

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ПРОПИЛЕНА ИЗ ПРОПАНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Е.Б. Маркова¹

ebmarkova@gmail.com

А.Г. Чередниченко¹

cherednichenko-ag@rudn.ru

Л.С. Ахмедова¹

luisaakhmedova@mail.com

Ю.М. Аверина²

averinajm@mail.ru

Ю.М. Серов¹

jserov2@gmail.com

¹РУДН, Москва, Российская Федерация

²РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Российская Федерация

Аннотация

Разработка современных терموкаталитических технологий переработки нефтегазового сырья является одним из перспективных направлений развития производства химической продукции. Существенную роль в решении этих вопросов играет применение новых высокоэффективных каталитических систем, обладающих необходимыми техническими показателями и большим ресурсом работы. Исследовано селективное дегидрирование пропана в целях получения пропилена. В процессе экспериментов синтезированы композиционные железосодержащие катализаторы, в которых активным компонентом является оксид железа в сочетании с инертной углеродной матрицей. В качестве последней используются активированный уголь марки ФАС (фурфурол-активный кокс) и углеродные нанотрубки. В результате синтеза на поверхности катализатора удалось получить каталитические центры, которые осуществляют перенос электронов за счет изменения степени окисления железа при трансформации исходных веществ в целевые продукты реакции. Показано, что полученные железосодержащие катализаторы существенно увеличивают эффективность процесса по сравнению с эффективностью термического крекинга пропана. Так, катализатор Fe³⁺/ФАС показал степень конверсии исходного реагента 68 % и селективность по пропилену около 42 %. Дальнейший переход к каталитиче-

Ключевые слова

Синтез олефинов, крекинг пропана, гетерогенный катализ, железосодержащие катализаторы, активированные угли, углеродные нанотрубки

ским системам на основе одно- и двуслойных углеродных нанотрубок, модифицированных оксидом железа ($\text{Fe}^{3+}/\text{УНТ}_I$ и $\text{Fe}^{3+}/\text{УНТ}_{II}$), позволил получить степень конверсии пропана до 37...40 % при снижении селективности по пропилену до 29...30 %. Исследования ресурса работы синтезированных каталитических систем и возможности их регенерации показали, что с учетом регенерации активность катализаторов и основные технологические показатели процесса крекинга пропана в пропилен остаются без изменений в течение 10 рабочих циклов

Поступила 13.05.2020

Принята 28.05.2020

© Автор(ы), 2021

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (проект № 075-03-2020-223 (FSS-2020-0017))

Введение. Одно из перспективных направлений развития производства химической продукции — разработка современных термокаталитических технологий переработки нефтегазового сырья. Существенное значение в решении этих вопросов имеет синтез новых высокоэффективных каталитических систем, обладающих необходимыми техническими характеристиками и большим ресурсом работы [1]. Синтез олефиновых мономеров является важнейшим процессом в нефтехимическом синтезе. В настоящее время около 60 % всех непредельных соединений получают методами термического и каталитического крекинга [2]. В связи с возрастающей ролью переработки природного и синтетического газа в ценные химические продукты большое внимание уделяется превращению низкомолекулярных предельных соединений в легкие олефины (этилен и пропилен) [3]. Ввиду этого селективное дегидрирование пропана рассматривается в качестве одного из перспективных методов получения пропилена, основным недостатком которого является использование высокой температуры синтеза. Соблюдение этого условия необходимо для достижения требуемой степени конверсии пропана, определяющей экономическую целесообразность реализации этой технологии. Однако высокотемпературный режим значительно усложняет аппаратное оформление процесса и влияет на стабильность эксплуатационных характеристик катализатора. Например, нагрев до высоких значений температуры приводит к разложению исходного сырья, которое сопровождается выделением аморфного углерода [4]. Вследствие дальнейшего осаждения углерода на поверхности катализатора может резко снижаться его активность и ресурс работы, а также уменьшаться выход целевого продукта. В связи с этим разработка новых техно-

логических решений и поиск перспективных катализаторов для реализации указанного процесса ведется научными группами во всем мире.

В состав каталитической системы для дегидрирования пропана могут входить оксиды различных металлов, из которых значительный практический интерес представляют катализаторы, содержащие различные формы оксидов железа (Fe_xO_y) в сочетании с разнообразными видами инертных носителей [5–7]. Помещенные в инертную матрицу из высокопористого материала эти формы железа образуют каталитические центры, способные осуществлять перенос электронов при превращении исходных веществ в продукты реакции за счет изменения степени окисления металла (рис. 1).

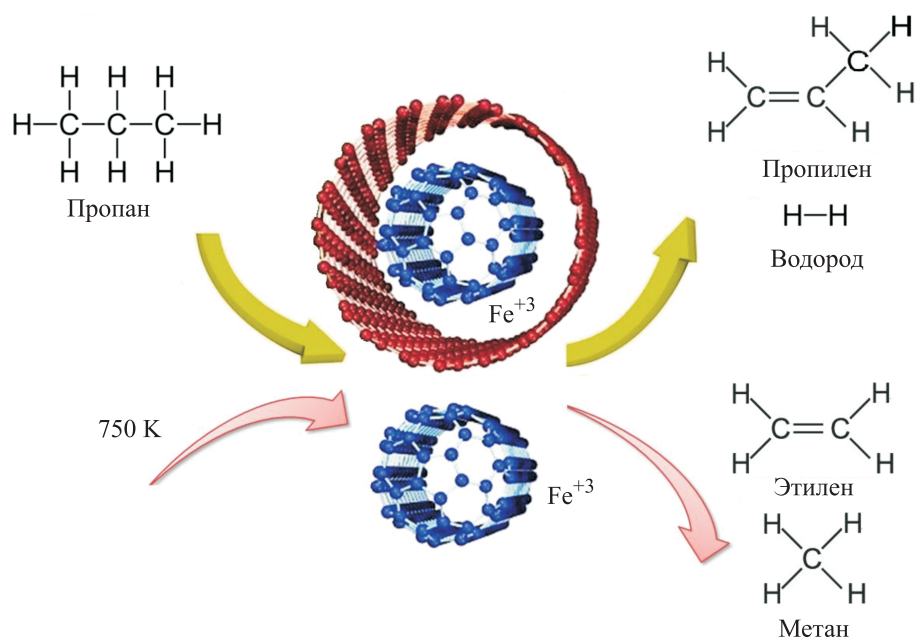


Рис. 1. Схема протекания термокатализитического синтеза пропилена из пропана с использованием композиционных железосодержащих углеродных катализаторов

Значительную роль в осуществлении химических взаимодействий при реализации термокатализитического процесса играет природа используемого носителя и способ приготовления катализатора. Удачное сочетание каталитического компонента и носителя позволяет существенно повысить ресурс работы катализатора и его эффективность [2].

В проведенном исследовании изучено влияние свойств железосодержащего катализатора и углеродной матрицы носителя на технологические характеристики дегидрирования пропана в пропилен.

Цель работы — исследование эффективности применения железосодержащих оксидных катализаторов, нанесенных на углеродный носитель, в синтезе пропилена методом термокаталитического дегидрирования пропана.

Экспериментальная часть. Методы синтеза. Были синтезированы и исследованы монометаллические каталитические системы, представляющие собой различные оксиды железа, помещенные в инертные матрицы из различных углеродных материалов, в том числе из углеродных нанотрубок ($\text{Fe}^{3+}/\text{ФАС}$, $\text{Fe}^{3+}/\text{УНТ}_I$ и $\text{Fe}^{3+}/\text{УНТ}_{II}$).

В ходе синтеза катализатора навеску промышленного активированного угля марки ФАС (фурфурол-активный кокс) или углеродных нанотрубок погружали в концентрированный водный раствор нитрата железа. После пропитки катализатор высушивали на воздухе, а затем нагревали в потоке азота при температуре 700 К до полного удаления продуктов термического разложения. В результате получали каталитическую систему на основе инертного носителя с поверхностно нанесенными оксидами железа. Содержание оксидной формы железа в катализаторе определяли по увеличению веса прокаленного образца. Удельная поверхность образца композиционного материала на основе активированного угля $\text{Fe}^{3+}/\text{ФАС}$ составила около $580 \text{ м}^2/\text{г}$.

Кроме активированного угля, для синтеза железосодержащих катализаторов $\text{Fe}^{3+}/\text{УНТ}_I$ и $\text{Fe}^{3+}/\text{УНТ}_{II}$ в качестве матриц использовали одно- (УНТ_I) и двуслойные (УНТ_{II}) углеродные нанотрубки (рис. 2).

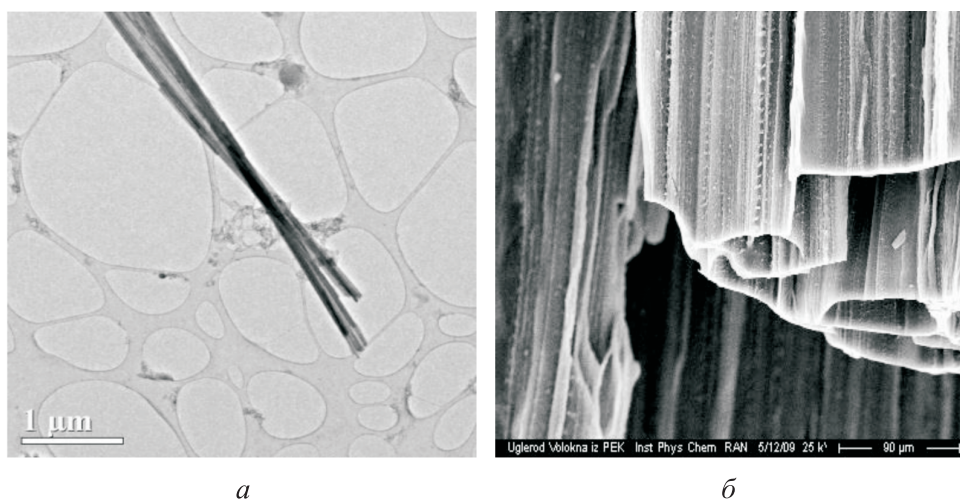


Рис. 2. Электронно-микроскопические (ЭМС) снимки образцов однослойных УНТ_I (а) и двуслойных УНТ_{II} (б) углеродных нанотрубок

Синтез углеродных нанотрубок проводили по методике, предложенной в [8], с использованием высокопористого гидроксида алюминия в качестве матрицы-темплата. Применение в качестве прекурсора сахарозы позволило синтезировать двуслойные нанотрубки, средний диаметр которых около 0,4 нм и удельная поверхность по БЭТ около 402,1 м²/г. Если в качестве исходного материала использовали полимер на основе фурфуролового спирта, то получали однослойные углеродные трубки диаметром 1,8 нм с удельной поверхностью 581,2 м²/г. Удельную поверхность образцов материалов углеродных матриц измеряли методом низкотемпературной адсорбции азота на приборе *Micromeritics ASAP-2020* по стандартной методике [9]. Дальнейший синтез катализатора осуществляли по описанному выше методу путем пропитки углеродной нанотрубки раствором нитрата железа с последующим прокаливанием образцов. Содержание железа в расчете на оксид (Fe₂O₃) в синтезированных композиционных материалах составляло около 5,0 % масс.

Методика каталитического исследования. Исследование влияния свойств катализаторов на процесс получения пропилена методом каталитического крекинга пропана проводили в диапазоне значений температуры 750...975 К на стендовой установке (рис. 3). В качестве реакцион-

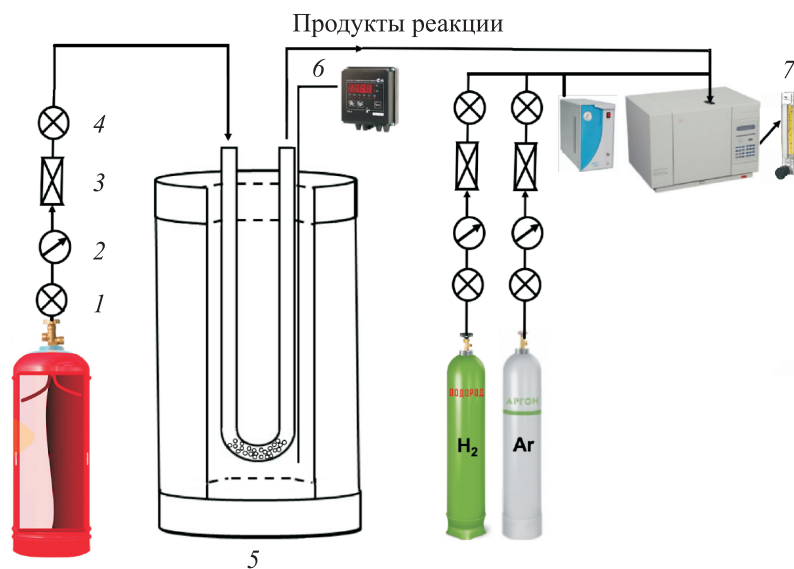


Рис. 3. Стендовая установка по тестированию катализаторов на примере процесса получения пропилена методом каталитического крекинга пропана:

1 — кран тонкой регулировки; 2 — манометр; 3 — ротаметр; 4 — запорный кран;
5 — печь с реактором; 6 — термопара с регистратором; 7 — расходомер в хроматографе
«Кристалл 5000М» (газовый хроматограф: ДТП; ПИД)

ного узла использовали проточный U-образный кварцевый реактор, помещенный в печь с регулируемым электрообогревом. В качестве сырья применяли высокочистый пропан с содержанием основного вещества 99,98 % масс.

Скорость подачи реакционного газа измеряли расходомером (1,25 мл/с). После прохождения реакционной смеси через реактор для анализа отбирали 0,125 мл газа и подавали его в хроматограф «Кристалл 5000М», снабженный пламенно-ионизационным детектором и детектором теплопроводности. Разделение анализируемой смеси осуществляли на стандартной колонке (длина 1,5 м, диаметр 3 мм), заполненной сорбентом «Порapak Q». Полученные при каталитической конверсии пропана результаты сравнивались с данными термического крекинга и литературными данными [10, 11].

Степень конверсии пропана определяли при достижении стационарного состояния по количеству вступившего в реакцию пропана:

$$\alpha = \frac{n_{\text{исх}} - n_{\text{ост}}}{n_{\text{исх}}},$$

где $n_{\text{исх}}$, $n_{\text{ост}}$ — исходное и остаточное количество вещества (моль) пропана.

Расчет скорости образования, мкмоль/(г·с), основных компонентов выполнен по уравнению

$$W = \frac{Kw_{\text{вых}}S}{V_{\text{п}}}.$$

Здесь K — поправочный коэффициент, $K = 1,1 \cdot 10^{-5}$ мкмоль/(мВ·с); $w_{\text{вых}}$ — скорость выхода реакционной смеси, отнесенная к массе катализатора, мкмоль/(г·с); S — площадь хроматографического пика, мВ; $V_{\text{п}}$ — объем петли для отбора пробы, л.

Селективность по каждому компоненту:

$$S_i = \frac{(a_i / 3)n_{i\text{вых}}}{n_{\text{C}_3\text{H}_8\text{вх}} - n_{\text{C}_3\text{H}_8\text{вых}}} \cdot 100 \%,$$

где a_i — число атомов углерода в продукте i ; $n_{i\text{вых}}$ — молярный поток продукта i на выходе из реактора; $n_{\text{C}_3\text{H}_8\text{вх}}$, $n_{\text{C}_3\text{H}_8\text{вых}}$ — молярный поток пропана C_3H_8 на входе в реактор и на выходе из него.

Используя зависимость скорости реакции от температуры, для всех исследуемых катализаторов были рассчитаны наблюдаемые значения энергии активации процесса.

Результаты и их обсуждение. В ходе экспериментов показано, что введение ионов Fe^{3+} в инертную матрицу ФАС и углеродные нанотрубки повышает эффективность процесса по сравнению с термическим крекингом пропана, где средняя степень конверсии пропана в продукты реакции составляет около 20 %, а селективность по пропилену — около 1,0 % (таблица). Например, степень конверсии исходного углеводорода при использовании катализатора $Fe^{3+}/ФАС$ возрастает до 68 %, а селективность по пропилену — до 42 %. При этом применение в качестве катализатора чистого активированного угля марки ФАС позволяет увеличить степень конверсии исходного реагента только до 24 %; селективность по пропилену остается без изменений. Этот результат уступает технологической эффективности, полученной при использовании в качестве катализатора чистого оксида алюминия ($\gamma-Al_2O_3$). Активные каталитические центры на основе оксида железа не могут быть химически связаны с поверхностью инертной углеродной матрицы. В процессе протекания реакции степень окисления железа в каталитическом центре может изменяться от состояния Fe^{3+} до Fe^{2+} или металлического железа Fe^0 , что позволяет эффективно осуществлять электронный перенос при трансформации исходных соединений в продукты реакции. Соотношение этих форм железа не является постоянным и изменяется при реализации процесса. Монометаллические каталитические системы на основе углеродных нанотрубок $Fe^{3+}/УНТ_I$ и $Fe^{3+}/УНТ_{II}$ продемонстрировали увеличение степени конверсии пропана до 37...40 % и рост селективности по пропилену до 39...40 % по сравнению с некаталитическим крекингом.

**Показатели эффективности работы каталитических систем
при температуре 750 К**

Катализатор	Степень конверсии пропана α , %	Селективность по пропилену S , %	Скорость гетерогенной каталитической реакции w (C_3H_6), мкмоль/(г·с)	Наблюдаемая энергия активации процесса E_a , Дж/моль
Без катализатора	20	1,0	17,3	$209,0 \pm 1,0$
ФАС	24	1,0	17,3	$180,0 \pm 1,0$
$Fe^{3+}/ФАС$	68	42,0	155,8	$127,0 \pm 1,0$
$Fe^{3+}/УНТ_I$	37	29,0	143,4	$137,0 \pm 1,0$
$Fe^{3+}/УНТ_{II}$	40	30,0	148,1	$136,0 \pm 1,0$

Сравнительный анализ полученных результатов показал, что применение катализатора $\text{Fe}^{3+}/\text{ФАС}$ позволяет получить степень конверсии пропана в 1,7 раза выше, чем при использовании каталитических систем $\text{Fe}^{3+}/\text{УНТ}_I$ и $\text{Fe}^{3+}/\text{УНТ}_{II}$ на основе одно- и двуслойных углеродных нанотрубок (рис. 4). Возможное объяснение этого факта заключается в том, что образец $\text{Fe}^{3+}/\text{ФАС}$, несмотря на углеродную природу матрицы и сопоставимую с УНТ удельную поверхность, обладает более крупными порами и практически вся его поверхность доступна для реактантов. В катализаторах $\text{Fe}^{3+}/\text{УНТ}_I$ и $\text{Fe}^{3+}/\text{УНТ}_{II}$ более 50 % пор имеют диаметр менее 0,7 нм, и значительная часть поверхности становится недоступной для адсорбции пропана. Обработка экспериментальных данных по зависимости скорости реакции от температуры с использованием уравнения Аррениуса позволила рассчитать значения наблюдаемой энергии активации, которые для каталитических процессов оказались в 2 раза ниже, чем для термического крекинга (см. таблицу). Этот факт хорошо согласуется с результатами исследований термокаталитических превращений различных углеводородов [12–14].

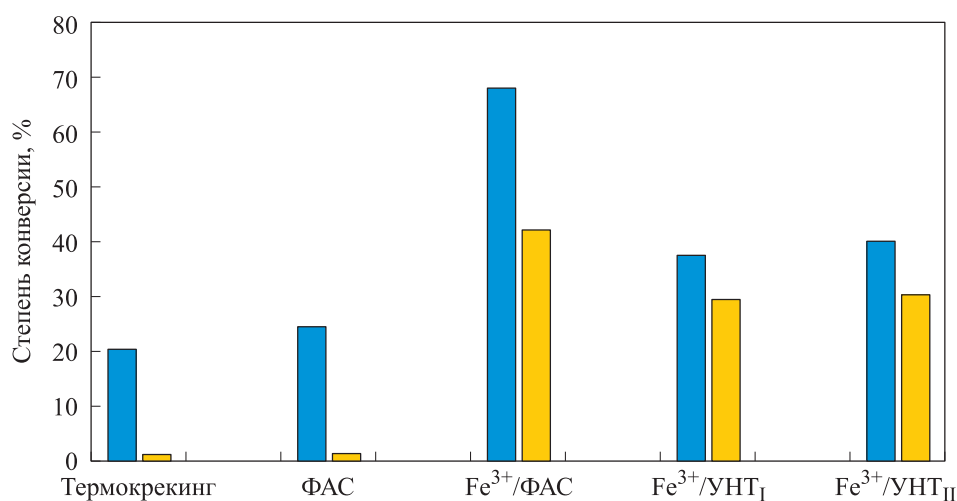


Рис. 4. Влияние состава композиционного железосодержащего катализатора на эффективность каталитического получения пропилена крекингом пропана:

■ — степень конверсии, %; ■ — селективность по пропилену, %

При термическом и каталитическом крекинге пропана происходит не только образование пропилена и водорода за счет дегидрирования предельного углеводорода. Среди побочных продуктов синтеза значительный объем составляет метан, аморфный углерод и продукты коксования. С повышением температуры образование свободного углерода и кокса начинает доминировать, что приводит к существенному блокированию поверхности

катализатора и его дезактивации [15]. Для восстановления каталитической активности материалы подвергают регенерации. Способность к регенерации является одним из основных преимуществ промышленных катализаторов. В целях выяснения этого вопроса все синтезированные образцы катализаторов прошли тест на определение ресурса работы и возможность его увеличения за счет регенерации. Для этого «зауглероженный» катализатор после 10 ч эксплуатации обрабатывали потоком воздуха в течение 10 ч при температуре 800 К и снова проводили каталитический крекинг пропана. Результаты ресурсных испытаний синтезированных железосодержащих катализаторов показаны на рис. 5.

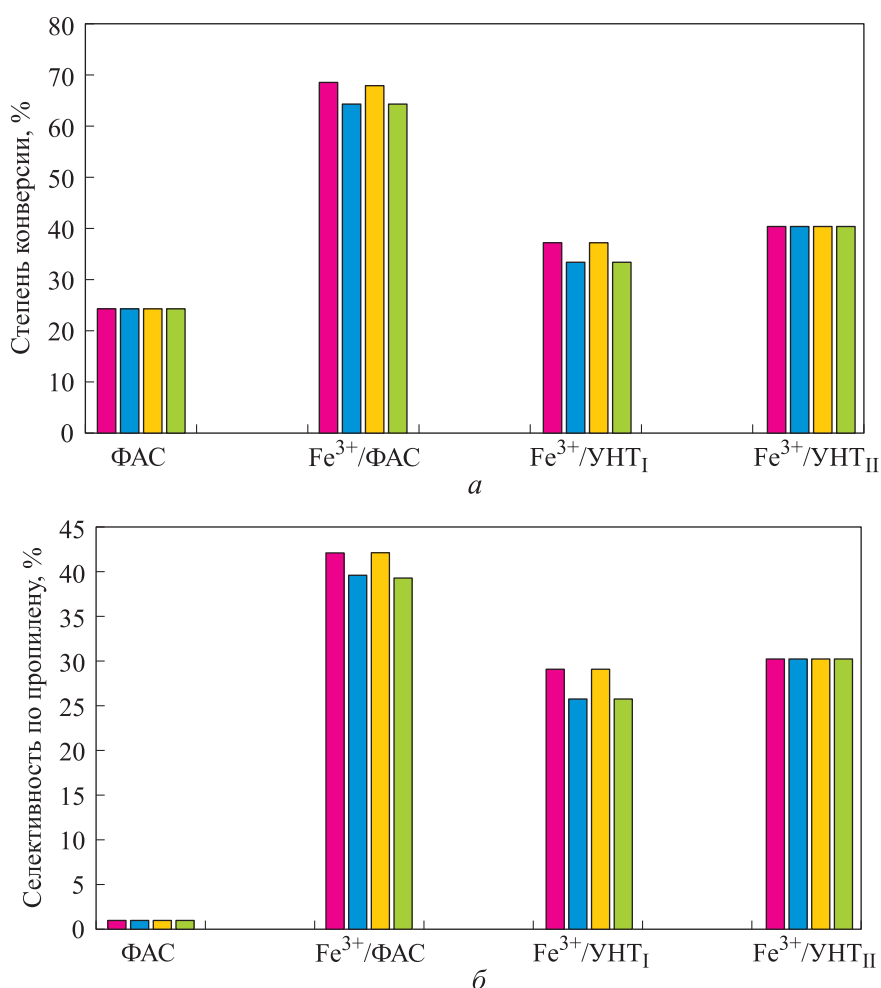


Рис. 5. Изменение степени конверсии пропана (а) и селективности по пропилену (б) каталитического крекинга при регенерации катализаторов Fe³⁺/ФАС, Fe³⁺/УНТ_I, Fe³⁺/УНТ_{II}:

■ — цикл 1; ■ — после 10 ч эксплуатации без регенерации; ■ — после 10 ч эксплуатации и регенерации; ■ — после 10 циклов реакции-регенерации

Изучена возможность регенерации каталитических систем с определением технических показателей в процессе термокаталитического синтеза пропилена из пропана. Степень конверсии пропана у всех катализаторов остается без изменений даже после 10 циклов реакции-регенерации. Например, начальная селективность процесса по пропилену на катализаторе $\text{Fe}^{3+}/\text{ФАС}$ составляет около 42 % и сохраняется относительно стабильно три цикла. Затем ее значение постепенно уменьшается до 39 % в цикле 10, что позволяет отнести данную каталитическую систему к классу стабильных.

Железосодержащие катализаторы на основе одно- и двуслойных нанотрубок $\text{Fe}^{3+}/\text{УНТ}_I$ и $\text{Fe}^{3+}/\text{УНТ}_{II}$ показали хорошие результаты работы в течение 10 ч без регенерации. Например, показатели активности и селективности по пропилену для катализатора $\text{Fe}^{3+}/\text{УНТ}_{II}$ с циклов 1–10 работа-регенерация сохранялись постоянными на протяжении всего периода испытаний. Это свидетельствует о высокой степени устойчивости полученных композиционных железосодержащих катализаторов к дезактивации поверхности за счет осаждения углерода.

Выводы. В результате синтеза получены высокоэффективные железосодержащие композиционные каталитические системы на основе активированного угля марки ФАС, одно- и двуслойных нанотрубок. Все катализаторы прошли тестирование в процессе получения пропилена каталитическим крекингом пропана. В эксперименте было показано, что все синтезированные катализаторы обладают показателями, значительно превышающими аналогичные показатели для термического крекинга, и могут быть использованы в процессах производства «легких» олефинов из природного и синтетического газов. Наилучшие результаты получены при использовании каталитической системы $\text{Fe}^{3+}/\text{ФАС}$, использование которой позволило увеличить степень конверсии исходного сырья до 68 % при селективности по пропилену 42 %. Применение в качестве матрицы одно- и двуслойных углеродных нанотрубок показало близкие результаты, заметно уступающие $\text{Fe}^{3+}/\text{ФАС}$. Полученный результат может быть объяснен большей доступностью поверхности катализатора на основе железосодержащего активированного угля по сравнению с углеродными трубками. В ходе исследования рецикла катализатора с его промежуточной регенерацией установлено, что активность катализаторов и основные технологические показатели процесса крекинга пропана в пропилен остаются без существенных изменений в течение 10 циклов работы-регенерации.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Khadzhiev S.N. Nanoheterogeneous catalysis: definition, state, and research prospects (review). *Petrol. Chem.*, 2016, vol. 56, no. 6, pp. 465–479. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0965544116060050>
- [2] Fakhroeslam M., Sadrameli S.M. Thermal/catalytic cracking of hydrocarbons for the production of olefins; a state-of-the-art review III: process modeling and simulation. *Fuel*, 2019, vol. 252, pp. 553–566. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.04.127>
- [3] Uskov S.I., Potemkin D.I., Shigarov A.B., et al. Low-temperature steam conversion of flare gases for various applications. *Chem. Eng. J.*, 2019, vol. 368, pp. 533–540. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.02.189>
- [4] Sheshko T.F., Markova E.B., Sharaeva A.A., et al. Carbon monoxide hydrogenation over Gd(Fe/Mn)O⁻³ perovskite-type catalysts. *Petrol. Chem.*, 2019, vol. 59, no. 12, pp. 1307–1313. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0965544119120107>
- [5] Sun Y., Wu Y., Tao L., et al. Effect of pre-reduction on the performance of Fe₂O₃/Al₂O₃ catalysts in dehydrogenation of propane. *J. Mol. Catal. A Chem.*, 2015, vol. 397, pp. 120–126. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2014.11.011>
- [6] Kim K.M., Kwak B.S., Park N.-K., et al. Effective hydrogen production from propane steam reforming over bimetallic co-doped NiFe/Al₂O₃ catalyst. *J. Ind. Eng. Chem.*, 2017, vol. 46, pp. 324–336. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2016.10.046>
- [7] Тарасов В.А., Степанищев Н.А., Романенков В.А. и др. Повышение качества и технологичности полиэфирной матрицы композитных конструкций на базе ультразвукового наномодифицирования. *Инженерный журнал: наука и инновации*, 2012, № 9, с. 166–174. DOI: <https://doi.org/10.18698/2308-6033-2012-9-381>
- [8] Popov V.V. Formation regularities of dispersed hydrated oxide systems. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2015, vol. 60, no. 4, pp. 420–427. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0036023615040191>
- [9] Дубинин М.М. Адсорбция и пористость. М., ВХЗ, 1972.
- [10] Андерсон Р. Экспериментальные методы исследования катализа. М., Мир, 1972.
- [11] Markova E.B., Lyadov A.S., Kurilkin V.V. Features of propane conversion in the presence of SmVO₃ and SmVO₄. *Russ. J. Phys. Chem.*, 2016, vol. 90, no. 9, pp. 1754–1759. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0036024416090193>
- [12] Маркова Е.Б., Красильникова О.К., Серов Ю.М. Каталитическая конверсия пропана в этилен на активированном нановолокнистом аэрогеле оксида алюминия. *Нефтепереработка и нефтехимия*, 2013, № 3, с. 8–12.
- [13] Markova E.B., Krasil'nikova O.K., Serov Yu.M., et al. Alumina nanofibrous structural self-organization in hollow nanotubes caused by hydrogen treatment. *Nanotechnol. Russia*, 2014, vol. 9, no. 7-8, pp. 441–447. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1995078014040119>

[14] Jowkary H., Farsi M., Rahimpour M.R. Supporting the propane dehydrogenation reactors by hydrogen permselective membrane modules to produce ultra-pure hydrogen and increasing propane conversion: process modeling and optimization. *Int. J. Hydrog. Energy*, 2020, vol. 45, no. 12, pp. 7364–7373.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.04.286>

[15] Gao R., Liu Y., Liu B., et al. Novel utilization of pyrolysis products produced from waste printed circuit boards: catalytic cracking and synthesis of graphite carbon. *J. Clean. Prod.*, 2019, vol. 236, art. 117662.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.117662>

Маркова Екатерина Борисовна — канд. хим. наук, старший преподаватель кафедры физической и коллоидной химии РУДН (Российская Федерация, 117198, Москва, ул. Миклухо-Маклая, д. 6).

Чередниченко Александр Генрихович — д-р хим. наук, заведующий кафедрой физической и коллоидной химии РУДН (Российская Федерация, 117198, Москва, ул. Миклухо-Маклая, д. 6).

Ахмедова Луиза Сулейман кызы — аспирантка кафедры физической и коллоидной химии РУДН (Российская Федерация, 117198, Москва, ул. Миклухо-Маклая, д. 6).

Аверина Юлия Михайловна — канд. техн. наук, доцент кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии РХТУ им. Д.И. Менделеева (Российская Федерация, 125047, Москва, Миусская пл., д. 9).

Серов Юрий Михайлович — д-р хим. наук, профессор, профессор-консультант кафедры физической и коллоидной химии РУДН (Российская Федерация, 117198, Москва, ул. Миклухо-Маклая, д. 6).

Просьба ссылаться на эту статью следующим образом:

Маркова Е.Б., Чередниченко А.Г., Ахмедова Л.С. и др. Исследование процесса термokatалитического синтеза пропилена из пропана с использованием железосодержащих композиционных углеродных материалов. *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки*, 2021, № 4 (97), с. 100–114.

DOI: <https://doi.org/10.18698/1812-3368-2021-4-100-114>

RESEARCH INTO THERMOCATALYTIC PROPANE-TO-PROPYLENE SYNTHESIS USING IRON-CONTAINING COMPOSITE CARBON MATERIALS

E.B. Markova¹

ebmarkova@gmail.com

A.G. Cherednichenko¹

cherednichenko-ag@rudn.ru

L.S. Akhmedova¹

luisaakhmedova@mail.com

Yu.M. Averina²

averinajm@mail.ru

Yu.M. Serov¹

jserov2@gmail.com

¹RUDN University, Moscow, Russian Federation

²D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia,
Moscow, Russian Federation

Abstract

The development of modern thermocatalytic technologies for processing oil and gas raw materials is one of the promising areas for the advancement of chemical production. New highly efficient catalytic systems with the required technical characteristics and long service life play an essential role in solving these issues. The paper focuses on obtaining propylene by selective propane dehydrogenation. In the course of the experiments, composite iron-containing catalysts were synthesized, in which the active component is iron oxide in combination with an inert carbon matrix. FAS activated carbon and carbon nanotubes were used as the matrix. As a result of the synthesis on the catalyst surface it was possible to obtain catalytic centers that transfer electrons by changing the degree of iron oxidation when converting the starting materials into the target reaction products. Findings of research show that the obtained iron-containing catalysts significantly increase the efficiency of the process in comparison with the efficiency of thermal cracking of propane. Thus, the Fe³⁺/FAS catalyst showed a conversion rate of the initial reagent of 68 % and a propylene selectivity of about 42 %. Further transition to catalytic systems based on singlelayer and double-layer carbon nanotubes modified with iron oxide (Fe³⁺/CNT_I and Fe³⁺/CNT_{II}) made it possible to obtain propane conversion up to 37–40 % with a decrease in propylene selectivity to 29–30 %. Studies of the service life of the synthesized catalytic systems and the possibility of their regeneration show that, with account for the

Keywords

Olefin synthesis, propane cracking, heterogeneous catalysis, iron-containing catalysts, activated carbons, carbon nanotubes

regeneration, the activity of the catalysts and the main technical characteristics of the propane-to-propylene cracking process remain unchanged for 10 working cycles

Received 13.05.2020

Accepted 28.05.2020

© Author(s), 2021

The work was carried out with the financial support of the Ministry of Science and Higher Education of Russia (project no. 075-03-2020-223 (FSS-2020-0017))

REFERENCES

- [1] Khadzhiev S.N. Nanoheterogeneous catalysis: definition, state, and research prospects (review). *Petrol. Chem.*, 2016, vol. 56, no. 6, pp. 465–479. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0965544116060050>
- [2] Fakhroeslam M., Sadrameli S.M. Thermal/catalytic cracking of hydrocarbons for the production of olefins; a state-of-the-art review III: process modeling and simulation. *Fuel*, 2019, vol. 252, pp. 553–566. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.04.127>
- [3] Uskov S.I., Potemkin D.I., Shigarov A.B., et al. Low-temperature steam conversion of flare gases for various applications. *Chem. Eng. J.*, 2019, vol. 368, pp. 533–540. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.02.189>
- [4] Sheshko T.F., Markova E.B., Sharaeva A.A., et al. Carbon monoxide hydrogenation over Gd(Fe/Mn)O⁻³ perovskite-type catalysts. *Petrol. Chem.*, 2019, vol. 59, no. 12, pp. 1307–1313. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0965544119120107>
- [5] Sun Y., Wu Y., Tao L., et al. Effect of pre-reduction on the performance of Fe₂O₃/Al₂O₃ catalysts in dehydrogenation of propane. *J. Mol. Catal. A Chem.*, 2015, vol. 397, pp. 120–126. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2014.11.011>
- [6] Kim K.M., Kwak B.S., Park N.-K., et al. Effective hydrogen production from propane steam reforming over bimetallic co-doped NiFe/Al₂O₃ catalyst. *J. Ind. Eng. Chem.*, 2017, vol. 46, pp. 324–336. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2016.10.046>
- [7] Tarasov V.A., Stepanishev N.A., Romanenkov V.A., et al. Quality and technological properties improvement of a polyester matrix of composite designs on the basis of ultrasonic nanomodifying. *Engineering Journal: Science and Innovation*, 2012, no. 9, pp. 166–174 (in Russ.). DOI: <https://doi.org/10.18698/2308-6033-2012-9-381>
- [8] Popov V.V. Formation regularities of dispersed hydrated oxide systems. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2015, vol. 60, no. 4, pp. 420–427. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0036023615040191>
- [9] Dubinin M.M. Adsorbtsiya i poristost' [Adsorption and porosity]. Moscow, VAKhZ Publ., 1972.
- [10] Anderson R.B. Experimental methods in catalytic research. Academic Press, 1968.
- [11] Markova E.B., Lyadov A.S., Kurilkin V.V. Features of propane conversion in the presence of SmVO₃ and SmVO₄. *Russ. J. Phys. Chem.*, 2016, vol. 90, no. 9, pp. 1754–1759. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0036024416090193>
- [12] Markova E.B., Krasil'nikova O.K., Serov Yu.M. Catalytic conversion of propane gas into ethyleneon activated nano-fibrous aluminium oxide aerogel. *Neftepererabotka i neftekhimiya*, 2013, no. 3, pp. 8–12 (in Russ.).

[13] Markova E.B., Krasil'nikova O.K., Serov Yu.M., et al. Alumina nanofibrous structural self-organization in hollow nanotubes caused by hydrogen treatment. *Nanotechnol. Russia*, 2014, vol. 9, no. 7–8, pp. 441–447.

DOI: <https://doi.org/10.1134/S1995078014040119>

[14] Jowkary H., Farsi M., Rahimpour M.R. Supporting the propane dehydrogenation reactors by hydrogen permselective membrane modules to produce ultra-pure hydrogen and increasing propane conversion: process modeling and optimization. *Int. J. Hydrog. Energy*, 2020, vol. 45, no. 12, pp. 7364–7373.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.04.286>

[15] Gao R., Liu Y., Liu B., et al. Novel utilization of pyrolysis products produced from waste printed circuit boards: catalytic cracking and synthesis of graphite carbon. *J. Clean. Prod.*, 2019, vol. 236, art. 117662.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.117662>

Markova E.B. — Cand. Sc. (Chem.), Senior Lecturer, Department of Physical and Colloid Chemistry, RUDN University (Miklukho-Maklaya ul. 6, Moscow, 117198 Russian Federation).

Cherednichenko A.G. — Dr. Sc. (Chem.), Head of the Department of Physical and Colloid Chemistry, RUDN University (Miklukho-Maklaya ul. 6, Moscow, 117198 Russian Federation).

Akhmedova L.S. — Post-Graduate Student, Department of Physical and Colloid Chemistry, RUDN University (Miklukho-Maklaya ul. 6, Moscow, 117198 Russian Federation).

Averina Yu.M. — Cand. Sc. (Eng.), Assoc. Professor, Department of Innovative Materials and Corrosion Protection, D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (Miusskaya ploshchad 9, Moscow, 125047 Russian Federation).

Serov Yu.M. — Dr. Sc. (Chem.), Professor, Consulting Professor, Department of Physical and Colloid Chemistry, RUDN University (Miklukho-Maklaya ul. 6, Moscow, 117198 Russian Federation).

Please cite this article in English as:

Markova E.B., Cherednichenko A.G., Akhmedova L.S., et al. Research into thermocatalytic propane-to-propylene synthesis using iron-containing composite carbon materials. *Herald of the Bauman Moscow State Technical University, Series Natural Sciences*, 2021, no. 4 (97), pp. 100–114 (in Russ.).

DOI: <https://doi.org/10.18698/1812-3368-2021-4-100-114>