

УДК 665.637.64:665.632:544.47:544.344

ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕЗАКТИВАЦИИ Mg-СОДЕРЖАЩЕГО ЦЕОЛИТНОГО КАТАЛИЗАТОРА В ПРОЦЕССЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРОПАНА В ОЛЕФИНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

© 2025 г. А. А. Восмерилов^a, *, Я. Е. Барбашина^a, Л. Н. Восмерилов^a,
Е. Ю. Герасимов^b, А. В. Восмерилов^a

^aФГБУН Институт химии нефти СО РАН, просп. Академический, 4, Томск, 4634055 Россия

^bФГБУН ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
просп. Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: antonvosmerikov@gmail.com

Поступила в редакцию 26.03.2025 г.

После доработки 28.06.2025 г.

Принята к публикации 30.06.2025 г.

Изучен процесс дезактивации магнийсодержащего цеолита в трех межрегенерационных циклах работы при превращении пропана в олефиновые углеводороды. Выявлены основные факторы, приводящие к снижению активности и селективности катализатора. Исследовано распределение и состояние активных компонентов в каталитической системе до и после проведения реакции, а также после окислительной регенерации катализатора. Установлена природа и определено количество углеродных отложений, образующихся на исследуемом катализаторе в ходе реакции, и доказано их отсутствие после его регенерации.

Ключевые слова: пропан, олефиновые углеводороды, дезактивация катализатора, продукты уплотнения, кокс, активность, селективность

DOI: 10.31857/S0453881125030023

ВВЕДЕНИЕ

Низшие олефины, такие как этилен и пропилен, из-за широкого использования в химической промышленности являются одними из наиболее востребованных соединений. Они служат сырьем для получения широкого спектра химических веществ, включая полимеры (например, полиэтилен и полипропилен), оксигенаты (например, этиленгликоль, ацетальдегид, ацетон и оксид пропилена) и важные химические промежуточные продукты (например, этилбензол и пропиональдегид). В связи с неуклонным ростом урбанизации спрос на легкие олефины постоянно увеличивается [1–3], а годовой объем производства этилена и пропилена превышает 250 млн тонн. На сегодняшний день существующие методы получения олефинов (посредством парового крекинга и жидкофазного каталитического крекинга) недостаточны для удовлетворения спроса растущего и бурного развивающегося рынка. Процесс дегидрирования легких алканов привлекает все большее внимание исследовате-

лей как альтернативный экономически выгодный промышленный способ получения низших олефинов [4–10]. В настоящее время успешно коммерциализированы несколько основных промышленных процессов дегидрирования пропана, среди которых наибольшее распространение получили “Catofin” и “Oleflex” [11–13]. Технология дегидрирования “Catofin” представляет собой циклический процесс, осуществляемый в реакторах периодического действия с неподвижным слоем алюмохромового катализатора, которые работают параллельно. Пока в одних реакторах протекает дегидрирование, в других происходит разогрев и удаление кокса с отработанного катализатора, при этом режимы функционирования реакторов переключаются автоматически. Обычно процесс осуществляют короткими циклами дегидрирование–регенерация длительностью в 20–30 мин. Для подготовки выведенных из рабочего цикла реакторов к последующим операциям, а также для осуществления стадий повторного нагрева и регенерации катализатора

требуется дополнительное оборудование. Установка по технологии “Oleflex” состоит из последовательно работающих 3–4 вертикальных адиабатических реакторов радиального типа с движущимся слоем сферического полиметаллического катализатора $K(Na)Pt-Sn/Al_2O_3$, теплообменников для нагрева исходного сырья и межступенчатого нагрева продуктового потока газа, блока регенерации катализатора и блока разделения продуктов реакции. Восстановление активности катализатора происходит в установке непрерывного действия (CCR) путем обработки катализатора смесью хлор–воздух. Восстановленный катализатор вводится в первый реактор, причем продолжительность цикла составляет 5–10 дней [6, 14]. С дальнейшим развитием технологии дегидрирования пропана появился целый ряд альтернативных катализаторов, которые можно условно разделить на два типа – на основе металлов и на основе оксидов металлов. Кроме того, было исследовано несколько видов носителей, среди которых оксидные носители (Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2), а также цеолиты получили широкое применение. Некоторые известные катализаторы с высокой активностью подвержены быстрой дезактивации и характеризуются низкой регенерационной способностью из-за накопления кокса и/или спекания их активных частиц при высокой температуре, необходимой для проведения процессов реакции и регенерации [15–18]. Образование кокса может происходить как на активных центрах самих соединений, так и на поверхности носителя, что, в конечном итоге, приводит к дезактивации катализатора за счет блокировки его активных центров и затруднения массопереноса. Современные исследования направлены на преодоление этих препятствий, поскольку дезактивация каталитических систем – сложный многостадийный процесс, который на сегодняшний день недостаточно глубоко изучен. Различные механизмы дезактивации катализатора в результате образования кокса на поверхности носителя и на активных металлических частицах приводят к разным возможным схемам снижения его активности. Для установления оптимальной продолжительности реакционного цикла, после которого не возникало бы затруднений с восстановлением первоначальной активности катализатора путем проведения окислительной регенерации, важно определить природу и количество коксовых отложений, образующихся на его поверхности в ходе реакции. В связи с этим целью настоящей работы было исследование активности и стабильности работы Mg-содержащего це-

олитного катализатора в процессе превращения пропана в олефиновые углеводороды при проведении трех циклов реакция–регенерация.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ранее было установлено [19], что наибольшую активность и селективность в процессе превращения пропана в олефиновые углеводороды проявляет высококремнеземный цеолит типа ZSM-5 с силикатным модулем 100, содержащий 4.0 мас. % магнезия, введенного методом пропитки. В связи с этим для исследований стабильности работы катализатора в данном процессе был выбран этот образец.

Пропитку цеолита проводили по водопоглощению из раствора азотнокислого магнезия(II) ($Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) необходимой концентрации для получения катализатора с заданным содержанием оксида магнезия. Цеолит помещали в фарфоровую чашку и заливали водным раствором азотнокислого магнезия, перемешивали, ставили чашку на водяную баню и выдерживали на ней при $100^\circ C$ до полного высыхания образца, затем образец высушивали в сушильном шкафу и прокаливали в муфельной печи при $550^\circ C$ в течение 6 ч.

Испытания катализатора 4.0% Mg/ZSM-5 в процессе превращения пропана (степень чистоты 99.95 об. %) осуществляли на стендовой установке проточного типа в условиях трубчатого реактора с объемом загрузки образца 3 см^3 при атмосферном давлении, температуре процесса $600\text{--}650^\circ C$ и объемной скорости подачи исходного газообразного сырья 500 ч^{-1} . Процесс вели непрерывно в течение нескольких суток, анализ образующихся продуктов осуществляли через равные промежутки времени. Стабильность работы катализатора оценивали по изменению степени превращения пропана и выхода олефиновых углеводородов, а также рассчитывали селективность образования продуктов реакции. При снижении этих величин ниже определенного уровня осуществляли подъем температуры в каталитическом реакторе на 50 градусов. Продукты реакции анализировали методом ГЖХ с помощью хроматографа Хроматэк-Кристалл 5000.2 (“Хроматэк”, Россия). Для определения состава жидкой фазы использовали капиллярную колонку BP-1 PONA ($100\text{ м} \times 0.25\text{ мм} \times 0.5\text{ мкм}$), а для определения состава газовой фазы – капиллярную GS-Gas-Pro ($60\text{ м} \times 0.32\text{ мм}$) и набивную Carbosieve S-II ($4\text{ м} \times 2\text{ мм}$, 60/80 меш) колонки. Основными продуктами превращения пропана на катали-

затре являются газообразные C_1 – C_4 и жидкие углеводороды. Газообразные продукты состоят в основном из метана, этана, олефинов C_2 – C_4 , а также в небольшом количестве присутствует водород. Жидкий продукт представляет собой смесь ароматических углеводородов, состоящую преимущественно из бензол-толуол-ксилольной фракции (БТК-фракция), алкилбензолов состава C_{9+} , нафталина и алкилнафталинов.

Регенерацию зауглероженного катализатора проводили по специально разработанной методике следующим образом: после окончания цикла работы катализатора реактор, нагретый до конечной температуры реакции, продували инертным газом (азотом) с объемной скоростью его подачи 100 ч^{-1} в течение 30 мин до полного удаления адсорбированных на катализаторе углеводородных компонентов, а затем охлаждали до температуры 350°C и продували азотом еще 30 мин. После этого начинали регенерацию катализатора азото-воздушной смесью путем ступенчатого подъема температуры до 550°C с шагом 10°C , начальная концентрация кислорода в смеси составляла 0.5 об. %, шаг по кислороду в смеси – 0.5 об. %. Состав отходящей газовой смеси (содержание CO и CO_2) постоянно контролировали с помощью газового хроматографа. Затем при постоянной температуре увеличивали концентрацию кислорода в азото-воздушной смеси до 5 об. %. После достижения 5%-ого содержания кислорода в регенерационной смеси шаг по кислороду увеличивали до 2 об. % и, поддерживая постоянную температуру в реакторе, доводили содержание кислорода до содержания в воздухе (~21 об. %). Затем прокаливали катализатор в потоке воздуха (объемная скорость – 100 ч^{-1}) в течение 6 ч при температуре 550°C . В случае высокой степени зауглероживания катализатора температуру в реакторе поднимали до максимально возможной – 600°C и прокаливали катализатор в токе воздуха еще 4 ч. После проведения цикла регенерации реактор продували инертным газом в течение 60 мин и задавали необходимую температуру процесса. Затем прекращали подачу азота и начинали пропускать через слой катализатора исходное газообразное сырье.

Природу коксовых отложений, образующихся на поверхности исследуемого катализатора в процессе дегидрирования пропана, изучали с использованием дериватографа Q-1500 (“МОН”, Венгрия) с обработкой результатов измерений с помощью программного продукта Tanaliz, обеспечивающего контроль и измерение температу-

ры (T) и скорости (V) нагрева образца, изменение массы образца (термогравиметрия (ТГ)), тепловых эффектов (дифференциально-термический анализ (ДТА)). В опытах скорость подъема температуры печи с зауглероженным катализатором составляла 10 град/мин, измерения проводили в атмосфере воздуха. В качестве образца сравнения использовали оксид алюминия ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$).

Исследование кислотных свойств исходного Mg-содержащего цеолита, закоксированных образцов, проработавших в процессе конверсии пропана в олефиновые углеводороды в течение 3 циклов реакция–регенерация, а также регенерированных образцов осуществляли методом термопрограммированной десорбции аммиака, позволяющим определить не только сильные, но и слабые кислотные центры. Концентрацию кислотных центров в исследуемых образцах находили 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 (ЗАО “КАТАКОН”, Россия). Объем и размер пор образцов рассчитывали с помощью модели ВДН (Barett–Joynер–Halenda) из данных изотерм адсорбции и десорбции. Расчет характеристик пористой структуры катализаторов выполняли с применением программного обеспечения прибора.

Микроструктурные исследования образцов осуществляли методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) на электронном микроскопе ThemisZ (“Thermo Fisher Scientific”, США) с ускоряющим напряжением 200 кВ и предельным разрешением 0.07 нм. Изображения записывали с помощью CCD-матрицы Ceta 16 (“Thermo Fisher Scientific”, США). Запись карт химических элементов проводили на встроенном в микроскоп энергодисперсионном анализаторе (ЭДА) – SuperX (“Thermo Fisher Scientific”, США). Для исследований образцы измельчали и помещали в виде суспензий в этаноле на перфорированные углеродные пленки, закрепленные на медных сетках.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты исследований по превращению пропана в олефиновые углеводороды в трех реакционных циклах представлены на рис. 1, из ко-

того видно, что в первом реакционном цикле с увеличением времени работы катализатора при 600°C наблюдается постепенное снижение конверсии пропана и увеличение селективности образования олефиновых углеводородов, которые через 48 ч работы составляют 32 и 49.8% соответственно (рис. 1а). Подъем температуры процесса до 650°C позволяет повысить общую активность катализатора (оцениваемую по степени превращения исходного сырья) и значительно увеличить выход и селективность образования низших олефинов, а также продлить реакционный цикл активной работы катализатора до 96 ч. Отработав 96 ч, катализатор сохраняет еще довольно высокую дегидрирующую способность (селективность

образования олефиновых углеводородов составляет 68.2%), поэтому при необходимости можно продолжать процесс получения низших олефинов из пропана, т.е. имеется возможность увеличения продолжительности межрегенерационного периода работы катализатора.

Во втором межрегенерационном цикле конверсия пропана несколько снижается по сравнению с таковой в первом реакционном цикле в исследуемом интервале температур (рис. 1б). При этом выход олефиновых углеводородов отличается незначительно, а селективность образования олефиновых углеводородов изменяется от 43.0 до 70.8%.

В третьем реакционном цикле катализатор характеризуется еще более низкой конверсией

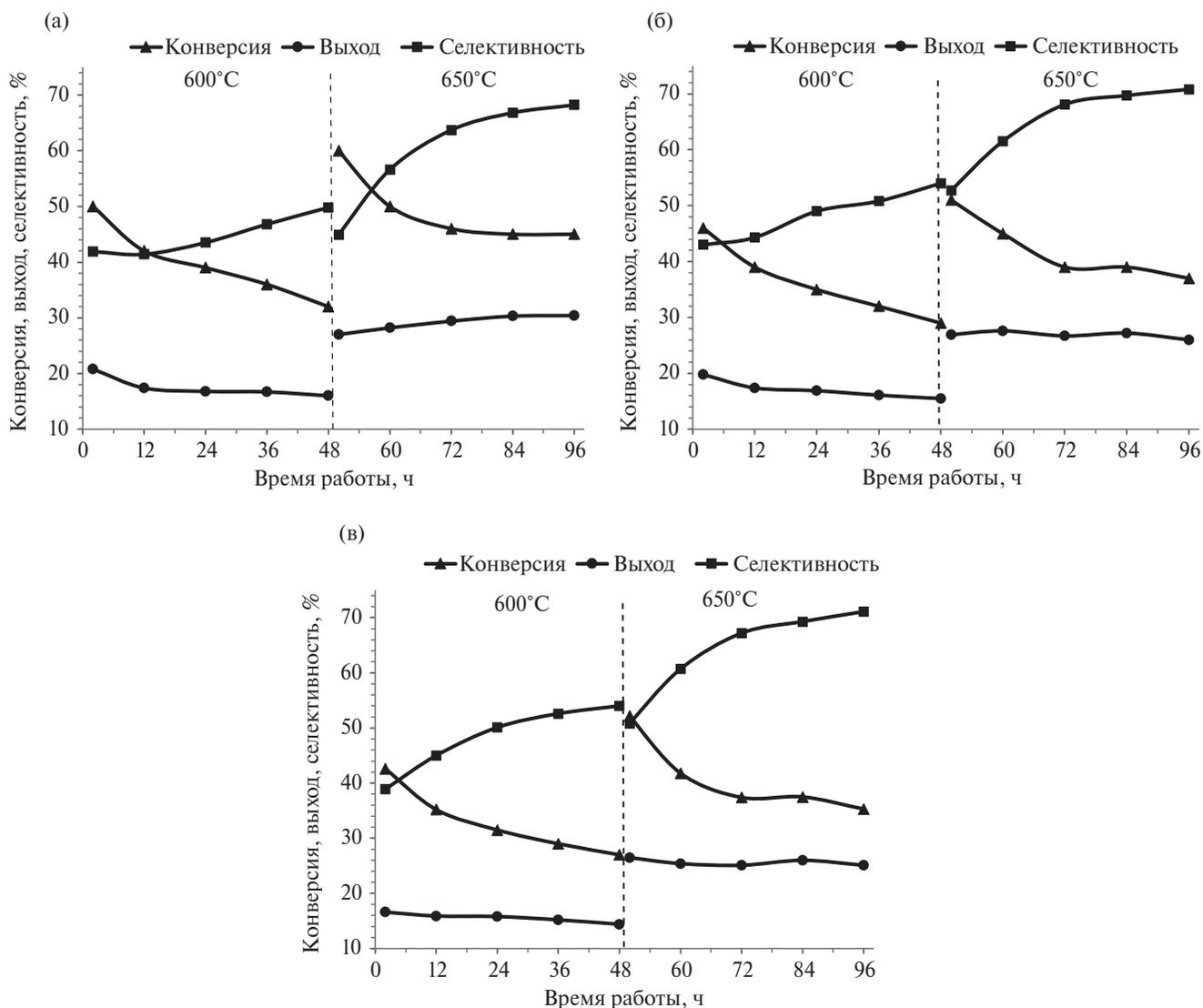


Рис. 1. Зависимости конверсии, выхода и селективности образования олефиновых углеводородов от времени работы катализатора в 1-ом (а), 2-ом (б) и 3-ем (в) межрегенерационных циклах в процессе превращения пропана в олефиновые углеводороды при температурах 600 и 650°C.

во всем исследуемом температурном интервале (рис. 1в). Селективность образования целевого продукта в этом реакционном цикле практически не отличается от таковой во втором реакционном цикле. Это связано с некоторым увеличением количества слабых и сильных кислотных центров Mg-содержащего цеолитного катализатора после проведения третьего цикла его регенерации по сравнению с образцом после второго цикла регенерации, что, по-видимому, обусловлено улучшением доступа к его активным центрам (в результате проведения 3-х циклов реакции—регенерации) и изменениями в распределении магния в цеолитной структуре.

На рис. 2–4 представлены термограммы катализатора 4.0% Mg/ZSM-5, проработавшего в процессе превращения пропана в олефиновые углеводороды в трех реакционных циклах. Следует отметить, что на них показано изменение массы по отношению к массе уже закоксованного образца. Для количественного сопоставления результатов удобнее оперировать величиной, отнесенной к массе “чистого” (после выжигания кокса) катализатора. Пересчитанные соответствующим образом значения приведены в табл. 1.

На рис. 2а представлены данные термического анализа исследуемого катализатора, проработавшего в первом реакционном цикле в процессе превращения пропана в олефиновые углеводороды в течение 96 ч в режиме с подъемом температуры. Как видно из приведенных на рисунке кривых, данные дифференциально-термического анализа (ДТА) хорошо согласуются с результатами термогравиметрического (ТГ) и дифференциально-термогравиметрического (ДТГ) анализов, выгорание коксовых отложений сопровождается значительным экзоэффектом. На образце не обнаружено наличие воды, которая обычно выделяется при нагревании образца до 330°C. На термограмме в температурном диапазоне от 505 до 790°C наблюдается уменьшение массы закоксованного катализатора на 55.62% вследствие выгорания коксовых отложений. Образовавшийся кокс характеризуется относительно невысокой степенью конденсации, максимум его выгорания соответствует температуре 685°C с наличием небольшого плеча при 710°C, конец горения кокса приходится на температуру около 800°C. На кривой ДТА это сопровождается интенсивным экзоэффектом с максимумом при 687°C и плечом около 725°C.

На рис. 2б приведена термограмма регенерированного катализатора, проработавшего в первом

реакционном цикле в процессе превращения пропана в олефиновые углеводороды в течение 96 ч. В ходе анализа при нагревании регенерированного катализатора 4.0% Mg/ZSM-5 от комнатной температуры до 380°C происходит уменьшение массы катализатора на 3.84% от исходной навески образца. Это сопровождается эндоэффектом на кривой ДТА и пиком на кривой ДТГ около 102°C, что связано с удалением воды, адсорбированной из воздуха после регенерации катализатора. При дальнейшем нагревании никаких изменений не происходит. Таким образом, обработка зауглероженного образца азото-воздушной смесью при температуре регенерации 350–600°C приводит к полному удалению образовавшегося на нем кокса.

Исследования методом дифференциального термического анализа образца, закоксованного в процессе конверсии пропана в олефиновые углеводороды после второго цикла работы, показали, что в температурном диапазоне от 516 до 790°C наблюдается уменьшение массы закоксованного катализатора на 49.87% вследствие выгорания коксовых отложений. На кривой ДТА это сопровождается интенсивным экзоэффектом с максимумом при 690°C, на кривой ДТГ этому соответствуют максимум при 691°C (рис. 2в). Образование меньшего количества коксовых отложений на образце во втором реакционном цикле объясняется более низкой его каталитической активностью в этом цикле работы. Катализатор, проработавший два цикла и прошедший окислительную регенерацию, не содержал остаточного кокса (рис. 2г). На кривых ДТГ и ДТА присутствует единственный эффект — удаление воды до 300°C с температурой максимума при 102°C. Из полученных данных следует, что в процессе окислительной регенерации катализатора происходит полное удаление кокса с его поверхности.

По данным дифференциального термического анализа образец после третьего цикла работы при его нагревании до 511°C не претерпевает каких-либо изменений (рис. 2д). На зауглероженной поверхности катализатора не содержится адсорбированная вода. При дальнейшем нагревании образца от 511 до 750°C происходит удаление 40.37 мас. % кокса. На кривой ДТА наблюдается энергичный экзоэффект с максимумом около 690°C, а на кривой ДТГ — максимум при 691°C. На термограмме образца, подвергнутого третьей окислительной регенерации, на начальном этапе зафиксировано уменьшение массы на 4.03%

с температурой максимума на кривой ДТГ при 102°C, обусловленное адсорбцией регенерированным образцом воды при нахождении его на воздухе (рис. 2е). Углеродных отложений, выгорающих при более высокой температуре, на образце нет.

Таким образом, можно сделать заключение, что в результате окислительной регенерации катализатора 4.0% Mg/ZSM-5 происходит полное удаление коксовых отложений с его поверхности. По-видимому, образование высококонденсированных углеродсодержащих молекул в данном

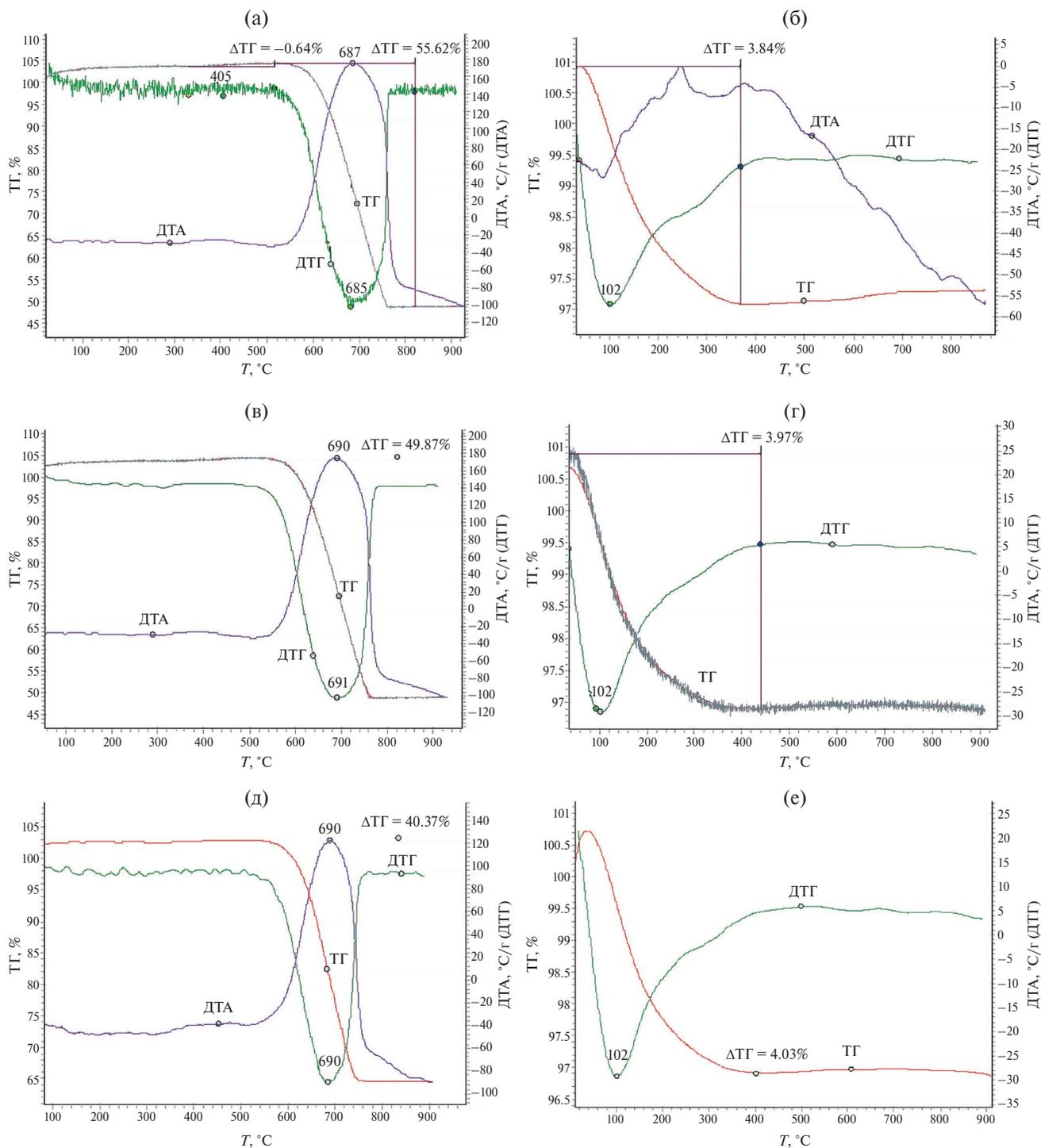


Рис. 2. Термограммы катализатора 4.0% Mg/ZSM-5 после первого (а, б), второго (в, г) и третьего (д, е) циклов работы (а, в, д) и регенерации (б, г, е).

Таблица 1. Характеристики катализатора 4.0% Mg/ZSM-5, обработанного пропаном в течение 96 ч в каждом реакционном цикле

Реакционный цикл	Количество кокса, % мас.
1 цикл	55.62 (пик при 685°C с плечом при 710°C)
2 цикл	49.87 (пик при 691°C)
3 цикл	40.37 (пик при 690°C)

Примечание. В скобках приведены соответствующие температуры максимумов на кривой ДТГ.

Таблица 2. Кислотные свойства магнийсодержащего цеолитного катализатора

Катализатор	$T_{\text{макс}}, ^\circ\text{C}$		Концентрация кислотных центров, мкмоль/г		
	T_I	T_{II}	C_I	C_{II}	C_Σ
Исходный	175	сглажен	502	139	641
После 1 цикла работы	80	—	33	0	33
После 1 цикла работы и регенерации	175	сглажен	311	63	374
После 2 цикла работы	75	—	28	0	28
После 2 цикла работы и регенерации	180	сглажен	331	101	432
После 3 цикла работы	—	—	0	0	0
После 3 цикла работы и регенерации	185	сглажен	391	116	507

Примечание. T_I , T_{II} – температуры максимумов низко- и высокотемпературных пиков на термодесорбционных кривых; C_I , C_{II} и C_Σ – концентрации слабых и сильных кислотных центров и их суммарная концентрация соответственно.

Прочерки означают отсутствие пика на ТД-профиле.

случае не происходит, так как при регенерации катализатора 4.0% Mg/ZSM-5 после каждого цикла его работы кокса не остается. Постепенное снижение активности катализатора от цикла к циклу в процессе превращения пропана можно объяснить структурными изменениями, происходящими при высоких температурах в кристаллической решетке цеолита под воздействием реакционной среды, а также частичным удалением модифицирующей добавки из цеолитного катализатора вместе с продуктами реакции, что подтверждается данными электронной микроскопии, свидетельствующими о снижении содержания магния в катализаторе по мере проведения циклов реакция–регенерация.

Кислотные свойства исходного цеолитного катализатора, образцов после трех циклов работы и образцов после трех циклов работы с последующей окислительной регенерацией представлены в табл. 2. Исходный катализатор имеет два типа кислотных центров, о чем свидетельствует наличие двух максимумов десорбции аммиака на термодесорбционном профиле. Концентрация

его слабых кислотных центров составляет 502 мкмоль/г, а сильных – 139 мкмоль/г. Для образца после первого цикла работы наблюдается полное отсутствие сильных кислотных центров и значительное снижение силы и концентрации слабых кислотных центров. Проведение окислительной регенерации катализатора приводит к частичному восстановлению его кислотных свойств. Наблюдается уменьшение общей концентрации кислотных центров катализатора в 1.7 раза, при этом несколько больше снижается доля сильных кислотных центров, т.е. в результате реакции и последующей окислительной регенерации часть кислотных центров необратимо дезактивируется. При этом сила слабых кислотных центров не изменяется. Образец после второго цикла работы по кислотным свойствам незначительно отличается от образца после первого цикла работы. Катализатор, проработавший два цикла и прошедший окислительную регенерацию, характеризуется наличием слабых кислотных центров, имеющих несколько большую силу, о чем свидетельствует смещение максимума пика в высокотемпературную область. Концентрация слабых

Таблица 3. Структурные характеристики магнийсодержащего цеолитного катализатора

Образец	Площадь поверхности, м ² /г			Объем пор, см ³ /г			Диаметр пор, нм
	по БЭТ	мезопор	микропор	общий	мезо-	микро-	
Исходный	240	12	228	0.110	0.007	0.103	1.92
После 1 цикла работы	17	17	0	0.013	0.013	0	1.95
После 1 цикла работы и регенерации	234	12	222	0.102	0.005	0.097	1.93
После 2 цикла работы	15	15	0	0.011	0.011	0	1.94
После 2 цикла работы и регенерации	232	20	212	0.102	0.007	0.095	1.94
После 3 цикла работы	13	13	0	0.009	0.009	0	1.93
После 3 цикла работы и регенерации	230	12	218	0.101	0.004	0.097	1.94

и сильных кислотных центров для данного образца составляет соответственно 331 и 101 мкмоль/г. После проведения третьего реакционного цикла образец не содержит кислотных центров, что обусловлено интенсивным образованием на его поверхности углеродных продуктов уплотнения. Однако после проведения окислительной регенерации катализатора происходит восстановление его кислотных свойств в результате удаления с его поверхности коксовых отложений.

Текстурные характеристики исследуемых образцов приведены в табл. 3. Исходный катализатор является микропористым образцом с удельной поверхностью 240 м²/г, из которых 228 м²/г приходится на площадь поверхности микропор. После проведения реакции наблюдается значительное снижение величины удельной поверхности ($S_{уд}$) и суммарного объема пор ($V_{пор}$). Наиболее заметное уменьшение величины $S_{уд}$ зафиксировано для образца после проведения третьего цикла реакции, для которого соответствующий показатель составляет всего 13 м²/г. Проведение окислительной регенерации приводит к восстановлению структурных свойств катализатора. Например, для образца после второго цикла работы и регенерации площадь поверхности составляет 232 м²/г, что всего на 8 м²/г меньше, чем для исходного образца.

По данным ПЭМБР, частицы катализатора 4.0% Mg/ZSM-5 имеют пластинчатую форму с характерными размерами порядка микрона, типичную для высококремнеземных цеолитов. По своей ориентации и периодичности межплоскостные

расстояния, наблюдаемые на микроснимках, соответствуют кристаллической структуре цеолита (рис. 3а). Магний распределен неравномерно и наблюдается в виде локализованных зон, что характерно для образцов, полученных методом пропитки, в виде агломератов частиц, показанных на рис. 3б. По данным элементного картирования, представленного на рис. 3в, наблюдаются зоны с повышенным (7.71 ат. %) и пониженным (1.37–1.71 ат. %) содержанием магния. Эти результаты подтверждают данные о внедрении магния в структуру алюмосиликата и о неравномерном его распределении в образце.

Катализатор после второго цикла работы содержит значительное количество углеродных отложений. Анализ EDX показал наличие высокой концентрации углерода (около 20 ат. %) (рис. 4а). Основной состав цеолитной матрицы, включающий атомы Si и O, сохраняется, что подтверждает стабильность структуры алюмосиликата, а наличие Mg в количестве около 2.5 ат. % свидетельствует о том, что сохраняется высокая концентрация модифицирующей добавки в катализаторе, хотя распределение магния в нем и взаимодействие с углеродными отложениями требуют дальнейшего изучения. Микроструктурный анализ зауглероженного катализатора выявил различную структуру углеродных отложений, представленных как аморфными скоплениями на поверхности цеолитных частиц, так и углеродными нановолокнами (рис. 4б). Образующиеся коксовые отложения изменяют пористость цеолита ZSM-5, ухудшая доступ реагентов к его активным центрам и отвод образующихся продуктов, что приводит

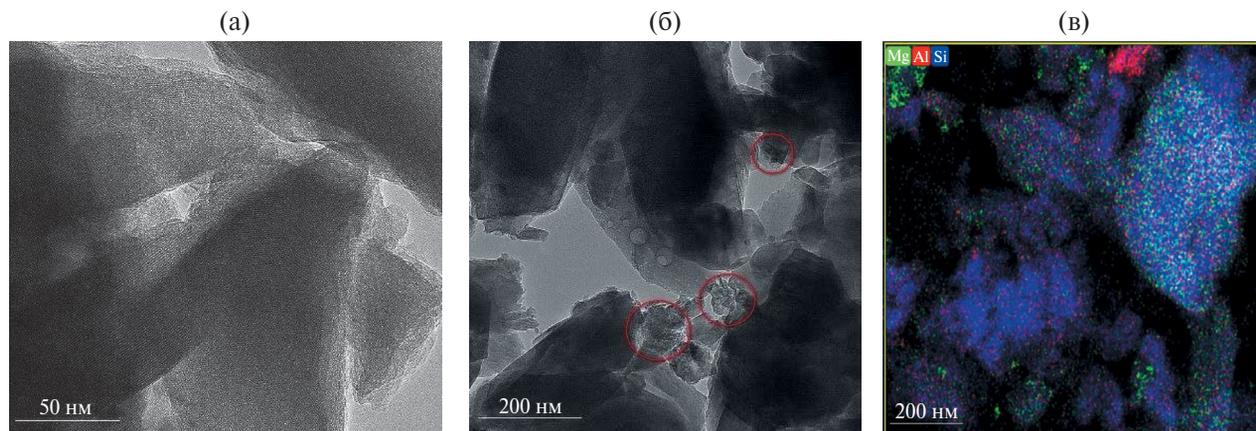


Рис. 3. Снимки электронной микроскопии исходного образца 4.0% Mg/ZSM-5: а – морфология частицы; б – снимок ПМВЭР; в – элементная карта распределения.

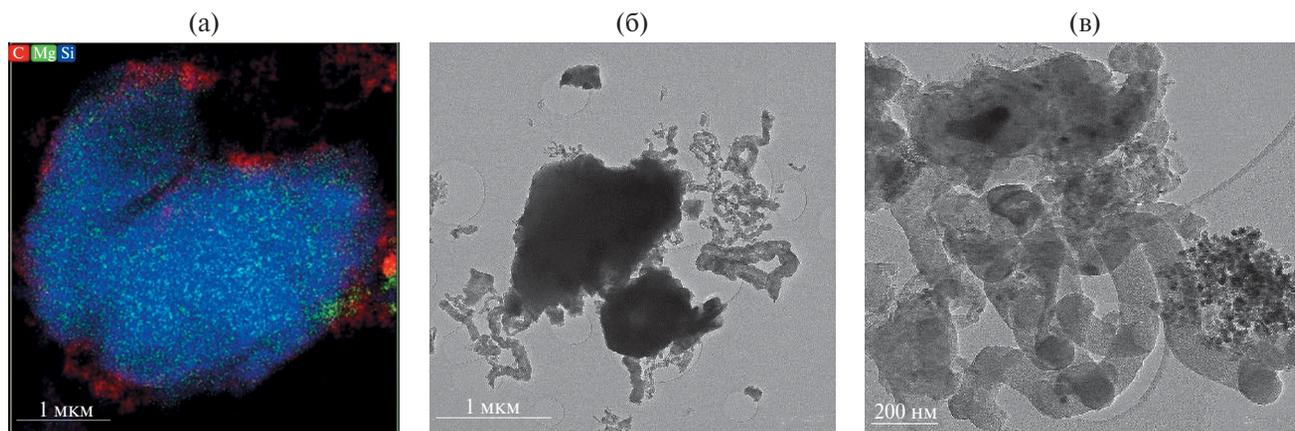


Рис. 4. Снимки электронной микроскопии катализатора 4.0% Mg/ZSM-5 после второго цикла работы: а – элементная карта распределения; б – снимок ПМВЭР; в – формы углеродных отложений.

к снижению активности и селективности катализатора [20, 21]. Формирование таких структур может свидетельствовать об интенсивном протекании реакций, приводящих к образованию и накоплению углерода на поверхности катализатора. На отдельных участках частиц образца наблюдаются плотные агломераты кокса, что указывает на локальную блокировку активных центров и пор цеолита, приводящую к ухудшению диффузии реагентов и, как следствие, к снижению активности катализатора в процессе превращения пропана. При большем увеличении в правой части изображения видна область с высокодисперсными частицами, предположительно, это аморфный углерод (рис. 4в). Присутствие таких частиц указывает на глубокую стадию дезактивации катализатора в результате блокировки коксовыми отложениями его пор и активных центров.

После проведения окислительной регенерации катализатора наблюдается полное удаление с его поверхности углеродных отложений, при этом отмечается стабильное присутствие как основного элемента цеолитного катализатора – Si, так и модифицирующей добавки – Mg (1.33 ат. %), а также примесного Fe (рис. 5а). Кроме того, фиксируется относительно равномерное распределение магния на поверхности образца, что свидетельствует о присутствии металлсодержащих активных центров после его регенерации. На микроснимке регенерированного катализатора отсутствуют агломераты кокса (рис. 5б), в том числе нитевидные углеродные образования, что подтверждает данные о полном удалении кокса в ходе регенерации и, как следствие, о существенном восстановлении каталитических свойств образца. Наблюдаемое следовое количество в катализаторе железа

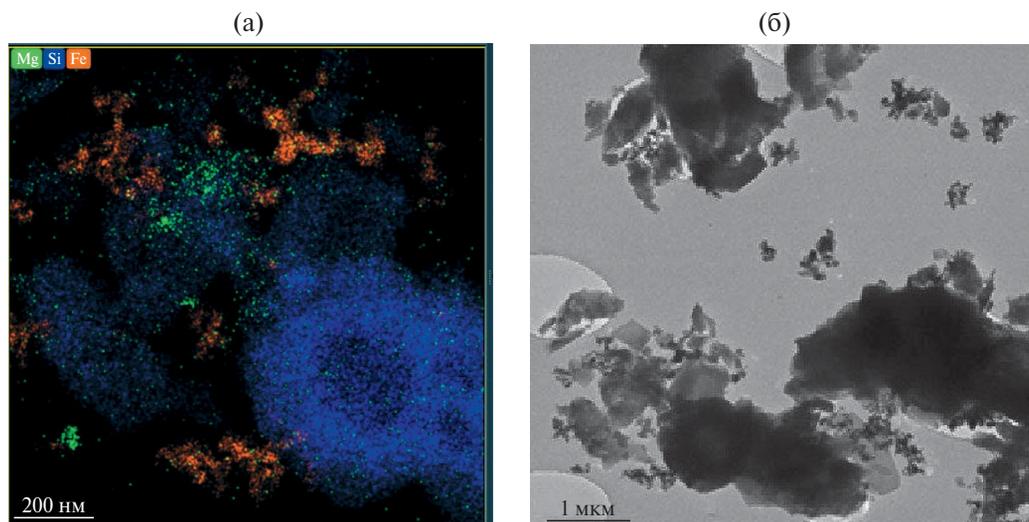


Рис. 5. Снимки электронной микроскопии катализатора 4.0% Mg/ZSM-5 после второго цикла работы и регенерации: а – элементная карта распределения; б – снимок ПМВЭР.

может быть связано с изначальной его примесью в используемых при приготовлении катализатора веществах, например, в воде, или же оно попадает в результате взаимодействия материала реактора с реакционной средой при высокой температуре во время регенерации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, на основании проведенных исследований можно заключить, что магний-содержащий катализатор сохраняет высокую дегидрирующую активность в процессе превращения пропана на протяжении достаточно длительного периода работы и способен выдержать определенное количество циклов окислительной регенерации без значительного снижения своей каталитической активности. При этом можно отметить уменьшение количества образующегося на поверхности катализатора от цикла к циклу кокса, что, по-видимому, связано с частичным dealюминированием цеолитного каркаса и уносом модифицирующей добавки в ходе проведения циклов реакция–регенерация, т.е. происходит изменение химического состава катализатора, приводящее к изменению его кислотно-основных свойств и, как следствие, к снижению общей активности. Обнаружено, что в ходе протекания реакции дегидрирования пропана формируется различная структура углеродных отложений, представленная как аморфными скоплениями, так и волокнистыми образованиями, характерными для углеродных нанотрубок и нановолокон. В то же время можно отметить сравнительно не-

высокую температуру конца горения кокса (ниже 750°C), что свидетельствует об образовании углеродных продуктов с относительно невысокой степенью поликонденсации, и поэтому регенерация зауглероженного катализатора приводит к полному удалению коксовых отложений.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование методом ПЭМВР проведено с использованием оборудования Центра коллективного пользования “Национальный центр исследования катализаторов”.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Khalil Y.P. Propylene in Demand: Roadblocks and Opportunitie, 2015. Available online: <https://insights.globalspec.com/article/473/propylene-in-demand-roadblocks-and-opportunities>
2. Amghizar I., Vandewalle L.A., Van Geem K.M., Marin G.B. // Engineering. 2017. V. 3. P. 171.

3. Liu S., Zhang B., Liu G. // *React. Chem. Eng.* 2021. V. 6. № 1. P. 9.
4. Chen S., Chang X., Sun G., Zhang T., Xu Y., Wang Y., Pei C., Gong J. // *Chem. Soc. Rev.* 2021. V. 5. P. 3315.
5. Liu S., Zhang B., Liu G. // *React. Chem. Eng.* 2021. V. 6. № 1. P. 9.
6. Sattler J.J., Ruiz-Martinez J., Santillan-Jimenez E., Weckhuysen B.M. // *Chem. Rev.* 2014. V. 519. № 114. P. 10613.
7. Левин В.О., Потехин В.М., Кудимова М.В. // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. 2017. Т. 4. С. 28.
8. Погосян Н.М., Погосян М.Д., Шаповалова О.В., Стрекова Л.Н. Тавадян Л.А., Арутюнов В.С. // Нефтегазохимия. 2016. Т. 2. С. 38.
9. Восмерикова Л.Н., Восмериков А.А., Степанов А.А., Восмериков А.В. // Нефтегазохимия. 2024. № 3–4. С. 65.
10. Vosmerikov A.A., Vosmerikova L.N., Barbashin Ya.E., Vosmerikov A.V. // *J. Siberian Federal University. Chemistry.* 2024. V. 17. № 3. P. 419.
11. Gong J. // *Chem. Soc. Rev.* 2021. V. 50. P. 3315.
12. Hu Z., Yang D., Wang Z., Yuan Z. // *Chin. J. Catal.* 2019. V. 40. P. 1233.
13. Carrero C.A., Schloegl R., Wachs I.E., Schomaecker R. // *ACS Catal.* 2014. V. 4. P. 3357.
14. Honeywell Successfully Commissions Second C3 Oleflex™ Unit for Zhejiang Satellite [электронный ресурс]. Сайт Honeywell, режим доступа: <https://www.honeywell.com/en-s/newsroom/pressreleases/2019/09/honeywell-successfully-commissions-second-c3-oleflex-unit-for-zhejiang-satellite> (дата обращения: 02.06.2021)
15. Sun M., Hu Z., Wang H., Suo Y., Yuan Z.-Y. // *ACS Catal.* 2023. V. 13. № 7. P. 4719.
16. Wang W., Yao S., Deng S., Wang Y., Qiu C., Mao C., Wang J.G. // *Langmuir.* 2021. V. 37. P. 12529.
17. Lian Z., Si C., Jan F., Zhi S., Li B. // *ACS Catal.* 2021. V. 11. P. 9279.
18. Wang H.-Z., Sun L.-L., Sui Z.-J., Zhu Y.-A., Ye G.-H., Chen D., Zhou X.-G., Yuan W.-K. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2018. V. 57. P. 8647.
19. Восмериков А.А., Восмерикова Л.Н., Восмериков А.В. // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2023. Т. 66. № 11. С. 42.
20. Kalantari N., Farzi A., Hamooni F., Delibas N., Tarjomannejad A., Niaei A., Salari D. // *J. SolGel Sci. Technol.* 2024. P. 1–20.
21. He H., Anfeng Z., Limin R., Xiaowa N., Min L., Yi L., Chuan S., Hong Y., Chunshan S., Xinwen G. // *Catal. Today.* 2022. V. 252. Art. 117529.

Study of Deactivation of Mg-Containing Zeolite Catalyst in Propane Conversion into Olefinic Hydrocarbons

A. A. Vosmerikov^{1, *}, Ya. E. Barbashin¹, L. N. Vosmerikova¹, E. Yu. Gerasimov²,
and A. V. Vosmerikov¹

¹*Institute of Petroleum Chemistry SB RAS, Akademicheskoy ave., 4, Tomsk, 634055 Russia*

²*Federal Research Center, Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Acad. Lavrentieva ave, 5, Novosibirsk, 630090 Russia*

*e-mail: antonvosmerikov@gmail.com

The process of deactivation of magnesium-containing zeolite in three interregeneration cycles of operation during the conversion of propane into olefin hydrocarbons has been studied. The main factors leading to a decrease in the activity and selectivity of the catalyst have been identified. The distribution and state of active components in the catalytic system before and after the reaction, as well as after oxidative regeneration of the catalyst have been investigated. The nature and amount of carbon deposits formed on the catalyst under study during the reaction have been established, and their absence after its regeneration has been proven.

Keywords: propane, olefin hydrocarbons, catalyst deactivation, compaction products, coke, activity, selectivity

FUNDING

The work was carried out within the framework of the state assignment of the Institute of Chemical Sciences of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, financed by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (FWRN-2021-0004).