

УДК 544.47:544.344

<https://doi.org/10.15407/kataliz2024.35.001>

Окислювальне дегідрування пропану за участю м'яких окисників (N₂O та CO₂) на металоксидних цеолітних каталізаторах

Валерій І. Чедрик, Тетяна М. Бойчук, Михайло М. Курмач, Павло С. Яремов, Андрій Ю. Капран, Світлана М. Орлик

*Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського Національної академії наук України
Просп. Науки, 31, Київ, 03028, Україна, e-mail: orlyk@inphyschem-nas.kiev.ua*

В роботі представлено результати дослідження текстурних та кислотних характеристик метал(оксид)-цеолітних композицій M-BEA (MTW, MOR, ZSM-5) (M = Ga, Fe, Co, In) та їх впливу на каталітичні властивості в процесах окиснювального дегідрування пропану до пропілену за участю CO₂ та N₂O/ОДП-CO₂ (N₂O). Процес ОДП-N₂O досліджено на індій-, кобальт- та залізо-оксидних композиціях на основі цеолітів (H-форм) структурних типів BEA, MOR та ZSM-5. Кращі показники продукування пропілену досягнуто на зразку 10 %Fe₂O₃/H-ZSM-5 при температурі 400 °C: селективність утворення та вихід пропілену складають S_{C₃H₆} = 40 % та Y_{C₃H₆} = 21 % при конверсії C₃H₈ – 53 % і N₂O – 85 %. В процесі ОДП-CO₂ серед зразків галійвмісних цеолітів структури MTW, BEA, MOR (за співвідношення Si/Ga = 15–24), вищі показники селективності 70 % і виходу пропілену 26 % (при X_{C₃H₈} = 37.5 %, 600 °C), досягнуто на каталізаторі Ga_{5,0}MTW (Si/Ga = 24), який характеризується розвинутою мезопористою структурою, найбільшою поверхнею S_{БЕТ} (585 м²/г) і найвищою, згідно даних ІЧС-ФП-Ру, концентрацією слабких, середньої сили та сильних кислотних центрів Льюїса.

Ключові слова: окиснювальне дегідрування пропану, метал(оксидні) цеолітні композиції, H-ZSM-5, MTW, кислотність поверхні

Вступ

Актуальним напрямком досліджень в галузі каталізу є розроблення екологічно-прийнятних гетерогенно-каталітичних процесів одержання цінних органічних сполук.

Світове виробництво пропілену – вихідної сировини для синтезу поліпропілену та ряду інших промислово важливих органічних речовин (оксиду пропілену, акрилової кислоти, способів отримання пропілену виділяють технології, що базуються на переробці алканів, зокрема значний інтерес викликає каталітичне дегідрування пропану, пряме та окиснювальне, з використанням O₂ або CO₂ і N₂O, вважається найбільш перспективною альтернативою процесу крекінгу на нафтовій основі. Важливим завданням для реалізації цих процесів є розроблення активних та селективних каталізаторів, які не піддаються швидкій дезактивації внаслідок завуглцювання [1-6].

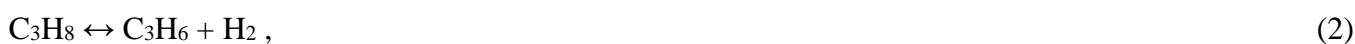
Інтерес до процесу окисного дегідрування пропану за допомогою N₂O пов'язаний з тим, що цей каталітичний процес приводить до одночасної валоризації C₃H₈ і N₂O і може бути застосований для виробництва пропілену з використанням N₂O, наприклад, із хвостових газів процесів хімічних виробництв [7].

У фокусі уваги дослідників окиснювального дегідрування пропану за участю закису азоту (ОДП-N₂O) – насамперед системи на основі оксидів 3d-металів (Fe, Co, Cu, V) на цеолітних та алюмооксидних носіях. Найбільш вивченими є каталізатори Fe-ZSM-5, в присутності яких досягаються показники конверсії пропану 20-65 %, проте швидка дезактивація зазначених каталітичних композицій внаслідок перебігу побічних реакцій крекінгу і олігомеризації на сильних кислотних центрах цеоліту ускладнюють реалізацію процесу ОДП-N₂O [8, 9]. Слід зазначити, що для процесу ОДП-N₂O на залізовмісних цеолітових системах розглядаються такі аспекти як природа

активних центрів активації молекул C_3H_8 та N_2O , роль структурно-розмірних факторів, особливості механізму перетворень реагентів, проблема завуглецювання каталізаторів та їх регенерація [8, 10-16].

Серед оксидних і цеолітних каталізаторів процесу ОДП- CO_2 найбільш ефективними є хром-, галій-, індій-, ванадій-, цинк-вмісні композиції, також промотовані добавками платини [1-6]. Активність і селективність каталізаторів значною мірою детермінована їх редокс і кислотно-основними характеристиками (обумовленими у випадку цеолітів співвідношенням Si/Al, природою інкорпорованих гетероелементів).

Утворення алкену на каталізаторах, яким притаманні окисно-відновні властивості, редокс переходи (Cr-, V-, Fe-вмісні тощо), розглядають через участь CO_2 в окисненні пропану (1) за механізмом Марса-Ван Кревелена, натомість як в присутності інших композицій, зокрема Ga-, Zn-вмісних – переважно за рахунок перебігу прямого дегідрування (2), рівновага якого в напрямку продукування пропілену зміщується внаслідок витрати водню в зворотній реакції водяного зсуву (3) [16, 17]:



Необхідно зазначити, що присутність CO_2 в реакційній суміші, в залежності від природи носія каталізатора, може спричиняти також інгібуєчий ефект. Так, в присутності нанесених оксидно-хромових і галієвих систем промотуючий ефект CO_2 спостерігали для композицій Cr_2O_3/SiO_2 , Ga_2O_3/TiO_2 , натомість як для каталізаторів Cr_2O_3/Al_2O_3 , Ga_2O_3/Al_2O_3 , Ga_2O_3/ZrO_2 введення CO_2 призводило до зниження їх активності стосовно дегідрування пропану [17-19].

Серед каталізаторів процесу дегідрування пропану розглядається $Ga_2O_3/ZSM-5$. Зазначається, що серед поліморфних структур оксиду галію найбільш термічно стійка моноклінна β - Ga_2O_3 є також і каталітично найактивнішою [20], що обумовлено високою концентрацією слабких кислотних центрів Льюїса (ЛКЦ) (катіони Ga^{3+} тетраедричної конфігурації β - Ga_2O_3). З високою концентрацією ЛКЦ пов'язують каталітичну активність в дегідруванні пропану також змішаних оксидів $Ga_xAl_{10-x}O_{15}$ [21].

В даній роботі представлено результати щодо текстурних та кислотних характеристик метал(оксид)-цеолітних композицій M-BEA(MTW, MOR, ZSM5) (M = Ga, Fe, Co, In) та їх впливу на каталітичні властивості в процесах ОДП- CO_2 (N_2O).

Експеримент

Матеріали та методи

Галій-вмісні цеоліти різних структурних типів (BEA, MTW, MOR) приготовано гідротермальним (золь-гель) методом з використанням полічетвертинних амонійних солей як структуроспрямовуючих агентів за модифікованою методикою, описаною в роботі [22]. Структуро-направляючі агенти були одержані за модифікованою методикою, описаною в роботі [23]. Для типового синтезу готували розчин, що містив структуро-спрямовуючий агент та гідроксид натрію. До вказаного розчину додавали нітрат галію, тетраетоксисилан та етанол. Реакційну суміш витримували при $65\text{ }^\circ\text{C}$ протягом ночі, та при $150\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 10-25 днів з перемішуванням. Органічний темплат видаляли за температури $550\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 6 год. Зразки, що

містили 5.0 % мас. Ga, позначали як Ga_{5.0}MOR (BEA, MTW); зразки різної морфології позначено як «нш» – наношари, «нч» – наночасточки, «нг» – наноголки.

Композиції Fe₂O₃/H-ZSM5, Co_xO_y/H-ZSM-5 приготовано за методикою, описаною в [24], зразки каталізаторів містили 10 % ваг. Fe_xO_y та 5-10 % ваг. Co_xO_y (в перерахунку на метал). Fe, Co та In-оксидні композиції також були нанесені на водневі (H-форми) цеолітів MOR, ZSM-5, BEA.

Приготовані зразки охарактеризовано методами РФА (D8 Advance Bruker AXS GmbH, Німеччина; CuKα-випромінювання, Ni-фільтр, λ = 0.15418 нм); низькотемпературної (77 К) ад/десорбції азоту (Sorptomatic-1990); ІЧ-спектроскопії з Фур'є-перетворенням, також ІЧС адсорбованого піридину (Spectrum One FTIR Perkin Elmer, США).

Тестування каталітичних властивостей приготованих зразків щодо процесів ОДП-CO₂(N₂O) проводили в кварцовому реакторі проточного типу за атмосферного тиску з газохроматографічним контролем (детектор по теплопровідності), використовуючи газові реакційні суміші (РС), (об. %): 2.5C₃H₈-15(10)CO₂-He; 1.5C₃H₈-3N₂O-He (30 см³/хв, маса зразка каталізатора – 0.2 г; V₀ = 6000 год⁻¹). Реагенти та продукти реакції (CH₄, CO₂, N₂O, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₆, C₃H₈) аналізували хроматографічно (Кристаллюкс-4000М, Мета-Хром) з використанням колонки, заповненої Porapak Q. Газову пробу попередньо осушували, пропускаючи через ловушку з хлоридом кальцію.

Показники процесів ОДП-CO₂(N₂O) – конверсію пропану (X_{C₃H₈}), селективність утворення (S_{C₃H₆}) та вихід (Y_{C₃H₆}) пропілену розраховували за формулами:

$$X_{C_3H_8} = (C_{C_3H_8 \text{ вх}} - C_{C_3H_8 \text{ вих}}) / C_{C_3H_8 \text{ вх}} \cdot 100 \%,$$

$$S_{C_3H_6} = C_{C_3H_6} / (C_{C_3H_8 \text{ вх}} - C_{C_3H_8 \text{ вих}}) \cdot 100 \%,$$

$$Y_{C_3H_6} = X_{C_3H_8} \cdot S_{C_3H_6} / 100 \%,$$

де C_{C₃H₈ вх(вих)} - концентрація пропану на вході (виході) реактора, C_{C₃H₆} - концентрація утвореного пропілену.

Результати та їх обговорення

Окиснювальне дегідрування пропану за участю оксиду азоту(I)

Залізо- та кобальт-оксидні композиції, нанесені на H-форми цеолітів MOR, ZSM-5, BEA, згідно результатів попередніх досліджень [25], виявили активність в реакціях розкладання оксиду азоту(I) та його відновлення пропан-бутановою сумішшю.

Модифікування зразка H-BEA оксидами індію та кобальту не сприяло підвищенню каталітичної активності в процесі ОДП-N₂O. В присутності каталізатора 5 %In₂O₃/H-BEA за температур вище 550 °С перебіг реакції характеризується показниками конверсії C₃H₈ та N₂O 18 та 40 %, відповідно (за 600 °С), натомість як селективність утворення S_{C₃H₆} = 10 %. Каталізатор 5 %In₂O₃/5 %CoO/H-BEA (табл. 1) виявив активність у діапазоні температур 400-600 °С. Кращі показники досягались за 500-550 °С: S_{C₃H₆} = 25-20 %, Y_{C₃H₆} = 4 % при X_{C₃H₈} = 20 % і X_{N₂O} = 41 %.

Таблиця 1. Показники процесу ОДП-N₂O в присутності цеолітних каталізаторів

Темпе- ратура, °С	H-BEA		5 %In ₂ O ₃ /5 %CoO/H-BEA		5 %In ₂ O ₃ /5 %CoO/	
	X _{C₃H₈} , %	S _{C₃H₆} , %	X _{C₃H₈} , %	S _{C₃H₆} , %	X _{C₃H₈} , %	S _{C₃H₆} , %
600	70	17	23	10	35	7
550	43	24	20	20	18	13
500	38	26	17	25	–	–
450	34	32	7	8	–	–

РС: 1.5 % об. C₃H₈ – 3 % об. N₂O-He; V₀ = 6000 год⁻¹

Каталізатори 5 % In₂O₃/H-MOR та 5 % In₂O₃/5 % CoO/H-MOR поступаються за активністю композиціям на основі H-BEA. При температурах 550-600 °С максимальна селективність по пропену складає 13 % на In-Co-вмісному зразку. Імовірною причиною зменшення каталітичної активності модифікованого оксидами індію та кобальту цеоліту H-BEA може бути часткове блокування (оксидами Co та In) доступних поверхневих кислотних центрів Бренстеда – центрів активації N₂O.

Серед досліджених каталізаторів вищу активність у цільовому процесі в діапазоні температур 400-600 °С виявив залізовмісний зразок 10 % Fe₂O₃/H-ZSM5 (табл. 2).

Таблиця 2. Показники процесу ОДП-N₂O в присутності цеолітних каталізаторів Fe₂O₃(Co_xO_y)/H-ZSM5

Температура, °С	10 % Fe ₂ O ₃ /H-ZSM5		10 % Co _x O _y /H-ZSM5	
	X _{C₃H₈} , %	S _{C₃H₆} , %	X _{C₃H₈} , %	S _{C₃H₆} , %
600	62	18	55	31
500	60	17	–	–
450	64	16	24	4.2
400	53	39	10	0.5

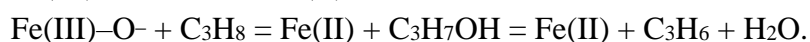
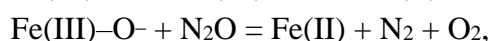
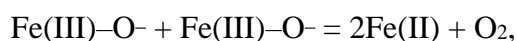
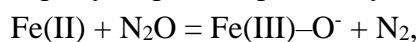
PC: 1.5 % об. C₃H₈–3 % об. N₂O–He; V₀ = 6000 год⁻¹

В умовах двократного надлишку N₂O в реакційній суміші (C₃H₈/N₂O = 1/2) на 10 % Fe₂O₃/H-ZSM5 досягнуто вихід пропілену 21 % (S_{C₃H₆} = 39 %, X_{C₃H₈} = 53 %, 400 °С). При підвищенні температури фіксували утворення побічних продуктів (C₂H₄, CH₄, CO, CO₂). У присутності каталізатора 10 % Co_xO_y/H-ZSM5 показники Y_{C₃H₆} = 17 % (S_{C₃H₆} = 31 %, X_{C₃H₈} = 55 %) досягнуто за температури 600 °С.

В роботі [8] в процесі ОДП-N₂O кращий вихід пропілену – 20 % досягнуто на каталізаторі 1 % Fe-ZSM-5 (за температури 500 °С, склад реакційної суміші: 5 об. % C₃H₈, 10 об. % N₂O; X_{C₃H₈} = 29.2 %, S_{C₃H₆} = 68.8 %).

Висока активність каталізатора 10 % Fe₂O₃/H-ZSM5 може бути обумовлена наявністю специфічної форми кисню з аномально низькою енергією зв'язку з поверхнею і високою реакційною здатністю – так званого α-кисню, який забезпечує розкладання N₂O при температурах до 300 °С (водночас, пропан адсорбується на H-ZSM5, імовірно, завдяки утворенню слабких водневих зв'язків з гідроксогрупами Si(OH)Al). Формування α-кисню відбувається за рахунок взаємодії молекул N₂O з атомами Fe(II), стабілізованими у позакаркасних позиціях цеолітів з високим вмістом кремнію.

Перебіг селективного окиснення пропану до пропілену за участю α-кисню відбувається через утворення пропанолу як інтермедіату [10-13] за наступною схемою:



Активність Fe-вмісних цеолітів у конкурентних реакціях розкладання N₂O до молекулярного азоту та кисню (N₂, O₂) та ОДП-N₂O залежить від концентрації Fe(II)/Fe(III) і протонних центрів та розміру кристалітів [14]. Необхідними передумовами перебігу цільового процесу на Fe-ZSM-5 є низька концентрація H⁺-центрів та дрібних кристалітів в складі каталізатору, що істотно знижує/нівелює імовірність перебігу побічних процесів перетворення

цільового продукту – олігомеризації пропену з накопиченням поліолефінів у порах цеоліту та їх подальшого окиснення до CO/CO₂.

Досягнення більш високих показників продукування пропілену в присутності Fe-вмісного цеоліту H-ZSM5 порівняно з Co_xO_y/H-ZSM5 підтверджує важливу роль формування α-кисню (зв'язаного з катіонами заліза) для процесу ОДП-N₂O.

Окиснювальне дегідрування пропану за участю CO₂ на каталізаторах Ga_{5.0}-MTW(BEA,MOR)

Текстурні і кислотно-основні характеристики композицій Ga_{5.0}-MTW(BEA,MOR)

Згідно представлених в табл. 3 даних, синтезовані гідротермальним методом зразки Ga_{5.0}-MTW(BEA,MOR) характеризуються наявністю мікропор із загальним об'ємом ~0.1 см³/г і середнім діаметром ~0.9 нм. Найменшим об'ємом 0.14 см³/г, діаметром ~5.5 нм і поверхнею 95 м²/г мезопор серед досліджених Ga-вмісних цеолітів характеризується композиція Ga_{5.0}MORнш, водночас як найбільшою величиною S_{БЕТ} (585 м²/г) – Ga_{5.0}MTWнг, а найбільшим діаметром мезопор (~17.8 нм) – Ga_{5.0}BEАнч.

Таблиця 3. Текстурні характеристики цеолітних композицій Ga_{5.0}-MTW(BEA,MOR)

Зразок	Si/Ga	Пориста структура						Загальна адсорбція при p/p ₀ = 1.0, см ³ /г
		S _{БЕТ} , м ² /г	Мікропори		Мезопори			
			V _{mi} , см ³ /г	Діаметр d _{mi} *, нм	V _{ме} , см ³ /г	Діаметр d _{ме} , нм	(S _{ме+} +S _{звн}), м ² /г	
Ga _{5.0} BEАнш	18	415	0.06	0.88±0.10	0.85	10.4±2.7	265	0.91
Ga _{5.0} BEАнч	20	380	0.12	0.86±0.07	0.54	17.8±9.1	100	0.66
Ga _{5.0} MORнш	15	410	0.12	0.90±0.07	0.14	~5.5±1.0	95	0.35
Ga _{5.0} MTWнг	24	585	0.15	0.92±0.04	0.46	10.3±3.4	205	0.61

*середній діаметр мікропор за методом Saito-Foley

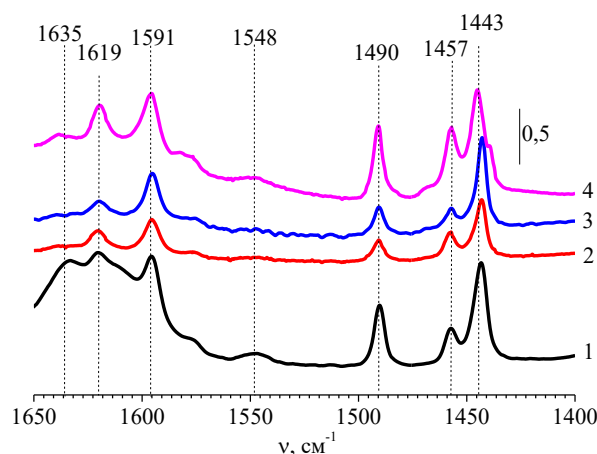


Рис. 1. ІЧ-ФП-спектри адсорбованого при 150 °C піридину на зразках Ga_{5.0}BEАнш (1), Ga_{5.0}MORнш (2), Ga_{5.0}BEАнч (3) і Ga_{5.0}MTWнг (4) ієрархічних цеолітів

Аналіз представлених на рис. 1 спектрів ІЧС-ФП-Ру свідчить про присутність на поверхні досліджених зразків Ga_{5.0}-MTW(BEA,MOR) кислотних центрів Льюїса (с. п. 1440 (плече) 1443-1445, 1457, 1490, 1595, 1620 см⁻¹), концентрація яких істотно перевищує (в ~4 р.) концентрацію Бренстедових кислотних центрів (слабоінтенсивні смуги при 1547 і 1638 см⁻¹),

виявлених для композицій $Ga_{5.0}BEA_{нш}$ та $Ga_{5.0}MTW_{нг}$ і практично відсутніх на поверхні $Ga_{5.0}MOR_{нш}$ і $Ga_{5.0}BEA_{нч}$.

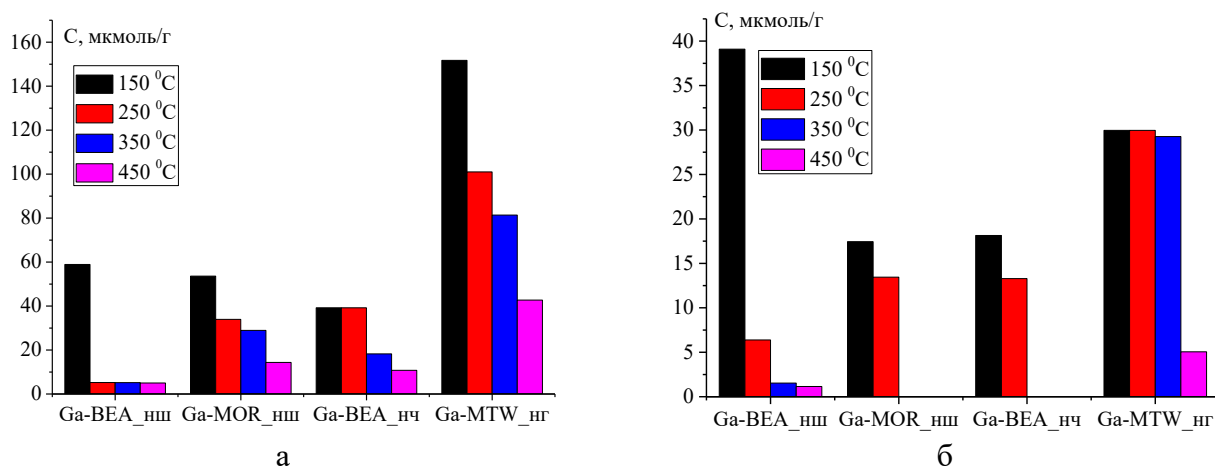


Рис. 2. Концентрація піридину, утримуваного на Льюїсових (а) і Бренстедових (б) кислотних центрах поверхні ієрархічних цеолітів $Ga_{5.0}$ -MTW(BEA, MOR), розрахована за даними ІЧС-ФП-Ру при різних температурах вакуумування після адсорбції піридину (150 °С)

В табл. 4 наведено показники процесу ОДП- CO_2 ($X_{C_3H_8}$, $S(Y)_{C_3H_6}$), (усереднені в часі в потоці, TOS = 20-140 хв), і на рис. 3 – зміна виходу пропілену в часі $Y_{C_3H_6}$ за температури 650 °С.

Таблиця 4. Показники окиснювального дегідрування пропану за участю CO_2 на каталізаторах $Ga_{5.0}$ -MTW (BEA, MOR)

Каталізатор	Si/Ga	$S_{БЕТ}$, м ² /Г	Т, °С	Конверсія пропану ($X_{C_3H_8}$), %	Пропен	
					$S_{C_3H_6}$, %	$Y_{C_3H_6}$, %
$Ga_{5.0}BEA_{нш}$	18	415	600-650	3-8	41-52	1.2-4.2
$Ga_{5.0}BEA_{нч}$	20	380	600-650	7-22	3-66.5	0.2-14.6
$Ga_{5.0}MOR_{нш}$	15	410	550-650	3-13	49.5-64	1.5-8.3
$Ga_{5.0}MTW_{нг}$	24	585	500-650	12-38.5	48-69	5.8-26.6

$P = 0.1$ МПа, РС: 2.5 % об. C_3H_8 – 15 % об. CO_2 – He, $V_0 = 6000$ год⁻¹

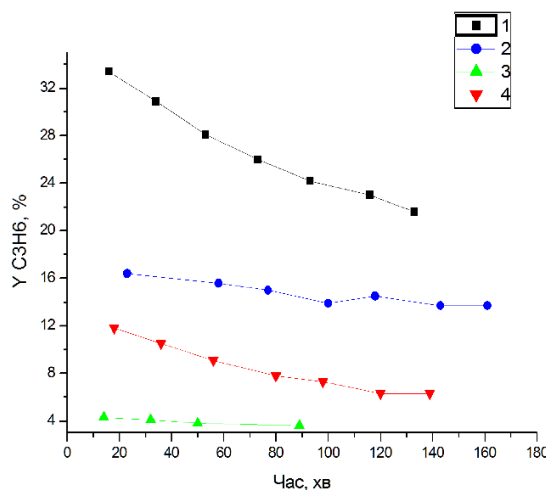


Рис. 3. Зміна в часі виходу пропілену у процесі ОДП- CO_2 на цеолітних каталізаторах $Ga_{5.0}$ -MTW (BEA, MOR) за 650 °С: 1 – $Ga_{5.0}MTW_{нг}$, 2 – $Ga_{5.0}BEA_{нч}$, 3 – $Ga_{5.0}MOR_{нш}$, 4 – $Ga_{5.0}BEA_{нш}$

Досягнуті величини конверсії пропану (38.5 %), селективності утворення (69 %) і виходу (26.6 %) пропілену за температури 650 °С (що відповідає складу газової суміші після каталізу: C_3H_8 – 1.54 об. %, C_3H_6 – 0.66 об. %, решта – 0.3 об. % – побічні продукти ($C_{C_3H_8_{вх}}$ – 2.5 об. %) в цільовому процесі на каталізаторі $Ga_{5.0}MTWnГ$ (з розвиненою мезопористою структурою, найбільшою серед досліджених композицій питомою поверхнею $S_{БЕТ}$ (585 m^2/g) і більшою, згідно даних ІЧС-ФП-Ру, концентрацією слабких, середньої сили та сильних кислотних центрів Льюїса), перевищують відповідні величини ($X_{C_3H_8}$, $S_{C_3H_6}$, $Y_{C_3H_6}$), досягнуті в присутності інших каталізаторів.

Водночас, найбільш прийнятну каталітичну поведінку (стабільність роботи), зважаючи на характер залежностей виходу пропілену від часу витримування зразків в реакційній суміші при $T = const$ (рис. 3) демонструє зразок $Ga_{5.0}BEAnч$ з найбільшим діаметром мезопор (~17.8 нм). Окрім пропілену, серед продуктів реєстрували (в слідових кількостях) метан, етилен, етан, які, імовірно, утворювались внаслідок крекінгу C_3H_8 і C_3H_6 . Виділення CO фіксували в продуктах реакції у всіх експериментах і аналізували якісно в окремих дослідах (газовий хроматограф ЛХМ-8МД, колонка з модифікованим вугіллям СКН-80).

Порівняння каталізатора $Ga_{5.0}MTWnГ$ (кращого за показниками активності/селективності в цільовому процесі ОДП- CO_2) з кращим зразком $Ga_{4.0}SiBEA$ каталізаторів серії $Ga_{1.0-4.0}SiBEA$ [26], (рис. 4) за температури 650 °С:

	$X_{C_3H_8}$, %	$S_{C_3H_6}$, %	$Y_{C_3H_6}$, %
$Ga_{4.0}SiBEA$	75.5	54.5	41.2
$Ga_{5.0}MTWnГ$	38.5	69	26.6

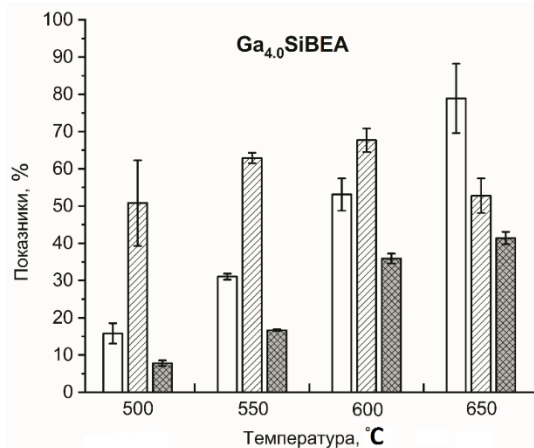


Рис. 4. Гістограма зміни показників конверсії C_3H_8 (білий), селективності (заштрихований) та виходу C_3H_6 (темний) в процесі ОДП- CO_2 з температурою на каталізаторі $Ga_{4.0}SiBEA$ (TOS –10-70 хв)

В роботі [26] також зазначено, що в присутності Ga_xSiBEA ($x = 1-4$) досягнуто співставний вихід пропілену при співставних величинах перетворення пропану у присутності інших Ga -вмісних цеолітних каталізаторів ($Ga_2O_3/HZSM-48$, $Ga_2O_3/HZSM-5$ ($Y_{C_3H_6} = 19-22$ %) [27].

За результатами дослідження [26] встановлено, що в процесі окиснювального дегідрування пропану до пропілену за участю CO_2 в присутності каталізаторів Ga_xSiBEA ключову роль відіграють кислотні центри Льюїса (слабкі та середньої сили), сформовані ізольованими атомами $Ga(III)$. Саме тому, вочевидь, в присутності каталізатора $Ga_{5.0}MTWnГ$, який характеризується

найбільшою концентрацією кислотних центрів Льюїса (серед досліджених Ga_{5,0}-вмісних цеолітів різних структурних типів) за однакових умов експерименту досягнута селективність утворення пропілену 69 % (за 650 °C) перевищує таку для каталізатора Ga_{4,0}SiBEA (54.5 %). Однак, за практично відсутності на поверхні кислотних центрів Бренстеда, на яких відбувається активація пропану, Ga_{5,0}MTWнг суттєво поступається Ga_{4,0}SiBEA за показниками конверсії пропану, а отже і виходу цільового олефіну.

Висновки

Підсумовуючи, зазначимо наступні висновки. В результаті дослідження перебігу процесу окиснювального дегідрування пропану за участю N₂O в присутності каталізаторів Fe₂O₃, Co₂O₃, нанесених на H-форми цеолітів MOR і ZSM-5 з'ясовано, що максимальні показники продукування пропілену досягнуто на зразку 10 %Fe₂O₃/H-ZSM-5 при температурі 400 °C: селективність утворення та вихід пропілену складають S_{C₃H₆} = 40 % та Y_{C₃H₆} = 21 % при конверсії C₃H₈ і N₂O 53 % і 85 %, відповідно. Висока активність каталізатора 10 %Fe₂O₃/H-ZSM5 може бути обумовлена наявністю α-центрів (атомів заліза), на яких за температур до 300 °C перебігає розклад N₂O з утворенням специфічної форми поверхневого кисню з аномально низькою енергією зв'язку з поверхнею і високою реакційною здатністю. Водночас, пропан адсорбується на H-ZSM-5 за рахунок утворення слабких водневих зв'язків з гідроксогрупами Si(OH)Al.

В результаті тестування ряду галійвмісних цеолітів різних структурних типів – MTW, BEA, MOR (приготованих гідротермальним синтезом) в процесі ОДП-CO₂ встановлено, що серед зразків, які відрізняються окрім структури каркасу також співвідношенням Si/Ga = 15-24, найвищі показники селективності 70 % утворення і виходу 26 % пропілену (при X_{C₃H₈} = 37.5 %, 600 °C), досягнуто на каталізаторі Ga_{5,0}MTW (Si/Ga = 24), який характеризується розвиненою мезопористою структурою, найбільшою серед досліджених композицій поверхнею S_{БЕТ} (585 м²/г) і найвищою, згідно даних ІЧС-ФП-Ру, концентрацією слабких, середньої сили та сильних кислотних центрів Льюїса.

Література

1. Otroshchenko T., Jiang G., Kondratenko V.A., Rodemerck U., Kondratenko E.V. Current status and perspectives in oxidative, non-oxidative and CO₂-mediated dehydrogenation of propane and isobutane over metal oxide catalysts. *Chem. Soc. Rev.*, 2021, **50**(1), 473–527.
2. Gomez E., Yan B., Kattel S., Chen J.G. Carbon dioxide reduction in tandem with light-alkane dehydrogenation. *Nat. Rev. Chem.*, 2019, **3**, 638–649.
3. Gambo Y., Adamu S., Abdulrasheed A.A., Lucky R.A., Ba-Shammakh M.S., Hossain M.M. Catalyst design and tuning for oxidative dehydrogenation of propane - A review. *Appl. Catal., A.*, 2021, **609**, 117914.
4. Hu Z.P., Yang D., Wang Z., Yuan Z.Y. State-of-the-art catalysts for direct dehydrogenation of propane to propylene. *Chin. J. Catal.*, 2019, **40**, 1233–1254.
5. Atanga M.A., Rezaei F., Jawad A., Fitch M., Rownaghi A.A. Oxidative dehydrogenation of propane to propylene with carbon dioxide. *Appl. Catal., B.*, 2018, **220**, 429–445.
6. Mukherjee D., Park S.-E., Reddy B.M. CO₂ as a soft oxidant for oxidative dehydrogenation reaction: An eco benign process for industry. *J. CO₂ Util.*, 2016, **16**, 301–312.
7. Hirunsit P., Shimizu K., Fukuda R., Namuangruk S., Morikawa Y., Ehara M. Cooperative H₂ Activation at Ag Cluster/θ-Al₂O₃(110) Dual Perimeter Sites: A Density Functional Theory Study. *J. Phys. Chem.*, 2014, **118**(15), 7996–8006.
8. Ates A., Hardacre C., Goguet A. Goguet Oxidative dehydrogenation of propane with N₂O over Fe-ZSM-5 and

- Fe-SiO₂: influence of the iron species and acid sites. *Appl. Catal., A.*, 2012, **441–442**, 30–41.
9. Kowalska-Kuś J., Held A., Nowińska K. Oxydehydrogenation of ethane and propane over alkaline metal modified Fe-ZSM-5 zeolites. *Catal. Lett.*, 2010, **136**(3–4), 199–208.
 10. Sánchez-Galofré O., Segura Y., Pérez-Ramírez J. Deactivation and regeneration of iron-containing MFI zeolites in propane oxidative dehydrogenation by N₂O. *J. Catal.*, 2007, **249**, 123–133.
 11. Kondratenko E.V., Pérez-Ramírez J. Oxidative functionalization of propane over FeMFI zeolites: Effect of reaction variables and catalyst constitution on the mechanism and performance. *Appl. Catal., A.* 2004, **267**(1–2), 181–189.
 12. Sathu N.K., Sazama P., Valtchev V., Bernauer B., Sobalik Z. Oxidative dehydrogenation of propane over Fe-BEA catalysts. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 2008, **174**, Part B, 1127–1130.
 13. Bulánek R., Wichterlová B., Novoveská K., Kreibich V. Oxidation of propane with oxygen and/or nitrous oxide over Fe-ZSM-5 with low iron concentrations. *Appl. Catal., A.*, 2004, **264**(1), 13–22.
 14. Sazama P., Sathu N.K., Tabor E., Wichterlová B., Sklenák Š., Sobalík Z. Structure and critical function of Fe and acid sites in Fe-ZSM-5 in propane oxidative dehydrogenation with N₂O and N₂O decomposition. *J. Catal.*, 2013, **299**, 188–203.
 15. Pérez-Ramírez J., Gallardo-Llamas A. N₂O-mediated propane oxidative dehydrogenation over steam-activated iron zeolites. *J. Catal.*, 2004, **223**(2), 382–388.
 16. Ansari M.B., Park S.-E. Carbon dioxide utilization as a soft oxidant and promoter in catalysis. *Energy Environ. Sci.*, 2012, **5**, 9419–9437.
 17. Michorczyk P., Ogonowski J., Zenczak K. Activity of chromium oxide deposited on different silica supports in the dehydrogenation of propane with CO₂ - A comparative study. *J. Mol. Catal. A.*, 2011, **349**, 1–12.
 18. Kocoń M., Michorczyk P., Ogonowski J. Effect of supports on catalytic activity of chromium oxide-based catalysts in the dehydrogenation of propane with CO₂. *Catal. Lett.*, 2005, **101**, 53–57.
 19. Xu B., Zheng B., Hua W., Yue Y., Gao Z. Support effect in dehydrogenation of propane in the presence of CO₂ over supported gallium oxide catalysts. *J. Catal.*, 2006, **239**(2), 470–477.
 20. Zheng B., Hua W., Yue Y., Gao Z. Dehydrogenation of propane to propene over different polymorphs of gallium oxide. *J. Catal.*, 2005, **232**, 143.
 21. Chen M., Xu J., Su F.-Z., Liu Y.-M., Cao Y., He H.-Y., Fan K.-N. Dehydrogenation of propane over spinel-type gallia-alumina solid solution catalysts. *J. Catal.*, 2008, **256**(2), 293–300.
 22. Kurmach M.M., Konyshva K.M., Yaremov P.S., Shvets O.V., Fetiukhin V.M., Shcherban N.D. Hierarchical zeolites as efficient catalysts for dehydration of substituted indanols. *J. Solid State Chem.*, 2022, **309**, 122942.
 23. Kurmach M.M., Yaremov P.S., Tsyryna V.V., Skoryk M.O., Shvets O.V. Effect of template structure and synthesis conditions on the adsorption and acid properties of hierarchical Titanosilicate MTW Zeolites. *Theor. Exp. Chem.*, 2015, **51**, 216–223.
 24. Boichuk T.M., Orlik S.N. Effect of the composition and method of preparation of iron-containing and cobalt-containing catalysts on the combined reduction of NO and N₂O by hydrocarbons. *Theor. Exp. Chem.*, 2009, **45**, 386–391.
 25. Orlik S.N., Mironyuk T.V., Boichuk T.M. Structural functional design of catalysts for conversion of nitrogen(I, II) oxides. *Theor. Exp. Chem.*, 2012, **48**, 73–97.
 26. Orlyk S.M., Kantserova M.R., Chedryk V.I., Kyriienko P.I., Balakin D.Yu., Millot Y., Dzwigaj S. Influence of Acid-Base Surface Characteristics of GA_nSIBEA Zeolites on their Catalytic Properties in the Process of Oxidative Dehydrogenation of Propane to Propylene with Participation of CO₂. *Theor. Exp. Chem.*, 2021, **56**, 387–395.
 27. Ren Y., Wang J., Hua W., Yue Y., Gao Z. Ga₂O₃/HZSM-48 for dehydrogenation of propane: Effect of acidity and pore geometry of support. *J. Ind. Eng. Chem.* 2012, **18**, 731–736.

Надійшла до редакції 01.07.2024

Oxidative dehydrogenation of propane with the participation of mild oxidants (N₂O and CO₂) on metal(oxide)-zeolite catalysts

Valeriy Chedryk, Tetiana M. Boichuk, Mykhailo M. Kurmach, Pavlo S. Yaremov,
Andriy Yu. Kapran, Svitlana M. Orlyk

*L.V. Pisarzhevskii Institute of Physical Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
31 Prosp. Nauky, Kyiv, 03028, Ukraine, e-mail: orlyk@inphyschem-nas.kiev.ua*

The paper presents the results of the study of textural and acidic characteristics of metal (oxide)-zeolite compositions M-BEA (MTW, MOR, ZSM-5) (M = Ga, Fe, Co, In) and their influence on catalytic properties in the oxidative dehydrogenation of propane to propylene with the participation of CO₂ and N₂O/ODP-CO₂ (N₂O). The ODP-N₂O process was investigated on indium-, cobalt-, and iron-oxide compositions based on zeolites of structural types BEA, MOR, and ZSM-5 (H-form). The best indices of propylene production were achieved on the sample 10 %Fe₂O₃/H-ZSM-5 at the temperature 400 °C: the selectivity of formation and yield of propylene are S_{C₃H₆} = 40 % and Y_{C₃H₆} = 21 % at the conversion of C₃H₈ – 53 % and N₂O – 85 %. In the ODP-CO₂ process, among the samples of gallium-containing zeolites of the MTW, BEA, and MOR structure (for the Si/Ga ratio = 15-24), higher indices of selectivity are 70 % and propylene yield – 26 % (at X_{C₃H₈} = 37.5 %, 600 °C), were achieved on the Ga_{5.0}MTW catalyst (Si/Ga = 24), which is characterized by a developed mesoporous structure, the largest surface (S_{BET} = 585 m²/g) and the highest concentration of weak, medium and strong acid Lewis sites (according to the FTIR-Py data).

Keywords: oxidative dehydrogenation of propane, metal (oxide) zeolite compositions, H-ZSM-5, MTW, surface acidity