

УДК 544.478.13

РЕГУЛИРОВАНИЕ АКТИВНОСТИ КАТАЛИЗАТОРА АРОМАТИЗАЦИИ ПОПУТНОГО НЕФТЯНОГО ГАЗА

Савицкий С.Ю.

ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный технологический университет», Краснодар, Россия (г. Краснодар, ул. Московская, 2), e-mail: sysavitskiy@gmail.com

В статье рассматривается цеолитовый катализатор переработки попутного нефтяного газа в бензол и толуол. Описывается способ увеличения каталитической активности галлий-, скандий-промотированного цеолитового катализатора (НЦВМ). Рассмотрена активация катализатора путем проведения механической или высокотемпературной обработки образца исследуемого цеолита. Методом термопрограммированной десорбции определены кислотные свойства цеолитового катализатора разной степени дисперсности. Сила кислотных центров катализатора определена через расчет энергии активации десорбции аммиака. Приведены данные по зависимости выхода ароматических углеводородов от продолжительности работы подвергнутого механической обработке катализатора. Показана взаимосвязь между изменением соотношения кислотных центров различного типа и степенью дисперсности катализатора. Рассмотрена зависимость выхода ароматических углеводородов от продолжительности работы прокаленного цеолитового катализатора. Приведены условия активации катализатора перед эксплуатацией.

Ключевые слова: цеолитовый катализатор, скандий, промотирование, попутный нефтяной газ.

ACTIVITY REGULATION OF ASSOCIATED PETROLEUM GAS AROMATIZATION CATALYST

Savitskiy S.Y.

Kuban State University of Technology, Krasnodar, Russia (Krasnodar, Moskovskay st., 2), e-mail: sysavitskiy@gmail.com

The article deals with the zeolite catalyst processing of associated petroleum gas in benzene and toluene. We describe a method of increasing the catalytic activity of gallium, scandium promoted zeolite catalyst (NTSVM). We consider the activation of the catalyst by means of mechanical or high-temperature treatment of the sample studied zeolite. The method of TPD definite acidic properties of zeolite catalysts with different degrees of dispersion. The strength of acid sites of the catalyst through a definite calculation of the activation energy of desorption of ammonia. The data on the dependence of the yield of aromatic hydrocarbons on the length of the work subjected to mechanical treatment of the catalyst. The correlation between the change in the ratio of acid centers of different type and degree of dispersion of the catalyst. The dependence of the yield of aromatic hydrocarbons on the length of the calcined zeolite catalyst. The conditions of activation of the catalyst before use.

Key words: zeolite catalyst, scandium, promotion, associated petroleum gas.

Необходимость утилизации попутного нефтяного газа (ПНГ) определена постановлением правительства РФ от 8 января 2009 г. № 7 «О мерах по стимулированию сокращения загрязнения атмосферного воздуха продуктами сжигания попутного нефтяного газа на факельных установках». Ранее ежегодно в России сжигалось 20 млрд м³ ПНГ [4]. Транспортировка ПНГ с мелких и сильно удаленных месторождений экономически нецелесообразна ввиду значительных эксплуатационных затрат, которые не окупаются. Перспективными направлениями использования ПНГ являются получение сжиженного пропан-бутана, ароматических углеводородов, производство одновременно

концентрата ароматических углеводородов (высокооктановой добавки к бензинам), бензола и сухого газа.

Основным компонентом (до 95% об.) природного газа является метан, строение молекулы которого определяет его устойчивость и относительную инертность. Поэтому необходима разработка катализаторов, позволяющих непосредственно осуществить конверсию метана и его гомологов в нефтехимические продукты.

Прямая химическая неокислительная конверсия компонентов природного газа, в частности метана, в высокомолекулярные органические соединения в одну стадию с применением используемых в промышленности катализаторов невозможна. Для обеспечения протекания данного процесса необходима разработка высокоактивных бифункциональных катализаторов, главным составляющим таких катализаторов является цеолит семейства пентасил, промотированный оксидами редкоземельных элементов, обладающих повышенной дегидрирующей способностью.

Каталитические свойства пентасилов обусловлены присутствием на их поверхности кислотных центров различной природы. Механизм каталитического действия цеолитов основывается на их способности ионизировать молекулы реагента посредством передачи им протона и отрыва гидрид-иона или переноса электронов, что приводит к образованию адсорбированных ионов карбония или ион-радикалов. Каталитическая активность цеолита зависит от силы кислотных центров, которые образуются при декатионировании и последующем прокаливании цеолитов [3].

Наряду с промотированием, для регулирования свойств цеолитных катализаторов применяют предварительную механическую обработку [1]. Для оценки степени влияния механической обработки на активность катализатора в эксперименте использовали цеолитный катализатор НЦВМ, промотированный оксидами скандия и галлия в количестве по 1,5% мас., разработанный ранее. Образец катализатора измельчали в шаровой вибрационной мельнице при комнатной температуре до размеров частиц 4,5; 3; 2 и 1,5 мм.

Кислотные свойства катализаторов определяли методом термопрограммированной десорбции, который позволяет определить природу, концентрацию и силу активных центров.

Результаты измерения приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Кислотные свойства катализаторов

Размер гранул, мм	Температура пиков, °С		Концентрация десорбированного аммиака, мкмоль/г			Энергия активации, кДж/моль	
	T _I	T _{II}	C _I	C _{II}	C	E _I	E _{II}
4,5	200	440	215	178	393	30,8	138,9
3	200	410	204	140	344	30,1	119,2
2	200	410	195	136	331	-	-
1,5	200	410	195	134	329	-	-

Предварительная обработка цеолита в вибрационной мельнице до размера гранул 3 мм привела к существенному изменению силы и концентрации высокотемпературных кислотных центров. Второй температурный максимум (T_{II}) адсорбции аммиака смещается в область более низких температур, концентрация сильных кислотных центров уменьшается на 38 мкмоль/г, а энергия активации десорбции аммиака – на 19,7 кДж/моль. Таким образом, можно отметить, что механическая обработка цеолита до размера гранул 3 мм приводит к значительному изменению соотношения сильных и слабых кислотных центров.

Исходя из концентрации десорбированного аммиака видно, что сила и концентрация слабых кислотных центров при уменьшении размера гранул цеолита до 2 и 1,5 мм не вызывает значительного изменения силы кислотных центров, а их суммарная концентрация уменьшается преимущественно за счет сокращения количества слабых кислотных центров (C_{II}). Дальнейшее измельчение цеолитового катализатора не приведет к значительным изменениям в каталитической активности.

Образец модифицированного галлием и скандием цеолита после механической обработки загружали в реактор, в который подавали сырьевой модельный газ. Состав газа приведен в таблице 2.

Таблица 2 – состав сырьевого модельного газа

Параметры	Компонентный состав								
	CO ₂	N ₂	C ₁	C ₂	C ₃	i-C ₄	n-C ₄	C ₅	C ₆₊
Значение	0,165	1,03	80,71	5,53	6,65	1,49	2,53	0,67	1,225

Расход газа составлял 1300 мл/(г·ч), температура в реакторе – 620 °С.

На рисунке 1 представлена зависимость выхода ароматических углеводородов от продолжительности работы цеолита, подвергнутого механической обработке.

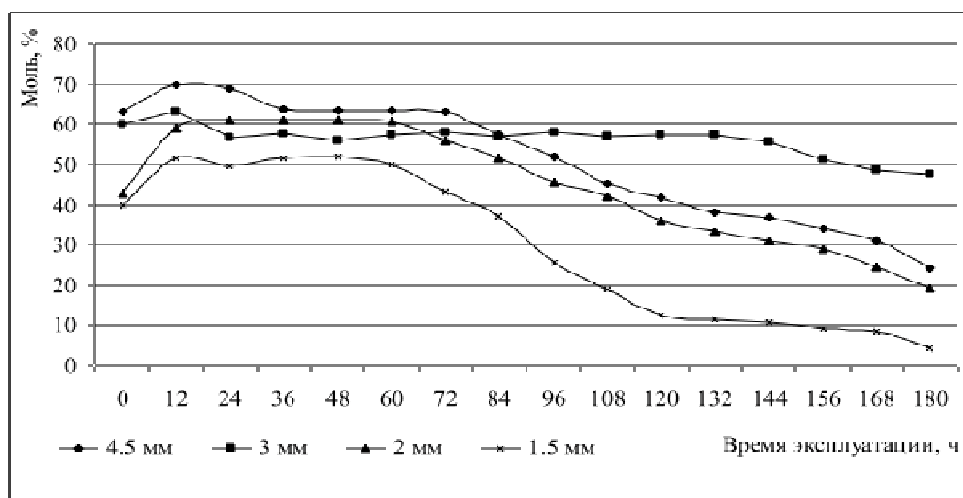


Рис. 1. Зависимость выхода ароматических углеводородов от продолжительности работы цеолита, подвергнутого механической обработке.

Из графика видно, что механическая обработка цеолитного катализатора приводит к изменению его активности. Механическая обработка катализатора до размера частиц 2 мм вызывает уменьшение выхода ароматических углеводородов. Для всех образцов наблюдается повышение выхода ароматических углеводородов в первые 12 ч эксплуатации катализатора. Данную особенность работы катализатора необходимо учитывать при разработке регламента эксплуатации установки переработки ПНГ. Механическая обработка образца промотированного цеолита до размера частиц 3 мм обеспечивает увеличение регламентного пробега катализатора на 50 ч. Исходя из этого, можно сделать вывод, что под влиянием механической обработки происходит перераспределение кислотных центров различных типов, в результате устанавливается такое соотношение, при котором замедляется скорость протекания на них реакций, коксообразования.

Далее исследовали возможность повышения активности цеолитного катализатора с помощью прокаливания. Под действием высокой температуры происходит дегидроксилирование поверхности катализатора и, как следствие, изменение отношения содержаний активных центров различных типов [5].

Гранулы галлий-, скандий-модифицированного цеолита размером 3 мм подвергали температурной обработке. Согласно литературным данным [2], оптимальная продолжительность прокаливания цеолитов составляет 2 ч. На рисунке 2 представлена

зависимость выхода ароматических углеводородов от продолжительности работы цеолитного катализатора, прокаленного при разных температурах.

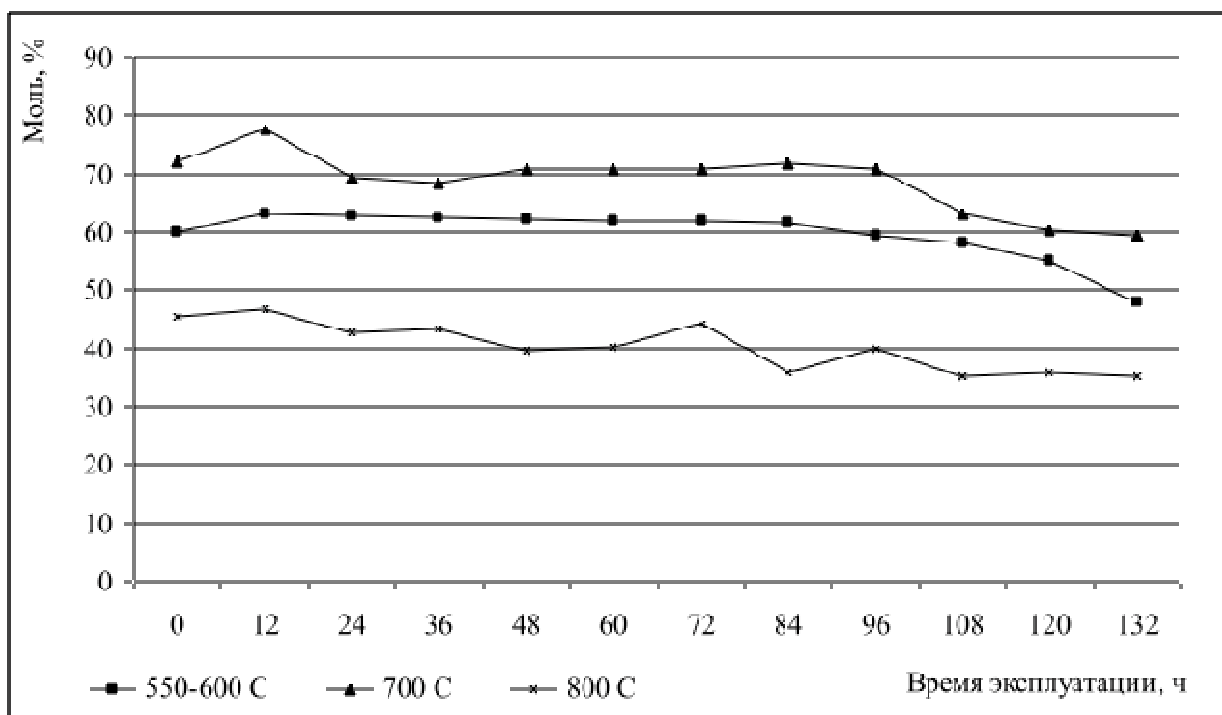


Рис. 2. Зависимость выхода ароматических углеводородов от продолжительности работы цеолитного катализатора, прокаленного при разных температурах (цифры на кривых – температура прокаливания, °С).

Как видно, прокалывание модифицированного цеолита при 600 °С не приводит к изменению ароматизирующей активности катализатора. Высокой ароматизирующей активностью отличаются цеолиты, прокаленные при 700 °С. Дальнейшее увеличение температуры прокалывания вызывает значительное снижение ароматизирующей активности катализатора.

Как видно из рисунка 2, селективность галлий-, скандий-промотированного цеолита в процессе ароматизации ПНГ может достигать 70% при условии механической обработки образца катализатора до размера гранул 3 мм и предварительной температурной обработки в течении 2 ч при 700 °С.

Список литературы

1. Авакумов Е.Г. Механохимический синтез в неорганической химии. – Новосибирск : Наука, 1991. – 263 с.

2. Восмери́ков А.В. Исследование каталитической активности Ga-содержащих цеолитов в процессе ароматизации низших алканов / А.В. Восмери́ков, В.И. Ерофеев // Журнал прикладной химии. – 1994. – Т. 67. – № 7. – С. 1152-1156.
3. Казанский В.Б. О механизме дегидроксилирования высококремнеземных цеолитов и природе образующихся при этом льюисовских кислых центров // Кинетика и катализ. – 1987. – Т. 28. – № 3. – С. 557-565.
4. Мельников В.Б., Грунь Е.А. [Статья] // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2006. – № 2. – С. 13-15.
5. Миначев Х.М. Изменение кислотности и каталитической активности Zn-содержащих пентасилов в условиях высокотемпературных обработок / Х.М. Миначев [и др.] // Доклады Академии наук СССР. – 1991. – Т. 317. – № 2. – С. 378-381.

Рецензенты

Сергей Павлович Доценко, д.х.н., профессор, зав. кафедрой органической, физической и коллоидной химии Кубанского государственного аграрного университета, г. Краснодар.

Николай Николаевич Буков, д.х.н., профессор, заведующий кафедрой общей, неорганической химии, информационно-вычислительных технологий в химии Кубанского государственного университета, г. Краснодар.