

РЕГЕНЕРАЦИЯ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Исмаилова С.С.

Исмаилова Сабира Сабир – доктор философии по химическим наукам, ассистент, химико-технологический факультет, кафедра химии и технологии неорганических соединений, Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности, г. Баку, Азербайджанская Республика

Аннотация: одним из наиболее эффективных методов регенерации отработанных катализаторов и адсорбентов является термическая десорбция, основной характеристикой которой является зависимость энергии десорбции поглощённого вещества от степени заполнения адсорбционной поверхности. Для определения указанной зависимости обычно используют метод термогравиметрии. Нами были проведены исследования режимов регенерации закоксированных образцов цеолитсодержащих катализаторов, а также образцов катализаторов с различным содержанием кокса после деароматизации бензина посредством дифференциально-термического анализа.

Ключевые слова: бензин, катализаторы, цеолиты, регенерация.

УДК 665.633.8.097:661.183.6

ВВЕДЕНИЕ

Действующие и перспективные экологические требования к бензинам и керосинам ограничивают содержание в них аренов. В странах Западной Европы уже с 2000 г. соблюдаются нормы на выбросы автомобильных бензинов Евро-3, регламентирующие максимальное содержание бензола не более 1,0 % (АрУ не выше 42 %). С 2005 г. начал действовать стандарт Евро-4, более жестко ограничивающий сумму АрУ (до 30 %). В перспективе в составе автомобильных бензинов содержание АрУ должно быть снижено до 20-25 % (в том числе бензола до 0,8 %, в дальнейшем до нуля) [1].

Процессы каталитической гидродеароматизации осуществляются при высоких давлениях и требуют использования дорогостоящих катализаторов. Несмотря на то, что процессы экстракционной деароматизации протекают при относительно низких температурах и давлении, применяемые экстрагенты в большинстве случаев являются экологически небезопасными.

Для разработки технологии деароматизации бензиновых и керосиновых фракций алкилированием актуальным и практически значимым является проведение работ по выбору эффективных гетерогенных-цеолитных катализаторов.

Учитывая тенденцию в мировой нефтепереработке и нефтехимии по переводу процессов алкилирования на эффективные цеолитные катализаторы, разработка промышленного процесса деароматизации моторных топлив алкилированием на гетерогенных катализаторах является актуальной проблемой [2, 3].

Водородная форма катализатора цеолитной структуры ZSM-5, при деароматизации бензинокеросиновых фракций алкилированием ароматических углеводородов (АрУ) входящих в их состав, оказалась наиболее эффективной [4, 5]. Так, при деароматизации бензина алкилированием стиролом наибольшая конверсия ароматических углеводородов наблюдается при массовом соотношении ароматические углеводороды: олефин равном 1:1 (76,1%), при полном превращении стирола. При этом содержание ароматических углеводородов в составе бензиновой фракции составило 6,51 мас. %. Были определены содержания ароматических углеводородов в бензине после алкилирования бензина стиролом, также при отношении АрУ: стирол равным 1:0,2 и 1:0,5. Степень превращения ароматических углеводородов в этих условиях составило 17,35 и 38,0%, соответственно. Ниже в табл. приведены октановые числа деароматизированных образцов бензинов.

Таблица 1. Октановые числа деароматизированных образцов бензина

№	Образцы бензинов	Остаточное количество АрУ, мас. %	Октановое число, ИМ
1	Исходный	22,58	86
11	Деароматизированный при соотношении АрУ:стирол=1:0,2	19,42	84
12	Деароматизированный при соотношении АрУ:стирол=1:0,5	15,31	79
2 3	Деароматизированный при АрУ:стирол =1:1	6,51	72

Как следует из таблицы, снижение количества АрУ способствует уменьшению ОЧ деароматизированных образцов бензина. Однако, наблюдаемое снижение октанового числа не столь резкое, которое можно было бы прогнозировать.

Применение цеолитного катализатора при алкилировании бензина стиролом позволяет получать компонент топлив для двигателей внутреннего сгорания, который характеризуется хорошими экологическими характеристиками, т.к. содержит не более 6,51 мас. % ароматических углеводородов и в основном представлен легкими парафинонафтеновыми углеводородами, образующие при сгорании минимальные количества вредных веществ. Однако применяемый катализатор со временем теряет свою активность, и по этому необходимо его периодическая регенерация.

Одним из наиболее эффективных методов регенерации отработанных катализаторов и адсорбентов является термическая десорбция, основной характеристикой которой является зависимость энергии десорбции поглощённого вещества от степени заполнения адсорбционной поверхности. Для определения указанной зависимости обычно используют метод термогравиметрии. Нами были проведены исследования режимов регенерации закоксованных образцов цеолитсодержащих катализаторов, а также образцов катализаторов с различным содержанием кокса посредством дифференциально-термического анализа.

Известно, что в промышленных процессах вследствие подачи воздуха на регенерацию отмечается значительное количество продуктов неполного сгорания, в т.ч. кислородсодержащих, что, безусловно, ухудшает экологию. Поэтому необходимо добиваться сокращения времени регенерации, снижения затрат энергии и улучшения экологической обстановки на производстве.

Дериватографические исследования закоксованных катализаторов проводились на приборе марки Паулик-Паулик-Эрдей в интервале температур 20-1000°C и скорости нагрева 10°C/мин (рис. 1-2).

Типичные кривые ТГ, ДТГ и ДТА приведены на рис. 1 и 2. Условия исследования:

- масса катализатора – 500 мг; - чувствительность ТГ – 100 мг;
- чувствительность ДТГ 1:10; - чувствительность ДТА 1:5;
- скорость нагрева 10°C/мин.

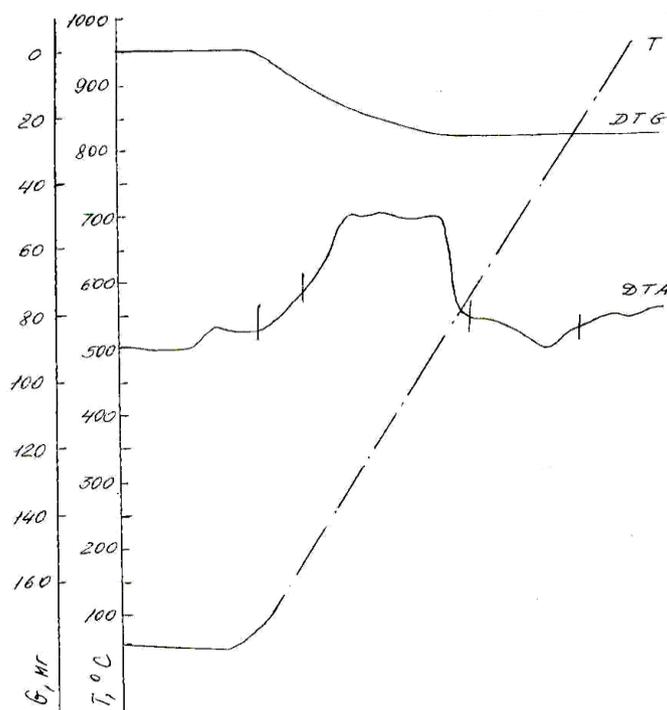


Рис. 1. Дериватограмма исходного образца HZSM-5 (90)

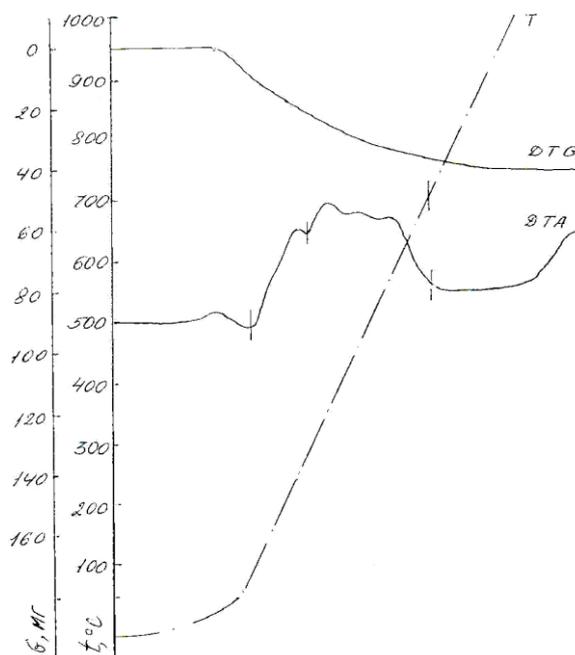


Рис. 2. Дериватограмма закоксованного образца HZSM-5(90) (содержание кокса в катализаторе 3,4 мас. %.)

Из рисунков видно, что прогрев катализаторов, не содержащих коксовых отложений, сопровождается потерей массы для катализатора. Здесь же наблюдается эндотермический эффект в интервале температур 30-210°C, который можно объяснить удалением адсорбированной воды из внутренней структуры катализатора.

Дальнейшее повышение температуры до 900°C сопровождается достаточно плавным снижением массы катализатора, по-видимому, связанным с дегидроксилированием его поверхности. Незначительный эндотермический эффект, сопровождающийся потерей массы наблюдается в интервале температур 680-850°C. Этот эффект может быть объяснен разрушением кристаллической пористой структуры цеолитного катализатора при повышенных температурах.

Дериватографические исследования также показали, что и закоксованные катализаторы теряют влагу в интервале температур 30-210°C, однако повышенное количество скорее всего объясняется содержанием смолообразных коксовых отложений.

Проведены исследования влияния режима регенерации катализаторов в различных условиях на показатели деароматизации бензина.

Выявлено, что компоненты автомобильных бензинов, полученные на катализаторах, регенерированных с использованием циркуляции продуктов окисления, не уступают по величине октанового числа компонентам автомобильных бензинов, полученным на катализаторах, регенерированном азотно-кислородной смесью без рециркуляции. Следовательно, можно сократить расход технического азота, используемого для процесса регенерации, и, соответственно, количество газовых выбросов, сохранив при этом качественные характеристики получаемого компонента автобензина.

Таким образом, был определен оптимальный температурный интервал для проведения регенерации исследуемых образцов катализаторов, который находится в интервале ниже температуры начала структурных изменений катализатора, т.е. 680°C (по-видимому, максимальная температура регенерации не должна превышать 550-600°C). Отработаны методики регенерации катализаторов азотно-кислородной смесью, а также проведены испытания активности катализатора в процессе деароматизации бензиновых фракций.

Список литературы

1. Герзалиев И.М., Цодиков М.В., Хаджиев С.И. Нефтехимия, 2009. Т. 49. № 1. С. 3-8.
2. Мустакимов Э.Р., Чиркунов Э.В., Харламбиди Х.Э. Химия и химическая технология, 2003. т. 46. вып. 2. С. 53-56.
3. Боруцкий П.Н., Козлова Е.Г., Подклетнова Н.М. и др. Нефтехимия, 2007. т. 47. № 4. С. 276-288.
4. Амирова С.С., Салимова Н.А. Деароматизация керосиновой фракции, Известия высш. технич. учебн. заведений Азербайджана. № 3, 2006, с. 23-26.
5. Исмаилова С.С. Деароматизация бензина, Нефтепереработка и нефтехимия, 2011. № 12. С. 40-43.

