

УДК 544.4, 546.05

## ДЕГИДРИРОВАНИЕ ИЗОБУТАНА НА НАНОЧАСТИЦАХ $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ , ПОЛУЧЕННЫХ ЛАЗЕРНЫМ СИНТЕЗОМ В РАЗЛИЧНЫХ ГАЗАХ

© 2023 г. М. Г. Баронский<sup>а, \*</sup>, Н. А. Зайцева<sup>а</sup>, А. И. Костюков<sup>а</sup>, А. В. Жужгов<sup>а</sup>, В. Н. Снытников<sup>а, \*\*</sup><sup>а</sup>ФГБУН ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,  
просп. Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090 Россия

\*e-mail: baronskiyng@mail.ru

\*\*e-mail: snyt@catalysis.ru

Поступила в редакцию 30.10.2022 г.

После доработки 07.03.2023 г.

Принята к публикации 18.04.2023 г.

Впервые детально исследованы каталитические свойства испытанных в реакции дегидрирования изобутана наночастиц  $n\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $n = 4.8 \pm 0.05$  мас. %), полученных лазерным синтезом в различных газах. Лазерный синтез нанопорошков 4.8%  $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  осуществлен путем испарения керамических мишеней 5.0% Cr :  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  излучением непрерывного  $\text{CO}_2$ -лазера в условиях инертной, окислительной и восстановительной газовых сред в испарительно-конденсационной камере: в среде Ar и в Ar с добавлением  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$  и  $\text{CH}_4$  в концентрациях 20, 30 и 13 об. % соответственно. Определено влияние газовой среды при синтезе нанопорошков 4.8%  $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  на их каталитические свойства (активность, селективность, конверсию и стабильность в реакции). Методами РФА, ПЭМВР, ЭСДО, КРС проведено комплексное исследование физико-химических свойств приготовленных наноразмерных катализаторов. По данным РФА они преимущественно состоят из  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  с началом перехода в  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ . По результатам ПЭМВР форма наночастиц сферически-симметричная со средним размером частиц  $d_m = 15$  нм. Методом ЭСДО в наноразмерных порошках 4.8%  $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  выявлены зарядовые состояния  $\text{Cr}^{q+}$  ( $q = 3, 6$ ) в различной координации ( $\text{Cr}^{6+}(T_d)$  и  $\text{Cr}^{3+}(O_h)$ ) и разным соотношении в зависимости от используемой газовой атмосферы в процессе лазерного испарения. Наноразмерный катализатор 4.8%  $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ , полученный в атмосфере ( $\text{Ar} + \text{H}_2$ ), демонстрирует наибольшие значения конверсии изобутана (39%) и селективности образования изобутилена (90.7%); наименьшие величины конверсии (18.8%) и селективности (85.6%) характерны для образца, приготовленного в атмосфере ( $\text{Ar} + \text{CH}_4$ ). Таким образом, наиболее активным и селективным в реакции дегидрирования изобутана является наноразмерный катализатор 4.8%  $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ , синтезированный в среде ( $\text{Ar} + \text{H}_2$ ), а присутствие метана при испарении приводит к изначальной зауглероживности поверхности.

**Ключевые слова:**  $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ , наночастицы, нанокластеры  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , дегидрирование, изобутан, изобутилен, активные центры, лазерное испарение, газовая фаза, водород,  $\text{CO}_2$ -лазер

DOI: 10.31857/S0453881123050015, EDN: TTXYFY

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Легкие алкены в настоящее время находят широкое применение в различных отраслях химической промышленности для синтеза полимеров (полиэтилен, полипропилен), пластмасс, компо-

нентов автомобильного топлива (МТБЭ, МТАЭ, алкилаты), используются в качестве мономеров в получении синтетических каучуков. По этой причине уже более полувека не ослабевает интерес к интенсификации их производства. Из всех существующих процессов создания алкенов значительная доля приходится на каталитическое дегидрирование алканов, которое является наиболее селективным способом производства алкенов из недорогого сырья. Промышленные и альтернативные катализаторы дегидрирования низших алканов подробно представлены в обзоре [1].

На сегодняшний день более половины мирового рынка промышленных катализаторов дегидрирования легких алканов приходится на систе-

**Сокращения и обозначения:** РФА – рентгенофазовый анализ; РФЛА – рентгенофлуоресцентный анализ; ПЭМВР – просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения; СЭМ – сканирующая электронная микроскопия; ЭСДО – электронная спектроскопия диффузного отражения; КРС – спектроскопия комбинационного рассеяния; SE – вторичные электроны; BSE – обратно рассеянные электроны; БЭТ – метод Брунауэра–Эммета–Теллера;  $S_{уд}$  – удельная площадь поверхности;  $d_m$  – средний размер частиц;  $X$  – конверсия изобутана;  $S$  – селективность образования изобутилена.

мы  $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ , что делает актуальным дальнейшее повышение их каталитических характеристик [2–8]. В то же время в современной химической промышленности постоянно растет спрос на изобутилен. Это способствует поиску и изучению более эффективных катализаторов для его получения. Изобутилен широко применяется при синтезе продуктов с высокой добавленной стоимостью, среди которых можно выделить оксигенаты бензина, изооктан, полимеры, такие как полиизобутилен, бутилкаучук, используемые в производстве шин, антиоксидантов, смазочных материалов, адгезивов и др. [4, 9, 10]. Гетерогенные алюмохромовые катализаторы  $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  позволяют достичь высоких выходов изобутилена при сохранении необходимой селективности и стабильности в течение длительного времени [11]. Несмотря на многолетний период их исследований, до сих пор нет однозначного ответа на вопрос, что является активным центром систем  $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  в реакциях дегидрирования. В последнее время большинство исследователей склоняются к тому, что активность катализатора  $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  обеспечивается координационно-ненасыщенными ионами  $\text{Cr}^{3+}$ , находящимися в поверхностных и/или приповерхностных слоях носителя [11–13]. При разработке таких катализаторов стремятся уменьшить долю других центров хрома, менее активных в реакции. Таким образом, важным является получение ответа на вопрос о роли отдельных состояний хрома в системе  $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  в реакции дегидрирования. Как правило, состав алюмохромовых катализаторов многофазный, они содержат более 10 мас. % хрома и различные модифицирующие добавки (промоторы). Состояние активного компонента в таких сложных системах зависит от многих факторов. В их числе условия приготовления и среда (окислительная или восстановительная) предварительной термообработки свежеприготовленных катализаторов [13, 14]. Для получения ответа на вопрос о роли отдельных состояний хрома в реакции дегидрирования часто используют модельные системы с концентрацией хрома до 5 мас. % на основе однофазных носителей  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [15, 16]. Из-за большого разнообразия зарядовых состояний хрома, которые формируются при стандартных методах синтеза, существует спрос на альтернативные способы приготовления модельных алюмохромовых катализаторов.

Ранее нами были изучены физико-химические, оптические и каталитические свойства в реакции дегидрирования изобутана наноразмерных порошков  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  с концентрацией хрома 0.05–5 мас. %, синтезированных методом лазерного испарения излучением непрерывного  $\text{CO}_2$ -лазера [17–19]. Используемый лазерный метод синтеза наночастиц обладает широкими возможностями по управлению физико-химически-

ми свойствами получаемых образцов и зарядовыми состояниями примесных ионов в них в условиях отсутствия химического загрязнения синтезируемых наноматериалов [20–22]. Было показано, что в исследуемых нанопорошках присутствуют два принципиально различающиеся типа  $\text{Cr}^{3+}$ -центров в составе твердого раствора на основе  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Первый тип – это  $\text{Cr}_b^{3+}$ -центры, находящиеся в объеме решетки  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , второй –  $\text{Cr}_s^{3+}$ -центры, расположенные вблизи поверхности наночастиц  $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  [17, 18]. Установлено, что каталитическая активность наноразмерной системы  $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  обеспечивается наличием высокого содержания вышеуказанных поверхностных  $\text{Cr}_s^{3+}$ -центров. Сравнение каталитических характеристик в сопоставимых условиях для лазерно-испаренных образцов  $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  с традиционными алюмохромовыми катализаторами, приготовленными методом пропитки по влажности носителя  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (золь–гель синтез), обнаружило существенный выигрыш наноразмерных систем в активности и селективности [17]. Как было сказано выше, в качестве активного центра в алюмохромовых катализаторах принято считать координационно-ненасыщенные ионы  $\text{Cr}^{3+}$ . Однако в нашей недавней работе было показано, что роль активных центров в исследуемых нанокатализаторах  $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ , полученных лазерным испарением, выполняют наноразмерные рентгеноаморфные кластеры  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , в формировании которых участвуют  $\text{Cr}_s^{3+}$ -центры, расположенные вблизи и на поверхности наночастиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [19]. Следует отметить, что состав газовой среды, в которой проводится испарение и последующая конденсация паров, значительно влияет на зарядовые состояния примесных ионов хрома в готовых катализаторах. Кроме того, использование восстановительной атмосферы при синтезе катализаторов ожидаемо должно способствовать увеличению концентрации поверхностных  $\text{Cr}_s^{3+}$ -центров и, как следствие, росту содержания активных высокодисперсных  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -нанокластеров.

Таким образом, основной целью исследований является изучение влияния различных газовых сред – инертной, окислительной и восстановительной, используемых уже на стадии приготовления образцов  $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  в условиях лазерного синтеза, на их состояние и каталитические свойства в реакции дегидрирования изобутана. В настоящей работе приведены результаты комплексного изучения каталитических и физико-химических характеристик наноразмерной системы  $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  с содержанием хрома  $\leq 5.0$  мас. %. Использование такой концентрации активного компонента позволяет, в том числе, исключить появ-

ление малоактивных в катализе грубодисперсных частиц  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  и более однозначно судить о природе активных центров.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 2.1. Синтез алюмохромовых наночастиц $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$

Наночастицы  $n\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $n = 4.8 \pm 0.05$  мас. %), далее обозначенные как **4.8%  $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$** , синтезировали путем лазерного испарения керамических мишеней  $\text{Cr} : \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Керамические мишени  $\text{Cr} : \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  в виде таблеток (диаметр – 18 мм, толщина – 10 мм, плотность мишеней – 1.8 г/см<sup>2</sup>) были приготовлены с использованием высокодисперсного порошка  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (99%) в качестве исходного материала. Порошки  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  получали прокаливанием псевдобемита ( $\gamma\text{-AlOON} \cdot 0.37\text{H}_2\text{O}$ ) в течение 4 ч при температуре 550°C. Для увеличения концентрации  $\text{Cr}$  в мишенях порошок  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  перед прессованием был модифицирован нитратом хрома  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (99.7%) путем пропитки по влагоемкости водным раствором нитратной соли с концентрацией хрома 5.0 мас. %. Затем порошок  $\text{Cr} : \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  загружали в пресс-форму для вакуумного пресса и запрессовывали с усилием ~13–15 т. После этого таблетки  $\text{Cr} : \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  прокаливали в тигле при 1250°C в течение 4 ч до образования  $\text{Cr} : \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Лазерное испарение происходило при фокусировке на мишени непрерывного излучения  $\text{CO}_2$ -лазера ( $\lambda_{\text{изл}} = 10.6$  мкм) в пятно диаметром 0.4–0.5 мм, где образовывалась зона кипения, а также зона расплава диаметром 2–3 мм. Во всех экспериментах по получению нанопорошков выходная мощность лазера составляла 103 Вт (плотность мощности –  $5.5 \times 10^4$  Вт/см<sup>2</sup>). Подробное описание экспериментальной установки, используемой для лазерного испарения наноматериалов различного химического состава, можно найти в работах [23, 24]. Исследуемые нанопорошки были синтезированы в аргоне (99.998%) и аргоне с добавлением кислорода (99.7%), водорода (99.999%) и метана в концентрациях 20, 30 и 13 об. % соответственно. После воздействия лазерного излучения на поверхность мишени производился ее нагрев и испарение материала мишени с последующей конденсацией паров в низкотемпературной зоне камеры. Затем газопылевой поток с наночастицами 4.8%  $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  пропускали через фильтр, где происходило их осаждение и последующий сбор порошков для дальнейших исследований их физико-химических и каталитических свойств. В течение всей процедуры лазерного синтеза давление газовой смеси в испарительной камере составляло 0.1 атм.

### 2.2. Физико-химические методы исследования

Химический состав исследуемых наноразмерных порошков 4.8%  $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  находили методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии (РФЛС) на анализаторе ARL Advant'x (“Thermo Electron Corporation”, США) с Rh анодом рентгеновской трубки.

Фазовый состав образцов определяли методом рентгенофазового анализа (РФА). Рентгенограммы регистрировали на дифрактометре Bruker D8 (“Bruker”, Германия) с использованием источника  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 0.15418$  нм) и сканированием в диапазоне углов отражения  $2\theta = 15^\circ\text{--}75^\circ$  с шагом  $0.05^\circ$  и временем накопления 3 с. Идентификацию фаз проводили путем сравнения экспериментальных дифрактограмм с данными ICDD, база данных PDF 2.

Морфологию синтезированных образцов исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) на электронном микроскопе JEM-2010 (“Jeol”, Япония) при ускоряющем напряжении 200 кВ и разрешении 1.4 Å. Образцы наносили на медную сетку путем диспергирования твердой фазы суспензии в спирте с помощью ультразвукового диспергатора. Изучение морфологии образца 4.8%  $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ , полученного в атмосфере аргона с добавлением метана ( $\text{Ar} + \text{CH}_4$ ) выполняли при помощи сканирующего микроскопа Regulus SU8230 FESEM (“Hitachi”, Япония) с применением детекторов Urper (U) и PDBSE, регистрирующих вторичные (SE) и обратно рассеянные электроны (BSE).

Для изучения зарядовых состояний ионов  $\text{Cr}^{q+}$  ( $q = 3, 6$ ) использовали метод электронной спектроскопии диффузного отражения (ЭСДО). Регистрацию спектров ЭСДО исследуемых образцов в видимой и УФ-области осуществляли на спектрофотометре UV 2501 PC (“Shimadzu”, Япония) с приставкой диффузного отражения ISR 240 A. Все образцы помещали в кварцевые кюветы с длиной оптического пути 2 мм. Спектры ЭСДО в УФ-видимой области регистрировали относительно стандарта отражения  $\text{BaSO}_4$  в диапазоне 190–900 нм ( $11000\text{--}54000$  см<sup>-1</sup>). Спектры УФ-вид ЭСДО представлены в координатах функции Кубелки–Мунка  $F(R)$  в зависимости от волнового числа (см<sup>-1</sup>).

По причине сильно отличающейся окраски наноразмерного образца 4.8%  $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ , синтезированного в атмосфере аргона с добавкой метана ( $\text{Ar} + \text{CH}_4$ ), от других исследуемых в серии нанопорошков для него дополнительно были записаны спектры комбинационного рассеяния света (КРС). Регистрацию спектров КРС проводили на Рамановском спектрометре T64000 Horiba Jobin Yvon (“Horiba”, Япония), оснащенный оптическим микроскопом Olympus и охлаждаемым жидким азотом матричным детектором CCD. В каче-

стве источника возбуждающего света применяли одномодовый Ar-лазер ( $\lambda = 514.5$  нм).

Удельную поверхность ( $S_{уд}$ ) образцов рассчитывали методом БЭТ-анализа с использованием низкотемпературной адсорбции азота при 77 К на автоматическом волюметрическом приборе Digisorb-2600 ("Micromeritics", США). Все образцы подвергали предварительной термообработке в вакууме при 200°C и остаточном давлении  $10^{-4}$  мм рт. ст. в течение 5 ч.

### 2.3. Методика каталитических испытаний

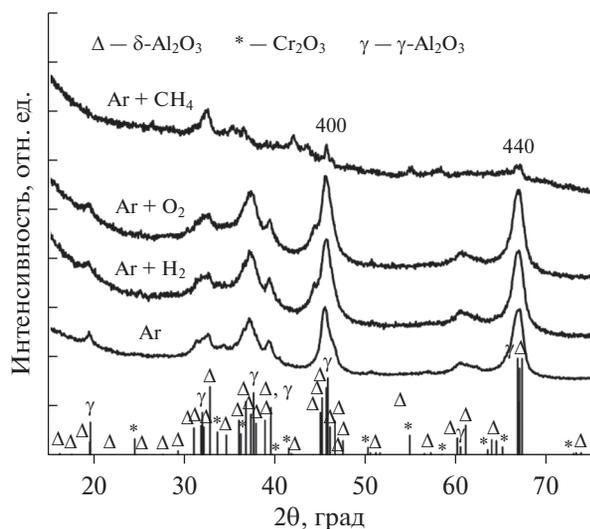
Наноразмерные катализаторы 4.8%  $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  (Ag, Ag +  $\text{O}_2$ , Ag +  $\text{H}_2$ , Ag +  $\text{CH}_4$ ) были испытаны в реакции дегидрирования изобутана на лабораторной автоматизированной установке в реакторе проточного типа со стационарным слоем катализатора. Образец массой навески 0.35 г загружали в трубчатый кварцевый реактор с внутренним диаметром 15 мм и высотой 120 мм. Температуру в середине слоя катализатора измеряли термопарой, установленной в кармане для термопары (внешний диаметр – 6 мм), расположенном коаксиально с реактором. Активность свежих катализаторов оценивали при атмосферном давлении и температуре 550°C. Перед испытанием каталитических свойств свежие образцы нагревали в токе азота (скорость потока – 16.7 мл/мин) до температуры реакции и выдерживали в азоте в течение 1 ч для десорбции воды с поверхности катализатора. После этого в реактор подавали изобутан со скоростью потока 16.7 мл/мин. Отбор пробы из реактора для анализа проводили на 10-ой минуте от начала подачи изобутана в реактор. Время отбора пробы выбрано исходя из результатов специальных экспериментов, показавших, что в пределах ошибки эксперимента в период времени реакции от 5 до 12–15 мин существенных изменений каталитических показателей не наблюдается. После дегидрирования для удаления коксовых отложений катализаторы регенерировали в воздушно-азотной смеси с объемным соотношением 1 : 1 (общий расход – 16.7 мл/мин) при температуре реакции. Между дегидрированием и регенерацией реактор продували азотом. Продолжительность стадий дегидрирования, продувки и регенерации составляла 10, 10 и 30 мин соответственно. Время регенерации выбрано на основе анализа содержания CO и  $\text{CO}_2$  в продуктах регенерации, образующихся в процессе выгорания углеродистых отложений. В последующих циклах дегидрирования–регенерация каталитические свойства образцов тестировали при температуре 560°C. Исходные газы и продукты реакции анализировали на хроматографе CHROMOS GC-1000 ("Хромос", Россия) с пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой с  $\text{SiO}_2$  длиной 25 м. Пробы для

анализа отбирали в режиме реального времени непосредственно из газового потока на выходе из реактора. Полученные хроматограммы обрабатывали на компьютере с использованием внутренней нормализации. Газохроматографический анализ позволяет определять содержание метана, этана, этилена, пропана, пропена, *n*-бутана, изобутана, изобутилена и линейных бутенов. Присутствия других углеродсодержащих продуктов в газовом потоке не наблюдалось. Анализ  $\text{H}_2$ , CO и  $\text{CO}_2$  в продуктах реакции и регенерации в непрерывном режиме проводили на газоанализаторе ТЕСТ-1.2 (ООО "БОНЭР", Россия) с применением оптических абсорбционных инфракрасных и электрохимических сенсоров. Анализ выходных концентраций CO и  $\text{CO}_2$  этими датчиками позволил рассчитать количество коксовых отложений. Конверсию изобутана, селективность образования изобутилена и выходы изобутилена рассчитывали на молярной основе с учетом отложений кокса. Эксперименты проводили в кинетической области протекания процесса. Размер зерен и отсутствие пор в исследуемых катализаторах исключают возникновение внутридиффузионных торможений. Влияние процессов переноса на наружной поверхности зерен катализатора проверяли, меняя линейную скорость потока изобутана при постоянном времени контакта. В специальных экспериментах для наноразмерных катализаторов 4.8%  $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  (навески образца 0.35 и 0.175 г, 560°C) было показано, что изменение линейной скорости потока изобутана не оказывает существенного воздействия на каталитическую активность образцов.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По данным РФЛА концентрация Cr в приготовленных нанопорошках 4.8%  $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  составляла  $4.8 \pm 0.05$  мас. %. В зависимости от состава атмосферы во время испарения все порошки имеют разную окраску от светло-зеленой для нанопорошков 4.8%  $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ , синтезированных в присутствии кислорода в испарительной камере (Ag +  $\text{O}_2$ ), до серого и черного для образцов 4.8%  $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ , полученных при испарении с добавлением водорода (Ag +  $\text{H}_2$ ) и метана (Ag +  $\text{CH}_4$ ) соответственно.

На рис. 1 и 2 представлены рентгенограммы и снимки электронной микроскопии исследуемых нанопорошков 4.8%  $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Из данных РФА следует, что для каждого образца фазовый состав соответствует преимущественно  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  с началом перехода в  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ . В образце 4.8%  $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ , синтезированном при добавлении кислорода (Ag +  $\text{O}_2$ ) наблюдается присутствие фазы  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Для всех других нанопорошков хром, по всей видимости, находится в рентгеноаморфной фазе, поскольку



**Рис. 1.** Рентгенограммы нанопорошков 4.8% CrO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученных лазерным испарением в различных газовых атмосферах (Ar, Ar + O<sub>2</sub>, Ar + H<sub>2</sub>, Ar + CH<sub>4</sub>).

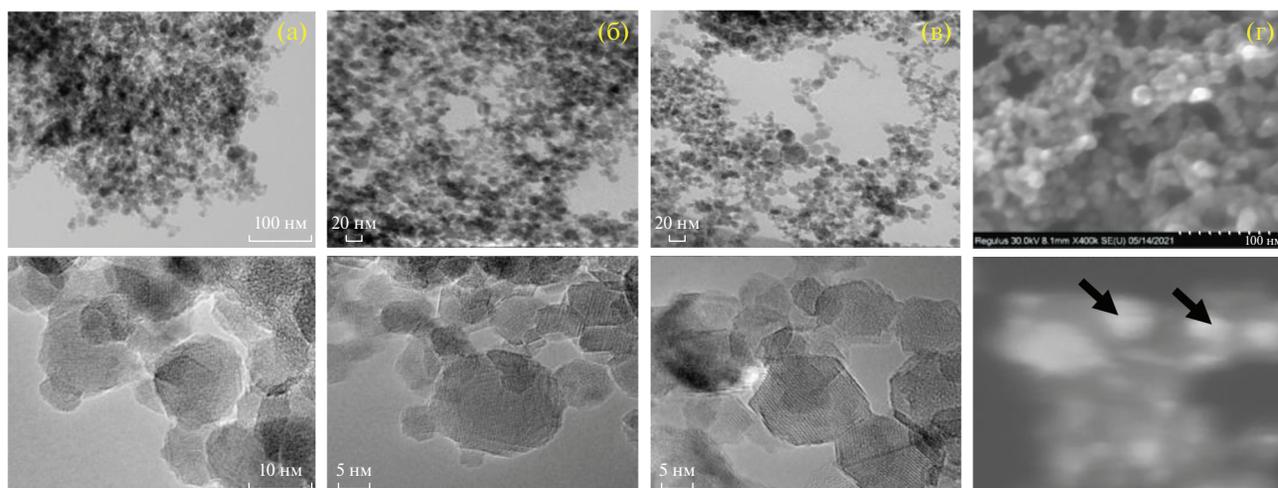
не происходит изменения параметров решетки, соответствующей γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Снимки ПЭМВР и СЭМ демонстрируют, что приготовленные образцы представляют собой ограненные сферически-симметричные наночастицы со средним размером  $d_m = 15$  нм. На снимках СЭМ образца 4.8% CrO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Ar + CH<sub>4</sub>) (рис. 2г) также видны частицы CrO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с размерами 10–20 нм, находящиеся в окружении углеродной шубы (показано стрелками). Исследования термических свойств показали, что данная шуба полностью удаляется с поверхности наночастиц при их термообработке в атмосфере кисло-

рода при температуре 490–540°C. Ранее в нашей работе [19] для наноразмерных алюмохромовых систем, полученных также путем лазерного испарения, но с меньшим общим содержанием Cr в них (0.96% CrO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), методом ПЭМВР было установлено наличие на поверхности наночастиц катализаторов наноразмерных кластеров Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Следует отметить, что сигнал от хрома отсутствовал в спектрах ЭСДО, зарегистрированных для 4.8% CrO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Ar + CH<sub>4</sub>). Наиболее вероятно это обусловлено цветом катализатора. Как уже отмечалось выше, визуально этот образец обладает значительно отличающейся от других исследуемых нанопорошков черной окраской, что говорит о его высокой оптической плотности, препятствующей детектированию полезного сигнала от соответствующих состояний хрома. Такой цвет образца также связан с имеющейся на поверхности нанопорошка 4.8% CrO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Ar + CH<sub>4</sub>) углеродной шубой. Для выявления природы углеродной шубы, образующейся на этом катализаторе, были зарегистрированы спектры КРС (рис. 3). Как видно на рис. 3, основная их особенность – присутствие пиков при 1400 и 1580 см<sup>-1</sup>. Данные пики относятся к D- и G-полосам. Положение их максимумов, полуширина и соотношение интенсивностей между собой указывают, что образующаяся в процессе конденсации наночастиц шуба представляет собой аморфный углерод.

Спектры ЭСДО (рис. 4) исследуемых наноразмерных катализаторов 4.8% CrO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Ar, Ar + O<sub>2</sub>, Ar + H<sub>2</sub>) демонстрируют наличие четырех полос с максимумами при 16500, 22500, 27100 и 36600 см<sup>-1</sup>. На основании анализа полученных спектроскопических данных можно сделать вывод, что в приготовленных нанопорошках 4.8% CrO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



**Рис. 2.** Снимки ПЭМВР (а–в) и СЭМ (г) нанопорошков 4.8% CrO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученных лазерным испарением в различных газовых атмосферах: Ar (а), Ar + O<sub>2</sub> (б), Ar + H<sub>2</sub> (в), Ar + CH<sub>4</sub> (г).

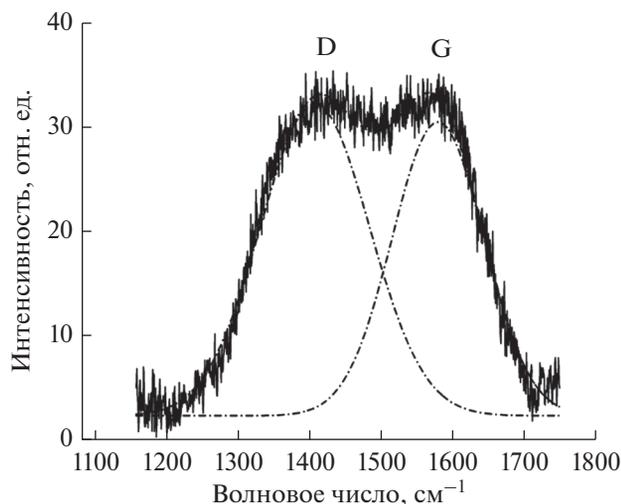


Рис. 3. Спектр КР нанопорошка 4.8%  $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ar} + \text{CH}_4$ ).

хром стабилизируется в основном в зарядовых состояниях  $\text{Cr}^{6+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$  в различной координации.

Полосы поглощения при 16500 и 22500  $\text{cm}^{-1}$  в спектрах ЭСДО относятся к  $d-d$ -переходам в ионах  $\text{Cr}^{3+}$ , находящихся в октаэдрической кислородной координации в матрице наноразмерного  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (электронные переходы  ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$  и  ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}$ ). Полосы при 27100 и 36600  $\text{cm}^{-1}$  соответствуют полосам переноса заряда лиганд–металл для ионов  $\text{Cr}^{6+}$  в тетраэдрической координации ионов кислорода. Увеличение интенсивности и изменение соотношения полос при 27100 и 36600  $\text{cm}^{-1}$  в спектрах ЭСДО для нанопорошка, полученного

лазерным испарением в присутствии  $\text{O}_2$ , свидетельствует о возрастании концентрации  $\text{Cr}^{6+}$  в тетраэдрической координации. Таким образом, многообразие различных соединений хрома в исследуемых нанокатализаторах, по всей видимости, является одной из основных причин их разной окраски.

Влияние среды, в которой готовили катализаторы методом лазерного испарения, на их каталитические свойства в реакции дегидрирования изобутана было изучено в экспериментах с серией образцов состава 4.8%  $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ , полученных в различных средах:  $\text{Ar}$ ,  $\text{Ar} + \text{O}_2$ ,  $\text{Ar} + \text{H}_2$ ,  $\text{Ar} + \text{CH}_4$ . В табл. 1 представлены основные каталитические показатели в реакции дегидрирования свежеприготовленных образцов, синтезированных при 550°C, а также значения площади удельной поверхности ( $S_{\text{уд}}$ ) катализаторов. Видно, что  $S_{\text{уд}}$  практически не меняется в зависимости от используемой газовой атмосферы при испарении. Исключением является образец 4.8%  $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ar} + \text{CH}_4$ ), приготовленный в атмосфере метана, для которого величина  $S_{\text{уд}}$  оказывается заметно меньшей (см. табл. 1). Это объясняется наличием углеродной шубы на его поверхности.

Согласно данным табл. 1 среда, в которой осуществляется синтез катализаторов, существенно влияет на их каталитические свойства в реакции дегидрирования изобутана. Наибольшие значения активности и селективности образования целевого продукта зафиксированы для образца, синтезированного в смеси  $\text{Ar} + \text{H}_2$ . Так, через 10 мин от начала подачи изобутана его конверсия составила 23.6%, селективность по изобутилену – 91.1%. Образцы, приготовленные в атмосфере чистого аргона и смеси  $\text{Ar} + \text{O}_2$ , характеризуются близки-

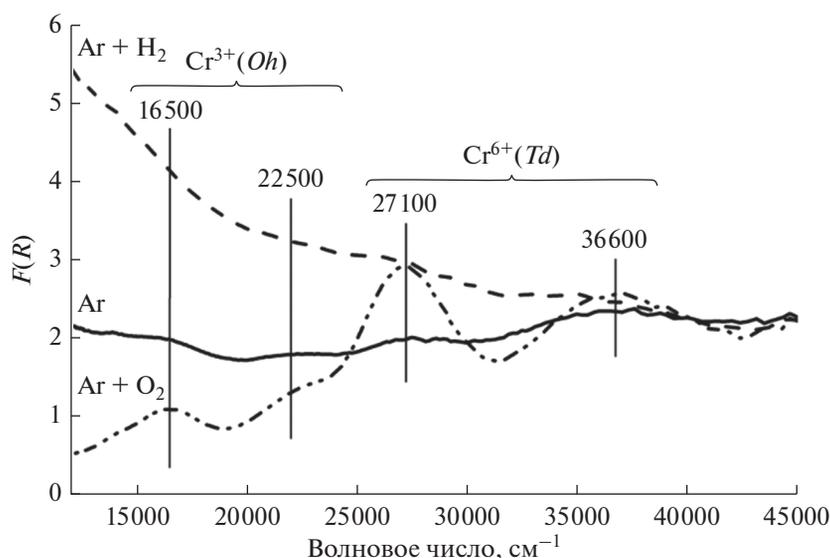


Рис. 4. Спектры ЭСДО нанопорошков 4.8%  $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ , синтезированных в атмосферах  $\text{Ar}$ ,  $\text{Ar} + \text{O}_2$ ,  $\text{Ar} + \text{H}_2$ .

**Таблица 1.** Каталитические характеристики и удельная площадь поверхности свежеприготовленных образцов 4.8% CrO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, синтезированных в различных средах (Ar, Ar + O<sub>2</sub>, Ar + H<sub>2</sub>, Ar + CH<sub>4</sub>), в реакции дегидрирования изобутана\*

Состав катализатора	Среда	S <sub>уд</sub> , м <sup>2</sup> /г	Конверсия <i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> , %	Селективность образования <i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> , мол. %	Выход <i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> , мол. %	Селективность образования продуктов крекинга, мол. %	Выход кокса, мол. %	Содержание кокса в катализаторе, мас. %
4.8% CrO <sub>x</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ar	133	19.0	89.8	17.0	9.8	0.51	0.31
	Ar + O <sub>2</sub>	135	18.5	89.7	16.6	10.0	0.57	0.35
	Ar + H <sub>2</sub>	137	23.6	91.1	21.5	8.6	0.80	0.48
	Ar + CH <sub>4</sub>	106	10.8	86.0	9.3	13.6	9.92	6.17

\* Условия реакции: температура – 550°C, объемный расход изобутана – 1 л/ч.

**Таблица 2.** Каталитические характеристики катализаторов 4.8% CrO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, синтезированных в различных средах (Ar, Ar + O<sub>2</sub>, Ar + H<sub>2</sub>, Ar + CH<sub>4</sub>), в реакции дегидрирования изобутана в 5-ом цикле регенерация–дегидрирование\*

Состав катализатора	Среда	Конверсия <i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> , %	Селективность образования <i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> , мол. %	Выход <i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> , мол. %	Селективность образования продуктов крекинга, мол. %	Выход кокса, мол. %	Содержание кокса в катализаторе, мас. %
4.8% CrO <sub>x</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ar	32.4	90.2	29.2	9.4	0.5	0.34
	Ar + O <sub>2</sub>	29.1	89.9	24.7	10.1	0.57	0.35
	Ar + H <sub>2</sub>	39.0	90.7	35.4	8.9	1.1	0.65
	Ar + CH <sub>4</sub>	18.8	85.6	16.1	14.2	0.4	0.24

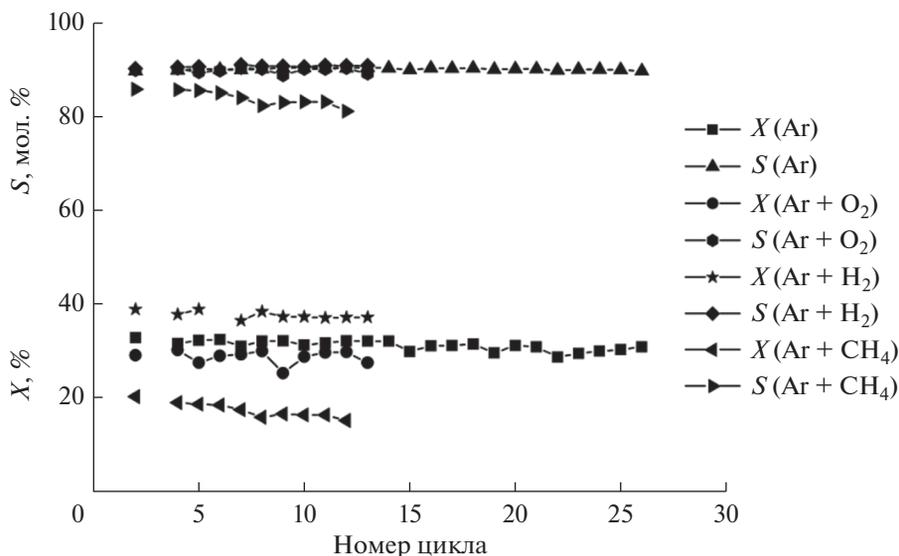
\* Условия реакции: температура – 550°C, объемный расход изобутана – 1 л/ч.

ми значениями конверсии изобутана (~19%) и селективности по изобутилену (~90%). Самые низкие показатели наблюдались в присутствии катализатора, полученного в атмосфере аргона в смеси с метаном. Конверсия изобутана в данном случае была не выше 11%, селективность по изобутилену составила 86 мол. %. Кроме того, для него отмечались значительно более высокие показатели выхода кокса и содержания его в катализаторе через 10 мин от начала подачи сырья в реактор по сравнению с другими исследованными образцами (табл. 1). Этот факт, а также цвет свежеприготовленного образца, близкий к черному, указывают на то, что уже в условиях синтеза в атмосфере аргона в смеси с метаном на поверхности катализатора протекает процесс коксообразования. В результате часть центров на поверхности катализатора, активных в дегидрировании изобутана, блокируется отложениями кокса, с чем может быть связана его низкая начальная активность. После регенерации катализатора до полного выгорания коксовых отложений в последующих циклах испытаний каких-либо особенных отличий в зауглероживании этого образца по сравнению с остальными катализаторами данной серии не наблюдалось. Однако по своим каталитическим свой-

ствам он по-прежнему уступал образцам, синтезированным в других средах (табл. 2).

Дальнейшее изучение каталитических свойств полученной серии образцов проводили в условиях чередования циклов дегидрирование–регенерация (восстановление–окисление) при 560°C. Регенерацию катализаторов осуществляли при температуре реакции. В табл. 2 представлены основные каталитические характеристики исследуемой серии образцов в 5-м цикле. При повышении температуры реакции до 560°C активность катализаторов ожидаемо выросла. Однако характер зависимости каталитических свойств образцов от состава среды, в которой проводили их синтез, не изменился по сравнению со свежеприготовленными. Так, по-прежнему наибольшие значения конверсии изобутана (39%) и селективности по изобутилену (90.7%) наблюдались в присутствии катализатора, синтезированного в смеси аргона с водородом; наименьшие показатели (18.8 и 85.6% соответственно) зафиксированы для образца, приготовленного в атмосфере аргона в смеси с метаном.

Катализаторы исследуемой серии за исключением образца, полученного в атмосфере Ar + CH<sub>4</sub>, характеризуются хорошей стабильностью от цикла к циклу по крайней мере до 15 циклов; наноразмерный катализатор 4.8% CrO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Ar) стабилен по



**Рис. 5.** Изменение конверсии изобутана ( $X$ ) и селективности образования изобутилена ( $S$ ) в присутствии катализаторов 4.8%  $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ , полученных в разных средах ( $\text{Ar}$ ,  $\text{Ar} + \text{O}_2$ ,  $\text{Ar} + \text{H}_2$ ,  $\text{Ar} + \text{CH}_4$ ), от цикла к циклу в реакции дегидрирования изобутана в неподвижном слое. Условия тестирования катализаторов:  $T = 560^\circ\text{C}$ , объемный расход изобутана – 1 л/ч.

меньшей мере до 26 циклов дегидрирование–регенерация (рис. 5). Образец 4.8%  $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ar} + \text{CH}_4$ ) начинает плавно терять активность и селективность уже в первых циклах, а к 12-ому циклу падение конверсии изобутана и селективности образования изобутилена составляет 5 и 4 мол. % соответственно.

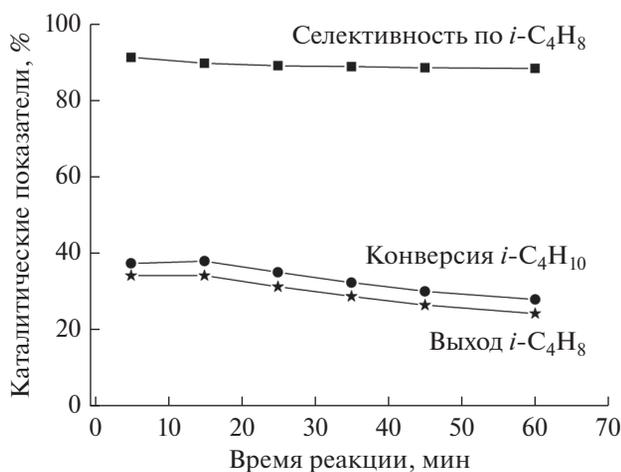
Устойчивость к дезактивации вследствие зауглероживания поверхности катализатора в более

длительных циклах была изучена в присутствии самого активного образца 4.8%  $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ar} + \text{H}_2$ ), синтезированного в атмосфере аргона в смеси с водородом. Время процесса дегидрирования без регенерации катализатора в эксперименте составило 60 мин, отбор проб контактного газа производили на 5, 15, 25, 35, 45, 60-ой минутах реакции. Полученные результаты представлены на рис. 6.

Как видно из рис. 6, накопление кокса в образце в течение 15 мин от начала подачи в реактор изобутана практически не оказывает влияния на конверсию изобутана, выход изобутилена и селективность его образования. Затем начинается плавное снижение конверсии изобутана и выхода изобутилена, которое через 60 мин от начала реакции составляет 10 и 9% соответственно; селективность по изобутилену за это время уменьшается менее чем на 3%. Содержание кокса в катализаторе увеличивается от 0.65 мас. % через 10 мин от начала подачи изобутана в реактор до 2.5 мас. % через 60 мин.

Таким образом, среда, в которой проводится синтез катализаторов методом лазерного испарения, оказывает существенное влияние на их каталитические свойства и стабильность. Наиболее активные, селективные и стабильные катализаторы были приготовлены методом лазерного испарения в атмосфере аргона в смеси с водородом ( $\text{Ar} + \text{H}_2$ ).

Известно, что в синтезе оксидных алюмохромовых катализаторов, получаемых традиционными методами, последней стадией является высокотемпературная прокалка. В этих каталитических системах помимо  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  присутствуют и высокова-



**Рис. 6.** Влияние продолжительности реакции дегидрирования на каталитические свойства образца 4.8%  $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ , полученного в среде ( $\text{Ar} + \text{H}_2$ ). Условия тестирования катализатора:  $T = 560^\circ\text{C}$ , объемный расход изобутана – 1 л/ч, время реакции – 60 мин, отбор проб контактного газа на 5, 15, 25, 35, 45, 60-ой минутах реакции.

лентные соединения хрома. Последние также образуются в процессе регенерации катализаторов от отложений кокса. При промышленной эксплуатации в каждом реакционном цикле перед подачей сырья такой катализатор предварительно восстанавливают водородом или топливным газом. При использовании водорода происходит восстановление ионов  $\text{Cr}^{5+}$  и  $\text{Cr}^{6+}$  до  $\text{Cr}^{3+}$  и образуется  $\text{H}_2\text{O}$ , а в случае топливного газа – еще  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ . В отсутствие стадии предварительного восстановления катализаторов начальная активность ниже. Это связано с тем, что в течение первых нескольких минут происходит восстановление высоковалентных соединений хрома при взаимодействии с алканом, то есть восстанавливающим агентом выступает углеводородное сырье. Это, соответственно, ведет к частичной его потере. Образующиеся пары воды обратимо блокируют активные центры катализатора, понижая его начальную активность [25]. Восстановленные водородом катализаторы имеют высокие начальные значения каталитических характеристик, при этом полностью исключается появление  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$  в продуктах реакции за счет отсутствия стадии восстановления ионов  $\text{Cr}^{6+}$  углеводородами реакционной среды и заметно уменьшается содержание  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$  в газах после регенерации катализаторов от углеродистых отложений, так как степень зауглероживания у восстановленных катализаторов ниже, чем у окисленных [26].

В литературе представлен ряд работ, посвященных изучению влияния различных восстанавливающих агентов, используемых на стадии предвосстановления, на состояние и каталитические свойства алюмохромовых катализаторов. Так, согласно данным [26, 27] предварительное восстановление алюмохромовых катализаторов в метане и/или водороде не приводило к существенному изменению их активности и селективности в реакциях дегидрирования алканов. Предвосстановление в атмосфере  $\text{CO}$  способствовало повышению активности катализатора по сравнению с предварительным восстановленным в атмосфере водорода, однако и выход кокса несколько увеличился. В работе [28] было показано, что предварительное восстановление алюмохромовых катализаторов водородом уменьшало их активность в реакции дегидрирования изобутана по сравнению с катализатором, восстановленным изобутаном. Авторы предполагают, что снижение активности в данном случае происходило из-за реструктурирования частиц оксида хрома, расположенных на поверхности катализаторов, в крупнокристаллические агрегаты. Другой причиной являлось формирование на поверхности катализаторов большого количества различных гидроксильных групп [29]. Следует подчеркнуть, что в литературе в основном представлены работы о влиянии со-

става восстановительной среды на свойства уже готовых катализаторов. В наших исследованиях состав газовой среды варьировался на стадии получения катализаторов. Мы полагаем, что природа веществ в составе газовой атмосферы при лазерном синтезе может оказывать существенное воздействие на процесс формирования необходимых каталитически активных центров в катализаторах уже на этапе их синтеза. Как было сказано выше, нами было установлено, что при лазерном синтезе наноразмерных катализаторов  $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  в инертной атмосфере (гелий) наряду с наночастицами  $\text{Al}_2\text{O}_3$  формируются высокодисперсные кластеры  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , расположенные на поверхности  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -частиц, которые являются основными каталитически активными центрами в реакции дегидрирования изобутана [19]. При лазерном синтезе катализаторов в среде водорода вероятнее всего более эффективно происходит восстановление высоковалентных состояний хрома, расположенных на поверхности получаемых наночастиц  $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ , до состояний  $\text{Cr}^{3+}$  ( $\text{Cr}_s^{3+}$ -центры) с последующим формированием  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -частиц, проявляющих каталитическую активность. Помимо этого, активно протекают процессы восстановления монохроматов и ди- (поли-) хроматов алюминия, также находящихся на поверхности наночастиц катализаторов, до  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -частиц, объединяемых впоследствии в  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -нанокластеры.

Присутствие метана в атмосфере при лазерном синтезе катализаторов ведет к изначально существенному зауглероживанию их поверхности, что негативно сказывается на каталитических свойствах образцов. Это подтверждается данными исследований катализатора 4.8%  $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ar} + \text{CH}_4$ ) методом КРС. Появление углеродной шубы на поверхности наночастиц обусловлено термическим разложением метана на сажу и водород при температурах лазерного синтеза катализаторов. В результате образования углеродной шубы на поверхности катализатора затрудняется доступ к каталитически активным центрам реагирующих молекул изобутана. Кроме того, часть молекул углерода может вступать в реакцию с активными центрами хрома, что приведет к формированию других более сложных центров на поверхности получаемых наночастиц, которые уже не будут каталитически активными в реакции дегидрирования изобутана.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проведены комплексные исследования каталитических характеристик в реакции дегидрирования изобутана в изобутилен и физико-химических свойств наноразмерных порошков  $n\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $n = 4.8 \pm 0.05$  мас. %). Нанопорошки

4.8%  $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  были синтезированы методом лазерного испарения излучением непрерывного  $\text{CO}_2$ -лазера в различных газовых атмосферах в испарительно-конденсационной камере – аргона (Ar), аргона с добавлением кислорода ( $\text{Ar} + \text{O}_2$ ), водорода ( $\text{Ar} + \text{H}_2$ ) и метана ( $\text{Ar} + \text{CH}_4$ ). По данным РФА фазовый состав катализаторов соответствовал преимущественно  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  с началом перехода в  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Снимки ПЭМВР и СЭМ демонстрируют, что исследуемые образцы представляют собой ограниченные сферически-симметричные наночастицы со средним размером  $d_m = 15$  нм. Методом ЭСДО было показано, что варьирование атмосферы буферного газа в процессе лазерного испарения позволяет контролировать соотношение основных видов зарядовых состояний хрома  $\text{Cr}^{6+}(T_d)/\text{Cr}^{3+}(O_h)$ .

В результате проведенных каталитических исследований нанопорошков 4.8%  $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  было продемонстрировано влияние газовой среды при испарении на каталитические свойства образцов (активность, селективность, конверсию и стабильность в реакции). Так, для наноразмерного катализатора 4.8%  $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ , полученного в восстановительной атмосфере в среде аргона с добавлением водорода ( $\text{Ar} + \text{H}_2$ ), наблюдаются наибольшие значения конверсии изобутана (39%) и селективности образования изобутилена (90.7%). Самые низкие показатели (18.8 и 85.6% соответственно) зафиксированы для образца, приготовленного в атмосфере  $\text{Ar} + \text{CH}_4$ , что вызвано изначальной закоксованностью его поверхности, возникающей в результате термического разложения метана в процессе лазерного синтеза. Все образцы за исключением 4.8%  $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ar} + \text{CH}_4$ ) характеризуются хорошей стабильностью от цикла к циклу по крайней мере до 15 циклов; образец 4.8%  $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  (Ar) стабилен по меньшей мере до 26 циклов дегидрирование–регенерация.

Таким образом, по совокупности результатов настоящего исследования показано, что формирование наиболее каталитически активных и селективных центров хрома в исследуемых наноразмерных катализаторах, полученных методом лазерного испарения, происходит для системы 4.8%  $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ , синтезированной в атмосфере аргона с добавлением водорода ( $\text{Ar} + \text{H}_2$ ). Высказана гипотеза, что газовая атмосфера, в которой протекает процесс лазерного синтеза наноразмерных катализаторов  $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  с содержанием хрома  $4.8 \pm 0.05$  мас. %, существенно влияет на формирование высокодисперсных кластеров  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , выступающих в роли каталитически активных центров в реакции дегидрирования изобутана. Наиболее эффективное формирование этих центров происходит при получении катализаторов в восстановительной атмосфере с добавлением водорода. Кроме того, на примере образца 4.8%

$\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ar} + \text{CH}_4$ ), приготовленного в газовой среде с добавлением метана, показано, что выбор углеводорода в качестве восстанавливающего агента ведет к зауглероживанию поверхности наноразмерных катализаторов уже на стадии синтеза и к затруднению доступа к ней реагирующих молекул в процессе дегидрирования изобутана.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 21-19-00429.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность Вл.Н. Снытникову за синтез лазерным испарением наноразмерных алюмохромовых катализаторов. Авторы благодарны к.х.н. А.А. Жданову за исследование химического состава образцов, к.ф.-м.н. С.В. Черепановой за исследование фазового состава образцов методом РФА, к.х.н. А.В. Ищенко и к.х.н. Е.А. Супруну за исследование морфологии образцов методами ПЭМВР и СЭМ, а также к.ф.-м.н. Т.В. Лариной за исследование электронной структуры исследуемых наноразмерных катализаторов.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sattler J.J.H.B., Ruiz-Martinez J., Santillan-Jimenez E., Weckhuysen B.M.* // Chem. Rev. 2014. V. 114. № 20. P. 10613.
2. *Fridman V.Z.* // Appl. Catal. A: Gen. 2010. V. 382. № 2. P. 139.
3. *Немыкина Е.И., Пахомов Н.А., Данилевич В.В., Рогов В.А., Зайковский В.И., Ларина Т.В., Молчанов В.В.* // Кинетика и катализ. 2010. Т. 51. № 6. С. 929.
4. *Пахомов Н.А.* // Промышленный катализ в лекциях. 2006. № 6. С. 53.
5. *Sanfilippo D., Miracca I.* // Catal. Today. 2006. V. 111. I. 1–2. P. 13.
6. *Пахомов Н.А., Парахин О.А., Немыкина Е.И., Данилевич В.В., Чернов М.П., Печериченко В.А.* // Катализ в промышленности. № 3. 2012. С. 65.
7. *Байрамгулова Р.И., Трапезникова Е.Ф.* // Сетевое издание “Нефтегазовое дело”. 2019. № 4. С. 173.
8. *Болдырева Н.Н., Чесноков В.В., Довлитова Л.С., Чичкань А.С.* // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. № 3. С. 436.
9. *Bellussi G., Bohnet M., Bus J., Drauz K., Greim H., Klaus-Peter J., Karst U., Kleemann A., Kreysa G., Laird T., Meier W., Ottow E., Röper M., Scholtz J., Sundmacher K., Ulber R., Wietelmann U.* Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Weinheim: Wiley-VCH, 2011.
10. *Sangalov Yu.A., Minsker K.S., Zaikov G.E.* Polymers Derived from Isobutylene. Synthesis, Properties, Ap-

- plication (New Concepts in Polymer Science). CRC Press, 2001, 386 p.
11. Fridman V.Z., Xing R. // Appl. Catal. A: Gen. 2017. V. 530. P. 154.
  12. Петров И.Я., Трясунов Б.Г. // Вестник КузГТУ. 2008. № 6. С. 50.
  13. Петров И.Я., Трясунов Б.Г. // Вестник КузГТУ. 2009. № 3. С. 49.
  14. Airaksinen S.M.K., Krause A.O.I., Sainio J., Lahtinen J., Chao K., Guerrero-Perez M.O., Banares M.A. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2003. V. 5. P. 4371.
  15. Nazimov D.A., Klimov O.V., Trukhan S.N., Cherepanova S.V., Prosvirin I.P., Noskov A.S. // Energy Technol. 2019. V. 7. P. 1800735.
  16. Baronskiy M.G., Kostyukov A.I., Larina T.V., Snytnikov V.N. // Mat. Chem. Phys. 2019. V. 234. P. 403.
  17. Kostyukov A.I., Baronskiy M.G., Larina T.V., Snytnikov V.N., Zaitseva N.A., Pochtar A.A., Ishchenko A.V., Cherepanova S.V., Snytnikov V.N. // Mater. Charact. 2020. V. 169. P. 110664.
  18. Baronskiy M.G., Kostyukov A.I., Snytnikov V.N. // J. Phys.: Conf. Ser. 2021. V. 2067. P. 012007.
  19. Kostyukov A.I., Zaitseva N.A., Baronskiy M.G., Nashivochnikov A.A., Snytnikov V.N. // J. Nanopart. Res. 2022. V. 24. P. 144.
  20. Kurland H.-D., Grabow J., Muller F.A. // J. Eur. Ceram. Soc. 2011. V. 31. P. 2559.
  21. Müller L., Hornig P., Grabow J., Müller F.A. // Nanoscale Adv. 2022. V. 4. P. 182.
  22. Kostyukov A.I., Snytnikov V.N., Yelisseyev A.P., Zhuzhgov A.V., Kostyukova N.Y., Ishchenko A.V., Cherepanova S.V., Snytnikov V.N. // Adv. Powder Technol. 2021. V. 32. P. 2733.
  23. Kostyukov A.I., Nashivochnikov A.A., Snytnikov V.N., Rakhmanova M.I., Snytnikov V.N. // Quantum Electron. 2022. V. 52. P. 149.
  24. Kostyukov A.I., Snytnikov V.N., Snytnikov V.N., Ishchenko A.V., Rakhmanova M.I., Krylov A.S., Aleksandrovsky A.S. // Opt. Mater. 2020. V. 104. P. 109843.
  25. Тюрчев И.Я. Физико-химические и технологические основы получения дивинила из бутана. Москва, Ленинград: Химия, 1980. 182 с.
  26. Hakuli A., Kytökiivi A., Krause A.O.I., Suntolay T. // J. Catal. 1996. V. 161. P. 393.
  27. De Rossi S., Ferraris G., Fremiotti S., Indovina V., Ciminno A. // Appl. Catal. 1993. V. 106. P. 125.
  28. Airaksinen S.M.K., Krause A.O.I. // Ind. Eng. Chem. Res. 2005. V. 44. P. 3862.
  29. Airaksinen S.M.K., Krause A.O.I., Sainio J., Lahtinen J., Chao K., Guerrero-Pérez M.O., Banāres M.A. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2003. V. 5. P. 4371.

## Isobutane Dehydrogenation on CrO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanoparticles, Prepared by Laser Synthesis in Various Gases

M. G. Baronskiy<sup>1</sup>\*, N. A. Zaitseva<sup>1</sup>, A. I. Kostyukov<sup>1</sup>, A. V. Zhuzhgov<sup>1</sup>, and V. N. Snytnikov<sup>1</sup>, \*\*

<sup>1</sup>Borekov Institute of Catalysis, Siberian Branch of Russian Academy of Science, Ave. Akad. Lavrentyeva, 5, Novosibirsk, 630090 Russia

\*e-mail: baronskiymg@mail.ru

\*\*e-mail: snyt@catalysis.ru

The catalytic properties of  $n\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  nanoparticles ( $n = 4.8 \pm 0.05$  wt %) tested in the isobutane dehydrogenation reaction which were obtained by laser synthesis in various gases are studied in detail for the first time. Laser synthesis of 4.8% CrO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanopowders was carried out by the vaporization of 5.0% Cr :  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ceramic targets using cw CO<sub>2</sub> laser irradiation in an inert, oxidizing and reducing gaseous environment in a vaporization chamber: in an Ar medium; Ar with addition of O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> at concentrations of 20, 30, and 13 vol. %, respectively. The role of the gas medium during the synthesis of 4.8% CrO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanopowders in their catalytic properties (activity, selectivity, conversion, and stability in the reaction) was determined. A comprehensive study of the physicochemical properties of the obtained nanocatalysts was carried out using XRD, TEM, UV-Vis DRS, and Raman techniques. According to XRD data the phase composition is predominantly consists of  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  with the beginning of the transition to  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ . According to the TEM results, the shape of nanoparticles is spherically symmetric with an average particle size  $d_m = 15$  nm. Using the UV-Vis DRS method, charge states of Cr<sup>*q*+</sup> ( $q = 3, 6$ ) in different coordination (Cr<sup>6+</sup>(*T<sub>d</sub>*) and Cr<sup>3+</sup>(*O<sub>h</sub>*)) and its different ratios depending on the gas atmosphere used in the process of laser vaporization were revealed in the obtained 4.8% CrO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanopowders. Nanosized 4.8% CrO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst prepared in an atmosphere (Ar + H<sub>2</sub>) demonstrated the highest values of isobutane conversion (39%) and isobutylene selectivity (90.7%); the lowest corresponding values of conversion (18.8%) and selectivity (85.6%) were typical for the sample obtained in the atmosphere (Ar + CH<sub>4</sub>). Thus, the most active and selective in the isobutane dehydrogenation reaction was the 4.8% CrO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocatalyst synthesized in the (Ar + H<sub>2</sub>) medium, and the presence of methane during vaporization led to the initial surface carbonization, which prevents the access of reacting molecules to it.

**Keywords:** CrO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, nanoparticles, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoclusters, isobutane dehydrogenation, isobutylene, active sites, laser vaporization, gas phase, hydrogen, CO<sub>2</sub> laser