

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ ПИРОЛИЗ ЛЕГКИХ АЛКАНОВ В ПРИСУТСТВИИ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ ШЕСТОЙ ГРУППЫ

Е.И. Цыганова¹, В.М. Шекунова¹, Ю.А. Александров¹,
С.В. Филофеев¹, В.Е. Лелеков²

¹ Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
г. Нижний Новгород

² Нижегородская государственная сельскохозяйственная академия, г. Нижний Новгород

Изучен каталитический пиролиз легких углеводородов C1–C4 в проточном трубчатом реакторе в присутствии комплексных катализаторов, содержащих металлы шестой группы Cr, Mo, W, нанесенных в виде неорганических солей или кислот на керамический носитель с последующей термической обработкой. Исследования проведены в интервале температур 500–850 °С, скорости пропускания газовой смеси 25–100 мл/мин, времени контакта 0,65–2,7 с, значениях гетерогенного фактора S/V 5,6·10⁵ см⁻¹. Проведено сравнение каталитической активности металлосодержащих композиций в сопоставимых условиях, изучено влияние природы металлов на выход этилена и пропилена, оценено сажеобразование. Рассчитаны кинетические и активационные параметры распада углеводородной смеси и накопления продуктов. Лучшие результаты при нанесении на керамический носитель показал Cr-содержащий катализатор.

Ключевые слова: пиролиз, легкие алканы, катализаторы, этилен, сажеобразование, высокодисперсные материалы.

Введение

Нарастающее внимание к исследованиям в области каталитических технологий нефтепереработки наблюдается как в России, так и за рубежом, не только из-за интенсивного развития процессов полимеризации, но, прежде всего, из-за возможности получения дефицитных низкомолекулярных алкенов, используемых в процессах алкилирования и этерификации [1–4]. Возрастают перспективы применения в качестве сырья пиролиза малоиспользуемых ранее ресурсов природных и попутных нефтяных газов, а также других альтернативных низкомолекулярных углеводородных источников. На основании результатов термодинамического анализа было установлено, что наиболее эффективным сырьем для образования низкомолекулярных алкенов являются легкие углеводороды [5].

Ранее нами было показано, что ультрадисперсные металлические катализаторы W, Fe и Mo, полученные методом электровзрывного диспергирования металлических проводников на поверхности кварцевых носителей позволяют снизить температуру пиролиза легких алканов на 50–70 °С [6] и по основным параметрам (выходу этилена и пропилена, селективности по этилену и коксообразованию) превосходят пленочные полифосфатные покрытия и композиционные керамические материалы, прошедшие модифицирующую обработку цинк-, фосфор-, кремний- и кадмийорганическими соединениями [7] или соединениями металлов восьмой группы Fe, Co, Ni, Pd [8] в проточных системах. Однако катализаторы, полученные электровзрывным диспергированием металлических проводников, частично теряют каталитическую активность со временем, что вызывает необходимость в их быстром использовании после нанесения, в отличие от более устойчивых катализаторов, полученных традиционными методами. Известно, что модифицирование цеолитов катионами цинка, кадмия, кобальта и др. не только увеличивают конверсию углеводородов, но и существенно меняют селективность реакций [9]. Включение в состав катализаторов катионов переходных металлов может приводить к появлению, наряду с кислотными, новых активных центров, способных непосредственно взаимодействовать с углеводородами и при-

давать катализатору бифункциональный характер [10]. В работе [4] показано возрастание селективности алюмохромового катализатора дегидрирования *n*-бутана после его прокаливании при 800–900 °С, улучшение свойств которого объясняется формированием кластеров Cr₂O₃ и снижением поверхностной кислотности катализатора в результате дегидроксилирования и фазовых превращений алюмооксидного носителя.

Данная работа направлена на выявление наиболее активного катализатора подгруппы хрома (Cr, Mo, W), нанесенного в виде неорганических солей или кислот на керамический носитель, являющийся композицией минеральных и органических веществ, в процессе прямого превращения углеводородов C₁–C₄ в этилен и пропилен.

Экспериментальная часть

В работе использовалась углеводородная смесь (технический продукт ОАО «Сибур-Нефтехим») следующего состава, мас. %: метан 0,3; этан 0,2; пропан 65,5; бутан 18,8; *i*-бутан 15,2.

Исследование процесса пиролиза легких углеводородов проводили на установке проточного типа, созданной на основе газового хроматографа «Цвет-500» с использованием программного обеспечения TWS - Maxichrom, при давлении близком к атмосферному, в стальных реакторах (сталь марки 12X18H10T), диаметром 0,6 см в интервале температур 500–850 °С, скорости пропускания углеводородной смеси 25–100 мл/мин, времени контакта (τ) реагирующей смеси с катализатором 0,65–2,7 с, значения гетерогенного фактора S/V (где S – поверхность катализатора, V – свободный объем) $5,6 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$. Количество углеродистых отложений, образующихся в процессе пиролиза, рассчитывали по привесу реактора, их анализ проводили на ИК-спектрометре (IR-Prestige-21) с преобразованием Фурье фирмы «Shimadzu» и на сканирующем зондовом микроскопе СЗМ Solver PRO.

Для получения катализаторов в качестве носителя использовался синтетический пенокерамический материал, являющийся композицией минеральных и органических веществ [7], характеризующийся высокой термостабильностью до 1000 °С, пористостью 70–80 % и высокой прочностью на сжатие до 300 н/см². Керамический материал использовался в раздробленном состоянии (фракция 0,3–0,5 мм), обрабатывался соответствующими растворами солей с последующей термической обработкой 2 часа при 200 °С, затем 2–2,5 часа при 600 °С. Молибденовая и вольфрамовая кислоты перед нанесением на керамический носитель растворялись в смеси 20 мл H₃PO₄, 10 мл C₂H₅OH и 1 мл HCl.

Конверсия углеводородов рассчитывалась по отношению суммарного количества прореагировавшего сырья к суммарному количеству сырья, поступившего в установку. Выход продуктов реакции определялся как отношение количества образовавшегося продукта при данной температуре, к общему количеству углеводородного сырья, поступившего в установку. Селективность по этилену рассчитывалась как отношение количества этилена к суммарному количеству продуктов. Расчет констант скорости проводился по кинетическому уравнению реакции первого порядка, расчет активационных параметров – методом наименьших квадратов по значениям констант скорости при пяти температурах.

Обсуждение результатов

Результаты каталитического превращения углеводородов C₁–C₄ в реакторах, заполненных керамическим носителем в виде гранул, прошедших обработку соединениями металлов VI группы (Cr, Mo, W), приведены в табл. 1. Как и для ранее изученных нами катализаторов [7, 8], продуктами пиролиза легких углеводородов были: метан, этан, этилен, пропилен, водород и твердые продукты конденсации углеводородов, образующиеся в виде кокса в процессе превращения углеводородов. Наблюдалось увеличение содержания метана, этана, этилена и пропилена с температурой за исключением катализаторов II, IX, X (табл. 1), для которых количество пропилена сначала росло с увеличением температуры, затем уменьшалось, что связано с его участием во вторичных процессах с образованием продуктов уплотнения [11]. В интервале температур 710–830 °С образуется водород в количестве не превышающем 5–10 мас. %, что свидетельствует о незначительном вкладе реакции дегидрирования в процесс каталитического пиролиза.

При получении катализаторов на основе термического разложения нитрата хрома (II, III, IV, табл. 1) на керамическом носителе формируется фаза Cr₂O₃, для которой известны три модифи-

кации: ромбоэдрическая α -Cr₂O₃, структура типа α -Al₂O₃; кубическая, изоморфная γ -Fe₂O₃ и высокотемпературная тетрагональная форма. В данных экспериментальных условиях устойчива ромбоэдрическая модификация. Из данных табл. 1 видно, что каталитическая активность Cr-содержащих систем зависит от содержания хрома на поверхности носителя. Уменьшение его содержания от 5 до 0,5 мас. % при 710 °С увеличивало конверсию углеводородной смеси в 2,6; выход этилена в 3,9; выход пропилена в 1,6; селективность по этилену в 1,5 раза. При этом катализатор с содержанием хрома 0,5 мас. % превосходил керамический носитель без обработки по суммарному выходу алкенов в интервале 710–800 °С в 1,4 раза. В продуктах пиролиза в присутствии Cr-содержащих катализаторов практически отсутствовала сажа, выделение которой наблюдалось на керамическом носителе без обработки.

Таблица 1
Характеристики пиролиза углеводородной смеси C₁–C₄ в реакторе с керамическим носителем^a

№ образца	Обработка носителя	M ^b	T, °C	Конверсия, %	Выход на пропущенное сырьё, мас. %				Селективность по C ₂ H ₄ , %	Кокс, мас. %
					CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₆		
I	Без обработки		710	8,4	1,5	–	4,3	2,6	51,2	0,1
			750	25,8	4,8	–	9,8	11,2	38,0	
			800	40,2	9,4	–	19,9	10,9	49,5	
			850	74,2	19,6	1,9	39,1	13,6	52,7	
II	Cr(NO ₃) ₃	0,5	710	11,0	0,13	1,0	5,8	4,1	52,7	0
			740	22,2	4,3	1,7	8,0	8,2	36,0	
			800	56,8	13,7	3,7	20,4	19,1	35,9	
			830	73,5	19,6	6,0	32,4	15,5	44,1	
III	Cr(NO ₃) ₃	1,0	710	7,2	1,1	–	3,8	2,3	52,3	0
			740	15,1	2,3	1,0	6,9	5,0	45,3	
			800	43,7	9,2	3,0	17,5	14,0	40,2	
			830	65,3	17,0	4,0	29,3	15,0	44,9	
IV	Cr(NO ₃) ₃	5,0	710	4,2	0,1	–	1,5	2,5	35,7	0
			740	9,5	1,9	0,2	3,7	3,7	38,6	
			800	40,7	8,0	1,2	14,4	17,3	35,3	
			830	56,2	14,1	2,0	20,5	19,6	36,5	
V	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄	0,5	710	1,1	–	–	1,1	–	–	0
			740	5,2	0,3	0,4	0,9	3,7	16,4	
			800	29,6	6,2	1,3	8,6	13,5	29,1	
			830	51,0	11,9	2,3	20,5	16,3	40,2	
VI	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄	1,0	710	5,7	0,3	0,4	0,4	4,6	7,0	0
			740	8,5	0,4	0,4	0,7	7,0	7,8	
			800	36,0	7,0	0,4	12,4	15,3	34,6	
			830	56,2	13,2	2,4	21,6	19,0	38,5	
VII	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄	5,0	710	3,5	0,3	0,4	0,4	2,4	11,1	0
			740	8,9	0,3	0,5	1,2	6,9	13,2	
			800	31,7	8,8	1,8	7,7	13,4	23,3	
			830	55,9	15,7	2,7	20,7	16,9	37,0	
VIII	H ₂ MoO ₄	5,0	710	7,3	0,3	0,4	0,4	6,3	5,2	0
			740	11,4	0,5	1,5	1,2	8,2	10,7	
			800	30,4	4,2	0,8	9,9	15,6	32,4	
			830	55,8	10,1	1,6	21,3	22,8	38,3	
IX	H ₂ WO ₄	5,0	710	5,5	0,8	0,4	0,5	3,9	8,4	0,1
			740	9,5	0,5	0,4	0,8	7,7	8,8	
			800	38,7	8,9	0,8	12,6	16,4	32,4	
			830	56,5	16,6	1,4	25,5	13,1	45,7	
X	W в составе керамики	10	690	5,5	0,8	0,4	1,2	3,1	21,8	1,1
			730	26,9	4,1	1,1	7,3	14,4	27,1	
			800	69,6	18,9	0,5	30,2	20,0	43,4	
			820	79,9	29,4	2,0	37,9	15,1	47,4	

Примечания: ^a V_{смеси} = 50 мл/мин; τ = 1,34 с; d = 0,6 см; S/V = 5,6·10⁵ см⁻¹.
^b содержание металла в покрытии, мас. %.

Нанесение молибдата аммония $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ и молибденовой кислоты H_2MoO_4 на керамический носитель с последующей термической обработкой при $600\text{ }^\circ\text{C}$ приводит к образованию MoO_3 , частичное восстановление которого продуктами пиролиза, содержащими водород, ведет к образованию оксидов промежуточного состава между MoO_3 и Mo_2O_5 . Мо-содержащие катализаторы увеличивали выход пропилена при $800\text{ }^\circ\text{C}$ по сравнению с керамическим носителем без обработки в 1,2–1,4 раза, но уступали по выходу этилена, суммарному выходу алкенов и селективности по этилену. При проведении пиролиза в присутствии Мо-содержащих катализаторов практически отсутствовала сажа. Лучшие результаты по выходу пропилена показал Мо-содержащий катализатор (VIII, табл. 1), полученный при обработке керамического носителя H_2MoO_4 .

Нанесение вольфрамовой кислоты H_2WO_4 на керамический носитель с последующей термической обработкой при $600\text{ }^\circ\text{C}$ приводит к образованию WO_3 . Как и в случае с Мо-содержащим катализатором, наблюдалось увеличение содержания пропилена в продуктах пиролиза по сравнению с необработанным керамическим носителем (при $800\text{ }^\circ\text{C}$ в 1,5 раза), снижение выход этилена, суммарного выхода алкенов и селективности пиролиза по этилену. При этом количество образующейся сажи было таким же, как и в случае необработанного носителя. Введение металлического вольфрама в состав керамики в количестве 10 мас. % увеличивало при $800\text{ }^\circ\text{C}$ выход этилена в 1,5 раза, выход пропилена в 2 раза, суммарный выход алкенов в 1,6 раза. Однако введение в состав носителя металлического вольфрама приводило к увеличению сажеобразования в 7,6 раза по сравнению с исходным носителем.

Таким образом, проведенные исследования показали, что по выходу этилена изученные катализаторы (табл. 1) при $710\text{ }^\circ\text{C}$ располагаются в следующий ряд: II > I \geq III > IV > IX > VI > VII \approx VIII > V. При $800\text{ }^\circ\text{C}$ ряд имел следующий вид: II > I \geq III > IV > IX \approx VI > VIII > V > VII. Из приведенных данных видно, что лучшим по выходу этилена в интервале температур $710\text{--}830\text{ }^\circ\text{C}$ был Cr-содержащий катализатор, с содержанием хрома 0,5 мас. %. Достаточно высокая каталитическая активность керамического носителя без обработки (I, табл. 1) связана с содержанием в нем оксидов железа (1–3 мас. %), характеризующихся значительной активностью в процессе превращения углеводородов [8].

По выходу пропилена изученные катализаторы при $710\text{--}730\text{ }^\circ\text{C}$ располагаются в следующий ряд: VIII > VI \geq II > IX > I > IV \geq VII \geq III > V. Лучший результат наблюдался у Мо-содержащего покрытия, полученного из H_2MoO_4 . Последний превосходит Cr-содержащий катализатор (II, табл. 1) в 1,5 раза. При $800\text{--}830\text{ }^\circ\text{C}$ этот ряд имел следующий вид: IX \geq II > IV > VIII \geq VI > III \geq V \approx VII > I и лучший результат по выходу пропилена наблюдался у W- и Cr-содержащих катализаторов. По суммарному выходу алкенов в интервале температур $710\text{--}830\text{ }^\circ\text{C}$ лучшие результаты были у Cr-содержащего катализатора с 0,5 мас. % хрома. Наибольшая конверсия углеводородов в интервале $710\text{--}800\text{ }^\circ\text{C}$ наблюдалась в присутствии катализатора, содержащего 0,5 мас. % хрома, а наименьшая – у катализатора с содержанием 0,5 мас. % молибдена (V, табл. 1).

Из данных табл. 1 видно, что в присутствии Cr- и Мо-содержащих катализаторов практически отсутствует коксообразование в отличие от W- катализатора и керамического носителя, на которых количество образующейся сажи было в 14 раз больше.

Таким образом, по величине конверсии, выходу этилена и пропилена лучшие результаты показал Cr-содержащий катализатор, имеющий в своем составе 0,5 мас. % хрома. По выходу этилена и низкому сажеобразованию данная каталитическая система превосходит ранее изученный нами Fe-содержащий катализатор на аналогичном керамическом носителе [8].

Методом ИК-спектроскопии исследован керамический носитель до и после пиролиза углеводородной смеси. ИК-спектры подтвердили наличие фосфатных и силикатных групп при $580\text{--}530$ и $1200\text{--}1050\text{ см}^{-1}$, интенсивность которых снижается после пиролиза, что указывает на количественные изменения содержания фаз оксидов и происходящие процессы конденсации.

В ИК-спектрах исходных образцов керамики, обработанных нитратом хрома наблюдались интенсивные полосы в области 800 и 1380 см^{-1} , характерные для NO_3^- -группы, которые практически отсутствовали после пиролиза, но появлялась полоса при $95\text{--}0900\text{ см}^{-1}$, характерная для асимметричных колебаний Cr–O–Cr. Полосы при $500\text{--}400\text{ см}^{-1}$ и 700 см^{-1} , характерные для Al–O, наблюдались на всех ИК-спектрах образцов, интенсивность которых не изменялась после превращения углеводородов, что указывает на отсутствие количественных изменений содержания фаз оксидов алюминия в составе керамического носителя.

В табл. 2 приведены кинетические и активационные параметры разложения пропана и образования продуктов пиролиза (метана и этилена) в реакторе, заполненном керамическим носителем, обработанным соединениями Cr, Mo и W.

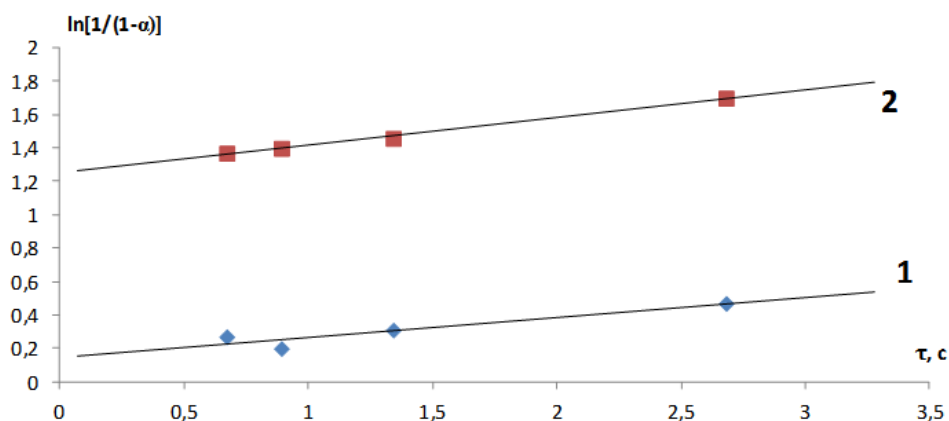
Таблица 2
Кинетические и активационные параметры превращения пропана и накопления продуктов при пиролизе углеводородной смеси C₁-C₄ в реакторе с керамическим носителем^a

№ образца	Соединение	T, °C	k · 10 ² , с ⁻¹	E _a , кДж/моль	ln k ₀
I	CH ₄	710	3,7	150,2±3,6	15,1±0,4
		800	17,9		
	C ₂ H ₄	710	5,1	124,4±7,1	12,2±0,8
		800	18,3		
	C ₃ H ₈	710	6,1	234,1±8,5	25,8±1,0
		800	64,7		
II	CH ₄	710	4,6	103,4±4,8	10,1±0,5
		800	23,6		
	C ₂ H ₄	710	6,7	112,4±5,9	11,1±0,7
		800	19,4		
	C ₃ H ₈	710	23,6	147,1±7,1	16,6±0,8
		800	112,0		
III	CH ₄	710	3,3	145,8±9,6	14,5±1,1
		800	14,4		
	C ₂ H ₄	710	3,9	167,6±4,9	17,2±0,6
		800	21,5		
	C ₃ H ₈	710	14,8	164,3±1,0	18,2±0,1
		800	79,7		
IV	CH ₄	710	2,0	190,3±5,8	19,4±0,7
		800	14,6		
	C ₂ H ₄	710	1,8	184,8±15,2	18,7±1,8
		800	15,0		
	C ₃ H ₈	710	10,0	182,0±9,1	20,0±1,0
		800	74,6		
V	CH ₄	710	0,6	279,1±13,9	29,1±1,5
		800	12,8		
	C ₂ H ₄	710	0,4	308,4±9,9	32,1±1,1
		800	8,5		
	C ₃ H ₈	710	9,9	198,5±16,4	23,1±1,9
		800	86,3		
VI	CH ₄	710	0,8	261,7±12,4	27,1±1,7
		800	10,4		
	C ₂ H ₄	710	0,7	270,3±13,5	28,1±1,4
		800	14,2		
	C ₃ H ₈	710	12,7	184,2±10,8	20,5±1,2
		800	77,1		
VII	CH ₄	710	1,7	217,9±10,8	22,6±1,1
		800	18,1		
	C ₂ H ₄	710	0,5	251,3±12,6	25,4±1,3
		800	8,5		
	C ₃ H ₈	710	12,3	194,8±9,9	21,7±1,2
		800	95,1		
VIII	CH ₄	710	0,7	168,5±8,4	15,6±0,8
		800	3,5		
	C ₂ H ₄	710	0,5	285,1±8,0	29,6±1,0
		800	9,4		
	C ₃ H ₈	710	17,5	138,8±8,0	15,2±0,9
		800	76,9		
IX	CH ₄	710	2,4	190,2±8,0	19,5±0,9
		800	17,1		
	C ₂ H ₄	710	1,5	210,4±3,7	21,6±0,4
		800	13,5		
	C ₃ H ₈	710	16,2	165,2±9,5	18,3±1,1
		800	77,0		

Примечание. ^aV_{смеси} = 50 мл/мин; τ = 1,34 с; d = 0,6 см; S/V = 5,6 · 10⁵ см⁻¹.

Физическая химия

Расчет констант скорости проводился по уравнению реакции первого порядка, который подтверждается прямолинейной зависимостью в координатах $\ln 1/(1-\alpha)$ (где α – степень превращения) от времени контакта (τ) (см. рисунок).



Зависимость $\ln[1/(1-\alpha)]$ от времени контакта при пиролизе пропана в реакторе с керамическим носителем, обработанным $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ с содержанием 5 мас. % хрома: 1 – 710 °C; 2 – 800 °C

По величине константы скорости образования метана изученные катализаторы располагаются в ряды: II > I > III > IX > IV > VII > VI > VIII \approx V (при 710 °C); II > VII > I > IX > IV \geq III > V > VI > VIII (при 800 °C). Эти ряды находятся в хорошем соответствии с данными по выходу CH_4 .

По величине константы скорости образования этилена ряды активности катализаторов имеют следующий вид: II > I > III > IV > IX > VI > VII > VIII > V (при 710 °C); II > I > III > IV > IX \approx VI > VIII > V > VII (при 800 °C). Таким образом, самую высокую константу скорости образования этилена имеет Cr-содержащий катализатор, с содержанием металла 0,5 мас. %. На данном катализаторе энергия активации образования этилена равна 112,4 кДж/моль, что почти в 3 раза ниже энергии активации образования этилена на Mo-содержащих катализаторах, показавших низкий выход этилена и низкую селективность процесса по этилену.

По величине константы скорости распада пропана ряды имеют следующий вид: II > VIII > IX > III > VI \approx VII > IV > V > I (при 710 °C); II > VII > V > III \geq IV > VI \approx IX > VIII > I (при 800 °C). Таким образом, самая высокая конверсия наблюдалась на Cr-содержащем катализаторе (II, табл. 1).

По величине отношения константы скорости образования метана к константе скорости образования этилена ($k_{\text{CH}_4}/k_{\text{C}_2\text{H}_4}$) изученные катализаторы располагаются в ряд: VII (3,4) > IX (1,6) > V (1,5) \geq VIII (1,4) > VI (1,1) \approx IV (1,1) > III (0,85) > I (0,73) \geq II (0,7) (710 °C); VII (2,1) > V (1,5) > IX (1,3) > II (1,2) > IV (0,97) \geq I (1,0) > VI (0,7) \geq III (0,7) > VIII (0,4) (800 °C). Эти данные говорят о том, что на Mo-содержащих катализаторах, полученных на основе молибдата аммония, скорость образования CH_4 при 710 °C в два-три раза выше скорости образования C_2H_4 , тогда как на Cr-содержащем катализаторе и керамическом носителе скорость образования CH_4 ниже скорости образования C_2H_4 . При более высоких температурах эти скорости практически равны.

Данные по составу продуктов и значения кинетических и активационных параметров показывают, что процесс каталитического пиролиза углеводородов $\text{C}_1\text{--C}_4$ на катализаторах, содержащих металлы VI группы, протекает по гомогенно-гетерогенному радикально-цепному механизму [5].

Заключение

В результате проведенных исследований показано, что по основным параметрам пиролиза легких углеводородов $\text{C}_1\text{--C}_4$ в присутствии комплексных катализаторов, содержащих металлы шестой группы (Cr, Mo, W), нанесенных в виде неорганических солей или кислот на керамический носитель (конверсии, выходу низших алкенов и понижению сажеобразования), лучшие результаты получены на Cr-содержащем катализаторе с 0,5 мас. % хрома в покрытии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (контракт №3.640.2014/К).

Литература

1. Васильева, Н.А. Генерация радикалов при пиролизе *n*-ундекана на BaCl₂ и дефектных оксидах магния / Н.А. Васильева, Р.А. Буянов // *Химия в интересах устойчивого развития*. – 2004. – Т. 12, № 6. – С. 661–668.
2. Sanfilippo, D. Dehydrogenation of Paraffins: Synergies between Catalyst Design and Reactor engineering / D. Sanfilippo, I. Miracca // *Catalysis Today*. – 2006. – V. 111, № 1–2. – P. 133–139.
3. Light Alkane Dehydrogenation over Mesoporous Cr₂O₃/Al₂O₃ Catalyst / L. Shee, A. Sayari // *Applied Catalysis A: General*. – 2010. – V. 389, № 1–2. – P. 155–164.
4. Егорова, С.Р. Влияние высокотемпературной обработки на свойства алюмохромового катализатора дегидрирования низших парафинов / С.Р. Егорова, Г.Э. Бекмухамедов, А.А. Ламбеков // *Кинетика и катализ*. – 2013. – Т. 54, № 1. – С. 51–57. DOI: 10.7868/S0453881113010073.
5. Галикеев, А.Р. Детерминированная кинетическая модель каталитического пиролиза / А.Р. Галикеев // *Нефтехимия*. – 2007. – Т. 47, № 5. – С. 389–397.
6. Каталитический пиролиз легких углеводородов в присутствии ультрадисперсных частиц, сформированных электровзрывным диспергированием металлических проводников / В.М. Шекунова, Ю.Т. Сняпкин, И.И. Диденкулова и др. // *Нефтехимия*. – 2013. – Т. 53, № 2. – С. 107–111. DOI: 10.7868/S0028242113020111.
7. О каталитическом пиролизе пропан - бутанового углеводородного сырья / Ю.А. Александров, В.М. Шекунова, И.А. Пищурова и др. // *Журнал общей химии*. – 2009. – Т. 79, № 6. – С. 945–949.
8. Влияние металлов восьмой группы на каталитический пиролиз низших алканов / Е.И. Цыганова, В.М. Шекунова, Ю.А. Александров и др. // *Журнал общей химии*. – 2015. – Т. 85, № 1. – С. 24–33.
9. Hagen, A. Ethane to Aromatic Hydrocarbons: Past, Present, Future / A. Hagen, F. Roessner // *Catalysis Reviews: Science and Engineering*. – 2000. – V. 42, № 4. – P. 403–437.
10. Kazansky, V.B. Intensities of IR Stretching Bands as a Criterion of Polarization and Initial Chemical Activation of Adsorbed Molecules in Acid Catalysis. Ethane Adsorption and Dehydrogenation by Zinc Ions in ZnZSM-5 Zeolite / V.B. Kazansky, E.A. Pidko // *Journal Physical Chemistry. B*. – 2005. – V. 109. – P. 2103–2108.
11. Гашимов, Ф.А. Продукты уплотнения в процессе превращения этилена на высококремнеземном цеолитном катализаторе / Ф.А. Гашимов // *Журнал прикладной химии*. – 2009. – Т. 82, вып. 5. – С. 850–855.

Цыганова Елена Ивановна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории неорганических материалов НИИ химии, Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского. 603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 5. E-mail: el.tsyg@yandex.ru

Шекунова Валентина Михайловна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории неорганических материалов НИИ химии, Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского. 603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 5. E-mail: shecunova@mail.ru

Александров Юрий Арсентьевич – доктор химических наук, профессор, кафедра физической химии, Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского. 603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 5. E-mail: chicoma@mail.ru

Филофеев Сергей Васильевич – аспирант кафедры физической химии Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского. 603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 5. E-mail: MirddinEmris@yandex.ru

Лелеков Валерий Евгеньевич – кандидат химических наук, доцент, заведующий кафедрой химии, Нижегородская государственная сельскохозяйственная академия. 603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 97, корп. 1. E-mail: v.lelekov@mail.ru

Поступила в редакцию 25 мая 2016 г.

EFFECT OF THE VI GROUP METALS ON THE CATALYTIC PYROLYSIS OF LOWER ALKANES

E.I. Tsyganova¹, el.tsyg@yandex.ru

V.M. Shekunova¹, shekunova@mail.ru

Yu.A. Aleksandrov¹, chicoma@mail.ru

S.V. Filofeev¹, MirddinEmris@yandex.ru

V.E. Lelekov², v.lelekov@mail.ru

¹ Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, Nizhny Novgorod, Russian Federation

² Nizhny Novgorod State Agricultural Academy, Nizhny Novgorod, Russian Federation

Catalytic pyrolysis of lower hydrocarbons C₁–C₄ was studied in a continuous flow tubular reactor in the presence of complex catalysts containing the VI group metals Cr, Mo, W, applied as salts or acids on a ceramic support with subsequent thermal treatment. Investigations were carried out in the temperature range 500–850 °C, gas mixture flow rate 25–100 mL/min, contact time with the catalyst 0.65–2.7 s, the value of factor of heterogeneity S/V 5.6×10⁵ cm⁻¹. The catalytic activity of the metal-containing compositions is compared, the effect of the metal nature on the yield of ethylene and propylene is studied and soot formation is estimated. The kinetic and activation parameters for decomposition of the hydrocarbon mixture and accumulation of the products are calculated. The best results were observed for the catalyst on the basis ceramic support was the Cr-containing catalyst.

Keywords: pyrolysis, hydrocarbons, catalysts, metal-containing coatings, ethylene, coke formation

References

1. Vasilieva N.A., Buyanov, R.A. Radical Generation during Pyrolysis of *n*-Undecane on BaCl₂ and Imperfect Magnesium Oxides. *Chemistry for Sustainable Development*, 2004, vol. 12, no. 6, pp. 641–647.
2. Sanfilippo D., Miracca I. Dehydrogenation of Paraffins: Synergies between Catalyst Design and Reactor Engineering. *Catalysis Today*, 2006, vol. 111, no. 1–2, pp. 133–139. DOI:10.1016/j.cattod/2005.10.012.
3. Shee L., Sayari A. Light Alkane Dehydrogenation over Mesoporous Cr₂O₃/Al₂O₃ Catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 2010, vol. 389, no. 1–2, pp. 155–164. DOI: 10.1016/j.apcata.2010.09.013.
4. Egorova S.R., Bekmukhamedov G.E., Lamberov A.A. Effect of High-temperature Treatment on the Properties of an Alumina-chromium Catalyst for the Dehydrogenation of Lower Paraffins. *Kinetics and Catalysis*, 2013, vol. 54, no.1, pp. 49–58. DOI:10.7868/S0453881113010073.
5. Galikeev A.R. Deterministic Kinetic Model of Catalytic Pyrolysis. *Petroleum Chemistry*, 2007, vol. 47, no. 5, pp. 359–367. DOI: 10.1134/S096554410705009X.
6. Shekunova V.M., Sinyapkin Yu. T., Didenkulova I.I., Tsyganova E.I., Aleksandrov Yu.A., Sinyapkin D.Yu. Effect of Nanoparticles Generated by Electroexplosive Dispersing of Metallic Conductors on Catalytic Pyrolysis of Lower Alkanes. *Petroleum Chemistry*, 2013, vol. 53, no. 2, pp. 92–96. DOI:10.1134/S0965544113020114.
7. Aleksandrov Y.A., Shekunova V.M., Pishchurova I.A., Didenkulova I.I., Tsyganova E.I. Catalytic Pyrolysis of the Propane-butane Hydrocarbon Raw Material. *Russian Journal of General Chemistry*, 2009, vol. 79, no. 6, pp. 1117–1121. DOI: 10.1134/S1070363209060140.
8. Tsyganova E.I., Shekunova V.M., Aleksandrov Y.A., Filofeev S.V., Lelekov V.E. Effect of the VIII Group Metals on the Catalytic Pyrolysis of Lower Alkanes // *Russian Journal of General Chemistry*, 2015, vol. 85, no. 1, pp. 21–29. DOI: 10.1134/S1070363215010041.
9. Hagen A., Roessner F. Ethane to Aromatic Hydrocarbons: Past, Present, Future. *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, 2000, vol. 42, no. 4, pp. 403–437. DOI:10.1081/CR-100101952.

10. Kazansky V.B., Pidko E.A. Intensities of IR Stretching Bands as a Criterion of Polarization and Initial Chemical Activation of Adsorbed Molecules in Acid Catalysis. Ethane Adsorption and Dehydrogenation by Zinc Ions in ZnZSM-5 Zeolite. *J. Phys. Chem. B*, 2005, vol. 109, pp. 2103–2108. DOI: 10.1021/jp049224k.

11. Gashimov F.A. Densification Products in Conversion of Ethylene on a High-silica Zeolite Catalyst. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2009, vol. 82, no. 5, pp. 905–910. DOI: 10.1134/S1070427209050309.

Received 25 May 2016

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Каталитический пиролиз легких алканов в присутствии соединений металлов шестой группы / Е.И. Цыганова, В.М. Шекунова, Ю.А. Александров и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2016. – Т. 8, № 3. – С. 19–27. DOI: 10.14529/chem160303

FOR CITATION

Tsyganova E.I., Shekunova V.M., Aleksandrov, Filofeev S.V., Lelekov V.E. Effect of the VI Group Metals on the Catalytic Pyrolysis of Lower Alkanes. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2016, vol. 8, no. 3, pp. 19–27. DOI: 10.14529/chem160303
