

УДК 661.716.1.3.4+661.715.7

Ароматизация смеси алканов C_3-C_4 на Zn-пентасиле, модифицированном оловом и свинцом

А. Л. Липидус,^а А. М. Козлов,^{а*} Д. С. Худяков,^а А. А. Дергачев^б

^аРоссийский государственный университет нефти и газа им. И. М. Губкина,

Российская Федерация, 119991 Москва, Ленинский просп., 65.

Факс: (499) 135 8895. E-mail: akozlov@pochtamt.ru

^бИнститут органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук,

Российская Федерация, 119991 Москва, Ленинский просп., 47.

Факс: (499) 135 5328

Модифицирование Zn-содержащего пентасила H-ZSM-5 оловом и свинцом приводит к снижению выхода ароматических углеводородов C_{10+} из алканов C_3-C_4 . При этом высокая селективность образования продуктов ароматизации сохраняется.

Ключевые слова: ароматизация, алканы C_3-C_4 , пентасил, модифицированные цеолиты, цинк, свинец, олово.

На Zn-содержащих цеолитах семейства пентасила из алканов C_3-C_4 образуются ароматические углеводороды состава C_6-C_{10+} ,¹⁻⁴ при этом наиболее ценными продуктами являются углеводороды C_6-C_8 . Кроме того, присутствие в продуктах ароматизации конденсированных соединений может вызывать дезактивацию катализаторов за счет коксообразования. Поэтому проблема снижения доли тяжелых углеводородов является важной при разработке эффективных цеолитных катализаторов ароматизации низкомолекулярных алканов. До настоящего времени в литературе нет данных о роли олова и свинца как компонентов каталитических систем на основе цеолитов.

В настоящей работе сделана попытка направленного изменения состава продуктов ароматизации на Zn-пентасиле путем введения добавок олова и свинца.

Экспериментальная часть

Превращения смеси пропана и бутанов (соотношение 2.5 : 1) исследовали на пентасиле H-ZSM-5 ($SiO_2/Al_2O_3 =$

$= 90$), который содержит 5 мас.% Zn, внесенного методом пропитки из нитрата цинка. Для модифицирования Zn-содержащего пентасила применяли хлориды свинца и олова. Опыты проводили при атмосферном давлении, температуре 600 °C и объемной скорости 300 ч⁻¹. Газообразные продукты ароматизации анализировали на хроматографе «Хроматек-Кристалл 500» на набивных колонках, заполненных цеолитом 13X и оксидом алюминия, модифицированным вазелиновым маслом. Анализ жидких продуктов ароматизации проводили с помощью капиллярной колонки с неполярной фазой OV-1. Полученные результаты представлены в таблице 1.

Обсуждение полученных результатов

Из данных таблицы 1 следует, что при увеличении содержания свинца или олова в Zn-ZSM-5 селективность образования ароматических углеводородов сохраняется достаточно высокой, хотя их выход незначительно снижается. Выход ароматических углеводородов состава C_{10+} уменьшается более чем в 3 раза, а выход метана на модифициро-

Таблица 1. Зависимость основных параметров процесса ароматизации алканов C_3-C_4 при 600 °C и объемной скорости 300 ч⁻¹ от содержания добавки (М) в катализаторе Zn-ZSM-5

М	Отношение М/Zn (мол.)	Конверсия %	Селективность %	Выход (%)		
				C_6-C_9	C_{10+}	CH_4
Sn	0	89.3	56.9	40.3	10.5	13.8
	0.05	82.1	56.7	41.4	5.2	16.0
	0.10	80.5	58.6	42.9	4.2	15.3
	0.15	80.8	54.0	39.7	3.9	16.0
	0.25	52.4	60.0	30.0	1.4	13.1
Pb	0.05	79.2	56.2	38.3	6.2	15.5
	0.10	78.5	59.4	44.2	2.4	13.4
	0.15	73.6	50.9	34.7	2.8	12.7
	0.25	64.8	61.2	36.8	2.9	10.2

ванных пентасилах колеблется в пределах от 10 до 16 мас.%. В результате модифицирования в продуктах ароматизации преобладают бензол, толуол и ксилолы.

Таким образом, впервые показана возможность регулирования состава продуктов ароматизации алканов C₃—C₄ путем введения в Zn-пентасилы олова или свинца. Найдена оптимальная концентрация добавки (Sn/Zn = 0.15, Pb/Zn = 0.1), позволяющая снизить выход конденсированных ароматических углеводородов (нафталина и его производных) в 2—4 раза.

Список литературы

1. A. L. Lapidus, A. A. Dergachev, *Proc. GKMK-Conference*, Munich, Germany, 2004, 193.
2. G. Caeiro, R. H. Carvalho, X. Wang, M. A. N. D. A. Lemos, F. Lemos, M. Guisnet, F. Ramôa Ribeiro, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2006, **255**, 133.
3. А. Л. Лапидус, А. А. Дергачев, В. А. Костина, А. А. Силакова, *Нефтехимия*, 2008, **48**, № 2, 83 [*Petroleum Chem. (Engl. Transl.)*, 2008, **48**, No. 2, 83].
4. V. B. Kazansky, *J. Catal.*, 2003, **216**, 192.

Поступило в редакцию 25 февраля 2011;
после доработки — 29 марта 2011