

Исследование пористости материала на основе Ангренского каолина для защитного слоя катализаторов гидрогенизационных процессов

Ж.У.Зиямухамедов, Э.Рахматов, У.Х.Шаозимова

Ташкентский государственный технический университет им. Ислама Каримова, г. Ташкент, Узбекистан

В статье приводятся результаты исследования по разработке защитного слоя для катализаторов гидрогенизационных процессов и изучению их пористости. Разрабатываемый защитный слой на основе пористого материала обеспечит продление срока службы катализатора гидроочистки.

Ключевые слова: пористый материал, гидрогенизационные процессы, пористость, каолин, водорастворимый полимер, размер пор.

В связи с развитием химической промышленности к традиционным керамическим изделиям в последние годы предъявляются более жесткие требования, что вызывает необходимость создания новых материалов с заданным комплексом физико-химических свойств. Наиболее перспективными в этом отношении являются высокопористые керамические материалы, которые имеют большой срок службы, высокое тепловое сопротивление, экологическую безопасность, пожаробезопасность, устойчивость к бытовым воздействиям, механическую прочность, простоту применения и характеризуются низкой стоимостью.

Керамические пористые материалы нашли применение благодаря способности поглощать вредные примеси в различных процессах нефтехимии и нефтепереработки. Данные материалы можно использовать в качестве форконтактов в процессах получения стабильных высокооктановых бензинов и смазочных масел. В нефтехимической промышленности с помощью реакций гидрирования получают циклогексан и его производные, многие амины, спирты и ряд других мономеров. В последние годы, быстрое развитие гидрогенизационных процессов объясняется повышением требований к качеству товарных нефтепродуктов, значительным снижением стоимости производства водорода и созданием высокоэффективных катализаторов.

В нефтеперерабатывающей промышленности гидрогенизационные процессы используют для регулирования углеводородного и фракционного состава перерабатываемых нефтяных фракций, удаления из них серо- и азотсодержащих соединений, улучшения эксплуатационных характеристик нефтяных топлив, масел и сырья для нефтехимии [1].

К основным гидрогенизационным процессам относятся:

а) гидроочистка, которая ставит своей основной целью удаление сернистых соединений и непредельных углеводородов, а при более жестком режиме - гидрирование ароматических углеводородов до нафтен;

б) собственно гидрокрекинг-каталитический процесс более глубокого превращения сырья различного фракционного состава (но преимущественно тяжелых сернистых дистиллятов и остатков) с целью получения светлых нефтепродуктов - бензина, реактивного и дизельного топлива [2].

Гидроочистка - одноступенчатый процесс, проходящий в наиболее мягких, по сравнению с гидрокрекингом и деструктивной гидрогенизацией, условиях. Процесс протекает при 350-380 °С, 3,0-5,0 МПа, циркуляции водородсодержащего газа 100-600 м³/м³ сырья и объемной скорости 3-10 ч⁻¹ с применением катализатора (обычно алюмокобальтмолибденовый или алюмоникельмолибденовый).

Известно, что одним из факторов, приводящих к частой замене основного слоя алюмокобальтмолибденового катализатора гидроочистки масел является отравление их металлами. Поэтому в настоящее время удлинение срока службы катализаторов стоит весьма остро.

Одним из методов решения этой проблемы является использование доступных пористых материалов на основе каолинов в качестве катализаторов защитного слоя для удаления дезактивирующих металлов, которые благодаря активности, форме и размерам защищают слой основного катализатора от отравлений металла.

В качестве защитного пористого материала, нами предлагаются новые составы на основе местного полиминерального сырья - Ангреноского каолина (эффективно поглощающего металлосодержащие соединения, такие как асфальтены, порфириновые комплексы, соли нафтеновых кислот), 1% раствора водорастворимого полимера и 5% водного раствора азотной кислоты, с использованием в качестве технологических приёмов механическую активацию каолина, с последующим отбором узкой фракции нужных размеров [4].

Образцы получали предварительной обработкой каолина на шаровой мельнице в течении 4 часов, далее после отсева на сите перемешивали сухой компонент с водным раствором полимера, затем к полученной влажной массе добавляли водные растворы азотной кислоты до получения формовочной массы нужной консистенции.

От размера пор в материале зависит как фильтрующая способность, так и гидравлическое сопротивление пористо-проницаемого материала [5]. В связи с этим исследовали пористость материала.

Для характеристики пор обычно используют распределение их по размерам, а также понятия максимального и среднего размера пор. Максимальные поры играют существенную роль, так как определяют максимальные размеры частиц загрязнителя, которые теоретически могут пройти через фильтр. Средние размеры пор обычно используют как характеристику материалов для их сравнения, а также как определяющий размер при обработке опытных данных по гидравлическому сопротивлению.

Распределение пор по размерам дает представление о числе или объеме пор каждого размера и диапазоне изменения размеров пор в материале. Наиболее часто размеры пор определяют методом вытеснения из них жидкости [6]. Он основан на измерении давления, необходимого для прохождения пузырьков

газа через пористый образец, поры которого заполнены смачивающей жидкостью с известным поверхностным натяжением. Если представить пористую среду, содержащую цилиндрические капилляры одного радиуса, то в случае вытеснения жидкости из таких пор выполняется соотношение

$$\pi d\sigma_l \cos\theta = \frac{\pi^2}{4 \cdot \Delta p}, \quad (1)$$

где d -диаметр капилляра; σ_l -поверхностное натяжение; θ -краевой угол смачивания; Δp - перепад давления на капилляре.

Тогда

$$d = 4 \cos\theta / \Delta p \quad (2)$$

или в случае полного смачивания ($\theta = 0$)

$$d = 4 \sigma / \Delta p \quad (3)$$

При проведении расчетов полученные значения давления следует скорректировать с учетом противодействия, создаваемого слоем жидкости над образцом высотой $H_{ж}$ и жидкости в образце толщиной H :

$$p = p_m - (H_{ж} + H)p_{ж}, \quad (4)$$

где $p_{ж}$ -давление под образцом, измеряемое манометром.

На точность результатов существенное влияние оказывает скорость повышения давления газа под образцом. Так, ускоренное повышение давления приводит к тому, что поры освобождаются от жидкости несколько позже момента установления равновесного давления, соответствующего истинному размеру пор образца. Поэтому при проведении опытов необходимо повышать давление под образцом медленно, особенно когда оно начинает достигать значений, при которых можно ожидать открытие пор максимального размера. Рекомендуемые скорости увеличения давления газа под образцом приведены в таблице 1.

Таблица 1

Скорость увеличения давления подачи газа

Максимальный размер пор, мкм	Скорость увеличения давления газа под образцом (Па/с) при толщине образцов, мм, не более 2		
	10	20	40
Менее 10	19,1	-	-
10...15	19,1	4,90	1,91
25...50	19,1	9,81	4,90
50...75	19,1	9,81	9,81
более 75	19,1	19,61	19,81

Метод вытеснения жидкости применяют для определения размеров пор от 1 до 250 мкм. Нижний предел соответствует ограничению давления газа под образцом (не свыше 3...4 МПа), а верхний предел - невозможности заполнения пор жидкостью, так как капиллярные силы, удерживающие жидкость в порах, становятся сравнимыми с силами тяжести.

При применении, этого метода для реальных пористых материалов, поры которых имеют сужение и расширение, фиксируются, очевидно, наиболее узкие участки этих пор.

Таким образом, можно заключить, что на основе местного сырья Ангреного каолина можно получить пористые материалы позволяющие увеличить срок службы основных дорогостоящих катализаторов гидрирования процессов уменьшая их потерю работоспособности от отравления тяжёлыми металлами.

Библиографический список

1. Рахмонкулов Д. и др. Товароведение нефтяных продуктов// Т-2. - М.2006. 458 с.
2. Новые разработки в области смазочных материалов на минеральной и синтетической основе: ЦНИИТЭнефтехим. М. -2001. -45 с.
3. Школьников В.М. Усакова Н.А., Степура О.С. Каталитические процессы депарафинизации в производстве базовых масел. //Химия и технология топлив и масел.-М. 2000.-№1. –С.23-25.
4. Зиямухамедова У.А., Абидов Б.А. Обогащение ангреного каолина с целью повышения его качественных показателей // Сб. тр междунар конфер «Композиционные материалы на основе техногенных отходов и местного сырья: состав, свойства и применение». Ташкент-2010, С.27-29.
5. Аверин, И. А. Использование матрицы пористого оксида алюминия в качестве газового сенсора / И. А. Аверин, И. А. Губич // Надежность и качество: сб.тр. Междунар. симпозиума. – Пенза, 2012. Т. 2. С. 183–184.
6. Мошников, В. А. Формирование и анализ структур на основе пористого оксида алюминия / В. А. Мошников, Е. Н. Соколова, Ю. М. Спивак // Известия СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2011. № 2. С. 13–19