УДК: 665.632:544.47:544.344:547.2

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЩЕЛОЧНОЙ ОБРАБОТКИ И МОДИФИЦИРОВАНИЯ ЦЕОЛИТА НА ЕГО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В ПРОЦЕССЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРОПАНА В ОЛЕФИНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

А.А. Восмериков, Л.Н. Восмерикова, А.В. Восмериков

Антон Александрович Восмериков (ORCID 0000-0003-2876-8647)*, Людмила Николаевна Восмерикова (ORCID 0000-0002-9436-6147), Александр Владимирович Восмериков (ORCID 0000-0002-7569-0902)

Институт химии нефти СО РАН, Академический пр-т, 4, Томск, Россия, 634055 E-mail: antonvosmerikov@gmail.com*, lkplu@ipc.tsc.ru, pika@ipc.tsc.ru

> В данной работе исследовано влияние щелочной обработки цеолита ZSM-5 с модулем 100 на его физико-химические свойства и активность в процессе превращения пропана в олефиновые углеводороды. Растущий спрос на низшие олефины обусловливает поиск новых путей усовершенствования существующих технологий и разработку новых более эффективных катализаторов. Каталитическое дегидрирование легких алканов является альтернативным нефтехимическому способу получения низших олефинов из дешевого и доступного газового и нефтегазового сырья. В то же время, реакции дегидрирования легких алканов имеют ряд особенностей и ограничений, которые определяют круг возможных катализаторов. Цеолиты представляют собой класс носителей, которые благодаря большой поверхности, порам нанометрового диапазона и хорошей термической стабильности могут использоваться для получения катализаторов дегидрирования алканов С2-С4. Важной особенностью кристаллических высококремнеземных иеолитов является способность под действием различных предварительных обработок изменять свои кислотные свойства, что открывает большие возможности их регулирования и соответственно подбора наиболее эффективного катализатора для определенного химического процесса. Показано, что проведение щелочной обработки цеолита приводит к формированию дополнительного количества мезопор, что, в свою очередь, сказывается на его каталитических свойствах в процессе превращения пропана в олефиновые углеводороды. Установлена зависимость активности и селективности цеолитного катализатора от концентрации используемого для его обработки раствора щелочи. Обнаружено, что обработка цеолитного катализатора 1,0 M раствором NaOH приводит к повышению его селективности в отношении образования олефинов C_2-C_4 из пропана, которая при температуре процесса 650 °C достигает 32,0% при степени превращения пропана 81%. Показано, что дополнительное промотирование десиликатизированного цеолита магнием или марганцем увеличивает его активность в отношении образования олефиновых углеводородов из пропана.

Ключевые слова: пропан, цеолит, олефиновые углеводороды, щелочная обработка, кислотность

STUDYING THE INFLUENCE OF ALKALINE TREATMENT AND MODIFICATION OF ZEOLITE ON ITS PHYSICAL-CHEMICAL AND CATALYTIC PROPERTIES IN THE PROCESS OF PROPANE CONVERSION TO OLEFIN HYDROCARBONS

A.A. Vosmerikov, L.N. Vosmerikova, A.V. Vosmerikov

Anton A. Vosmerikov (ORCID 0000-0003-2876-8647)*, Ludmila N. Vosmerikova (ORCID 0000-0002-9436-6147), Alexander V. Vosmerikov (ORCID 0000-0002-7569-0902)

Institute of Petroleum Chemistry of SB of the RAS, Akademicheskiy ave., 4, Tomsk, 634055, Russia E-mail: antonvosmerikov@gmail.com*, lkplu@ipc.tsc.ru, pika@ipc.tsc.ru

In this work, the effect of alkaline treatment of ZSM-5 zeolite with a modulus of 100 on its physicochemical properties and activity in the process of converting propane into olefin hydrocarbons was investigated. The growing demand for lower olefins is driving the search for new ways to improve existing technologies and develop new, more efficient catalysts. Catalytic dehydrogenation of light alkanes is an alternative to the petrochemical method for producing lower olefins from cheap and available gas and oil and gas feedstocks. At the same time, dehydrogenation reactions of light alkanes have a number of features and limitations that determine the range of possible catalysts. Zeolites are a class of supports that, due to their large surface area, nanometer-sized pores, and good thermal stability, can be used to prepare catalysts for the dehydrogenation of C_2-C_4 alkanes. An important feature of crystalline high-silica zeolites is the ability to change their acidic properties under the influence of various pre-treatments, which opens up great opportunities for their regulation and, accordingly, the selection of the most effective catalyst for a particular chemical process. It has been shown that alkaline treatment of zeolite leads to the formation of an additional amount of mesopores, which, in turn, affects its catalytic properties in the process of converting propane into olefinic hydrocarbons. The dependence of the activity and selectivity of the zeolite catalyst on the concentration of the alkali solution used for its treatment has been established. It was found that treatment of the zeolite catalyst with a 1.0 M NaOH solution leads to an increase in its selectivity with respect to the formation of C_2-C_4 olefins from propane, which at a process temperature of 650 °C reaches 32.0% with a propane conversion of 81%. It has been shown that additional promotion of desilicated zeolite with magnesium or manganese increases its activity with respect to the formation of olefinic hydrocarbons from propane.

Keywords: propane, zeolite, olefins, alkaline treatment, acidity

Для цитирования:

Восмериков А.А., Восмерикова Л.Н., Восмериков А.В. Исследование влияния щелочной обработки и модифицирования цеолита на его физико-химические и каталитические свойства в процессе превращения пропана в олефиновые углеводороды. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2024. Т. 67. Вып. 8. С. 50-58. DOI: 10.6060/ivkkt.20246708.11t.

For citation:

Vosmerikov A.A., Vosmerikova L.N., Vosmerikov A.V. Studying the influence of alkaline treatment and modification of zeolite on its physical-chemical and catalytic properties in the process of propane conversion to olefin hydrocarbons. Chem-ChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]. 2024. V. 67. N 8. P. 50–58. DOI: 10.6060/ivkkt.20246708.11t.

ВВЕДЕНИЕ

Важным аспектом успешного развития нефтегазовой отрасли является переход от экспортно-сырьевой к высокотехнологичной ресурсно-инновационной модели развития, которая предполагает глубокую переработку газообразных углеводородов в продукты с высокой добавленной стоимостью и полупродукты для химической промышленности, к которым, в частности, относятся олефиновые углеводороды. Основными источниками получения легких алкенов являются пиролиз (SC - Steam Cracking) нафты и сжиженных углеводородных газов (СУГ), а также каталитический крекинг (FCC – Fluid Catalytic Cracking) тяжелых нефтяных фракций [1-7]. Однако, согласно последним прогнозным данным, процент использования этих технологий переработки углеводородного сырья в общемировом производстве будет снижаться [8, 9]. Поэтому существует необходимость широкого использования процесса каталитического дегидрирования, который является наиболее селективным способом получения алкенов из термодинамически устойчивого и недорогого низкомолекулярного парафинового сырья [10-14]. Цеолиты являются системами, которые достаточно широко применяются для получения катализаторов дегидрирования пропана [15-18]. В то же время, из-за наличия в цеолитах сильных кислотных центров, с участием которых протекают побочные реакции, снижается селективность цеолитсодержащих катализаторов в отношении образования целевого продукта. Поэтому для приготовления катализаторов дегидрирования пропана чаще всего используют цеолиты с небольшим количеством сильных кислотных центров, которые дополнительно нейтрализуют избытком щелочного металла. Проведение щелочной обработки может привести к извлечению кремния и алюминия из каркаса цеолита. Изза относительно низкой концентрации Al в каркасе высококремнеземного цеолита HZSM-5 (мольное

А.А. Восмериков, Л.Н. Восмерикова, А.В. Восмериков

отношение SiO₂/Al₂O₃ = 100) отрицательный заряд тетраэдра AlO^{4–} препятствует извлечению Al только за счет гидролиза связей Si–O–Al по гидроксильным анионам, тогда как связь Si–O–Si легко гидролизуется, а отрицательный заряд AlO^{4–} не может защитить соседние атомы Si от атаки OHгрупп. В результате этого атомы кремния и алюминия извлекаются из решетки цеолита и растворяются в водной щелочной фазе [19-20]. Цель работы – исследование изменения физико-химических свойств цеолита типа ZSM-5 после щелочной его обработки, а также выявление закономерностей изменения активности и селективности полученных катализаторов в процессе превращения пропана в олефиновые углеводороды C₂–C₄.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве исходного катализатора использовали синтезированный нами в лабораторных условиях высококремнеземный цеолит (ВКЦ) с силикатным модулем 100, полученный в гидротермальных условиях. Исходными компонентами при синтезе служили жидкое стекло состава: 7% Na₂O, 19% SiO₂, 74% H₂O и 9-водный азотнокислый алюминий (Al(NO₃)₃·9H₂O). В качестве структурообразующего компонента использовали гексаметилендиамин (ГМДА). Реакционную смесь готовили при интенсивном перемешивании водных растворов используемых веществ. В качестве «затравки» добавляли 1-1,5% цеолита от массы используемого SiO₂. Кислотность реакционной смеси доводили до pH = 10,8 добавлением 1 N раствора азотной кислоты. Кристаллизацию реакционной смеси проводили в стальных автоклавах с тефлоновыми вкладышами емкостью 500 мл при температуре 170 °С в течение 2 сут. После окончания кристаллизации твердую фазу отделяли от маточного раствора фильтрованием, промывали дистиллированной водой до рН промывных вод ≤ 9. Затем образец высушивали в атмосфере воздуха при 110 °С в течение 12 ч и прокаливали для удаления структурообразующей добавки при 550 °С в течение 8 ч. Для перевода в активную Н-форму полученный образец подвергали декатионированию 25 %-ным водным раствором NH₄Cl. После удаления катионов натрия цеолит в NH₄-форме сушили при 110 °С и прокаливали в атмосфере воздуха при 550 °C в течение 6 ч для получения Н-формы цеолита (НВКЦ-100).

Щелочную обработку проводили путем воздействия на исходный цеолит 0,2; 0,5 или 1,0 М водным раствором NaOH при интенсивном перемешивании с использованием водяной бани при температуре 60 °C в течение 2 ч. После обработки образец отфильтровывали на воронке Бюхнера и промывали дистиллированной водой до получения нейтрального pH, затем высушивали в течение 8 ч при 100 °C и прокаливали 6 ч при 550 °C. Полученные цеолиты переводили в водородную форму путем повторного декатионирования по методике, описанной выше. Порошкообразные образцы прессовали в таблетки, измельчали и отбирали для проведения каталитических испытаний с помощью сит фракцию 0,5-1,0 мм.

Степень кристалличности определяли с помощью рентгенофазового анализа. Измерения проводили с использованием монохромного СиКα-излучения и Lynx-Eye-детектора на дифрактометре DISCOVER D8 (Bruker) в диапазоне углов 20 5–60° с шагом 0,02 градуса для идентификации фаз и определения относительной кристалличности.

Кислотные свойства приготовленных образцов изучали методом температурно-программированной десорбции (ТПД) аммиака. Аммиак адсорбировали при 100 °С на предварительно оттренированный образец. Десорбцию аммиака с поверхности цеолита проводили в режиме линейного нагрева со скоростью 10 °/мин. Концентрацию кислотных центров в образцах определяли по количеству аммиака, десорбирующегося в момент фиксации десорбционных пиков, и выражали в микромолях на 1 г катализатора.

Удельную поверхность катализаторов определяли методом Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) из данных низкотемпературной (- 196 °C) адсорбции азота, полученных с использованием автоматического газоадсорбционного анализатора Sorbtometer M. Объем и размер пор образцов рассчитывали с помощью модели ВЈН (Barett– Joyner–Halenda) из данных изотерм адсорбции и десорбции. Расчет характеристик пористой структуры цеолитов проводили с использованием программного обеспечения прибора.

Активность цеолитных катализаторов изучали в процессе превращения пропана в олефиновые углеводороды на установке проточного типа с неподвижным слоем катализатора (V = 3 см³) при температуре реакции 500-650 °C, объемной скорости подачи сырья 500 ч⁻¹ и атмосферном давлении. Продолжительность эксперимента при каждой температуре составляла 60 мин, до и после каждого опыта реактор с образцом продували газообразным азотом. Продукты реакции анализировали методом ГЖХ с использованием хроматографа «Хроматэк-Кристалл 5000.2». Для определения состава жидкой фазы использовали капиллярную колонку BP-1

РОNA (100 м × 0,25 мм × 0,5 мкм), а для определения состава газовой фазы – капиллярную GS-Gas-Pro (60 м × 0,32 мм) и набивную Carbosieve S-II (4 м × 2 мм) колонки. Для оценки каталитической активности образцов определяли степень превращения пропана, а также рассчитывали выход и селективность образования газообразных и жидких продуктов реакции.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 и в табл. 1 представлены данные рентгенофазового анализа исходного цеолита и образцов, обработанных раствором щелочи различной концентрации. Анализ рентгенограмм показал наличие характеристических пиков цеолита структуры ZSM-5 во всех исследованных образцах (наиболее характерный триплет при 20 = 23,2-24,4°). Данные РФА указывают на высокую степень кристалличности исходного образца (98%). Процедура десиликатизации исходного цеолита вызывает уменьшение интенсивности характеристических пиков, однако их положение практически не изменяется. С увеличением концентрации используемого для обработки цеолита раствора щелочи наблюдается снижение степени кристалличности цеолита. Для образцов НВКЦ-100 (0,2 M NaOH); НВКЦ-100 (0,5 М NaOH) и НВКЦ-100 (1,0 М NaOH) степень кристалличности составляет соответственно 97, 96 и 41%. Таким образом, повышенная концентрация щелочи приводит к существенному разрушению кристаллической структуры цеолита, а также к удалению атомов алюминия из его решетки.



Рис. 1. Дифрактограммы исходного и обработанных раствором щелочи цеолитов: 1 – исходный цеолит; 2 – цеолит, обработанный 0,2 М NaOH; 3 – цеолит, обработанный 0,5 М NaOH; 4 – цеолит, обработанный 1,0 М NaOH

Fig. 1. Diffractograms of the original and alkali-treated zeolites: 1 - original zeolite; 2 - zeolite treated with 0.2 M NaOH; 3 - zeolite treated with 0.5 M NaOH; 4 - zeolite treated with

1.0 M NaOH

Таблица 1

Межплоскостные расстояния и относительные интенсивности рефлексов цеолитов после его обработки раствором щелочи различной концентрации

<i>Table 1</i> . Interplanar distances and	relative intensities of	zeolite reflections aft	er its treatment w	vith alkali solutions	of
	various	oncontrations			

(),2 M NaOH			0,5 M NaOH	[1,0 M NaOH					
20	d, Å	I _{отн} , %	20	d, Å	I _{отн} , %	20	d, Å	I _{отн} , %			
7,98	11,07	46,4	7,80	11,04	56,5	8,01	11,03	17,8			
8,89	9,94	36,2	8,91	9,91	51,5	8,91	9,92	14,9			
13,94	6,34	13,9	13,98	6,33	11,1	13,95	6,34	4,5			
14,82	5,97	21,0	14,85	5,96	22,2	14,85	5,96	8,3			
15,92	5,56	16,6	15,95	5,55	13,3	16,01	5,53	5,2			
17,75	4,99	9,8	17,78	4,98	9,6	17,69	5,01	2,6			
20,88	4,25	14,4	20,90	4,25	20,2	20,87	4,25	29,4			
21,82	4,07	9,6	21,84	4,07	19,7	21,80	4,07	36,4			
23,19	3,83	97,3	23,22	3,83	96,1	23,20	3,83	41,0			
23,93	3,72	47,1	23,94	3,71	47,8	23,87	3,73	18,4			
24,41	3,64	24,0	24,42	3,64	22,9	24,43	3,64	9,2			
26,67	3,34	36,1	26,68	3,34	55,2	26,64	3,34	99,5			
29,98	2,98	15,9	30,02	2,97	12,6	30,04	2,97	3,2			
36,12	2,48	6,7	36,12	2,48	9,5	36,06	2,49	12,4			
45,52	1,99	12,7	45,55	1,99	11,8	45,57	1,99	4,4			
50,19	1,82	6,7	50,17	1,82	12,1	50,14	1,82	18,7			

Исследования текстурных характеристик образцов в зависимости от концентрации используемого для обработки исходного цеолита рас-

твора щелочи показали, что во всех случаях обработка приводит к уменьшению величины его удельной поверхности от 416 м²/г для НВКЦ-100 до 242 м²/г для образца НВКЦ-100 (1,0 M NaOH) преимущественно за счет уменьшения удельной поверхности микропор (табл. 2). При этом удельная поверхность мезопор цеолита вначале увеличивается с повышением концентрации от 0,2 до 0,5 М используемого для его обработки раствора щелочи, а при обработке цеолита 1,0 М раствором шелочи резко уменьшается, что обусловлено разрушением кристаллической структуры цеолита. Степень кристалличности данного образца составляет всего 41%. Величина общего удельного объема пор для обработанных образцов уменьшается до 0,17-0,12 см³/г

по сравнению с 0,19 см³/г для исходного цеолита. Это происходит в основном из-за снижения величины удельного объема микропор цеолита от 0,12 до 0,04 см³/г, в то время как объем его мезопор увеличивается от 0,07 до 0,12 см³/г.

Таким образом, процедура десиликатизации цеолита приводит к формированию дополнительного количества мезопор, что, в свою очередь, будет оказывать влияние на его каталитические свойства в процессе превращения пропана в олефиновые углеводороды.

Таблица 2

Катализатор	S _{БЭТ} , (м²/г)	S _{мезо} , (м ² /г)	S _{микро} , (м ² /г)	V _{общ} , (см ³ /г)	V _{мезо} , (см ³ /г)	V _{микро} , (см ³ /г)
НВКЦ-100	416	202	214	0,19	0,07	0,12
НВКЦ-100 (0,2 M NaOH)	385	221	164	0,17	0,10	0,07
НВКЦ-100 (0,5 M NaOH)	375	253	132	0,17	0,12	0,05
НВКЦ-100 (1,0 M NaOH)	242	169	73	0,12	0,08	0,04
a a			FO	а а		

Структурные характеристики цеолитных катализаторов *Table 2.* Structural characteristics of zeolite catalysts

Примечания: S_{БЭТ} – удельная поверхность цеолита, измеренная по методу БЭТ; S_{мезо}, S_{микро} – удельная поверхность мезо- и микропор; V_{общ} – общий удельный объем пор; V_{мезо}, V_{микро} – удельный объем мезо- и микропор

Note: S_{BET} is the specific surface area of the zeolite, measured by the BET method; S_{meso} , S_{micro} – specific surface of meso- and micropores; V_{tot} is the total specific pore volume; V_{meso} , V_{micro} – specific volume of meso- and micropores

Наряду со структурными характеристиками, отвечающими за молекулярно-ситовой эффект цеолитных катализаторов, другим важнейшим свойством цеолитов является их кислотность. Данные по кислотности цеолитных катализаторов показали, что для образца НВКЦ-100 (0,2 M NaOH) наблюдается снижение концентрации сильных кислотных центров по сравнению с исходным образцом и смещение максимума пика в более высокотемпературную область (табл. 3). Повышение концентрации раствора щелочи, используемого для обработки цеолита, до 0,5 М приводит к дальнейшему снижению концентрации его сильных кислотных центров, и происходит уменьшение их силы. В то же время наблюдается увеличение силы и концентрации слабых кислотных центров цеолита. Для образца НВКЦ-100 (1,0 M NaOH) не происходит изменения силы низкотемпературных кислотных центров - температура максимума пика слабых кислотных центров соответствует 180 °С, но значительно снижаются сила и концентрация высокотемпературных кислотных центров. Согласно данным, приведенным в работе [21], глубокая щелочная обработка цеолита увеличивает относительную концентрацию алюминия, что приводит к образованию групп Si₄Al, которые являются наиболее слабой кислотой Бренстеда, а также вызывает частичный переход сильных кислотных центров в слабые центры. Таким образом, предварительная обработка цеолита раствором NaOH приводит к отравлению преимущественно сильных кислотных центров, относящихся в основном к бренстедовским кислотным центрам. Варьируя концентрацию щелочного раствора, используемого для обработки цеолита, можно путем регулирования степени ионного обмена изменять его кислотные характеристики и, в конечном итоге, целенаправленно влиять на каталитические свойства цеолитного катализатора.

Таблица 3 Кислотные характеристики цеолитных катализа-

торов *Table 3*. Acidic characteristics of zeolite catalysts

Tuble 5. Heraie characteristics of Zeonice catarysts										
			Концентрация							
Концентрация	Т _{мак}	, °C	кислотных центров,							
NaOH, M			мкмоль/г							
	TI	Τп	CI	CII	C_{Σ}					
_	170	405	292	220	512					
0,2	175	415	301	191	492					
0,5	180	390	352	159	511					
1,0	180	370	329	99	428					

Примечание. Т_I, Т_{II} – температуры максимумов низко- и высокотемпературных пиков на термодесорбционных кривых; С_I, С_{II} и С_Σ – концентрации слабых и сильных кислотных центров и их сумма соответственно

Note: T_I , T_{II} are the temperatures of the maxima of the low- and high-temperature peaks on the thermal desorption curves; C_I , C_{II} and C_{Σ} – concentrations of weak and strong acid sites and their sum, respectively

A.A. Vosmerikov, L.N. Vosmerikova, A.V. Vosmerikov

В табл. 4 представлены результаты исследований по влиянию предварительной обработки исходного цеолита раствором NaOH на его активность и селективность в процессе превращения пропана. При обработке цеолита 0,2 М раствором щелочи наблюдается увеличение общей активности катализатора (оцениваемой по величине конверсии пропана) и селективности образования ароматических углеводородов, при этом селективность образования олефиновых углеводородов несколько снижается. При увеличении концентрации раствора щелочи, используемого для обработки цеолита, до 0,5 М не происходит заметного изменения активности и селективности катализатора в процессе дегидрирования пропана. При этом следует отметить, что образец, обработанный 0,5 М раствором NaOH, проявляет достаточно высокую ароматизирующую активность и лишь незначительно уступает по активность и лишь незначительно уступает по активности исходному цеолиту. Обработка цеолита 1,0 М раствором NaOH приводит к значительному снижению его общей и ароматизирующей активности и к существенному росту селективности образования низших олефинов в процессе превращения пропана.

Таблица 4

Влияние предварительной обработки цеолитного катализатора раствором NaOH на основные показатели процесса превращения пропана в олефиновые углеводороды

Table 4.	The influence	of pre-treat	tment of t	he zeolite catal	lyst with NaO	H solution	n on the mai	n parameters of the
		proce	ess of conv	erting propan	e into olefin h	vdrocarbo	ons	

	т	X, %	V	Селективность, % мас.							
Катализатор	°C		¥, %	H ₂	Алканы С1-С2	этилен	пропилен	Алкены С4	Алканы С4-С5	Арены	
	500	26	6,3	1,0	51,8	8,7	10,7	4,5	19,9	3,4	
	550	51	13,6	1,8	61,5	12,0	10,8	3,7	5,2	5,1	
пыкц-100	600	86	14,9	2,0	47,1	10,4	5,7	1,4	0,5	33,0	
	650	95	12,8	3,0	48,6	9,9	3,1	0,4	0,1	34,9	
	500	30	5,8	1,3	58,2	7,1	8,5	0,8	18,7	2,9	
НВКЦ-100	550	58	12,2	2,3	66,6	10,5	8,5	2,7	3,8	6,2	
(0,2 M NaOH)	600	89	13,7	2,4	52,3	9,4	4,7	1,1	0,3	29,6	
	650	98	9,4	3,1	51,2	7,6	2,0	_	-	36,1	
НВКЦ-100	500	29	5,2	1,6	57,6	6,9	8,2	3,3	18,5	3,4	
	550	55	11,5	2,7	67,8	10,2	8,3	2,5	4,3	4,7	
(0,5 M NaOH)	600	87	13,4	2,8	52,9	9,5	4,8	1,0	0,4	28,6	
	650	98	10,2	3,4	52,0	8,1	2,1	0,3	_	34,1	
	500	17	5,2	0,8	46,0	12,5	13,7	4,7	20,4	1,7	
НВКЦ-100 (1,0 М NaOH)	550	31	11,2	2,0	51,8	16,3	14,7	4,8	7,9	2,4	
	600	56	20,0	2,9	53,6	19,8	12,5	3,1	1,7	6,3	
	650	81	25,9	3,5	55,4	21,3	9,1	1,6	0,3	8,7	

Примечание: T – температура реакции; X – конверсия; Y – выход олефинов Note: T is the reaction temperature; X - conversion; Y - yield of olefins

Ранее нами было показано, что введение магния или марганца в цеолит методом пропитки увеличивает селективность катализатора в отношении образования олефиновых углеводородов [22, 23]. Предварительная обработка исходного цеолита 1,0 М раствором NaOH и последующее модифицирование катализатора магнием и марганцем приводит к еще более существенному повышению его активности в отношении образования низших олефинов. Из результатов, представленных на рис. 2, видно, что на цеолите, подвергнутом предварительной обработке щелочью и модифицированию марганцем, образуется большее количество олефиновых углеводородов. Селективность образования олефиновых углеводородов на образце HBKЦ-100 (1,0 M NaOH)+8% MnO₂ составляет 47,3%, что на 15,1% больше, чем на не подвергнутом предварительной обработке щелочью образце, модифицированном марганцем. Аналогичные зависимости получены и для образца, подвергнутого предварительной обработке щелочью и модифицированного магнием. При этом в составе продуктов на образце HBKЦ-100 (1,0 M NaOH)+4% MgO наблюдается снижение выхода этилена и увеличение выхода пропилена.

А.А. Восмериков, Л.Н. Восмерикова, А.В. Восмериков



Рис. 2. Влияние щелочной обработки и модифицирования цеолита на конверсию, выход (Y) и селективность (S) образования олефинов в процессе превращения пропана (T= 650 °C) 1 – конверсия, 2 – выход олефинов, 3 – выход этилена,

4 – выход пропилена, 5 – выход алекнов С4, 6 – селективность по олефинам

Fig. 2. Effect of alkaline treatment and modification of zeolite on the conversion, yield (Y) and selectivity (S) of olefin formation in the process of propane conversion (T = 650 °C) 1 – conversion, 2 – olefin yield, 3 – ethylene yield, 4 – propylene yield, 5 – C4 alkene yield, 6 – olefin selectivity

выводы

На основании полученных экспериментальных данных по влиянию предварительной обработки цеолита раствором NaOH на его физикохимические и каталитические свойства можно сделать заключение, что с увеличением степени обмена протонов на катионы натрия в цеолите происходит уменьшение концентрации кислотных центров, соответствующих высокотемпературной форме, и смещение температуры максимума пика в

ЛИТЕРАТУРА

- Cheng Z., Qian S. Research Progress on Propylene Preparation by Propane Dehydrogenation. *Molecules*. 2023. V. 28. N 8. P. 3594–3607. DOI: 10.3390/molecules28083594.
- Zeeshan N. Light alkane dehydrogenation to light olefin technologies: A comprehensive review. *Rev. Chem. Eng.* 2015. V. 31. P. 413–436. DOI: 10.1515/revce-2015-0012.
- Каюмов Н.А., Назаров А.А., Поникаров С.И., Вилохина П.В. Современные промышленные технологические процессы дегидрирования углеводородов и их аппаратурное оформление. *Вестн. Казан. технол. ун-та.* 2013. Т. 16. Вып. 15. С. 303–308.
- Amghizar I., Vandewalle L.A., Van Geem K.M., Marin G.B. New trends in olefin production. *Engineering*. 2017. V. 3. P. 171–178. DOI: 10.1016/J.ENG.2017.02.006.
- Akah A., Al-Ghrami M. Maximizing propylene production via FCC technology. *Appl. Petrochem. Res.* 2015. V. 5. N 4. P. 377–392. DOI: 10.1007/s13203-015-0104-3.

область более низких температур, уменьшение его удельной поверхности и формирование дополнительного количества мезопор, что, в свою очередь, сказывается на каталитических свойствах цеолитного катализатора в процессе превращения пропана в олефиновые углеводороды. Установлено, что обработка цеолитного катализатора 1,0 М раствором NaOH приводит к повышению селективности образования олефинов C_2 - C_4 из пропана, которая при температуре процесса 650 °С достигает 32,0% при степени конверсии про-

пана 81%. Дополнительное модифицирование обработанного раствором щелочи цеолитного катализатора активными дегидрирующими агентами (Mn и Mg) приводит к еще бо́льшему увеличению выхода и селективности образования олефиновых углеводородов.

БЛАГОДАРНОСТЬ И ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (FWRN-2021-0004).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

This work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (FWRN-2021-0004).

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

REFERENCES

- Cheng Z., Qian S. Research Progress on Propylene Preparation by Propane Dehydrogenation. *Molecules*. 2023. V. 28. N 8. P. 3594–3607. DOI: 10.3390/molecules28083594.
- Zeeshan N. Light alkane dehydrogenation to light olefin technologies: A comprehensive review. *Rev. Chem. Eng.* 2015. V. 31. P. 413–436. DOI: 10.1515/revce-2015-0012.
- Kayumov N.A., Nazarov A.A., Ponikarov S.I., Vilohina P.V. Modern industrial technological processes of hydrocarbon dehydrogenation and their instrumentation. *Vestn. Kazan. Tekhnol. Univ.* 2013. V. 16. N 15. P. 303–308 (in Russian).
- Amghizar I., Vandewalle L.A., Van Geem K.M., Marin G.B. New trends in olefin production. *Engineering*. 2017. V. 3. P. 171–178. DOI: 10.1016/J.ENG.2017.02.006.
- Akah A., Al-Ghrami M. Maximizing propylene production via FCC technology. *Appl. Petrochem. Res.* 2015. V. 5. N 4. P. 377–392. DOI: 10.1007/s13203-015-0104-3.

- Sattler J.J.H.B., Ruiz-martinez J., Santillan-Jimenez E., Weckhuysen B.M. Catalytic dehydrogenation of light alkanes on metals and metal oxides. *Chem. Rev.* 2014. V. 114. P. 10613–10653. DOI: 10.1021/cr5002436.
- Monai M., Gambino M., Wannakao S., Weckhuysen B.M. Propane to olefins tandem catalysis: a selective route towards light olefins production. *Chem. Soc. Rev.* 2021. V. 50. P. 11503–11529. DOI: 10.1039/D1CS00357G.
- Pisarenko E., Ponomaryov A.B., Pisarenko V.N., Khandozhko L.N. Prospects for Progress in Developing Production Processes for the Synthesis of Olefins Based on Light Alkanes. *Theor. Found. of Chem. Eng.* 2022. V. 56. N 5. P. 687–722. DOI: 10.1134/S0040579522050335.
- Chen S., Chang X., Sun G., Zhang T., Xu Y., Wang Y., Pei C., Gong J. Propane dehydrogenation: catalyst development, new chemistry, and emerging technologies. *Chem. Soc. Rev.* 2021. V. 50. N 5. P. 3315–3354. DOI: 10.1039/d0cs00814a.
- Otroshchenko T.P., Kondratenko V.A., Rodemerck U., Linke D., Kondratenko E.V. Non-oxidative dehydrogenation of propane, n-butane, and isobutane over bulk ZrO₂⁻ based catalysts: effect of dopant on the active site and pathways of product formation. *Catal. Sci. Technol.* 2017. V. 7. N 19. P. 4499–4510. DOI: 10/1039/C7CY01583F.
- Bender M. An overview of industrial processes for the production of olefins–C4hydrocarbons. *ChemBioEng Rev.* 2014. V. 1. N 4. P. 136–147. DOI: 10.1002/cben.201400016.
- Fridman V.Z. Pathways of light compounds formation during propane and isobutane dehydrogenation on Al-Cr catalysts. *Appl. Catal. A: Gen.* 2010. V. 382. N 2. P. 139–147. DOI: 10.1016/J.APCATA.2010.04.026.
- Otroshchenko T.P., Rodemerck U., Linke D., Kondratenko E.V. Synergy effect between Zr and Cr active sites in binary CrZrO_x or supported CrO_x/LaZrO_x: Consequences for catalyst activity, selectivity and durability in non-oxidative propane dehydrogenation. *J. Catal.* 2017. V. 356. P. 197–205. DOI: 10.1016/j.jcat.2017.10.012.
- Lee H., Kim W.-I., Jung K.-D., Koh H.L. Effect of Cu promoter and alumina phases on Pt/Al₂O₃ for propane dehydrogenation. *Korean J. Chem. Eng.* 2017. V. 34. N 5. P. 1337–1345. DOI: 10.1007/s11814-017-0020-6.
- Бровко Р.В., Лакина М.Е., Сульман М.Г., Долуда В.Ю. Исследование влияния кислотности на процесс каталитической трансформации н-бутанола в углеводороды на цеолите H-ZSM-5. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2022. Т. 65. Вып. 4. С. 87–92. DOI: 10.6060/ivkkt.20226504.6509.
- Vafi L., Karimzadeh R. Effect of phosphorus on methane production in LPG catalytic cracking over modified-structure ZSM-5. *J. Nat. Gas. Sci. Eng.* 2015. V. 27. P. 751–756. DOI: 10.1016/j.jngse.2015.09.019.
- Shkuropatov A.V., Knyazeva E.E., Ponomarev O.A., Ivanova I.I. Synthesis of hierarchical MWW zeolites and their catalytic properties in petrochemical processes (review). *Petrol. Chem.* 2018. V. 58. N 10. P. 815–826. DOI: 10.1134/S0965544118100158.
- Lu Q., Lin X., Wang L., Gao J., Bao X. On-stream stability enhancement of HZSM-5 based fluid catalytic cracking naphtha hydro-upgrading catalyst via magnesium modification. *Catal. Commun.* 2016. V. 83. P. 31–34. DOI: 10.1016/j.catcom.2016.05.005.

- Sattler J.J.H.B., Ruiz-martinez J., Santillan-Jimenez E., Weckhuysen B.M. Catalytic dehydrogenation of light alkanes on metals and metal oxides. *Chem. Rev.* 2014. V. 114. P. 10613–10653. DOI: 10.1021/cr5002436.
- Monai M., Gambino M., Wannakao S., Weckhuysen B.M. Propane to olefins tandem catalysis: a selective route towards light olefins production. *Chem. Soc. Rev.* 2021. V. 50. P. 11503–11529. DOI: 10.1039/D1CS00357G.
- Pisarenko E., Ponomaryov A.B., Pisarenko V.N., Khandozhko L.N. Prospects for Progress in Developing Production Processes for the Synthesis of Olefins Based on Light Alkanes. *Theor. Found. Chem. Eng.* 2022. V. 56. N 5. P. 687–722. DOI: 10.1134/S0040579522050335.
- Chen S., Chang X., Sun G., Zhang T., Xu Y., Wang Y., Pei C., Gong J. Propane dehydrogenation: catalyst development, new chemistry, and emerging technologies. *Chem. Soc. Rev.* 2021. V. 50. N 5. P. 3315–3354. DOI: 10.1039/d0cs00814a.
- Otroshchenko T.P., Kondratenko V.A., Rodemerck U., Linke D., Kondratenko E.V. Non-oxidative dehydrogenation of propane, n-butane, and isobutane over bulk ZrO₂⁻ based catalysts: effect of dopant on the active site and pathways of product formation. *Catal. Sci. Technol.* 2017. V. 7. N 19. P. 4499–4510. DOI: 10/1039/C7CY01583F.
- Bender M. An overview of industrial processes for the production of olefins–C4hydrocarbons. *ChemBioEng Rev.* 2014.
 V. 1. N 4. P. 136–147. DOI: 10.1002/cben.201400016.
- Fridman V.Z. Pathways of light compounds formation during propane and isobutane dehydrogenation on Al-Cr catalysts. *Appl. Catal. A: Gen.* 2010. V. 382. N 2. P. 139–147. DOI: 10.1016/J.APCATA.2010.04.026.
- Otroshchenko T.P., Rodemerck U., Linke D., Kondratenko E.V. Synergy effect between Zr and Cr active sites in binary CrZrO_x or supported CrO_x/LaZrO_x: Consequences for catalyst activity, selectivity and durability in non-oxidative propane dehydrogenation. *J. Catal.* 2017. V. 356. P. 197–205. DOI: 10.1016/j.jcat.2017.10.012.
- Lee H., Kim W.-I., Jung K.-D., Koh H.L. Effect of Cu promoter and alumina phases on Pt/Al₂O₃ for propane dehydrogenation. *Korean J. Chem. Eng.* 2017. V. 34. N 5. P. 1337–1345. DOI: 10.1007/s11814-017-0020-6.
- Brovko R.V., Lakina M.E., Sulman M.G., Doluda V.Yu. Study of the effect of H-ZSM-5 zeolite acidity on the process of catalytic transformation of n-butanol into hydrocarbons. *ChemChemTech [Izv.Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.*]. 2022. V. 65. N 4. P. 87–92. DOI: 10.6060/ivkkt.20226504.6509.
- Vafi L., Karimzadeh R. Effect of phosphorus on methane production in LPG catalytic cracking over modified-structure ZSM-5. *J. Nat. Gas. Sci. Eng.* 2015. V. 27. P. 751–756. DOI: 10.1016/j.jngse.2015.09.019.
- Shkuropatov A.V., Knyazeva E.E., Ponomarev O.A., Ivanova I.I. Synthesis of hierarchical MWW zeolites and their catalytic properties in petrochemical processes (review). *Petrol. Chem.* 2018. V. 58. N 10. P. 815–826. DOI: 10.1134/S0965544118100158.
- Lu Q., Lin X., Wang L., Gao J., Bao X. On-stream stability enhancement of HZSM-5 based fluid catalytic cracking naphtha hydro-upgrading catalyst via magnesium modification. *Catal. Commun.* 2016. V. 83. P. 31–34. DOI: 10.1016/j.catcom.2016.05.005.

- А.А. Восмериков, Л.Н. Восмерикова, А.В. Восмериков
- Ogura M., Shinomiya S.Y., Tateno J., Nara Y., Tateno J., Nomura M., Kikuchi E., Matsukata M. Alkali-treatment technique—new method for modification of structural and acid-catalytic properties of ZSM-5 zeolites. *Appl. Catal. A: Gen.* 2001. V. 219. N 1-2. P. 33–43. DOI: 10.1016/S0926-860X(01)00645-7.
- Mochizuki H., Yokoi T., Imai H., Namba S., Kondo J. N., Tatsumi T. Effect of desilication of H-ZSM-5 by alkali treatment on catalytic performance in hexane cracking. *Appl. Catal. A: Gen.* 2012. V. 449. P. 188–197. DOI: 10.1016/j.apcata.2012.10.003.
- Алтынкович Е.О., Плехова К.С., Потапенко О.В., Талзи В.П., Сорокина Т.П., Доронин В.П. Способы модифицирования цеолита типа ZSM-5 для изменения активности системы реакций переноса водорода при крекинге низших алифатических спиртов. *Нефтехимия*. 2019. Т. 59. № 4. С. 378–387. DOI: 10.1134/S0028242119040026.
- 22. Восмерикова Л.Н., Восмериков А.А., Восмериков А.В. Превращение пропана в олефиновые углеводороды на цеолитных катализаторах, модифицированных марганцем. *Нефтегазохимия*. 2022. Т. 4. С. 51–56. DOI: 10.24411/2310-8266-2022-4-51-56.
- Восмериков А.А., Восмерикова Л.Н., Восмериков А.В. Кислотные и каталитические свойства Мдсодержащих цеолитных катализаторов в процессе превращения пропана в олефиновые углеводороды. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2023. Т. 66. Вып. 11. С. 42-49. DOI: 10.6060/ivkkt.20236611.2t.

- Ogura M., Shinomiya S.Y., Tateno J., Nara Y., Tateno J., Nomura M., Kikuchi E., Matsukata M. Alkali-treatment technique—new method for modification of structural and acid-catalytic properties of ZSM-5 zeolites. *Appl. Catal. A: Gen.* 2001. V. 219. N 1-2. P. 33–43. DOI: 10.1016/S0926-860X(01)00645-7.
- Mochizuki H., Yokoi T., Imai H., Namba S., Kondo J. N., Tatsumi T. Effect of desilication of H-ZSM-5 by alkali treatment on catalytic performance in hexane cracking. *Appl. Catal. A: Gen.* 2012. V. 449. P. 188–197. DOI: 10.1016/j.apcata.2012.10.003.
- Altynkovich E.O., Plekhova K.S., Potapenko O.V., Talzi V.P., Sorokina T.P., Doronin V.P. Methods for modifying a ZSM-5 type zeolite to alter the activity of the system of hydrogen transfer reactions in the cracking of lower aliphatic alcohols. *Petrol. Chem.* 2019. V. 59. N 7. P. 666–674. DOI:10.1134/S0965544119070028.
- Vosmerikova L.N., Vosmerikov A.A., Vosmerikov A.V. Conversion of propane to olefinic hydrocarbons over zeolite catalysts modified with manganese. *Neftegazokhimiya*. 2022. V. 4. P. 51–56 (in Russian). DOI:10.24411/2310-8266-2022-4-51-56.
- Vosmerikov A.A., Vosmerikova L.N., Vosmerikov A.V. Acidic and catalytic properties of Mg-containing zeolite catalyst in the propane conversion to olefinic hydrocarbons. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. J.* 2023. V. 66. N 11. P. 42-49. DOI: 10.6060/ivkkt.20236611.2t.

Поступила в редакцию 01.03.2024 Принята к опубликованию 09.04.2024

Received 01.03.2024 Accepted 09.04.2024