

## КОНВЕРСИЯ ЛЕГКИХ АЛКАНОВ НА ХРОМСОДЕРЖАЩИХ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ ЗОЛЬНЫХ МИКРОСФЕРАХ

**В.М. Шекунова<sup>1</sup>, А.М. Объедков<sup>2</sup>, Е.И. Цыганова<sup>1</sup>, С.В. Филофеев<sup>1</sup>,  
Н.М. Семенов<sup>2</sup>, Ю.А. Александров<sup>1</sup>, Т.А. Некоркина<sup>1</sup>, В.Е. Лелеков<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,  
г. Нижний Новгород

<sup>2</sup> Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, г. Нижний Новгород

<sup>3</sup> Нижегородская государственная сельскохозяйственная академия,  
г. Нижний Новгород

Исследован процесс каталитического разложения легких углеводородов  $C_1-C_4$  в присутствии хромсодержащих алюмосиликатных зольных микросфер, полученных путем нанесения соединений хрома на алюмосиликатные микросферы диаметром от 100 до 315 мкм, с использованием двух методов: химического осаждения из паровой фазы металлоорганического соединения и пропитки нитратом хрома (III). Исследованы кинетические закономерности превращения углеводородов в алкены (этилен, пропилен) в проточном трубчатом реакторе в интервале температур 500–830 °С, скорости пропускания углеводородной смеси 25–100 мл/мин, времени контакта 0,67–17,0 с. Получены сравнительные характеристики каталитической активности хромсодержащих композиций в сопоставимых условиях, изучено влияние размера зольных микросфер, природы хромсодержащего покрытия на выход этилена и пропилена, оценено сажеобразование. Рассчитаны кинетические и активационные параметры распада пропана и образования метана и этилена.

*Ключевые слова:* легкие алканы  $C_1-C_4$ , пиролиз, этилен, пропилен, алюмосиликатные зольные микросферы, соединения хрома.

### Введение

В нефтехимической промышленности России превращение низших алканов, являющихся основными компонентами природных и попутных нефтяных газов, в кипящем слое алюмохромового катализатора является основным способом получения алкенов  $C_3-C_5$ , которые используются в качестве мономеров для синтеза таких крупнотоннажных продуктов органического синтеза, как спирты, кетоны, нитрилы [1]. Непрерывно растущая потребность в низших алкенах [2, 3] стимулирует поиск способов улучшения эксплуатационных свойств алюмохромовых катализаторов дегидрирования. Решить данную проблему можно путем использования алюмооксидных носителей с меньшей удельной поверхностью или нанесением активного компонента на высокотемпературные формы алюмооксидных носителей [4]. В работе [5] исследован процесс дегидрирования легких алканов с использованием мезопористых  $Cr_2O_3/Al_2O_3$  катализаторов, содержащих 2–15 вес. % хрома. Показано [6] возрастание селективности алюмохромового катализатора превращения *n*-бутана после его прокалывания при 800–900 °С, улучшение свойств которого объясняется формированием кластеров  $Cr_2O_3$  и снижением поверхностной кислотности катализатора в результате дегидроксилирования и фазовых превращений алюмооксидного носителя. Известно, что модифицирование цеолитов катионами цинка, кадмия, кобальта не только увеличивает конверсию углеводородов, но и существенно меняет селективность реакций [7]. Включение в состав катализаторов катионов переходных металлов может приводить к появлению, наряду с кислотными, новых активных центров, способных непосредственно взаимодействовать с углеводородами и придавать катализатору бифункциональный характер [8].

В данной работе представлены результаты кинетических исследований превращения легких углеводородов  $C_1-C_4$  в присутствии хромсодержащих алюмосиликатных зольных микросфер. Выявлен наиболее эффективный хромсодержащий катализатор разложения легких алканов с получением в качестве главных продуктов этилена и пропилена. Проведена оценка активности хромсодержащих покрытий на поверхности алюмосиликатных зольных микросфер, их размера и

обработки, времени контакта на выход низших алкенов (этилена и пропилена), селективности катализаторов по этилену.

### Экспериментальная часть

Алюмосиликатные зольные микросферы (ЗМ) (ТУ 14.2-25595170-001-2003), которые использовались в качестве носителей для получения хромсодержащих катализаторов, представляют собой рабочие отходы тепловых электростанций, широко применяемые в качестве наполнителей для различных композиционных материалов [9]. В их состав входят, мас. %:  $\text{SiO}_2$  – 62,0;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 27,0;  $\text{K}_2\text{O}$  – 3,5;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 3,1;  $\text{CaO}$  – 1,4;  $\text{MgO}$  – 1,2;  $\text{TiO}_2$  – 0,8;  $\text{Na}_2\text{O}$  – 0,6. Полые ЗМ с диаметром от 20 до 400 мкм характеризуются такими свойствами, как низкая насыпная плотность (0,32–0,68 г/см<sup>3</sup>) и теплопроводность, высокая прочность, инертность к органическим растворителям, кислотам и щелочам, возможность металлизации поверхности. В ходе исследований на поверхность ЗМ наносились соединения хрома с использованием двух методов: химического осаждения из паровой фазы металлоорганического соединения (МОСVD) [10] и пропитки. Для каждого из них определены условия формирования слоя катализатора и используемые хромсодержащие соединения: бисаренхроморганическая жидкость (ХОЖ) – для МОСVD и раствор нитрата хрома (III) – для метода пропитки. В первом случае определенный объем ХОЖ впрыскивали в токе аргона в реактор, содержащий предварительно подготовленные ЗМ. Далее реактор вакуумировали при комнатной температуре. При дальнейшем нагреве реактора ХОЖ полностью испаряется, образуя ненасыщенный пар. В результате разложения при температуре 400–420 °С на поверхности ЗМ получают тонкие плёнки пиролитического хрома, состоящие из хрома и карбидов хрома различного состава. В зависимости от условий осаждения можно задавать толщину покрытий на поверхности ЗМ в диапазоне 0,1–0,3 мкм.

На дифрактограммах образцов зольных микросфер с нанесенным покрытием пиролитического хрома, полученных на дифрактометре ДРОН-ЗМ (30 кВ, 30 мА, излучение  $\text{CuK}\alpha$ ,  $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ) с графитовым монохроматором, наблюдались размытые уширенные пики, характерные для аморфной фазы. При отжиге образцов ЗМ с покрытием пиролитического хрома в вакууме при температуре 650 °С на дифрактограммах обнаружены пики, отнесенные к гексагональной фазе  $\text{Cr}(0)$ , а также слабые пики, отнесенные к фазам карбида хрома ( $\text{Cr}_3\text{C}_2$  и  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ ), причём соотношение карбидных фаз варьировалось в зависимости от толщины покрытия.

Исследования морфологии поверхности ЗМ до и после осаждения на них покрытий пиролитического хрома проведены на сканирующем электронном микроскопе Supra 50 VP фирмы ZEISS.

Приготовление катализатора методом пропитки заключалось в обработке ЗМ водно-спиртовым (1:1) раствором соли  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  марки «ч. д. а.», с последующей сушкой при 200 °С в течение 2 ч, затем 2–2,5 ч при 700–800 °С, что приводит к образованию оксида хрома (III), который характеризуется заметной активностью и сорбционной способностью в различных каталитических процессах.

Исследование каталитического превращения легких углеводородов  $\text{C}_1$ – $\text{C}_4$  с участием хромсодержащих алюмосиликатных зольных микросфер проводили на лабораторной установке проточного типа при давлении близком к атмосферному, используя стальной трубчатый реактор (сталь марки 12Х18Н10Т) с внутренним диаметром 6 мм в интервале температур 500–830 °С, скорости пропускания углеводородной смеси 25–100 мл/мин, времени контакта ( $\tau$ ) реагирующей смеси с катализатором 0,67–17,0 с. Время контакта рассчитывали по формуле  $\tau = V/F$ , где  $V$  – свободный объем реактора, равный разности собственного объема реактора и объема катализатора,  $F$  – объемная скорость потока углеводородной смеси. Значение гетерогенного фактора  $S/V$  (где  $S$  – поверхность катализатора,  $V$  – свободный объем), варьировалось от 6,7 до  $5,6 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$ . В работе использовалась углеводородная смесь – технический продукт Нефтехимического завода ОАО «Сибур-Нефтехим» следующего состава, мас. %: метан 0,3; этан 0,2; пропан 78,9; *n*-бутан 11,8; *изо*-бутан 8,8.

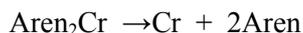
Конверсия углеводородов рассчитывалась по отношению суммарного количества прореагировавшего сырья к суммарному количеству сырья, поступившего в установку. Выход продуктов реакции определялся как отношение количества образовавшегося продукта при данной температуре к общему количеству углеводородного сырья, поступившего в установку. Селективность по этилену рассчитывалась как отношение количества этилена к суммарному количеству продуктов.

Расчет констант скорости проводился по уравнению реакции первого порядка, который подтверждается прямолинейной зависимостью в координатах  $\ln[1/(1-\alpha)]$  (где  $\alpha$  – степень превращения) от времени контакта ( $\tau$ ), расчет активационных параметров – методом наименьших квадратов по значениям констант скорости при пяти температурах.

Количественный состав газообразной углеводородной смеси до превращения (метан, этан, пропан, бутан, *изо*-бутан) и после (метан, этан, этилен, пропилен) определяли методом абсолютной калибровки с использованием программного обеспечения TWS-Maxichrom на хроматографе «Цвет-500» (Россия) с детектором по теплопроводности (ДТП) на колонке, заполненной силикагелем КСК-2.5; при температуре колонок 50 °С, газ-носитель – гелий. Образующийся при пиролизе в интервале 710–830 °С водород анализировали с применением ДТП на колонке с молекулярными ситами СаА; температура колонок 60 °С, газ-носитель – аргон. Количество углеродистых отложений, образующихся в процессе превращения углеводородного сырья, рассчитывали по привесу реактора, их анализ проводили на ИК-спектрометре (IR-Prestige-21) с преобразованием Фурье фирмы Shimadzu (Япония) и на сканирующем зондовом микроскопе СЗМ Solver PRO.

### Обсуждение результатов

Известно [10], что процесс получения плёнок и покрытий термическим разложением металлоорганического соединения (МОС) в паровой фазе начинается с адсорбции его паров на подложке. Далее происходит разложение исходного МОС и десорбция газообразных продуктов пиролиза. Так как процесс осаждения покрытий проходит в статических условиях и продукты пиролиза МОС не удаляются из реактора, то факторами, влияющими на процесс образования и свойства плёнок, являются строение, состав и свойства разлагаемого металлоорганического соединения, температура процесса и давление в реакторе. Основная реакция распада бисареновых соединений хрома протекает по схеме:



В зависимости от условий осаждения, кроме основной реакции разложения бисареновых соединений, могут протекать вторичные реакции разложения органических лигандов. Реакции такого типа приводят к выделению в образующуюся твердую фазу примеси углерода. Основными направлениями этих побочных реакций являются процессы расщепления ароматического кольца и связанных с ним боковых алкильных групп. Распад паров ХОЖ (с общим содержанием хрома 15,5 %) на нагретой до температуры 400–420 °С поверхности и при первоначальном давлении в реакторе 1,333–13,33 Па приводит к образованию пиролитического хрома. Получаемое в таких условиях сложное по составу и структуре покрытие представляет собой многокомпонентную систему, включающую металлический хром, карбиды хрома и небольшое количество углерода. Роль вторичных реакций возрастает при повышении температуры проведения процесса. Поэтому для того чтобы свести к минимуму реакции разложения органических лигандов в процессе осаждения покрытий пиролитического хрома, процесс осаждения проводили при температуре, не превышающей 420 °С.

На рис. 1 и 2 приведены микрофотографии образцов ЗМ с нанесенным покрытием пиролитического хрома, полученные с различным увеличением. Из рис. 2 видно, что покрытие пиролитического хрома равномерно распределяется по поверхности ЗМ, отслаивания от поверхности не наблюдается. Толщина стенки ЗМ ~ 2 мкм. Толщина покрытия пиролитического хрома ~ 0,2 мкм. Удельная поверхность ЗМ с нанесенным покрытием составляет 70–80 м<sup>2</sup>/г.

Исследования по изучению механизма каталитического пиролиза низших алканов показали, что данный процесс протекает по гомогенно-гетерогенному радикально-цепному механизму, включающему как гетерогенные, так и гомогенные стадии [11]. В присутствии различных катализаторов механизмы превращения углеводородов могут отличаться. Катализатор может ориентировать направление взаимодействия радикалов с расположенными различным образом атомами водорода исходного углеводорода в ходе реакции продолжения цепи, а не только ускорять разложение углеводорода. Кроме того, при переходе от индивидуальных углеводородов к смесям порядок расположения катализаторов по активности может изменяться. Поэтому ни один индивидуальный углеводород, ни смесь двух индивидуальных углеводородов не могут служить модельной системой для определения активности катализатора при разложении различных видов углеводородного сырья [12].

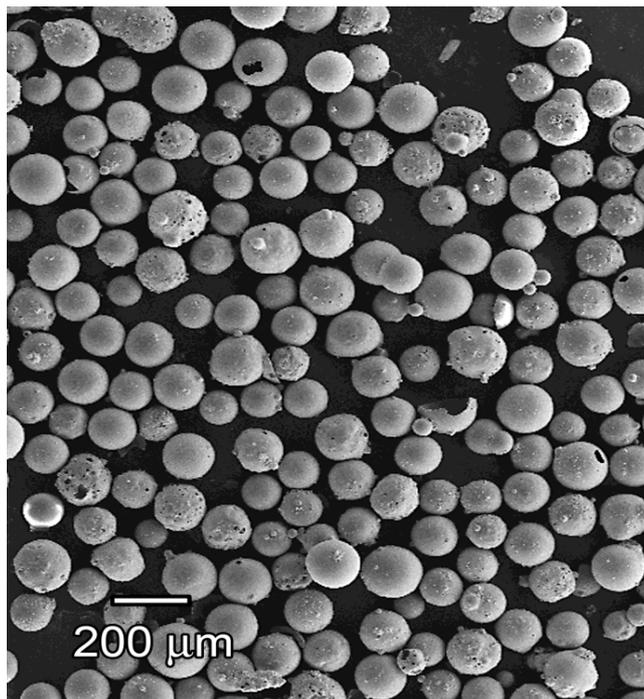


Рис. 1. Микрофотография ЗМ фракции 100–160 мкм с нанесенным покрытием из пиролитического хрома, полученным при термическом разложении ХОЖ в статических условиях (общий вид)

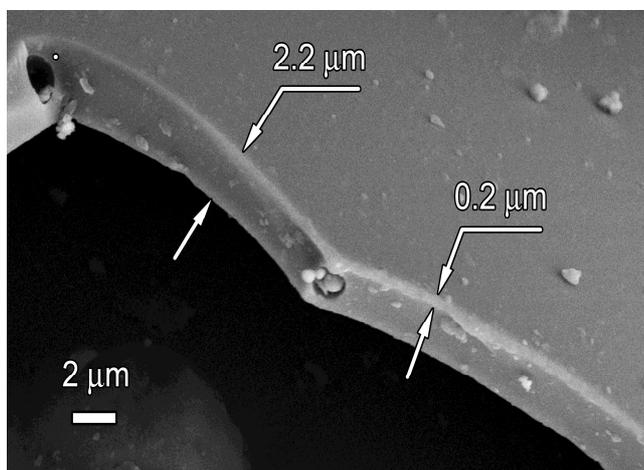


Рис. 2. Микрофотография скола поверхности ЗМ фракции 100–160 мкм с нанесенным покрытием из пиролитического хрома, полученным при термическом разложении ХОЖ в статических условиях

Результаты кинетических исследований пиролиза легких алканов  $C_1-C_4$  в присутствии ЗМ приведены в табл. 1, 2. Основными газообразными продуктами превращения углеводородной смеси были метан, этан, этилен, пропилен и водород. Количество образующихся метана, этана и этилена увеличивалось с ростом температуры (табл. 1). 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 крекинга углеводородного сырья.

Таблица 1

Характеристики превращения углеводородной смеси C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub> в присутствии алюмосиликатных зольных микросфер (V = 50 мл/мин; τ = 1,34 с; S/V = 5,6 · 10<sup>5</sup> см<sup>-1</sup>, масса ЗМ с покрытием 2 г)

№ образца	Диаметр сфер, мкм (обработка)	T, °C	Конверсия, %	Выход на пропущенное сырьё, мас. %				Селективность по этилену, %	Кокс, мас. %
				Метан	Этан	Этилен	Пропилен		
I	–	710	7,1	0,5	4,2	3,5	3,1	49,5	1,1
		740	13,1	2,1	4,3	5,0	6,1	37,8	
		770	25,6	5,8	5,0	7,9	11,3	31,0	
		800	46,2	12,0	6,2	18,3	14,1	39,6	
		830	67,3	19,1	9,8	28,5	14,2	42,4	
II	100–160	710	5,2	0,2	0,2	0,3	4,4	6,3	0,5
		740	11,4	1,2	0,2	1,5	8,4	13,3	
		770	23,8	3,4	0,7	5,8	13,8	24,6	
		800	48,5	9,7	1,0	15,3	22,5	31,5	
		830	68,7	16,9	1,9	24,8	25,1	36,1	
III	200–315	710	1,2	0,2	0,3	0,7	0,00	59,6	0,5
		740	9,6	0,4	0,3	1,3	7,6	13,3	
		770	21,1	3,0	0,4	4,8	12,9	22,8	
		800	36,1	7,3	0,8	11,9	16,1	33,1	
		830	53,2	13,5	2,0	21,8	15,9	41,0	
IV	200–315 (бисаренхром-органическая жидкость)	710	7,6	0,4	0,0	1,8	5,4	23,8	0,4
		740	19,6	3,2	0,0	6,5	9,9	33,3	
		770	41,1	7,1	0,2	14,5	19,2	35,4	
		800	68,2	14,0	1,5	30,2	22,4	44,3	
		830	85,4	23,2	2,4	45,1	14,6	52,8	
V*	200–315 (бисаренхром-органическая жидкость)	710	5,5	0,3	0,4	1,1	3,7	20,3	0,4
		740	9,6	0,4	0,0	1,4	7,7	14,9	
		770	18,7	2,0	0,0	6,5	10,2	35,0	
		800	37,8	6,4	0,0	14,4	17,1	37,9	
		830	67,4	17,7	1,7	30,7	17,3	45,5	
VI	100–160 (бисаренхром-органическая жидкость)	710	2,2	0,4	0,5	0,5	0,6	25,1	0,4
		740	5,5	0,4	0,5	0,5	4,1	9,0	
		770	14,8	1,0	0,4	3,7	9,8	24,8	
		800	42,1	7,6	1,3	15,6	17,6	37,1	
		830	58,8	11,6	2,6	25,6	19,0	43,6	
VII	200–315 (нитрат хрома, 0,5 мас. % Cr)	710	12,9	2,4	0,7	2,6	6,8	20,4	0,5
		740	29,7	6,2	1,3	6,8	15,4	22,9	
		770	49,3	10,7	2,0	12,8	23,8	25,9	
		800	72,9	18,0	2,6	22,5	29,9	30,8	
		830	90,3	27,1	2,4	34,1	26,7	37,8	
VIII	200–315 (нитрат хрома, 5 мас. % Cr)	710	8,7	2,1	0,5	1,9	4,2	22,0	0,5
		740	18,3	4,0	1,0	4,2	9,1	23,0	
		770	18,4	4,1	1,0	4,2	9,1	23,0	
		800	49,4	12,1	1,9	14,8	20,6	30,0	
		830	61,2	16,7	1,8	21,6	21,0	35,4	

\* Масса катализатора 1 г.

Из данных табл. 1 видно, что содержание пропилена также возрастало с температурой, за исключением процессов с участием ЗМ с высоким диаметром сфер (III, IV и VII), что, вероятно, связано с участием пропилена во вторичных процессах при температуре выше 800 °C, протекающих с образованием продуктов уплотнения [13]. Из приведенных данных видно, что размеры зольных микросфер без покрытия влияют на выход продуктов в процессе превращения углеводородной смеси: на сферах меньшего размера (100–160 мкм) конверсия и выходы алкенов (этилен, пропилен) выше, чем на сферах большего размера (200–315 мкм). Однако при нанесении на поверхность алюмосиликатных зольных микросфер пиролитического хрома значительно лучший результат получается на зольных микросферах с размером 200–315 мкм. При этом наблюдается увеличение конверсии углеводородной смеси C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub>, выхода этилена и пропилена, селективности по этилену в широком диапазоне температур (710–830 °C). Отмечается снижение сажеобразования. Из данных табл. 1 видно, что уменьшение массы катализатора с 2 до 1 г вызывает понижение его каталитической активности по вышеперечисленным параметрам,

## Физическая химия

что связано с уменьшением поверхности катализатора. Это свидетельствует о значительном вкладе гетерогенной составляющей в процессе превращения углеводородов [11].

Таблица 2

Кинетические и активационные параметры превращения пропана и накопления продуктов (метана, этилена) в присутствии алюмосиликатных зольных микросфер ( $V = 50$  мл/мин;  $\tau = 1,34$  с;  $S/V = 5,6 \cdot 10^5$  см<sup>-1</sup>, масса ЗМ с покрытием 2 г)

№ образца	Соединение	$T, ^\circ\text{C}$	$k \times 10^2, \text{c}^{-1}$	Энергия активации, кДж/моль	$\ln k_0$
II	CH <sub>4</sub>	710	0,5	245±3	25,7±2,4
		800	19,1		
	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	710	0,5	305±4	32,2±4,0
		800	16,9		
		800	114,1		
III	CH <sub>4</sub>	710	5,2	211±3	21,9±3,0
		800	18,0		
	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	710	1,0	257±2	26,9±2,1
		800	16,6		
		800	99,1		
IV	CH <sub>4</sub>	710	0,6	272±1	28,2±1,2
		800	10,8		
	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	710	0,4	241±4	25,0±3,5
		800	15,9		
		800	70,9		
* V	CH <sub>4</sub>	710	0,6	298±1	31,3±0,9
		800	12,1		
	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	710	1,3	234±1	24,4±0,8
		800	15,9		
		800	90,7		
VI	CH <sub>4</sub>	710	0,6	297±1	31,2±0,2
		800	20,4		
	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	710	1,1	251±1	26,2±0,6
		800	13,9		
		800	112,1		
VII	CH <sub>4</sub>	710	6,7	137±1	14,5±1,2
		800	32,2		
	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	710	3,6	154±2	15,7±1,7
		800	21,5		
		800	151,2		
VIII	CH <sub>4</sub>	710	5,2	139±1	13,9±1,1
		800	24,2		
	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	710	2,7	158±1	15,9±1,3
		800	16,1		
		800	108,9		

\* Масса катализатора 1 г.

В наших исследованиях показано (см. табл. 1), что по выходу этилена в интервале 710–770 °С каталитические системы располагались в ряд: IV>VII>V>II>III>VIII>VI, при этом выход этилена на ЗМ с размером 200–315 мкм, покрытых пиролитическим хромом, был практически в четыре раза выше, чем в случае ЗМ с размером 100–160 мкм. На этом же катализаторе наблюдалась наибольшая селективность по этилену.

По выходу пропилена в том же интервале температур изученные каталитические системы располагались следующим образом: VII>IV>II>III>V>VI>VIII, при этом образование пропилена на ЗМ с размером 200–315 мкм, обработанных продуктами высокотемпературного разложения нитрата хрома(III)с 0,5 мас. % Cr, было выше, чем в случае с 5 мас. % Cr в покрытии. По

суммарному выходу алкенов каталитические системы располагались в ряд, совпадающий с рядом выхода пропилена.

По величине конверсии углеводородной смеси изученные каталитические системы при 710–770 °С располагались в ряд: VII>IV>II>III>V>VIII>VI. По выходу метана: VII>IV>VIII>II>III>V>VI. Величины сажеобразования в интервале 710–830 °С для изученных каталитических систем находятся в интервале 0,4–0,5 мас. %, что более чем в 2,3 раза ниже, чем для необработанного реактора.

Таким образом, при низких температурах 710–770 °С (в гетерогенной области процесса) выход этилена и пропилена существенно зависит от размера ЗМ и от природы хромсодержащего покрытия, при температурах 800–830 °С эта зависимость значительно меньше (гомогенная область). По выходу этилена и его селективности лучшие результаты наблюдались у ЗМ с размером 200–315 мкм с покрытием из пиролитического хрома. Стоит отметить, что с повышением температуры от 710 до 830 °С для всех исследованных ЗМ как с хромсодержащими покрытиями, так и без покрытия наблюдалось увеличение селективности по этилену с 6,3 до 52,8 %. По выходу пропилена при 800 °С лучший результат (29,9 мас. %) наблюдался у ЗМ с размером 200–315 мкм, обработанных нитратом хрома с содержанием 0,5 мас. % хрома (VII, табл. 1). Для данного катализатора отмечен также самый высокий выход метана (18,0 мас. %) при конверсии 72,9 %.

При термическом пиролизе из-за высокой каталитической активности пирозмеевиков, изготовленных в основном из хромоникелевых сплавов, на внутренней поверхности идет интенсивное коксоотложение с образованием карбидов металлов, о чем свидетельствуют данные ИК спектрального анализа, а именно, широкая полоса поглощения с максимумом при 914 см<sup>-1</sup> [2]. Такой кокс трудно поддается удалению. Нами показано, что в ИК спектрах коксовых отложений, образующихся в процессе превращения легких углеводородов в присутствии ЗМ, вышеназванная полоса отсутствует, отмечается наличие углерода с неупорядоченной структурой в области 1350–1600 см<sup>-1</sup>. Образующийся аморфный кокс сравнительно легко удаляется выжиганием в потоке воздуха в течение трех часов при температуре 500–600 °С. Электронно-микроскопический анализ на сканирующем зондовом микроскопе СЗМ Solver PRO подтвердил данные ИК-спектроскопии образующейся сажи.

ИК-спектры образцов, исследованных до и после превращения углеводородной смеси с участием необработанных ЗМ, практически идентичны. Это и валентные колебания связей С–Н в области 3400 и 2900 см<sup>-1</sup>, Si–Н при 2300 см<sup>-1</sup>, С–С в области 1600–1400 см<sup>-1</sup> и деформационные колебания Si–О в области 1100 см<sup>-1</sup>, что свидетельствует о стабильности ЗМ в процессах высоко-температурного превращения легких углеводородов. Подтверждением стабильности каталитической активности ЗМ с нанесенными хромсодержащими покрытиями является неснижающееся количество алкенов (этилена и пропилена) при проведении процесса в течение 30 часов. Количество кокса также не увеличивается.

В ИК-спектрах исходных образцов ЗМ, обработанных нитратом хрома (III) наблюдались интенсивные полосы в области 800 и 1380 см<sup>-1</sup>, характерные для NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-группы, которые практически отсутствовали после пиролиза, но появлялась полоса при 950–900 см<sup>-1</sup>, характерная для асимметричных колебаний Cr–O–Cr. Вышеназванная полоса не наблюдалась ни до, ни после пиролиза в присутствии ЗМ, обработанных ХОЖ. Полосы при 500–400 см<sup>-1</sup>, характерные для Al–O, присутствовали на всех ИК-спектрах с ЗМ, интенсивность которых не изменялась после превращения углеводородов, что указывает на отсутствие количественных изменений содержания фаз оксидов.

Необходимо отметить, что на каталитических системах, содержащих ЗМ, при высоких температурах (выше 800 °С) не наблюдалось образования жидких темно-красных продуктов, содержащих конденсированные циклы, которые были обнаружены в присутствии ранее изученных нами каталитических систем при пиролизе пропан-бутановой углеводородной смеси [14].

В табл. 2 приведены кинетические и активационные параметры разложения пропана и образования продуктов превращения смеси углеводородов (метана и этилена) в реакторе с алюмосиликатными зольными микросферами без обработки и при нанесении на их поверхность соединений хрома. Наибольшее значение величины константы скорости образования C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> и CH<sub>4</sub> при 800 °С отмечено для ЗМ, обработанных нитратом хрома (III) с содержанием 0,5 мас. % Cr.

Для данного катализатора получено самое низкое значение энергии активации образования  $C_2H_4$  (154,4 кДж/моль) и  $CH_4$  (137,5 кДж/моль).

Самая низкая константа скорости образования этилена ( $13,9 \cdot 10^{-2}$ ,  $s^{-1}$ ), зафиксирована для необработанных ЗМ с диаметром сфер 100–160 мкм, для них же получена самая высокая энергия активации (305,0 кДж/моль). Для метана самая низкая константа скорости образования ( $10,8 \cdot 10^{-2}$ ,  $s^{-1}$ ) наблюдалась на ЗМ, обработанных ХОЖ, с диаметром сфер 200–315 мкм. Значение энергии активации (245,3 кДж/моль) в последнем случае в 1,8 раза больше энергии активации образования метана на ЗМ, обработанных нитратом хрома (III) (137,5 кДж/моль).

### Заключение

В результате проведенных исследований показано, что при каталитическом превращении углеводородной смеси  $C_1-C_4$  в присутствии хромсодержащих алюмосиликатных зольных микросфер лучшие результаты по выходу этилена, его селективности и низкому сажеобразованию наблюдались на ЗМ с размером 200–315 мкм, покрытых пиролитическим хромом. Самый высокий выход пропилена, метана и конверсия углеводородов наблюдалась у ЗМ (200–315 мкм), обработанных нитратом хрома (III) с содержанием 0,5 мас. % хрома.

**Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ № 3.640.2014/К.**

### Литература

1. Платэ, Н.А. Основы химии и технологии мономеров / Н.А. Платэ, Е.В. Сливинский. – М.: Наука, 2002. – 715 с.
2. Bhasin, M. Dehydrogenation and Oxydehydrogenation of Paraffins to Olefins / M. Bhasin, J. McCain, B. Vora etc. // *Applied Catalysis A: General*. – 2001. – V. 221, № 1–2. – P. 397–419.
3. 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.
4. Puurunen, R. Spectroscopic Study on the Irreversible Deactivation of Chromia/alumina Dehydrogenation Catalysts / R. Puurunen, B. Weckhuysen // *Journal of Catalysis*. – 2002. – V. 210, № 2. – P. 418–430.
5. Shee, L. Light Alkane Dehydrogenation over Mesoporous  $Cr_2O_3/Al_2O_3$  Catalyst / L. Shee, A. Sayari // *Applied Catalysis A: General*. – 2010. – V. 389, № 1–2. – P. 155–164.
6. Егорова, С.Р. Влияние высокотемпературной обработки на свойства алюмохромового катализатора дегидрирования низших парафинов / С.Р. Егорова, Г.Э. Бекмухамедов, А.А. Ламберов // *Кинетика и катализ*. – 2013. – Т. 54, № 1. – С. 51–57.
7. 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.
8. 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.
9. Варламова, Л.П. Влияние модификации поверхности алюмосиликатных зольных микросфер на физико-механические свойства пенополиуретана / Л.П. Варламова, В.К. Черкасов, Н.М. Семенов и др. // *Журнал прикладной химии*. – 2009. – Т. 82, № 6. – С. 1040–1042.
10. Разуваев, Г.А. Металлоорганические соединения в электронике / Г.А. Разуваев, Б.Г. Грибов, Г.А. Домрачев, Б.А. Саламатин. – М.: Наука, 1972. – 479 с.
11. Васильева, Н.А. Механизм действия гетерогенных катализаторов в радикально-цепном процессе пиролиза углеводородов / Н.А. Васильева, Р.А. Буянов // *Кинетика и катализ*. – 1993. – Т. 34, № 5. – С. 835–842.
12. Галикеев, А.Р. Детерминированная кинетическая модель каталитического пиролиза / А.Р. Галикеев // *Нефтехимия*. – 2007. – Т. 47, № 5. – С. 389–397.
13. 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.

14. Александров, Ю.А. Каталитический пиролиз пропан-бутановой углеводородной смеси на композиционных керамических материалах в открытой системе / Ю.А. Александров, И.А. Пищурова, Д.Е. Белов и др. // Журнал общей химии. – 2010. – Т. 80, № 4. – С. 581–587.

**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

**Обьедков Анатолий Михайлович** – кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН. 603137, г. Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49. E-mail: amo@iomc.gas.ru

**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

**Филофеев Сергей Васильевич** – инженер лаборатории неорганических материалов НИИ химии, Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского. 603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 5. E-mail: MirddinEmris@yandex.ru

**Семенов Николай Михайлович** – научный сотрудник, Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН. 603137, г. Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49. E-mail: amo@iomc.gas.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: chicomal@mail.ru

**Некоркина Татьяна Анатольевна** – научный сотрудник лаборатории хроматографии, масс-спектрометрии и элементного анализа НИИ химии, Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского. 603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 5. E-mail: chromat@ichem.unn.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 15 мая 2017 г.*

## CONVERSION OF LIGHT ALKANES ON CHROMIUM-CONTAINING ALUMINOSILICATE ASH MICROSPHERES

V.M. Shekunova<sup>1</sup>, shekunova@mail.ru

A.M. Obiedkov<sup>2</sup>, amo@iomc.ras.ru

E.I. Tsyganova<sup>1</sup>, el.tsyg@yandex.ru

S.V. Filofeev<sup>1</sup>, MirddinEmris@yandex.ru

N.M. Semenov<sup>2</sup>, amo@iomc.ras.ru

Yu.A. Alexandrov<sup>1</sup>, chicoma@mail.ru

T.A. Nekorkina<sup>1</sup>, chromat@ichem.unn.ru

V.E. Lelekov<sup>3</sup>, v.lelekov@mail.ru

<sup>1</sup> Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, Nizhny Novgorod, Russian Federation

<sup>2</sup> Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry of Russian Academy of Sciences, Nizhny Novgorod, Russian Federation

<sup>3</sup> Nizhny Novgorod State Agriculture Academy, Nizhny Novgorod, Russian Federation

Catalytic pyrolysis of lower hydrocarbons C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub> was studied in the presence of chromium-containing aluminosilicate ash microspheres, obtained by coating the microspheres by chromium compounds, using two methods: chemical vapour deposition of organometallic compound and impregnation with chromium (III) nitrate. Investigation was carried out in the temperature range 500–830 °C, gas mixture flow rate 25–100 mL/min, contact time with the catalyst 0.67–17.0 s. The catalytic activity of the chromium-containing compositions at comparable conditions has been obtained, and the influence of various factors on the yield of ethylene, propylene and soot formation has been studied. The kinetic and activation parameters for decomposition of propane and formation of methane and ethane have been calculated.

*Keywords:* pyrolysis, light alkanes C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub>, pyrolysis, ethene, propene, aluminosilicate ash microspheres, chromium compounds.

### References

1. Plate N.A., Slivinsky E.V. *Osnovy khimii i tekhnologii monomerov* [Fundamentals of Chemistry and Technology of Monomers]. Moscow, Science Publ., 2002. 715 p.
2. Bhasin M., McCain J., Vora B., Imai T., Pujado P. Dehydrogenation and Oxydehydrogenation of Paraffins to Olefins. *Applied Catalysis A: General*, 2001, vol. 221, no. 1–2, pp. 397–419. DOI: 10.1016/S0926-860X(01)00816-X.
3. 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.
4. Puurunen R., Weckhuysen B. Spectroscopic Study on the Irreversible Deactivation of Chromia/alumina Dehydrogenation Catalysts. *Journal of Catalysis*, 2002, vol. 210, no. 2, pp. 418–430. DOI: 10.1006/jcat.2002.3686.
5. Shee L., Sayari A. Light Alkane Dehydrogenation over Mesoporous Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 2010, vol. 389, no. 1–2, pp. 155–164. DOI: 10.1016/j.apcata.2010.09.013.
6. 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.
7. 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.
8. 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 Dehydro-

generation by Zinc Ions in ZnZSM-5 Zeolite. *Journal of Physical Chemistry. B*, 2005, vol. 109, pp. 2103–108. DOI: 10.1021/jp049224k.

9. Varlamova L.P., Cherkasov V.K., Semenov N.M., Egorov V.A., Ryabov S.A., Izvozchikova V.A. Effect of the Modification of Aluminosilicate Ash Microsphere Surfaces on Physical-Mechanical Properties of Polyurethane Foam. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2009, vol. 82, no. 6, pp. 1098–1101. DOI: 10.1134/S1070427209060329.

10. Razuvaev G.A., Gribov B.G., Domrachev G.A., Salamatin B.A. *Metalloorganicheskie soedineniya v elektronike* [Organometallic Compounds in Electronics], Moscow, Science Publ., 1972. 479 p.

11. Vasilyeva I.A., Buyanov R.A. The Mechanism of Action of Heterogeneous Catalysts in Radical-chain Process of Pyrolysis of Hydrocarbons. *Kinetika i kataliz* [Kinetics and Catalysis], 1993, vol. 34, no. 5, pp. 835–842. (in Russ.)

12. Galikeev A.R. Deterministic Kinetic Model of Catalytic Pyrolysis. *Petroleum Chemistry*, 2007, vol. 47, no. 5, pp. 359–367. DOI: 10.1134/S096554410705009X.

13. 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.

14. Aleksandrov Yu.A., Pishchurova I.A., Belov D.E., Tsyganova E.I., Shekunova V.M., Didenkova I.I. Catalytic Pyrolysis of Propane-butane Hydrocarbon Mixture on the Composite Ceramic Materials in an Open System. *Russian Journal of General Chemistry*, 2010, vol. 80, no. 4, pp. 742–748. DOI: 10.1134/S1070363210040109.

*Received 15 May 2017*

---

#### ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Конверсия легких алканов на хромсодержащих алюмосиликатных зольных микросферах / В.М. Шекунова, А.М. Обьедков, Е.И. Цыганова и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2017. – Т. 9, № 3. – С. 37–47. DOI: 10.14529/chem170305

#### FOR CITATION

Shekunova V.M., Obiedkov A.M., Tsyganova E.I., Filofeev S.V., Semenov N.M., Alexandrov Yu.A., Lelekov V.E., Nekorkina T.A. Conversion of Light Alkanes on Chromium-Containing Aluminosilicate Ash Microspheres. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2017, vol. 9, no. 3, pp. 37–47. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem170305

---