

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ ГИДРИДОВ НА ПРОЦЕСС ДЕСУЛЬФУРИЗАЦИИ СУЛЬФИДА ЖЕЛЕЗА ВОДОРОДОМ

Е. А. ПОЛАДЯН, П. С. ГУКАСЯН и А. Б. НАЛБАНДЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 5 VI 1984

В предыдущей работе [1] было показано, что гидриды интерметаллидов в непрерывном потоке водорода могут активизировать водород. Изучены закономерности протекания реакции активного водорода с C_2H_4 и O_2 на различных инертных поверхностях при сравнительно низких температурах.

В настоящей работе изучена десульфуризация сульфида железа методом спилловера водорода. Спилловер водорода—это процесс увеличения концентрации активного водорода на инертной поверхности при непосредственном контакте последней с поверхностью катализатора. Такими катализаторами могут являться как благородные металлы, так и гидриды интерметаллидов [2].

Изучение процессов десульфуризации сульфидных соединений водородом представляет большой практический интерес. В [3, 4] показано, что десульфуризация сульфидных соединений железа молекулярным водородом, а также восстановительным газом осуществляется при температурах выше 800° .

Нами изучены процесс десульфуризации сульфида железа на катализаторах $ZrNiH_3$ и ZrH_2 . Следует отметить, что восстановление сульфидных соединений этим методом изучается впервые.

Эксперименты проводились в реакторе, изготовленном из пирексовой трубки, установленном вертикально в электропечь. В середине реактора на пирексовой сетке помещался слой порошка катализатора $ZrNiH_3$ или ZrH_2 толщиной 2—3 мм. Анализ продуктов реакции осуществлялся химическим, хроматографическим и рентгеноструктурным методами.

Над катализатором был помещен слой порошка сульфида железа. Размеры частиц составляли $\sim 100 \mu$. Водород подавался снизу через активный компонент в зону реакции, температура которой измерялась хромельалюмелевой термопарой толщиной 0,1 мм. Скорость подачи водорода составляла 8—10 $см^3/мин$. Водород, проходя через слой катализатора, активизировался и поступал в слой сульфида. Выделившийся при этом сероводород не контактировал с поверхностью активного компонента—катализатора, что исключало возможность отравления последнего каталитическими ядами.

Эксперименты показали, что в опытах, где катализатором являлся $ZrNiH_3$, десульфуризация начинается с 350° и идет с малой скоростью. С повышением температуры скорость процесса увеличивается.

В опытах, где активным компонентом служил другой гидрид— ZrH_2 —процесс десульфуризации начинается при сравнительно высокой температуре (440°). Следует отметить, что в условиях нашего эксперимента ($300\text{--}600^\circ$) десульфуризация в отсутствие гидридов не наблюдалась. Таким образом, применение гидридов значительно (примерно на 400°) снижает температуру десульфуризации.

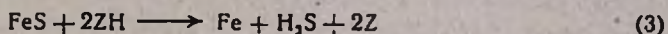
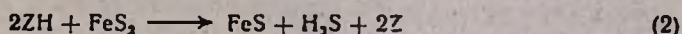
В наших опытах, чтобы исключить влияние кислорода или примесей, содержащихся в исходном водороде, водород сначала пропускался через дополнительный реактор с катализатором $ZrNiH_3$ при температуре 300° . При этом следы кислорода реагируют с водородом, образуя воду. Анализ воды осуществляется хроматографическим методом. Затем поток водорода пропускался через ловушку, погруженную в жидкий азот. Следы воды и примесей при этом замораживались, а очищенный водород поступал в основной реактор.

Информацию о происходящем процессе дают как рентгенограммы образцов, так и выделение H_2S .

На рисунке сопоставлены рентгенограммы сульфида железа до (А) и после (В) реакции. Рентгеноструктурный анализ проводился при одинаковых условиях режима регистрации (1000 имп/с).

Из рисунка видно, что содержание железа в смеси после реакции увеличивается. В рентгенограмме появляются также новые линии, характерные для различных сульфидов.

Исходя из этого, а также из факта, что сера выделяется в виде H_2S , можно предположить следующий ряд реакций, приводящих к десульфуризации сульфида:



где Z —активные центры катализатора.

Авторы выражают благодарность С. С. Петросян за рентгеноструктурный анализ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. А. Поладян, П. С. Гукасян, А. Б. Налбандян, ДАН, 247, 1417 (1984).
2. В. В. Лукин, Х. Н. Асхабова, В. В. Романовский, ДАН, 250, 896 (1980).
3. Яп. пат. № 55—6087, 1980.
4. Яп. пат. № 49—26411.

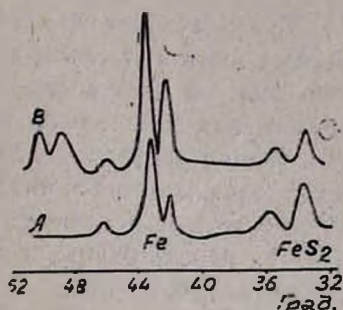


Рис. Выдержка из рентгенограммы сульфидного соединения железа до (А) и после (В) реакции.