



УДК 661.715.7

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

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

Козлов Андрей Михайлович

кандидат технических наук, доцент,
доцент кафедры оборудования нефтегазопереработки,
Российский государственный университет нефти и газа (НИУ)
имени И.М. Губкина
kozlov.a@gubkin.ru

Kozlov Andrey Mikhaylovich

Candidate of Technical Sciences,
Associate Professor,
Associate Professor of the equipment of
oil and gas processing,
Russian state university of oil and gas (NIU)
of I.M. Gubkin
kozlov.a@gubkin.ru

Аннотация. 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.

Annotation. 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, бензол.

Keywords: 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. Одним из распространённых способов определения физико-химических характеристик как катализаторов, так и адсорбентов являются термические исследования, также такие данные широко применяются в инженерных расчётах [1–4].

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). Различия при введении в состав Zn-цеолитного 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).

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.

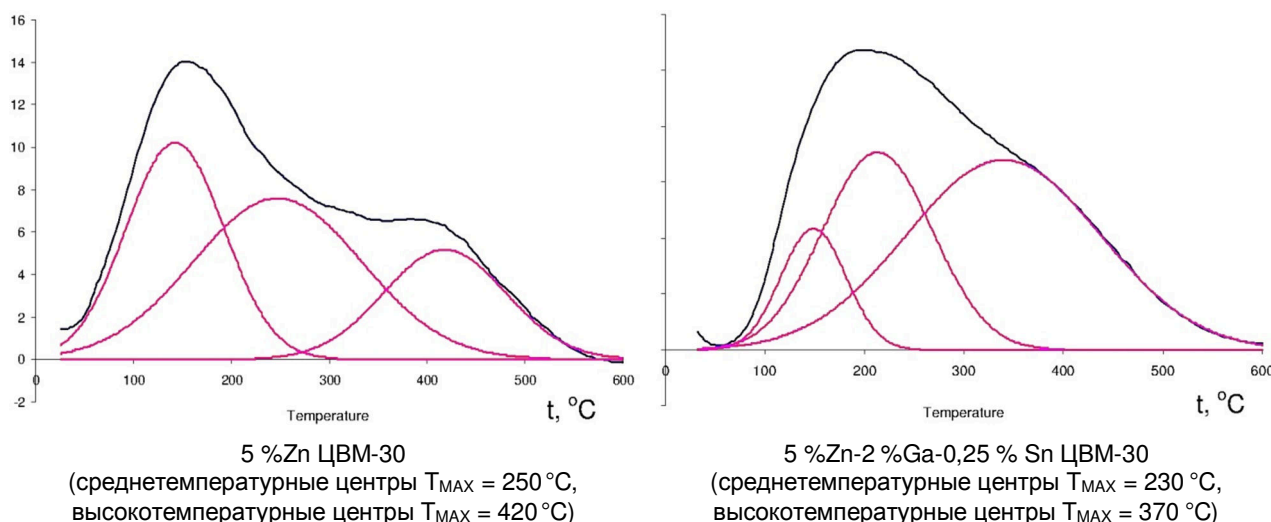


Рисунок 1 – ТПД аммиака катализаторов

Литература:

1. Карпов А.Б., Козлов А.М. Разработка адсорбционно-селективных технологий выделения гелия // Сборник тезисов 69-ой Международной молодежной научной конференции «НЕФТЬ И ГАЗ – 2015». – М. : РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, 2015. – 161 с.
2. Трифонова И.Н., Козлов А.М. Определение ёмкости цеолитов для глубокой очистки газа перед ожижением // Сборник тезисов Десятой всероссийской конференции молодых ученых, специалистов и студентов «Новые технологии в газовой промышленности» (газ, нефть, энергетика). – М. : РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, 2013. – 151 с.
3. Стенина Н.Д., Козлов А.М. Определение емкости цеолитов для подготовки природного газа к сжижению // Сборник тезисов 71-ой Международной молодежной научной конференции «Нефть и газ – 2017». – М. : РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, 2017. – 453 с.
4. Кондратенко А.Д., Карпов А.Б., Мещерин И.В. Расчет установки сжижения гелия : методические указания к курсовому проектированию. – М. : РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, 2017. – 23 с.

References:

1. Karpov A.B., Kozlov A.M. Development of adsorptive and selective technologies of release of helium // Collection of theses of the 69th International youth scientific conference «OIL And GAZ – 2015». – M. : Russian state university of oil and gas (NIU) of I.M. Gubkin, 2015. – 161 p.
2. Trifonova I.N., Kozlov A.M. Determination of capacity of zeolites for deep purification of gas before liquefaction // Collection of theses of the Tenth All-Russian conference of young scientists, experts and students «New technologies in the gas industry» (gas, oil, power). – M. : Russian state university of oil and gas (NIU) of I.M. Gubkin, 2013. – 151 p.
3. Stenina N.D., Kozlov A.M. Determination of capacity of zeolites for preparation of natural gas for liquefaction // Collection of theses of the 71st International youth scientific conference «Oil and Gas – 2017». – M. : Russian state university of oil and gas (NIU) of I.M. Gubkin, 2017. – 453 p.
4. Kondratenko A.D., Karpov A.B., Meshcherin I.V. Helium liquefaction installation calculation : methodical instructions to course design. – M. : Russian state university of oil and gas (NIU) of I.M. Gubkin, 2017. – 23 p.