

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ,  
ПАССИВИРОВАННЫХ ОЛОВОМ И СВИНЦОМ,  
ПРИ ПОЛУЧЕНИИ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ  
ИЗ ПРОПАН-БУТАНОВЫХ ФРАКЦИЙ**

PHYSICAL AND CHEMICAL RESEARCHES OF THE CATALYST PASSIVATED  
BY TIN AND LEAD WHEN RECEIVING AROMATIC HYDROCARBONS  
FROM PROPANE-BUTANE FRACTIONS

**А.С. Кривошеева, Н.А. Григорьева**  
(Aleksandra S. Krivosheeva, N.A. Grigorieva)

**Российский государственный университет нефти и газа (НИУ)  
имени И.М. Губкина**

(Gubkin Russian State University of Oil and Gas (National Research University))

В работе приводятся данные физико-химического анализа, выполненного с помощью термопрограммируемой десорбции аммиака, направленного на исследования причин снижения конверсии и повышения селективности и выхода ароматических углеводородов цинк-содержащих катализаторов, в которые дополнительно добавлены олово и свинец. Приводятся данные об изменениях количества активных центров и кислотности катализаторов в зависимости от содержания олова и свинца.

Data of the physical and chemical analysis made by means of a thermoprogrammable desorption of the ammonia directed to researches of the reasons of decrease in conversion and increase in selectivity and an exit of aromatic hydrocarbons zinc - the containing catalysts to which tin and lead are in addition added are provided in work. Data on changes of number of the active centers and acidity of catalysts depending on the content of tin and lead are provided.

**Ключевые слова:** физико-химические исследования, аммиак, ароматические углеводороды.

**Key words:** physical and chemical researches, ammonia, aromatic hydrocarbons, benzene.

Физико-химические исследования катализаторов позволяют глубже «заглянуть» в сущность каталитических процессов и подтвердить или понять скрытые причины, по которым протекает тот или иной каталитический процесс. Это относится и к зависимостям, возникающим при получении ароматических углеводородов из пропан-бутановой фракции, так как только совместное рассмотрение данных, полученных на лабораторной установке по конверсии, выходу и селективности и данных физико-химических исследований позволяет осознанно оптимизировать состав катализаторов и оптимизировать параметры процесса.

Ранее полученные данные позволили установить, что добавки в состав Zn-цеолитных катализаторов ароматизации пропан-бутановых фракций свинца или олова повышают их характеристики при получении ароматических углеводородов, а также способствуют снижению коксообразования и доли полиядерных углеводородов в продуктах реакции, увеличивают режрегенерационный пробег. Тем не менее, механизм уменьшения выхода полиядерных углеводородов и отложения кокса не понятен.

Наличие в этих катализаторах кислотных центров различного типа определяет их свойства в ряде каталитических процессов – крекинг и гидрокрекинг, изомеризация углеводородов и др. Для определения общей кислотности катализаторов, а также долей кислотных центров различной силы и их изменения при введении свинца и олова был использован метод термопрограммированной десорбции аммиака.

Общая кислотность образцов, определенная по термодесорбции аммиака, колеблется в пределах 1,22-1,73 ммоль/г, и имеет тот же порядок, что и кислотность носителей-цеолитов, приводимая в литературе. Кислотность пассивированного оловом (в оптимальном количестве) ГАС примерно равна кислотностям пассивированного оловом и свинцом (в оптимальном количестве) Zn-ЦВМ (30). Изменение между катализаторами, пассивированными оловом и свинцом, мала, что позволяет предполагать близкий механизм их действия (блокировка наиболее активных каталитических центров). Различие при введении в состав Zn-цеолитном катализатора олова или свинца фиксируются только после обработки полученных данных ТПД аммиака и определяется в различной силе при понижении кислотности средне- и высокотемпературных центров.

При рассмотрении результатов ТПД аммиака можно увидеть, что при введении олова или свинца изменяется количество активных центров (уменьшение общей кислотности). Например, при пассивировании катализатора Zn-ZSM-5 оловом снижается доля высокотемпературных центров; при пассивировании катализатора Zn-ZSM-5 свинцом снижается доля высокотемпературных центров и уменьшается максимум пика десорбции аммиака с высоких температур, что свидетельствует об уменьшении количества и активности высокотемпературных кислотных центров. При пассивировании катализатора Zn-ЦВМ оловом снижается доля высокотемпературных центров; при пассивировании катализатора Zn-ZSM-5 свинцом снижается доля среднетемпературных центров и уменьшается максимум пика десорбции аммиака с высокотемпературных центров, что свидетельствует об уменьшении их силы (некоторые кривые приведены на рисунке 1).

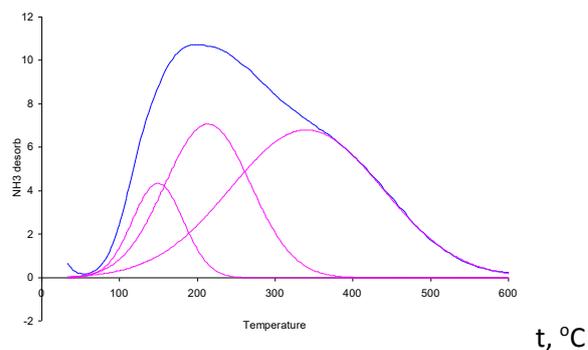
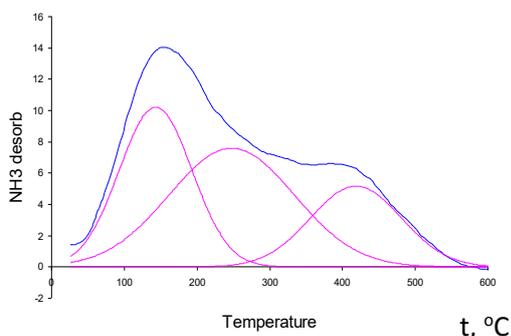


Рисунок 1 – ТПД аммиака катализаторов

5%Zn ЦВМ-30

5%Zn-2%Ga-0,25% Sn ЦВМ-30

(среднетемпературные центры  $T_{MAX}= 250^{\circ}C$ ,  
высокотемпературные центры  $T_{MAX}= 420^{\circ}C$ )

(среднетемпературные центры  $T_{MAX}= 230^{\circ}C$ ,  
высокотемпературные центры  $T_{MAX}= 370^{\circ}C$ )

Таким образом, путём изучения ТПД аммиака показано, что механизм действия олова и свинца заключается в блокировании наиболее активных высокотемпературных центров цеолитов. Это проявляется в уменьшении коксо- и метанообразования.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ароматизация пропан-бутановой фракции на модифицированном пентасиле / Лapidус А.Л., Козлов А.М., Худяков Д.С., Дергачев А.А. // Газохимия. - 2010. - № 6. - С. 16-18.
2. Ароматизация пропан-бутановой фракции на пентасиле, модифицированном солями цинка / Козлов А.М., Худяков Д.С., Лapidус А.Л., Дергачёв А.А. // Технологии нефти и газа. - 2011. - № 1 (72). - С. 7-10.
3. Ароматизация смеси алканов  $C_3-C_4$  на Zn-пентасиле, модифицированном оловом и свинцом / Лapidус А.Л., Козлов А.М., Худяков Д.С., Дергачев А.А. // Известия Академии наук. Серия химическая. - 2011. - № 3. - С. 572.

УДК 665.725

### СЖИЖЕННЫЙ ПРИРОДНЫЙ ГАЗ КАК ТОПЛИВО ДЛЯ ВСЕХ ВИДОВ ТРАНСПОРТА

LIQUEFIED NATURAL GAS AS FUEL FOR ALL MODES OF TRANSPORT

**А.Д. Кондратенко, Ф.Г. Жагфаров**

(Andrey D. Kondratenko, F.G. Zhagfarov)

**Российский государственный университет нефти и газа  
(национальный исследовательский университет)**

**имени И.М. Губкина**

(Gubkin Russian State University of Oil and Gas (National Research University))

В статье рассмотрена возможность использования сжиженного природного газа на всех видах транспорта (морском, железнодорожном,