

УДК 544.478.13

## РАЗРАБОТКА ГАЛЛИЙ СКАНДИЙ ПРОМОТИРОВАННОГО ЦЕОЛИТОВОГО КАТАЛИЗАТОРА КОНВЕРСИИ УГЛЕВОДОРОДОВ ПОПУТНОГО НЕФТЯНОГО ГАЗА

Савицкий С.Ю.

*Кубанский государственный технологический университет, г. Краснодар  
e-mail: sysavitskiy@gmail.com*

**Аннотация.** В статье описывается влияние промоторов скандия и галлия на каталитическую активность цеолита. Приводятся экспериментальные данные по конверсии метана на галлий промотированном цеолите. Экспериментально доказана возможность применения галлий скандий промотированного цеолита в процессах ароматизации попутного нефтяного газа. Определены оптимальные технологические параметры эксплуатации промотированного цеолитного катализатора.

**Ключевые слова:** цеолит, катализатор, попутный нефтяной газ, ароматизация, конверсия метана

На данный момент Российская Федерация занимает одну из лидирующих позиции в мире по добыче природных углеводородов. Во время добычи нефти и ее последующей подготовки происходит выделение растворенного при пластовых условиях газа. Объем растворенного в нефти газа сильно зависит от типа месторождения, пластовых условий и свойств нефти. Из-за особенностей технологического процесса подготовки и переработки нефти большая часть выделившегося газа обладает достаточно небольшим избыточным давлением, что усложняет его транспортировку и переработку, по этому попутный нефтяной газ (ПНГ), как правило, сжигается на факельных установках, что приводит не только к невозможным потерям углеводородов, но и наносит экологический ущерб окружающей среде из-за выбросов в атмосферу вредных веществ, усугубляющих «парниковый эффект». С этой точки зрения проблема глубокой переработки ПНГ является актуальной как для организаций, добывающих и перерабатывающих нефть, так и для государства в целом. Разработка соответствующих процессов переработки ПНГ приведет к значительному повышению степени конверсии природных ресурсов и получению ценных химических продуктов.

В настоящее время попутный нефтяной газ в основном используется для получения синтез-газа с целью последующей переработки в более ценные продукты нефтехимического синтеза. Также ПНГ, а в частности гомологи метана, используют в качестве исходных веществ в процессе пиролиза с целью получения низших олефинов. В описанных выше процессах для получения конечного продукта ПНГ должен быть подвергнут ряду промежуточных превращений, что с технологической и экономической точки зрения неэффективно. Максимальную

эффективность имеют процессы непосредственной переработки ПНГ в нефтехимические продукты, т.к. например, затраты на получения синтез-газа составляют 70 - 80 % от стоимости получаемых из него продуктов.

Для прямого превращения метана и его гомологов в ценные нефтехимические продукты сырьевой ПНГ подвергается реакции ароматизации с получением бензола, толуола, ксилолов и других алкилароматических продуктов. Но для эффективной реализации данной технологии необходимо разработка универсальных катализаторов, которые в равной степени влияют как на ароматизацию метана, так и его низших гомологов.

За последние несколько лет было проведено большое количество исследований, посвященных прямой ароматизации метана и его гомологов на различных каталитических системах. Так были разработаны процессы получения бензола и толуола на цеолитах марки ЦВК, модифицированных Fe, Co, Mn. Следующим этапом исследований реакций конденсации гомологов метана является разработка методов синтеза высококремнеземных цеолитов семейства пентасил, которые показали высокую каталитическую эффективность. Ввиду необычной структуры (кремнеземный модуль  $> 20$ ) и их уникальных каталитических свойств, цеолиты типа пентасил применяются в процессах: ароматизации индивидуальных олефинов C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> и их смесей, изомеризации ксилолов, алкилирования ароматических углеводородов олефинами, превращения метана в метанол. Так же следует отметить, что процесс получения высокооктанового бензина из метанола протекает на цеолитовых катализаторах типа ZSM.

Известно, что высококремнеземные цеолиты в декатионированной форме при отсутствии дегидрирующих компонентов обладают способностью к ароматизации парафинов.

Для увеличения селективности по продуктам конденсации низших углеводородов применяют модифицирование декатионированных пентасилов различными элементами. Наиболее значительный промотирующий эффект получен при использовании платиновых металлов и других металлов VIII группы, а также элементов II и III групп (Cd, Zn, Ga) [1, 3, 4].

Величина селективности по ароматическим углеводородам при использовании катализатора Pt/H-ЦВМ примерно в два раза выше, чем на исходной H-форме при проведении экспериментов в сходных условиях [3]. Введение благородных металлов, в основном платины, приводит к существенному увеличению выхода продуктов ароматизации низших алканов. Наилучшие результаты получены при использовании в качестве промоторов кадмия, цинка, но при этом проявляется каталитическая активность только при конверсии гомологов метана, в то время как основной компонент попутного нефтяного газа, метан, не подвергается каталитическому превращению, что в значительной мере усложняет технологию конверсии попутного нефтяного газа в ценные нефтехимические продукты. Разра-

ботка универсального катализатора, проявляющего каталитическую активность как при конверсии метана, так и при превращении его гомологов значительно упростит и удешевит процесс переработки попутного нефтяного газа.

Для изучения процесса ароматизации метана и его гомологов был использован промышленный образец алюмосиликатного цеолита HCBM структуры ZSM-5. Из литературных источников [2, 5, 6] известно что промышленный алюмосиликатный цеолит HCBM со структурой ZSM-5 проявляет заметную каталитическую активность по отношению к пропан бутановой фракции при температуре близкой к 500 °С, преимущественно образуя продукты дегидрирования. При работе в температурном интервале 550 - 600 °С данный катализатор показывает степень конверсии более 27% и проявляет сравнительно высокую селективность в образовании ароматических углеводородов (бензол, толуол) – до 28%. Дополнительная подача воздуха в сырьевой поток не приводит к значительному увеличению селективности по продуктам ароматизации. При повторных испытаниях катализатора в тех же условиях наблюдается снижения каталитической активности до 6,7%, что можно связать с процессом закоксовывания катализатора. Конверсия метана на данном катализаторе полностью отсутствовала, что проверялось подачей чистой метановой фракции в реактор.

Для увеличения и изменения активности катализатора была предпринята попытка усиления действия промышленного катализатора HCBM, путем промотирования катализатора оксидами металлов. Промотирование цеолитовых катализаторов оксидами проводилось пропиткой исследуемого образца раствором нитрата соответствующей соли нужной концентрации с последующей прокалкой образца.

Для увеличения активности катализатора по метану образец исходного HCBM катализатора был промотирован введением оксида скандия (в количестве, соответствующем 1,5 % масс. скандия).

Полученный катализатор проявлял активность уже при 400 °С. В температурном интервале 600 - 650 °С он показал конверсию 50 - 62%, селективность в реакции ароматизации при 600 °С достигала 60,5%. Основными продуктами превращения на данном катализаторе являются толуол и бензол. Кроме того по результатам компонентного анализа входного и выходного потоков наблюдалась уменьшение массовой доли метана с 80,71% до 42,51%, что непосредственно указывает на каталитическое превращение метана. По отношению к исходному катализатору наблюдалось образование заметных количеств ксилолов и более сложных ароматических углеводородов. Данные по выходам продуктов при работе катализаторов приведены в табл. 1 и 2.

При повторных испытаниях катализатора наблюдалось практически полное отсутствие каталитической активности катализатора, что является прямым доказательством закоксовывания образца цеолита.

Таблица 1. НЦВМ, модифицированный оксидом скандия

Температура, °С	Выход продуктов ароматизации, мольн %			
	С7+	Бензол	Толуол	Ксилол
400	2,7	13,39	18,90	2,31
600	6	21,6	27,4	7
680	3,54	16,84	22,74	3,99

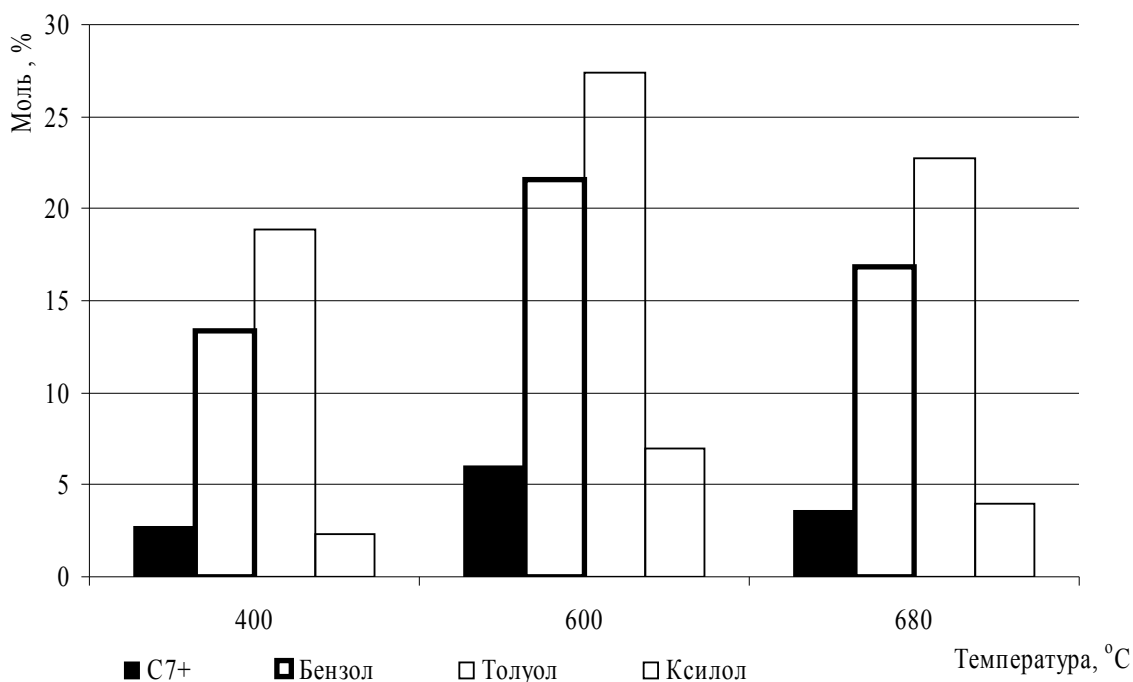


Рис. 1. Выход продуктов ароматизации попутного нефтяного газа на цеолите НЦВМ, модифицированном оксидом скандия при различных температурах

Для снижения степени закоксованности катализатора стандартный промышленный алюмосиликатный катализатор НЦВМ модифицировался оксидами галлия и скандия.

Таблица 2. НЦВМ, модифицированный оксидом скандия и оксидом галлия

Температура, °С	Выход продуктов ароматизации, мольн %			
	С7+	Бензол	Толуол	Ксилол
400	1,935	11,346	19,941	1,815
600	4,3	18,3	28,9	5,5
680	2,537	14,274	23,987	3,135

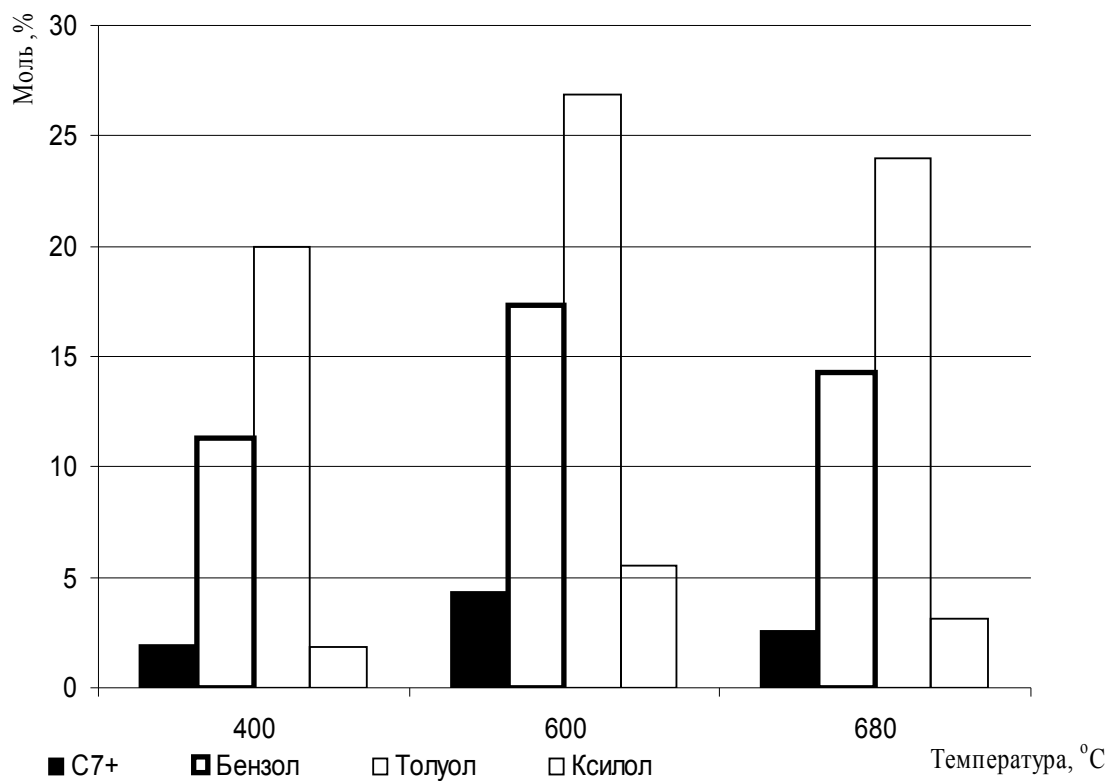


Рис. 2. Выход продуктов ароматизации попутного нефтяного газа на цеолите НЦВМ, модифицированном оксидом скандия и оксидом галлия при различных температурах

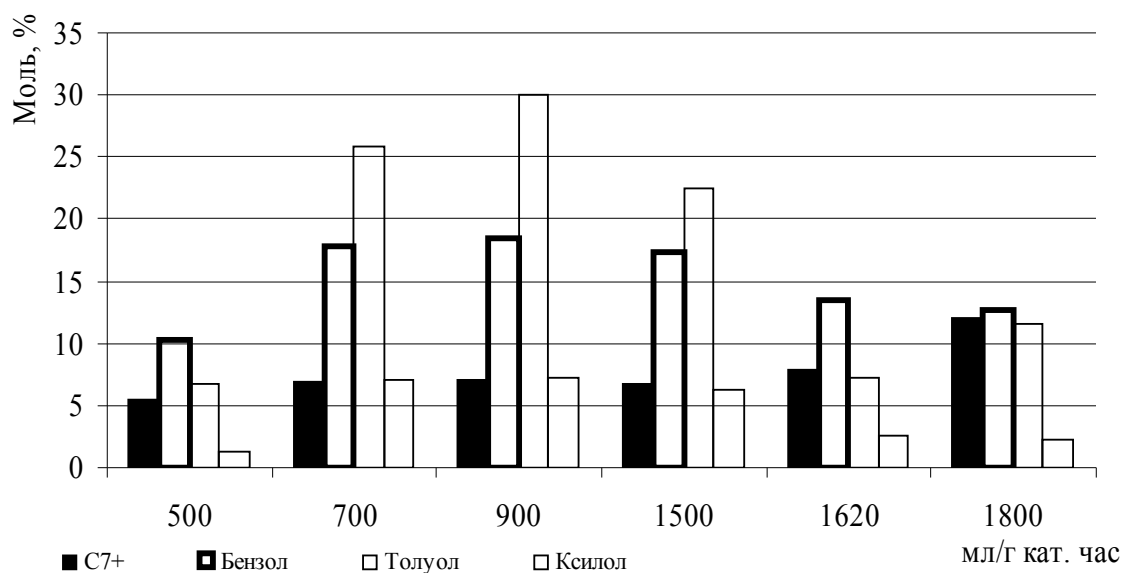


Рис. 3. Выход продуктов ароматизации ПНГ на промотированном оксидами скандия и галлия цеолите НЦВМ при различных скоростях подачи сырья W

Из результатов проведенных исследований можно заключить, что температурный интервал от 600 до 640 °С является оптимальным ввиду того, что выход всех продуктов ароматизации на катализаторе достигал максимума, а при дальнейшем увеличении температуры степень ароматизации сырьевых компонентов уменьшалась. Так же необходимо изучить влияние скорости подачи сырья в реактор, это связано с возможностью изменения производительности катализатора по целевым продуктам из-за влияния времени контакта сырьевого газа с катализатором.

Исходя из приведенных на рис. 3 экспериментальных данных, можно заключить, что оптимальными параметрами работы катализатора являются: температурный интервал от 600 до 640 °С и скорость подачи сырьевого газа от 700 до 1500 мл/г катализатора в час. Изменение степени конверсии обусловлено диффузионными затруднениями, связанными со скоростью потока реагентов.

По результатам исследований можно сделать вывод, что оксид скандия может являться эффективным промотором цеолита НЦВМ в процессе ароматизации метана и его гомологов. Впервые исследовано совместное промотирующее действие оксидов скандия и галлия. Показан существенный прирост каталитической активности образца при одновременном введении указанных промоторов. На данном катализаторе получены выходы продуктов ароматизации ПНГ – 62,9%; степень конверсии метана с учетом образования метана в качестве побочного продукта в процессах ароматизации составила 57%.

### Литература

1. Шпиро Е.С, Тулеуова Г.Ж., Зайковский В.И. и др. // Кинетика и катализ. 1989. Том 30. № 4. С. 939.
2. Mole T., Anderson J.R., Creer G. The reaction of propane over ZSM-5-H and ZSM-5-Zn zeolite catalysts // Applied Catalysis. 1985. Volume 17, Issue 1. PP. 141 - 154. DOI: 10.1016/S0166-9834(00)82709-8
3. Дорогочинский А.З., Крупина Н.Н. Проскурин А.Л. Ароматизация этана на порошкосодержащих цеолитах типа ультрасил // Нефтехимия. 1986. Том 26. №3. С. 332.
4. Matus E.V., Ismagilov I.Z., Sukhova O.B, Zaikovskii V.I., Tsikoza L.T., Ismagilov Z.R., Moulijn J.A. Study of methane dehydroaromatization on impregnated Mo/ZSM-5 catalysts and characterization of nanostructured molybdenum phases and carbonaceous deposits // Industrial and engineering chemistry research. 2007. Vol. 46. Issue 12. PP. 4063 - 4074. DOI: 10.1021/ie0609564
5. Мельников В.Б., Грунь Е.А. Утилизация попутного нефтяного газа каталитическим сжиганием // Химическая технология. 2006. №2. С. 13 - 15.
6. Vosmerikov A.V., Zaykovskii V.I., Korobitsyna L.L., Kodenev E.G., Kozlov V.V., Echevskii G.V. Catalysts for non-oxidative methane conversion // Studies in surface science and catalysis. 2006. Volume 162. PP. 913 - 920. DOI: 10.1016/S0167-2991(06)80997-3

## DEVELOPMENT OF GALLIUM, SCANDIUM PROMOTORED ZEOLITE CATALYST FOR ASSOCIATED PETROLEUM GAS PROCESSING

S.Yu. Savitskii

*Kuban State Technological University, Krasnodar, Russia*

*e-mail: sysavitskiy@gmail.com*

**Abstract:** *This paper describes the effect of scandium and gallium promoter on the catalytic activity of the zeolite. Experimental data for the conversion of methane on gallium promoted zeolite. Experimentally proved the possibility of using scandium gallium promoted zeolite in the aromatization process associated petroleum gas. Certain optimal technological parameters of operation promoted zeolite catalyst.*

**Keywords:** *zeolite catalyst, associated gas, aromatization, conversion of methane*

### References

1. Shpiro E.S, Tuleuova G.Zh., Zaikovskii V.I. et al. *Kinetika i kataliz - Kinetics and catalysis*, 1989, Volume 30, Issue 4, p. 939.
2. Mole T., Anderson J.R., Creer G. The reaction of propane over ZSM-5-H and ZSM-5-Zn zeolite catalysts, *Applied Catalysis*, 1985, Volume 17, Issue 1. pp. 141 - 154. DOI: 10.1016/S0166-9834(00)82709-8
3. Dorogochinskii A.3., Krupina N.N. Proskurin A.L. Aromatizatsiya etana na poroshkosoderzhashchikh tseolitakh tipa ul'trasil (Aromatization of ethane on the powder-containing zeolites, such as ultrasil), *Neftekhimiya*, 1986, Volume 26, Issue 3, p. 332.
4. Matus E.V., Ismagilov I.Z., Sukhova O.B, Zaikovskii V.I., Tsikoza L.T., Ismagilov Z.R., Moulijn J.A. Study of methane dehydroaromatization on impregnated Mo/ZSM-5 catalysts and characterization of nanostructured molybdenum phases and carbonaceous deposits, *Industrial and engineering chemistry research*, 2007, Vol. 46. Issue 12, pp. 4063 - 4074. DOI: 10.1021/ie0609564
5. Mel'nikov V.B., Grun' E.A. Utilizatsiya poputnogo neftyanogo gaza kataliticheskim szhiganiem (Associated petroleum gas utilization by catalytic popping), *Khimicheskaya tekhnologiya - Chemical Engineering*. 2006. Issue 2. pp. 13 - 15.
6. Vosmerikov A.V., Zaykovskii V.I., Korobitsyna L.L., Kodenev E.G., Kozlov V.V., Echevskii G.V. Catalysts for non-oxidative methane conversion, *Studies in surface science and catalysis*. 2006, Volume 162, pp. 913 - 920. DOI: 10.1016/S0167-2991(06)80997-3