



личение содержания насыщенных углеводородов изостроения (с 22.4 до 36.2 мас.%) и ароматических углеводородов (с 6.4 до 47.2 мас.%), что приводит в свою очередь к увеличению октанового числа на 29 пунктов при 400°C.

Таким образом, исследование превращения н-гексана на висмутхромовоцеолитном катализаторе показало, что в катализате с ростом температуры уменьшается суммарное содержание продуктов изомеризации (с 18.1 до 3.0 мас.%), максимальное значение ароматических углеводородов достигает 16.5% при 450°C при минимальном образовании бензола (0.8 мас.%).

Облагораживание бензиновой фракции на висмутхромовоцеолитном катализаторе приводит к увеличению содержания насыщенных углеводородов изостроения и ароматических углеводородов, способствующих росту октанового числа на 29 пунктов при 400°C (с 76.8 до 106.4). Содержание бензола составляет 1,4 мас.%, что соответствует экологическим требованиям к моторным топливам.

УДК 544.478.13

## ИССЛЕДОВАНИЕ АКТИВНОСТИ Pt-СОДЕРЖАЩЕГО ЦЕОЛИТНОГО КАТАЛИЗАТОРА В ПРОЦЕССЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРОПАН-БУТАНОВОЙ СМЕСИ

Р.И. Кузьмина, М.П. Фролов, А.В. Восмериков\*, Н.А. Юркин\*\*

Саратовский государственный университет  
E-mail: mpfrolov@mail.ru

\* Учреждение Российской Академии наук Институт химии нефти СО РАН, Томск

\*\* ЗАО НПП «Химико-технологический центр», Новосибирск

Исследовано превращение пропан-бутановой смеси на платино-содержащем цеолитном катализаторе при температуре 300–500°C. Показано, что с повышением температуры проведения процесса возрастает выход ароматических углеводородов, а максимальное количество аренов C<sub>6</sub>–C<sub>8</sub> достигает 40.0 мас.% при 500°C и объемной скорости подачи сырья 100 ч<sup>-1</sup>. Конверсия бутанов при этом составляет 94.0%.

**Ключевые слова:** пропан, бутан, цеолит, алюмосиликат, ароматические углеводороды, платина, конверсия, селективность.

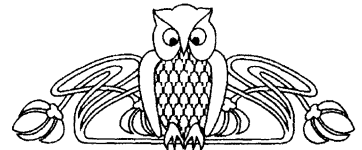
**Research of Activity Pt-containing Zeolite Catalyst in Process of the Conversion of the Propane-Butane Mixture**

R.I. Kuzmina, M.P. Frolov, A.V. Vosmerikov, N.A. Yurkin

Conversion of the propane-butane mixture at presence Pt-containing zeolite catalyst is researched at 300–500°C. It is shown that with increase in temperature of carrying out of process the yield of aromat-

### Список литературы

1. Липидус А.Л., Ментюков Д.А., Дергачев А.А. и др. Изомеризация н-гексана на Pt-содержащих цеолитах L и эрионите // Нефтепереработка и нефтехимия. 2005. №7. С.9.
2. Смирнов В.К., Талисман Е.Л., Капустин В.М., Бабаева И.А. Промышленный опыт среднетемпературной изомеризации легкой бензиновой фракции // Нефтепереработка и нефтехимия. 2005. №2. С.14.
3. Степанов В.Г., Ионе К.Г. Цеолитные катализаторы в процессах переработки углеводородного сырья в высокооктановые автобензины // Химическая промышленность. 1996. №3. С.59.
4. Степанов В.Г., Ионе К.Г. Производство высокооктановых автобензинов процессом цеоформинг // Химическая промышленность. 1999. №10. С.3.
5. Stepanov V.G., Ione K.G., Snytnikova G.P. Zeolite catalysts in upgrading of low octane hydrocarbon feedstocks to unleaded gasoline // Catalysis in petroleum refining and petrochemical industries. 1996. Vol.100. P.477.
6. Stepanov V.G., Ione K.G., Shoenfeld R. New zeoforming process for gasoline over zeolite catalysts and its industrial application // Heterogeneous Catalysis: Proc. 9th Intern. Symp. Varna, 2000. P.853.
7. Применение цеолитов в катализе / Под ред. Г.К. Борескова, Х.М. Миначева. Новосибирск, 1977. 192 с.



ic hydrocarbons, the maximum quality aromatics C<sub>6</sub>–C<sub>8</sub> increases reaches 40.0%wt at 500°C and a feed space velocity of raw materials 100 h<sup>-1</sup>. Conversion butanes thus reach is 94.0%.

**Key words:** propane, butane, zeolite, aluminosilicate, aromatic hydrocarbons, platinum, conversion, selectivity.

В последние годы в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности цеолитсодержащие катализаторы находят все более широкое применение. Цеолиты определяют высокую активность, селективность и стабильность катализаторов в таких процессах, как каталитический крекинг, гидрокрекинг, изомеризация парафиновых и ароматических углеводородов [1, 2]. Кроме



того, цеолиты обладают уникальной способностью превращать низшие парафины и алкены в высокомолекулярные продукты в процессах олигомеризации и дегидроциклизации. В настоящее время вырос интерес к цеолитам пентасиловой структуры как катализаторам ароматизации низкомолекулярных парафиновых углеводородов. Высококремнеземные цеолиты модифицируются различными металлами для усиления их гидрирующей-дегидрирующей функции [3–7]. Платина – наиболее распространенный дегидрирующий компонент, входящий в состав катализаторов многих процессов нефтепереработки. Введение платины в каталитическую систему в высокодисперсном состоянии и закрепление ее на носителе, предотвращающим отравление каталитическими ядами и постепенное спекание в ходе реакции, представляет собой актуальную задачу.

Целью настоящей работы являлось исследование активности платиносодержащего алюмосиликата (Pt-AC) в процессе превращения пропан-бутановой смеси (ПБС) в ароматические углеводороды. Катализатор представляет собой цеолит структурного типа ZSM-5, в состав которого платина вводилась непосредственно на стадии гидротермального синтеза в виде раствора платинохлористоводородной кислоты ( $H_2[PtCl_6]$ ).

Основные характеристики катализатора Pt-AC-60:

алюмосиликатный модуль активного компонента 60 моль/моль;

содержание оксида платины ( $PtO_2$ ) 0.05 мас.%;

удельная поверхность 294.4 м<sup>2</sup>/г;

средний радиус пор 53.7 Å;

содержание связующего компонента ( $\gamma-Al_2O_3$ ) 20 мас.%.

На первом этапе исследований проводилось сравнение активности катализатора 0.05% Pt-AC-60 и немодифицированного алюмосиликата (AC-60) структурного типа пентасил с алюмосиликатным модулем 60 моль/моль. Катализатор на основе AC-60 готовился смешением порошка алюмосиликата в H-форме со связующим веществом, в качестве которого использовался  $\gamma-Al_2O_3$ .

Основные характеристики катализатора AC-60:

алюмосиликатный модуль активного компонента 60 моль/моль;

удельная поверхность 284.3 м<sup>2</sup>/г;

средний радиус пор 59.8 Å;

содержание связующего компонента ( $\gamma-Al_2O_3$ ) 20 мас.%.

Сравнительные испытания образцов в процессе превращения пропан-бутановой смеси проводили на лабораторной установке проточного типа с использованием фракции катализаторов 1–2 мм при атмосферном давлении в температурном интервале 300–500°C и объемной скорости подачи сырья 100 ч<sup>-1</sup>. Состав исходной смеси газообразного сырья (мас.%): пропан – 25.2; н-бутан – 42.5; изо-бутан – 32.3.

Результаты сравнительных испытаний катализаторов в процессе ароматизации ПБС приведены в таблице.

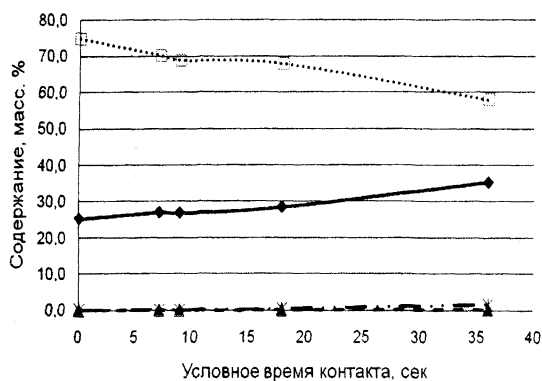
Показатели активности катализаторов 0.05% Pt-AC-60 и AC-60

Показатели процесса	0.05% Pt-AC-60			AC-60		
	300°C	400°C	500°C	300°C	400°C	500°C
Конверсия бутанов, %	26.8	74.3	94.7	17.8	26.2	49.7
Селективность, %						
Алканы C <sub>1</sub> –C <sub>2</sub>	1.3	6.9	16.2	3.4	6.4	23.0
Изо-алканы C <sub>5+</sub>	12.0	6.0	4.4	2.1	14.0	6.7
Пропан	67.3	30.7	0.9	82.6	47.8	22.8
Арены C <sub>6</sub> –C <sub>8</sub>	8.3	46.9	60.5	2.3	10.2	17.2
Арены C <sub>9</sub> –C <sub>12</sub>	1.0	6.3	15.3	2.6	4.0	19.3

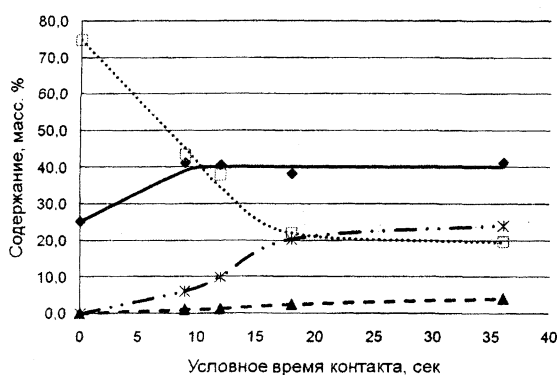
Из приведенных в таблице данных видно, что модифицирование цеолитного катализатора платиной на стадии гидротермального синтеза приводит к значительному увеличению активности каталитической системы в процессе конверсии ПБС (конверсия бутанов при 500°C в присутствии катализатора 0.05% Pt-AC-60 почти в 2 раза превышает конверсию бутанов на катализаторе, не содержащем платину) и к существенному повышению селективности по отношению к целевым продуктам: бензол, толуол, ксилолы (арены C<sub>6</sub>–C<sub>8</sub> – БТК-фракция).

В присутствии катализатора 0.05% Pt-АС-60, проявившего высокую активность и селективность в процессе ароматизации ПБС, исследовано влияние скорости подачи исходного сырья на кинетические закономерности протекания исследуемого процесса.

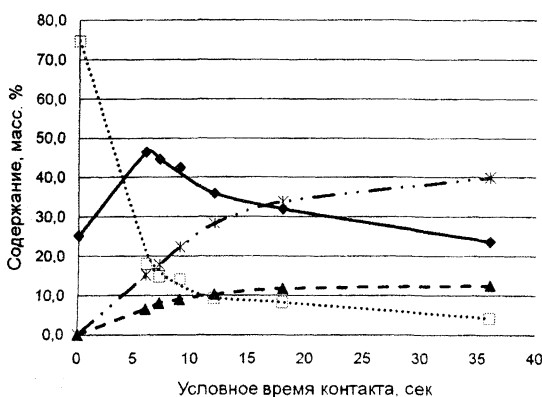
Испытания катализатора 0.05% Pt-АС-60 проводили при тех же условиях с варьированием объемной скорости подачи сырья в интервале 100–600 ч<sup>-1</sup>. Результаты исследований представлены на рис. 1 (а, б, в).



а



б

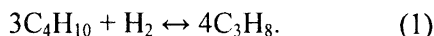


в

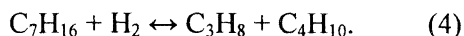
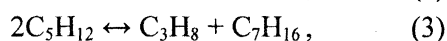
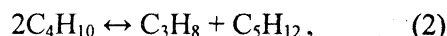
Рис. 1. Зависимость выхода продуктов превращения ПБС от условного времени контакта при температурах 300 (а), 400 (б) и 500°C (в)

—♦— пропан  
 .....□..... Σ(н- и изо-)бутан  
 —\*— Σ Аг С6 - С8  
 -▲- метан+этан

Из приведенных на рис. 1 (а, б, в) данных видно, что первоначально преобладающим направлением процесса превращения ПБС является образование пропана по реакции (1):



При высоких объемных скоростях подачи сырья основным направлением процесса превращения ПБС является диспропорционирование бутанов в пропан. При этом в небольших количествах в продуктах реакции образуются н-пентан и изо-пентан. Отсутствие стехиометрического соотношения между пропаном и пентанами объясняется тем, что образовавшиеся пентаны также подвергаются реакции диспропорционирования. Поэтому схему образования пропана можно формализовано представить следующим образом:



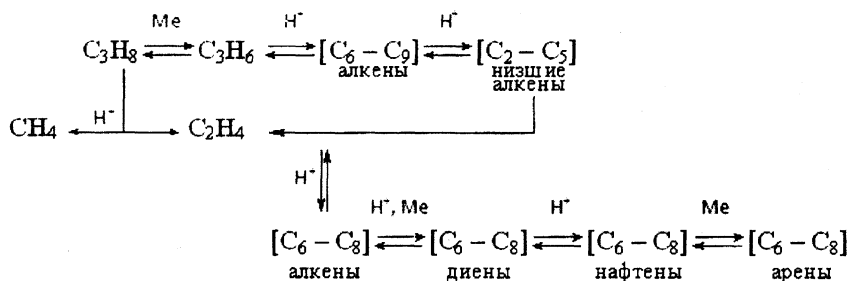
При 300°C в исследованном интервале условного времени контакта 6–36 с (условное время контакта рассчитывалось по формуле  $t = V_{кат}/v$ , где  $V_{кат}$  – объем катализатора в см<sup>3</sup>,  $v$  – скорость подачи ПБС в см<sup>3</sup>/с) преобладает реакция диспропорционирования (см. рис. 1, а). При температурах 400 и 500°C наблюдается увеличение вклада реакций ароматизации и крекинга (см. рис. 1, б, в). При температуре процесса 500°C содержащийся в исходном сырье и образующийся в ходе реакции пропан подвергается дегидроциклизации с образованием ароматических соединений.



Основными жидкими продуктами конверсии пропан-бутановой смеси являются ароматические углеводороды  $C_6-C_8$ , также в небольшом количестве образуются алкилбензолы  $C_{9+}$ , нафталин и алкилнафталины. В составе газообразных продуктов преобладают метан и этан, а также непревращенные компоненты исходного сырья. С повышением температуры процесса от 300 до 500°C возрастает выход непредельных углеводоро-

дов  $C_2-C_5$  от 0.3 до 1.8% при объемной скорости подачи сырья 100 ч<sup>-1</sup>. При этом конверсия бутанов при 300, 400 и 500°C составила соответственно 26.8, 74.3 и 94.7%.

В работе [8] описывается механизм ароматизации на примере пропана, который включает промежуточную стадию его дегидрирования с образованием алкенов  $C_2-C_5$ , последующую их олигомеризацию и дегидроциклизацию:



Согласно экспериментальным данным, полученным в процессе превращения ПБС на платиносодержащем алюмосиликате, вначале образуются непредельные углеводороды  $C_2-C_5$ , которые затем вступают в дальнейшие превращения. Это свидетельствует о том, что низшие алкены являются промежуточными соединениями, что согласуется с механизмом, описанным в работе [8].

Общеизвестно, что на поверхности высококремнезёмных цеолитов присутствуют протонодонорные центры, однако природа их взаимодействия с насыщенными углеводородами до конца еще не выяснена. Считается, что первоначальной стадией превращения парафинов на пентасилах является их дегидрирование до алкенов. В то же время существует иная точка зрения, согласно которой сильные кислотные центры цеолитов воздействуют на парафины аналогично суперкислоте, образуя ионы карбония. Причем во всех моделях полный перенос протона не является обязательным, достаточно образования комплекса углеводород-протон с частичным переносом заряда [1].

С использованием метода газовой хроматографии изучены закономерности адсорбции парафинов  $C_1-C_4$  на катализаторе 0.05% Pt-AC-60 и определены величины их предельной адсорбции. Установлено, что

изотермы адсорбции низших парафинов в интервале температур 50–300°C носят Ленгмюровский характер. Из приведенных на рис. 2 данных видно, что предельная адсорбция в ряду этан – пропан – изо-бутан уменьшается, что связано с увеличением размера молекул исходных веществ. В то же время сравнительно низкая величина предельной адсорбции метана не может быть объяснена размерами его молекулы. Наблюдаемые экспериментальные результаты можно, по-видимому, объяснить исходя из инертности метана в связи с отсутствием в его молекуле вторичных и третичных атомов углерода, т.е. отсутствием поляризации C–H связей. Полученные данные косвенно подтверждают предположение о возможности протекания механизма реакции через образования промежуточного комплекса углеводород-протон с частичным переносом заряда.

Показано, что модифицирование цеолитного катализатора платиной непосредственно на стадии гидротермального синтеза приводит к значительному повышению в процессе превращения пропан-бутановой смеси активности и селективности каталитической системы по отношению к целевым продуктам – ароматическим углеводородам. Максимальные конверсия бутанов и селективность образования аренов составляют со-

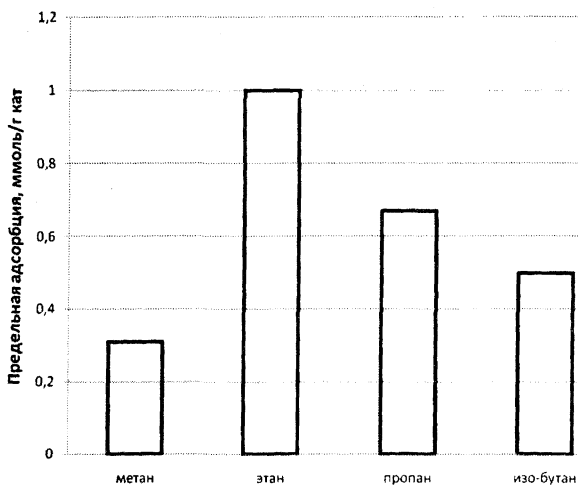


Рис. 2. Значения предельной адсорбции низших алканов  $C_1-C_4$  на катализаторе 0.05% Pt-AC-60

ответственно 94.0% и 75.8% при температуре реакции 500°C и объемной скорости подачи сырья 100 ч<sup>-1</sup>.

Установлено, что выход ароматических углеводородов и алканов  $C_1-C_2$  увеличивается с повышением температуры реакции и времени контакта.

Процесс совместной конверсии пропана и бутанов целесообразно проводить при температуре выше 400°C, т.к. при более высокой температуре ароматизации подвергаются не

только бутаны, но и пропан, как содержащийся в исходном сырье, так и образующийся из бутанов в ходе реакции.

#### Список литературы

1. Кубасов А.А. Цеолиты в катализе: сегодня и завтра // Соросовский образовательный журн. 2000. Т.6, №6. С.44–51.
2. Харламов В.В. Гидрирование и изомеризация углеводородов на цеолитных катализаторах // Нефтехимия. 1998. Т.38, №6. С.439–457.
3. Миначев Х.М., Дергачев А.А., Харсон М.С. Каталитические и кислотные свойства пентасилов, модифицированных переходными элементами // Нефтехимия. 1992. Т.32, №1. С.3–11.
4. Миначев Х.М., Дергачев А.А. Каталитические и физико-химические свойства кристаллических пентасилов в превращениях низкомолекулярных олефинов и парафинов // Изв. РАН. Сер. хим. 1993. №6. С.1018–1028.
5. Восмерилов А.В. Каталитическая активность и селективность кристаллических элементоалюмосиликатов в превращении низших алканов // Журн. прикладной химии. 1996. Т.69, №8. С.1341–1344.
6. Латидус А.Л., Павлова В.А., Некрасов Н.В., Дергачев А.А. Ароматизация этана на цеолитах Ga + Pt(HZSM-5), полученных методом твердофазного модифицирования // Нефтехимия. 2010. Т.50, №2. С.126–131.
7. Восмерикова Л.Н., Литвак Е.И., Восмерилов А.В., Ушева Н.В. Превращение природного газа на La-Mo-содержащих высококремнеземных цеолитах // Нефтехимия. 2010. Т.50, №3. С.212–216.
8. Колягин Ю.Г. Механизмы превращения алканов на Zn-содержащих цеолитах по кинетическим и спектральным данным: Дис. ... канд. хим. наук. М., 2005. 156 с.

УДК 541.135

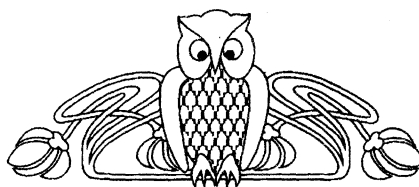
## САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА АЛЮМИНИИ И ЕГО СПЛАВАХ

А.Н. Николайчук, В.А. Решетов, С.Б. Ромадёнкина, Т.Н. Бугаева

Саратовский государственный университет  
E-mail: ReshetovVA@chem.sgu.ru

Установлено, что оптимальным способом получения композитов и покрытий является нанохимический синтез с применением нанодисперсных порошков. Впервые были получены наноструктурные композиционные и керамические материалы на поверхности алюминия и его сплавов (дюралюмин, авиалюмин, магналия, силумин), состоящие из металлических матриц (титановой, магниевой и алюминиевой) и керамических наполнителей (корунд, периклаз, рутил).

**Ключевые слова:** самораспространяющийся высокотемпературный синтез, композиционные покрытия на алюминии.



## Self-Propagating High-Temperature Synthesis of Composite Coatings on Aluminum and its Alloys

A.N. Nikolaichuk, V.A. Reshetov, S.B. Romadenkina, T.N. Bugaeva

We found that the best way to obtain composites and coatings is nanochemical synthesis using nanopowders. Firstly we were obtained nanostructure composite and ceramic materials on the surface of aluminum and its alloys (duralumin, avialumin, magnaliya, silumin), consisting of metal matrix (titanium, magnesium and aluminum) and ceramic filler (corundum, periclase, rutile).

**Key words:** self-propagating high-temperature synthesis, composite coatings on aluminum.