

УДК 542.9  
DOI: 10.18799/24131830/2025/2/4650  
Шифр специальности ВАК: 1.4.12

## Дегидрирование изобутана в присутствии CO<sub>2</sub> на CrO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> катализаторе, модифицированном металлами 2 группы

Н.С. Скрипаль✉, Н.С. Королев

Военный инновационный технополис «ЭРА», Россия, г. Анапа

✉era\_lab2@mil.ru

**Аннотация. Актуальность.** В связи с ростом потребности в олефинах, в частности в изобутилене, требуется повышение эффективности работы технологических процессов, а также катализаторов. В случае окисдно-хромовых систем требуется повышение активности и стабильности их работы. Помимо этого, окислительное дегидрирование низших алканов в крупнотоннажном производстве приводит к утилизации парникового газа CO<sub>2</sub>. В процессе образуются угарный газ, который является важным компонентом для производства синтетических углеводородов. **Цель.** Определить влияние промоторов металлов 2 группы на активность и стабильность окисдно-хромовых катализаторов при окислительном дегидрировании изобутана. **Методы.** Системное исследование Ca, Sr и Ba добавок с использованием SiO<sub>2</sub> было проведено для Cr-содержащих катализаторов дегидрирования изобутана в присутствии CO<sub>2</sub>. Для модификации структуры каталитических систем и повышения эффективности дегидрирования были введены методом равновесной адсорбции металлы 2 группы в качестве модифицирующих добавок. Анализ поверхности каталитических систем осуществлялся термопрограммируемым восстановлением. **Результаты и выводы.** Исследование модифицированного окисдно-хромового катализатора показало, что промоторы на основе металлов 2 группы повышают эффективность работы в процессе дегидрирования изобутана в присутствии CO<sub>2</sub>, отражаемое в высоком выходе целевого продукта. Высокими показателями выхода обладают образцы Cr (3 %) O<sub>x</sub>/PA (10) – Ca /KCKГ и Cr (3 %) O<sub>x</sub>/PA (20) – Ba/KCKГ (55 и 54 % соответственно). Было выявлено, что содержание модифицирующих добавок сильно влияет на работу катализатора, в случае повышения содержания кальция наблюдается увеличение активности и стабильности каталитической системы, что отражается на повышении выхода целевого продукта. Термопрограммируемое восстановление модифицированного катализатора показало, что введение металлов 2 группы снижает долю доступного хрома на поверхности носителя.

**Ключевые слова:** щелочноземельные металлы, окисдно-хромовый катализатор, окислительное дегидрирование изобутана, термопрограммируемое восстановление водородом, изобутилен

**Для цитирования:** Скрипаль Н.С., Королев Н.С. Дегидрирование изобутана в присутствии CO<sub>2</sub> на CrO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> катализаторе, модифицированном металлами 2 группы // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2025. – Т. 336. – № 2. – С. 231–240. DOI: 10.18799/24131830/2025/2/4650

---

UDC 542.9  
DOI: 10.18799/24131830/2025/2/4650

## Dehydrogenation of isobutane in the presence of CO<sub>2</sub> on CrO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> catalyst modified by the metals of the 2<sup>nd</sup> group

N.S. Skripal✉, N.S. Korolev

Military innovation technopolis "ERA", Anapa, Russian Federation

✉era\_lab2@mil.ru

**Abstract. Relevance.** Growing demand for olefins, in particular, for isobutylene. Increasing productivity requires an increase in the efficiency of technological processes, as well as catalysts. In the case of chromium oxide catalysts, increased activity and

stability are required. In addition, the increase in the use of CO<sub>2</sub> greenhouse gas in large-scale production leads to recycling. **Aim.** To determine the effect of 2<sup>nd</sup> group metal promoters on the activity and stability of chromium oxide catalysts during oxidative dehydrogenation of isobutane. **Methods.** A systematic study of Ca, Sr and Ba additives using SiO<sub>2</sub> was conducted for Cr-containing isobutane dehydrogenation catalysts in the presence of CO<sub>2</sub>. To modify the structure of the catalyst and increase the efficiency of dehydrogenation, the 2<sup>nd</sup> group metals were introduced by the method of equilibrium adsorption as modifying additives. The analysis of the surface of the catalytic systems was carried out by thermoprogrammable reduction. **Results and conclusions.** A study of a modified chromium oxide catalyst showed that promoters based on the 2<sup>nd</sup> group metals increase the efficiency of isobutane dehydrogenation in the presence of CO<sub>2</sub>, reflected in the high yield of the target product. The samples of Cr (3%) O<sub>x</sub>/RA (10) – Ca/KSKG and Cr (3%) O<sub>x</sub>/RA (20) – Ba/KSKG (55 and 54%, respectively) have high yield indicators. The authors have revealed that the content of modifying additives strongly affects the operation of the catalyst, in the case of calcium content growth, an increase in the activity and stability of the catalytic system is observed, which is reflected in an increase in the yield of the target product. Thermoprogrammable reduction of the modified catalyst showed that the introduction of the 2<sup>nd</sup> group metals reduces the proportion of available chromium on the surface of the carrier.

**Keywords:** alkaline earth metals, chromium oxide catalyst, oxidative dehydrogenation of isobutane, thermoprogrammable reduction with hydrogen, isobutylene

**For citation:** Skripal N.S., Korolev N.S. Dehydrogenation of isobutane in the presence of CO<sub>2</sub> on CrO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> catalyst modified by the metals of the 2<sup>nd</sup> group. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2025, vol. 336, no. 2, pp. 231–240. DOI: 10.18799/24131830/2025/2/4650

## Введение

Изобутилен является важным промежуточным продуктом для нефтехимического синтеза [1–5]. Однако производство изобутена традиционными способами не может обеспечить его достаточное количество для удовлетворения растущего рыночного спроса [2]. В последние годы процесс производства изобутена из изобутана дегидрированием привлек широкое внимание исследователей и обеспечивает экономически эффективный путь производства [6, 7]. Кроме того, зрелость технологии добычи сланцевого газа снизила цену на низшие алканы и создала хорошие условия для дегидрирования изобутана с целью получения изобутена [8].

В промышленных процессах дегидрирования применяются катализаторы на основе хрома или платины, обычно на глиноземном носителе и промотированные щелочными металлами [9]. Несмотря на то, что были сделаны значительные улучшения для обоих типов каталитических материалов, остается ряд экономических, экологических и технологических проблем, которые еще предстоит решить. Несмотря на хорошие показатели дегидрирования катализаторов на основе CrO<sub>x</sub> [10–16], нельзя игнорировать их токсичность для окружающей среды. Платиносодержащие катализаторы обладают быстрой дезактивацией в результате осаждения кокса и спекания в ходе работы и высокой стоимостью производства.

В настоящее время исследования процессов каталитического дегидрирования легких парафинов сосредоточены на оптимизации катализаторов как с точки зрения активности, так и с точки зрения стабильности. В качестве направлений оптимизации рассматривается варьирование носителя (TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, пористые силикаты). Кроме того, активно изучаются различные модифицирующие добавки, например, в виде щелочных [17] и щелочноземельных металлов [18].

Известно, что на активность катализаторов процесса дегидрирования на основе Cr влияют щелочные и щелочноземельные металлы. Промоторы из щелочноземельных металлов могут способствовать образованию комплексов CrO<sub>3</sub>, которые в восстановительной атмосфере превращаются в каталитически активный Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [19]. Кислотность катализатора на основе Cr также была изменена, что способствовало подавлению побочных реакций, таких как крекинг и изомеризация. Активность и селективность по отношению к алкенам продукта, соответственно, повышались. В связи с этим настоящая работа посвящена изучению возможностей модифицирования CrO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> щелочноземельными металлами в дегидрировании изобутана в присутствии CO<sub>2</sub>.

## Экспериментальная часть

В настоящей работе изучается влияние щелочноземельных добавок на эффективность оксидно-хромовых систем, нанесенных на силикагель. Эффективность Cr/SiO<sub>2</sub> катализаторов в дегидрировании изобутана была показана выше. Однако эта система имеет возможности к оптимизации по стабильности к активной фазе.

Задачи:

1. Приготовление оксидно-хромовых катализаторов с добавками двухвалентных металлов с различным содержанием.
2. Испытание приготовленных катализаторов в реакции дегидрирования изобутана в присутствии CO<sub>2</sub>.

## Методика проведения эксперимента

Газовая смесь, состоящая из изобутана, углекислого газа и азота в объемном соотношении 0,1:0,35:0,55, из баллона поступала в реакционный

цикл со скоростью 1 литр в час. Температура реакции составляла 550 и 600 °С. Продуктовая смесь после реактора направлялась в хроматограф.

Реакционная зона включала в себя реактор и электропечь. Реактор изготовлен из кварцевого стекла U-образной трубки. С помощью хромель-алюминиевой термопары осуществлялся контроль и измерение температуры слоя катализатора. Стационарный слой катализатора находился между слоев кварца на стеклянной сетке объемом 15 дм<sup>3</sup>.

#### Исходные вещества и система очистки

При проведении экспериментов были использованы:

- изобутан особой чистоты (99,8 %);
- диоксид углерода с высокой степенью чистоты (99,9 %);
- азот 99,8 % чистоты;
- кислород 99,8 % чистоты;
- хром нитрат наногидрат – 99 %; барий гидрат окиси – хч; стронций нитрат – 99 %; кальций нитрат тетрагидрат – 99 %;
- силикагель – KSKG.

С целью соблюдения постоянства состава готовилась смесь с содержанием компонентов изобутана: CO<sub>2</sub>:N<sub>2</sub>=10:35:55 следующим образом: в баллон емкостью 10 л напускалось 3,75 атм. изобутана, 7,5 атм. двуокиси углерода и азотом общее давление доводилось до 25 атм. с использованием образцового манометра. Состав полученной смеси анализировали хроматографически.

#### Методика проведения хроматографического анализа

Анализ продуктов реакции проводился на хроматографе ЛХМ-8МД, оснащенный катарометром в качестве детектора.

Продукты реакции проходили через две хроматографические колонки:

- 1) 2000 ± 3 мм, заполненную молекулярными ситами 5А, фракция 0,25–0,5 мм, для определения в смеси кислорода, азота, монооксида углерода и метана;
- 2) 3000 ± 3 мм, заполненную фазой Porapak-Q, фракция 40–60 меш., для определения в смеси метана, диоксида углерода, олефинов и низших парафинов, образовавшихся в процессе.

Наличие двух колонок необходимо для проведения сравнения пиков хроматограммы.

Температура в колонках составляла 75 °С и была постоянной. Газом-носителем являлся гелий, подаваемый в колонки со скоростью 1,8 литров в час.

Обработка результатов хроматографического анализа проводилась в программе «Экохром», расчет полученных данных производился в программе «Excel».

#### Приготовление катализаторов

Катализатор готовили по методу равновесной адсорбции из водного раствора нитрата хрома на силикагель. Метод состоит из нескольких операций:

- гранулирование;
- прокаливание носителя (силикагель);
- нанесение активной фазы (CrO<sub>x</sub>);
- удаление воды;
- прокаливание.

Количество нитратов металлов m<sub>(с)</sub>: хрома, бария, стронция и кальция, необходимых для приготовления катализатора, рассчитывалось по формуле (1):

$$m_{(с)} = \frac{m_{(н)} \cdot M_{(с)}}{M_{(Ме)}} \cdot \frac{C_{(\%Me)}}{(100 - C_{(\%Me)})}, \quad (1)$$

где m<sub>(н)</sub> – масса носителя; M<sub>(с)</sub> – молекулярная масса соли; M<sub>(Ме)</sub> – атомный вес наносимого металла; C<sub>(%Me)</sub> – необходимое содержание наносимого металла.

Рассчитанную массу соли растворяли в дистиллированной воде. Затем в раствор добавляли носитель при перемешивании. Перед этим носитель прокаливали при подаче воздуха для осушки при 600 °С в течение 1 часа. Далее сушили катализатор до сухого состояния и проводили прокалику при той же температуре, что и для носителя, в течение 5 часов.

#### Метод равновесной адсорбции

Нанесение промоторов осуществлялось путем погружения носителя в водный раствор нитратов металлов при медленном выпаривании и перемешивании до сухого состояния.

Промотор в виде оксида металла наносится предварительно перед активным металлом методом равновесной адсорбции. Для этого готовится раствор соли металла. Концентрация варьируется от 5 до 30 мас. % металла для полного осаждения на силикагель. Силикагель прокаливают и добавляют в раствор при тщательном перемешивании. Затем образец оставляют на ночь. Далее весь раствор соли декантируют и просушивают силикагель на водяной бане при перемешивании. В кварцевом реакторе проводится проковка в токе воздуха при температуре 60 0°С в течение 5 часов. На следующем этапе наносился активный металл методом осаждения.

#### Проведение термопрограммируемого восстановления

Исследования термопрограммируемого восстановления образцов катализаторов (ТПВ-H<sub>2</sub>) проводили на проточной установке, снабженной системой линейного нагрева образцов, соединенной с детектором по теплопроводности. Перед ТПВ-H<sub>2</sub> измерениями образцы обрабатывали в токе сухого

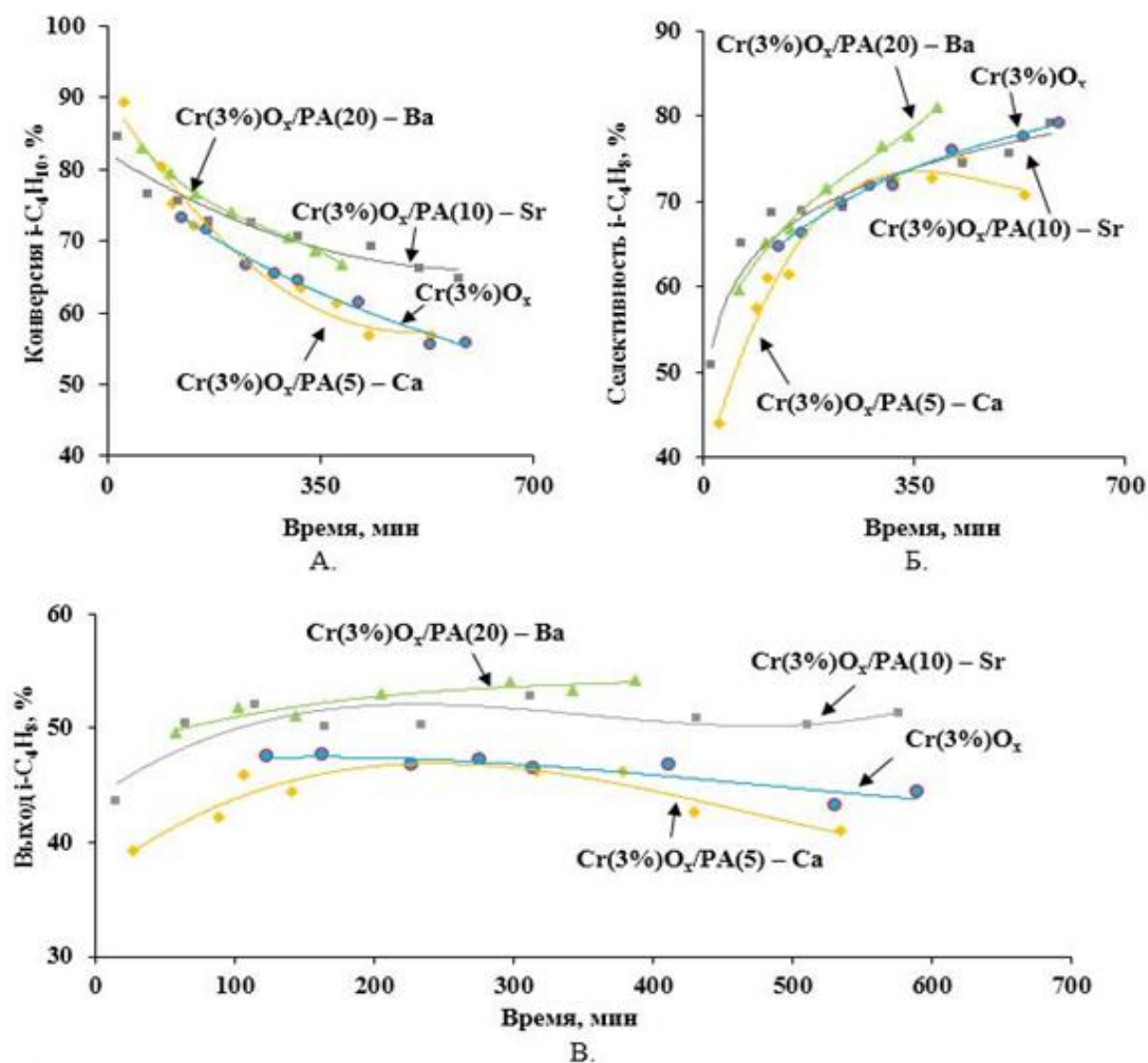
гелия при 250 °С в течение 1 ч. Для проведения ТПВ использовали смесь H<sub>2</sub>:Ar=10:90 (% об.), скорость подачи смеси составляла 2 л/ч, скорость нагревания – 10–20 °/мин. Перед детектором была установлена ловушка для улавливания воды с температурой около 100 °С.

### Результаты исследования

Модифицирование катализаторов щелочными и щелочноземельными металлами является распространенным способом их оптимизации. Это относится и к катализаторам дегидрирования легких парафинов на основе переходных металлов, таких как хром, никель и другие [20].

На первом этапе были приготовлены и исследованы катализаторы с добавлением кальция. По приведенным результатам исследования катализатора Cr (3 %) O<sub>x</sub>/PA (5) – Ca/KCKГ видно, что данная система теряет активность в процессе работы, очевидно, вследствие коксоотложений (рис. 1). Стоит отметить, что добавление 5 % кальция не приводит к повышению эффективности работы оксидно-хромового катализатора, поскольку наблюдаемый выход по целевому продукту ниже, чем на образце Cr (3 %) O<sub>x</sub>/KCKГ (рис. 1, B).

Для образца катализатора Cr (3 %) O<sub>x</sub>/PA (5) – Ca/KCKГ выход по изобутилену составляет 45 % (рис. 1, B), на немодифицированном образце Cr (3 %) O<sub>x</sub>/KCKГ выход находится на уровне 47 % (рис. 1, B).



**Рис. 1.** Сравнение работы оксидно-хромового катализатора с различными добавками металлов 2 группы: А) конверсия изобутана в период работы катализатора; Б) селективность изобутилена в период работы катализатора; В) выход изобутилена в период работы катализатора

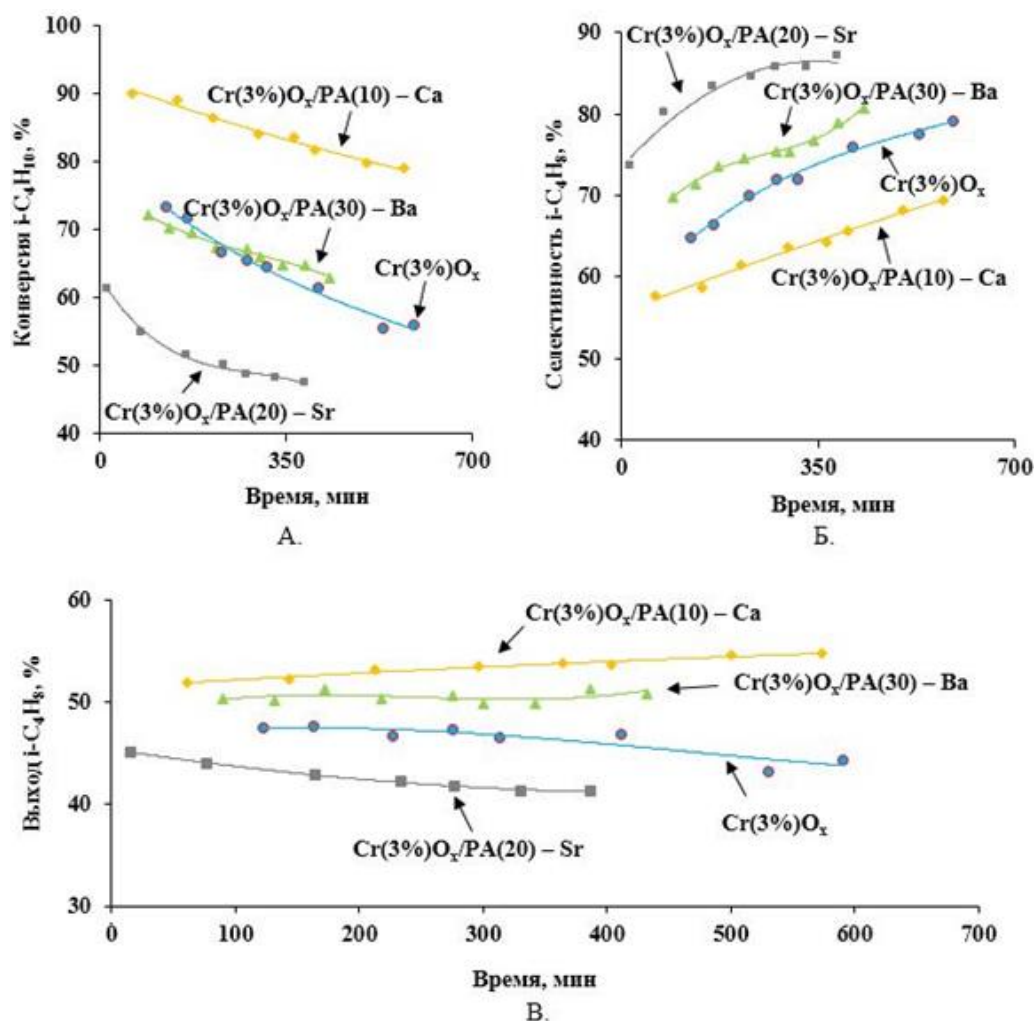
**Fig. 1.** Comparison of the operation of the chromium oxide catalyst with various additives of the 2<sup>nd</sup> group metals: А) isobutane conversion during the catalyst operation; Б) isobutylene selectivity during the catalyst operation; В) isobutylene yield during the catalyst operation

На следующем этапе работы был исследован оксидно-хромовый катализатор, модифицированный стронцием ( $\text{Cr}$  (3 %)  $\text{O}_x/\text{PA}$  (10) –  $\text{Sr}/\text{КСКГ}$ ). На рис. 1 приведены данные изменения конверсии изобутана, селективности и выхода по целевому продукту. Данный модификатор имеет активность выше, чем у кальциевого модификатора в течение 10 часов работы катализатора (около 70 % (рис. 1, А)). Выход по целевому продукту поддерживается на высоком уровне (около 50 % (рис. 1, В)).

В качестве следующего модификатора для катализатора  $\text{CrO}_x/\text{КСКГ}$  был выбран барий. Катализатор, содержащий барий ( $\text{Cr}$  (3 %)  $\text{O}_x/\text{PA}$  (20) –  $\text{Ba}/\text{КСКГ}$  (рис. 1)), демонстрирует активность, аналогичную образцу со стронцием. Уровень активности остается высоким (выше 60 % (рис. 1, А)) на протяжении всего эксперимента. Образец показывает высокое значение выхода изобутилена (выше 50 % (рис. 1, В)). Это объ-

ясняется высоким показателем селективности по целевому продукту (около 80 % (рис. 1, Б)). Из всего сказанного можно заключить, что добавление бария повышает эффективность оксидно-хромового катализатора в процессе дегидрирования изобутана.

Дальнейший процесс окислительного дегидрирования изобутана проводили с увеличением содержания модифицирующих добавок металлов 2 группы. Приведенные результаты дегидрирования системы  $\text{Cr}$  (3 %)  $\text{O}_x/\text{PA}$  (10) –  $\text{Ca}/\text{КСКГ}$  (рис. 2) показывают, что катализатор повышает начальную активность по сравнению с  $\text{Cr}$  (3 %)  $\text{O}_x/\text{PA}$  (5) –  $\text{Ca}/\text{КСКГ}$ . Даже после 12 часов работы выход по изобутену не опускается ниже 50 % (рис. 2, В). Таким образом, повышение содержания кальция в оксидно-хромовых катализаторах является эффективным, поскольку возрастает выход целевого изобутилена и стабильность работы.



**Рис. 2.** Сравнение работы оксидно-хромового катализатора с увеличенным содержанием модифицирующих добавок металлов 2 группы: А) конверсия изобутана в период работы катализатора; Б) селективность изобутилена в период работы катализатора; В) выход изобутилена в период работы катализатора

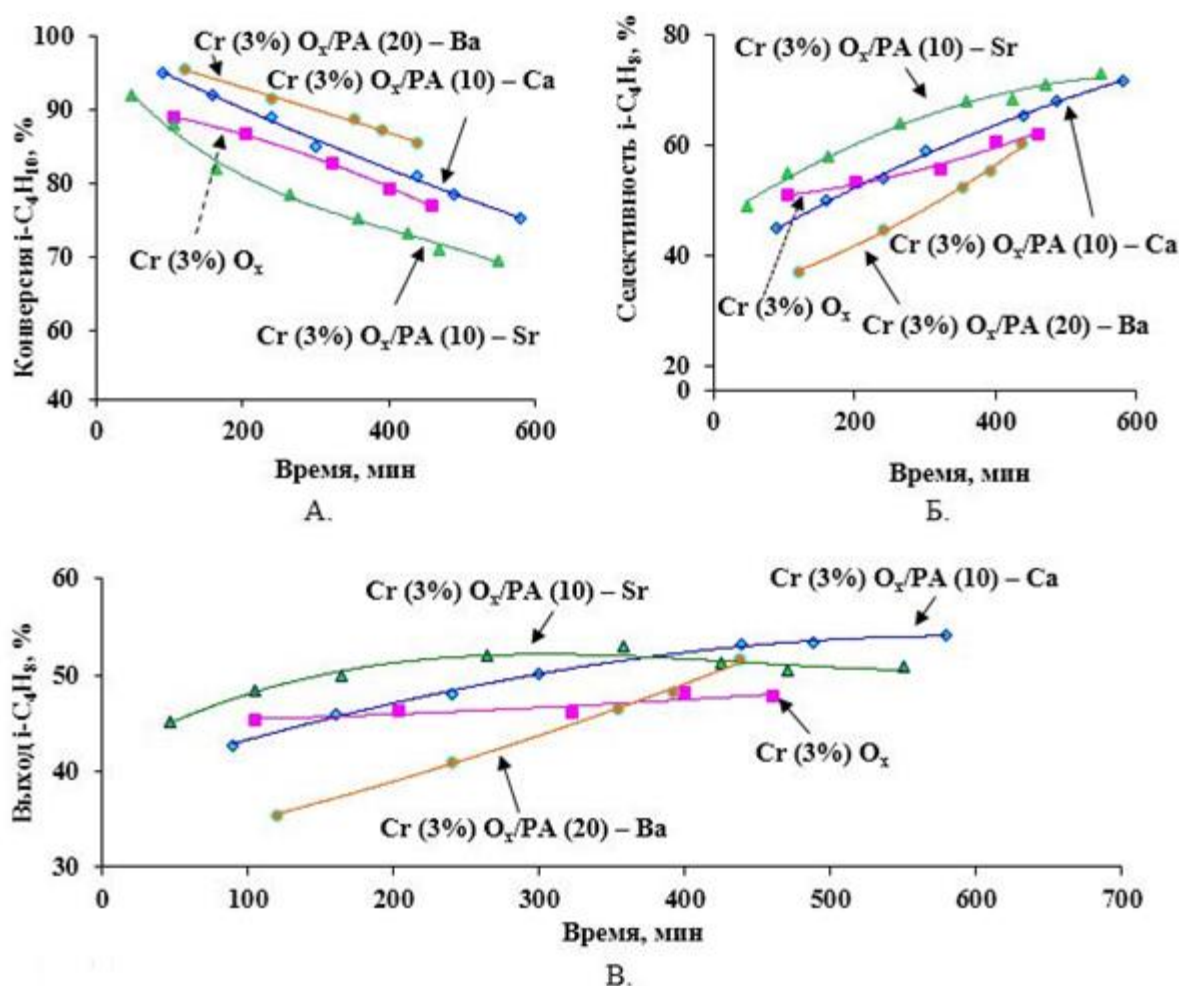
**Fig. 2.** Comparison of the operation of the chromium oxide catalyst with an increased content of various modifying additives of the 2<sup>nd</sup> group metals: А) isobutane conversion during the catalyst operation; Б) isobutylene selectivity during the catalyst operation; В) isobutylene yield during the catalyst operation

По приведенным данным изменения конверсии изобутана на оксидно-хромовом катализаторе, модифицированном стронцием (Cr (3 %) O<sub>x</sub>/PA (20) – Sr/КСКГ), селективности и выхода по целевому продукту при температуре 550 °С (рис. 2, Б, В, соответственно) видно, что повышение содержания стронция, приводит к снижению активности катализатора (конверсия снижается в среднем на 10 %) (рис. 2, А). Выход по изобутену не превышает 48 % (рис. 2, В). Таким образом, существует некий оптимум содержания щелочноземельных металлов в оксидно-хромовых системах, после которого промотирующий эффект снижается.

По результатам исследования активности катализатора Cr (3 %) O<sub>x</sub>/PA (30) – Ba/КСКГ видно, что с ростом содержания бария активность катализатора сильно снижается (начальная активность для Cr

(3 %) O<sub>x</sub>/PA (20) – Ba/КСКГ около 82 % (рис. 1, А), для Cr (3 %) O<sub>x</sub>/PA (30) – Ba/КСКГ около 72 % (рис. 2, А)). Необходимо отметить, что выход по целевому продукту сохраняется на достаточном высоком уровне (47–50 % (рис. 2, В)), хотя и падает в ходе работы. Таким образом, как и в случае модифицирования оксидно-хромового катализатора кальцием и стронцием промотирующий эффект имеет оптимум по содержанию бария, превышение этого оптимального содержания сопровождается снижением активности и стабильности оксидно-хромовых катализаторов на основе силикагеля.

Чтобы оценить возможности образцов катализаторов Cr (3 %) O<sub>x</sub>/PA (10) – Ca/КСКГ, Cr (3 %) O<sub>x</sub>/PA (10) – Sr/КСКГ, Cr (3 %) O<sub>x</sub>/PA (20) – Ba/КСКГ, было решено изучить их активность при температуре 600 °С.



**Рис. 3.** Сравнение работы оксидно-хромового катализатора при температуре 600 °С с различными добавками металлов 2 группы: А) конверсия изобутана в период работы катализатора; Б) селективность изобутилена в период работы катализатора; В) выход изобутилена в период работы катализатора

**Fig. 3.** Comparison of chromium oxide catalyst operation at 600 °C with various extractions of the 2<sup>nd</sup> group metals: А) isobutane conversion during the catalyst operation; Б) isobutylene selectivity during the catalyst operation; В) isobutylene yield during the catalyst operation

По результатам видно, что с ростом температуры соотношение между катализаторами в активности и селективности меняется. Наиболее сильно изменяется активность катализатора, модифицированного барием. Видно, что при 550 °C ход конверсии изобутана (рис. 1, А) схож с аналогичным для  $\text{Cr}$  (3 %)  $\text{O}_x/\text{PA}$  (20) –  $\text{Ba}/\text{КСКГ}$ , однако при 600 °C уровень конверсии (рис. 3, А) заметно выше и селективность по изобутилену сильно падает (ниже 40 % (рис. 3, В)). Это приводит к тому, что выходы по изобутену во время эксперимента при температуре 600 °C намного ниже, чем при 550 °C. Выход поддерживается на высоком уровне (около 50 % (рис. 3, В)) в течение всего эксперимента.

Относительно других образцов барий-промотированный катализатор демонстрирует высокую начальную активность, однако его селективность изначально низка. Селективность, впрочем, быстро растет в ходе эксперимента, и через 7 часов работы выход по целевому продукту становится сравним с лучшими образцами, каковыми являются катализаторы, содержащие кальций и стронций (выход по изобутену выше 50 % (рис. 3, В)).

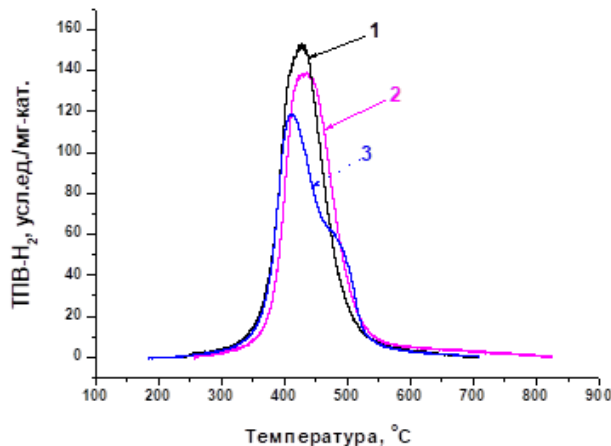
Исследования оксидно-хромового катализатора, модифицированного стронцием ( $\text{Cr}$  (3 %)  $\text{O}_x/\text{PA}$  (10) –  $\text{Sr}/\text{КСКГ}$ ) при температуре 600 °C, показывают повышение конверсии, но селективность по изобутилену падает настолько, насколько возрастает конверсия. Это приводит к тому, что выход по изобутену во время эксперимента при температуре 600 °C уже через 300 минут работы достигает максимума, в то время как при 550 °C выход (рис. 1, В) поддерживается на высоком уровне (около 50 %) в течение всего эксперимента.

Также необходимо отметить, что катализатор, модифицированный стронцием, даже менее активен, чем не модифицированный образец, при этом высокая селективность по целевому продукту позволяет получать его с высоким выходом. Как и в случае не модифицированного образца, повышение температуры более 550 °C не позволяет увеличить выход целевого продукта, только приводит к снижению селективности.

### Результаты исследования ТПВ- $\text{H}_2$ промотированных катализаторов

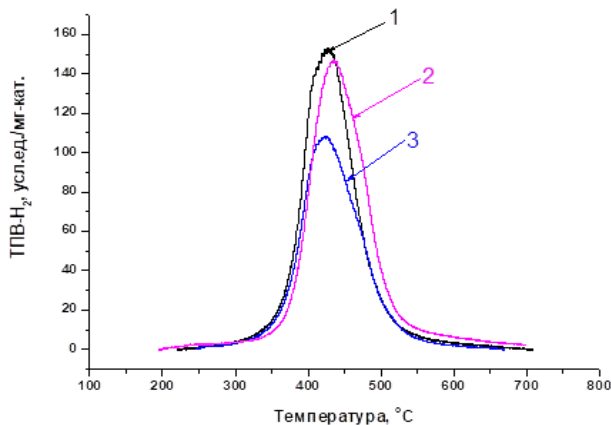
По представленным результатам исследования ТПВ- $\text{H}_2$  для катализаторов, промотированных металлами 2 группы, видно, что с ростом содержания кальция и стронция (рис. 4, 5, соответственно) снижается удельное поглощение водорода при ТПВ- $\text{H}_2$ . Это может свидетельствовать об образовании трудновосстанавливаемых частиц, включающих хром и щелочноземельные металлы. Известно, что хроматы щелочноземельных металлов являются термически стабильными вплоть до

1000 °C. В случае введения кальция наблюдается явное присутствие двух разных видов оксидно-хромовых частиц, которые различаются по температуре восстановления.



**Рис. 4.** Кривые ТПВ- $\text{H}_2$  для катализаторов, модифицированных кальцием: 1 –  $\text{Cr}$ (3 %)  $\text{O}_x/\text{КСКГ}$ ; 2 –  $\text{Cr}$  (3 %)  $\text{O}_x/\text{PA}$  (5) –  $\text{Ca}/\text{КСКГ}$ ; 3 –  $\text{Cr}$  (3 %)  $\text{O}_x/\text{PA}$  (10) –  $\text{Ca}/\text{КСКГ}$

**Fig. 4.** TPV- $\text{H}_2$  curves for calcium modified catalysts: 1 –  $\text{Cr}$ (3%) $\text{O}_x/\text{KSKG}$ ; 2 –  $\text{Cr}$  (3%)  $\text{O}_x/\text{RA}$  (5) –  $\text{Ca}/\text{KSKG}$ ; 3 –  $\text{Cr}$  (3%)  $\text{O}_x/\text{RA}$  (10) –  $\text{Ca}/\text{KSKG}$

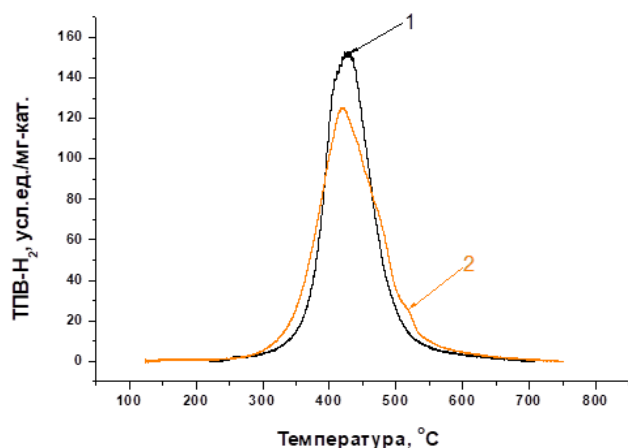


**Рис. 5.** Кривые ТПВ- $\text{H}_2$  для катализаторов, модифицированных стронцием: 1 –  $\text{Cr}$ (3 %)  $\text{O}_x/\text{КСКГ}$ ; 2 –  $\text{Cr}$  (3 %)  $\text{O}_x/\text{PA}$  (10) –  $\text{Sr}/\text{КСКГ}$ ; 3 –  $\text{Cr}$  (3 %)  $\text{O}_x/\text{PA}$  (20) –  $\text{Sr}/\text{КСКГ}$

**Fig. 5.** TPV- $\text{H}_2$  curves for catalysts modified with strontium: 1 –  $\text{Cr}$ (3%) $\text{O}_x/\text{KSKG}$ ; 2 –  $\text{Cr}$  (3%)  $\text{O}_x/\text{RA}$  (10) –  $\text{Sr}/\text{KSKG}$ ; 3 –  $\text{Cr}$  (3%)  $\text{O}_x/\text{RA}$  (20) –  $\text{Sr}/\text{KSKG}$

Присутствие бария в катализаторе  $\text{Cr}$  (3 %)  $\text{O}_x/\text{PA}$  (20) –  $\text{Ba}/\text{КСКГ}$  (рис. 6), по сравнению с не модифицированным образцом, хотя и приводит к уменьшению пика поглощения водорода, но при этом сопровождается его расширением в сторону высоких и низких температур, однако площадь по-

глошения практически не меняется. Такой результат указывает на появления новых форм оксидно-хромовых частиц, связанных с барием, но при этом доступность этих частиц для взаимодействия с водородом практически не меняется.



**Рис. 6.** Кривые ТПВ-Н<sub>2</sub> для катализаторов, модифицированных барием: 1 – Cr(3 %)O<sub>x</sub>/КСКГ; 2 – Cr(3 %) O<sub>x</sub>/РА (20) – Ва/КСКГ

**Fig. 6.** TPV-H<sub>2</sub> curves for barium modified catalysts: 1 – Cr(3%)O<sub>x</sub>/KSKG; 2 – Cr(3%) O<sub>x</sub>/RA (20) – Ba/KSKG

Таким образом, при сравнительно низких содержаниях щелочноземельных металлов обнаруживается явное их влияние на оксидно-хромовую фазу, без изменения доступности хрома и активных центров на его основе для взаимодействия с компонентами газовой фазы. При этом обнаруживается значительное положительное влияние от введения модификаторов на эффективность катализаторов в дегидрировании изобутана. Избыточное количество модификатора, приводящее к появлению значительного количества новых фазовых состояний активной поверхности, напротив, снижает эффек-

тивность оксидно-хромовых систем в дегидрировании изобутана. Такой эффект объясняет снижение выхода целевого продукта на образце Cr (3 %) O<sub>x</sub>/РА (20) – Sr/КСКГ.

### Заключение

Модифицирование оксиднохромового катализатора щелочноземельными металлами демонстрирует высокие показатели конверсии и селективности процесса, что доказывает их положительное влияние на проведение реакции окислительного дегидрирования изобутана.

На данном этапе работы были проведены исследования введения модифицирующих добавок металлов 2 группы, сравнены их активности и стабильности. Показан положительный эффект использования кальция и отрицательный эффект использования стронция в качестве модификаторов оксиднохромовых катализаторов дегидрирования изобутана в присутствии CO<sub>2</sub>.

Необходимо отметить:

1. Высокое содержание модификаторов в целом снижает активность катализаторов, особенно заметно это проявляется в случае введения в катализатор стронция – выходы по изобутилену снижаются в среднем на 5–7 %.
2. Катализатор, модифицированный стронцием, даже менее активен, чем не модифицированный образец, при этом высокая селективность по целевому продукту позволяет получать его с высоким выходом.
3. Барий повышает эффективность оксидно-хромовой системы в дегидрировании изобутана, однако его эффективность сильно снижается при высоких температурах.
4. Исследование термопрограммируемого восстановления катализаторов показало, что введение металлов 2 группы приводит к снижению доли свободного хрома на поверхности катализатора.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Farsi M., Jahanmiri A., Rahimpour M.R. Optimal operating conditions of radial flow moving-bed reactors for isobutane dehydrogenation // Journal of Energy Chemistry. – 2013. – Vol. 22. – P. 633–638. DOI: 10.1016/S2095-4956(13)60083-2.
2. Isobutane dehydrogenation over InPtSn/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> catalysts: effect of indium promoter / J. Liu, W. Zhou, D. Jiang, W. Wu, C. Miao, Y. Wang, X. Ma // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2018. – Vol. 57. – P. 11265–11270. DOI: 10.1021/acs.iecr.8b01728.
3. Дегидрирование легких алканов (обзор) / Д.П. Мельников, А.А. Новиков, А.П. Глотов, М.В. Решетина, Е.М. Смирнова, H.Q. Wang, B.A. Винокуров // Нефтехимия. – 2022. – Т. 62. – № 6. – С. 773–796. DOI: 10.31857/S0028242122060028.
4. Kustov L.M., Kucherov A.V., Finashina E.D. Oxidative dehydrogenation of C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub> alkanes into alkenes: conventional catalytic systems and microwave catalysis // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2013. – Vol. 87. – P. 345–351. DOI: 10.1134/S0036024413030151.
5. Плате Н.В., Сливинский Е.В. Основы химии и технологии мономеров. – М.: Наука: МАИК Наука/Интерпериодика, 2002. – 696 с.
6. Fluidized-bed isobutane dehydrogenation over alumina-supported Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts / A.N. Matveyeva, N.A. Zaitseva, P. Maki-Arvela, A. Aho, A.K. Bachina, S.P. Fedorov, D.Y. Murzin, N.A. Pakhomov // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2018. – Vol. 57. – P. 927–938. DOI: 10.1021/acs.iecr.7b04571.
7. Im J., Choi M. Physicochemical stabilization of Pt against sintering for a dehydrogenation catalyst with high activity, selectivity, and durability // ACS Catalysis. – 2016. – Vol. 6. – P. 2819–2826. DOI: 10.1021/acscatal.6b00329.

8. State-of-the-art catalysts for direct dehydrogenation of propane to propylene / Z. Hu, D. Yang, Z. Wang, Z. Yuan // *Chinese Journal of Catalysis*. – 2019. – Vol. 40. – P. 1233–1254. DOI: 10.1016/S1872-2067(19)63360-7.
9. Kinetic modeling of isobutane dehydrogenation over Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst / A.N. Matveyeva, J. Wårnå, N.A. Pakhomov, D.Yu. Murzin // *Chemical Engineering Journal*. – 2020. – Vol. 381. – P. 122741–122750. DOI: 10.1016/j.cej.2019.122741.
10. Effect of alumina polymorph on the dehydrogenation activity of supported chromia/alumina catalysts / D.A. Nazimov, O.V. Klimov, I.G. Danilova, S.N. Trukhan, A.V. Saiko, S.V. Cherepanova, Y.A. Chesalov, O.N. Martyanov, A.S. Noskov // *Journal of Catalysis*. – 2020. – Vol. 391. – P. 35–47. DOI: 10.1016/j.jcat.2020.08.006.
11. Effect of steam-air treatment of alumina-chromia dehydrogenation catalysts on their physicochemical and catalytic characteristics / D.A. Nazimov, O.V. Klimov, A.V. Saiko, A.S. Noskov // *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2021. – Vol. 94. – P. 1283–1291. DOI: 10.1134/S1070427221090111.
12. Dehydrogenation of ethylbenzene and isobutane over Ga- and Fe-containing mesoporous silicas / N.S. Nesterenko, O.A. Ponomoreva, V.V. Yuschenko, I.I. Ivanova, F. Testa, F. Di Renzo, F. Fajula // *Applied Catalysis A: General*. – 2003. – Vol. 254. – P. 261–272. DOI: 10.1016/S0926-860X(03)00488-5.
13. Oxidative dehydrogenation of C<sub>3</sub>–C<sub>4</sub> paraffins in the presence of CO<sub>2</sub> over CrO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> catalysts / M.A. Botavina, G. Martra, Yu.A. Agafonov, N.V. Gaidai, N. Nekrasov, D.V. Trushin, S. Coluccia, A.L. Lapidus // *Applied Catalysis A: General*. – 2008. – Vol. 347. – P. 126–132. DOI: 10.1016/j.apcata.2008.05.037.
14. Study of vanadium based mesoporous silicas for oxidative dehydrogenation of propane and n-butane / R. Bulanek, A. Kaluzova, M. Setnicka, A. Zukal, P. Cicmanec, J. Mayerova // *Catalysis Today*. – 2012. – Vol. 179. – P. 149–158. DOI: 10.1016/j.cattod.2011.08.044.
15. Mishanin I., Bogdan V.I. In situ CO<sub>2</sub> reactivation of FeCrO<sub>x</sub>/C catalyst in the oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene // *Mendeleev Communications*. – 2020. – Vol. 30. – P. 359–361. DOI: 10.1016/j.mencom.2020.05.033.
16. Окислительное дегидрирование этана в присутствии CO<sub>2</sub> на катализаторах CrO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> / А.Н. Иващенко, М.А. Тедеева, К.Е. Картавова, Т.Р. Аймалетдинов, П.В. Прибытков, А.Л. Кустов // *Журнал физической химии*. – 2021. – Т. 95. – № 12. – С. 1850–1854. DOI: 10.31857/S0044453721120104.
17. Дегидрирование пропана в присутствии CO<sub>2</sub> на нанесенных монометаллических MO<sub>y</sub>/SiO<sub>2</sub> и биметаллических катализаторах CrO<sub>x</sub>MO<sub>y</sub>/SiO<sub>2</sub> (M = Fe, Co, Ni) / М.А. Тедеева, А.Л. Кустов, П.В. Прибытков, А.А. Стрекалова, К.Б. Калмыков, С.Ф. Дунаев, Л.М. Кустов // *Журнал физической химии*. – 2021. – Т. 95. – № 1. – С. 40–47. DOI: 10.31857/S00444537211010295.
18. Erdali A.D., Cetinyokus S., Dogan M. Investigation of isobutane dehydrogenation on CrO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in a membrane reactor // *Chemical Engineering and Processing. – Process Intensification*. – 2022. – Vol. 175. – P. 108904–108921. DOI: 10.1016/j.cej.2019.122741.
19. Effect of Sn on isobutane dehydrogenation performance of Ni/SiO<sub>2</sub> catalyst: adsorption modes and adsorption energies of isobutane and isobutene / Q. Zhu, G. Wang, J. Liu, L. Su, C. Li // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2017. – Vol. 9. – P. 30711–30721. DOI: 10.1021/acsami.7b09482.
20. Synergy effect between Zr and Cr active sites in binary CrZrO<sub>x</sub> or supported CrO<sub>x</sub>/LaZrO<sub>x</sub>: Consequences for catalyst activity, selectivity and durability in non-oxidative propane dehydrogenation / T.P. Otroshchenko, U. Rodemerck, D. Linke, E.V. Kondratenko // *Journal of Catalysis*. – 2017. – Vol. 356. – P. 197–205 DOI: 10.1016/j.jcat.2017.10.012.

## Информация об авторах

**Никита Сергеевич Скрипаль**, старший оператор научной роты, Военный Инновационный Технополис «ЭРА», Россия, 353456, г. Анапа, Пионерский пр., 41; era\_lab2@mil.ru

**Никита Сергеевич Королев**, старший оператор научной роты, Военный Инновационный Технополис «ЭРА», Россия, 353456, г. Анапа, Пионерский пр., 41; era\_lab2@mil.ru

Поступила в редакцию: 10.04.2024

Поступила после рецензирования: 24.04.2024

Принята к публикации: 24.01.2025

## REFERENCES

1. Farsi M., Jahanmiri A., Rahimpour M.R. Optimal operating conditions of radial flow moving-bed reactors for isobutane dehydrogenation. *Journal of Energy Chemistry*, 2013, vol. 22, pp. 633–638. DOI: 10.1016/S2095-4956(13)60083-2.
2. Liu J., Zhou W., Jiang D., Wu W., Miao C., Wang Y., Ma X. Isobutane dehydrogenation over InPtSn/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> catalysts: effect of indium promoter. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, vol. 57, pp. 11265–11270. DOI: 10.1021/acs.iecr.8b01728.
3. Melnikov D.P., Novikov A.A., Glotov A.P., Reshetina M.V., Smirnova E.M., Wang H.Q., Vinokurov V.A. Dehydration of light alkanes (review). *Petrochemistry*, 2022, vol. 62, no. 6, pp. 773–796. (In Russ.) DOI: 10.31857/S0028242122060028.
4. Kustov L.M., Kucherov A.V., Finashina E.D. Oxidative dehydrogenation of C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub> alkanes into alkenes: Conventional catalytic systems and microwave catalysis. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2013, vol. 87, pp. 345–351. DOI: 10.1134/S0036024413030151.
5. Plate N.V., Slivinsky E.V. *Fundamentals of chemistry and technology of monomers*. Moscow, Nauka, MAIK Nauka/Interperiodica, 2002. 696 p. (In Russ.)
6. Matveyeva A.N., Zaitseva N.A., Maki-Arvela P., Aho A., Bachina A.K., Fedorov S.P., Murzin D.Y., Pakhomov N.A. Fluidized-bed isobutane dehydrogenation over alumina-supported Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, vol. 57, pp. 927–938. DOI: 10.1021/acs.iecr.7b04571.

7. Im J., Choi M. Physicochemical stabilization of Pt against sintering for a dehydrogenation catalyst with high activity, selectivity, and durability. *ACS Catalysis*, 2016, vol. 6, pp. 2819–2826. DOI: 10.1021/acscatal.6b00329.
8. Hu Z., Yang D., Wang Z., Yuan Z. State-of-the-art catalysts for direct dehydrogenation of propane to propylene. *Chinese Journal of Catalysis*, 2019, vol. 40, pp. 1233–1254. DOI: 10.1016/S1872-2067(19)63360-7.
9. Matveyeva A. N., Wärnå J., Pakhomov N. A., Murzin D. Yu. Kinetic modeling of isobutane dehydrogenation over Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *Chemical Engineering Journal*, 2020, vol. 381, pp. 122741–122750. DOI: 10.1016/j.cej.2019.122741.
10. Nazimov D.A., Klimov O.V., Danilova I.G., Trukhan S.N., Saiko A.V., Cherepanova S.V., Chesalov Y.A., Martyanov O.N., Noskov A.S. Effect of alumina polymorph on the dehydrogenation activity of supported chromia/alumina catalysts. *Journal of Catalysis*, 2020, vol. 391, pp. 35–47. DOI: 10.1016/j.jcat.2020.08.006.
11. Nazimov D.A., Klimov O.V., Saiko A.V., Noskov A.S. Effect of steam-air treatment of alumina-chromia dehydrogenation catalysts on their physicochemical and catalytic characteristics. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2021, vol. 94, pp. 1283–1291. DOI: 10.1134/S1070427221090111.
12. Nesterenko N.S., Ponomoreva O.A., Yuschenko V.V., Ivanova I.I., Testa F., Di Renzo F., Fajula F. Dehydrogenation of ethylbenzene and isobutane over Ga- and Fe-containing mesoporous silicas. *Applied Catalysis A: General*, 2003, vol. 254, pp. 261–272. DOI: 10.1016/S0926-860X(03)00488-5.
13. Botavina M.A., Martra G., Agafonov Yu.A., Gaidai N.V., Nekrasov N., Trushin D.V., Coluccia S., Lapidus A.L. Oxidative dehydrogenation of C<sub>3</sub>–C<sub>4</sub> paraffins in the presence of CO<sub>2</sub> over CrO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 2008, vol. 347, pp. 126–132. DOI: 10.1016/j.apcata.2008.05.037.
14. Bulanek R., Kaluzova A., Setnicka M., Zukal A., Cicmanec P., Mayerova J. Study of vanadium based mesoporous silicas for oxidative dehydrogenation of propane and n-butane. *Catalysis Today*, 2012, vol. 179, pp. 149–158. DOI: 10.1016/j.cattod.2011.08.044.
15. Mishanin I. I., Bogdan V.I. In situ CO<sub>2</sub> reactivation of FeCrO<sub>x</sub>/C catalyst in the oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene. *Mendeleev Communications*, 2020, vol. 30, pp. 359–361. DOI: 10.1016/j.mencom.2020.05.033.
16. Ivashchenko A.N., Tedeeva M.A., Kartavova K.E., Aimaletdinov T.R., Pribytkov P.V., Kustov A.L. Oxidative dehydrogenation of ethane in the presence of CO<sub>2</sub> on CrO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> catalysts. *Journal of Physical Chemistry*, 2021, vol. 95, no. 12, pp. 1850–1854. DOI: 10.31857/S0044453721120104. (In Russ.)
17. Tedeeva M.A., Kustov A.L., Pribytkov P.V., Strekalova A.A., Kalmykov K.B., Dunayev S.F., Kustov L.M. Dehydrogenation of propane in the presence of CO<sub>2</sub> on applied monometallic MO<sub>y</sub>/SiO<sub>2</sub> and bimetallic catalysts CrO<sub>x</sub>MO<sub>y</sub>/SiO<sub>2</sub> (M = Fe, Co, Ni). *Journal of Physical Chemistry*, 2021, vol. 95, no. 1, pp. 40–47. DOI: 10.31857/S0044453721010295. (In Russ.)
18. Erdali A.D., Cetinyokus S., Dogan M. Investigation of isobutane dehydrogenation on CrO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in a membrane reactor. *Chemical Engineering and Processing – Process Intensification*, 2022, vol. 175, pp. 108904–108921. DOI: 10.1016/j.cej.2019.122741.
19. Zhu Q., Wang G., Liu J., Su L., Li C. Effect of Sn on isobutane dehydrogenation performance of Ni/SiO<sub>2</sub> catalyst: adsorption modes and adsorption energies of isobutane and isobutene. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, vol. 9, pp. 30711–30721. DOI: 10.1021/acsami.7b09482.
20. Otroshchenko T.P., Rodemerck U., Linke D., Kondratenko E.V. Synergy effect between Zr and Cr active sites in binary CrZrO<sub>x</sub> or supported CrO<sub>x</sub>/LaZrO<sub>x</sub>: consequences for catalyst activity, selectivity and durability in non-oxidative propane dehydrogenation. *Journal of Catalysis*, 2017, vol. 356, pp. 197–205. DOI: 10.1016/j.jcat.2017.10.012.

#### Information about the authors

**Nikita S. Skripal**, Senior Operator, Scientific Company, Military Innovative Technopolis "ERA", 41, Pionersky avenue, Anapa, 353456, Russian Federation. era\_lab2@mil.ru

**Nikita S. Korolev**, Senior Operator, Scientific Company, Military Innovative Technopolis "ERA", 41, Pionersky avenue, Anapa, 353456, Russian Federation. era\_lab2@mil.ru

Received: 10.04.2024

Revised: 24.04.2024

Accepted: 24.01.2025