ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 97, № 9, с. 1227–1238

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

544.478.02,544.478.1

ВЛИЯНИЕ ПОРЯДКА ВВЕДЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ CrO_x–ZrO_2–SiO_2 В НЕОКИСЛИТЕЛЬНОМ ДЕГИДРИРОВАНИИ ПРОПАНА

© 2023 г. Е. В. Голубина[a,*], И. Ю. Каплин[a], И. К. Ужуев[a], А. В. Городнова[a], О. Я. Исайкина[a], К. И. Маслаков[a], Е. С. Локтева[a]

[a] *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия*

**e-mail: golubina@kge.msu.ru*

Поступила в редакцию 03.04.2023 г.
После доработки 03.04.2023 г.
Принята к публикации 07.04.2023 г.

Проведено сравнение катализаторов CrO_x–ZrO_2–SiO_2 (9 мас. % оксида хрома (в расчете на Cr_2O_3), мольное отношение (Cr + Zr)/Si = 0.8), полученных варьированием порядка введения компонентов: (1) одновременное осаждение всех компонентов; (2) нанесение CrO_x на ZrO_2–SiO_2 методом пропитки; (3) совместное осаждение CrO_x и ZrO_2 на SiO_2. В качестве предшественника SiO_2 в методах (1) и (2) использовали ТЭОС, в методе (3) применяли SiO_2, полученный прокаливанием рисовой шелухи. Катализаторы протестированы в реакции неокислительного дегидрирования пропана в проточной системе с неподвижным слоем катализатора при 500–600°C. Совместное осаждение CrO_x и ZrO_2 обеспечивает высокую эффективность катализаторов. При 500 и 550°C наиболее эффективен $CrZr/SiO_2$, полученный осаждением CrO_x и ZrO_2 на SiO_2; при 600°C лучше работает катализатор CrZrSi, полученный одновременным осаждением всех компонентов. Методами СЭМ-ЭДА, РФА, ТПВ-H_2 и КР-спектроскопии показано, что в катализаторах, полученных совместным осаждением CrO_x и ZrO_2, эти компоненты, образующие активные центры, равномерно распределены, тесно контактируют и хорошо диспергированы, а Cr^{6+} легко восстанавливается водородом реакционной среды до Cr^{3+}.

Ключевые слова: неокислительное дегидрирование пропана, оксиды хрома, диоксид циркония, диоксид кремния, пропитка, совместное осаждение, рисовая шелуха

DOI: 10.31857/S0044453723090054, **EDN:** XJLJAO

Пропилен является важным интермедиатом химической промышленности, на его основе производят разнообразные полезные материалы. Пропилен обычно получают в процессе крекинга нефтяных фракций в качестве побочного продукта. В последние годы спрос на пропилен превышает его производство, и этот разрыв увеличивается с каждым годом [1]. Поэтому все более актуальной становится разработка промышленных технологий направленного синтеза пропилена. Наиболее перспективно прямое получение пропилена из пропана методами окислительного или неокислительного дегидрирования. Преимущества окислительного дегидрирования состоят в отсутствии термодинамических ограничений и возможности достижения высоких выходов пропилена. Недостатком этого метода является необратимая потеря сырья за счет побочных реакций окисления [2]. Поэтому многие авторы считают более перспективным лишенное этого недостатка неокислительное дегидрирование пропана (НДП). На этой реакции основано несколько промышленных процессов (Catofin, Oleflex и др.) [1–3].

При осуществлении НДП необходимо учитывать ряд важных факторов, связанных с термодинамикой процесса. Так, неокислительное дегидрирование является сильно эндотермической реакцией: $C_3H_8 \rightarrow C_3H_6 + H_2$, $\Delta_r H°(298\ K) = 124.3$ кДж/моль [1]. Эффективное проведение реакции требует повышенных температур, при которых возрастает скорость побочных реакций крекинга, приводящих к образованию нецелевых продуктов и сильному зауглероживанию катализатора [3, 4]. Поэтому НДП проводят в довольно узком температурном интервале, обычно от 500 до 650°C. Эти особенности обусловили необходимость разработки высокоэффективных катализаторов, селективных по пропилену и устойчивых к коксообразованию.

В настоящее время в промышленности широко используют два типа каталитических систем

для НДП: оксид хрома, нанесенный на оксид алюминия (процесс Catofin, разработанный Lummus Technology Inc.), либо Pt-содержащие катализаторы, например, $Pt–Sn/Al_2O_3$ (процесс Oleflex фирмы UOP). Эти катализаторы обеспечивают приемлемые значения конверсии пропана в пропилен [4, 5], однако подвержены сильному закоксовыванию, поэтому необходимо проведение частых процедур регенерации [1]. Присутствие платины в составе катализаторов процесса Oleflex значительно повышает их стоимость. В составе хромсодержащих промышленных катализаторов применяют высокое содержание хрома. Известно токсичное действие соединений Cr^{6+} на здоровье человека, возникающее на стадиях производства катализаторов и в ходе их применения на промышленных объектах. Поэтому разработка альтернативных каталитических систем на основе оксидов металлов с низким содержанием хрома является чрезвычайно актуальной задачей.

По сравнению с платиновыми катализаторами, системы на основе оксида хрома более сложны по структуре и химическому составу. Так, хром может присутствовать в работающем катализаторе в различных окисленных состояниях – Cr^{6+}, Cr^{5+}, Cr^{3+} и Cr^{2+}, и каждое из них может играть особую роль в процессе НДП [6]. Дегидрирование алканов и коксообразование на содержащих оксид хрома катализаторах может протекать на различных центрах поверхности. В последние годы показана высокая активность в НДП аморфных или мелкокристаллических частиц Cr_2O_3 [7, 8]. Поверхностные Cr^{3+} центры и координационно-ненасыщенные формы Cr^{2+} могут служить активными центрами реакции дегидрирования, в то время как центры Cr^{6+} или Cr^{5+} обычно считают неактивными в этом процессе [9]. На примере оксидов хрома, нанесенных на мезопористый носитель SBA-1, показано, что под действием водорода, который образуется в ходе НДП, Cr^{6+} и Cr^{5+} быстро восстанавливаются в условиях реакции до активных форм Cr^{3+}/Cr^{2+} [8].

При высоких температурах, которые необходимы для проведения реакции НДП, высока вероятность спекания с образованием грубодисперсных частиц кристаллического α-Cr_2O_3, практически неактивных в целевой реакции [8]. Таким образом, для формирования активной фазы катализатора и ее сохранения в условиях процесса важен контроль дисперсности и степени окисления хрома. Присутствие на поверхности катализатора стабильных высокодисперсных частиц Cr_2O_3 обеспечивает получение катализаторов, активных в НДП.

В ряде работ показано синергическое действие координационно-ненасыщенных катионов Zr^{4+} и хромсодержащих центров в катализаторах CrO_x/ZrO_2, имеющих повышенную эффективность в НДП [7, 10]. Ранее мы предложили одностадийный способ приготовления катализаторов НДП состава $CrO_x–ZrO_2–SiO_2$ [11]. Неактивный в НДП диоксид кремния служит эффективным текстурным стабилизатором, обеспечивая высокую удельную площадь поверхности катализатора и за счет этого высокую дисперсность частиц CrO_x и ZrO_2. В то же время вопрос о взаимном влиянии компонентов каталитической системы $CrO_x–ZrO_2–SiO_2$ на эффективность в НДП в зависимости от способа приготовления требует дальнейшего выяснения.

Перспективные свойства диоксида кремния для стабилизации текстуры катализаторов НДП создают возможности для квалифицированного применения рисовой шелухи [12]. Этот масштабный отход рисового производства содержит до 20% оксида кремния, с трудом поддается биоразложению и загрязняет окружающую среду [13, 14].

Настоящая работа посвящена сравнению катализаторов $CrO_x–ZrO_2–SiO_2$, приготовленных тремя способами, которые различались порядком введения активных компонентов: (1) одностадийный синтез с одновременным осаждением всех компонентов в присутствии темплата; (2) нанесение Cr_2O_3 пропиткой водным раствором нитрата хрома на носитель $ZrO_2–SiO_2$, полученный совместным осаждением компонентов; (3) одновременное осаждение Cr_2O_3 и ZrO_2 на суспендированный SiO_2. В третьем способе в качестве носителя применяли диоксид кремния, полученный прокаливанием рисовой шелухи. Цель работы состояла в выявлении влияния способа формирования активных центров в $CrO_x–ZrO_2–SiO_2$ катализаторах на активность и селективность в неокислительном дегидрировании пропана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Катализаторы состава $CrO_x–ZrO_2–SiO_2$ готовили тремя различными способами.

1. Катализатор, который далее обозначен CrZrSi, готовили одностадийным методом совместного осаждения всех компонентов в присутствии темплата. Смесь водных растворов $ZrO(NO_3)_2$, $Cr(NO_3)_3$ и темплата CTAB (бромид цетилтриметиламмония) смешивали с раствором тетраэтоксисилана (ТЭОС) в 25% водном растворе гидроксида тетраметиламмония. Полученную суспензию тщательно перемешивали и затем очень медленно выпаривали растворитель при 95°C. Высушенный образец прокаливали на воздухе при 600°C в течение 5 ч. Двойной оксид $ZrO_2–SiO_2$ (далее обозначен ZrSi), использован-

ный далее для пропитки солью хрома, готовили по этой же методике, но без добавления $Cr(NO_3)_3$.

2. Образец Cr/ZrSi готовили методом пропитки. К навеске носителя ZrSi добавляли водный раствор $Cr(NO_3)_2$. При постоянном перемешивании растворитель медленно выпаривали на водяной бане. Затем образец сушили и прокаливали на воздухе при 600°C в течение 5 ч.

3. Для приготовления $CrZr/SiO_2$ использовали SiO_2, полученный прокаливанием рисовой шелухи на воздухе при 600°C. К суспензии SiO_2 в водном растворе CTAB при перемешивании добавляли водный раствор, содержащий $ZrO(NO_3)_2$ и $Cr(NO_3)_3$. Полученную суспензию тщательно перемешивали и затем очень медленно выпаривали растворитель при 95°C, а далее сушили на воздухе и прокаливали при 600°C в течение 5 ч.

Во всех образцах мольное соотношение (Cr + + Zr) : Si составляло 0.8, а содержание оксидов хрома – 9 мас. % (рассчитано в предположении, что весь хром присутствует в виде Cr_2O_3). Содержание хрома контролировали методом атомно-абсорбционной спектрометрии с использованием прибора Thermo Fisher Scientific серии iCE 3000, оно совпадало с целевыми значениями.

Изотермы адсорбции–десорбции N_2 регистрировали на приборе Autosorb 1 фирмы Quantachrome, США. Расчет величин удельной поверхности образцов, объема и среднего размера пор проводили с помощью пакета программ, входящих в комплектацию прибора. Перед проведением измерений образцы дегазировали в течение 3 ч при 200°C.

Электронные микрофотографии катализаторов получали на сканирующем электронном микроскопе JEOL JCM – 6000 Neoscope (Япония), оснащенном приставкой для локального энергодисперсионного анализа.

Дифрактограммы образцов регистрировали с использованием порошкового дифрактометра Rigaku Ultima IV (Япония) (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-H_2) проводили на анализаторе хемосорбции УСГА-101 (“Унисит”, Россия), с использованием газовой смеси 5% H_2/Ar (скорость газового потока 30 мл/мин). Навеску катализатора (около 50 мг) загружали в кварцевый реактор, выдерживали при 150°C в течение 30 мин в потоке аргона, после чего охлаждали до 30°C и вместо аргона начинали подавать смесь H_2/Ar. ТПВ-H_2 проводили в условиях линейного нагрева от 30 до 900°C со скоростью 5, 10 и 15°C/мин. 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.

Неокислительное дегидрирование пропана проводили в проточной системе с использованием трубчатого кварцевого реактора с неподвижным слоем катализатора на проточной каталитической установке УЛКат-1 (УНИСИТ, г. Москва, Россия), 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), а затем подавали реакционную смесь (40 об. % C_3H_8, 60 об. % N_2) со скоростью F_0 = 30 мл/мин. Пробы для анализа отбирали на выходе из реактора с помощью шестиходового крана, соединенного газовым хроматографом.

Анализ продуктов проводили на газовом хроматографе Кристалл-5000.2 (Хроматек, Россия), оснащенном капиллярной колонкой Al_2O_3 “S” HP-PLOT (30 м, id 0.53 мм, Agilent, США) и пламенно-ионизационным детектором. Для эффективного, полного и достоверного анализа состава реакционной смеси предварительно были определены времена 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:

$$X(C_3H_8), \% = \frac{\sum\limits_{j,\text{products}} f(j)A(j)}{\sum\limits_{j,\text{products}} f(j)A(j) + f(C_3H_8)A(C_3H_8)} \times 100\%, \quad (2)$$

$$S(i), \% = \frac{f(i)A(i)\times 100}{\sum\limits_{j,\text{products}} f(j)A(j)}, \quad (3)$$

Таблица 1. Текстурные характеристики, полученные методом DFT из изотерм низкотемпературной адсорбции-десорбции N_2, и состав поверхности катализаторов по данным СЭМ–ЭДА

Образец	$S_{уд}$, м^2/г	$D_{пор}$, нм	$V_{пор}$, мл/г	Состав поверхности (СЭМ–ЭДА)*	
				Cr_2O_3, мас. %	Zr : Si, мольн.
ZrSi	407	3.18	0.309	0	1 : 2.1
CrZrSi	348	3.77	0.720	2.7	1 : 2.3
Cr/ZrSi	281	4.88	0.213	8.9	1 : 2.1
SiO_2	147	4.88	0.261	–	–
$CrZr/SiO_2$	135	5.88	0.198	9.16	1 : 2.6

* Определен на основании анализа области площадью 50 × 50 мкм.

где $A(i)$ и $f(i)$ – площадь хроматографического пика и калибровочный коэффициент для соединения i (пропилен, метан, этилен и др.), учитывающий чувствительность детектора к данному компоненту и материальный баланс по атомам углерода.

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

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

где F_0 – общая объемная скорость потока (мл/мин), $x(C_3H_8)$ – мольная доля пропилена в смеси, V_m – молярный объем (22 400 мл/моль), $m_{кат}$ – навеска катализатора (г).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Физико-химические характеристики катализаторов

Текстурные характеристики определяли методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота (табл. 1). Принимая во внимание, что в образцах катализаторов возможно присутствие как микро-, так и мезопор, для корректной обработки результатов использовали метод DFT [15]. Синтез ZrSi и CrZrSi одностадийным совместным осаждением обеспечивает высокие значения удельной площади поверхности (400 и 348 м^2/г соответственно), которые обусловлены присутствием SiO_2. Поскольку содержание кремния во всех образцах одинаковое, то немного меньшая величина $S_{уд}$ для CrZrSi, по-видимому, связана с влиянием хрома на формирование пористой структуры. Нанесение хрома методом пропитки на носитель ZrSi (образец Cr/ZrSi) привело к заметному снижению удельной площади поверхности и повышению среднего размера пор по сравнению с исходным носителем. Это свидетельствует об уменьшении вклада микропор вследствие закупорки некоторой их части частицами CrO_x. Схожая закономерность наблюдается для образцов SiO_2 и $CrZr/SiO_2$. Величина $S_{уд}$ носителя SiO_2 существенно меньше по сравнению с ZrSi, так как в отличие от последнего, при его приготовлении не применяли темплат. После нанесения оксидов хрома и циркония наблюдается повышение среднего размера пор при незначительном снижении $S_{уд}$. Следовательно, и в этом случае происходит блокирование части микропор при нанесении CrO_x–ZrO_2.

Морфологию поверхности полученных систем исследовали методом СЭМ–ЭДА (рис. 1). Из сравнения микрофотографий видно, что носители SiO_2 и ZrSi различаются по морфологии (второй из них более рыхлый). Ни нанесение хрома пропиткой ZrSi, ни осаждение CrO_x–ZrO_2 на поверхность SiO_2 не приводит к существенным изменениям морфологии использованного носителя.

Анализ СЭМ–ЭДА карт распределения элементов (рис. 1) показал, что в образце CrZrSi, полученном одновременным осаждением всех трех солей, и хром, и цирконий распределены по поверхности равномерно. Нанесение хрома методом пропитки на носитель ZrSi приводит к появлению областей повышенной и пониженной его концентрации, которые хорошо заметны на представленной карте распределения хрома. Цирконий, находящийся в составе носителя, в этом образце распределен равномерно. В образце $CrZr/SiO_2$ хром и цирконий распределены равномерно.

Мольное соотношение Zr/Si (табл. 1), по данным СЭМ–ЭДА, примерно одинаково для CrZrSi и Cr/ZrSi, а для образца $CrZr/SiO_2$ количество кремния немного выше. При синтезе всех образцов использовали одинаковое соотношение предшественников Zr и Si, поэтому отличие для $CrZr/SiO_2$ связано с неравномерным покрытием SiO_2 нанесенным компонентом CrO_x–ZrO_2. При этом области распределения хрома и циркония полностью совпадают. Таким образом, несмотря на присутствие отдельных участков поверхности SiO_2, не покрытых CrO_x–ZrO_2, на остальной по-

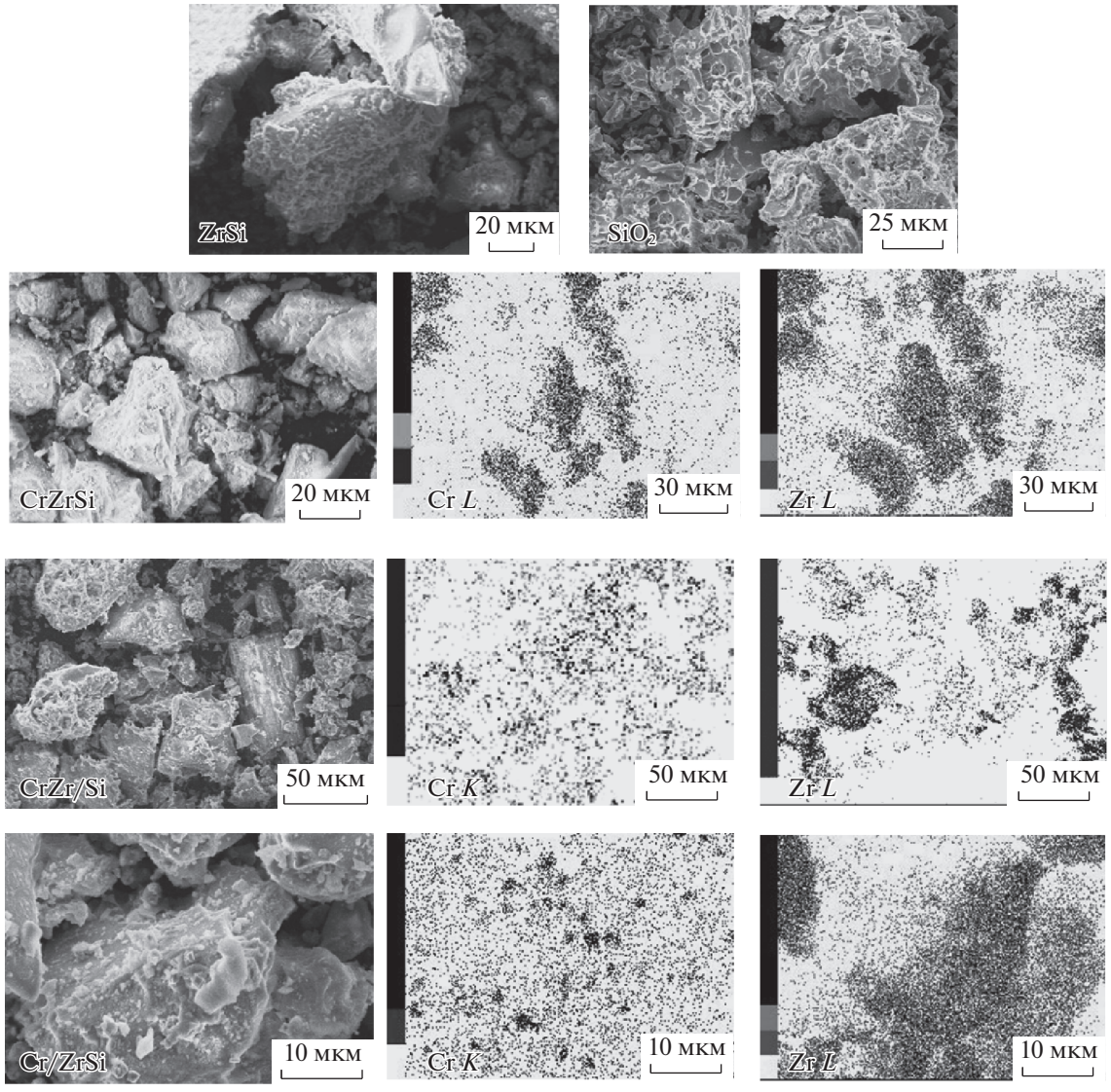

Рис. 1. Микрофотографии СЭМ- и ЭДА-карты распределения Cr и Zr в образцах.

верхности катализатора CrO_x и ZrO_2 локализуются совместно, что обеспечивает возможность для их тесного взаимодействия.

Фазовый состав контролировали методом РФА (рис. 2). Сравнение дифрактограмм показало, что состав образцов существенно различается в зависимости от способа синтеза. На дифрактограмме образца CrZrSi не наблюдается рефлексов, что свидетельствует о рентгеноаморфном состоянии всех компонентов. Наблюдается только широкое гало в области углов 20–35°, характерное для аморфного SiO_2. В литературе описано тормозящее воздействие ТЭОС на скорость кристаллизации ZrO_2 [16–18]. Образование в формирующемся геле связей Si–O–Zr препятствует образованию отдельной фазы ZrO_2, в результате образец остается аморфным даже при высоких температурах прокаливания. Аналогичные процессы протекают и при совместном осаждении прекурсоров хрома и циркония в присутствии ТЭОС. Но в этом случае ТЭОС подавляет кристаллизацию не только ZrO_2, но и Cr_2O_3 вследствие образования связей Si–O–Zr и Si–O–Cr [11, 16].

На дифрактограмме Cr/ZrSi заметны рефлексы при $2\theta = 24.5, 34.4, 55.1°$, относящиеся к α-Cr_2O_3 (ICDD JCPDS #038-1479). Рефлексы, соответствующие кристаллическим фазам ZrO_2 и SiO_2, на дифрактограмме отсутствуют. Как и в дифрактограмме CrZrSi, для этого образца наблюдается широкое гало при углах 20–35° в результате присутствия аморфного SiO_2. Таким образом, нанесение хрома методом пропитки не приводит к изменениям фазового состава носителя ZrSi.

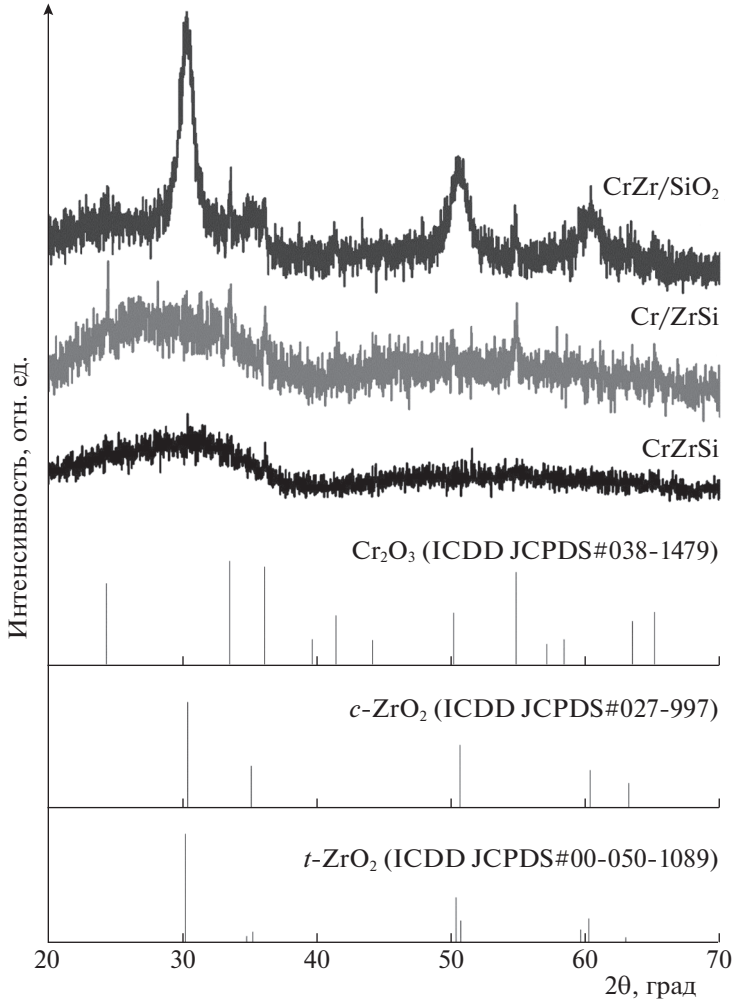

Рис. 2. Дифрактограммы катализаторов и штрих-дифрактограммы из базы данных ICDD для Cr_2O_3 и ZrO_2.

В этом образце Cr_2O_3 формируется в виде отдельной кристаллической фазы, причем размер частиц оксида хрома больше по сравнению с наблюдаемым в составе CrZrSi. Полученный результат согласуется с результатами СЭМ–ЭДА.

На дифрактограмме образца $CrZr/SiO_2$ присутствуют слабовыраженные пики, относящиеся к α-Cr_2O_3, и довольно интенсивные рефлексы при углах 30.1, 35, 50.1 и 60°, которые можно отнести к кубической или тетрагональной фазе ZrO_2 (ICDD JCPDS #27-997 и 00-050-1089 соответственно). Сложность в идентификации фазового состава связана с близостью положений рефлексов для обеих кристаллических структур и их перекрыванием [19]. Усложняет анализ также значительное уширение сигналов на дифрактограмме $CrZr/SiO_2$. Расчет по формуле Шеррера показал, что средний размер частиц ZrO_2 составляет 6.4 нм. Присутствие рефлексов ZrO_2 связано с тем, что этот образец готовили осаждением компонентов на предварительно прокаленный носитель SiO_2. В этом случае в процессе синтеза не происходило подавления процесса зародышеобразования частиц гидроксида циркония за счет образования связей Si–O–Zr. В результате в составе образца $CrZr/SiO_2$, в отличие от двух других, присутствуют кристаллические фазы ZrO_2.

На основании результатов СЭМ–ЭДА и РФА можно сделать вывод о том, что совместное осаждение всех прекурсоров приводит к образованию рентгеноаморфного образца, в котором высокодисперсные частицы CrO_x и ZrO_2 равномерно распределены в аморфном носителе SiO_2. Нанесение хрома на ZrSi методом пропитки способствует образованию более крупных частиц Cr_2O_3 и их неравномерному распределению по поверхности носителя. Совместное осаждение CrO_x и ZrO_2 на SiO_2 приводит к образованию кристаллического ZrO_2 и высокодисперсных частиц Cr_2O_3, которые равномерно распределены по поверхности. Учитывая низкую интенсивность сиг-

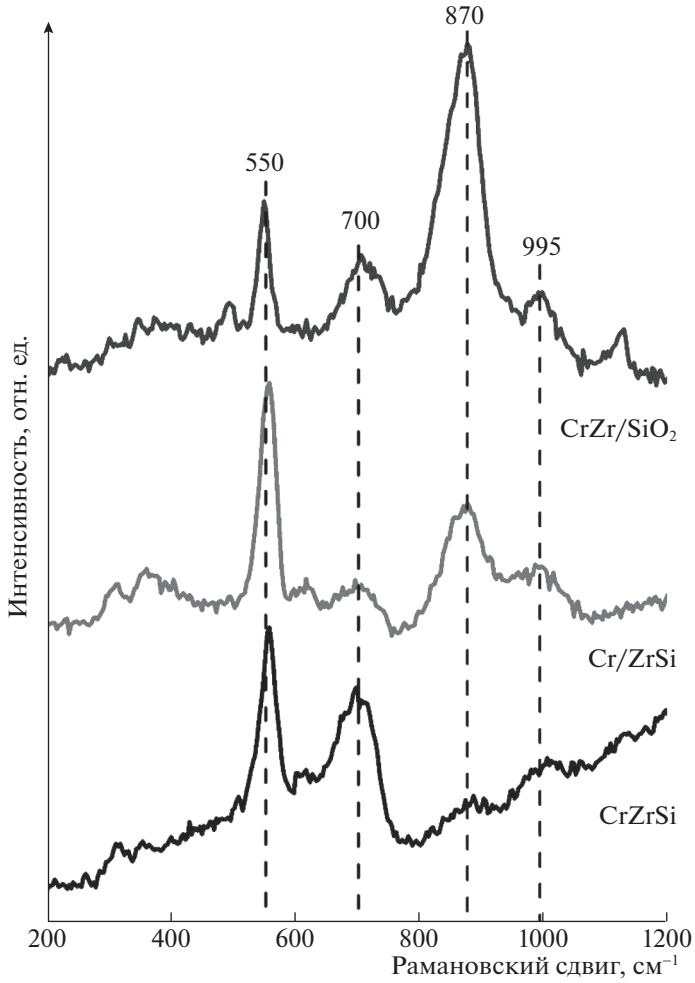

Рис. 3. КР-спектры катализаторов.

налов на дифрактограммах, рассчитать размер частиц по формуле Шеррера не удалось. Однако, учитывая отсутствие рефлексов оксидов хрома на дифрактограмме CrZrSi, можно утверждать, что в двух других катализаторах размер частиц Cr_2O_3 выше. Сравнение интенсивностей указывает, что размер частиц Cr_2O_3 наибольший в составе Cr/ZrSi.

Состав поверхности катализаторов исследовали методом КР-спектроскопии. В КР-спектрах (рис. 3) всех образцов присутствует полоса при 700 $см^{-1}$, которая может соответствовать кристаллическому диоксиду циркония, характеризующемуся высокой степенью структурной неупорядоченности в кислородной подрешетке вследствие большого содержания анионных вакансий [20]. Эту же полосу слабой интенсивности наблюдали в КР-спектре носителя ZrSi [11]. Интенсивность этой полосы убывает в ряду CrZrSi > $CrZr/SiO_2$ > > Cr/ZrSi. Различия в интенсивности полосы при 700 $см^{-1}$ могут быть также связаны с дополнительным вкладом, связанным с образованием хромовых шпинелеподобных структур, которые дают сигнал в КР-спектре в этой же области [21]. В случае совместного осаждения компонентов оксидного катализатора существует высокая вероятность образования связей Zr–O–Cr и Si–O–Cr и, следовательно, смешанных оксидных форм. Напротив, нанесение хрома методом пропитки практически полностью исключает такую возможность, а присутствие полосы при 700 $см^{-1}$ обусловлено характеристиками носителя ZrSi.

В КР-спектрах также присутствуют полосы, относящиеся к различным состояниям хрома: Cr^{3+} (550 $см^{-1}$) и Cr^{6+} (870 и 995 $см^{-1}$). Судя по соотношению интенсивностей этих полос, доля Cr^{6+} заметно снижается в ряду $CrZr/SiO_2$ > Cr/ZrSi > > CrZrSi. В спектре КР образца Cr/ZrSi имеются малоинтенсивные полосы при частотах несколько выше 300 $см^{-1}$, отвечающие присутствию полихроматных форм. Такие полосы отсутствуют в спектрах образцов CrZrSi и $CrZr/SiO_2$. Следовательно, на поверхности этих двух образцов при-

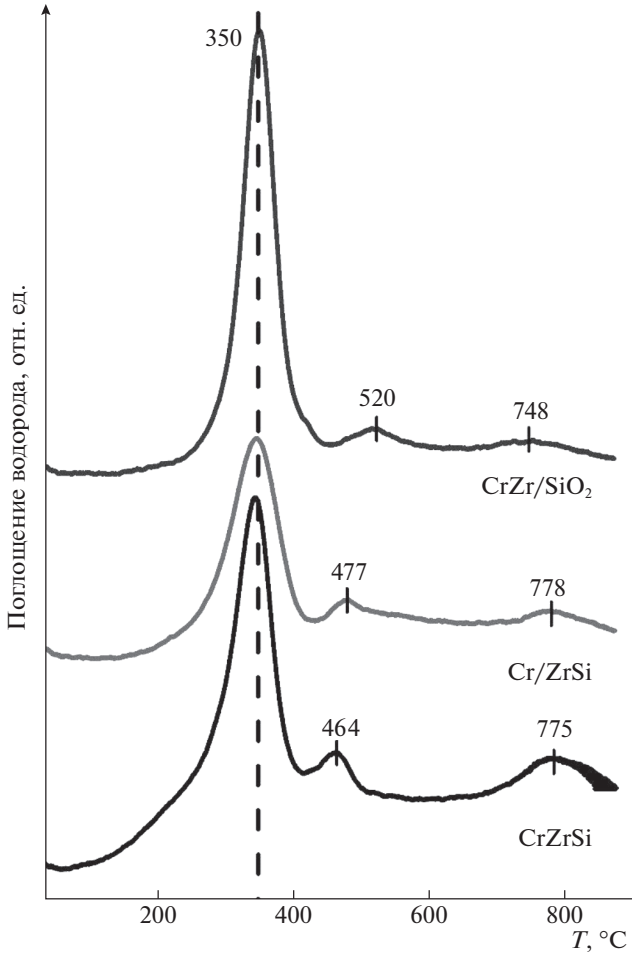

Рис. 4. Профили ТПВ-H_2 образцов, зарегистрированные при скорости нагрева 10 К/мин.

сутствуют в основном изолированные частицы CrO_x [22], в то время как в составе образца Cr/ZrSi имеются более крупные частицы оксидов хрома. Это согласуется с описанными выше результатами РФА и СЭМ–ЭДА.

Побочным продуктом неокислительного дегидрирования пропана является водород, поэтому катализаторы в ходе реакции неизбежно подвергаются восстановлению. Так, Cr^{6+} в составе оксидных частиц, обнаруженных на поверхности катализаторов, может восстанавливаться под действием реакционной смеси, что приведет к увеличению концентрации активных центров Cr^{3+}.

Способность катализаторов к восстановлению исследовали методом ТПВ-H_2 (рис. 4). На профилях ТПВ-H_2 всех образцов наблюдаются пики поглощения водорода в интервале от 100 до 550°C и небольшое поглощение водорода при 748–780°C. Высокотемпературный пик можно отнести к восстановлению высокодисперсных частиц ZrO_2. Восстановление оксида хрома в этом интервале маловероятно, так как по литературным данным [23] Cr_2O_3 не способен восстанавливаться при температурах ниже 800°C.

Сигналы восстановления чистого оксида циркония при температурах выше 600°C наблюдали различные авторы [19, 24, 25]. Их появление в литературе связывают с частичным восстановлением поверхности и образованием анионных вакансий и координационно-ненасыщенных циркониевых центров Zr^{3+} [19]. Интенсивность высокотемпературного пика наибольшая для CrZrSi, что, вероятно, связано с высокой долей на его поверхности центров, способных к восстановлению. В случае Cr/ZrSi максимум высокотемпературного пика наблюдается практически при той же температуре, что и на профиле CrZrSi, а для $CrZr/SiO_2$ он немного сдвинут в низкотемпературную область. Это наблюдение подтверждает, что поглощение в этой области связано именно с восстановлением ZrO_2, а не хрома.

Пики поглощения водорода на профилях ТПВ в интервале температур 100–550°C относятся к восстановлению Cr^{6+} до Cr^{3+}. Наиболее интенсивный сигнал в профилях всех образцов наблюдается при температуре 350°C. Видно, что пик имеет наибольшую интенсивность в профиле $CrZr/SiO_2$, что говорит о высокой доле Cr^{6+} в этом образце, что согласуется с данными КР-спектроскопии. Небольшое плечо при 100–270°C, хорошо выраженное для образца CrZrSi, связано с восстановлением нестехиометрических частиц CrO_x ($x > 1.5$) [23]. На профилях ТПВ-H_2 всех образцов наблюдается также небольшой пик поглощения водорода с максимумом при 464–520°C в зависимости от катализатора. Этот пик с большой вероятностью связан с восстановлением высокодисперсных частиц Cr_2O_3 [26], а также с частичным восстановлением поверхности высокодисперсных частиц диоксида циркония [19]. Данный сигнал сдвинут в высокотемпературную область в профиле $CrZr/SiO_2$, что говорит о наиболее сильном взаимодействии между компонентами в этом катализаторе. Однако интенсивность этого пика выше на профиле CrZrSi, хотя его максимум сдвинут в сторону низких температур, т.е. содержание сильно взаимодействующих между собой форм несколько выше для этого катализатора.

Таким образом, результаты ТПВ-H_2 подтверждают возможность восстановления соединений Cr^{6+}, присутствующих в катализаторах, в условиях реакции НДП под действием образующегося водорода. Такое *in situ* восстановление может обеспечить появление дополнительных активных центров Cr^{3+}. Однако для получения эффективного катализатора важна не только принципиальная возможность восстановления Cr^{6+} до Cr^{3+} в

его составе, но и скорость такого восстановления в условиях реакции.

Для оценки скорости восстановления оксидных форм Cr^{6+} в работе нашли значение эффективной энергии активации этого процесса. Расчет проводили методом Киссинджера в соответствии с уравнением (1). Для этого определили температуры максимальной скорости восстановления при различных скоростях нагрева образца. Полученные величины E_a, а также значения коэффициента детерминации линейной аппроксимации приведены в табл. 2. Оказалось, что величины эффективной энергии активации восстановления $Cr^{6+} \rightarrow Cr^{3+}$ одинаковые для CrZrSi и $CrZr/SiO_2$ и составляют около 79 кДж/моль. В случае Cr/ZrSi значение E_a на 13 кДж/моль выше. Таким образом, в восстановительных условиях процесса НДП частицы Cr^{6+} на поверхности Cr/ZrSi будут восстанавливаться медленнее по сравнению с двумя другими образцами, следовательно, для этого катализатора ожидается пониженная каталитическая активность.

Таблица 2. Значения эффективной энергии активации восстановления Cr^{6+}, а также начальная скорость образования пропилена в реакции НДП при различных температурах

Образец	E_a, кДж/моль	r_0, ммоль (C_3H_6) $г^{-1}$ $мин^{-1}$		
		500°C	550°C	600°C
CrZrSi	79 ± 4 ($R^2 = 0.9905$)	0.31	0.50	0.47
Cr/ZrSi	92 ± 1 ($R^2 = 0.9999$)	0.13	0.20	0.25
$CrZr/SiO_2$	79 ± 3 ($R^2 = 0.9973$)	0.48	0.68	0.53

Каталитическая активность в неокислительном дегидрировании пропана

Эффективность исследуемых катализаторов в реакции НДП сравнивали на основании величин конверсии пропана, селективности по пропилену (рис. 5) и начальной скорости образования пропилена (табл. 2).

Условия проведения каталитического эксперимента (скорость потока и состав реакционной смеси) выбирали таким образом, чтобы обеспе-

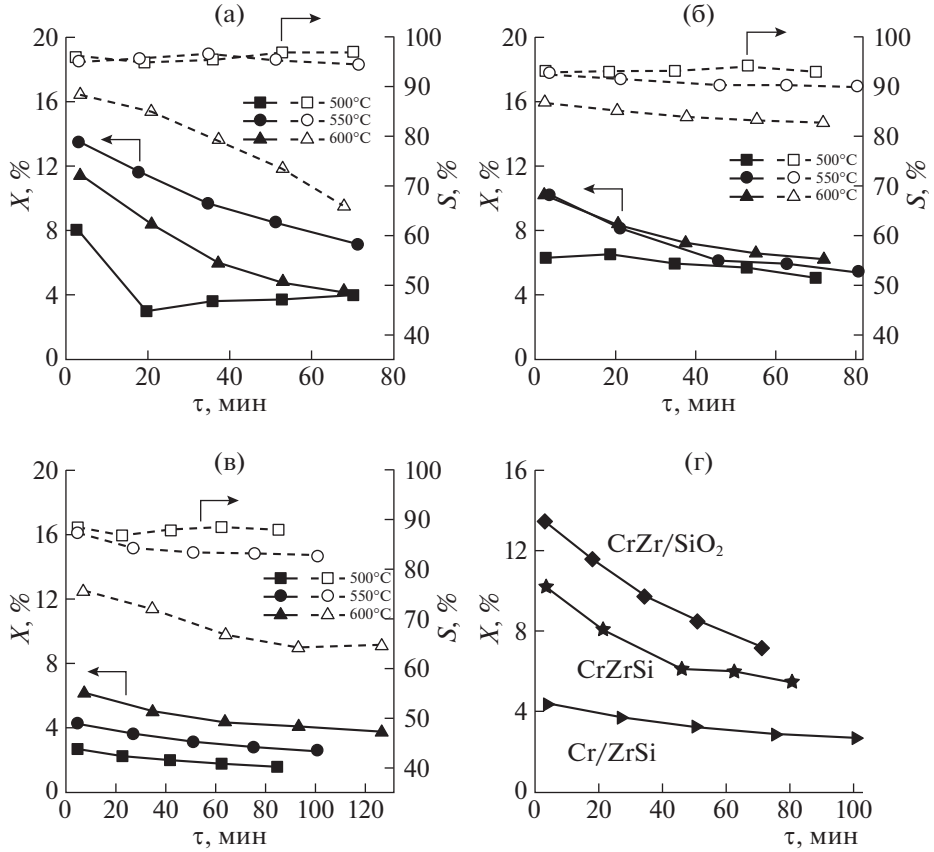

Рис. 5. Зависимости конверсии пропана и селективности образования пропилена от времени при различных температурах реакции для $CrZr/SiO_2$ (а), CrZrSi (б), Cr/ZrSi (в) и сравнение конверсии пропана при 550°C для различных катализаторов (г); τ – время в потоке, X – конверсия пропана, S –селективность по пропилену.

чить кинетическую область протекания реакции и дифференциальный режим работы проточного реактора, что дало возможность расчета скорости реакции и сравнения полученных значений с литературными данными. Наблюдаемые в работе невысокие значения конверсии пропана обусловлены в первую очередь выбором условий проведения каталитического эксперимента, поскольку дифференциальный режим работы реактора подразумевает конверсию не выше 10–15%.

Сравнение результатов каталитических опытов показало, что в присутствии всех катализаторов конверсия пропана растет с повышением температуры опыта и несколько снижается в ходе каталитического эксперимента в изотермических условиях. Такой характер зависимости конверсии от времени типичен для этой реакции вследствие протекания побочных процессов, ведущих к коксообразованию и дезактивации каталитических систем [7]. Действительно, помимо основного продукта, пропилена, в реакционной смеси обнаружены побочные газообразные продукты (метан, этан и этилен). Исключениями являются катализатор $CrZr/SiO_2$ при 500°C, для которого конверсия пропана сначала снижается, а затем несколько возрастает при увеличении времени в потоке, и образец CrZrSi при 500°C, для которого конверсия пропана слабо меняется в ходе процесса. Степень дезактивации в ходе реакции наиболее высокая для $CrZr/SiO_2$ при 500 и 550°C, что скорее всего связано с высокой начальной конверсией пропана.

Селективность образования пропилена при температурах 500 и 550°C практически не меняется в ходе реакции, она остается выше 80% на всех трех катализаторах. Селективность образования побочных продуктов для всех катализаторов при 500 и 550°C немного растет по мере протекания реакции, но не превышает 4%.

Сравнение эффективности катализаторов, полученных различными способами, показывает, что наибольшие значения конверсии пропана достигаются в присутствии $CrZr/SiO_2$ (и особенно при 550°C), а наименьшие для Cr/ZrSi. Селективность образования пропилена в присутствии $CrZr/SiO_2$ при 500 и 550°C также наиболее высокая и не снижается, а даже несколько увеличивается под действием реакционных условий.

Существенные различия между катализаторами наблюдаются при анализе характера зависимости $S(C_3H_6)$ от времени протекания реакции при температуре 600°C. В этом случае селективность образования пропилена в присутствии CrZrSi сохраняется высокой на всем протяжении опыта, тогда как для $CrZr/SiO_2$ и Cr/ZrSi катализаторов $S(C_3H_6)$ заметно снижается. К завершению каталитических испытаний она составляла на этих катализаторах примерно 65%. Повышение температуры реакции до 600°C вызывает увеличение скорости побочных реакций, в которых образуются метан и этилен. Действительно, по мере протекания реакции в составе реакционной смеси падает содержание пропилена и возрастает доля метана и этилена. Ближе к завершению каталитических испытаний селективность по этим продуктам возрастает до значений 20 и 10% соответственно.

Интересно отметить, что в случае катализатора $CrZr/SiO_2$, наиболее эффективного при 500 и 550°C, повышение температуры реакции до 600°C приводит к значительному снижению величин конверсии пропана. CrZrSi и Cr/ZrSi более стабильны в реакционной среде при высокой температуре. Однако величины $X(C_3H_8)$ в присутствии $CrZr/SiO_2$ даже в конце каталитических испытаний оставались выше, чем на двух других катализаторах. Отмеченная зависимость коррелирует с рассчитанными значениями начальной скорости образования пропилена (табл. 2). Начальная скорость образования пропилена, рассчитанная на массу навески катализатора, в присутствии $CrZr/SiO_2$ при 550°C приближается к описанным в литературе [7] показателям коммерческого образца $K–CrO_x/Al_2O_3$ (1.05 ммоль (C_3H_6) $г^{-1}$ $мин^{-1}$), содержащего значительно большее количество оксида хрома (19.7 мас. % Cr_2O_3).

Различия в эффективности катализаторов, приготовленных различными способами, в реакции НДП можно связать с обнаруженными различиями в электронном состоянии хрома и его распределении по поверхности. Более низкая конверсия пропана в присутствии Cr/ZrSi по сравнению с другими катализаторами, наиболее вероятно, обусловлена присутствием относительно крупных частиц α-Cr_2O_3 и их неравномерным распределением по поверхности. Кристаллический α-Cr_2O_3 неактивен в реакции НДП [8], поэтому, несмотря на высокое относительное содержание хрома на поверхности, обнаруженное методом СЭМ–ЭДА, этот катализатор оказался менее эффективным по сравнению с двумя другими. Согласно данным КР-спектроскопии, Cr/ZrSi характеризуется наименьшей интенсивностью полосы, отвечающей образованию связей Cr–O–Zr (700 $см^{-1}$). Таким образом, нанесение хрома на ZrSi методом пропитки не способствует тесному контакту компонентов, что негативно сказывается на активности. Результаты КР-спектроскопии выявили присутствие на поверхности этого образца Cr^{6+}. Под действием водорода, выделяющегося в ходе реакции, Cr^{6+} может восстанавливаться до Cr^{3+}, обеспечивая появление дополнительных активных центров. Однако, как показала обработка данных ТПВ-H_2, для образца Cr/ZrSi характерно наиболее высокое значение

эффективной энергии активации восстановления Cr^{6+} до Cr^{3+}, т.е. процесс восстановления в этом случае происходит медленно.

Катализаторы CrZrSi и $CrZr/SiO_2$ готовили методами, включающими совместное осаждение хрома и циркония, и они проявили более высокую эффективность в НДП по сравнению с Cr/ZrSi. Так, при 500 и 550°C катализатор $CrZr/SiO_2$, полученный с использованием диоксида кремния из рисовой шелухи, обеспечивал повышенную конверсию по сравнению с другими образцами и высокую селективность образования пропилена, в ходе эксперимента она не падала ниже 95%. Однако при повышении температуры реакции до 600°C конверсия пропана в присутствии $CrZr/SiO_2$ снижалась в большей степени, чем в случае CrZrSi. Для обоих катализаторов наблюдали уменьшение селективности образования пропилена со временем, но в разной степени. В случае катализатора CrZrSi $S(C_3H_6)$ снижалась до 80–85% по сравнению с наблюдаемой при 550°C, однако она мало менялась с увеличением времени в потоке. Образец $CrZr/SiO_2$ в ходе тестирования при 600°C подвергался значительной дезактивации, $S(C_3H_6)$ снижалась с 89 в начале эксперимента до 66% в конце. Такое различие может быть вызвано присутствием на поверхности свежеприготовленного $CrZr/SiO_2$ высокоактивных центров. Повышение температуры реакции НДП до 600°C вызывает резкое увеличение скорости гидрогенолиза C–C-связи в пропане с образованием метана и этилена. Последний подвергается олигомеризации и поликонденсации, что приводит к закоксовыванию поверхности катализатора и, как следствие, дезактивации.

Более высокая активность катализаторов, для приготовления которых использовали совместное осаждение хрома и циркония, обеспечивается несколькими факторами. Во-первых, совместное осаждение обеспечивает тесный контакт между хромом и цирконием, которые могут участвовать в образовании активных центров. Взаимодействие может происходить еще на стадии образования геля за счет возникновения связей Cr–O–Zr. В результате формируются активные центры, включающие Cr^{3+} и координационно-ненасыщенные центры Zr^{4+}. В литературе отмечается, что совместное присутствие этих центров обеспечивает синергический эффект повышения активности в НДП [7]. Образование этих центров на поверхности CrZrSi и $CrZr/SiO_2$ подтверждается результатами КР-спектроскопии. В КР-спектрах этих катализаторов наблюдали относительно интенсивную полосу при 700 $см^{-1}$. Одной из причин ее появления может служить присутствие в образцах связей Cr–O–Zr, которые способствуют образованию кислородных вакансий в структуре ZrO_2. Отметим, что для этих образцов характерны одинаковые значения эффективной энергии активации восстановления Cr^{6+}, рассчитанные из данных ТПВ-H_2. Это свидетельствует о сходной природе активных центров в составе CrZrSi и $CrZr/SiO_2$. К тому же по данным СЭМ–ЭДА распределение хрома в этих катализаторах равномерное и места локализации хрома и циркония совпадают. Отметим, что оксид кремния, использованный для нанесения хрома и циркония в образце $CrZr/SiO_2$, получен пиролизом рисовой шелухи и поэтому может содержать зольные примеси, которые способны служить промоторами катализаторов в некоторых каталитических реакциях [27, 28]. Вопрос о влиянии микропримесей в составе диоксида кремния на каталитические свойства исследуемых систем нуждается в дополнительном изучении.

Полученные результаты показывают, что при формировании активных центров хром-циркоий-кремниевых оксидных катализаторов ключевым фактором является контакт между CrO_x и ZrO_2, поэтому более эффективные катализаторы образуются при совместном осаждении прекурсоров этих соединений. Совместное осаждение CrO_x и ZrO_2 обеспечивает формирование высокодисперсного оксида Cr^{3+} в тесном контакте с координационно-ненасыщенными центрами Zr^{4+}. Диоксид кремния, по-видимому, выступает в роли носителя и структурирующего компонента, а на свойства каталитически активного центра не влияет.

Максимальные значения конверсии пропана и селективности образования пропилена достигнуты на катализаторе $CrZr/SiO_2$ при 550°C. Катализатор CrZrSi при этой температуре несколько уступает ему по показателям конверсия пропана – селективность по пропилену. По-видимому, при совместном осаждении всех трех компонентов катализатора некоторая доля оксидов хрома и циркония, находящихся в объеме образца, недоступна для адсорбции пропана. Нанесение CrO_x и ZrO_2 на поверхность SiO_2 позволяет повысить количество доступных активных центров при сохранении тесной связи между Cr^{3+} и Zr^{4+}, необходимой для эффективной и стабильной работы катализатора. При более высокой температуре 600°C CrZrSi несколько более эффективен по сравнению с $CrZr/SiO_2$. Таким образом, в зависимости от целевых условий реакции катализатор можно готовить тем или иным методом, но обязательно путем совместного осаждения прекурсоров хрома и циркония.

Нанесение оксида хрома методом пропитки на носитель ZrSi с высокой $S_{уд}$, хотя и обеспечивает высокую концентрацию оксида хрома на поверхности носителя, не является оптимальным. Низ-

кая эффективность катализатора Cr/ZrSi в НДП обусловлена образованием крупных частиц Cr_2O_3, их неравномерным распределением по поверхности носителя и слабым контактом между оксидами хрома и ZrO_2.

Таким образом, в работе показано, что порядок осаждения компонентов трехкомпонентных катализаторов неокислительного дегидрирования пропана, включающих оксиды хрома, циркония и кремния, влияет на их эффективность (конверсия пропана, селективность по пропилену, устойчивость к дезактивации в ходе процесса). Улучшенными каталитическими свойствами обладают системы, в которых оксид хрома и оксид циркония осаждали одновременно, поскольку при этом обеспечивается равномерное распределение с одинаковой локализацией и тесный контакт между этими компонентами, которые участвуют в образовании активных центров. Как следствие, Cr^{6+} в составе этих катализаторов легче подвергается восстановлению до Cr^{3+} под действием водорода, присутствующего в реакционной среде. Катализатор $CrZr/SiO_2$, полученный с применением в качестве носителя оксида кремния из отходов рисовой шелухи, проявил высокую эффективность при относительно низкой температуре процесса (550°C).

В составе катализатора Cr/ZrSi, полученного пропиткой носителя ZrSi солью хрома, оксид хрома образует крупные кристаллические частицы в слабом контакте с оксидом циркония. Восстановление Cr^{6+} водородом, образующимся входе НДП, происходит медленно, поэтому этот катализатор наименее эффективен в целевой реакции.

Каталитические системы, приготовленные в настоящей работе совместным осаждением оксидов хрома и циркония и содержащие 9 мас. % оксида хрома (в расчете на Cr_2O_3), проявили каталитические свойства, сравнимые с применяемым в промышленности катализатором $K–CrO_x/Al_2O_3$, содержание хрома в котором более чем в два раза выше. Следовательно, они обладают хорошими перспективами для практического применения.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект РНФ № 22-23-00445) с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Московского университета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chen S., Chang X., Sun G. et al.* // Chemical Society Reviews. 2021. V. 50. P. 3315.
2. *Nawaz Z.* //Reviews in Chemical Engineering, 2015. V. 31. P. 413.
3. *Li C., Wang G.* // Chemical Society Reviews. 2021. V. 50. P. 4359.
4. *Huš M., Kopač D., Likozar B.* // J. of Catalysis. 2020. V. 386. P. 126.
5. *Otroshchenko T., Jiang G., Kondratenko V.A. et al.* // Chemical Society Reviews. 2021. V. 50. P. 473.
6. *Fridman V.Z., Xing R.* // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2017. V. 56. P. 7937.
7. *Otroshchenko T.P., Rodemerck U., Linke D. et al.* // J. of Catalysis. 2017. V. 356. P. 197.
8. *Michorczyk P., Pietrzyk P., Ogonowski J.* // Microporous and Mesoporous Materials. 2012. V. 161. P. 56.
9. *Sattler J.J.H.B., Ruiz-Martinez J., Santillan-Jimenez E., et al.* // Chemical Reviews. 2014. V. 114. P. 10613.
10. *Otroshchenko T., Kondratenko V.A., Rodemerck U. et al.* // J. of Catalysis. 2017. V. 348. P. 282.
11. *Golubina E.V., Kaplin I.Y., Gorodnova A.V. et al.* // Molecules. 2022. V. 27. 6095.
12. *Adam F., Appaturi J.N., Iqbal A.* // Catalysis Today. 2012. V. 190. P. 2–14
13. *Furgal J.C., Lenora C.U.* // Physical Sciences Reviews. 2020. V. 5. P. 20190024.
14. *Azat S., Korobeinyk A.V., Moustakas K. et al.* // J. of Cleaner Production. 2019. V. 217. P. 352.
15. *Schlumberger C., Thommes M.* // Advanced Materials Interfaces. 2021. V. 8. P. 2002181.
16. *Kongwudthiti S., Praserthdam P., Tanakulrungsank W., et al.* // J. of Materials Processing Technology. 2003. V. 136. P. 186.
17. *Ma Y., Wang Y., Wu W. et al.* // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2021. V. 60. P. 230.
18. *Wang D., Zhang C., Zhu M. et al.* // ChemistrySelect. 2017. V. 2. P. 4823.
19. *Esposito S., Turco M., Bagnasco G. et al.* // Applied Catalysis A: General. 2010. V. 372. P. 48.
20. *Ciszak C., Mermoux M., Gutierrez G. et al.* // J. of Raman Spectroscopy. 2019. V. 50. P. 425.
21. *Marinković Stanojević Z.V., Romčević N., Stojanović B.* // J. of the European Ceramic Society. 2007. V. 27. P. 903.
22. *Chakrabarti A., Gierada M., Handzlik J. et al.* // Topics in Catalysis. 2016. V. 59. P. 725.
23. *Wang F., Fan J.-L., Zhao Y. et al.* // J. of Fluorine Chemistry. 2014. V. 166. P. 78.
24. *Camposeco R., Castillo S., Nava N. et al.* // Topics in Catalysis. 2020. V. 63. P. 481.
25. *Hoang D.L., Lieske H.* // Thermochimica Acta. 2000. V. 345. P. 93–99
26. *Zhong L., Yu Y., Cai W. et al.* // Physical Chemistry Chemical Physics. 2015. V. 17. P. 15036.
27. *Каплин И.Ю., Локтева Е.С., Голубина Е.В. et al.* // Кинетика и катализ. 2017. V. 58. P. 598.
28. *Shi L., Zhu P., Yang R. et al.* // Catalysis Communications. 2017. V. 89. P. 1.