

КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ И ТИТАНА ДЛЯ КРЕКИНГА ПРОПАНА

Е.Б. Маркова¹

А.Г. Чередниченко¹

Н.А. Богатов²

Т.Ф. Шешко¹

Т.А. Крючкова¹

ebmarkova@gmail.com

cherednichenko_ag@rudn.ru

bogatov.n.a@bmstu.ru

sheshko_tf@rudn.ru

kruchkova_ta@rudn.ru

¹ РУДН, Москва, Российская Федерация

² МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, Российская Федерация

Аннотация

Исследованы закономерности процесса высокотемпературного превращения пропана с использованием каталитических систем, включающих в себя алюминий и титан, в том числе смесь оксидов титана с алюминием, высокопористым оксидом титана, нанокompозитным волокнистым материалом и нанокристаллическим композитом, содержащими алюминий и титан, а также с титансодержащим цеолитом типа MFI (Mobil five). Показано, что увеличение числа каталитических центров и их доступности ведет к повышению активности каталитических систем и вклада механизма дегидрирования с преимущественным выходом пропилена. Установлено, что развитая за счет образования микропор поверхность катализатора препятствует протеканию процесса крекинга по механизму дегидрирования за счет снижения доступности активных центров. В результате снижается активность исследуемых каталитических систем, и реакция преимущественно протекает по механизму деструкции углеродного каркаса. Максимальная степень превращения пропана 68 % с селективностью 65 % по пропилену достигается при температуре 700 °С в случае использования нанокристаллического композиционного материала. Установлено, что этот композит обладает близкими значениями показателей удельной поверхности и кислотности с титансодержащим цеолитом типа MFI. Композиционный материал способствует

Ключевые слова

Оксид алюминия, оксид титана, гетерогенные катализаторы, термокаталитические процессы переработки пропана

лучшей адсорбции молекулы пропана на каталитическом центре и разрыву С–Н-связи. Каталитическая активность материалов, состоящих из механической смеси оксида титана с оксидом алюминия, а также высокопористым оксидом титана, оказалась существенно ниже, чем у композитного катализатора. Для всех исследованных каталитических систем отмечена высокая устойчивость к дезактивации поверхности за счет осаждения аморфного углерода

Поступила 28.11.2022

Принята 26.01.2023

© Автор(ы), 2023

Работа выполнена при поддержке гранта системы научных проектов РУДН (проект № 021521-2-000)

Введение. В термокаталитических процессах переработки нефтегазового сырья часто используют катализаторы на основе соединений цветных металлов. Одним из направлений практического применения этих катализаторов является каталитический крекинг попутного газа, который активно применяется для синтеза ряда важных продуктов и полупродуктов органического синтеза. Среди них особое место занимают технологии получения олефинов. Действительно, эти коммерчески важные продукты в настоящее время широко используют для производства полиэтилена, полипропилена, акрилонитрила, оксида пропилена и других стратегически важных материалов [1]. Существенный стимул развития этих технологий — постоянный рост мирового потребления полимерных продуктов на основе легких олефинов. Исходя из глобальных экономических прогнозов, ежегодный рост спроса на полученную из сжиженного нефтяного газа продукцию составит 4 %, и эта тенденция будет соблюдаться до 2025 г. [2]. Кроме того, исходное сырье для каталитического крекинга также можно получить из недорогого сланцевого газа, добыча которого сейчас становится рентабельной [3].

Процесс переработки попутного газа в олефины — эндотермичный, т. е. требует энергетических затрат и протекает при высокой температуре. При термокаталитическом дегидрировании пропана кроме пропилена получается водород, являющийся сырьевой основой водородной энергетики [1]. Применение катализаторов позволяет существенно увеличить экономическую эффективность производства за счет снижения температуры синтеза, но эти технологии не лишены определенных недостатков, основной из которых — дезактивация поверхности катализатора вследствие осаждения углерода, образующегося в ходе глубокого разложения углеводородного сырья.

В настоящее время для термокаталитической переработки природного газа используют различные каталитические системы разной эффективности [1]. Применение в качестве катализаторов материалов на основе благородных металлов (Pt, Pd, Au) позволяет существенно снизить температуру крекинга и добиться высоких показателей по конверсии исходного сырья и селективности. Однако их применение ограничивается высокой стоимостью и отмеченной дезактивацией поверхности за счет осаждения аморфного углерода в ходе синтеза [4, 5]. Замена благородных металлов железосодержащими материалами, использование различных цветных металлов и их оксидов позволяют существенно снизить стоимость катализаторов при некотором снижении технологических показателей процесса [6]. В связи с этим разработка новых высокоэффективных и стойких к дезактивации каталитических систем на основе цветных металлов и их различных соединений представляет собой актуальную задачу для нефтехимического синтеза [7].

При решении этой задачи необходимо помнить, что эффективность работы катализатора в конкретном процессе определяется не только его составом, но и структурой материала, свойствами его поверхности, механическими характеристиками. Практически все известные в настоящее время катализаторы демонстрируют потерю активности при интенсивном режиме работы. Ресурс непрерывной работы катализатора и возможность его быстрой регенерации с восстановлением активности являются ключевым фактором при его промышленном использовании. Решение этой задачи может быть достигнуто за счет практического использования сложных систем, каталитические центры которых формируются при участии различных химических элементов, способных увеличивать эффективность катализатора и его эксплуатационный ресурс. Согласно результатам исследований авторов настоящей работы, для термокаталитической переработки природного газа пригодны материалы, содержащие в составе катионы алюминия и титана (рис. 1).

Экспериментальная часть. Синтез катализаторов на основе оксидов титана, алюминия и их смесей осуществляли из промышленных оксидов $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и TiO_2 производства компании *Sigma-Aldrich* с содержанием основного вещества 99,999 % (масс.). В качестве структурированных композитных каталитических систем в экспериментах использовали синтезированные катализаторы с разной степенью кристалличности. Например, титансодержащий цеолит, синтез которого подробно описан в [8], обладал трехмерной пористой структурой. Размер пор титаносиликата $5,1 \times 5,5$ и $5,3 \times 5,6$ Å. Атомы титана в его структуре изоморфно замещают атомы

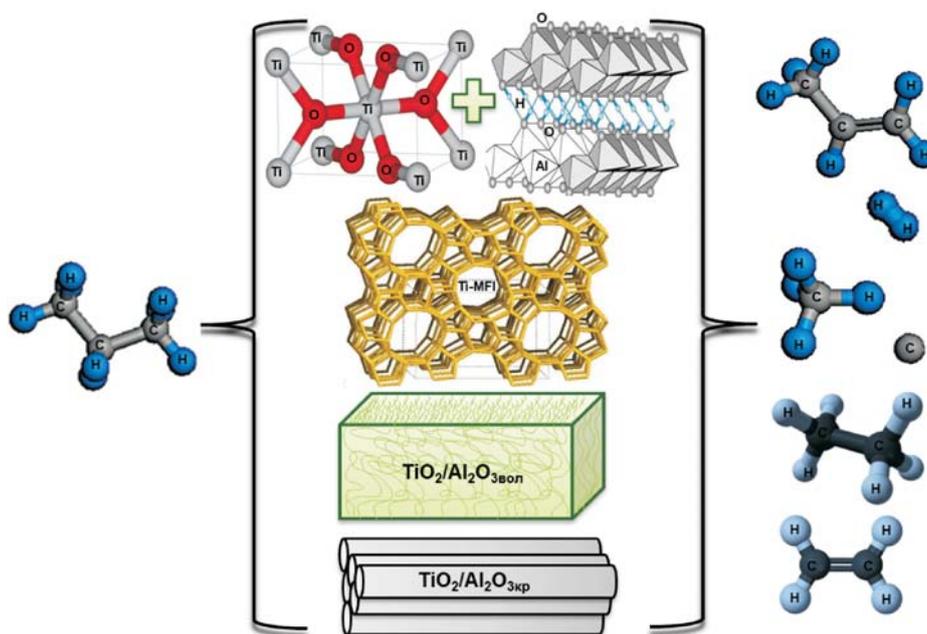


Рис. 1. Схема высокотемпературного превращения пропана с использованием каталитических систем, содержащих алюминий и титан

кремния. Именно вследствие встраивания атомов титана инертная структура силиката приобретает способность катализировать крекинг-процессы «легких» алканов в олефины.

Полученные амальгамным окислением [9] смешанные композиты ($\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3_{\text{вол}}$) имели ажурную структуру из переплетенных нитей диаметром около 6 нм и рентгеноаморфную структуру. Нанокристаллические композитные материалы ($\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3_{\text{кр}}$), содержащие алюминий и титан, получены путем перестройки структуры нановолокнистых аэрогельных катализаторов при высокой температурной обработке в токе водорода [10, 11]. При этом синтезирован материал, представляющий собой скрученную ленту из алюмоокислородных тетраэдров. Процесс скручивания в спиральную структуру проходил за счет того, что гидроксильные группы, связывающие соседние лентообразные волокна, взаимодействовали с водородом и отщеплялись в виде молекул воды. В результате наблюдалось сворачивание ленты с образованием соответствующей спирали. При увеличении температуры обработки диаметр спирали возрастал, а витки сближались с постепенным сращиванием и преобразованием спирали в трубку. Для получения катализатора на основе высокопористого оксида титана его синтез осуществляли из изопропоксида титана по методике, описанной в [9].

Каталитическую активность образцов определяли путем подачи пропана в проточную установку (рис. 2) при температуре 400...1000 °С с последующим хроматографическим определением продуктов реакции. Объемная скорость подаваемого пропана 0,9...1,0 л/ч. Для проведения эксперимента катализатор массой около 100 мг помещали в кварцевый реактор, представляющий собой U-образную кварцевую трубку диаметром $d_p \approx 0,4...0,5$ см и снабженный термопарой для контроля температуры в зоне засыпки катализатора. Реактор помещали в электрическую печь, температура в которой регулировалась цифровым прибором «Овен ТРМ1», оснащенным термопарой К-типа. Температура в реакторе поддерживалась с точностью ± 3 °С. Образовавшаяся в процессе реакции газовая смесь через устройство отбора пробы подавалась для анализа на хроматограф «Кристалл 5000М» с соединенными последовательно детектором по теплопроводности и пламенно-ионизационным детектором. Разделение анализируемой смеси осуществляли на колонке длиной 3 м, диаметром 3 мм, заполненной порпаком Q (Porapak®) при температурно-программируемых режимах. В качестве газа-носителя использовали аргон для возможности детектирования водорода.

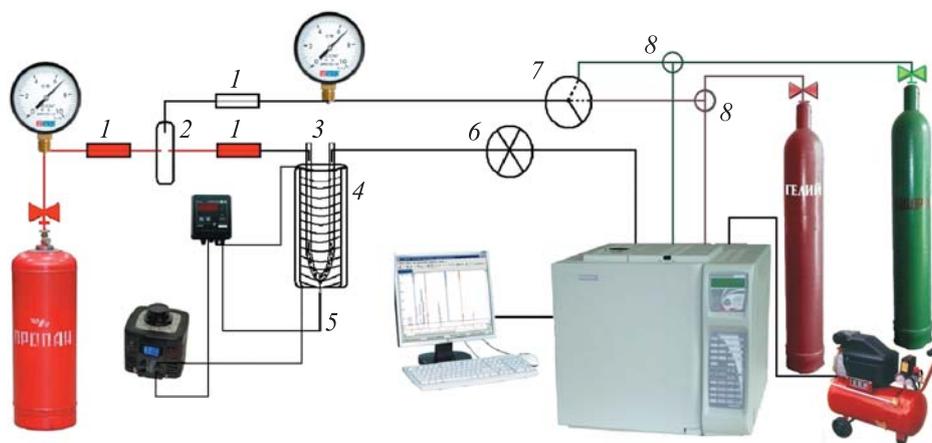


Рис. 2. Принципиальная схема каталитической установки по изучению процесса крекинга пропана:

1 — капилляр; 2 — смеситель; 3 — U-образный реактор; 4 — печь; 5 — хромель-алюмелевая термопара; 6 — шестиходовой кран-дозатор; 7 — трехходовой кран-дозатор; 8 — тройник

Конверсии пропана, скорости образования продуктов реакции w (моль/(ч · Г_{аф})) и удельную каталитическую активность определяли после достижения стационарного состояния, о котором судили по постоянству

площадей регистрируемых хроматографических пиков. Качественный и количественный анализ смеси газообразных продуктов проводили на основании совпадений времени удерживания чистых эталонных веществ и компонентов смеси в стандартных условиях.

Расчет атомарной скорости образования основных компонентов выполнен по уравнению:

$$w = \frac{Kw_{\text{вых}}S}{V_{\text{петли}}}$$

где 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; $V_{\text{п}}$ — объем петли для отбора пробы, л.

Селективность по каждому компоненту

$$S_x = \frac{a_i/3n_x}{n_{\text{вых}} - n_{\text{вх}}} \cdot 100 \%$$

Здесь a_i — число атомов углерода в продукте (i); n_x — молярный поток продукта (i) на выходе из реактора; $n_{\text{вых}}$, $n_{\text{вх}}$ — молярный поток C_3H_8 на входе в реактор и молярный поток C_3H_8 на выходе из реактора.

Баланс по углероду (carbon balance, %) позволяет оценить долю образовавшегося аморфного углерода, который участвует в процессе дезактивации поверхности (индексы: н — непрореагировавшее вещество; об — образовавшееся; исх — исходное):

$$\frac{n(C_3H_8)_н + n(C)_{об} + n(CH_4)_{об} + n(C_2H_4)_{об} + n(C_2H_6)_{об} + n(C_3H_6)_{об}}{n(C_3H_8)_{исх}} \cdot 100 \%$$

Относительная погрешность определения каждого компонента не превышала 7 %. Анализ кислотно-основных свойств поверхности исследуемых образцов проводили по адсорбции пиридина (Py). Концентрацию в растворах определяли по УФ-спектрам с использованием однолучевого сканирующего спектрофотометра СФ-103. Определение концентрации тест-вещества проводили по калибровочной зависимости оптической плотности раствора (D) от концентрации пиридина при длине волны $\lambda_{\text{max}} = 252$ нм. Адсорбция Гиббса, моль/г:

$$\Gamma = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} = \frac{(D_0 - D_t)V}{m\epsilon l},$$

где V — объем раствора (4 мл); m — масса образца (0,01 г); D_0, D_t — оптическая плотность в максимуме поглощения P_u (V_{ac}) до и в процессе адсорбции; ε — молярный коэффициент поглощения (экстинкция), $\varepsilon_{P_u} = 2 \cdot 10^6$ л/(моль · см); $\varepsilon_{V_{ac}} = 1 \cdot 10^4$ л/(моль · см)); l — толщина кюветы (1 см).

Аналитические полосы поглощения $\lambda_{\max}(V_{ac}) = 230$ нм и $\lambda_{\max}(P_u) = 253$ нм не изменялись в присутствии адсорбента. Относительная погрешность определения адсорбции пиридина составляла 5 %.

Результаты работы и их обсуждение. Результаты многочисленных исследований показали, что процесс крекинга пропана может протекать по двум направлениям. Наиболее перспективным направлением является образование пропилена по механизму дегидрирования, который реализуется при высокой температуре (900...1273 К):



При реализации второго направления из пропана образуются этилен и метан, согласно деструктивному механизму с разрывом связи углерод-углерод, который предпочтительно происходит при более низкой температуре (700...923 К):



В ходе экспериментов установлено, что термический крекинг пропана (реакция без катализатора) начинается при температуре более 750 °С, тогда как применение катализаторов смещают процесс в область более низкой температуры. Так, при использовании смеси оксидов (TiO_2/Al_2O_3) конверсия исходного газа начинается уже при температуре 700 °С и достигает максимума при 950 °С. В случае применения каталитических систем на основе нановолокнистого материала аэрогельного типа ($TiO_2/Al_2O_{3\text{вол}}$) и активного оксида титана ($TiO_{23-г}$) наблюдается конверсия пропана до 40 % при температуре менее 700 °С. Более высокие результаты достигнуты при использовании в качестве катализатора нанокристаллического композита ($TiO_2/Al_2O_{3кр}$) и титансодержащего цеолита (Ti-MFI), на которых зарегистрирована конверсия $\alpha > 60$ % в том же температурном режиме. Эти данные хорошо согласуются с определенными значениями энергии активации реакции разложения пропана (таблица), которая при термокрекинге составляет 104 кДж/моль и заметно снижается при термокаталитическом проведении процесса в ряду $TiO_2/Al_2O_3 > TiO_{23-г} > TiO_2/Al_2O_{3\text{вол}} > TiO_2/Al_2O_{3кр} = Ti\text{-MFI}$.

Оптимальные показатели реакции крекинга пропана ($T = 700\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Катализатор	$S_{уд}$, м ² /г	E_a , кДж/моль	w , мкмоль/(г·с)		Баланс по углероду, %
			C_2H_4	C_3H_6	
TiO ₂ /Al ₂ O ₃	105	91,0	126,9	67,0	96,0
TiO _{2,3-г}	142	88,1	119,1	90,1	98,1
TiO ₂ /Al ₂ O _{3,вол}	310	77,1	156,9	163,4	98,0
TiO ₂ /Al ₂ O _{3,кр}	145	76,0	190,0	367,0	95,2
Ti-MFI	450	76,0	220,0	117,0	99,0

В экспериментах установлена максимальная скорость образования этилена ($w = 220$ мкмоль/(г·с)) при температуре более $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ для катализатора Ti-MFI с максимальной селективностью процесса $S_{C_2H_4} = 45\%$ и конверсией пропана более 60% (рис. 3).

На катализаторе TiO₂/Al₂O₃ без предварительной активации водородом выход пропилена составил 35% с селективностью 60% , а после активации током водорода этот катализатор (TiO₂/Al₂O_{3,акт}) позволяет проводить процесс при более низкой температуре (см. рис. 3), достигая значений селективности по пропилену 66% при температуре 873 K . Отмечено, что выход целевого продукта возрастает с повышением температуры.

Отмеченные изменения технологических характеристик процесса обуславливаются различиями строения каталитических центров. Для нановолокнистого аэрогелевого катализатора этот центр представляет собой хемосорбированную на атоме алюминия ОН-группу и оксид титана, который облегчает адсорбцию пропана с последующим образованием водорода и пропилена, что подтверждается соответствующими значениями энергии активации (см. таблицу). В процессе активации водородом происходит переход нановолокнистых катализаторов в нанокристаллическую форму, что позволяет получить активный центр в виде структурного элемента, состоящего из атома алюминия и кислорода кристаллической решетки. Это облегчает адсорбцию пропана и его каталитическое превращение в пропилен.

Высокие показатели каталитической активности титансодержащего цеолита Ti-MFI в процессе конверсии пропана предсказуемы. Полученный результат может быть объяснен кристаллической структурой этого материала [12] и высокой структурированностью его внутренних пор [13]. В пористой структуре цеолита Ti-MFI можно выделить прямые каналы, вытянутые вдоль оси $\{100\}$, и синусоидальные каналы, вытянутые

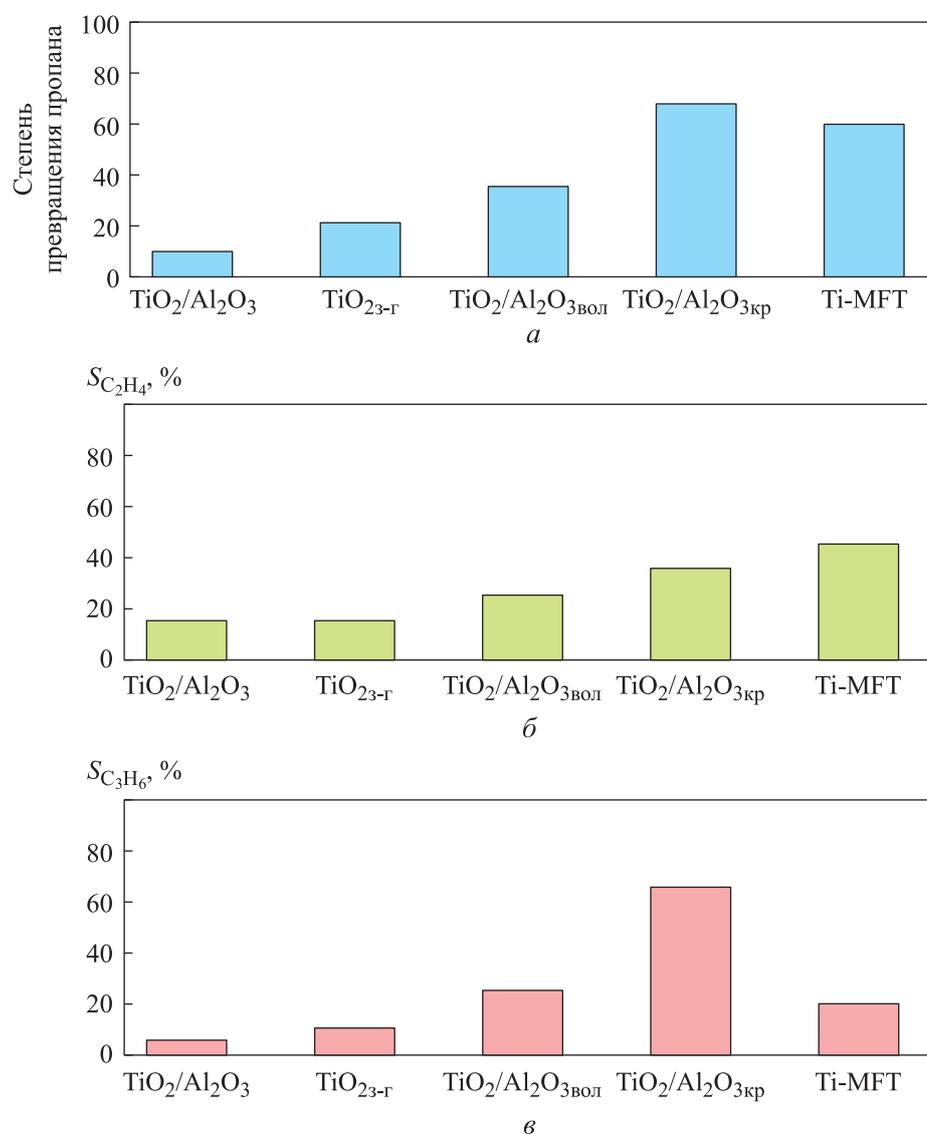


Рис. 3. Технологические показатели процесса конверсии пропана на различных катализаторах при температуре 700 °С:

a — степень превращения пропана; *б* — селективность по этилену;
в — селективность по пропилену

вдоль оси {010}. Размер пор колеблется в диапазоне 5,1...5,6 Å, доступный объем пор составляет 9,8 %. Размер пор позволяет диффундировать через них молекулам с гидравлическим радиусом 4,4...4,7 Å [14], а геометрические размеры кольцевых каналов — осуществлять в них реакции деструкции с получением непредельных углеводородов. При этом особенности образования короткоцепочечного олефина принято связы-

вать с наличием двух эффектов: 1) эффекта окна; 2) эффекта каталитического центра.

Первый эффект показывает зависимость скорости диффузии *n*-парафинов внутри пор от числа атомов углерода. Эффект характерен для цеолитов семейства MFI [15, 16]. В результате молекулы олефинов с двумя атомами углерода (C₂) образуются приблизительно на два порядка быстрее, чем молекулы с тремя атомами (C₃) при гидравлическом радиусе не более 5 Å. Второй эффект рассматривает образование связи реагентов с активными центрами, находящимися на поверхности гетерогенного катализатора. Расположенные на поверхности катализатора каталитические центры реализуют механизм крекинга, отличный от центров внутри пор каталитической системы. Каталитические свойства изученных систем TiO₂/Al₂O₃, TiO_{2з-г}, TiO₂/Al₂O₃звол, TiO₂/Al₂O₃зкр, Ti-MFI определяются природой и доступностью имеющихся кислотных центров (типа Бренстеда или Льюиса), их местоположением, концентрацией (число кислотных центров на единицу поверхности) и сродством к реагентам (способность взаимодействовать с углеводородами). Так, кислотный центр типа Бренстеда в каталитических системах способен протонировать молекулу пропана, а возникающий карбониевый ион может претерпевать различные превращения, которые приводят к дегидрированию исходного соединения с образованием пропилена или к его крекингу с образованием этилена и метана. Таким образом, более доступные кислотные каталитические центры способствуют протеканию процесса по механизму дегидрирования, а их число влияет на степень превращения пропана в конечные продукты реакции. Низкая доступность этих каталитических центров для исходного продукта приводит к росту доли реакции деструкции в происходящих химических превращениях. В результате образуется дополнительное количество метана, который при дегидрировании дает аморфный углерод, способный дезактивировать поверхность катализатора:



Для оценки активности кислотных центров на поверхности исследуемых каталитических систем исследован процесс адсорбции пиридина представленными образцами материалов (рис. 4).

Во всех случаях на кинетической кривой присутствуют два участка, соответствующих быстрой и медленной адсорбции пиридина, что полностью удовлетворяет предположению о наличии двух типов каталитических центров. Результаты анализа адсорбции пиридина и исследований процесса

каталитического крекинга пропана подтверждают, что наиболее перспективными катализаторами для этого процесса из рассмотренных образцов материалов являются катализаторы на основе Ti-MFI и $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_{3\text{кр}}$. В последнем случае суммарная селективность по легким олефинам (этилену и пропилену) может достигать 100 % при конверсии пропана 70 %.

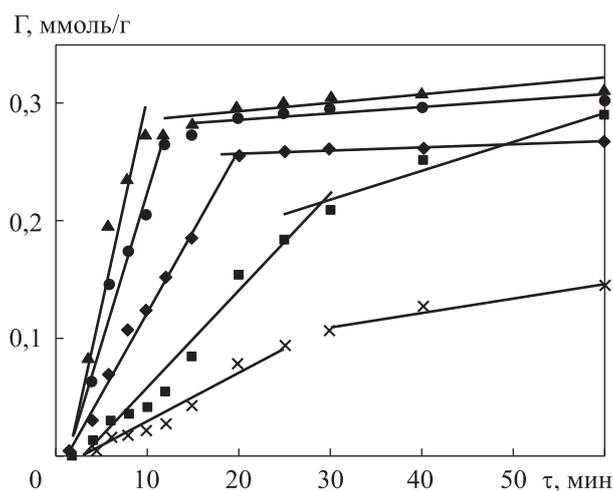


Рис. 4. Кинетика адсорбции пиридина на активных кислотных центрах тестируемых катализаторов $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (x), Ti-MFI (●), $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_{3\text{вол}}$ (◆), $\text{TiO}_{23\text{-г}}$ (■), $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_{3\text{кр}}$ (▲)

Закключение. В результате проведенных исследований по изучению термокаталитического крекинга пропана на каталитических системах, содержащих оксиды алюминия и титана, показано, что синтезированные материалы $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_{3\text{вол}}$, $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_{3\text{кр}}$, Ti-MFI обладают высокой каталитической активностью. Наибольшую селективность по образованию пропилена показал нанокристаллический катализатор $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_{3\text{кр}}$. Катализатор на основе цеолита Ti-MFI несколько уступает по продолжительности работы материалу на основе смеси оксидов, но показал высокую селективность по этилену. Рассмотренные каталитические системы позволяют осуществлять процесс каталитического крекинга пропана при температуре около 600...700 °С с селективностью по пропилену до 65 % и конверсией пропана до 68 %.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Bricker C. Advanced catalytic dehydrogenation technologies for production of olefins. *Top. Catal.*, 2012, vol. 55, no. 19-20, pp. 1309–1314.
DOI: <https://doi.org/10.1007/s11244-012-9912-1>

- [2] Farshi A., Shaiyegh F., Burogerdi S.H., et al. FCC process role in propylene demands. *Pet. Sci. Technol.*, 2011, vol. 29, iss. 9, pp. 875–885.
DOI: <https://doi.org/10.1080/10916460903451985>
- [3] Hu Z.P., Yang D., Wang Z., et al. State-of-the-art catalysts for direct dehydrogenation of propane to propylene. *Chinese J. Catal.*, 2019, vol. 40, iss. 9, pp. 1233–1254.
DOI: [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(19\)63360-7](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(19)63360-7)
- [4] Zhu X., Wang T., Xu Z. Pt–Sn clusters anchored at Al_{penta}^{3+} sites as a sinter-resistant and regenerable catalyst for propane dehydrogenation. *J. Energy Chem.*, 2022, vol. 65, pp. 293–301. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2021.06.002>
- [5] Cherednichenko A.G., Markova E.B., Sheshko T.F., et al. Thermal-catalytic destruction of polyolephin polymers in presence of $LnVO_3$ and $LnVO_4$. *Catal. Today*, 2021, vol. 379, pp. 80–86. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2021.03.012>
- [6] Kainthla I., Bhanushali J.T., Keri R.S., et al. Activity studies of vanadium, iron, carbon and mixed oxides based catalysts for the oxidative dehydrogenation of ethylbenzene to styrene: a review. *Catal. Sci. Technol.*, 2015, vol. 5, iss. 12, pp. 5062–5076.
DOI: <https://doi.org/10.1039/c5cy00996k>
- [7] Богомолов Б.Б., Болдырев В.С., Зубарев А.М. и др. Интеллектуальный логико-информационный алгоритм выбора энергоресурсоэффективной химической технологии. *Теоретические основы химической технологии*, 2019, т. 53, № 5, с. 483–492. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0040357119050026>
- [8] Domoroshchina E.N., Kravchenko G., Kuz'micheva G.M. Nanocomposites of zeolite-titanium(IV) oxides: preparation, characterization, adsorption, photocatalytic and bactericidal properties. *J. Cryst. Growth*, 2017, vol. 468, pp. 199–203.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2017.02.001>
- [9] 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>
- [10] Маркова Е.Б., Серов Ю.М., Красильникова О.К. и др. Нанокристаллический катализатор для крекинга пропана с целью получения олефинов и способ его получения. Патент РФ 2604882. Заявл. 14.08.2015, опубл. 20.12.2016.
- [11] Маркова Е.Б., Серов Ю.М., Красильникова О.К. и др. Композитные нанокристаллические катализаторы на основе оксида алюминия для крекинга пропана с целью получения олефинов и способ его получения. Патент РФ 2604884. Заявл. 14.08.2015, опубл. 20.12.2016.
- [12] Gainanova A.A., Domoroshchina E.N., Kuz'micheva G.M., et al. New composites based on zeolites (H-Beta, H-ZSM-5) and nanosized titanium(IV) oxide (anatase and η -phase) doped by Ni, Ag, V with photocatalytic, adsorption and bactericidal properties. *New J. Chem.*, 2021, vol. 45, iss. 5, pp. 2417–2430.
DOI: <https://doi.org/10.1039/d0nj04286b>

- [13] Langerame F., Salvi A.M., Silletti M., et al. XPS characterization of a synthetic Ti-containing MFI zeolite framework: the titanosilicalites, TS-1. *Surf. Interface Anal.*, 2008, vol. 40, iss. 3-4, pp. 695–699. DOI: <https://doi.org/10.1002/sia.2739>
- [14] Baerlocher Ch., Meier W.M., Olson D.H. Atlas of zeolite framework types. Elsevier, 2007.
- [15] Taramasso M., Perego G., Notari B. Preparation of porous crystalline synthetic material comprised of silicon and titanium oxides. Patent US 4410501. Appl. 29.06.1982, publ. 18.10.1983.
- [16] Hrabánek P., Zikánová A., Bernauer B., et al. A route to MFI zeolite- α -alumina composite membranes for separation of light paraffins. *Desalination*, 2008, vol. 224, iss. 1-3, pp. 76–80. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.02.082>

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

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

Богатов Никита Алексеевич — научный сотрудник отдела «Инжиниринг химико-технологических систем» инжинирингового центра «Автоматика и робототехника» МГТУ им. Н.Э. Баумана (Российская Федерация, 105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1).

Шешко Татьяна Федоровна — канд. хим. наук, доцент кафедры физической и коллоидной химии РУДН (Российская Федерация, 117198, Москва, ул. Миклухо-Маклая, д. 6).

Крючкова Татьяна Алексеевна — канд. хим. наук, старший преподаватель 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., Чердниченко А.Г., Богатов Н.А. и др. Катализаторы на основе оксидов алюминия и титана для крекинга пропана. *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки*, 2023, № 5 (110), с. 137–153.

DOI: <https://doi.org/10.18698/1812-3368-2023-5-137-153>

CATALYSTS BASED ON THE ALUMINUM AND TITANIUM COMPOUNDS FOR PROPANE CRACKING

E.B. Markova¹

ebmarkova@gmail.com

A.G. Cherednichenko¹

cherednichenko_ag@rudn.ru

N.A. Bogatov²

bogatov.n.a@bmstu.ru

T.F. Sheshko¹

sheshko_tf@rudn.ru

T.A. Kruchkova¹

kruchkova_ta@rudn.ru

¹ RUDN University, Moscow, Russian Federation

² Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russian Federation

Abstract

The paper investigates regularities in the high-temperature propane conversion process using the catalytic systems containing aluminum and titanium and including a mixture of the titanium oxides with aluminum, highly porous titanium oxide, nanocomposite fibrous material and nanocrystalline composite containing aluminum and titanium, as well as with the titanium-containing zeolite of the MFI type (Mobil five). It shows that the growing number of catalytic centers and their availability is leading to an increase in the catalytic systems activity and contribution of the dehydrogenation mechanism with the propylene preferential yield. It was established that the catalyst surface developed through the micro-pores formation prevents the cracking process from proceeding by the dehydrogenation mechanism due to reduced availability of the active centers. As a result, the studied catalytic systems activity was decreasing, and the reaction predominantly was proceeding by the carbon cage destruction mechanism. Maximum propane conversion degree of 68 % with selectivity of 65 % for propylene was achieved at the temperature of 700 °C in the case of using the nanocrystalline composite material. It was established that the composite had similar values of the specific surface area and acidity compared to the titanium-containing zeolite of the MFI type. The composite material provided better adsorption of the propane molecule in the catalytic center and breaking the C–H bond. Catalytic activity of materials consisting of mechanical mixture of titanium oxide with aluminum oxide, as well as with highly porous titanium oxide, turned out to be signifi-

Keywords

Aluminum oxide, titanium oxide, heterogeneous catalysts, thermocatalytic propane processing

cantly lower, than that of the composite catalyst. For all the studied catalytic systems, high resistance to surface deactivation due to the amorphous carbon deposition was noted

Received 28.11.2022

Accepted 26.01.2023

© Author(s), 2023

This work has been supported by the RUDN University Scientific Projects Grant System (project no. 021521-2-000)

REFERENCES

- [1] Bricker C. Advanced catalytic dehydrogenation technologies for production of olefins. *Top. Catal.*, 2012, vol. 55, no. 19-20, pp. 1309–1314.
DOI: <https://doi.org/10.1007/s11244-012-9912-1>
- [2] Farshi A., Shaiyegh F., Burogerdi S.H., et al. FCC process role in propylene demands. *Pet. Sci. Technol.*, 2011, vol. 29, iss. 9, pp. 875–885.
DOI: <https://doi.org/10.1080/10916460903451985>
- [3] Hu Z.P., Yang D., Wang Z., et al. State-of-the-art catalysts for direct dehydrogenation of propane to propylene. *Chinese J. Catal.*, 2019, vol. 40, iss. 9, pp. 1233–1254.
DOI: [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(19\)63360-7](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(19)63360-7)
- [4] Zhu X., Wang T., Xu Z. Pt–Sn clusters anchored at Al_{penta}^{3+} sites as a sinter-resistant and regenerable catalyst for propane dehydrogenation. *J. Energy Chem.*, 2022, vol. 65, pp. 293–301. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2021.06.002>
- [5] Cherednichenko A.G., Markova E.B., Sheshko T.F., et al. Thermal-catalytic destruction of polyolephin polymers in presence of $LnVO_3$ and $LnVO_4$. *Catal. Today*, 2021, vol. 379, pp. 80–86. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2021.03.012>
- [6] Kainthla I., Bhanushali J.T., Keri R.S., et al. Activity studies of vanadium, iron, carbon and mixed oxides based catalysts for the oxidative dehydrogenation of ethylbenzene to styrene: a review. *Catal. Sci. Technol.*, 2015, vol. 5, iss. 12, pp. 5062–5076.
DOI: <https://doi.org/10.1039/c5cy00996k>
- [7] Bogomolov B.B., Boldyrev V.S., Zubarev A.M., et al. Intelligent logical information algorithm for choosing energy- and resource-efficient chemical technologies. *Theor. Found. Chem. Eng.*, 2019, vol. 53, no. 5, pp. 709–718.
DOI: <https://doi.org/10.1134/S0040579519050270>
- [8] Domoroshchina E.N., Kravchenko G., Kuz'micheva G.M. Nanocomposites of zeolite-titanium(IV) oxides: preparation, characterization, adsorption, photocatalytic and bactericidal properties. *J. Cryst. Growth*, 2017, vol. 468, pp. 199–203.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgr.2017.02.001>
- [9] 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>

- [10] Markova E.B., Serov Yu.M., Krasilnikova O.K., et al. Nanokristallicheskiy katalizator dlya krekinga propana s tselyu polucheniya olefinov i sposob ego polucheniya [Nanocrystalline catalyst for cracking propane in order to obtain olefins and method for production thereof]. Patent RU 2604882. Appl. 14.08.2015, publ. 20.12.2016 (in Russ.).
- [11] Markova E.B., Serov Yu.M., Krasilnikova O.K., et al. Kompozitnye nanokristallicheskie katalizatory na osnove oksida alyuminiya dlya krekinga propana s tselyu polucheniya olefinov i sposob ego polucheniya [Composite nanocrystalline catalyst for propane cracking to obtain olefins and method for its production]. Patent RU 2604884. Appl. 14.08.2015, publ. 20.12.2016 (in Russ.).
- [12] Gainanova A.A., Domoroshchina E.N., Kuz'micheva G.M., et al. New composites based on zeolites (H-Beta, H-ZSM-5) and nanosized titanium(IV) oxide (anatase and η -phase) doped by Ni, Ag, V with photocatalytic, adsorption and bactericidal properties. *New J. Chem.*, 2021, vol. 45, iss. 5, pp. 2417–2430. DOI: <https://doi.org/10.1039/d0nj04286b>
- [13] Langerame F., Salvi A.M., Silletti M., et al. XPS characterization of a synthetic Ti-containing MFI zeolite framework: the titanosilicalites, TS-1. *Surf. Interface Anal.*, 2008, vol. 40, iss. 3-4, pp. 695–699. DOI: <https://doi.org/10.1002/sia.2739>
- [14] Baerlocher Ch., Meier W.M., Olson D.H. Atlas of zeolite framework types. Elsevier, 2007.
- [15] Taramasso M., Perego G., Notari B. Preparation of porous crystalline synthetic material comprised of silicon and titanium oxides. Patent US 4410501. Appl. 29.06.1982, publ. 18.10.1983.
- [16] Hrabánek P., Zikánová A., Bernauer B., et al. A route to MFI zeolite- α -alumina composite membranes for separation of light paraffins. *Desalination*, 2008, vol. 224, iss. 1-3, pp. 76–80. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.02.082>

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

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

Bogatov N.A. — Researcher, Department Engineering of Chemical and Technological Systems, Engineering Center Automation and Robotics, Bauman Moscow State Technical University (2-ya Baumanskaya ul. 5, str. 1, Moscow, 105005 Russian Federation).

Sheshko T.F. — Cand. Sc. (Chem.), Assoc. Professor, Department of Physical and Colloidal Chemistry, RUDN University (Miklukho-Maklaya ul. 6, Moscow, 117198 Russian Federation).

Kruchkova T.A. — Cand. Sc. (Chem.), Senior Lecturer, Department of Physical and Colloidal Chemistry, RUDN University (Miklukho-Maklaya ul. 6, Moscow, 117198 Russian Federation).

Please cite this article in English as:

Markova E.B., Cherednichenko A.G., Bogatov N.A., et al. Catalysts based on the aluminum and titanium compounds for propane cracking. *Herald of the Bauman Moscow State Technical University, Series Natural Sciences*, 2023, no. 5 (110), pp. 137–153 (in Russ.). DOI: <https://doi.org/10.18698/1812-3368-2023-5-137-153>