

Научная статья

УДК 542.8:544.14:544-16:544.47:544.344

doi: 10.17223/24135542/40/2

Исследование динамики дезактивации Mn-содержащего цеолитного катализатора в процессе превращения пропана в олефиновые углеводороды

**Людмила Николаевна Восмерикова¹,
Антон Александрович Восмерилов²,
Яков Евгеньевич Барбашин³,
Александр Владимирович Восмерилов⁴**

*^{1, 2, 3, 4} Институт химии нефти Сибирского отделения
Российской академии наук, Томск, Россия*

⁴ Томский государственный университет, Томск, Россия

¹ lkplu@ipc.tsc.ru

² antonvosmerikov@gmail.com

³ dmeps@ipc.tsc.ru

⁴ pika@ipc.tsc.ru

Аннотация. Изучен процесс коксообразования, протекающий на поверхности марганецсодержащего цеолитного катализатора в процессе превращения пропана в олефиновые углеводороды. С помощью методов термодесорбции аммиака и дифференциального термического анализа показано, что существенное изменение кислотных характеристик катализатора и образование коксовых отложений на его поверхности происходят в первые часы работы. Установлено, что образующийся на поверхности катализатора кокс характеризуется невысокой степенью поликонденсации. Показано, что марганецсодержащий цеолитный катализатор обладает высокой селективностью и относительно высокой стабильностью работы в процессе превращения пропана в олефиновые углеводороды.

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

Благодарности: Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (НИОКТР 121031200182-5).

Для цитирования: Восмерикова Л.Н., Восмерилов А.А., Барбашин Я.Е., Восмерилов А.В. Исследование динамики дезактивации Mn-содержащего цеолитного катализатора в процессе превращения пропана в олефиновые углеводороды // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2025. № 40. С. 16–24. doi: 10.17223/24135542/40/2

Original article

doi: 10.17223/24135542/40/2

Study of the dynamics of deactivation of Mn-containing zeolite catalyst in the process of propane conversion into olefin hydrocarbons

**Ludmila N. Vosmerikova¹, Anton A. Vosmerikov²,
Yakov E. Barbashin³, Alexander V. Vosmerikov⁴**

*^{1, 2, 3, 4} Institute of Petroleum Chemistry of the Siberian Branch
of the Russian Academy of Sciences, Tomsk, Russian Federation*

⁴ Tomsk State University, Tomsk, Russian Federation

¹ lkplu@ipc.tsc.ru

² antonvosmerikov@gmail.com

³ dmeps@ipc.tsc.ru

⁴ pika@ipc.tsc.ru

Abstract. The coke formation process occurring on the surface of a manganese-containing zeolite catalyst during the conversion of propane to olefinic hydrocarbons was studied. Using ammonia thermal desorption and differential thermal analysis, it was shown that a significant change in the catalyst's acidic properties and the formation of coke deposits on its surface occur within the first hours of operation. The coke formed on the catalyst surface was found to be characterized by a low degree of polycondensation. The manganese-containing zeolite catalyst was shown to exhibit high selectivity and relatively high operational stability during the conversion of propane to olefinic hydrocarbons.

Keywords: propane, olefinic hydrocarbons, activity, selectivity, stability, compaction products, coke

Acknowledgments: This work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (НИОКТР 121031200182-5).

For citation: Vosmerikova, L.N., Vosmerikov, A.A., Barbashin, Ya.E., Vosmerikov, A.V. Study of the dynamics of deactivation of Mn-containing zeolite catalyst in the process of propane conversion into olefin hydrocarbons. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2025, 40, 16–24. doi: 10.17223/24135542/40/2

Введение

Олефиновые углеводороды (алкены) широко используются в химической промышленности как сырье для получения разнообразных органических веществ и материалов. В последние годы в связи с непрерывным ростом цен на энергоносители, ограничением мировых запасов нефти и ухудшением общей экологической обстановки в мире остро встает вопрос об активном вовлечении в использование так называемых возобновляемых природных и энергетических ресурсов. Этому, в частности, должно способствовать переориентирование сырьевой базы нефтехимической продукции с нефтяного

на нефтегазовое и газовое сырье. Каталитическое дегидрирование алканов C_3-C_5 , содержащихся в нефти и газовом конденсате, является одним из перспективных направлений переработки легкого углеводородного сырья в широко востребованные продукты – низшие олефины. Необходимое содержание олефинов в продуктах реакции – 40–50% – достигается в процессе дегидрирования алканов при температуре выше $550^{\circ}C$. В то же время высокая температура создает благоприятные условия для протекания побочных процессов, таких как коксообразование, крекинг и др. В связи с этим разрабатываемые катализаторы должны обладать высокой активностью, селективностью и стабильностью в условиях окислительно-восстановительной среды, необходимой способностью к восстановлению своих первоначальных свойств путем многократного удаления кокса с их поверхности в процессе окислительной регенерации. Для дегидрирования парафиновых углеводородов применяются катализаторы различной природы и химического состава. Цеолиты представляют собой класс носителей, которые благодаря большой поверхности, порам нанометрового диапазона и хорошей термической стабильности могут использоваться для получения катализаторов дегидрирования пропана [1–3]. Для изменения каталитических и / или молекулярно-ситовых свойств высококремнистых цеолитов широко используются промотирующие добавки в виде соединений различных металлов, которые могут быть введены в катализатор как на стадии синтеза цеолита, так и путем последующих обработок (пропитка, ионный обмен, механическое смешение). В качестве промоторов выступают марганец, магний, фосфор, платина, хром, олово и др. [4–9]. Одним из перспективных модификаторов является марганец, способный улучшить каталитические свойства за счет формирования новых активных центров, ответственных за реакцию дегидрирования пропана и снижающих скорость коксообразования. При этом марганец значительно дешевле платины, широко используемой в настоящее время в промышленных катализаторах для получения низших олефинов. Цель данной работы – исследование активности и стабильности работы Mn-содержащего цеолитного катализатора в процессе превращения пропана в олефиновые углеводороды.

Материалы и методы

В качестве катализатора использовали синтезированный гидротермальным способом высококремнеземный цеолит (ВКЦ) структурного типа MFI с силикатным модулем 100, содержащий 8,0 мас. % марганца, введенного методом пропитки [10].

Испытания катализатора на стабильность его работы в процессе превращения пропана (степень чистоты 99,95 об. %) проводили при атмосферном давлении, температуре реакции $650^{\circ}C$ и объемной скорости подачи исходного сырья 500 ч^{-1} . Процесс вели непрерывно в течение различного времени – 2, 6, 12, 18 и 24 ч, перед каждым экспериментом в реактор загружали свежий образец, 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. Продукты реакции анализировали методом ГЖХ с использованием хроматографа «Хроматэк-Кристалл 5000.2».

Тестирование кислотных свойств исходного Mn-содержащего цеолита и его образцов, проработавших в процессе превращения пропана в олефиновые углеводороды различного времени, проводили методом термопрограммированной десорбции аммиака, позволяющим определить не только сильные, но и слабые кислотные центры. Концентрацию кислотных центров в исследуемых образцах определяли по количеству аммиака, десорбирующегося в момент фиксации десорбционных пиков, и выражали в микромолях на 1 г катализатора.

Изучение природы коксовых отложений, образующихся на поверхности исследуемого катализатора в процессе дегидрирования пропана, проводили на дериватографе Q-1500 с обработкой результатов измерений с использованием программного продукта Tanaliz, обеспечивающего контроль и измерение температуры (T) и скорости (V) нагрева образца, изменения массы образца (ТГ), тепловых эффектов (ДТА). В опытах использовалась скорость нагревания 10 град/мин, масса исследуемого образца составляла 400 мг, измерения проводились в атмосфере воздуха. В качестве образца сравнения использовался оксид алюминия ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$).

Результаты и обсуждение

Результаты исследований влияния времени работы Mn-содержащего цеолита в процессе превращения пропана в олефиновые углеводороды на его каталитические свойства приведены на рис. 1. Видно, что в первые 6 ч работы катализатора наблюдается заметное снижение общей активности катализатора. Так, конверсия пропана через 6 ч работы катализатора составила 41%, что на 15% меньше, чем в начале процесса. При дальнейшем продолжении процесса его каталитическая активность меняется незначительно. Одновременно происходит увеличение селективности образования низших олефинов от 37,9% (через 2 ч работы) до 71,3% (через 24 ч работы).

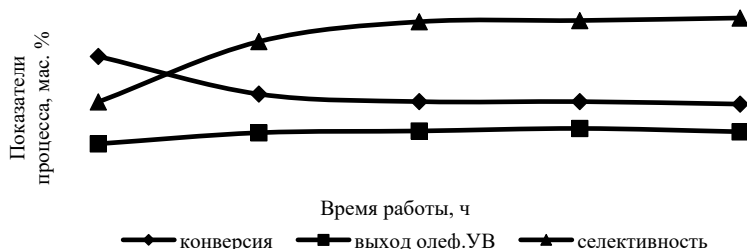


Рис. 1. Зависимость основных показателей процесса превращения пропана в низшие олефины в присутствии катализатора Mn/ВКЦ от времени его работы

Результаты исследования кислотных характеристик исследуемого катализатора, проработавшего в процессе превращения пропана в олефиновые углеводороды различное время, представлены в табл. 1. Исходный катализатор характеризуется наличием двух типов кислотных центров, о чем свидетельствует наличие двух форм десорбции аммиака на термодесорбционном спектре: слабокислотной с температурой максимума $T_{\text{макс}} = 160^\circ\text{C}$ и сильнокислотной с $T_{\text{макс}} = 405^\circ\text{C}$. Суммарная концентрация кислотных центров составляет 521 мкмоль/г, из которых 395 мкмоль/г приходится на слабые кислотные центры. В ходе протекания реакции происходит снижение концентрации кислотных центров обоих типов Mn/BKЦ катализатора. Уже через 2 ч его работы наблюдается полное исчезновение сильных кислотных центров, при этом количество слабых кислотных центров снижается до 319 мкмоль/г. При дальнейшем увеличении продолжительности протекания процесса кислотность катализатора продолжает снижаться, и через 12 ч его работы она составляет 29 мкмоль/г, что обусловлено интенсивным образованием на его поверхности продуктов уплотнения. После продолжительности процесса в течение 18 и 24 ч происходит полная дезактивация катализатора, так как кислотные центры не обнаружены.

Таблица 1

Кислотные характеристики Mn-содержащего цеолитного катализатора после работы в процессе превращения пропана в течение различного времени

Время работы, ч	$T_{\text{макс}}, ^\circ\text{C}$		Концентрация, мкмоль/г		
	T_I	T_{II}	C_I	C_{II}	C_Σ
0	160	405	395	126	521
2	170	0	319	0	319
6	170	0	157	0	157
12	160	0	29	0	29
18	нет	нет	нет	нет	нет
24	нет	нет	нет	нет	нет

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 сумма соответственно.

Таким образом, Mn-содержащий цеолитный катализатор демонстрирует существенное снижение кислотности в первые часы его работы: сильные кислотные центры исчезают через 2 ч работы, при этом снижение концентрации слабых кислотных центров происходит постепенно, и лишь после 18 ч работы катализатора они полностью исчезают. По-видимому, это связано с образованием плотного слоя углеродных отложений на поверхности цеолитного катализатора.

На рис. 2 приведены дериватограммы катализатора Mn/BKЦ, проработавшего в процессе дегидрирования пропана в течение 2 и 24 ч. Следует отметить, что на дериватограммах показано изменение массы по отношению к массе навески закоксованного образца катализатора. Для количественного сопоставления результатов удобнее оперировать величиной, отнесенной к массе «чистого» (после выжигания кокса) катализатора, поэтому табл. 2 содержит

пересчитанные соответствующим образом значения. Из представленных на рис. 2 данных видно, что наблюдаемые выше температуры 400°C интенсивные экзотермические эффекты и пики на кривых ДТГ соответствуют выгоранию коксовых отложений. Для образца, проработавшего в процессе дегидрирования пропана 2 ч, наблюдается две формы выгорания продуктов уплотнения. Первая форма имеет на кривой ДТА энергичный экзоэффект при 418°C, ему соответствует большой максимум при 421°C на кривой ДТГ. Выше 460°C наблюдается вторая форма выгорания коксовых отложений в количестве ~ 1,74% мас. с температурой максимума на кривой ДТГ при 480°C, чему на кривой ДТА соответствует высокотемпературное плечо при 485°C. С увеличением времени работы катализатора происходит формирование более конденсированного кокса, о чем свидетельствует смещение температур максимумов выгорания кокса в область более высоких температур (см. рис. 2, табл. 2).

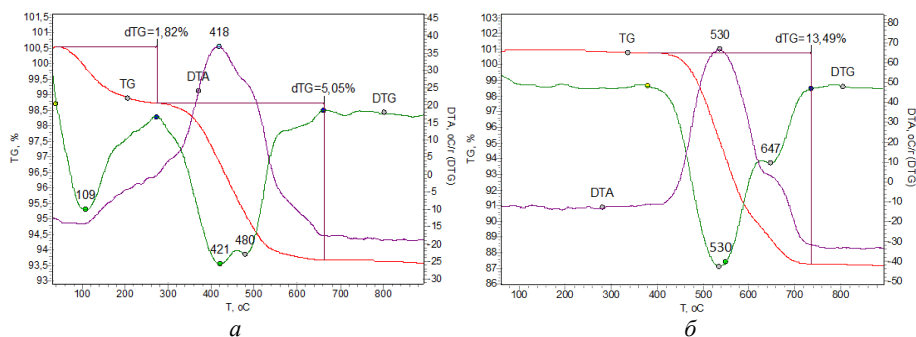


Рис. 2. Термограммы катализатора Mn/BKC, проработавшего в процессе дегидрирования пропана 2 (а) и 24 ч (б)

Таблица 2

Количество кокса, образующегося в процессе превращения пропана на катализаторе Mn/BKC за различное время

Время работы, ч	Количество кокса, мас. %			
	I форма	II форма	III форма	Общее количество
2	3,03 (420°C)	1,74 (480°C)	0,28 (580°C)	5,05
6	2,22 (420°C)	6,35 (505°C)	0,45 (635°C)	9,02
12	0	9,20 (505°C)	2,42 (640°C)	11,62
18	0	10,60 (530°C)	2,53 (647°C)	13,13
24	0	10,86 (530°C)	2,63 (647°C)	13,49

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

В то же время можно отметить сравнительно невысокую температуру конца горения кокса для практически полностью дезактивированного катализатора ~ 750°C, что свидетельствует об образовании углеродных продуктов с относительно невысокой степенью поликонденсации, а его окислительная регенерация не вызовет особых затруднений.

С увеличением продолжительности работы катализатора количество образующегося на нем кокса растет (см. рис. 2, табл. 2). Однако эта зависимость носит нелинейный характер: так, при увеличении времени работы катализатора от 2 до 6 ч масса кокса возрастает в 1,8 раза, а при последующем увеличении продолжительности работы катализатора на 6 ч содержание кокса на нем повышается лишь в 1,3 раза. Основная масса кокса образуется в первые часы работы катализатора, а после 12 ч содержание кокса в катализаторе увеличивается незначительно, что обусловлено его значительной дезактивацией в течение первых 6 часов работы в результате блокировки активных центров коксовыми отложениями.

Выводы

Таким образом, проведенные исследования показали, что Мп-содержащий цеолитный катализатор характеризуется высокой селективностью и относительно высокой стабильностью в процессе превращения пропана в олефиновые углеводороды. Установлено, что в начале процесса дегидрирования пропана происходит интенсивное образование на поверхности Мп-содержащего цеолитного катализатора продуктов уплотнения, которые блокируют его кислотные центры. Это сопровождается снижением активности катализатора. С увеличением продолжительности работы цеолитного катализатора интенсивность образования продуктов уплотнения снижается, что связано с постепенной его дезактивацией.

Список источников

1. Rahimi N., Karimzadeh R. Catalytic cracking of hydrocarbons over modified ZSM-5 zeolites to produce light olefins: A review // *Appl. Catal. A: General*. 2011. Vol. 396 (1-2). P. 1–17.
2. Gao X.H., Tang Z.C., Lu G.X., Cao G.Z., Li D., Tan Z.G. Butane catalytic cracking to ethylene and propylene on mesoporous ZSM-5 by desilication // *Solid State Sciences*. 2010. Vol. 12 (7). P. 1278–1282.
3. Vafi L., Karimzadeh R. Effect of phosphorus on methane production in LPG catalytic cracking over modified-structure ZSM-5 // *J. Nat. Gas. Sci. Eng.* 2015. Vol. 27. P. 751–756.
4. Liu L., Corma A. Metal Catalysts for Heterogeneous Catalysis: From Single Atoms to Nanoclusters and Nanoparticles // *Chem. Rev.* 2018. Vol. 118. P. 4981–5079.
5. Awayssa O., Al-Yassir N., Aitani A., Al-Khattaf S. Modified HZSM-5 as FCC Additive for Enhancing Light Olefins Yield from Catalytic Cracking of VGO // *Appl. Catal. A: Gen.* 2014. Vol. 477. P. 172–183.
6. Lü Q., Lin X., Wang L., Gao J., Bao X. On-stream stability enhancement of HZSM-5 based fluid catalytic cracking naphtha hydro-upgrading catalyst via magnesium modification // *Catal. Commun.* 2016. Vol. 83. P. 31–34.
7. Spieker W.A., Regalbuto J.R. A fundamental model of platinum impregnation onto alumina // *Chem. Eng. Sci.* 2001. Vol. 56. P. 3491–3504.
8. Zhang Y., Zhou Y., Qiu A., Wang Y., Xu Yi, Wu P. Propane dehydrogenation on PtSn-ZSM-5 catalyst. Effect of tin as a promoter // *Catal. Commun.* 2006. Vol. 7. P. 860–866.
9. Zhao G., Teng J., Xie Z., Jin W., Yang W., Chen Q., Tang Yi. Effect of phosphorus on HZSM-5 catalyst for C4-olefin cracking reactions to produce propylene // *Journal of Catalysis*. 2007. Vol. 248 (1). P. 29–37.

10. Восмери́кова Л.Н., Восмери́ков А.А., Восмери́ков А.В. Превращение пропана в олефиновые углеводороды на цеолитных катализаторах, модифицированных марганцем // НефтеГазоХимия. 2022. № 4. С. 51–56.

References

1. Rahimi N., Karimzadeh R. Catalytic cracking of hydrocarbons over modified ZSM-5 zeolites to produce light olefins: A review. *Appl. Catal. A: General*. 2011. Vol. 396 (1-2). P. 1–17.
2. Gao X.H., Tang Z.C., Lu G.X. Cao G.Z., Li D., Tan Z. G. Butane catalytic cracking to ethylene and propylene on mesoporous ZSM-5 by desilication. *Solid State Sciences*. 2010. Vol. 12 (7). P. 1278–1282.
3. Vafi L., Karimzadeh R. Effect of phosphorus on methane production in LPG catalytic cracking over modified-structure ZSM-5. *J. Nat. Gas. Sci. Eng.* 2015. Vol. 27. P. 751–756.
4. Liu L., Corma A. Metal Catalysts for Heterogeneous Catalysis: From Single Atoms to Nanoclusters and Nanoparticles. *Chem. Rev.* 2018. Vol. 118. P. 4981–5079.
5. Awayssa O., Al-Yassir N., Aitani A., Al-Khattaf S. Modified HZSM-5 as FCC Additive for Enhancing Light Olefins Yield from Catalytic Cracking of VGO. *Appl. Catal. A: Gen.* 2014. Vol. 477. P. 172–183.
6. Lü Q., Lin X., Wang L., Gao J., Bao X. On-stream stability enhancement of HZSM-5 based fluid catalytic cracking naphtha hydro-upgrading catalyst via magnesium modification. *Catal. Commun.* 2016. Vol. 83. P. 31–34.
7. Spieker W.A., Regalbuto J.R. A fundamental model of platinum impregnation onto alumina // *Chem. Eng. Sci.* 2001. Vol. 56. P. 3491–3504.
8. Zhang Y., Zhou Y., Qiu A., Wang Y., Xu Yi, Wu P. Propane dehydrogenation on PtSn-ZSM-5 catalyst. Effect of tin as a promoter. *Catal. Commun.* 2006. Vol. 7. P. 860–866.
9. Zhao G., Teng J., Xie Z. Jin W., Yang W., Chen Q., Tang Yi. Effect of phosphorus on HZSM-5 catalyst for C4-olefin cracking reactions to produce propylene. *Journal of Catalysis*. 2007. Vol. 248 (1). P. 29–37.
10. Vosmerikova L.N., Vosmerikov A.A., Vosmerikov A.V. Conversion of propane to olefinic hydrocarbons over zeolite catalysts modified with manganese. *Oil & Gas Chemistry*. 2022. No. 4. Pp. 51–56.

Сведения об авторах:

Восмери́кова Людмила Николаевна – доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории каталитической переработки легких углеводородов Института химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук (Томск, Россия). E-mail: lkplu@ipc.tsc.ru

Восмери́ков Антон Александрович – кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории каталитической переработки легких углеводородов Института химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук (Томск, Россия). E-mail: antonvosmerikov@gmail.com

Барба́шин Яков Евге́ньевич – научный сотрудник лаборатории каталитической переработки легких углеводородов Института химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук (Томск, Россия). E-mail: dmps@ipc.tsc.ru

Восмери́ков Алекса́ндр Влади́мирович – доктор химических наук, профессор, директор Института химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук (Томск, Россия); заведующий кафедрой высокомолекулярных соединений и нефтехимии химического факультета Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: pika@ipc.tsc.ru

Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Information about the authors:

Vosmerikova Ludmila N. – Doctor of Chemical Sciences, Leading Researcher, Laboratory of Catalytic Processing of Light Hydrocarbons, Institute of Petroleum Chemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Tomsk, Russian Federation). E-mail: lkplu@ipc.tsc.ru

Vosmerikov Anton A. – Ph.D. (Chemistry), Researcher Associate, Laboratory of Catalytic Processing of Light Hydrocarbons, Institute of Petroleum Chemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Tomsk, Russian Federation). E-mail: antonvosmerikov@gmail.com

Barbashin Yakov E. – Researcher Associate, Laboratory of Catalytic Processing of Light Hydrocarbons, Institute of Petroleum Chemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Tomsk, Russian Federation). E-mail: dmeps@ipc.tsc.ru

Vosmerikov Alexander V. – Doctor of Chemical Sciences, Professor, Director of the Institute of Petroleum Chemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Tomsk, Russian Federation); Head of the Department of High Molecular Compounds and Petrochemistry, Faculty of Chemistry, Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: pika@ipc.tsc.ru

Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article.

The authors declare no conflicts of interests.

Статья поступила в редакцию 10.08.2025; принята к публикации 03.12.2025

The article was submitted 10.08.2025; accepted for publication 03.12.2025