

CrO_x-ZrO₂-SiO₂ КАТАЛИЗАТОРЫ НЕОКИСЛИТЕЛЬНОГО ДЕГИДРИРОВАНИЯ ПРОПАНА, ПРИГОТОВЛЕННЫЕ МЕТОДОМ ПРОПИТКИ И ОДНОСТАДИЙНЫМ ОСАЖДЕНИЕМ КОМПОНЕНТОВ

**© Е. В. Голубина, И. Ю. Каплин, А. В. Городнова, Е. С. Локтева,
О. Я. Исайкина, К. И. Маслаков**

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, химический факультет,
119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3
E-mail: golubina@kge.msu.ru

Поступила в Редакцию 1 декабря 2022 г.
После доработки 25 декабря 2022 г.
Принята к публикации 25 декабря 2022 г.

Проведено сравнение серий катализаторов общего состава CrO_x-ZrO₂-SiO₂, приготовленных двумя способами: 1) одностадийным осаждением всех компонентов, 2) введением CrO_x пропиткой носителя ZrO₂-SiO₂. Содержание CrO_x варьировали от 4 до 9 мас% в предположении стехиометрии Cr₂O₃. Катализаторы охарактеризованы методами рентгенофазового анализа, спектроскопии комбинационного рассеяния, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, температурно-программированного восстановления водородом, термического анализа, электронной микроскопии. Каталитическую активность сравнивали в реакции неокислительного дегидрирования пропана в проточной системе с неподвижным слоем катализатора. Одностадийный метод синтеза обеспечивает равномерное распределение оксидов хрома в катализаторе. Присутствие предшественника кремнезема в ходе осаждения ингибирует кристаллизацию Cr₂O₃ и ZrO₂ и обеспечивает на поверхности тесный контакт координационно-ненасыщенных центров Zr⁴⁺ с центрами Cr³⁺, что является причиной более высокой активности катализаторов, приготовленных одностадийным методом. Причиной низкой активности катализаторов, приготовленных методом пропитки, является образование крупных частиц Cr₂O₃, неравномерно распределенных по поверхности. В процессе реакции неокислительного дегидрирования пропана происходит закоксовывание поверхности катализаторов, приводящее к снижению активности. Показана эффективность кратковременной обработки на воздухе при 550°C для практически полного восстановления активности катализаторов, приготовленных одностадийным методом.

Ключевые слова: дегидрирование пропана; пропилен; оксидные катализаторы; оксид хрома; регенерация

DOI: 10.31857/S0044461822110020; EDN: GQGXKA

Алкены являются важным сырьем и промежуточными продуктами нефтехимической и химической промышленности. Традиционно пропилен получают в процессах каталитического и парового крекинга, в которых он образуется в качестве побочного продукта [1]. Кроме того, пропилен выделяют из про-

дуктов превращения метанола в олефины и синтеза Фишера–Тропша [1]. Однако эти процессы не могут обеспечить растущий мировой спрос на пропилен. Поэтому актуальной как с научной, так и с экономической точки зрения является разработка процессов целевого получения пропилена [1, 2].

Наиболее привлекательным и перспективным для промышленного применения является дегидрирование пропана в пропилен [1, 3, 4]. Этот процесс может быть реализован в окислительном либо неокислительном вариантах. Окислительное дегидрирование алканов — необратимая экзотермическая реакция, характеризующаяся высокими значениями конверсии и выхода олефинов [4, 5]. Основным недостатком окислительного дегидрирования является неизбежное окисление пропана и пропилена до кислородсодержащих органических молекул и CO_x , приводящее к потерям углеводородного сырья и выделению парникового газа CO_2 , что способствует глобальному изменению климата [6]. Неокислительное дегидрирование пропана в пропилен лишено этого недостатка, но термодинамика этого процесса не столь благоприятна. Реакция неокислительного дегидрирования пропана эндотермическая (значение изменения энтальпии реакции при 25°C равно $124 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$), и в ходе ее протекания происходит увеличение объема реакционной смеси [7, 8]. Следовательно, ее проведение требует низких давлений и высоких температур. Большие энергозатраты на обогрев реактора усложняют его конструкцию [8]. Повышение температуры благоприятствует протеканию побочных реакций, таких как гидрогенолиз и олигомеризация, что приводит к коксообразованию и дезактивации катализатора [9]. Оптимальная температура проведения реакции неокислительного дегидрирования пропана находится в узком диапазоне от 500 до 600°C . Наиболее перспективным способом повышения эффективности неокислительного дегидрирования пропана является оптимизация конструкции катализатора. Поскольку кокс обычно удаляют с катализатора на стадии окислительной регенерации, эффективный катализатор должен характеризоваться низкой скоростью коксообразования и стабильностью в условиях регенерации [1].

Одной из ведущих промышленных технологий дегидрирования парафинов является процесс Catofin®–Catadiene®, в котором используют катализаторы $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$, промотированные щелочными и щелочноземельными металлами [2]. Эти промоторы способствуют активации насыщенных углеводородов, известных своей инертностью и слабым взаимодействием с поверхностью катализатора [10, 11]. Относительно быстрое закоксовывание катализатора требует проведения стадий регенерации, в ходе которых при сгорании кокса происходят локальные перегревы поверхности катализатора [1]. Перегрев промышленных катализаторов $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ приводит к химическому взаимодействию частиц Cr^{3+} с носителем с образованием неактивной фазы шпинели

[12, 13]. В качестве одного из решений этой проблемы в литературе предлагается использование в качестве носителей SiO_2 [14], ZrO_2 [15] или мезопористых силикатов типа MCM-41 [16].

Перспективной альтернативой Al_2O_3 является ZrO_2 [15]. Синергический эффект совместного присутствия диспергированного Cr_2O_3 и координационно-ненасыщенных катионов циркония ($\text{Zr}_{\text{cus}}^{4+}$) рассматривается как ключевой фактор повышения эффективности катализаторов дегидрирования пропана [17, 18]. Хорошо диспергированные центры $\text{Zr}_{\text{cus}}^{4+}$ эффективны в активации связи C—H в алканах $\text{C}_1\text{—C}_4$, что благоприятствует протеканию дегидрирования [19, 20]. Важная роль координационно-ненасыщенных центров $\text{Zr}_{\text{cus}}^{4+}$ показана на примере катализаторов LaZrO_x , Ru/LaZrO_x и Rh/LaZrO_x [15], а также для ZrO_2 , модифицированного Y_2O_3 и V_2O_5 [15, 21]. Образование центров $\text{Zr}_{\text{cus}}^{4+}$ зависит от кристалличности диоксида циркония, что также является важным фактором, влияющим на эффективность катализатора.

Равномерное распределение компонентов может быть достигнуто одновременным совместным формированием всех компонентов $\text{CrO}_x\text{—ZrO}_2\text{—SiO}_2$ катализатора [22]. Такой способ обеспечивает тесный контакт Cr-, Zr- и Si-прекурсоров, что приводит к образованию координационно-ненасыщенных центров Zr^{4+} и высокодисперсных частиц Cr^{3+} . Основным недостатком одностадийного совместного осаждения является возможность включения оксидов хрома в объем частицы катализатора, что делает их недоступными для реагентов.

Цель работы — сравнение эффективности неокислительного дегидрирования пропана (конверсия пропана и селективность по пропилену) в присутствии катализаторов, синтезированных одностадийным методом, и их аналогов, в которые оксид хрома вводили методом пропитки, а также определение возможности регенерации катализаторов путем кратковременной окислительной обработки.

Экспериментальная часть

Для синтеза катализаторов использовали $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ (99.5%, Acros Organics), $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (99.2%, АО «ЛенРеактив»), бромид цетилтриметиламмония (99%, BioChemica), гидроксид тетраметиламмония (25%-ный водный раствор, Acros Organics) и тетраэтоксисилан (ч.д.а., Sigma-Aldrich, кат. номер 78-10-4).

Серию катализаторов CrZrSi готовили одностадийным осаждением компонентов по методике, опи-

санной в [22]. Высушенные образцы прокаливали на воздухе при 600°C в течение 5 ч. Образец двойного оксида ZrO₂-SiO₂ (далее обозначен ZrSi), приготовленный по той же методике, но без использования Cr(NO₃)₃, использовали в качестве носителя.

Серию катализаторов Cr/ZrSi готовили методом пропитки носителя ZrSi водным раствором Cr(NO₃)₂. Полученную суспензию перемешивали и медленно выпаривали растворитель на водяной бане. Затем образец прокаливали на воздухе при 600°C в течение 5 ч.

Во всех образцах мольное отношение [Zr + Cr]/Si = 0.8. Содержание оксида хрома в образцах составляло 4, 7 и 9 мас% в предположении стехиометрии Cr₂O₃. Содержание хрома контролировали методом атомно-абсорбционной спектроскопии с использованием прибора Scientific iCE 3000 (Thermo Fisher), оно совпадало с целевыми значениями. Далее в работе цифра перед названием образца соответствует содержанию Cr₂O₃.

Изотермы адсорбции-десорбции N₂ регистрировали на приборе Autosorb 1 (Quantachrome). Перед проведением измерений образцы дегазировали в ячейке прибора в течение 3 ч при 200°C. Расчет величин удельной поверхности проводили методом Брунауэра-Эммета-Теллера. Для корректного учета вклада микро- и мезопор объем и средний размер пор рассчитывали методом функционала плотности по изотерме адсорбции азота. Обработку данных и расчеты проводили с помощью пакета программ, входящих в комплектацию прибора.

Электронные микрофотографии катализаторов получали на сканирующем электронном микроскопе JSM-6000 Neoscope (JEOL), оснащенный приставкой для локального энергодисперсионного анализа. Изображения получали также методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборе JEM 2100F/UHR (JEOL).

Исследование методом спектроскопии комбинационного рассеяния (КР-спектроскопия) проводили на приборе LabRAM HR 800 UV (Horiba JobinYvon) с использованием аргонового лазера с длиной волны 514 нм. Спектры рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) регистрировали с использованием спектрометра Axis Ultra DLD (Kratos Analytical).

Дифрактограммы образцов регистрировали с использованием порошкового дифрактометра Ultima IV (Rigaku) (CuK_α-излучение, 1.5418 Å). Диапазон углов съемки 2θ составлял от 20° до 70° с шагом 0.02°. Анализ фазового состава проводили сравнением с данными библиотеки JCPDS PDF2 (база данных ICDD).

Температурно-программированное восстановление водородом (ТПВ-H₂) проводили на анализаторе хемосорбции УСГА-101 (ООО «УНИСИТ»). Навеску катализатора (около 50 мг) загружали в кварцевый реактор, выдерживали при 150°C в течение 30 мин в потоке аргона (Марка «А», ООО «ПГС-сервис»), после чего охлаждали до 30°C и вместо аргона начинали подавать смесь 5% H₂/Ar (техническая газовая смесь, ООО «ПГС-сервис») со скоростью газового потока 30 мл·мин⁻¹. ТПВ-H₂ проводили в условиях линейного нагрева от 30 до 900°C со скоростью 5, 10 и 15 град·мин⁻¹. Изменение состава газовой смеси на выходе из реактора фиксировали с помощью детектора по теплопроводности. Калибровку сигнала детектора проводили по восстановлению NiO. Значение эффективной энергии активации восстановления определяли методом Киссинджера в соответствии с уравнением

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right) = -\left(\frac{E_A}{R}\right)\frac{1}{T_m} + \ln\left(\frac{AR}{E_A}\right), \quad (1)$$

где T_m — температура, соответствующая максимальной скорости восстановления; β — скорость нагрева; E_A — эффективная энергия активации; A — предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса.

Термический анализ проводили на синхронном термическом анализаторе STA 449C Jupiter (Netzsch). Навеску образца нагревали от 40 до 900°C со скоростью 10 град·мин⁻¹ в газовом потоке, полученном смешением воздуха (80 мл·мин⁻¹) и аргона (40 мл·мин⁻¹). В ходе анализа регистрировали изменение массы, тепловые эффекты и масс-спектр газового потока на выходе.

Неокислительное дегидрирование пропана проводили в проточной системе с использованием трубчатого кварцевого реактора с неподвижным слоем катализатора на проточной каталитической установке УЛКат-1 (ООО «УНИСИТ»), оснащенной трехзонной трубчатой печью, термопарой, регуляторами температуры и расхода газа. Управление установкой проводили с использованием программы CatUnit. В реактор между слоями кварцевой ваты загружали 100 мг катализатора (фракция 250–500 мкм). Реакцию проводили при температурах 500, 550 и 600°C и общем давлении 1 бар. Катализатор предварительно нагревали до температуры реакции в токе азота (20 мл·мин⁻¹), а затем подавали реакционную смесь (40 об% C₃H₈, 60 об% N₂) со скоростью $F_0 = 30$ мл·мин⁻¹. Пробы для анализа отбирали на выходе из реактора с помощью шестиходового крана, соединенного газовым хроматографом.

Анализ продуктов проводили на газовом хроматографе Кристалл-5000.2 (ЗАО СКБ «Хроматэк»), оснащенный капиллярной колонкой Al_2O_3 «S» HP-PLOT (30 м, id 0.53 мм, Agilent) и пламенно-ионизационным детектором. Для эффективного, полного и достоверного анализа состава реакционной смеси предварительно были определены время удерживания и калибровочные коэффициенты для пропана и продуктов реакции. Для этой цели анализировали стандартные смеси известного состава.

Конверсию пропана $X(C_3H_8)$ и селективность образования продуктов $S(i)$ рассчитывали по уравнениям (2) и (3) соответственно.

$$\% = \frac{X(C_3H_8), \sum_{i(\text{продукты})} f(i)A(i)}{\sum_{i(\text{продукты})} f(i)A(i) + f(C_3H_8)A(C_3H_8)} \cdot 100\%, \quad (2)$$

$$S(i), \% = \frac{f(i)A(i)}{\sum_{i(\text{продукты})} f(i)A(i)} \cdot 100\%, \quad (3)$$

где $A(i)$ и $f(i)$ — площадь хроматографического пика и калибровочный коэффициент для соединения i (пропилен, метан, этилен и др.) соответственно.

Начальную скорость образования пропилена оценивали по формуле для дифференциального проточного реактора с неподвижным тонким слоем катализатора

$$r_0(C_3H_6) = F_0 \frac{x(C_3H_6)}{V_m m_{\text{кат}}}, \quad (4)$$

где F_0 — общая объемная скорость потока ($\text{мл} \cdot \text{мин}^{-1}$), $x(C_3H_6)$ — мольная доля пропилена в смеси, V_m —

молярный объем ($22\,400 \text{ мл} \cdot \text{моль}^{-1}$), $m_{\text{кат}}$ — навеска катализатора (г).

Испытания на стабильность проводили с использованием 200 мг катализатора при 550°C . Примерно через 200 мин после начала реакции катализатор регенерировали в том же реакторе при 550°C , переключая входной газовый поток сначала на N_2 в течение 5 мин, затем на воздух в течение 30 мин и снова на N_2 в течение 5 мин. После этого переключали входящий газовый поток на реакционную смесь и начинали второй цикл каталитического эксперимента.

Обсуждение результатов

Удельная поверхность образцов CrZrSi примерно одинаковая, для 4CrZrSi и 7CrZrSi она оказалась выше, чем для носителя ZrSi (табл. 1). Таким образом, добавление прекурсора хрома при совместном осаждении не приводило к снижению пористости ZrSi. Образцы, полученные методом пропитки, характеризуются меньшими значениями удельной поверхности, но несколько большим размером пор по сравнению с носителем ZrSi. Такое изменение свидетельствует о блокировке микропор носителя ZrSi при его пропитке $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$.

Морфология поверхности всех образцов оказалась схожей независимо от содержания хрома в катализаторе и способа его введения (рис. 1). Анализ карт распределения элементов показал, что распределение хрома по поверхности различается при использовании разных способов его введения. Совместное осаждение обеспечивает равномерное распределение Cr, Zr и Si независимо от содержания хрома в катализаторе. Равномерное распределение достигается за счет взаимодействия предшественников компонентов при

Таблица 1
Физико-химические характеристики катализаторов

Образец	Cr_2O_3 ,* мас%	Удельная площадь поверхности, $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	Диаметр пор, нм	Объем пор, $\text{мл} \cdot \text{г}^{-1}$	Состав поверхности	
					Cr_2O_3 , мас%	Zr:Si, мольн.
ZrSi	—	464	3.2	0.31	0	1:2.1
4CrZrSi	4.47 ± 0.03	517	3.8	0.39	1.4	1:2.1
7CrZrSi	6.89 ± 0.07	518	3.8	0.42	2.9	1:2.4
9CrZrSi	9.28 ± 0.07	443	3.8	0.72	2.7	1:2.3
4Cr/ZrSi	4.15 ± 0.03	285	4.3	0.33	3.5	1:1.9
7Cr/ZrSi	6.69 ± 0.05	276	4.9	0.22	7.5	1:2.0
9Cr/ZrSi	9.96 ± 0.06	263	4.9	0.21	8.9	1:2.1

* Содержание хрома по данным атомно-абсорбционной спектроскопии, рассчитанное в предположении стехиометрии Cr_2O_3 .

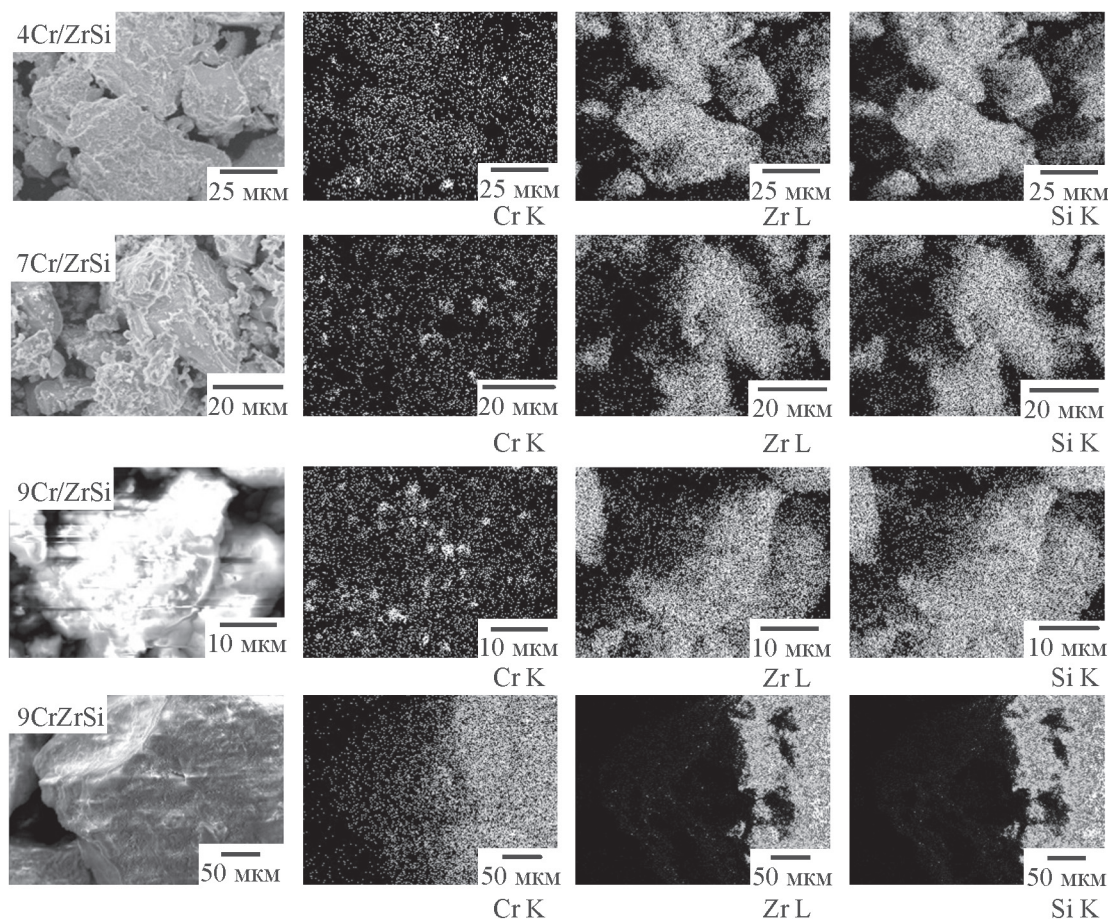


Рис. 1. Изображения фрагментов поверхности и карты распределения элементов по поверхности образцов катализаторов, полученных методом пропитки (Cr/ZrSi) и совместным осаждением компонентов (CrZrSi).

Цифра в обозначении катализатора соответствует содержанию (мас%) хрома в расчете на Cr₂O₃.

их одновременном присутствии в системе в процессе совместного осаждения.

Распределение Zr и Si в образцах Cr/ZrSi также однородно, поскольку носитель синтезировали тем же методом совместного осаждения. При использовании метода пропитки однородное распределение Cr не достигается. Во всех образцах Cr/ZrSi хорошо заметны области повышенной концентрации хрома (рис. 1). Элементный анализ, проведенный методом энергодисперсионной спектроскопии, показал, что содержание хрома на поверхности Cr/ZrSi катализаторов выше по сравнению с CrZrSi. Это связано с тем, что при нанесении методом пропитки хром находится на поверхности носителя, тогда как при совместном осаждении часть хрома находится в объеме. В образцах CrZrSi содержание хрома на поверхности заметно увеличивается при повышении содержания Cr₂O₃ от 3 до 7 мас%, но дальнейшее увеличение до 9 мас% не приводит к обогащению поверхности хромом. Для обеих серий катализаторов молярное соотношение

Zr/Si на поверхности было примерно одинаковым и близким к теоретически заданному.

На дифрактограммах образцов (рис. 2, а) отсутствуют рефлексы, относящиеся к кристаллическим модификациям ZrO₂ и SiO₂, что свидетельствует о рентгеноаморфном состоянии этих компонентов. Отсутствие кристаллических фаз при совместном осаждении связано с образованием связей Si—O—Zr, которые препятствуют кристаллизации [22]. В результате образец остается аморфным даже после прокаливания при 600°C. Рефлексов, соответствующих Cr₂O₃, на дифрактограммах CrZrSi не наблюдается. Отсутствие отдельной фазы Cr₂O₃ при совместном осаждении может быть связано с образованием связей Cr—O—Si, препятствующих кристаллизации Cr₂O₃. В случае образцов, полученных методом пропитки, напротив, на дифрактограммах присутствуют слабоинтенсивные рефлексы при 2θ = 24.5°, 34.4°, 55.1°, которые соответствуют α-Cr₂O₃ (ICDD PDF JCPDS No. 038-1479). Эти рефлексы становятся хоро-

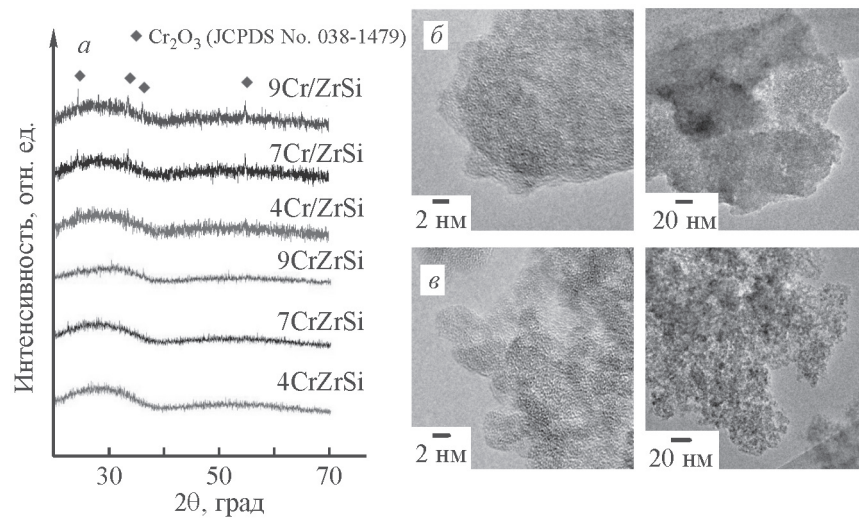


Рис. 2. Дифрактограммы исходных катализаторов CrZrSi, полученных совместным осаждением компонентов, и Cr/ZrSi, полученных методом пропитки (а), и электронные микрофотографии катализаторов 9Cr/ZrSi (б) и 9CrZrSi (в).

Цифра в обозначении катализатора соответствует содержанию (мас%) хрома в расчете на Cr₂O₃.

шо различимыми при увеличении содержания хрома в образцах Cr/ZrSi. Обнаружить частицы оксидов хрома методом ПЭМ (рис. 2, б, в) не удалось из-за их низкой контрастности по отношению к другим компонентам катализаторов (ZrO₂ и SiO₂). На микрофотографиях ПЭМ не обнаружено крупных кристаллитов, что согласуется с результатами исследований другими физико-химическими методами.

В КР-спектрах всех образцов (рис. 3) отсутствуют линии кристаллических ZrO₂ и SiO₂, что подтверждает их аморфное или высокодисперсное состояние и согласуется с результатами РФА. Присутствие в КР-спектре линии при 700 см⁻¹ соответствует высо-

кой неупорядоченности в кислородной подрешетке ZrO₂ вследствие большого содержания анионных вакансий [23]. Увеличение интенсивности этой линии с повышением содержания хрома связано с дополнительным вкладом от хромовых шпинелеподобных структур и ионов Cr³⁺, октаэдрически координированных с кислородом, которые дают сигнал в КР-спектре в этой же области [24]. Этот факт подтверждает взаимодействие компонентов в образцах CrZrSi, полученных методом совместного осаждения. Интенсивность линии при 700 см⁻¹ сравнима для 4CrZrSi и 4Cr/ZrSi. Увеличение содержания хрома в образцах, полученных методом пропитки, не

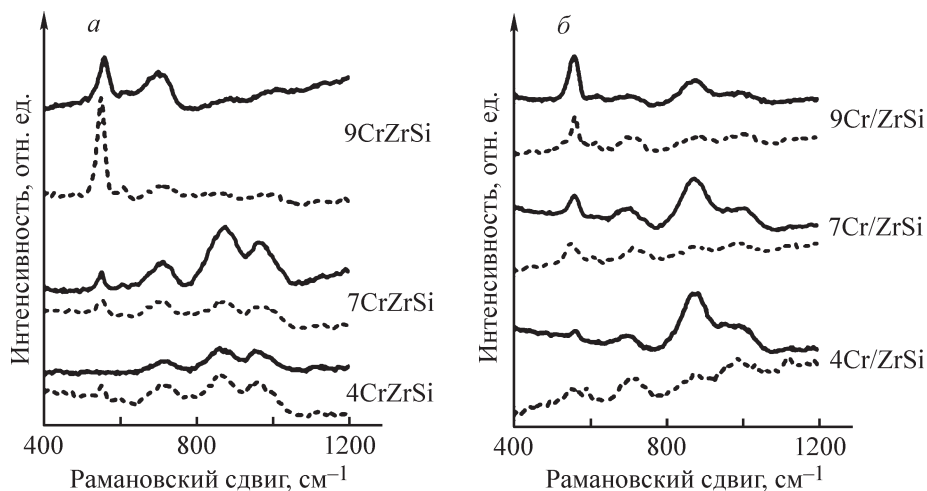


Рис. 3. КР-спектры исходных образцов (сплошная линия) и после стадии регенерации (пунктирная линия) катализаторов серий: CrZrSi, приготовленных совместным осаждением компонентов (а), и Cr/ZrSi, приготовленных методом пропитки (б).

Цифра в обозначении катализатора соответствует содержанию (мас%) хрома в расчете на Cr₂O₃.

приводит к росту интенсивности этой линии. По-видимому, при пропитке носителя ZrSi солью хрома шпинельные формы не образуются, а присутствие линии 700 см⁻¹ обусловлено только структурной неупорядоченностью O-подрешетки циркония в ZrSi. Таким образом, в серии Cr/ZrSi хром не взаимодействует с носителем. Меньшая интенсивность полосы 700 см⁻¹ для 9Cr/ZrSi по сравнению с 7Cr/ZrSi может быть вызвана блокировкой позиций Zr⁴⁺ нанесенным оксидом хрома.

Все остальные линии в КР-спектрах обусловлены присутствием различных форм хрома. Линии в области 960–858 см⁻¹ относятся к оксиду Cr⁶⁺, а отсутствие полос в области 300–200 см⁻¹ указывает на образование изолированных частиц CrO_x [25]. Полоса при 557 см⁻¹ относится к колебаниям Cr—O—Cr в Cr₂O₃ [26, 27]. Сравнение КР-спектров CrZrSi и Cr/ZrSi показывает, что одностадийный метод соосаждения минимизирует долю Cr⁶⁺ в образцах с относительно высоким содержанием хрома. Так, в 4CrZrSi весь хром находится в форме Cr⁶⁺, а в составе 9CrZrSi преобладающей формой хрома является Cr₂O₃ (рис. 3, а). Напротив, все Cr/ZrSi образцы содержат как Cr³⁺, так и Cr⁶⁺ (рис. 3, б). В этих образцах доля Cr³⁺ увеличивается с ростом содержания хрома, но заметное присутствие Cr⁶⁺ наблюдается даже на поверхности 9Cr/ZrSi.

Электронное состояние компонентов также исследовали методом РФЭС. О возможном взаимодействии судили по разнице энергий связи линий Zr3d_{5/2} и Si2p в РФЭС катализаторов относительно значений для индивидуальных оксидов ZrO₂ и SiO₂. В случае носителя ZrSi и всех катализаторов разница энергии связи составила 80.0 эВ, что является промежуточной величиной между значением, характерным для не взаимодействующих оксидов ZrO₂ и SiO₂ (79.1 эВ [28]), и значением для силиката циркония ZrSiO₄

(80.6 эВ [28]). Полученный результат подтверждает взаимодействие оксидов циркония и кремния. В то же время упорядоченной структуры силиката ZrSiO₄ в приготовленных нами катализаторах не образуется.

Состояние хрома методом РФЭС надежно определить не удалось, поскольку под действием рентгеновского излучения в процессе регистрации спектров происходило восстановление Cr⁶⁺. Такой эффект характерен для соединений Cr⁶⁺ [29], он ранее описан для катализаторов CrZrSi [22]. Относительную оценку состояния хрома на поверхности проводили посредством анализа спектров РФЭС, зарегистрированных сразу после включения рентгеновского пучка. Для серии образцов CrZrSi положение линии Cr2p_{3/2}, соответствующей Cr₂O₃ (577.5 эВ), отличается от характерного для объемного Cr₂O₃ (576.7 эВ [30]). Этот сдвиг может быть вызван образованием поверхностных форм Cr(OH)₃ [31] либо внедрением хрома в структуру ZrO₂-SiO₂ при совместном осаждении компонентов. В литературе отмечается похожий сдвиг энергии связи при внедрении Cr³⁺ в структуру цеолита [32]. Для образцов, полученных методом пропитки, положение линии Cr2p_{3/2} (576.8 эВ) соответствует объемному Cr₂O₃. Таким образом, результаты РФЭС показывают, что при использовании метода совместного осаждения происходит взаимодействие всех компонентов катализаторов. Нанесение хрома методом пропитки, напротив, приводит к образованию отдельной фазы Cr₂O₃, что согласуется с результатами рентгенофазового анализа.

Количественные данные о содержании формы Cr³⁺ (табл. 2) могут быть немного завышены вследствие восстановления Cr⁶⁺ в процессе анализа. Однако в целом для серии CrZrSi доля Cr³⁺ наименьшая в случае 7CrZrSi. Доля Cr³⁺ в образцах, полученных методом пропитки, увеличивается от 35 до 52% по мере увеличения общего содержания хрома в образцах.

Таблица 2

Результаты исследования катализаторов физико-химическими методами

Образец	Доля Cr ³⁺ в исходных катализаторах Cr ³⁺ /(Cr ⁶⁺ + Cr ³⁺), %	Эффективное значение энергии активации восстановления Cr ⁶⁺ , кДж·моль ⁻¹	Соотношение интенсивностей D и G линий* (I _D /I _G)
4CrZrSi	69	78 ± 4	0.48
7CrZrSi	47	85 ± 5	0.53
9CrZrSi	65	79 ± 4	0.64
4Cr/ZrSi	35	86 ± 1	0.55
7Cr/ZrSi	47	94 ± 6	0.65
9Cr/ZrSi	52	92 ± 1	0.62

* Соотношение интенсивностей G (1560 см⁻¹) и D (1350 см⁻¹) линий КР-спектра катализаторов.

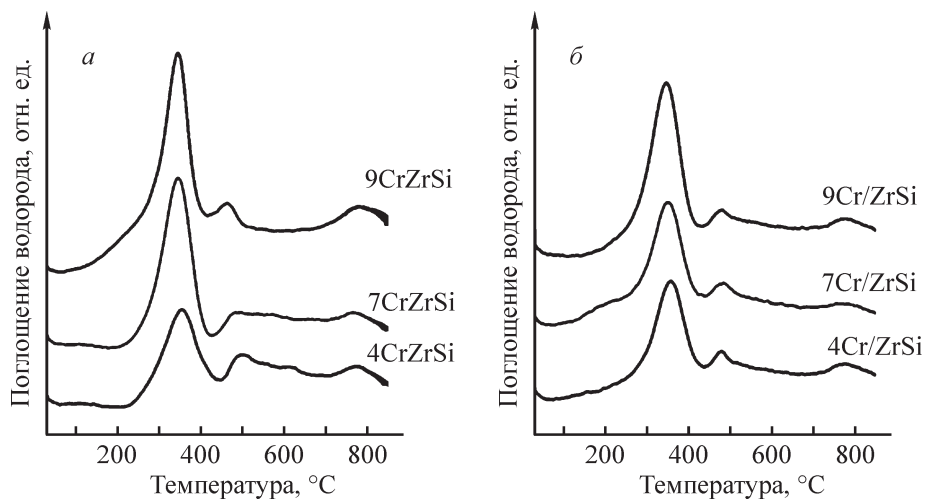


Рис. 4. Профили ТПВ-Н₂ (скорость нагрева 10 град·мин⁻¹) катализаторов: CrZrSi, приготовленных совместным осаждением компонентов (а), Cr/ZrSi, приготовленных методом пропитки (б).

Цифра в обозначении катализатора соответствует содержанию (мас%) хрома в расчете на Cr₂O₃.

Для оценки электронного состояния хрома в объеме образцов и способности этих форм к восстановлению использовали метод ТПВ-Н₂. В профилях ТПВ-Н₂ всех образцов (рис. 4) наблюдается поглощение водорода в интервале 200–650°C и слабоинтенсивный пик около 700°C. Высокотемпературный пик поглощения водорода соответствует восстановлению поверхности ZrSi [22]. Поскольку кристаллический Cr₂O₃ не восстанавливается при температурах ниже 800°C [33], низкотемпературные пики поглощения водорода относятся к восстановлению Cr⁶⁺. Основной пик с максимумом при 360°C связан с восстановлением CrO₃ [34, 35]. Небольшое плечо в области 200°C можно отнести к восстановлению нестехиометрических форм CrO_x ($x > 1.5$) [33]. Поглощение в более высокотемпературной области, 450–480°C, вызвано восстановлением высокодисперсных частиц Cr₂O₃, которые восстанавливаются при более низкой температуре по сравнению с объемной фазой [35]. Положение этого пика одинаково для всех катализаторов Cr/ZrSi. В то же время для серии CrZrSi положение этого пика восстановления смещается к низким температурам по мере повышения содержания хрома.

Для всех катализаторов получена хорошая линейная аппроксимация (коэффициент детерминации $R^2 > 0.99$) в координатах уравнения Киссинджера

$$\left[\ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right) - \frac{1}{T_m} \right].$$

Значения E_A лежат в интервале 78–95 кДж·моль⁻¹ (табл. 2), что согласуется с литературными данными [36].

Значения E_A для образцов из серии Cr/ZrSi выше по сравнению с образцами из серии CrZrSi с тем же

содержанием хрома. Таким образом, можно отметить, что восстановление Cr⁶⁺ в катализаторах CrZrSi происходит легче, чем в образцах, полученных методом пропитки.

Сравнение эффективности серий катализаторов CrZrSi и Cr/ZrSi в неокислительном дегидрировании пропана проводили по величинам конверсии пропана и селективности образования пропилена (рис. 5). Все каталитические данные получены в условиях кинетической области протекания реакции. В выбранных условиях различия в конверсии и селективности обусловлены различиями в скорости реакции в присутствии разных катализаторов, что обеспечивает надежность проведенного сравнения. Во всех случаях конверсия пропана максимальна в начальный момент реакции, а затем снижается. Основной причиной потери активности катализаторами неокислительного дегидрирования пропана является зауглероживание [17, 22]. Сравнение результатов каталитических опытов выявило различия для образцов, различающихся способом введения хрома. В присутствии всех катализаторов Cr/ZrSi конверсия пропана была примерно одинаковой независимо от содержания хрома. Для образцов серии CrZrSi, напротив, $X(\text{C}_3\text{H}_8)$ увеличивалась по мере увеличения количества хрома в образцах. Повышение температуры реакции приводило к повышению конверсии. В присутствии образцов серии Cr/ZrSi максимальное значение конверсии в выбранных условиях оказалось низким, всего 6% при 600°C. Тогда как в экспериментах с использованием катализаторов серии CrZrSi были достигнуты более высокие значения конверсии пропана, в присутствии 9CrZrSi конверсия пропана при 550 и 600°C составила 10%.

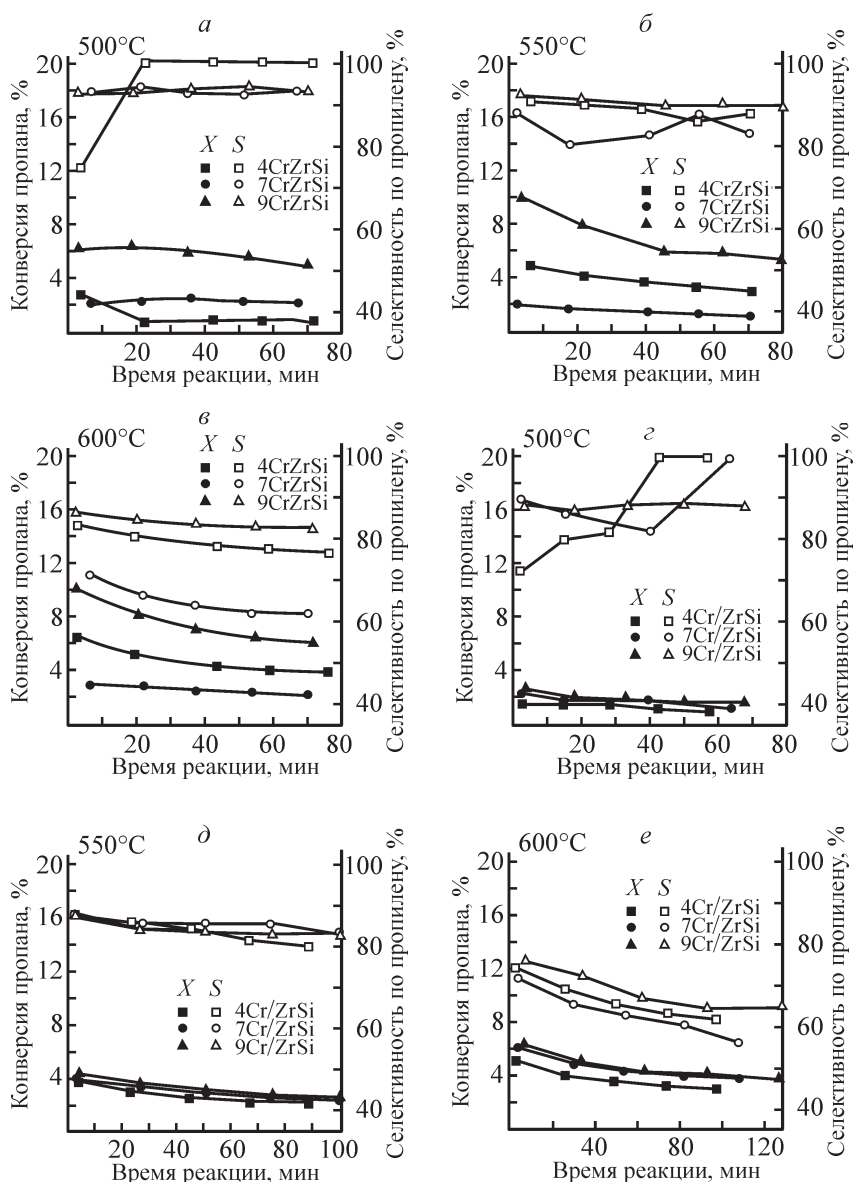


Рис. 5. Зависимость конверсии пропана и селективности образования пропилена от времени реакции в присутствии образцов серий CrZrSi, приготовленных совместным осаждением компонентов (а-в), и Cr/ZrSi, приготовленных методом пропитки (г-е), при различных температурах реакции.

Цифра в обозначении катализатора соответствует содержанию (мас%) хрома в расчете на Cr₂O₃.

Помимо основного продукта реакции (пропилена) в реакционной смеси обнаружены также побочные продукты (метан, этан и этилен). Селективность образования пропилена в присутствии образцов 7CrZrSi и 9CrZrSi практически не изменялась в зависимости от времени реакции при 500 и 550°C и лишь незначительно, менее чем на 5%, снижалась при 600°C. В присутствии 4CrZrSi с более низким содержанием хрома характер изменения $S(C_3H_6)$ зависел от температуры реакции. При 500°C селективность по пропилену возрастала от 74 до 100% в течение первых 20 мин, а затем оставалась постоянной. Этот эффект

связан с восстановлением Cr⁶⁺ до Cr³⁺ водородом, образующимся в ходе реакции дегидрирования пропана. Отсутствие схожей активации 7CrZrSi и 9CrZrSi связано с присутствием Cr³⁺ в исходных катализаторах. Снижение $S(C_3H_6)$ при 600°C связано с зауглероживанием поверхности катализатора. В присутствии катализаторов 4Cr/ZrSi и 7Cr/ZrSi селективность по пропилену при 500°C также увеличивалась в ходе каталитического эксперимента. В отличие от 4CrZrSi увеличение селективности в присутствии этих образцов происходило медленнее (около 55–80 мин), по-видимому, из-за менее быстрого восстановления

Cr^{6+} . Это объяснение подтверждается более высокими кажущимися энергиями активации восстановления Cr^{6+} , определенными методом ТПВ- H_2 , для катализаторов серии Cr/ZrSi.

Побочные продукты, метан и этилен, содержание которых увеличивается по мере протекания реакции, образуются при гидрогенолизе связей С—С в пропане. При последующем гидрировании этилена водородом, выделяющимся при дегидрировании пропана, образуется этан. Низкий выход этана объясняется малым содержанием водорода в реакционной смеси. Недостаток водорода в реакционной смеси способствует олигомеризации и коксообразованию на поверхности катализатора. Одновременное снижение конверсии пропана и $S(\text{C}_3\text{H}_6)$ в ходе реакции, наблюдаемое для образцов серии Cr/ZrSi, свидетельствует о том, что катализаторы, полученные методом пропитки, более подвержены дезактивации. Различия в каталитических свойствах катализаторов двух серий наиболее выражены при 600°C .

Анализ КР-спектров катализаторов после неокислительного дегидрирования пропана подтвердил

образование углеродных отложений на поверхности (рис. 6). В КР-спектрах практически отсутствуют линии, относящиеся к оксидам хрома (рис. 6, *a, б*), но наблюдаются интенсивные G (около 1560 см^{-1}) и D (около 1350 см^{-1}) линии, характерные для углеродных материалов [37, 38]. Соотношение интенсивностей I_D/I_G составляет 0.55–0.66 (табл. 2), что характерно для неструктурированного аморфного углерода [39, 40]. Можно отметить, что G и D линии в КР-спектрах образцов серии Cr/ZrSi более интенсивны по сравнению с образцами из серии CrZrSi. Вероятно, на поверхности CrZrSi углеродные отложения характеризуются более низкой степенью полимеризации. Это предположение подтверждается результатами термического анализа (рис. 6, *в, з*). В процессе нагревания в окислительной атмосфере эндотермический эффект при температуре 120°C соответствует десорбции воды, а экзотермические эффекты при более высоких температурах — окислению углеродных отложений, что подтверждается анализом масс-спектра выделяющихся газов. Удаление углеродных отложений с поверхности образцов, приготовленных различными

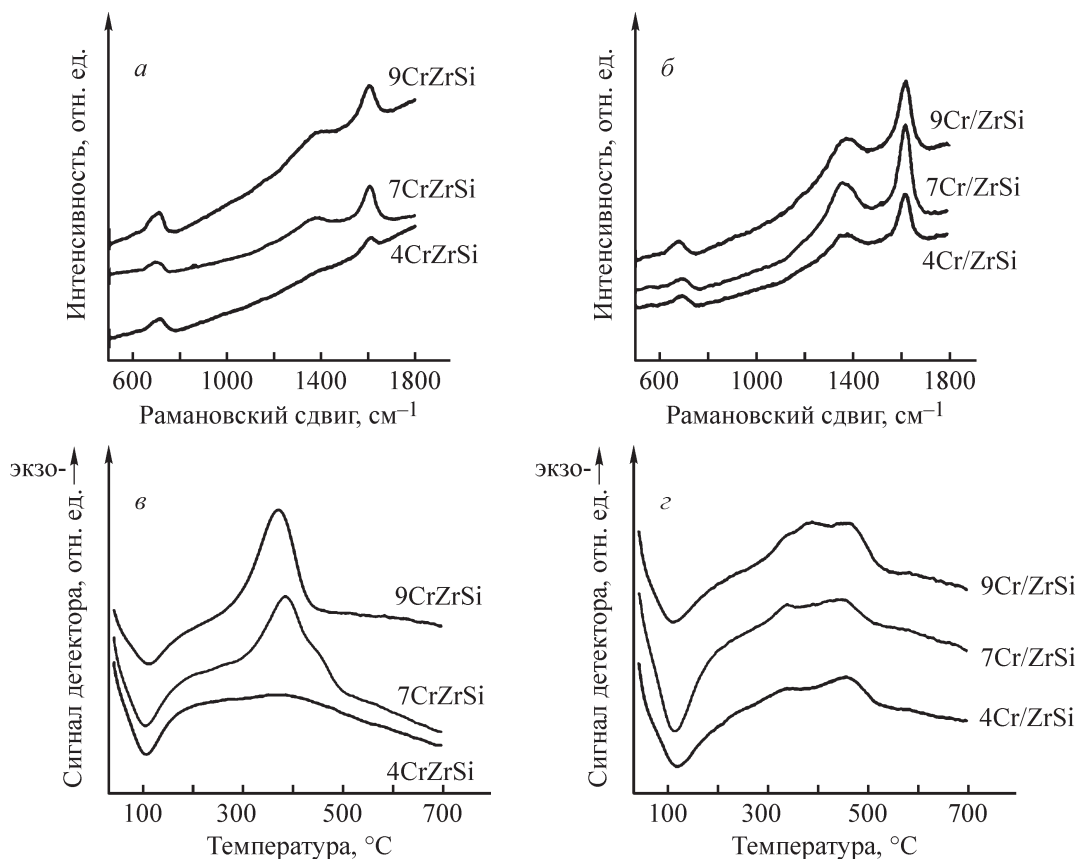


Рис. 6. КР-спектры и термограммы катализаторов после реакции неокислительного дегидрирования пропана (200 мин реакции, 550°C): CrZrSi, приготовленных совместным осаждением компонентов (*a, в*); Cr/ZrSi, приготовленных методом пропитки (*б, з*).

Цифра в обозначении катализатора соответствует содержанию (мас%) хрома в расчете на Cr_2O_3 .

методами, происходит по-разному. На термограммах катализаторов серии CrZrSi после неокислительного дегидрирования пропана (кроме 4CrZrSi) присутствует ярко выраженный экзотермический пик с максимумом примерно при 380°C. Отсутствие этого пика на термограмме катализатора 4CrZrSi объясняется его низкой активностью в дегидрировании пропана и, следовательно, небольшим количеством углеродных отложений на его поверхности. Пики на термограммах катализаторов серии Cr/ZrSi после дегидрирования пропана широкие и менее интенсивные. В области 300–500°C наблюдается не менее двух тепловых эффектов, что указывает на неоднородность углеродных отложений [41]. Результаты КР-спектроскопии и термического анализа показывают, что в серии Cr/ZrSi углеродные отложения неоднородны и более устойчивы к окислению. По-видимому, удаление кокса при окислительной обработке должно происходить легче с поверхности катализаторов серии CrZrSi.

Удаление углеродных отложений проводили с помощью кратковременной (30 мин) окислительной обработки на воздухе при 550°C. В КР-спектрах регенерированных катализаторов сигналов от углеродных отложений не обнаружено (рис. 3), но в них вновь появляются линии, соответствующие соединениям хрома. КР-спектры для регенерированных образцов серии Cr/ZrSi очень похожи на спектры исходных образцов. После регенерации доля частиц Cr³⁺ на поверхности 7CrZrSi, приготовленного совместным осаждением, осталась такой же, как и в свежем катализаторе, а на поверхности 9CrZrSi она даже возросла. Доля форм Cr⁶⁺, присутствовавших на поверхности исходного 7CrZrSi, после регенерации значительно снизилась.

Стабильность работы катализаторов и возможность их регенерации исследовали также в длительных каталитических испытаниях при 550°C. В присутствии всех образцов конверсия пропана снижалась по мере проведения реакции. В экспериментах в присутствии серии катализаторов Cr/ZrSi величина конверсии пропана не зависит от содержания хрома, тогда как в случае использования CrZrSi катализаторов X(C₃H₈) повышается по мере увеличения хрома в образце (рис. 7). Спустя 200 мин проведения реакции катализаторы подвергали окислительной регенерации воздухом в течение 30 мин при 550°C, а затем снова подавали в реактор реакционную смесь. Оказалось, что такая кратковременная обработка не приводит к повышению конверсии пропана на образцах Cr/ZrSi. В присутствии катализаторов серии CrZrSi, напротив, конверсия пропана в результате регенера-

ции повышается. В случае 7CrZrSi после регенерации начальное значение конверсии составило 6% (9% в первом цикле). В случае 9CrZrSi достигнуто полное восстановление начальной конверсии пропана.

Зависимость селективности образования пропилена отличалась в экспериментах, проведенных с использованием катализаторов, приготовленных различными методами. Так, в серии CrZrSi стабильное образование пропилена сохраняется после регенерации, хотя наблюдается небольшое (5–10%) снижение S(C₃H₆). В присутствии катализаторов, приготовленных методом пропитки, при первом использовании значение S(C₃H₆) в первом цикле за 200 мин снижается на ~10%. После стадии регенерации селективность по пропилену не повышается и продолжает снижаться.

Обобщая полученные результаты, можно предложить схему изменений, происходящих на поверхности катализаторов серий CrZrSi и Cr/ZrSi в процессе каталитических испытаний и регенерации (рис. 8). Различные методы синтеза привели к получению катализаторов различной структуры и их различным каталитическим свойствам. Во-первых, введение хрома методом пропитки приводит к большему размеру частиц оксида хрома, так как эти частицы формировались на поверхности носителя, что способствовало их росту. Крупные кристаллиты α-Cr₂O₃ неактивны в неокислительном дегидрировании пропана [42].

Совместное осаждение всех компонентов катализатора благоприятствует образованию высокодисперсных оксидных фаз за счет взаимодействия Cr-, Zr- и Si-прекурсоров [22]. По-видимому, при совместном осаждении ZrSi и CrZrSi образцов Si-содержащий каркас заметно увеличивает скорость зародышеобразования ZrO₂ и замедляет дальнейший рост зародышей и, следовательно, образование более крупных кристаллов ZrO₂. Поверхность образца, полученного совместным осаждением SiO₂ и ZrO₂, содержит центры ≡Zr—O— [43, 44], которые могут выступать в качестве адсорбционных центров для Crⁿ⁺ и подавлять кристаллизацию Cr₂O₃ в образцах CrZrSi. В результате на поверхности CrZrSi не образуются кристаллические фазы Cr₂O₃ и ZrO₂. С этой точки зрения метод совместного осаждения компонентов перспективен для синтеза хорошо диспергированных активных центров катализаторов неокислительного дегидрирования пропана.

Вторым фактором, влияющим на свойства катализатора, является степень окисления хрома. Соотношение различных окисленных форм, которые могут присутствовать в катализаторе, сказывается на каталитической активности в неокисли-

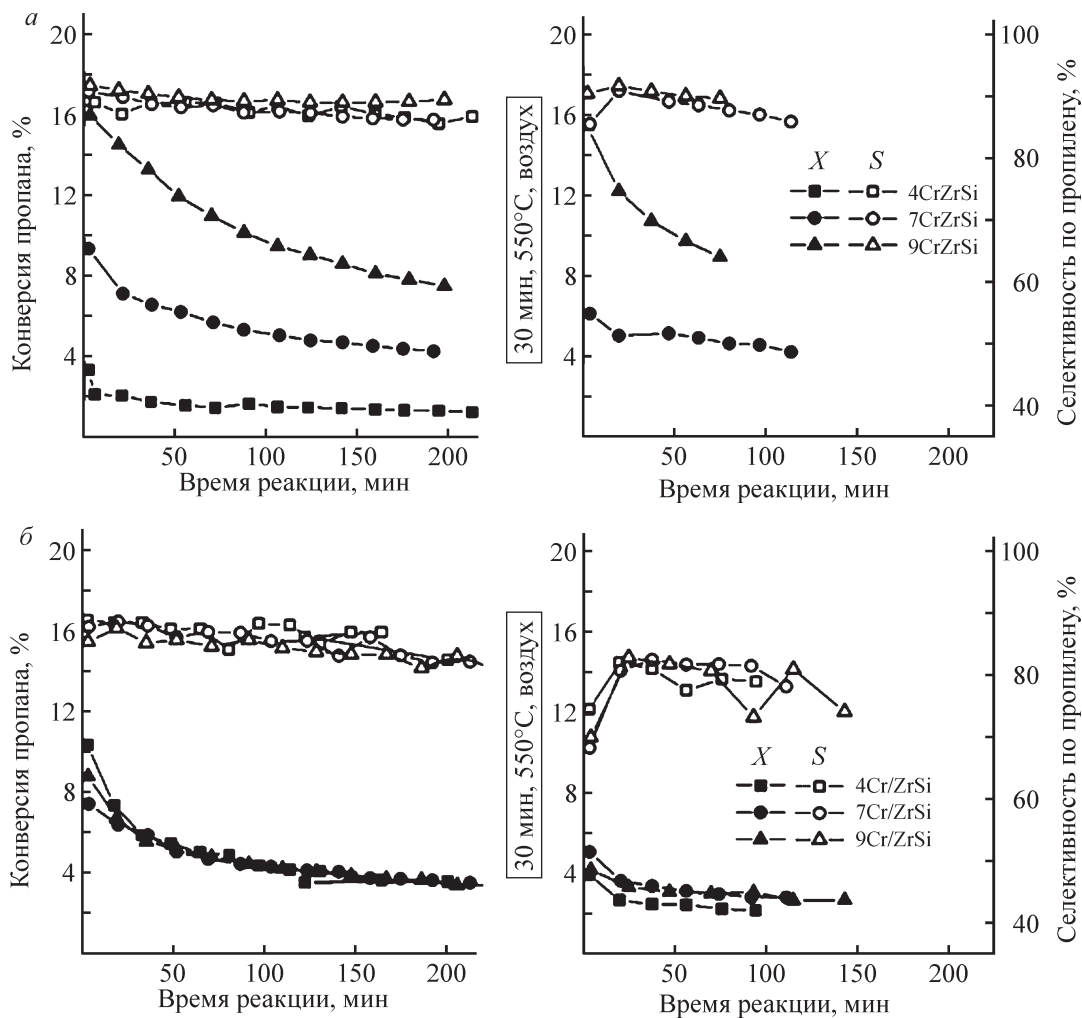


Рис. 7. Конверсия пропана и селективность образования пропилена при 550°C в длительных испытаниях и после стадии окислительной регенерации: CrZrSi, приготовленных совместным осаждением компонентов (а), и Cr/ZrSi, приготовленных методом пропитки (б).

Цифра в обозначении катализатора соответствует содержанию (мас%) хрома в расчете на Cr₂O₃.

тельном дегидрировании пропана [45]. Частицы Cr⁶⁺ или Cr⁵⁺ обычно считаются неактивными в реакции дегидрирования, тогда как поверхностные формы Cr³⁺ и Cr²⁺ могут выступать активными центрами в реакции дегидрирования, участвуя в активации C—H-связи [2, 46]. Неактивные формы Cr⁵⁺ и Cr⁶⁺ могут восстанавливаться в сильновосстановительных условиях реакции дегидрирования. В условиях реакции неокислительного дегидрирования пропана восстановление Cr⁵⁺ и Cr⁶⁺ до Cr³⁺ зафиксировано методами ультрафиолетовой и видимой спектроскопии, а также на основании анализа структуры спектров рентгеновского поглощения вблизи краев поглощения [47]. Согласно результатам КР-спектроскопии, присутствующие в катализаторах CrZrSi формы Cr⁶⁺ восстанавливаются до Cr³⁺ в условиях реакции (рис. 8, б). Доля Cr³⁺ в катализаторах CrZrSi выше

по сравнению с долей Cr³⁺ в Cr/ZrSi. Это связано с различиями в размерах частиц и подтверждается более низкими значениями кажущейся энергии активации восстановления Cr⁶⁺ в катализаторах CrZrSi. Вероятно, более медленное восстановление крупных частиц оксида хрома в Cr/ZrSi связано с диффузионными ограничениями реакций между твердым телом и газом. В результате заметная часть Cr⁶⁺ в образцах Cr/ZrSi не восстанавливается в условиях реакции (рис. 8, б'), что снижает их каталитическую активность.

Третьим фактором, который может объяснить различие в каталитической активности катализаторов двух серий, является наличие в структуре носителя дополнительных окислительно-восстановительных центров — координационно-ненасыщенных частиц Zr⁴⁺. Они способны активировать C—H-связи, обе-

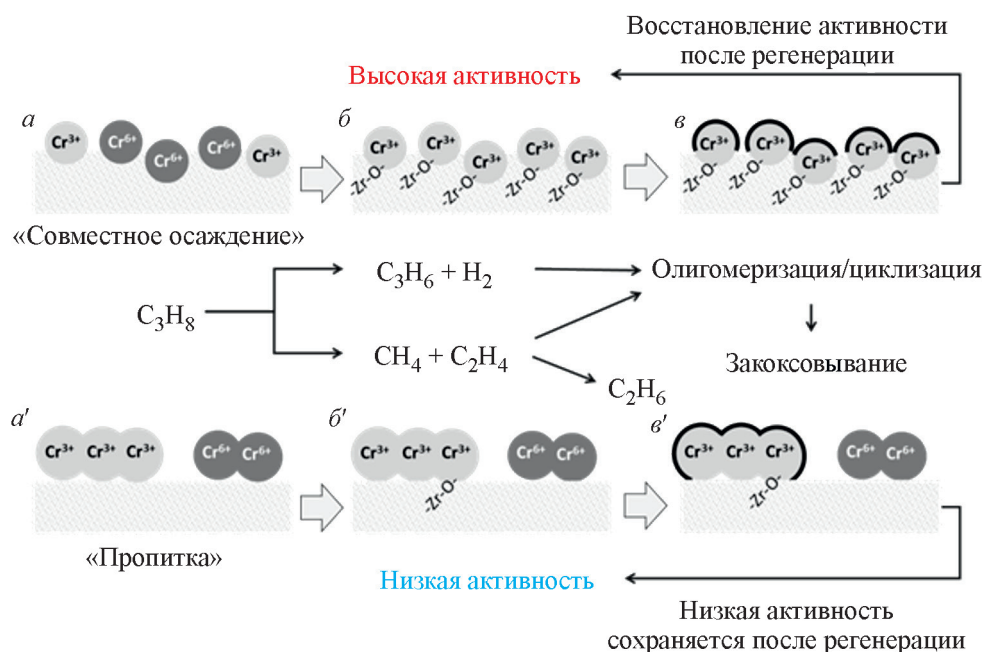


Рис. 8. Схема изменений, происходящих на поверхности катализаторов в условиях реакции неокислительного дегидрирования пропана и после стадии регенерации, для серий CrZrSi, приготовленных совместным осаждением компонентов (а–в), и Cr/ZrSi, приготовленных методом пропитки (а'–в').

спечивая синергическое действие Cr и Zr в неокислительном дегидрировании пропана [15, 17]. Влияние этого фактора ранее наблюдалось для хромоксидных катализаторов, содержащих ZrO₂ или Al₂O₃ [17, 20, 48].

Конверсия пропана на катализаторах серии Cr/ZrSi не зависит от содержания хрома. Скорее всего только часть хрома в этих катализаторах активна в дегидрировании пропана, тогда как значительная часть хрома неактивна. В катализаторах, приготовленных совместным осаждением, формируются дополнительные активные центры Zr—O—Cr, на что указывает повышение интенсивности линии при 700 см⁻¹ в КР-спектрах. Хотя метод пропитки обеспечивает высокую концентрацию хрома на поверхности, однако одновременно снижается количество точек контакта между оксидами хрома и циркония, и оптимальная структура катализатора не формируется. Одностадийный метод совместного осаждения приводит к включению части хрома в матрицу ZrO₂—SiO₂, что делает его недоступным для адсорбции реагентов. В то же время поверхность CrZrSi катализаторов содержит большое количество межфазных границ, обеспечивающих формирование дополнительных активных центров, что способствует высокой активности катализаторов этой серии.

Образование побочных продуктов (метана, этана и этилена) в самом начале каталитических испытаний

при низком уровне конверсии пропана свидетельствует о том, что целевая и побочные реакции протекают одновременно. Закоксовывание поверхности катализатора — неизбежный процесс при неокислительном дегидрировании пропана [1], приводящий к покрытию активных центров Cr₂O₃ углеродными отложениями (рис. 8, б, б') и дезактивации катализатора. Важным требованием к условиям регенерации является эффективное удаление углеродных отложений без изменения свойств активных центров. Использованная в работе кратковременная окислительная обработка оказалась неэффективной для катализаторов Cr/ZrSi (рис. 8, в'). Согласно КР-спектрам (рис. 3), с поверхности катализаторов Cr/ZrSi углеродные отложения удаляются, однако каталитические центры остаются малоактивными. Наиболее вероятной причиной является относительно высокая доля Cr⁶⁺ в регенерированных катализаторах и относительно низкое содержание активных частиц Cr₂O₃. Снижение селективности по пропилену при каталитических испытаниях регенерированных катализаторов подтвердило нестабильность активных центров.

Кратковременная окислительная обработка оказалась очень перспективной для регенерации катализаторов серии CrZrSi (рис. 8, в). Наилучший эффект, заключающийся в практически полном восстановлении исходной конверсии пропана, достигнут после обработки катализатора 9CrZrSi. При этом Cr³⁺, об-

разующийся при восстановлении Cr^{6+} в реакционной среде, не окислялся при регенерации. Об этом свидетельствует увеличение интенсивности полосы Cr^{3+} в КР-спектре регенерированного катализатора 9CrZrSi и низкая интенсивность полос Cr^{6+} в области $1000\text{--}800\text{ см}^{-1}$. Кроме того, несколько уменьшилась интенсивность полосы при 700 см^{-1} , которая характеризует структурную неупорядоченность в кислородной подрешетке ZrO_2 и октаэдрически координированных с кислородом ионов Cr^{3+} ($[\text{CrO}_6]_9^-$). Таким образом, образование высокодисперсных центров Cr^{3+} в сочетании с координационно-ненасыщенными центрами Zr^{4+} представляется важным фактором высокой эффективности катализатора в неокислительном дегидрировании пропана. Этот результат согласуется с литературными данными о промотировании ZrO_2 хромом с образованием центров Zr^{4+} в системах CrZrO_x и $\text{CrO}_x/\text{LaZrO}_x$ [17].

В опубликованном ранее исследовании показано, что активность 9CrZrSi сравнима с активностью промышленного катализатора, содержащего 20% Cr_2O_3 [22]. Полученные в настоящей работе результаты показывают, что способ внедрения оксида хрома в состав катализатора оказался ключевым фактором в достижении высокой эффективности хромсодержащих катализаторов в неокислительном дегидрировании пропана. Одностадийное совместное осаждение компонентов катализатора эффективно формирует активные центры. Такие центры менее склонны к закоксовыванию, а углеродные отложения могут быть эффективно удалены кратковременной обработкой катализатора воздухом в том же реакторе.

Выводы

Одностадийный метод совместного осаждения компонентов эффективен для синтеза катализаторов CrZrSi с высокой дисперсностью и улучшенным контактом оксидов хрома и циркония, образующих центры Cr^{3+} и Zr^{4+} , активные в реакции неокислительного дегидрирования пропана. Введение хрома методом пропитки, напротив, приводит к образованию более крупных кристаллитов Cr_2O_3 . В результате не формируется необходимый контакт между Cr^{3+} и Zr^{4+} . Это приводит к низкой активности Cr/ZrSi по сравнению с аналогами из серии CrZrSi . Образец 9CrZrSi , приготовленный совместным осаждением компонентов и с наибольшим содержанием хрома, оказался наиболее эффективным, вероятно, из-за тесного взаимодействия оксида хрома и диоксида циркония и оптимального соотношения Cr^{3+} и Zr^{4+} в этом катализаторе. В условиях неокислительного дегидрирования про-

пана присутствующие на поверхности катализатора центры Cr^{6+} восстанавливаются до Cr^{3+} , причем, по данным ТПВ- H_2 , скорость восстановления выше для катализаторов, приготовленных методом совместного осаждения компонентов.

Разная структура поверхности катализаторов CrZrSi и Cr/ZrSi сказалась на различиях в природе углеродных отложений, формирующихся на их поверхности при испытаниях в процессе неокислительного дегидрирования пропана. Углеродные отложения на поверхности CrZrSi легче удаляются в процессе окислительной обработки, что приводит к эффективному восстановлению каталитической активности. При этом в случае катализатора 9CrZrSi , приготовленного совместным осаждением компонентов и с наибольшим содержанием хрома, после стадии регенерации величина начальной конверсии пропана восстанавливается полностью.

Таким образом, одностадийный метод совместного осаждения компонентов эффективен для синтеза оксидных $\text{CrO}_x\text{--ZrO}_2\text{--SiO}_2$ катализаторов с низким содержанием хрома для неокислительного дегидрирования пропана. Катализаторы CrZrSi показали повышенную активность и селективность по пропилену. Кроме того, углеродные отложения, образовавшиеся на их поверхности во время реакции, полностью удаляются кратковременной обработкой воздухом в том же реакторе.

Благодарности

Исследование методами РФЭС и ПЭМ выполнено с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Московского университета.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-23-00445).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация о вкладе авторов

Е. В. Голубина — концепция работы, проведение исследований методами сканирующей электронной микроскопии и ТПВ- H_2 и интерпретация результатов; И. Ю. Каплин — синтез образцов, исследование каталитической активности и стабильности;

А. В. Городнова — синтез образцов, исследование каталитической активности; Е. С. Локтева — формирование направления исследований, интерпретация результатов рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии и термического анализа; О. Я. Исайкина — проведение исследований методом КР-спектроскопии и интерпретация результатов; К. И. Маслаков — проведение исследований методом РФЭС и интерпретация результатов.

Информация об авторах

Голубина Елена Владимировна, к.х.н., доцент
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1040-1428>

Каплин Игорь Юрьевич, к.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5091-6290>

Городнова Анастасия Всеволодовна
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5116-6770>

Локтева Екатерина Сергеевна, д.х.н., доцент
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3510-4822>

Исайкина Оксана Яковлевна, к.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4165-6562>

Маслаков Константин Игоревич, к.ф.-м.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0672-2683>

Список литературы

- [1] Chen S., Chang X., Sun G., Zhang T., Xu Y., Wang Y., Pei C., Gong J. Propane dehydrogenation: Catalyst development, new chemistry, and emerging technologies // *Chem. Soc. Rev.* 2021. V. 50. P. 3315–3354. <https://doi.org/10.1039/D0CS00814A>
- [2] Sattler J. J. H. B., Ruiz-Martinez J., Santillan-Jimenez E., Weckhuysen B. M. Catalytic dehydrogenation of light alkanes on metals and metal oxides // *Chem. Rev.* 2014. V. 114. P. 10613–10653. <https://doi.org/10.1021/cr5002436>
- [3] Feng B., Wei Y.-C., Song W.-Y., Xu C.-M. A Review on the structure-performance relationship of the catalysts during propane dehydrogenation reaction // *Pet. Sci.* 2022. V. 19. P. 819–838. <https://doi.org/10.1016/j.petsci.2021.09.015>
- [4] 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. V. 50. P. 473–527. <https://doi.org/10.1039/D0CS01140A>
- [5] Siahvashi A., Chesterfield D., Adesina A. A. Nonoxidative and oxidative propane dehydrogenation over bimetallic Mo–Ni/Al₂O₃ catalyst // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2013. V. 52. P. 4017–4026. <https://doi.org/10.1021/ie302392h>
- [6] Atanga M. A., Rezaei F., Jawad A., Fitch M., Rowanghi A. A. Oxidative dehydrogenation of propane to propylene with carbon dioxide // *Appl. Catal. B.* 2018. V. 220. P. 429–445. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.08.052>
- [7] Huš M., Kopač D., Likožar B. Kinetics of non-oxidative propane dehydrogenation on Cr₂O₃ and the nature of catalyst deactivation from first-principles simulations // *J. Catal.* 2020. V. 386. P. 126–138. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2020.03.037>
- [8] Nawaz Z. Light alkane dehydrogenation to light olefin technologies: A Comprehensive review // *Rev. Chem. Eng.* 2015. V. 31. P. 413–436. <https://doi.org/10.1515/revce-2015-0012>
- [9] Yang M.-L., Zhu Y.-A., Zhou X.-G., Sui Z.-J., Chen D. First-principles calculations of propane dehydrogenation over PtSn catalysts // *ACS Catal.* 2012. V. 2. P. 1247–1258. <https://doi.org/10.1021/cs300031d>
- [10] Büchele S., Zichittella G., Kanatakis S., Mitchell S., Pérez-Ramírez J. Impact of heteroatom speciation on the activity and stability of carbon-based catalysts for propane dehydrogenation // *ChemCatChem.* 2021. V. 13. P. 2599–2608. <https://doi.org/10.1002/cctc.202100208>
- [11] Kopač D., Likožar B., Huš M. Metal-doped Cr₂O₃ as a catalyst for non-oxidative propane and butane dehydrogenation: A Multiscale kinetic study // *Appl. Surf. Sci.* 2022. V. 575. ID 151653. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.151653>
- [12] Sattler J. J. H. B., González-Jiménez I. D., Mens A. M., Arias M., Visser T., Weckhuysen B. M. Operando UV-Vis spectroscopy of a catalytic solid in a pilot-scale reactor: Deactivation of a CrO_x/Al₂O₃ propane dehydrogenation catalyst // *Chem. Commun.* 2013. V. 49. P. 1518–1520. <https://doi.org/10.1039/C2CC38978A>
- [13] Fridman V. Z., Xing R. Deactivation studies of the CrO_x/Al₂O₃ dehydrogenation catalysts under cyclic redox conditions // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2017. V. 56. P. 7937–7947. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b01638>
- [14] Botavina M., Barzan C., Piovano A., Braglia L., Agostini G., Martra G., Groppo E. Insights into Cr/SiO₂ catalysts during dehydrogenation of propane: An Operando XAS investigation // *Catal. Sci. Technol.* 2017. V. 7. P. 1690–1700. <https://doi.org/10.1039/C7CY00142H>
- [15] Otroshchenko T., Kondratenko V. A., Rodemerck U., Linke D., Kondratenko E. V. ZrO₂-based unconventional catalysts for non-oxidative propane dehydrogenation: Factors determining catalytic activity // *J. Catal.* 2017. V. 348. P. 282–290. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2017.02.016>
- [16] He D., Zhang Y., Yang S., Mei Y., Luo Y. Investigation of the isolated Cr(VI) species in Cr/MCM-41 catalysts

- and its effect on catalytic activity for dehydrogenation of propane // *ChemCatChem*. 2018. V. 10. P. 5434–5440. <https://doi.org/10.1002/cctc.201801598>
- [17] *Otroshchenko T. P., Rodemerck U., Linke D., Kondratenko E. V.* Synergy effect between Zr and Cr active sites in binary CrZrO_x or supported CrO_x/LaZrO_x: Consequences for catalyst activity, selectivity and durability in non-oxidative propane dehydrogenation // *J. Catal.* 2017. V. 356. P. 197–205. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2017.10.012>
- [18] *Han S., Otroshchenko T., Zhao D., Lund H., Rockstroh N., Vuong T. H., Rabeah J., Rodemerck U., Linke D., Gao M., Jiang G., Kondratenko E. V.* The effect of ZrO₂ crystallinity in CrZrO_x/SiO₂ on non-oxidative propane dehydrogenation // *Appl. Catal. A*. 2020. V. 590. ID 117350. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2019.117350>
- [19] *Zhang Y., Zhao Y., Otroshchenko T., Lund H., Pohl M.-M., Rodemerck U., Linke D., Jiao H., Jiang G., Kondratenko E. V.* Control of coordinatively unsaturated Zr sites in ZrO₂ for efficient C–H bond activation // *Nature Commun.* 2018. V. 9. ID 3794. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-06174-5>
- [20] *Zubkov A., Bugrova T., Salaev M., Mamontov G.* Influence of Cr/Zr ratio on activity of Cr-Zr oxide catalysts in non-oxidative propane dehydrogenation // *Crystals*. 2021. V. 11. ID 1435. <https://doi.org/10.3390/cryst11111435>
- [21] *Jeon N., Choe H., Jeong B., Yun Y.* Propane dehydrogenation over vanadium-doped zirconium oxide catalysts // *Catal. Today*. 2020. V. 352. P. 337–344. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.12.012>
- [22] *Golubina E. V., Kaplin I. Y., Gorodnova A. V., Lokteva E. S., Isaikina O. Y., Maslakov K. I.* Non-oxidative propane dehydrogenation on CrO_x-ZrO₂-SiO₂ catalyst prepared by one-pot template-assisted method // *Molecules*. 2022. V. 27. ID 6095. <https://doi.org/10.3390/molecules27186095>
- [23] *Ciszak C., Mermoux M., Gutierrez G., Leprêtre F., Duriez C., Popa I., Fayette L., Chevalier S.* Raman spectra analysis of ZrO₂ thermally grown on Zircaloy substrates irradiated with heavy ion: Effects of oxygen isotopic substitution // *J. Raman Spectrosc.* 2019. V. 50. P. 425–435. <https://doi.org/10.1002/jrs.5513>
- [24] *Marinković Stanojević Z. V., Romčević N., Stojanović B.* Spectroscopic study of spinel ZnCr₂O₄ obtained from mechanically activated ZnO–Cr₂O₃ mixtures // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2007. V. 27. P. 903–907. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2006.04.057>
- [25] *Chakrabarti A., Gierada M., Handzlik J., Wachs I. E.* Operando molecular spectroscopy during ethylene polymerization by supported CrO_x/SiO₂ catalysts: Active sites, reaction intermediates, and structure-activity relationship // *Top. Catal.* 2016. V. 59. P. 725–739. <https://doi.org/10.1007/s11244-016-0546-6>
- [26] *Ayari F., Mhamdi M., Álvarez-Rodríguez J., Ruiz A. R. G., Delahay G., Ghorbel A.* Selective catalytic reduction of NO with NH₃ over Cr-ZSM-5 catalysts: General characterization and catalysts screening // *Appl. Catal. B*. 2013. V. 134–135. P. 367–380. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.01.026>
- [27] *Lee E. L., Wachs I. E.* In situ spectroscopic investigation of the molecular and electronic structures of SiO₂ supported surface metal oxides // *J. Phys. Chem. C*. 2007. V. 111. P. 14410–14425. <https://doi.org/10.1021/jp0735482>
- [28] *Dementjev A. P., Ivanova O. P., Vasilyev L. A., Naumkin A. V., Nemirovsky D. M., Shalaev D. Y.* Altered layer as sensitive initial chemical state indicator* // *J. Vac. Sci. Technol. A*. 1994. V. 12. P. 423–427. <https://doi.org/10.1116/1.579258>
- [29] *Steinberger R., Duchoslav J., Greunz T., Arndt M., Stifter D.* Investigation of the chemical stability of different Cr(VI) based compounds during regular X-ray photoelectron spectroscopy measurements // *Corros. Sci.* 2015. V. 90. P. 562–571. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.10.049>
- [30] *Biesinger M. C., Brown C., Mycroft J. R., Davidson R. D., McIntyre N. S.* X-ray photoelectron spectroscopy studies of chromium compounds // *Surf. Interface Anal.* 2004. V. 36. P. 1550–1563. <https://doi.org/10.1002/sia.1983>
- [31] *Biesinger M. C., Payne B. P., Grosvenor A. P., Lau L. W. M., Gerson A. R., Smart R. S. C.* Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni // *Appl. Surf. Sci.* 2011. V. 257. P. 2717–2730. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.10.051>
- [32] *Wichterlová B., Krajčičková L., Tvarůžková Z., Beran S.* Chromium ions in zeolites. Part 4 — X-ray photoelectron spectroscopic study of chromium valence states in the surface layers of CrY zeolites // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*. 1984. V. 80. P. 2639–2645. <https://doi.org/10.1039/F19848002639>
- [33] *Wang F., Fan J.-L., Zhao Y., Zhang W.-X., Liang Y., Lu J.-Q., Luo M.-F., Wang Y.-J.* Effects of yttrium-doping on the performance of Cr₂O₃ catalysts for vapor phase fluorination of 1,1,2,3-tetrachloropropene // *J. Fluorine Chem.* 2014. V. 166. P. 78–83. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2014.07.030>
- [34] *Bai P. T., Manokaran V., Saiprasad P. S., Srinath S.* Studies on heat and mass transfer limitations in oxidative dehydrogenation of ethane over Cr₂O₃/Al₂O₃ catalyst // *Procedia Eng.* 2015. V. 127. P. 1338–1345. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2015.11.492>
- [35] *Zhong L., Yu Y., Cai W., Geng X., Zhong Q.* Structure-activity relationship of Cr/Ti-PILC catalysts using a pre-modification method for NO oxidation and their surface species study // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015. V. 17. P. 15036–15045. <https://doi.org/10.1039/C5CP00896D>

- [36] Kanervo J. M., Krause A. O. I. Kinetic analysis of temperature-programmed reduction: Behavior of a CrO_x/Al₂O₃ catalyst // *J. Phys. Chem. B*. 2001. V. 105. P. 9778–9784. <https://doi.org/10.1021/jp0114079>
- [37] Ferrari A. C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects // *Solid State Commun.* 2007. V. 143. P. 47–57. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2007.03.052>
- [38] Deng C.-H., Gong J.-L., Zhang P., Zeng G.-M., Song B., Liu H.-Y. Preparation of melamine sponge decorated with silver nanoparticles-modified graphene for water disinfection // *J. Colloid Interface Sci.* 2017. V. 488. P. 26–38. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.10.078>
- [39] Reich S., Thomsen C. Raman spectroscopy of graphite // *Philos. Trans. R. Soc. A*. 2004. V. 362. P. 2271–2288. <https://doi.org/10.1098/rsta.2004.1454>
- [40] Nakamizo M., Kammereck R., Walker P. L. Laser raman studies on carbons // *Carbon*. 1974. V. 12. P. 259–267. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(74\)90068-2](https://doi.org/10.1016/0008-6223(74)90068-2)
- [41] Zhou J., Zhao J., Zhang J., Zhang T., Ye M., Liu Z. Regeneration of catalysts deactivated by coke deposition: A Review // *Chin. J. Catal.* 2020. V. 41. P. 1048–1061. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(20\)63552-5](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(20)63552-5)
- [42] Santhosh Kumar M., Hammer N., Rønning M., Holmen A., Chen D., Walmsley J. C., Øye G. The Nature of active chromium species in Cr-catalysts for dehydrogenation of propane: New insights by a comprehensive spectroscopic study // *J. Catal.* 2009. V. 261. P. 116–128. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2008.11.014>
- [43] Zhao Y., Sohn H., Hu B., Niklas J., Poluektov O. G., Tian J., Delferro M., Hock A. S. Zirconium modification promotes catalytic activity of a single-site cobalt heterogeneous catalyst for propane dehydrogenation // *ACS omega*. 2018. V. 3. P. 11117–11127. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b00862>
- [44] Macnaughtan M. L., Soo H. S., Frei H. Binuclear ZrOCo metal-to-metal charge-transfer unit in mesoporous silica for light-driven CO₂ reduction to CO and formate // *J. Phys. Chem. C*. 2014. V. 118. P. 7874–7885. <https://doi.org/10.1021/jp5014994>
- [45] Fridman V. Z., Xing R., Severance M. Investigating the CrO_x/Al₂O₃ dehydrogenation catalyst model: I. Identification and stability evaluation of the Cr species on the fresh and equilibrated catalysts // *Appl. Catal. A*. 2016. V. 523. P. 39–53. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.05.008>
- [46] Conley M. P., Delley M. F., Núñez-Zarur F., Comas-Vives A., Copéret C. Heterolytic activation of C–H bonds on CrIII–O surface sites is a key step in catalytic polymerization of ethylene and dehydrogenation of propane // *Inorg. Chem.* 2015. V. 54. P. 5065–5078. <https://doi.org/10.1021/ic502696n>
- [47] Sattler J. J. H. B., Mens A. M., Weckhuysen B. M. Real-time quantitative operando raman spectroscopy of a CrO_x/Al₂O₃ propane dehydrogenation catalyst in a pilot-scale reactor // *ChemCatChem*. 2014. V. 6. P. 3139–3145. <https://doi.org/10.1002/cctc.201402649>
- [48] Węgrzyniak A., Jarczewski S., Węgrzynowicz A., Michorczyk B., Kuśtrowski P., Michorczyk P. Catalytic behavior of chromium oxide supported on nanocasting-prepared mesoporous alumina in dehydrogenation of propane // *Nanomaterials*. 2017. V. 7. ID 249. <https://doi.org/10.3390/nano7090249>
-