

УДК 544.473'478

ДЕГИДРИРОВАНИЕ ЭТАНА В ПРИСУТСТВИИ CaSnO_3 В КАЧЕСТВЕ ПРЕКУРСОРА КАТАЛИЗАТОРА

© 2025 г. И. И. Мишанин^а, Т. В. Богдан^{б, а}, Н. В. Машенко^а, К. В. Азаров^а,
Т. В. Федосеев^а, В. И. Богдан^а

^аФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН,
Ленинский просп., 47, Москва, 119991 Россия

^бФГБОУ ВО Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Химический факультет, ГСП-1, Ленинские горы, 1, стр. 3, Москва, 119991 Россия

*e-mail: mishanin@ioc.ac.ru

Поступила в редакцию 11.03.2025 г.

После доработки 18.03.2025 г.

Принята к публикации 18.03.2025 г.

Проведено дегидрирование этана с использованием окислителя (кислорода воздуха) и без него в присутствии CaSnO_3 в качестве прекурсора катализатора. В условиях реакции происходит частичное восстановление Sn^{+4} до металлического состояния. С применением физико-химических методов установлена структура и фазовый состав катализатора до и после реакции.

Ключевые слова: дегидрирование, этан, этилен, катализатор, CaSnO_3 , восстановление, металлическое олово

DOI: 10.31857/S0453881125010034, EDN: EJCJRF

ВВЕДЕНИЕ

Как известно, в дегидрировании этана эффективны катализаторы на основе Pt и Cr. Однако высокая стоимость благородного металла и токсичность хрома стимулируют поиски более дешевых каталитических систем. Кроме того, поверхность активных монометаллических платиновых катализаторов подвержена быстрому зауглероживанию, особенно при переработке углеводородного сырья, протекающей при высоких температурах [1]. Одним из путей решения указанной проблемы и удешевления катализатора является использование би- и триметаллических систем [2–9], в которых одним из компонентов катализатора выступает олово. Вместе с тем установлено, что монометаллические катализаторы, в частности

Sn/SiO_2 , не содержащие добавок благородного металла, показывают высокую конверсию алкана (около 40% для пропана) и селективность по олефину (>85%) при 600°C [10, 11].

Целью исследования является изучение процесса дегидрирования этана с использованием в качестве источника активного компонента (олова) станната кальция CaSnO_3 , полученного путем прокаливания $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ при 500°C. Дегидрирование этана проведено в присутствии окислителя (кислорода воздуха) и без него (схемы 1а и 1б соответственно).

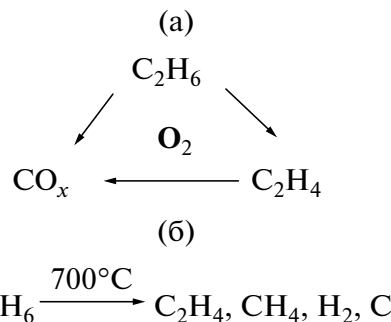


Схема 1. Схема дегидрирования этана в присутствии окислителя (а) и в его отсутствие (б).

Сокращения и обозначения: СЭМ – сканирующая электронная микроскопия; FE-SEM – сканирующая электронная микроскопия с полевой эмиссией; СЭМ-ЭДС – сканирующая электронная микроскопия в сочетании с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией; РФА – рентгенофазовый анализ; $X(\text{C}_2\text{H}_6)$ – конверсия этана; $S(\text{C}_2\text{H}_4)$ – селективность образования этилена; $S(\text{CO}_x)$ – селективность образования оксидов углерода.

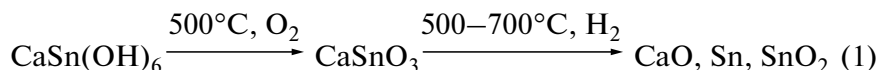


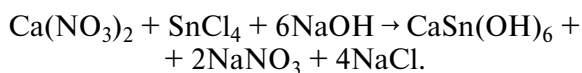
Схема 2. Схема восстановления CaSnO_3 в процессе дегидрирования этана.

CaSnO_3 служил прекурсором для получения металлического олова в ходе реакции. Ранее станнат кальция был исследован нами в реакциях с участием этанола и изопропилового спирта в сверхкритических условиях [12, 13]. Основной путь каталитического превращения спиртов на CaSnO_3 — их дегидрирование с образованием водорода. Выделяющийся водород в свою очередь восстанавливает катион Sn^{+4} , находящийся в CaSnO_3 , до металлического состояния. Таким образом, есть основания полагать, что в процессе дегидрирования этана произойдет образование металлического олова, согласно схеме 2.

Кроме того, в кристаллической структуре исходного CaSnO_3 катионы Ca^{+2} и Sn^{+4} распределены по объему и поверхности этого соединения относительно равномерно, и можно предположить, что использование станната кальция решает проблему равномерного распределения активных центров на поверхности образующегося катализатора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения станната кальция CaSnO_3 сначала был приготовлен $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ путем соосаждения нитрата кальция и хлорида олова в щелочной среде согласно уравнению:



Для этого при комнатной температуре к водному раствору солей SnCl_4 и $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ с мольным соотношением $\text{Ca} : \text{Sn} = 1 : 1$ и общей концентрацией 1.1 М при интенсивном перемешивании по каплям добавляли раствор NaOH с концентрацией 3.4 М. Раствор с образующимся в ходе реакции осадком $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ в течение 1 ч интенсивно перемешивали, после чего оставляли его отстаиваться на сутки при комнатной температуре. Далее несколько раз промывали осадок дистиллированной водой. После отстаивания в течение суток осадок сушили 8 ч при 120°C на воздухе. Для получения CaSnO_3 образцы $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ прокаливали на воздухе при 500°C в течение 2 ч. Согласно данным дифференциальной сканирующей калориметрии—термогра-

виметрии (ДСК-ТГ), $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ при температуре выше 300°C разрушается с потерей воды и образованием аморфной формы CaSnO_3 , которая далее при 700°C кристаллизуется [14]. Также было показано, что в ходе каталитического превращения аморфная форма CaSnO_3 переходит в кристаллическую при 400°C , т.е. при температуре значительно ниже температуры фазового перехода. Поскольку CaSnO_3 нам нужен только как прекурсор для получения металлического олова, нет необходимости синтезировать его в кристаллической форме путем прокалики при высоких температурах.

Каталитические эксперименты проводили с использованием проточной установки в стальном реакторе из нержавеющей стали в интервале температур $400-700^\circ\text{C}$. Образцы CaSnO_3 ($m = 0.3$ г) помещали в центральную часть реактора, остальную часть заполняли кварцевым песком. В качестве реагентов использовали либо смесь $\text{C}_2\text{H}_6/\text{воздух}$, либо чистый этан. Объемная скорость для каждого из компонентов составляла 25 мл/мин. Продукты анализировали с помощью двух хроматографов ЛХМ-80 (Россия) с детекторами по теплопроводности. Для анализа углеводородов и оксидов углерода была использована колонка Porapak Q, а для анализа водорода — CaA (5 \AA). Для оценки вклада газофазных процессов были выполнены эксперименты без катализатора в стальном реакторе, заполненном полностью кварцевым песком.

Оптимизацию аналитических измерений проводили в полном соответствии с описанной ранее методикой [15]. Для получения микрофотографий методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) образец помещали на поверхность алюминиевого столика диаметром 25 мм, фиксировали при помощи проводящего углеродного скотча и напыляли на него проводящий слой углерода толщиной 30 нм. Микроструктуру образца изучали методом сканирующей электронной микроскопии с полевой эмиссией (FE-SEM) на электронном микроскопе Regulus 8230 (“Hitachi”, Япония). Съемку изображений вели в режиме регистрации вторичных электронов при ускоряющем напряжении 10 кВ и в режиме регистрации обратно рассеянных электронов (композиционный контраст)

при ускоряющем напряжении 20 кВ. Исследование образца методом рентгеноспектрального микроанализа (СЭМ-ЭДС) осуществляли с помощью системы микроанализа Quantax 400 (“Bruker”, Германия) с детектором XFlash 6—60 при ускоряющем напряжении 20 кВ.

Структуру катализаторов исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА), который проводили при комнатной температуре на дифрактометре D/Max-2500 (“Rigaku”, Япония) с использованием CuK_α -излучения в диапазоне $10^\circ < 2\theta < 60^\circ$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты экспериментов без катализатора представлены в табл. 1. Из анализа полученных данных видно, что вклад газофазных процессов составляет около 10%. В случае окислительного варианта дегидрирования в продуктах помимо этилена обнаружены оксиды углерода и вода,

в бескислородном дегидрировании — уголь и водород. При этом в обоих случаях наблюдается относительно низкая селективность — около 40—50%.

Результаты каталитических экспериментов в реакторе в присутствии CaSnO_3 приведены в табл. 2. С использованием бескислородного и окислительного способов дегидрирования этана на CaSnO_3 удается увеличить конверсию этана до 20%, однако селективность образования этилена не превышает 60%. Как и в случае экспериментов без катализатора основными продуктами реакции без окислителя являются этилен, водород и углерод; в окислительном же варианте — этилен, оксиды углерода и вода. Стоит отметить, что при повышении температуры реакции до 700°C в бескислородном дегидрировании резко возрастает конверсия этана. Это связано с образованием кокса в результате глубокого дегидрирования этана, на что указывает большая величина отношения $n(\text{H}_2)/n(\text{C}_2\text{H}_4)$ ($\gg 1$).

Таблица 1. Результаты прямого и окислительного дегидрирования этана в реакторе без катализатора

Дегидрирование	Температура, $^\circ\text{C}$	$X(\text{C}_2\text{H}_6)$, мол.%	$S(\text{C}_2\text{H}_4)$, %	$S(\text{CO}_x)$, %
Прямое	500	0	—	—
	600	1	99	—
	700	11	40	—
Окислительное	450	2	35	65
	550	4	40	60
	650	7	44	56
	700	9	55	45

Таблица 2. Результаты прямого и окислительного дегидрирования этана в реакторе в присутствии CaSnO_3

Дегидрирование	Температура, $^\circ\text{C}$	$X(\text{C}_2\text{H}_6)$, мол.%	$S(\text{C}_2\text{H}_4)$, %	$S(\text{CO}_x)$, %	$n(\text{H}_2)/n(\text{C}_2\text{H}_4)$
Прямое*	500	2	95	0	1.1
	600	3	89	0	1.3
	700	18	57	0	4.1
Окислительное**	450	12	28	72	0
	550	17	33	67	0
	650	20	37	63	0
	700	21	54	46	0

Примечание. Условия реакции: $m(\text{CaSnO}_3) = 300$ мг, $^*\nu(\text{C}_2\text{H}_6) = 30$ мл/мин, $^{**}\nu(\text{C}_2\text{H}_6) = \nu(\text{воздух}) = 25$ мл/мин; приведены значения конверсии этана $X(\text{C}_2\text{H}_6)$ и селективностей образования этилена $S(\text{C}_2\text{H}_4)$ и оксидов углерода $S(\text{CO}_x)$ после 60 мин эксперимента.

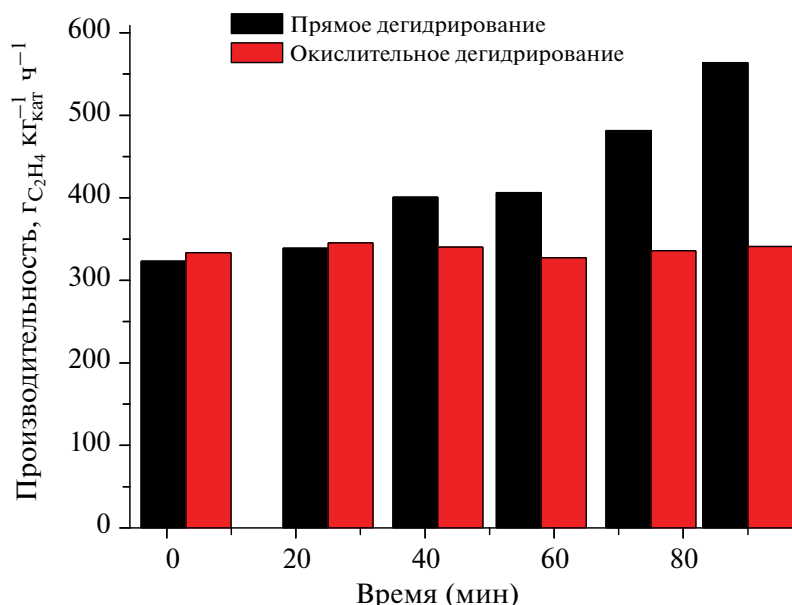


Рис. 1. Зависимость производительности по этилену от времени эксперимента в присутствии CaSnO_3 в прямом и окислительном дегидрировании этана при 700°C .

На рис. 1 представлена зависимость производительности катализатора по этилену от времени эксперимента на CaSnO_3 в прямом и окислительном дегидрировании при 700°C . Как видно из данных, производительность по этилену значительно возрастает с течением времени в случае прямого дегидрирования этана, что указывает на изменения, протекающие в каталитической системе. Рост производительности, вероятно, связан с постепенным восстановлением Sn^{+4} до Sn^0 в ходе реакции. Процессы глубокого дегидрирования интенсивнее протекают на Sn^{+4} по сравнению с Sn^0 . Несмотря на более высокую конверсию в начальный момент времени, селективность для невосстановленного образца значительно ниже, чем для восстановленного. За счет существенного роста селективности (с 23 до 57%) и наблюдается увеличение производительности. Таким образом, есть все основания полагать, что при протекании реакции при высоких температурах происходит сначала превращение $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ в CaSnO_3 , как было ранее показано в работе [15], а затем, согласно схеме 1а, и образование металлического олова. В случае окислительного дегидрирования этана также происходит незначительное восстановление олова до металла, основная же фаза олова — SnO_2 . Доминирующим процессом является полное окисление этана кислородом на оксиде олова SnO_2 вследствие подвижности решеточно связанного кислорода и интенсивного гетерофазного

обмена с газовой фазой в условиях реакции. Для идентификации фазовых изменений в образцах станната кальция до и после реакции они были исследованы методами РФА и СЭМ.

На рис. 2 представлены микрофотографии образцов до и после реакции, полученные методом СЭМ. Как видно из рисунка, исходный образец $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ содержит кристаллиты микрокубической формы размером 1–5 мкм. Следует заметить, что после реакции морфология образца существенно изменяется, он становится более мелкодисперсным, при этом появляются частицы шарообразной формы различного диаметра (от 0.2 до 30 мкм). Самые большие частицы (до 30 мкм) образуются лишь в реакции бескислородного дегидрирования этана (рис. 2д). В условиях реакции ($500\text{--}700^\circ\text{C}$) даже при наличии воды и отсутствии CO_2 кальций находится в оксидной форме. Дегидратация $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в CaO происходит при температуре выше 600°C . Ввиду когезии металлического олова и оксида кальция исходный станнат кальция после реакции формирует шарообразное металлическое олово, вкрапленное в оксид кальция (рис. 3).

Дополнительные изменения в фазовом составе катализатора удалось выявить с помощью метода РФА. Согласно данным РФА (рис. 4), образец $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ до прокаливания является кристаллическим, а после прокаливании при 500°C является аморфным. В результате проведения реакции станнат кальция кристаллизуется,

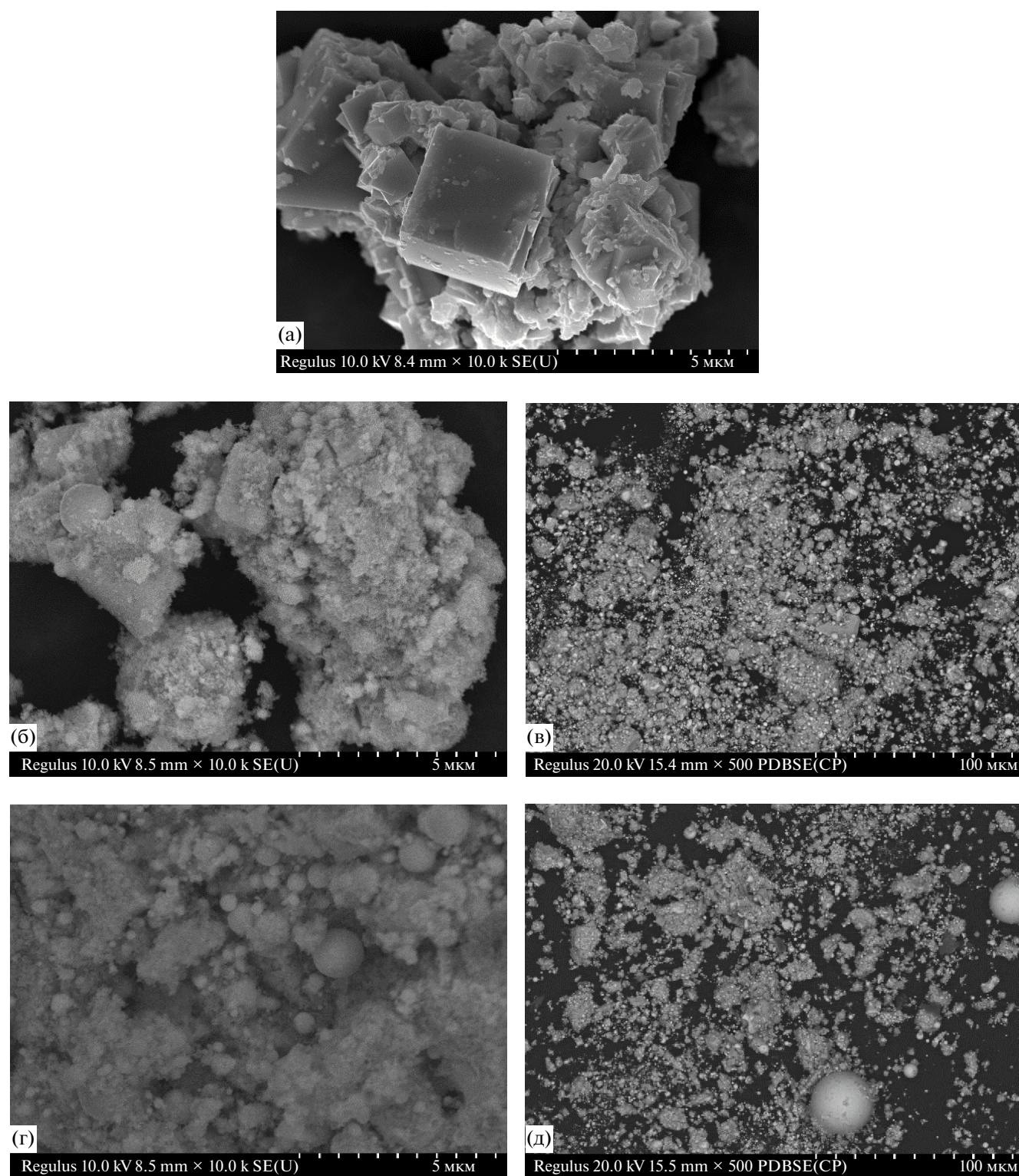


Рис. 2. Микрофотографии СЭМ катализатора до реакции (а), после окислительного (б, в) и прямого (г, д) дегидрирования этана.

при этом значительная часть CaSnO_3 восстанавливается с образованием металлического олова. Отметим, что в окислительном варианте дегидрирования

происходит также образование SnO_2 , который при прямом дегидрировании обнаружен в следовых количествах.

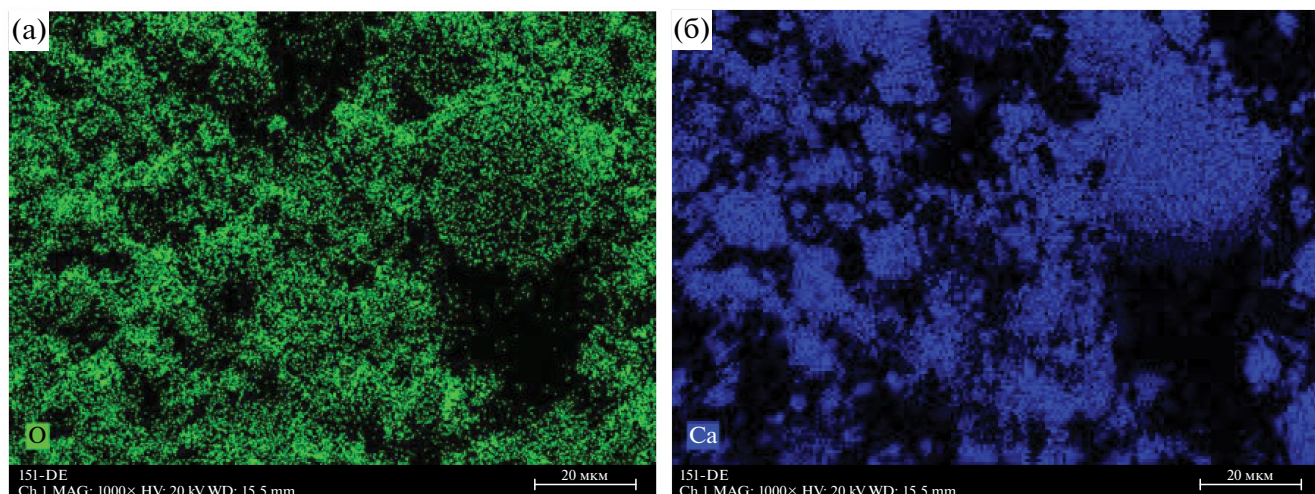


Рис. 3. Распределение элементов кислорода (а) и кальция (б) по поверхности образца CaSnO_3 после прямого дегидрирования этана при 700°C по данным СЭМ-ЭДС.

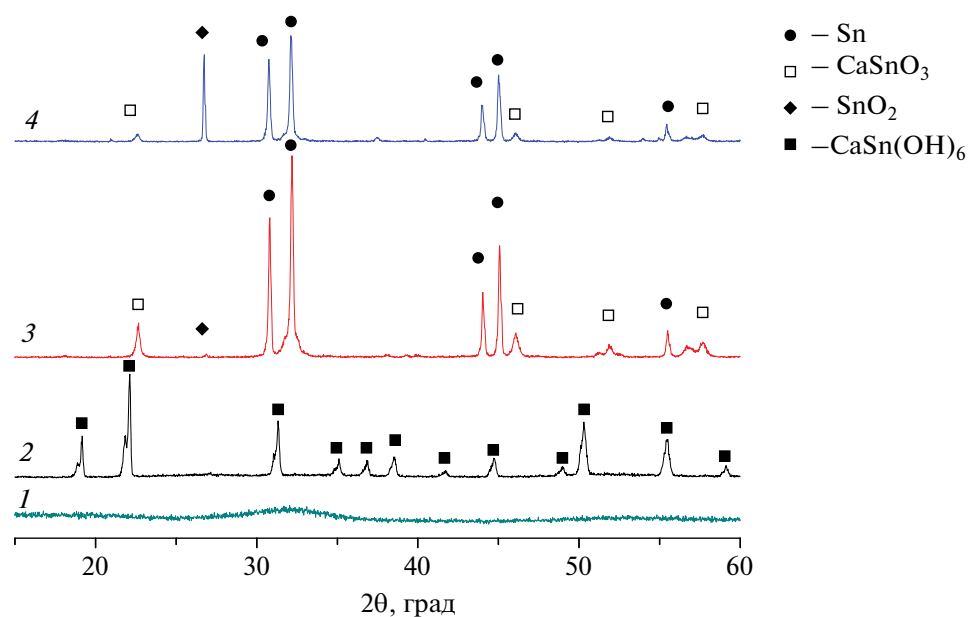


Рис. 4. Дифрактограммы образцов $\text{CaSn}(\text{OH})_6$: прокаленного при 500°C (1), исходного (2), после прямого (3) и окислительного (4) дегидрирования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в ходе настоящего исследования оценена возможность использования CaSnO_3 в качестве прекурсора катализатора окислительного дегидрирования этана. В ходе каталитических экспериментов удалось достичь 20% конверсии этана, однако селективность по этилену как в случае бескислородного, так и окислительного вариантов дегидрирования не превышала 60%. В ходе реакции наблюдалось увеличение производительности по этилену с 323 до $563 \text{ Г}_{\text{этилен}} \text{ кг}_{\text{кат}}^{-1} \text{ ч}^{-1}$, что

может быть связано с процессом восстановления оловосодержащего образца. Обнаружена проблема существенного зауглероживания поверхности катализатора при использовании чистого этана в качестве исходного реагента.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-73-00196, <https://rscf.ru/project/24-73-00196/>.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят Отдел структурных исследований ИОХ РАН за исследование образцов методом электронной микроскопии.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Iglesias-Juez A., Beale A.M., Maaijen K., Weng T.Ch., Glatzel P., Weckhuysen B.M. // *J. Catal.* 2010. V. 276. P. 268.
2. Bogdan V.I., Kalenchuk A.N., Chernavsky P.A., Bogdan T.V., Mishanin I.I., Kustov L.M. // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2021. V. 46. № 27. P. 14532. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2021.01.208
3. Pham H.N., Sattler J.J.H.B., Weckhuysen B.M., Datye A.K. // *ACS Catal.* 2016. V. 6. № 4. P. 2257.
4. Yu C., Ge Q., Xu H., Li W. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2006. V. 315. P. 58.
5. Wu J., Peng Z., Bell A.T. // *J. Catal.* 2014. V. 311. P. 161.
6. Lee M.-H., Nagaraja B.M., Lee K.Y., Jung K.-D. // *Catal. Today.* 2014. V. 232. P. 53.
7. Yadav V., Rosenberger J.M., Bolton B.K., Gounder R., Li C.W. // *J. Catal.* 2024. V. 432. Art. 115446.
8. Веселов Г.Б., Ильина Е.В., Тренихин М.В., Ведягин А.А. // *Кинетика и катализ.* 2022. Т. 63. С. 592.
9. Веселов Г.Б., Ильина Е.В., Ведягин А.А. // *Кинетика и катализ.* 2022. Т. 63. С. 789.
10. Wang H., Huang H., Bashir K., Li C. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2020. V. 590. Art. 117291.
11. Wang G., Zhang H., Wang H., Zhu Q., Li C., Shan H. // *J. Catal.* 2016. V. 344. P. 606.
12. Богдан Т.В., Саварец А.Р., Мащенко Н.В., Ткаченко О.П., Богдан В.И. // *Изв. АН. Сер. Хим.* 2024. Т. 73. С. 1165.
13. Bogdan T.V., Mashchenko N.V., Bogdan V.I. // *Mendeleev Commun.* 2024. V. 34. P. 218.
14. Богдан Т.В., Коклин А.Е., Мишин И.В., Мащенко Н.В., Смирнов А.В., Саварец А.Р., Богдан В.И. // *Изв. АН. Сер. Хим.* 2022. № 9. С. 1930.
15. Качала В.В., Хемчян Л.Л., Кашин А.С., Орлов Н.В., Грачев А.А., Залесский С.С., Анаников В.П. // *Успехи химии.* 2013. Т. 82. С. 648.

Dehydrogenation of Ethane Over CaSnO_3 as a Precursor of the Catalyst

I. I. Mishanin^{1, *}, T. V. Bogdan^{2, 1}, N. V. Mashchenko¹, K. V. Azarov¹,
T. V. Fedoseev¹, and V. I. Bogdan¹

¹N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry RAS, Leninsky Prosp., 47, Moscow, 119991 Russia

²Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry,
GSP-1, Leninskie Gory, 1, build. 3, Moscow, 119991 Russia

*e-mail: mishanin@ioc.ac.ru

Direct and oxidative (by O_2 from air) dehydrogenation of ethane over CaSnO_3 as a precursor of the catalyst Sn^0 was carried out. On the base of the physicochemical methods, the structure and phase composition of the catalyst before and after the reactions were determined. Under the reaction conditions, partial reduction of Sn^{+4} to the metallic state occurs.

Keywords: ethane, oxidative dehydrogenation, ethylene, catalyst, CaSnO_3 , reduction, metallic tin

FUNDING

The study was supported by the grant of the Russian Science Foundation No. 24-73-00196, <https://rscf.ru/project/24-73-00196/>.