

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И АКТИВНОСТЬ КАТАЛИЗАТОРА $Mn/\gamma-Al_2O_3$ В ПРОЦЕССЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРОПАНА В ОЛЕФИНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

© 2025 г. А. А. Восмериков<sup>a, \*</sup>, А. А. Степанов<sup>a</sup>, Л. Н. Восмерикова<sup>a</sup>, Е. Ю. Герасимов<sup>b</sup>,  
А. В. Восмериков<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Институт химии нефти РАН, Сибирское отделение, 634055, Томск, Россия

<sup>b</sup>Федеральный исследовательский центр, Институт катализа им. Г. К. Борескова РАН, Сибирское отделение, 630090, Новосибирск, Россия

\* e-mail: antonvosmerikov@gmail.com

Поступила в редакцию 19.06.2024 г.

После доработки 02.08.2024 г.

Принята к публикации 08.08.2024 г.

Описаны физико-химические и каталитические свойства  $\gamma-Al_2O_3$ , модифицированного марганцем. С помощью метода термопрограммированной десорбции аммиака получены данные о кислотных характеристиках Mn-содержащих катализаторов и установлено, что они отличаются друг от друга распределением и соотношением кислотных центров разного типа. Методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения исследована морфология и структура частиц катализаторов  $Mn/\gamma-Al_2O_3$  и показано, что модифицирование  $\gamma-Al_2O_3$  марганцем не приводит к существенному их изменению. Установлено, что наибольшее количество олефиновых углеводородов в процессе превращения пропана при 650°C образуется на  $\gamma-Al_2O_3$ , содержащем 4.0% марганца, и составляет 37.8% при конверсии 58%, при этом селективность образования низших олефинов достигает 64.2%. Методом дифференциального термического анализа определено количество и установлена природа коксовых отложений, образующихся на поверхности Mn-содержащих катализаторов в ходе протекания реакции дегидрирования пропана. Показано, что в процессе проведения реакции происходит формирование углеродных нановолокон вблизи поверхности катализатора и слоев графитоподобного углерода на поверхности частиц  $Al_2O_3$ .

**Ключевые слова:** пропан, дегидрирование, конверсия, олефиновые углеводороды, оксид алюминия, активные центры, кокс

DOI: 10.31857/S0044453725020102, EDN: DDSZHM

Процесс дегидрирования парафинов с каждым годом становится все более востребованным в промышленности. Легкие олефины (этилен, пропилен, бутилены) являются важным сырьем для получения ряда ценных нефтехимических продуктов [1–3]. Этилен используется в производстве полиэтилена, окиси этилена, этиленгликолей, этанола, этоксилатов, поливинилхлорида, этилбензола, этаноламина и др. Пропилен в основном используется для производства полипропилена, а также для получения акрилонитрила, оксида пропилена, спиртов, кумола и акриловой кислоты. Существует различные подходы к синтезу этих соединений, отличающиеся выбором исходного сырья, катализатора и условий проведения реакции. Традиционными процессами получения этилена и пропилена являются пиролиз и каталитический крекинг различного углеводородного сырья [4–10]. В связи

с растущим спросом на олефины в мировой практике широко используются альтернативные технологии их получения, в частности, дегидрирование алканов  $C_2-C_5$ , а также получение из метанола (процесс “Methanol to Olefins”, МТО; “Methanol to Polyene”, МТР), из угля (процесс “Coal to Olefins”, СТО) или из биомассы (ВМТР). Дегидрирование — это реакция отщепления водорода от углеводорода под действием температуры (разрыв C–H-связи) в присутствии катализатора. Данный процесс привлекает все большее внимание как экономически эффективный промышленный способ получения олефинов [11–14]. Направление протекания реакции зависит от параметров, влияющих на термодинамическое равновесие. Каталитические процессы дегидрирования легких алканов обычно проводятся при температуре 550–700°C, давлении 0.2–6 атм. и объемной скорости подачи исходного сырья

0.5–13 ч<sup>-1</sup> в реакторах со стационарным (процессы “Catofin” и “Catadiene”), псевдооживленным (процесс “Ярсинтез”) или движущимся слоем катализатора (процессы “STAR” и “Oleflex”). Традиционно для реакции дегидрирования низших алканов используются катализаторы, состоящие из носителя и нанесенных на него каталитически активных металлов или их оксидов. Промышленными катализаторами для дегидрирования пропана являются платина, нанесенная на различные пористые носители с добавлением промоторов, и алюмохромовые системы. Однако высокая стоимость Pt и токсичность соединений Cr(VI) побуждают исследователей к поиску новых недорогих и экологически чистых эффективных катализаторов для производства олефинов из легких алканов. Среди них в реакции неокислительного дегидрирования пропана разрабатываются катализаторы на основе оксидов ванадия, галлия, цинка и кобальта [15–18]. Однако ни один из них пока не нашел своего коммерческого применения. Марганецсодержащие оксидные системы за счет высокой подвижности решеточного кислорода чаще всего используются как катализаторы окислительных процессов: димеризации метана [19], глубокого окисления углеводородов [20], получения синтез-газа из попутного нефтяного газа [21]. В связи с этим представляло интерес провести исследования по изучению влияния добавки марганца к оксиду алюминия ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) на его физико-химические и каталитические свойства в процессе дегидрирования пропана.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве носителя для приготовления Mn-содержащих катализаторов использовали  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученный термической обработкой псевдобемита (AlOOH, производитель ООО “Ишимбайский специализированный химический завод катализаторов”). Введение Mn проводили методом пропитки  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> водным раствором соли азотнокислого марганца (Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, “ч.”) с последующей сушкой и прокаливанием в атмосфере воздуха при 550 °С в течение 6 ч. Концентрацию марганца (в пересчете на металл) в катализаторе варьировали от 2.0 до 12.0 мас. %. Затем образцы прессовали и измельчали с отбором на ситах фракции 0.5–1.0 мм.

Тестирование свойств полученных образцов проводили с помощью физико-химических методов анализа: ИК-спектроскопии (ИКС), рентгенофазового анализа (РФА), термического анализа (ТА), просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР), термопрограммируемой десорбции (ТПД) аммиака.

ИК-спектры исследуемых катализаторов снимали на спектрофотометре ИК-Фурье спектрометре Nexus Nicolet 5700 в области 2000–400 см<sup>-1</sup>. 1.2 мг образца с 300 мг KBr впрессовывали в пресс-форме

в специальное кольцо, затем кольцо вставляли в держатель и помещали в спектрофотометр. Рентгенограммы образцов записывали на дифрактометре DISCOVER D8 (Bruker) в диапазоне 10–80° (2 $\theta$ ) с шагом 0.02 град. Микроструктурные исследования образцов методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) осуществляли на электронном микроскопе “ThemisZ” (Thermo Fisher Scientific, USA) с ускоряющим напряжением 200 кВ и предельным разрешением 0.07 нм. Запись изображений осуществлялась с помощью CCD-матрицы Ceta 16 (Thermo Fisher Scientific, USA). Запись карт химических элементов проводили на встроенном в микроскоп энергодисперсионном анализаторе (ЭДА) – SuperX (Thermo Fisher Scientific, USA). Для исследований образцы измельчали и помещали в виде суспензий в этаноле на перфорированные углеродные пленки, закрепленные на медных сетках.

Исследование кислотных свойств катализаторов проводили методом температурно-программируемой десорбции аммиака, температура адсорбции аммиака составляла 100 °С, линейная скорость подъема температуры в реакторе – 10 град/мин. Концентрацию кислотных центров в образцах определяли по количеству аммиака, десорбирующегося в момент фиксации десорбционных пиков, и выражали в микромолях на 1 г катализатора. По температурам максимумов пиков на термодесорбционных кривых оценивали силу кислотных центров. Точность определения количества десорбированного аммиака газохроматографическим методом составляет  $\pm 5\%$ .

Термогравиметрическое исследование катализаторов после проведения процесса дегидрирования пропана проводили на приборе синхронного термического анализа NETZSCH STA 449F3 в режиме ДСК-ТГ в атмосфере воздуха со скоростью нагрева 10 град/мин, навеска анализируемого образца составляла 2–7 мг. Относительная погрешность метода составляет не более 1%.

Процесс дегидрирования пропана изучали на стендовой установке проточного типа со стационарным слоем катализатора при следующих условиях: температура реакции 550–650 °С, объемная скорость подачи пропана 500 ч<sup>-1</sup>, атмосферное давление, объем загружаемого в реактор катализатора – 3 см<sup>3</sup>. Каталитические испытания образцов проводились при температуре 550; 600 и 650 °С в течение 60 мин при каждой температуре, пробы для проведения хроматографических анализов отбирались в конце каждого опыта. Время выхода реактора на требуемую температуру составляло не более 10 мин, в течение этого времени реактор с образцом продували газообразным азотом. После установления необходимой температуры в реакторе начинали проводить опыт, т.е. прекращали подачу в реактор азота и подавали пропан с заданной скоростью. Активность катализатора в течение

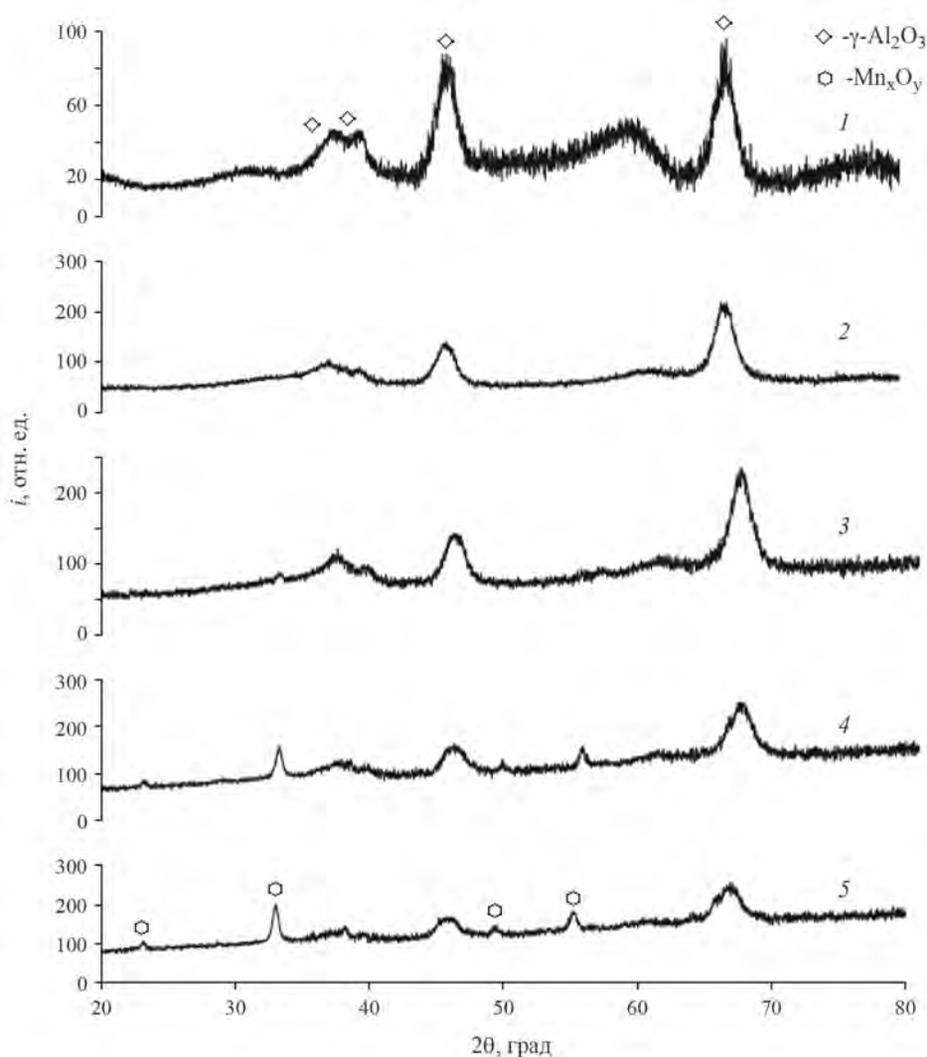


Рис. 1. Дифрактограммы  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  с различным содержанием Mn: 0.0 (1), 2.0 (2), 4.0 (3), 8.0 (4) и 12.0 мас. % (5).

всего времени его испытания не изменялась. Продукты реакции анализировали на хроматографе “Хроматэк-Кристалл 5000.2” с детектором по теплопроводности и пламенно-ионизационным детектором. Условия анализа: газ-носитель – гелий, скорость газа-носителя – 20 мл/мин, капиллярная GS-Gas-Pro (60 м × 0,32 мм) и набивная Carbosieve S-II (4 м × 2 мм, 60/80 меш) колонки, температура колонок – 250°C. Расчет конверсии исходного сырья и селективности образования продуктов реакции проводили, используя данные хроматографического анализа углеводородного состава продуктов реакции. Относительная погрешность хроматографического анализа составляет  $\pm 5\%$ .

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Данные рентгенофазового анализа Mn-содержащих катализаторов приведены на рис. 1. На

дифрактограмме исходного  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  фиксируются дифракционные полосы, положение которых, согласно литературным данным, соответствует кристаллической структуре  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $2\theta = 37.603$ ;  $45.788$  и  $67.306$  град.). Для образца 2.0% Mn/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  изменений в расположении и интенсивности полос на дифрактограмме не наблюдается. Увеличение содержания марганца в катализаторе до 8.0% и более приводит к появлению дополнительных полос в области  $2\theta = 33$  и  $55$  град, характерных для  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , и в области  $2\theta = 24$ ,  $49$  град, характерных для  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . Интенсивность этих полос увеличивается с повышением концентрации марганца в катализаторе, что связано с агломерацией оксидных частиц на поверхности катализатора и подтверждается данными электронной микроскопии.

В ИК-спектрах Mn-содержащих катализаторов заметных отличий не наблюдается (рис. 2). Для всех

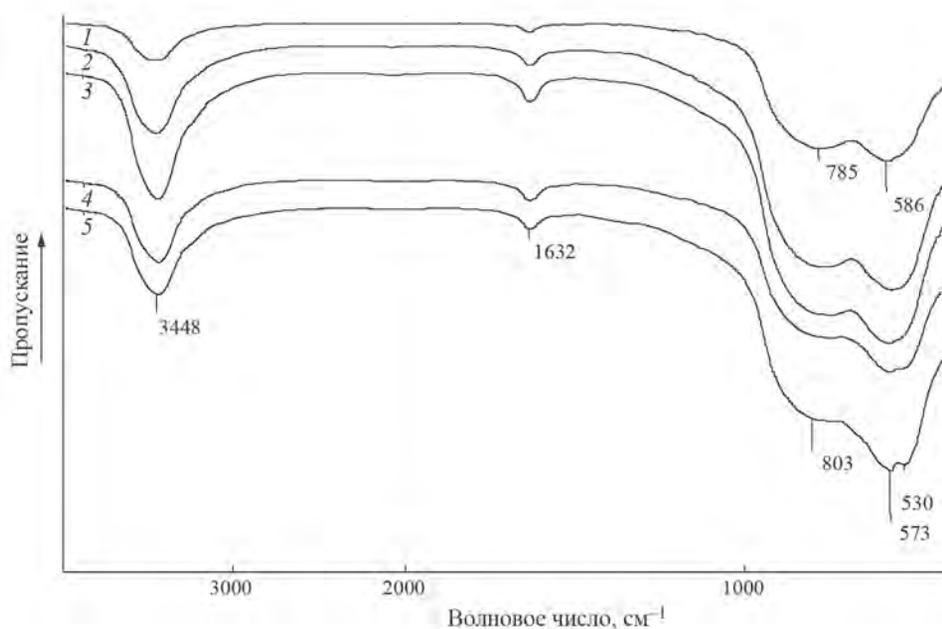


Рис. 2. ИК-спектры  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  с различным содержанием Mn: 0.0 (1), 2.0 (2), 4.0 (3), 8.0 (4) и 12.0 мас. % (5).

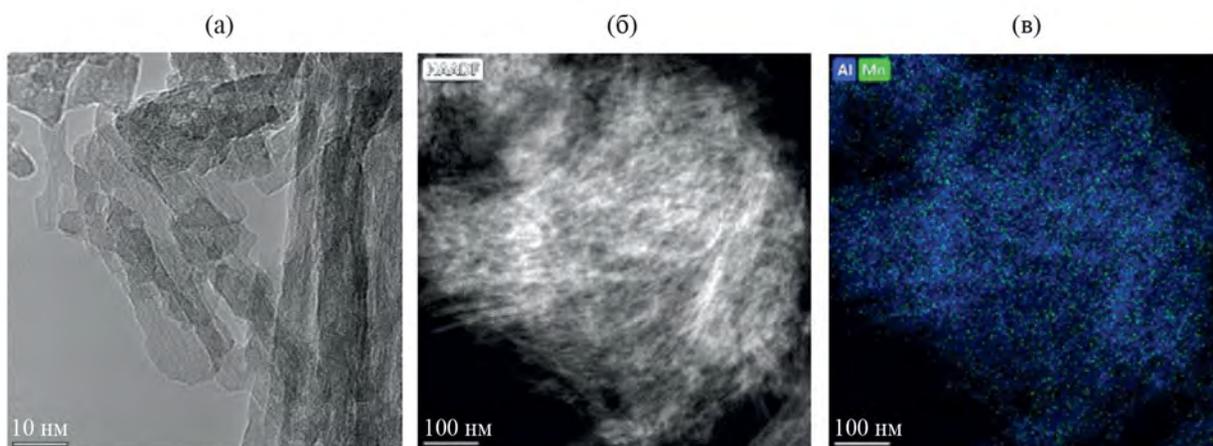
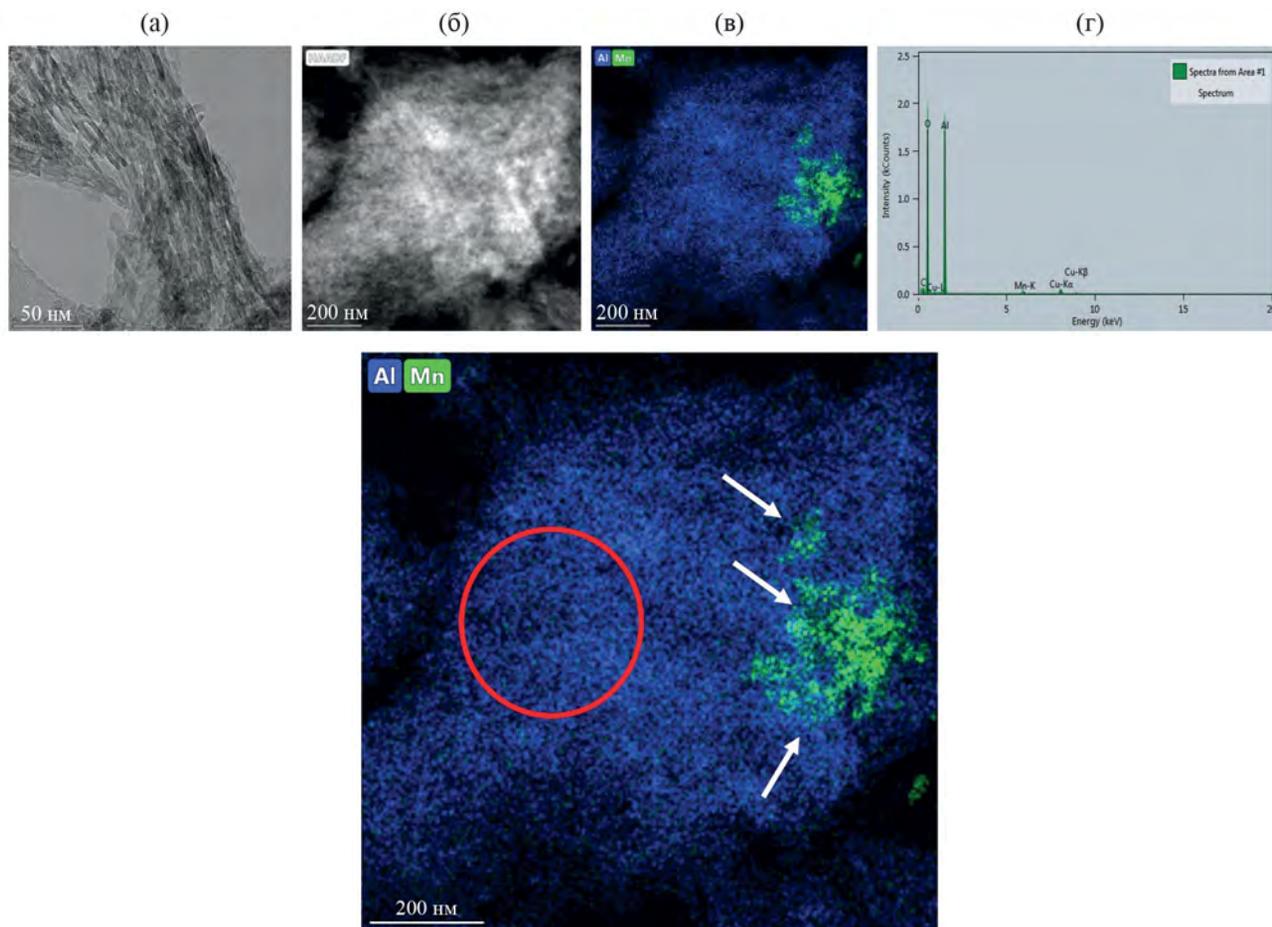


Рис. 3. Снимки ПЭМ катализатора 2.0% Mn/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ : а – кристаллическая структура, б – HAADF-STEM-изображение морфологии агломератов частиц, в-элементная карта распределения алюминия и марганца, соответствующая области на рис. б.

образцов фиксируются полосы поглощения (п.п.) при 3500 и 1600  $\text{см}^{-1}$ , соответствующие колебаниям связей O–H. Полосы поглощения в диапазоне 700–450  $\text{см}^{-1}$  принадлежат колебаниям связей Al–O. Широкие полосы поглощения с максимумами при  $\sim 586$   $\text{см}^{-1}$  относятся к валентным колебаниям связей в  $\text{AlO}_6$ -октаэдрах, а при  $\sim 803$   $\text{см}^{-1}$  – к валентным колебаниям связей в  $\text{AlO}_4$ -тетраэдрах [22–24]. С ростом содержания марганца в образцах

происходит уширение и увеличение интенсивности п.п. валентных колебаний связей в  $\text{AlO}_4$ -тетраэдрах, что может быть обусловлено включением марганца в оксид алюминия, что подтверждается данными электронной микроскопии.

По данным ПЭМ, частицы катализатора 2.0% Mn/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  имеют игольчатую форму с размерами порядка 10 нм, и они образуют агломераты микронного размера, состоящие из неупорядоченных



**Рис. 4.** Снимки ПЭМ катализатора 8.0% Mn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: а – кристаллическая структура, б – HAADF-STEM изображение морфологии агломератов частиц, в – элементная карта распределения алюминия и марганца, соответствующая области на рис. б, г – спектр EDX с соответствующей области рис. 4в, выделенной красным кружком.

кристаллитов  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рис. 3а). Приведенная на рис. 3б, в элементная карта распределения алюминия и марганца в данном образце показывает достаточно равномерное распределение марганца, а области повышенной концентрации отсутствуют, что свидетельствует о гомогенном характере модифицирования оксида алюминия катионами марганца. Спектры ЭДА от разных участков зафиксировали наличие сигнала марганца, расчетные значения которого варьируются от 1.0 до 1.3 ат. %. Полученные результаты дают основание предположить о присутствии катионной формы марганца.

В образце с содержанием марганца 8.0% наблюдаются отдельные частицы Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, видимые как контрастные округлые частицы с размерами порядка 10–30 нм (рис. 4а). По данным элементного картирования, представленного на рис. 4б, в, наблюдаются зоны с агломерацией частиц Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, что согласуется с данными РФА. Стоит отметить, что по данным ЭДА сигнал от Mn также присутствует и в областях Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, небогатых частицами

Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (помечены красным кружком, на уровне 0.6–1.0 ат. %), что говорит о вхождении катионов марганца в состав оксида алюминия (рис. 4г).

В табл. 1 представлены данные по кислотным свойствам образцов Mn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с различным содержанием марганца. Десорбция аммиака с поверхности всех катализаторов характеризуется присутствием двух пиков с температурами максимумов ( $T_{\max}$ ), находящихся в интервале температур 150–155 и 300–360 °С. Следует отметить, что для всех марганецсодержащих образцов содержание кислотных центров выше, чем у исходного оксида алюминия. Наибольшее количество кислотных центров содержит образец с добавкой 4.0% Mn – 335 мкмоль/г, среди которых преобладают центры “умеренной” силы. При дальнейшем повышении содержания марганца в оксиде алюминия наблюдается снижение суммарной концентрации кислотных центров. Экстремальный характер зависимости количества кислотных центров от компонентного состава катализаторов, по-видимому, связан

**Таблица 1.** Кислотные характеристики Mn-содержащих катализаторов

Катализатор	$T_{\max}$ , °C		Концентрация кислотных центров, мкмоль/г (%)		
	$T_I$	$T_{II}$	100–300°C	300–600°C	сумма
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	150	360	149 (60.6%)	97 (39.4%)	246
2.0% Mn/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	150	300	157 (59.5%)	107 (40.5%)	264
4.0% Mn/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	155	320	152 (45.4%)	183 (54.6%)	335
8.0% Mn/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	150	330	149 (49.2%)	154 (50.8%)	303
12.0% Mn/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	150	310	141 (49.8%)	142 (50.2%)	283

**Таблица 2.** Влияние содержания оксида марганца в  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и температуры процесса на основные показатели процесса превращения пропана

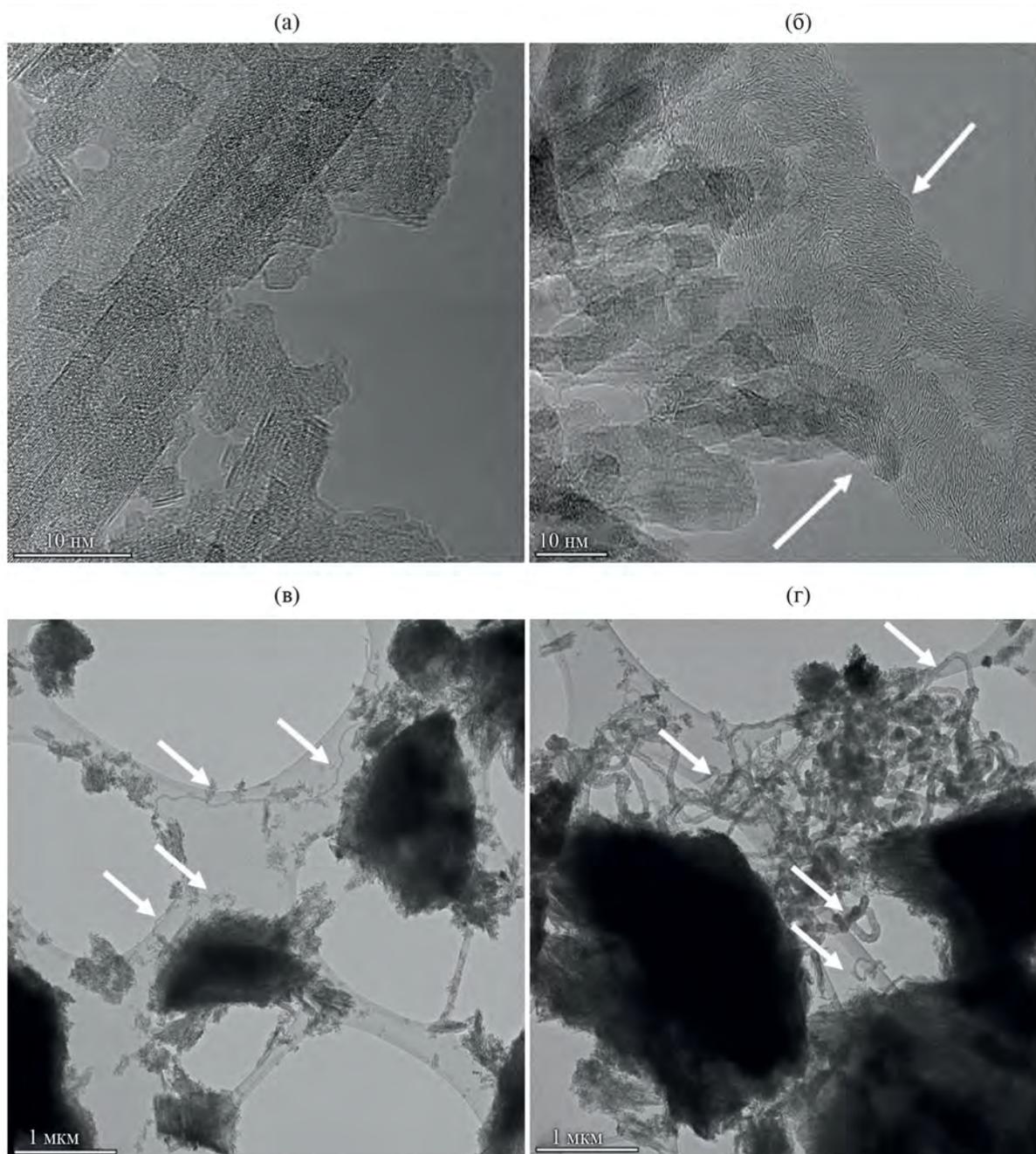
Катализатор	$T$ , °C	$X$ , %	$Y$ , %	Селективность, мас. %						
				H <sub>2</sub>	алканы C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	этилен	пропи- лен	алкены C <sub>4</sub>	алканы C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub>	арены
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	550	3	2.2	2.3	17.3	20.9	46.1	–	3.5	9.9
	600	27	19.1	3.8	21.5	8.3	60.4	2.1	1.2	2.7
	650	52	30.7	3.5	34.3	17.1	40.7	1.2	0.8	2.4
2.0% Mn	550	3	2.4	2.4	15.7	17.9	53.1	–	3.3	7.6
	600	33	24.3	3.4	19.6	10.2	62.8	0.9	0.2	2.5
	650	55	34.4	3.1	32.3	20.6	41.1	1.0	0.1	1.8
4.0% Mn	550	3	2.4	2.7	17.6	19.4	52.5	–	2.9	4.9
	600	35	26.3	3.8	19.1	9.8	64.4	0.9	0.2	1.8
	650	58	37.8	3.2	30.0	21.6	42.6	0.9	0.1	1.6
8.0% Mn	550	4	3.0	3.0	16.6	18.1	57.3	–	2.0	3.1
	600	34	25.4	3.8	18.3	9.6	65.2	1.0	0.2	1.8
	650	57	35.2	3.2	33.4	18.9	41.6	1.0	0.1	1.7
12.0% Mn	550	4	3.1	3.0	16.6	18.4	58.4	–	2.0	1.7
	600	30	23.2	3.7	17.7	10.4	65.4	1.0	0.2	1.6
	650	55	34.7	3.1	32.7	20.0	41.5	1.0	0.1	1.5

Обозначения:  $T$  – температура реакции,  $X$  – конверсия,  $Y$  – выход олефинов.

с процессом агломерации частиц оксида марганца на поверхности оксида алюминия.

Влияние состава марганецсодержащих катализаторов и температуры на их каталитические свойства в процессе дегидрирования пропана представлены в табл. 2. В условиях проводимых испытаний исходный оксид алюминия оказался достаточно активным. С ростом температуры процесса наблюдается увеличение конверсии пропана на нем и выхода олефиновых углеводородов, которые при 650°C составляют соответственно 52.0 и 30.7%. В образующихся на исходном оксиде алюминия продуктах реакции содержится большое количество пропилена, селективность образования которого при 650°C

достигает 40.7%. Добавка к оксиду алюминия 2.0% марганца приводит к незначительному изменению его активности в процессе превращения пропана в олефиновые углеводороды. При увеличении содержания марганца в катализаторе до 4.0% наблюдается заметное повышение активности катализатора и выхода олефинов углеводородов. При этом процесс можно проводить в более мягких условиях, а именно при температуре реакции не выше 600°C. Так, селективность образования пропилена на катализаторе 4.0% Mn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при температуре реакции 600°C достигает 64.4%. При повышении содержания марганца в катализаторе до 8.0% и более наблюдается плавное снижение его активности



**Рис. 5.** Снимки ПЭМ частиц катализатора 8.0% Mn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до реакции – а и после реакции – б, стрелками показаны фрагменты УНВ. Снимки ПЭМ катализатора 2.0% (в) и 8.0% Mn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (г) после катализа, стрелками показаны УНВ.

в процессе дегидрирования пропана. Это обусловлено тем, что высокая концентрация оксида Mn в катализаторе приводит к укрупнению его частиц и снижению их удельной активности, а также к блокировке активных центров самого носителя. Это подтверждается данными по кислотным свойствам образцов, полученных с использованием метода ТПД аммиака (табл. 1). Катализатор 4.0%

Mn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> содержит наибольшее количество кислотных центров “умеренной” силы, способствующих образованию низших олефинов за счет снижения вклада неблагоприятных побочных реакций (крекинга, переноса водорода). Полученные нами результаты свидетельствуют, что исследуемые образцы характеризуются более высокой общей активностью (определяемой по степени превращения

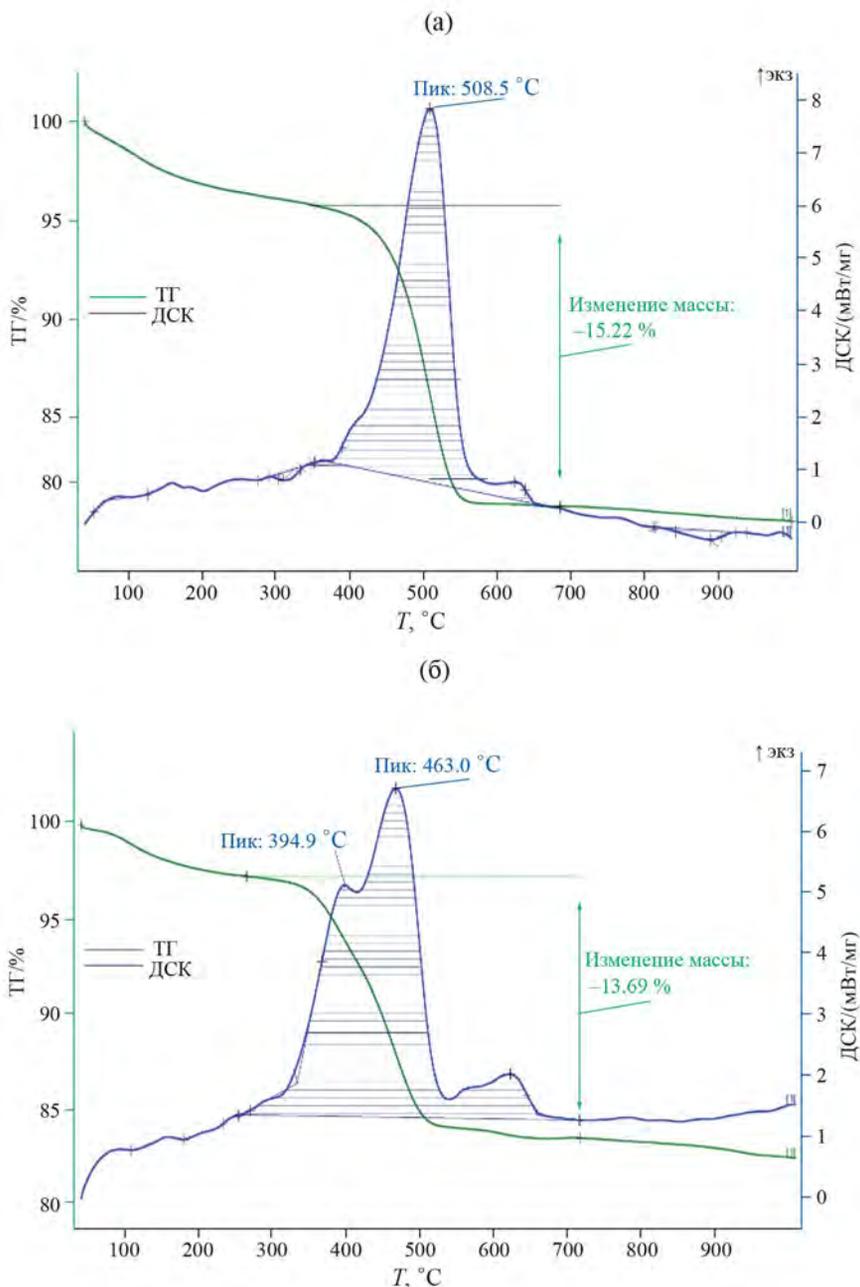


Рис. 6. Кривые ТА катализаторов после обработки пропаном: а – исходный  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , б – 8.0% Mn/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$

пропана) по сравнению с разрабатываемыми другими исследователями катализаторами для данного процесса. Так, например, в приведенной в статье [15] конверсия пропана составляет не более 25%, а в статье [16] указано, что она находится в пределах 6.5–9.3%.

По данным электронной микроскопии, проведение реакции не приводит к изменениям морфологии и структуры частиц в Mn-содержащих

катализаторах. Существенного изменения фазового состава или формы частиц носителя и активного компонента не происходит. Однако по данным ПЭМ на поверхности катализаторов наблюдаются углеродные отложения в виде углеродных нановолокон (УНВ) и отложения слоев графитоподобного углерода на поверхности частиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (рис. 5а, б). Также данные ПЭМ показывают, что количество УНВ возрастает с увеличением содержания Mn

**Таблица 3.** Характеристика коксовых отложений, образующихся на Mn-содержащих катализаторах в процессе превращения пропана

Катализатор	$T_{\text{н}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{max}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{к}}, ^\circ\text{C}$	$C, \text{ мас. } \%$
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	381.0	508.5	649.7	15.22
2.0% Mn/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	363.2	437.5	653.0	14.62
4.0% Mn/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	328.2	434.5	653.0	13.12
8.0% Mn/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	330.9	394.9 463.0	653.0	13.69

Обозначения:  $T_{\text{н}}$ ,  $T_{\text{max}}$ ,  $T_{\text{к}}$  – температура начала, максимума и конца горения кокса соответственно,  $C$  – количество кокса.

в составе катализатора. Стоит отметить, что ПЭМ не является количественным методом оценки содержания УНВ в образце, однако, исходя из анализа серии снимков, можно сделать соответствующее предположение. Кроме того, возрастает средняя ширина частиц УНВ: для катализатора с добавкой 2.0% Mn формируются волокнистые частицы преимущественно диаметром 10–30 нм; в случае добавки 8.0% Mn средний диаметр возрастает до 30–50 нм (рис. 5в, г).

Mn-содержащие катализаторы, подвергшиеся обработке пропаном, исследовались методом термического анализа. На кривых ДСК для всех катализаторов в интервале температур 20–1000 $^\circ\text{C}$  присутствуют эндо- и экзотермические эффекты (рис. 6). Первый пик в области температур 100–200 $^\circ\text{C}$  соответствует эндотермическому эффекту и обусловлен удалением с поверхности образцов адсорбированных молекул воды и газообразных примесей, что приводит к уменьшению их массы. Интенсивные экзотермические эффекты и пики на кривых ДСК при температуре выше 300 $^\circ\text{C}$  соответствуют выгоранию коксовых отложений. По данным термического анализа наибольшее количество кокса образуется на исходном  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (табл. 3). Общая масса коксовых отложений для данного образца составляет 15.22%, температура начала и максимум выгорания кокса смещены в область более высоких температур по сравнению с другими образцами, что свидетельствует об образовании на нем более плотных (конденсированных) углеродных отложений. В то же время можно отметить узкий пик на кривой ДСК для исходного оксида алюминия, что свидетельствует об однородности образующихся на нем углеродных отложений. Наличие пика при 889.7 $^\circ\text{C}$ , по-видимому, указывает на эффект, связанный с фазовым переходом оксида алюминия.

На Mn-содержащих катализаторах содержится несколько меньше кокса, а образующиеся продукты уплотнения менее конденсированы, что подтверждается более низкой температурой максимумов пиков их выгорания. Так, например, температура максимума пика удаления кокса для катализатора 4.0% Mn/  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  приходится на

температуру 434.5 $^\circ\text{C}$ , что на 74 $^\circ\text{C}$  ниже, чем для исходного образца  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . В то же время можно отметить, что образец с более высокой концентрацией марганца (8.0% Mn/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) характеризуется меньшей однородностью коксовых отложений, что подтверждается наличием четко выраженных двух максимумов на кривой ДСК.

Проведенные исследования и полученные результаты свидетельствуют о достаточно высокой активности и селективности Mn-содержащих катализаторов, приготовленных на основе  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , в процессе превращения пропана в олефиновые углеводороды. По своим каталитическим свойствам полученные лабораторные образцы не только не уступают разрабатываемым другими исследователями каталитическим системам для производства олефиновых углеводородов из легких алканов, но и обладают более высокой активностью. На основании данных структурно-морфологического исследования показано, что добавка марганца к  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  приводит к образованию твердого раствора на основе  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  при низких содержаниях Mn, в случае более высокой концентрации Mn начинает формироваться отдельная фаза  $\text{MnO}_x$  на поверхности оксида алюминия. Показано, что после обработки пропаном происходит формирование УНВ на поверхности катализатора без существенного изменения структуры самого катализатора. Образующиеся на поверхности Mn-содержащих катализаторов коксовые отложения обладают практически однородной структурой и характеризуются невысокой степенью конденсации, что позволяет относительно легко проводить их окислительную регенерацию. Установлено, что наибольшее количество олефиновых углеводородов в процессе превращения пропана при температуре 650 $^\circ\text{C}$  образуется на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , содержащем 4.0% марганца, и составляет 37.8% при конверсии 58%, а селективность образования олефинов  $\text{C}_2\text{--C}_3$  достигает 64.2%.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект

№ 24-23-00386). Исследование методом ПЭМВР проведено с использованием оборудования Центра коллективного пользования “Национальный центр исследования катализаторов”.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Левин В.О., Потехин В.М., Кудимова М.В. // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. 2017. Т. 6. С. 28.
2. Погосян Н.М., Погосян М.Д., Шаповалова О.В. и др. // Нефтегазохимия. 2016. Т. 2. С. 38.
3. Волкова А.В. Рынок базовых продуктов нефтехимии: олефины и ароматические углеводороды. М.: Национальный исследовательский университет Высшая школа экономики, 2019. 70 с.
4. Xieqing W., Chaogang X., Zaiting L., Genquan Z. // Practical Advances in Petroleum Processing. 2006. P. 1063.
5. Yoshimura Y., Kijima N., Hayakawa T. et al. // Catal. Surv. Jpn. 2000. V. 4. P. 157.
6. Akah A., Williams J., Ghrami M. // Catalysis Surveys from Asia. 2023. V. 4. P. 265.
7. Fakhroleslam M., Sadrameli S.M. // Fuel. 2019. V. 252. P. 553.
8. Жоров Ю.М. // Нефтехимия. 1984. Т. 24. № 1. С. 38.
9. Мухина Т.Н., Барабанов Н.Л., Бабаш С.Е. Пиролиз углеводородного сырья. М.: Химия, 1987. 240 с.
10. Черных С.П., Адельсон С.В., Мухина Т.Н. // Нефтехимия. 1991. Т. 31. С. 688.
11. Chen S., Chang X., Sun G., Zhang T. et al. // Chem. Soc. Rev. 2021. V. 5. P. 3315.
12. Liu S., Zhang B., Liu G. // Reaction Chemistry & Engineering. 2021. V. 6. № 1. P. 9.
13. Sattler J.J., Ruiz-Martinez J., Santillan-Jimenez E., Weckhuysen B.M. // Chemical Reviews. 2014. V. 519. № 114. P. 10613.
14. Бабак В.Н., Бабак Т.Б., Закиев С.Е., Холланов Л.П. // Теорет. осн. хим. технологии. 2009. Т. 43. № 1. С. 78.
15. Rodemerck U., Stoyanova M., Kondratenko E.V., Linke D. // J. Catal. 2017. V. 352. P. 256.
16. Choi S.-W., Kim W.-G., So J.-S., Moore J.S. et al. // J. Catal. 2017. V. 345. P. 113.
17. Chen C., Hu Z., Ren J., Zhang S. et al. // Chem-CatChem. 2019. V. 11. P. 868.
18. Estes D.P., Siddiqi G., Allouche F., Kovtunov K.V. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2016. V. 138. P. 14987.
19. Галанов С.И., Галанов А.И., Смирнов М.Ю., Сидорова О.И. и др. // Изв. Томского политех. ун-та. 2005. Т. 308. № 1. С. 126.
20. Цырульников П.Г. // Росс. хим. журн. 2007. Т. 51. № 4. С. 133.
21. Усачев Н.Я., Харламов В.В., Казаков А.В., Беланова Е.П. и др. // Сб. матер. Научно-экспертного совета при Председателе Совета Федерации Федерального Собрания Российской Федерации. 2010. С. 126.
22. Delmastro A., Gozzelino G., Mazza D. et al. // J. of the Chemical Society. Faraday Transactions. 1992. V. 88. № 14. P. 2065.
23. Kim S.-M., Lee Y.-J., Bae J.W. et al. // Applied Catalysis A: General. 2008. V. 348. № 1. P. 113.
24. Morterra C., Magnacca G.A. // Catalysis Today. 1996. V. 27. № 3–4. P. 497.

## PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES AND ACTIVITY OF Mn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> CATALYST DURING PROPANE TO OLEFINIC HYDROCARBON CONVERSION

A. A. Vosmerikov<sup>a, \*</sup>, A. A. Stepanov<sup>a</sup>, L. N. Vosmerikova<sup>a</sup>, E. Yu. Gerasimov<sup>b</sup>, and A. V. Vosmerikov<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Institute of Petroleum Chemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Tomsk, 634055 Russia

<sup>b</sup>Federal Research Center, G. K. Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, 630090, Russia

\*e-mail: antonvosmerikov@gmail.com

**Abstract.** The physicochemical and catalytic properties of manganese-modified  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> are described. Using the method of thermoprogrammed ammonia desorption, data on the acid characteristics of Mn-containing catalysts are obtained, and they are found to differ from each other by the distribution and ratio of acid centers of various types. The morphology and structure of particles of Mn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts are studied by high-resolution transmission electron microscopy, and modification of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with manganese is shown to change them in no significant way. It is found that the largest amount of olefinic hydrocarbons is formed in the process of propane conversion at 650°C on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> containing 4.0% manganese and makes up 37.8% at conversion of 58% while the selectivity of formation of lower

olefins reaches 64.2%. The amount and nature of coke deposits formed on the surface of Mn-containing catalysts during the propane dehydrogenation reaction are determined by the method of differential thermal analysis. It is shown that in the course of the reaction carbon nanofibers are formed near the catalyst surface and layers of graphite-like carbon on the surface of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  particles.

**Keywords:** propane, dehydrogenation, conversion, olefinic hydrocarbons, aluminum oxide, active centers, coke