

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^{а, *}, Н. А. Зайцева^а, А. И. Костюков^а, А. В. Жужгов^а, В. Н. Снытников^{а, **}^аФГБУН 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 CO_2 -лазера в условиях инертной, окислительной и восстановительной газовых сред в испарительно-конденсационной камере: в среде Ag и в Ag с добавлением O_2 , H_2 и 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 Cr^{q+} ($q = 3, 6$) в различной координации ($\text{Cr}^{6+}(T_d)$ и $\text{Cr}^{3+}(O_h)$) и разном 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 ($\text{Ag} + \text{H}_2$), 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 ($\text{Ag} + \text{CH}_4$). 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 ($\text{Ag} + \text{H}_2$), а присутствие метана при испарении приводит к изначальной зауглероживности поверхности.

Ключевые слова: $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$, наночастицы, нанокластеры Cr_2O_3 , дегидрирование, изобутан, изобутилен, активные центры, лазерное испарение, газовая фаза, водород, CO_2 -лазер

DOI: 10.31857/S0453881123050015, EDN: TTХFРУ

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 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 реакциях 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 Al_2O_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 Al_2O_3 и $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ с концентрацией хрома 0.05–5 мас. %, синтезированных методом лазерного испарения излучением непрерывного CO_2 -лазера [17–19]. Используемый лазерный метод синтеза наночастиц обладает широкими возможностями по управлению физико-химическими

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 Cr^{3+} -центров в составе твердого раствора на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Первый тип — это Cr_b^{3+} -центры, находящиеся в объеме решетки Al_2O_3 , второй — 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 со-

держания вышеуказанных поверхностных 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 влагеомкости 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 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 Cr_2O_3 , в формировании которых участвуют Cr_s^{3+} -центры, расположенные вблизи и на поверхности наночастиц Al_2O_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 Cr_s^{3+} -центров и, как следствие, росту содержания активных высокодисперсных Cr_2O_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 ≤ 5.0 мас. %. Использование такой концентрации активного компонента позволяет, в том числе, исключить появ-

ление малоактивных в катализе грубодисперсных частиц α -Cr₂O₃ и более однозначно судить о режиме активных центров.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Синтез алюмохромовых наночастиц CrO_x/Al₂O₃

Наночастицы n CrO_x/Al₂O₃ ($n = 4.8 \pm 0.05$ мас. %), далее обозначенные как **4.8% CrO_x/Al₂O₃**, синтезировали путем лазерного испарения керамических мишеней Cr : α -Al₂O₃. Керамические мишени Cr : α -Al₂O₃ в виде таблеток (диаметр — 18 мм, толщина — 10 мм, плотность мишеней — 1.8 г/см²) были приготовлены с использованием высокодисперсного порошка γ -Al₂O₃ (99%) в качестве исходного материала. Порошки γ -Al₂O₃ получали прокаливанием псевдобемита (γ -AlOOH·0.37H₂O) в течение 4 ч при температуре 550°C. Для увеличения концентрации Cr в мишенях порошок γ -Al₂O₃ перед прессованием был модифицирован нитратом хрома Cr(NO₃)₃·9H₂O (99.7%) путем пропитки по влагоемкости водным раствором нитратной соли с концентрацией хрома 5.0 мас. %. Затем порошок Cr : γ -Al₂O₃ загружали в пресс-форму для вакуумного пресса и запрессовывали с усилием ~13–15 т. После этого таблетки Cr : γ -Al₂O₃ прокаливали в тигле при 1250°C в течение 4 ч до образования Cr : α -Al₂O₃.

Лазерное испарение происходило при фокусировке на мишени непрерывного излучения CO₂-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 — 5.5×10^4 Вт/см²). 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% CrO_x/Al₂O₃ 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% CrO_x/Al₂O₃ 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 CuK_α ($\lambda = 0.15418$ нм) и сканированием в диапазоне углов отражения $2\theta = 15^\circ$ – 75° с шагом 0.05° 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% CrO_x/Al₂O₃, полученного в атмосфере аргона с добавлением метана (Ar + CH₄) выполняли при помощи сканирующего микроскопа Regulus SU8230 FESEM (“Hitachi”, Япония) с применением детекторов Upper (U) и PDBSE, регистрирующих вторичные (SE) и обратно рассеянные электроны (BSE).

Для изучения зарядовых состояний ионов 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 BaSO₄ в диапазоне 190–900 нм (11000 – 54000 см^{–1}). Спектры УФ-вид ЭСДО представлены в координатах функции Кубелки–Мунка $F(R)$ в зависимости от волнового числа (см^{–1}).

По причине сильно отличающейся окраски наноразмерного образца 4.8% CrO_x/Al₂O₃, синтезированного в атмосфере аргона с добавкой метана (Ar + CH₄), 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), оснащенном 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% $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Ar, Ar + O_2 , Ar + H_2 , Ar + 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 CO_2 в продуктах регенерации, образующихся в процессе выгорания углеродистых отложений. В последующих циклах дегидрирование–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 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 H_2 , CO и 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 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 ± 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 (Ar + 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 (Ar + H_2) и метана (Ar + 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 (Ar + O_2) наблюдается присутствие фазы Cr_2O_3 . Для всех других нанопорошков хром, по всей видимости, находится в рентгеноаморфной фазе, поскольку

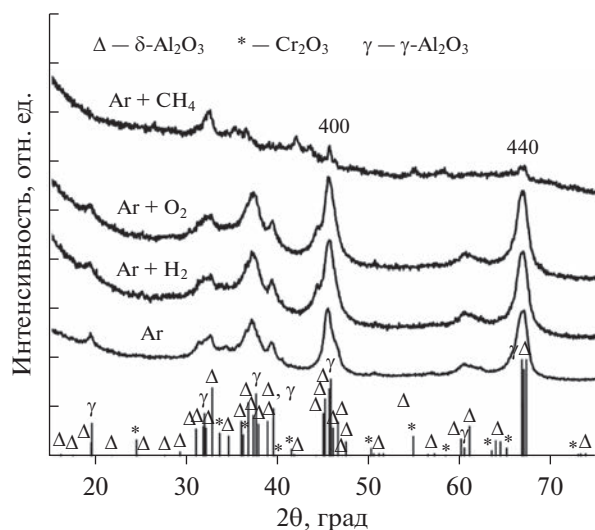


Рис. 1. Рентгенограммы нанопорошков 4.8% $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$, полученных лазерным испарением в различных газовых атмосферах (Ar , $\text{Ar} + \text{O}_2$, $\text{Ar} + \text{H}_2$, $\text{Ar} + \text{CH}_4$).

не происходит изменения параметров решетки, соответствующей $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

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% $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Ar} + \text{CH}_4$) (рис. 2г) также видны частицы $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 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% $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$), методом ПЭМВР было установлено наличие на поверхности наночастиц катализаторов наноразмерных кластеров Cr_2O_3 .

Следует отметить, что сигнал от хрома отсутствовал в спектрах ЭСДО, зарегистрированных для 4.8% $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Ar} + \text{CH}_4$). 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% $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Ar} + \text{CH}_4$) 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 cm^{-1} . 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% $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Ar , $\text{Ar} + \text{O}_2$, $\text{Ar} + \text{H}_2$) демонстрируют наличие четырех полос с максимумами при 16500, 22500, 27100 и 36600 cm^{-1} . На основании анализа полученных спектроскопических данных можно сделать вывод, что в приготовленных нанопорошках 4.8% $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$

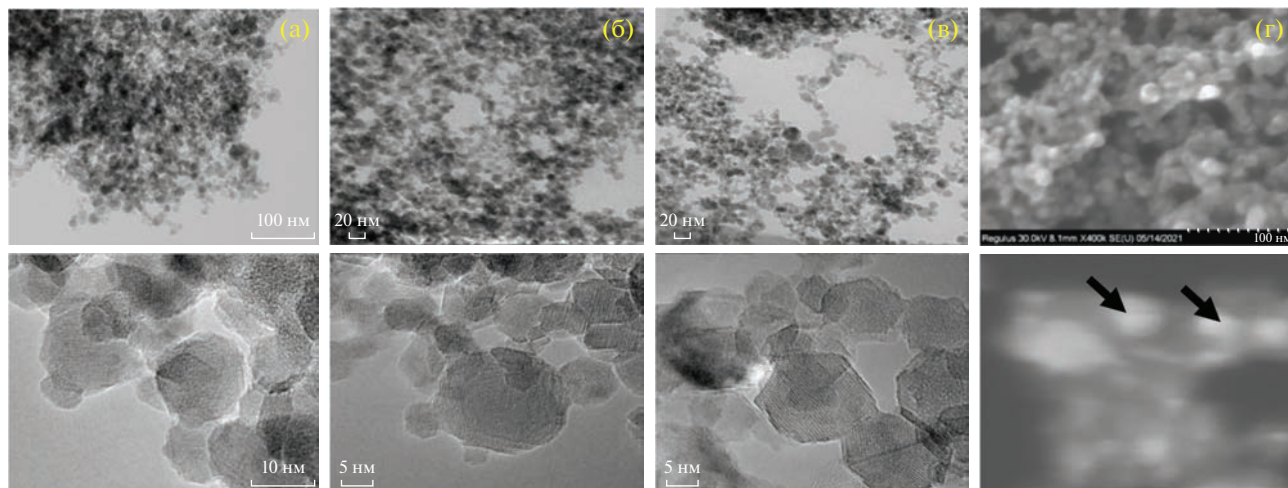


Рис. 2. Снимки ПЭМВР (а–в) и СЭМ (г) нанопорошков 4.8% $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$, полученных лазерным испарением в различных газовых атмосферах: Ar (а), $\text{Ar} + \text{O}_2$ (б), $\text{Ar} + \text{H}_2$ (в), $\text{Ar} + \text{CH}_4$ (г).

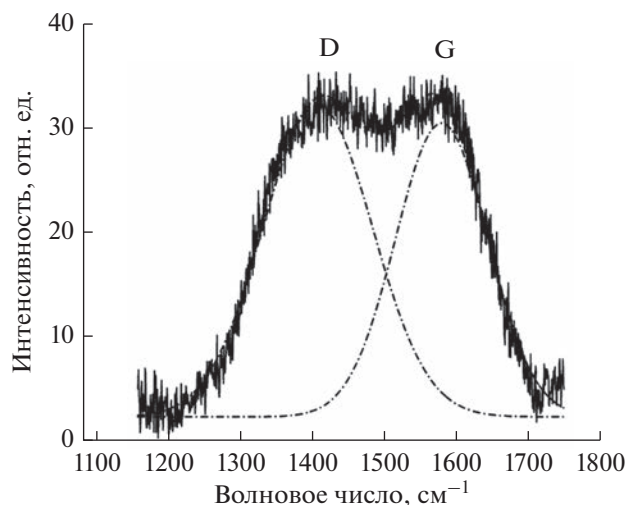


Рис. 3. Спектр КР нанопорошка 4.8% $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Ar} + \text{CH}_4$).

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

Полосы поглощения при 16500 и 22500 cm^{-1} в спектрах ЭСДО относятся к $d-d$ -переходам в ионах Cr^{3+} , находящихся в октаэдрической кислородной координации в матрице наноразмерного Al_2O_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 cm^{-1} соответствуют полосам переноса заряда лиганд–металл для ионов Cr^{6+} в тетраэдрической координации ионов кислорода. Увеличение интенсивности и изменение соотношения полос при 27100 и 36600 cm^{-1} в спектрах ЭСДО для нанопорошка, полученного

лазерным испарением в присутствии O_2 , свидетельствует о возрастании концентрации 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: 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-

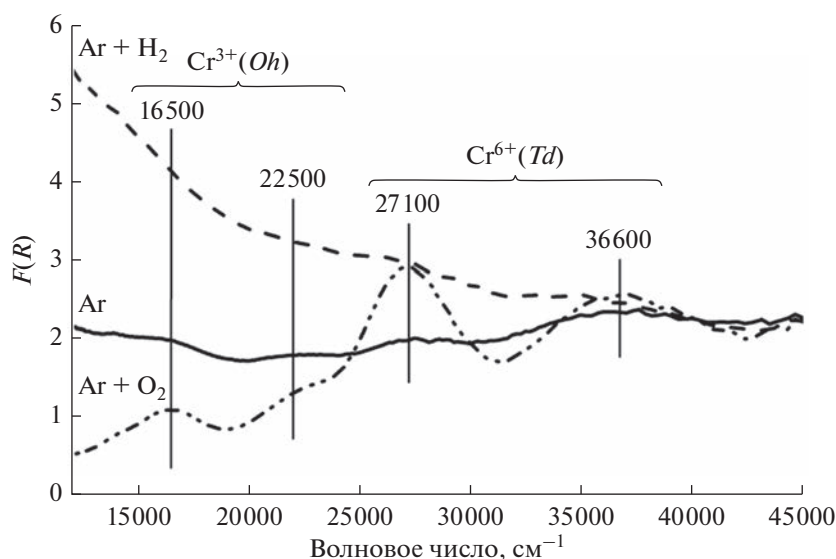


Рис. 4. Спектры ЭСДО нанопорошков 4.8% $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$, синтезированных в атмосферах Ar , $\text{Ar} + \text{O}_2$, $\text{Ar} + \text{H}_2$.

Таблица 1. Каталитические характеристики и удельная площадь поверхности свежеприготовленных образцов 4.8% CrO_x/Al₂O₃, синтезированных в различных средах (Ar, Ar + O₂, Ar + H₂, Ar + CH₄), в реакции дегидрирования изобутана*

Состав катализатора	Среда	$S_{уд}$, м ² /г	Конверсия <i>i</i> -C ₄ H ₁₀ , %	Селективность образования <i>i</i> -C ₄ H ₈ , мол. %	Выход <i>i</i> -C ₄ H ₈ , мол. %	Селективность образования продуктов крекинга, мол. %	Выход кокса, мол. %	Содержание кокса в катализаторе, мас. %
4.8% CrO _x /Al ₂ O ₃	Ar	133	19.0	89.8	17.0	9.8	0.51	0.31
	Ar + O ₂	135	18.5	89.7	16.6	10.0	0.57	0.35
	Ar + H ₂	137	23.6	91.1	21.5	8.6	0.80	0.48
	Ar + CH ₄	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_x/Al₂O₃, синтезированных в различных средах (Ar, Ar + O₂, Ar + H₂, Ar + CH₄), в реакции дегидрирования изобутана в 5-ом цикле регенерация–дегидрирование*

Состав катализатора	Среда	Конверсия <i>i</i> -C ₄ H ₁₀ , %	Селективность образования <i>i</i> -C ₄ H ₈ , мол. %	Выход <i>i</i> -C ₄ H ₈ , мол. %	Селективность образования продуктов крекинга, мол. %	Выход кокса, мол. %	Содержание кокса в катализаторе, мас. %
4.8% CrO _x /Al ₂ O ₃	Ar	32.4	90.2	29.2	9.4	0.5	0.34
	Ar + O ₂	29.1	89.9	24.7	10.1	0.57	0.35
	Ar + H ₂	39.0	90.7	35.4	8.9	1.1	0.65
	Ar + CH ₄	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 + CH₄, характеризуются хорошей стабильностью от цикла к циклу по крайней мере до 15 циклов; наноразмерный катализатор 4.8% CrO_x/Al₂O₃ (Ar) стабилен по

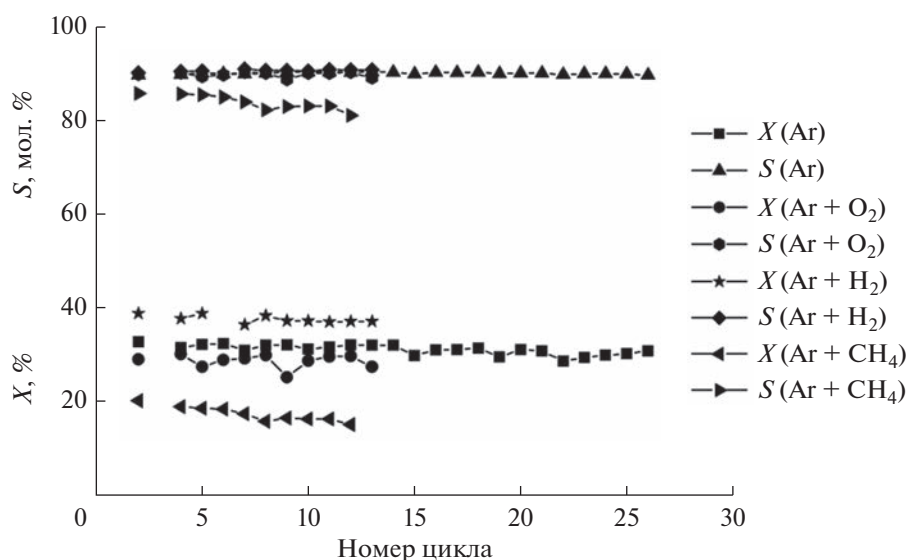


Рис. 5. Изменение конверсии изобутана (X) и селективности образования изобутилена (S) в присутствии катализаторов 4.8% $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$, полученных в разных средах (Ar , $\text{Ar} + \text{O}_2$, $\text{Ar} + \text{H}_2$, $\text{Ar} + \text{CH}_4$), от цикла к циклу в реакции дегидрирования 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 Cr_2O_3 присутствуют и высокова-

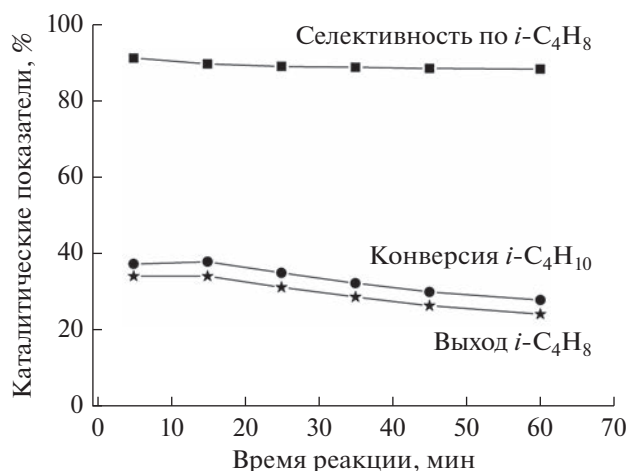


Рис. 6. Влияние продолжительности реакции дегидрирования на каталитические свойства образца 4.8% $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$, полученного в среде ($\text{Ar} + \text{H}_2$). Условия тестирования катализатора: $T = 560^\circ\text{C}$, объемный расход изобутана — 1 л/ч, время реакции — 60 мин, 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 Cr^{5+} и Cr^{6+} до Cr^{3+} и образуется H_2O , а в случае топливного газа — еще CO и 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 CO и CO_2 в продуктах реакции за счет отсутствия стадии восстановления ионов Cr^{6+} углеводородами реакционной среды и заметно уменьшается содержание CO и 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 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 Al_2O_3 формируются высокодисперсные кластеры Cr_2O_3 , расположенные на поверхности Al_2O_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 Cr^{3+} (Cr_s^{3+} -центры) с последующим формированием Cr_2O_3 -частиц, проявляющих каталитическую активность. Помимо этого, активно протекают процессы восстановления монохроматов и ди- (поли-) хроматов алюминия, также находящихся на поверхности наночастиц катализаторов, до Cr_2O_3 -частиц, объединяемых впоследствии в Cr_2O_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 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 ± 0.05 мас. %, существенно влияет на формирование высокодисперсных кластеров Cr_2O_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., Alekseyevsky 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., Kytökiä A., Krause A.O.I., Suntola 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., Banãres M.A. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2003. V. 5. P. 4371.

Isobutane Dehydrogenation on $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ Nanoparticles, Prepared by Laser Synthesis in Various Gases

M. G. Baronskiy¹*, N. A. Zaitseva¹, A. I. Kostyukov¹, A. V. Zhuzhgov¹, and V. N. Snytnikov¹, **

¹Borckov Institute of Catalysis, Siberian Branch of Russian Academy of Science, Ave. Akad. Lavrentyeva, 5, Novosibirsk, 630090 Russia

*e-mail: baronskiyng@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% $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ nanopowders was carried out by the vaporization of 5.0% Cr : $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ceramic targets using cw CO_2 laser irradiation in an inert, oxidizing and reducing gaseous environment in a vaporization chamber: in an Ar medium; Ar with addition of O_2 , H_2 and CH_4 at concentrations of 20, 30, and 13 vol. %, respectively. The role of the gas medium during the synthesis of 4.8% $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 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^{q+} ($q = 3, 6$) in different coordination ($\text{Cr}^{6+}(\text{T}_d)$ and $\text{Cr}^{3+}(\text{O}_h)$) and its different ratios depending on the gas atmosphere used in the process of laser vaporization were revealed in the obtained 4.8% $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ nanopowders. Nanosized 4.8% $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst prepared in an atmosphere (Ar + H_2) 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_4). Thus, the most active and selective in the isobutane dehydrogenation reaction was the 4.8% $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ nanocatalyst synthesized in the (Ar + H_2) medium, and the presence of methane during vaporization led to the initial surface carbonization, which prevents the access of reacting molecules to it.

Keywords: $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$, nanoparticles, Cr_2O_3 nanoclusters, isobutane dehydrogenation, isobutylene, active sites, laser vaporization, gas phase, hydrogen, CO_2 laser