-1.

Исследуемый образец	Содержание серы, %	Исследуемый образец	Содержание серы, %
Al	0,20	Mo	0,13
Cu	0,20	Mn	0,10
Ni	0,18	Zn	0,103
Co	0,15	Al+H ₂ O	0,081
Fe	0,15	Zn +H ₂ O	0,062

ТАБЛИЦА 2. Влияние температуры на остаточное содержание серы при гидроочистке ДФ-1.

Температура процесса, °C	Содержание серы, %		
	РК-442	РК-442 + Ni(C)	РК-442 + Fe(C)
320	0,086	0,072	0,08
350	0,046	0,038	0,05
380	0,023	0,015	0,015

электровзрывные и газофазные нанопорошки меди катализируют окисление изопропилбензола и метанола [4], что явилось предпосылкой для их применения в окислении компонентов дизельных фракций. Однако, в соответствии с ИК-спектрами, изменений в химическом составе ДФ после барботажа кислорода в присутствии нанопорошков меди при температуре 100°C не наблюдается, что свидетельствует об отсутствии окисления сернистых соединений в исследованных условиях.

Нанопорошки как промоторы промышленного катализатора РК-442. Известно, что в промышленных катализаторах относительное количество активных компонентов на основе оксидов металлов или их сульфидов подчиняется оптимальному экспериментально найденному соотношению. Для катализатора РК-442 оно составляет: 4–6% NiO + 12–15% MoO₃. В таблице 2 приведены результаты, отражающие эффективность каталитического действия нанопорошков металлов в процессе гидрообессеривания, которую оценивали по снижению общего содержания серы в сравнении с результатами, полученными на промышленном катализаторе РК-442. В качестве активных компонентов были взяты нанопорошки никеля и железа, полученные газофазным способом, со средним размером частиц 2 нм, инкапсулированные в оболочку из аморфного углерода.

Из данных табл. 2 следует, что добавление нанопорошка никеля или железа к катализатору РК-442 в количестве 3,0% сопровождается понижением содержания серы в углеводородном продукте на 20–30%. Полученные результаты свидетельствуют о промотирующем действии газофазных нанопорошков никеля и железа относительно промышленной каталитической системы.

Наноразмерные носители и нанопорошки *d*-металлов как катализаторы гидрооблагораживания дизельных фракций. В соответствии с литературными данными, наиболее предпочтительным носителем в

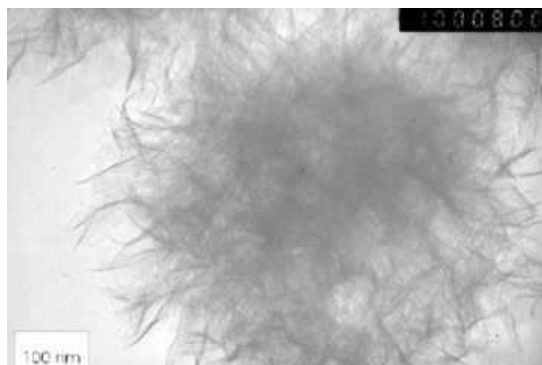


Рис. 1. Электронная микрофотография оксидно-гидроксидного сорбента на основе электровзрывного алюминия.

процессе приготовления катализаторов гидроочистки является γ -оксид алюминия. Однако в литературных источниках предлагают и другие основы для каталитических систем, например, активированные угли, цеолиты типа ZSM-5. Об использовании в этой роли нанодисперсных объектов в литературе сведений нет. В серии экспериментов в качестве основы катализаторов были опробованы нановолокнистый сорбент (рис. 1), оксид алюминия ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), полученный методами электрического взрыва проводника и газофазного синтеза в кислородсодержащей среде.

В таблице 3 приведены некоторые характеристики носителей, характеризующие их кислотность, определенную методом термопрограммированной десорбции аммиака, и величины удельной поверхности. Из всех образцов только ZSM-5 характеризуется сравнительно

ТАБЛИЦА 3. Кислотность и удельная поверхность каталитических систем.

Исследуемый образец	ККЦ, мкмоль/мг	$S_{уд}$, м ² /г
РК-442 ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + 4\% \text{ NiO} + 12\% \text{ MoO}_3$)	389,4	—
РК-442 в гранулах 0,5–1,0 мм	389,4	167,0
ZSM-5	612,3	—
BC 450°C в порошке	196,2	—
BC(450°C) в гранулах 0,5–1,0 мм	—	291,0
BC 700°C в порошке	225,7	215,5
BC 700°C в гранулах 0,5–1,0 мм	164,7	209,0
BC 700°C + Ni(C) + Mo, гранулы	157,7	184,0
ЭВ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	—	150,8
ГФ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	—	210,8

ТАБЛИЦА 4. Влияние температуры и состава носителя на содержание серы в ДФ-2.

Исследуемый образец	Температура, °C		
	320	350	380
Кварц	0,99	1,00	0,99
ZSM5 + Ni(C); исх. содержание серы 0,317%	0,30	0,29	0,30
РК-442 ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + 4\% \text{ NiO} + 12\% \text{ MoO}_3$)	0,546	0,305	0,026
BC	0,86	0,79	0,683
[BC + Ni(C) + Mo]	0,806	0,600	0,150
[BC + Ni(C) + Mo]ОК	0,826	0,563	0,152
BC (700°C)	1,10	1,16	0,96
BC(700°C) + Ni(C) + Mo	1,05	0,86	0,52
ГФ Al_2O_3 + [Ni(C) + Mo]	1,07	0,94	0,62

высокой концентрацией кислотных центров (ККЦ), в том числе и в области высоких температур. Величины ККЦ для остальных сорбентов невысоки и обусловлены низкотемпературными пиками, что соответствует преимущественно центрам льюисовской природы. Данные, приведенные в табл. 4, свидетельствуют, что использование наноразмерных носителей может быть оправдано, однако в исследованных условиях уровня степени снижения содержания серы, как на промышленном катализаторе, достигнуто не было. Примечательно, что при этом окисленные и неокисленные нанопорошки в составе с волокнистым сорбентом (ВС) показали одну и ту же величину остаточной серы.

Каталитическая активность нанопорошков при гидрировании ароматических углеводородов дизельных фракций. В настоящее время существует две точки зрения на природу активного компонента сульфидных катализаторов гидрогенолиза C–S-связи и гидрирования ароматических углеводородов. В одном случае предполагается, что обе реакции протекают на разных активных центрах (эта гипотеза преобладает), в другом случае рассматривается один и тот же активный центр, на котором происходит активация S-содержащей и ароматической молекул в результате их конкурентной сорбции [6]. Также установлено, что предварительная обработка сульфидного катализатора в водороде при повышенной температуре (т.е. частичное восстановление) приводит к повышению активности последнего в реакции гидрирования ароматических соединений. Вместе с тем нередко случаи использования каталитических систем исследуемого процесса и в оксидной форме.

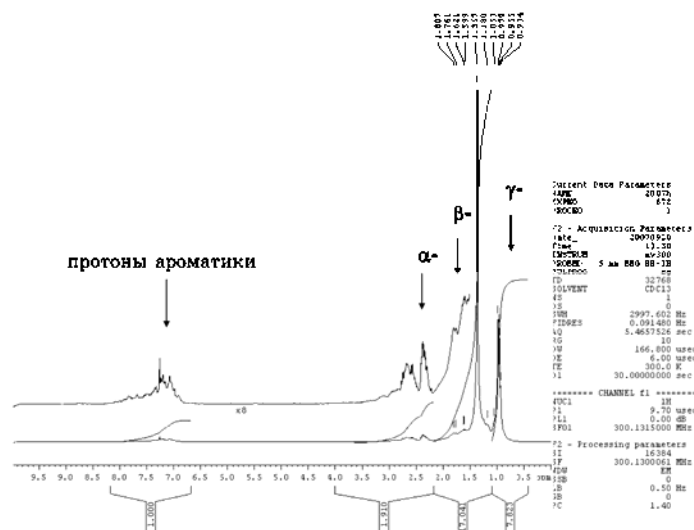


Рис. 2. Типичный ПМР-спектр дизельной фракции.

На рисунке 2 приведен типичный ПМР-спектр, записанный для прямогонного дизельного дистиллята и характерные сигналы ароматических и алифатических протонов. Результаты обработки спек-

ТАБЛИЦА 5. Изменение степени ароматичности углеводородов дизельных фракций (ДФ-1 и ДФ-2) в процессе каталитического гидрообессеривания.

Образец	Температура, °C	Доля протонов в продукте, % отн.			
		$\eta(A)$	$\eta(\alpha)$	$\eta(\beta)$	$\eta(\gamma)$
Исходная фракция — 0,317% S	—	3,84	6,43	62,31	27,37
	320	3,63	6,02	62,37	27,91
PK-442	350	3,55	5,91	58,65	28,56
	380	3,61	6,04	62,44	27,78
PK-442 + Ni(C)	320	3,66	6,11	62,28	27,94
	350	3,79	6,26	62,73	27,39
ZSM-5 + Ni(C)	380	3,72	6,19	62,59	27,57
Исходная фракция — 1,18% S	—	3,60	6,87	61,35	28,16
	320	3,45	6,13	61,47	29,09
PK-442	350	3,33	6,39	61,03	29,27
	380	3,40	6,32	61,26	28,95
[BC + Ni(C) + Mo]	300	3,46	6,13	61,58	28,92
	320	3,54	6,56	61,33	28,59
	350	3,46	6,26	61,89	28,26

ТАБЛИЦА 6. Изменение доли протонов в ДФ-2 под действием гидрореагирующей смеси в присутствии нанопорошков, заключенных в оболочку аморфного углерода (20 мл ДФ + 2 мг НП + ГДС, где ГДС — гидрореагирующая смесь (НП + H₂O)).

Образец	Температура, °C	Доля протонов в продукте, % отн.			
		$\eta(A)$	$\eta(\alpha)$	$\eta(\beta)$	$\eta(\gamma)$
Исходная фракция — 1,18% S	—	3,60	6,87	61,35	28,16
	320	3,45	6,13	61,47	29,09
PK-442	350	3,33	6,39	61,03	29,27
	380	3,40	6,32	61,26	28,95
Co(C) + ДФ2+ГДС	100	3,41	6,21	61,11	29,23
Ni(C) + ДФ2+ГДС	100	3,60	6,91	61,37	27,97
Ni(C) + ДФ2 + ГДС + NH ₄ OH	100	3,55	6,83	60,95	28,76
Ni + ДФ2 + ГДС	100	3,69	7,14	61,47	27,69

тров по изменению доли протонов той или иной группы приведены в табл. 5. Как следует из данных этой таблицы, для исследованных образцов дизельных фракций наибольшее изменение в соотношении ароматических и алифатических протонов соответствует промышленному катализатору.

В соответствии с последними литературными сведениями, на поверхности нанопорошков, покрытых углеродом, диссоциация молекулы водорода происходит уже при температуре 180°C. Проведенные нами эксперименты на аналогичных нанопорошках Co(C) и Ni(C) с использованием в качестве источника водорода гидрореагирующей смеси ($Me + H_2O$) показали, что для нанопорошков кобальта, покрытых аморфным углеродом, в мягких условиях (внешняя температура 100°C, время реакции 3 минуты, отсутствие избыточного давления) обеспечивается степень гидрирования ароматических углеводородов, аналогичная промышленному катализатору (давление водорода 4,0 МПа, температура 350°C). Причем, наиболее существенный вклад проявляется на концевых протонах метильных групп (табл. 6), что, в свою очередь, свидетельствует в пользу изомеризации парафинового скелета.

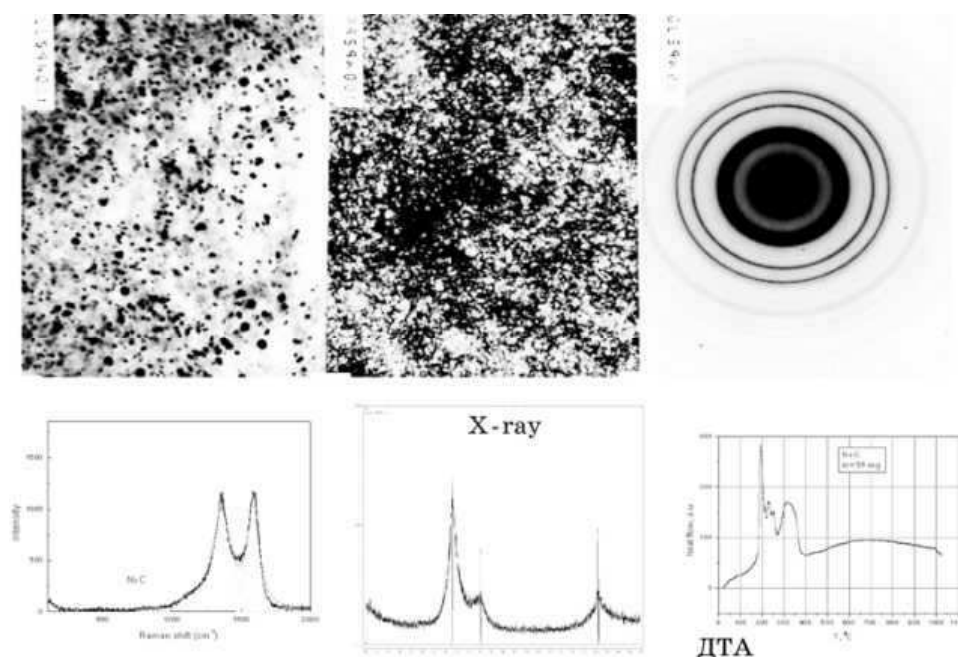


Рис. 3. Нанопорошки кобальта и никеля в оболочках из углерода.

4. ВЫВОДЫ

Свежие нанопорошки металлов, полученные методами электрического взрыва проводника и газофазного синтеза, характеризуются высоким сродством поверхности к серосодержащим соединениям дизельных фракций.

Газофазные нанопорошки никеля и железа, покрытые аморфным углеродом, служат промоторами промышленного катализатора РК-442 при гидроочистке дизельных фракций.

Газофазный нанопорошок кобальта, покрытый аморфным углеродом, в сравнительно мягких условиях катализирует гидрирование ароматических соединений дизельной фракции.

Газофазный нанопорошок никеля, не имеющий защитного покрытия, катализирует реакцию ароматизации углеводородов дизельной фракции.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Л. М. Величкина, А. В. Восмерилов, *Нефтехимия и нефтепереработка*, **10**: 7 (2005).
2. Н. Д. Рябова, *Адсорбенты для светлых нефтепродуктов* (Ташкент: ФАН: 1975).
3. А. Н. Старцев, *Сульфидные катализаторы гидроочистки: синтез, структура, свойства* (Новосибирск: 2007).
4. А. П. Ильин, *Известия вузов. Физика*, **4**: 136 (1996).
5. Б. С. Бальжинмаев, *Российский химический журнал*, **XLV**, № 3: 59 (2001).
6. Т. А. Федущак, *Физико-химические свойства нанодисперсных порошков меди и их использование в синтезе фталоцианинов и каталитическом окислении органических соединений* (Автореф. канд. дисс.) (Томск: 2006).