

不同载体负载的 Cr 基催化剂催化 CO<sub>2</sub> 氧化异丁烷脱氢制异丁烯孙果宋<sup>1,2</sup>, 黄青则<sup>3</sup>, 李会泉<sup>4,a</sup>, 柳海涛<sup>4,b</sup>, 张 钊<sup>4</sup>, 王兴瑞<sup>4</sup>, 王秋萍<sup>3</sup>, 王金淑<sup>1</sup><sup>1</sup>北京工业大学材料科学与工程学院, 北京 100022<sup>2</sup>广西壮族自治区化工研究院, 广西南宁 530001<sup>3</sup>广西民族大学化学与生态工程学院, 广西南宁 530006<sup>4</sup>中国科学院过程工程研究所绿色过程与工程院重点实验室, 北京 100190

**摘要:** 制备了介孔分子筛 MSU-1,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AC (活性炭) 和 MgO 负载的 CrO<sub>x</sub> 催化剂, 并考察了其催化 CO<sub>2</sub> 氧化异丁烷脱氢制异丁烯反应性能. 结果表明, 各催化剂活性的顺序为: CrO<sub>x</sub>/MSU-1 > CrO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > CrO<sub>x</sub>/AC > CrO<sub>x</sub>/MgO. 其中在 CrO<sub>x</sub>/MSU-1 催化剂上, 异丁烷的转化率和异丁烯的收率分别为 59.2% 和 39.5%. 同时, 利用 N<sub>2</sub> 吸附-脱附、X 射线衍射、X 射线光电子能谱和程序升温脱附对催化剂进行了表征. 结果表明, 载体的比表面积对相应催化剂的初始活性有一定的影响; 当 CrO<sub>x</sub> 负载量较低时, 以单层分散于载体上, 且含有较多孤立状态 Cr<sup>6+</sup> 时催化剂的活性更高. 另外, 催化剂表面的弱酸性也会影响其活性; 而碱性位点的存在可提高催化剂稳定性.

**关键词:** MSU-1 分子筛; 铬氧化物; 异丁烷; 二氧化碳; 催化脱氢; 异丁烯

**中图分类号:** O643      **文献标识码:** A

收稿日期: 2011-03-10. 接受日期: 2011-06-02.

<sup>a</sup>通讯联系人. 电话: (010)82544825; 传真: (010)82544830; 电子信箱: hqli@home.ipe.ac.cn

<sup>b</sup>通讯联系人. 电话: (010)82544830; 传真: (010)82544830; 电子信箱: liuht@home.ipe.ac.cn

基金来源: 国家自然科学基金 (21006109); 中国科学院知识创新方向性项目课题 (KGCX2-YW-215-2); 广西生物炼制重点实验室基金 (10-046-06).

## Different Supports-Supported Cr-Based Catalysts for Oxidative Dehydrogenation of Isobutane with CO<sub>2</sub>

SUN Guosong<sup>1,2</sup>, HUANG Qingze<sup>3</sup>, LI Huiquan<sup>4,a</sup>, LIU Haitao<sup>4,b</sup>, ZHANG Zhao<sup>4</sup>,  
WANG Xingrui<sup>4</sup>, WANG Qiuping<sup>3</sup>, WANG Jinshu<sup>1</sup><sup>1</sup>College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China<sup>2</sup>Guangxi Research Institute of Chemical Industry, Nanning 530001, Guangxi, China<sup>3</sup>College of Chemistry and Ecology Engineering, Guangxi University for Nationalities, Nanning 530006, Guangxi, China<sup>4</sup>Key Laboratory for Green Process and Engineering, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

**Abstract:** The effect of supports (MSU-1,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AC (activated carbon), and MgO) on the catalytic activity of Cr-based catalysts was investigated for the dehydrogenation of isobutane with CO<sub>2</sub>. The catalytic activity was in the order of CrO<sub>x</sub>/MSU-1 > CrO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > CrO<sub>x</sub>/AC > CrO<sub>x</sub>/MgO. The catalysts were characterized by N<sub>2</sub> adsorption-desorption, X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and temperature-programmed desorption (TPD). The XRD results indicate that the active species of Cr are dispersed well on the supports. N<sub>2</sub> adsorption-desorption shows that the support MSU-1 has the largest surface area (804.2 m<sup>2</sup>/g), which results in excellent dispersion of Cr and highest activity. The XPS results reveal that Cr<sup>6+</sup> is one of the active centers. The results of NH<sub>3</sub>-TPD indicate that catalyst activity is proportional to the amount of weak acid adsorption sites. As a result, the best support is the MSU-1 zeolite owing to its high specific area and a large amount of weak acid sites. The 59.2% conversion of isobutane and the 39.5% yield of isobutene are achieved on the CrO<sub>x</sub>/MSU-1 catalyst.

**Key words:** MSU-1 zeolite; chromium oxide; isobutane; carbon dioxide; catalytic dehydrogenation; isobutene

Received 10 March 2011. Accepted 2 June 2011.

<sup>a</sup>Corresponding author. Tel: +86-10-82544825; Fax: +86-10-82544830; E-mail: hqli@home.ipe.ac.cn

<sup>b</sup>Corresponding author. Tel: +86-10-82544830; Fax: +86-10-82544830; E-mail: liuht@home.ipe.ac.cn

This work was supported by the National Natural Science Foundation of China (21006109), the Knowledge Innovation Fund of Chinese Academy of Sciences (KGCX2-YW-215-2), and the Foundation of Guangxi Key Laboratory for Biorefinery (10-046-06).

近年来,随着低碳烯烃在化学工业中的应用越来越多,尤其脱氢制烯烃成为催化领域的重要课题之一<sup>[1~7]</sup>. 其中异丁烯是重要的 C<sub>4</sub> 化合物之一,可用于合成聚异丁烯、丁基橡胶、甲基丙烯酸、甲基叔丁基醚和乙基叔丁基醚等. 目前,工业上异丁烯主要来源于乙烯生产过程中的副产物. 随着异丁烯下游产品的规模化利用,其资源不足的矛盾将更加突出;而由异丁烷脱氢制异丁烯有望成为解决异丁烯短缺的技术路线<sup>[8]</sup>.

以温室气体 CO<sub>2</sub> 为温和氧化剂,用于氧化烷烃脱氢备受关注. 这是由于 CO<sub>2</sub> 的存在不仅可促进脱氢反应平衡向正向移动<sup>[9]</sup>,而且可与催化剂表面积炭发生消碳反应,从而有效提高催化剂稳定性. 目前,CO<sub>2</sub> 氧化异丁烷脱氢的研究重点集中在高活性催化剂的开发. 其中 Cr 基催化剂因具有高活性和低成本而成为开发重点. 已有研究表明,负载于高比表面积硅铝分子筛的 Cr 基催化剂具有很高的催化活性,但稳定性差,因而制约了其工业化进程. 因此,如何提高 Cr 基催化剂的抗积炭性能与稳定性成为该技术的重点突破口. 载体是催化剂的重要组成部分,其性质的调变可有效改变反应物在催化剂表面的吸附-活化状态,进而提高催化剂的活性和稳定性. Kocon 等<sup>[10]</sup>在考察不同载体负载的催化剂对丙烷脱氢反应影响时发现,CO<sub>2</sub> 的存在使得 CrO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> 上丙烯收率提高;但当以 CrO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为催化剂时,CO<sub>2</sub> 的促进作用不明显. 可见,载体性质对该反应的影响很大. Michorczyk 等<sup>[11]</sup>研究了负载在 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 SiO<sub>2</sub> 上 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等氧化物对丙烷直接脱氢反应性能的影响. 结果表明,以 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为载体时,催化剂活性更高. 同样, Ogonowski 等<sup>[12]</sup>考察了不同载体负载的 V 基催化剂上异丁烷脱氢反应,发现无论是在 CO<sub>2</sub> 中还是在 He 中,催化剂活性顺序均为 AC (活性炭) >> Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > SiO<sub>2</sub> > ZnO > La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > CeO<sub>2</sub> > TiO<sub>2</sub> ≈ ZrO<sub>2</sub>, 并将 VO<sub>x</sub>/AC 和 VO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的高活性归因于其表面酸性位吸附异丁烷的能力不同. 综上所述,载体性质对其负载的催化剂上 CO<sub>2</sub> 氧化异丁烷脱氢反应

的影响很大.

本课题组曾开发了 CO<sub>2</sub> 氧化低碳烷烃脱氢制烯烃的高活性催化剂 Cr/MSU-1<sup>[9,13,14]</sup>. 基于此,本文考察不同载体对催化剂活性的影响. 同时,利用 N<sub>2</sub> 吸附-脱附、X 射线衍射 (XRD)、X 射线光电子能谱 (XPS) 和程序升温脱附 (TPD) 等技术对催化剂进行了表征,考察载体比表面积、活性组分价态分布以及载体表面酸碱性对催化剂性能的影响,以期对相关研究提供参考.

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备

参照文献<sup>[13]</sup>制备 CrO<sub>x</sub>/MSU-1 催化剂. 以 Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O (西陇化工股份有限公司) 为 Si 源, Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O (西陇化工股份有限公司) 为 Cr 源,以非离子型表面活性剂脂肪醇聚氧乙烯醚 A(EO)<sub>9</sub> (北京丽凯林科技有限公司) 为模板剂,按照摩尔比 SiO<sub>2</sub>:0.1A(EO)<sub>9</sub>:250H<sub>2</sub>O 制备载体 MSU-1 分子筛. 再将定量的 MSU-1 与等体积 Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 水溶液在室温下混合搅拌均匀,静置过夜,于 373 K 干燥 5 h,再在马弗炉中以 2 K/min 升温至 873 K 焙烧 4 h,即制得 CrO<sub>x</sub>/MSU-1 催化剂.

同样采用等体积浸渍法制备 CrO<sub>x</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CrO<sub>x</sub>/AC 和 CrO<sub>x</sub>/MgO 催化剂,其中载体 AC 和 MgO (AR) 为西陇化工股份有限公司产品,γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 购自 Aladdin. 除 AC 外,其它载体使用前经 873 K 焙烧 2 h. 上述催化剂中 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 负载量均为 6%.

### 1.2 催化剂的表征

N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温线用美国 Quantachrome 公司 Autosorb-1-C-TCD 型物理化学吸附仪于 77 K 下测定. 测定前,样品在 573 K 真空脱气 3 h. 根据 BET 法和 BJH 法分别计算样品的比表面积和孔体积.

XRD 在 PANalytical 公司 X'Pert Pro MPD 型 X 射线衍射仪上进行. Cu K<sub>α</sub> 射线源,管电压 40 kV,管电流 30 mA,在 2θ = 0.5°~10.0° 区间扫描步长和时间分别为 0.008° 和 4.96 s,而在 2θ = 10°~85° 区间分别为

0.017°和 5.08 s.

XPS 分析在 AXIS Ultra 型 X 射线光电子能谱仪上进行. AlK $\alpha$  射线源, 以 C 1s 结合能 (284.6 eV) 作为内标, 用于分析样品的表面组成, 数据处理使用 Vision (PR2.1.3) 和 CasaXPS (2.3.12 Dev7).

NH<sub>3</sub>-TPD 在自制的多功能装置上进行. 将 0.2 g 催化剂置于反应管中, 在高纯 He 吹扫下升温至 773 K 预处理 60 min, 然后降至室温, 以 30 ml/min 通入 10% NH<sub>3</sub>-90% He 混合气, 30 min 后在 He 流中以 15 K/min 程序升温至 873 K, 出口气由 TCD 在线检测. CO<sub>2</sub>-TPD 实验条件基本同上.

### 1.3 催化剂的评价

催化剂的评价在常压连续流动固定床微型石英管反应器中进行. 催化剂装填量为 0.2 g, 原料气组成为  $V(\text{CO}_2)/V(i\text{-C}_4\text{H}_{10})=3$ , 总流速为 12 ml/min, 反应空速为 3600 ml/(h·g), 反应温度为 873 K. 产物通过岛津 GC-2014 型双柱双检测器在线分析. 烃类产物由 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 毛细管柱 (30 m × 0.53 mm × 10.0 μm) 分离, FID 检测; CO 和 CO<sub>2</sub> 由 GDX-502 填充柱 (3 m × 2 mm) 分离, TCD 检测. 异丁烷和 CO<sub>2</sub> 转化率 ( $X$ ) 以及产物选择性 ( $S$ ) 分别按下式计算:

$$X(\text{C}_4\text{H}_{10}) = (n(\text{C}_4\text{H}_8) + 0.75n(\text{C}_3\text{H}_8) + 0.75n(\text{C}_3\text{H}_6) + 0.5n(\text{C}_2\text{H}_6) + 0.5n(\text{C}_2\text{H}_4) + 0.25n(\text{CH}_4)) / (n(\text{C}_4\text{H}_{10}) + n(\text{C}_4\text{H}_8) + 0.75n(\text{C}_3\text{H}_8) + 0.75n(\text{C}_3\text{H}_6) + 0.5n(\text{C}_2\text{H}_6) + 0.5n(\text{C}_2\text{H}_4) + 0.25n(\text{CH}_4))$$

$$X(\text{CO}_2) = n(\text{CO}) / (n(\text{CO}) + n(\text{CO}_2))$$

$$S_i = 0.25a_i n_i / (n(\text{C}_4\text{H}_8) + 0.75n(\text{C}_3\text{H}_8) + 0.75n(\text{C}_3\text{H}_6) + 0.5n(\text{C}_2\text{H}_6) + 0.5n(\text{C}_2\text{H}_4) + 0.25n(\text{CH}_4))$$

式中  $a_i$  表示反应产物  $i$  的碳原子数,  $n_i$  表示反应产物  $i$  的摩尔数.

## 2 结果与讨论

### 2.1 各催化剂上 CO<sub>2</sub> 氧化异丁烷脱氢反应性能

表 1 各催化剂上 CO<sub>2</sub> 氧化异丁烷脱氢反应性能

Table 1 Catalytic performance of various catalysts for oxidative dehydrogenation of isobutane with CO<sub>2</sub>

Catalyst	Conversion ( $X$ )/%		Selectivity ( $S$ )/%					Yield ( $Y$ )/%	
	$i\text{-C}_4\text{H}_{10}$	CO <sub>2</sub>	$i\text{-C}_4\text{H}_8$	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>4</sub>	Total <sup>a</sup>	$i\text{-C}_4\text{H}_8$	Total <sup>a</sup>
SiO <sub>2</sub>	12.6	0.6	52.4	30.3	1.6	13.6	85.4	6.6	10.8
CrO <sub>x</sub> /MSU-1	59.2	16.8	66.8	13.1	2.0	13.1	83.5	39.5	49.4
CrO <sub>x</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	39.2	9.6	65.9	16.4	2.1	14.2	84.8	25.8	33.2
CrO <sub>x</sub> /AC	23.3	3.4	57.3	17.4	1.7	14.5	83.9	13.3	19.5
CrO <sub>x</sub> /MgO	21.1	1.9	35.2	35.5	3.1	25.5	73.8	7.4	15.5

Reaction conditions: 873 K,  $V(\text{CO}_2)/V(i\text{-C}_4\text{H}_{10})=3$ , total flow rate = 12 ml/min, catalyst mass = 0.2 g.

<sup>a</sup>Total =  $i\text{-C}_4\text{H}_8 + \text{C}_3\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_4$ .

表 1 为各催化剂上 CO<sub>2</sub> 氧化异丁烷反应结果. 由表可见, 异丁烷脱氢反应产物主要是烯烃 ( $i\text{-C}_4\text{H}_8$ , C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) 和 CH<sub>4</sub>. 未负载 CrO<sub>x</sub> 的 SiO<sub>2</sub> 实验结果表明, 在该条件下反应以烷烃直接热裂解脱氢为主. 可以看出, 各催化剂活性的顺序为: CrO<sub>x</sub>/MSU-1 > CrO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > CrO<sub>x</sub>/AC > CrO<sub>x</sub>/MgO. 其中, CrO<sub>x</sub>/MSU-1 上异丁烷转化率达 59.2%, 优于文献[15]报道结果. 而在其他催化剂上异丁烷转化率均低于 40%. 另外, CrO<sub>x</sub>/MSU-1 催化剂上 CO<sub>2</sub> 初始转化率达 16.8%, CrO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 次之, 而 CrO<sub>x</sub>/AC 和 CrO<sub>x</sub>/MgO 上 CO<sub>2</sub> 活化效果不明显.

尽管 CrO<sub>x</sub>/MSU-1 表现出最高的催化活性, 但其稳定性仍较低. 本文考察了各催化剂的稳定性, 结果列于表 2. 可以看出, 反应 8 h 后, CrO<sub>x</sub>/MSU-1 和 CrO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的失活率分别达到 65.6% 和 55.2%. 可见失活严重. 一般认为, 失活主要原因为初始反应阶段异丁烷的高转化率引起烷烃深度裂解积炭所致<sup>[17,18]</sup>. 此外, CrO<sub>x</sub>/AC 失活率次之, 而 CrO<sub>x</sub>/MgO 催化剂反应 8 h, 其活性仅下降 7.9%.

表 2 不同催化剂在 CO<sub>2</sub> 氧化异丁烷脱氢反应过程中的失活率

Table 2 Deactivation rate of various catalysts for oxidative dehydrogenation of isobutane with CO<sub>2</sub>

Catalyst	$X_0(i\text{-C}_4\text{H}_{10})$ /%	$X_8(i\text{-C}_4\text{H}_{10})$ /%	$L_8$ /%
CrO <sub>x</sub> /MSU-1	59.2	20.3	65.6
CrO <sub>x</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	39.2	17.6	55.2
CrO <sub>x</sub> /AC	23.3	14.8	36.7
CrO <sub>x</sub> /MgO	21.1	19.4	7.9

\* $L_8 = (X_0 - X_8)/X_0$ , where  $X_0$  is the initial isobutane conversion (5 min), and  $X_8$  is the isobutane conversion at 8 h.

### 2.2 催化剂的结构性质

表 3 为各载体及其催化剂的结构性质. 可以看出, 在比表面积较大的载体 MSU-1, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 AC 中引

表 3 不同载体和催化剂的结构性质

Catalyst	Cr surface density (nm <sup>-2</sup> )	A <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	Average pore size (nm)	Pore volume (cm <sup>3</sup> /g)
MSU-1	—	804.2	2.09	0.42
CrO <sub>x</sub> /MSU-1	0.72	696.4	2.11	0.37
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	241.6	7.79	0.47
CrO <sub>x</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.13	237.6	7.40	0.44
AC	—	287.2	3.45	0.42
CrO <sub>x</sub> /AC	2.52	200.4	3.42	0.40
MgO	—	15.3	25.10	0.10
CrO <sub>x</sub> /MgO	11.94	42.4	48.56	0.51

入活性组分后,其比表面积减小;而比表面积较小的 MgO 负载活性组分后,其比表面积略有增大.这是由于在制备催化剂时,载体与水结合形成氢氧化物,焙烧时载体结构发生变化,从而导致其比表面积增大<sup>[19]</sup>.结合表 1 可知,催化剂的比表面积越大,则异丁烷和 CO<sub>2</sub> 初始转化率越高.这是因为载体比表面积越大,活性组分的分散越均匀,形成的活性位越多,因而活性也越高.另外,比表面积较大的催化剂上异丁烯选择性也较高.

### 2.3 XRD 结果

图 1 为不同催化剂的 XRD 谱.由图可见,除了 CrO<sub>x</sub>/MSU-1 样品中不存在载体的特征衍射峰外,其他催化剂均出现相应载体的衍射峰 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 37.6°, 45.8° 和 67.3°; AC: 26.6°; MgO: 36.9°, 42.9°, 62.3°, 74.7° 和 78.6°),且均未检测到 CrO<sub>x</sub> 的晶相衍射峰,表明 CrO<sub>x</sub> 高度分散于载体上.

### 2.4 XPS 结果

本文对催化剂表面 Cr 的价态进行了分析,相应 XPS 结果见图 2 和表 4.结果发现,Cr 在 MSU-1 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体表面上以 Cr<sup>6+</sup> 为主,均位于 579.6 eV (2p<sub>3/2</sub>).这两种催化剂表面 Cr<sup>6+</sup> 和 Cr<sup>3+</sup> 浓度分别为 36.9% 和 29.9% 与 44.6% 和 22.1%.CrO<sub>x</sub>/AC 催化剂上仅存在 Cr<sup>3+</sup>,而在 MgO 样品表面 Cr<sup>6+</sup> 和 Cr<sup>3+</sup> 浓度

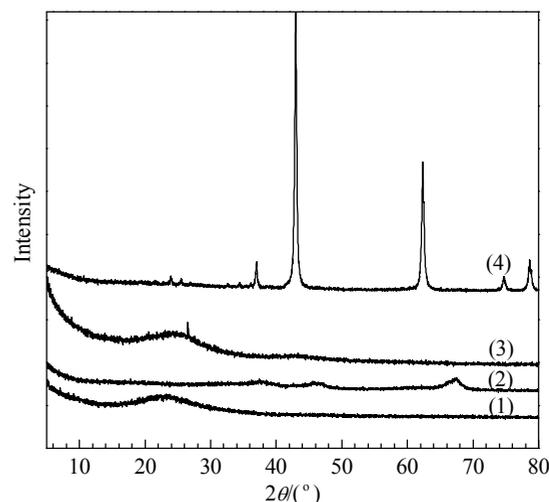


图 1 不同催化剂的 XRD 谱

Fig. 1. XRD patterns of various catalysts. (1) CrO<sub>x</sub>/MSU-1; (2) CrO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (3) CrO<sub>x</sub>/AC; (4) CrO<sub>x</sub>/MgO.

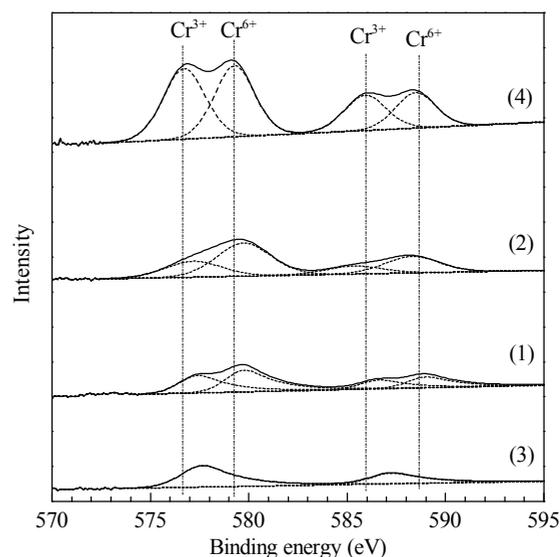


图 2 不同催化剂的 XPS 谱

Fig. 2. XPS spectra of various catalysts. (1) CrO<sub>x</sub>/MSU-1; (2) CrO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (3) CrO<sub>x</sub>/AC; (4) CrO<sub>x</sub>/MgO.

接近.大量研究表明,高价态的 Cr<sup>6+</sup> 物种和高分散的 Cr<sup>3+</sup> 物种是烷烃脱氢的催化活性中心<sup>[20,21]</sup>.结合表 1

表 4 不同催化剂表面 Cr 物种的分布及含量

Catalyst	Binding energy (eV)				Area percentage (%)			
	Cr <sup>3+</sup>		Cr <sup>6+</sup>		Cr <sup>3+</sup>		Cr <sup>6+</sup>	
	2p <sub>3/2</sub>	2p <sub>1/2</sub>	2p <sub>3/2</sub>	2p <sub>1/2</sub>	2p <sub>3/2</sub>	2p <sub>1/2</sub>	2p <sub>3/2</sub>	2p <sub>1/2</sub>
CrO <sub>x</sub> /MSU-1	577.2	586.4	579.6	588.8	29.9	14.9	36.9	18.4
CrO <sub>x</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	577.0	585.2	579.6	588.1	22.1	11.0	44.6	22.2
CrO <sub>x</sub> /AC	577.5	587.1	—	—	66.8	33.3	—	—
CrO <sub>x</sub> /MgO	576.5	585.7	579.1	588.3	34.0	17.0	32.7	16.3

可知,  $\text{CrO}_x/\text{MSU-1}$  催化剂中 Cr 高度分散且主要以  $\text{Cr}^{6+}$  存在是其表现出较高异丁烷和  $\text{CO}_2$  转化率的主要原因. 但我们曾发现,  $\text{Cr}^{6+}$  在反应中不稳定, 这是其初始阶段失活较快的原因<sup>[9]</sup>.

尽管  $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  表面的  $\text{Cr}^{6+}$  比  $\text{CrO}_x/\text{MSU-1}$  多, 但其比表面积较小,  $\text{Cr}^{6+}$  不能很好地分散, 催化活性中心暴露不充分, 故异丁烷和  $\text{CO}_2$  的转化率较低;  $\text{CrO}_x/\text{AC}$  因存在大量聚集态  $\text{Cr}^{3+}$  而使得其活性低. 另外,  $\text{CrO}_x/\text{MgO}$  催化剂表面  $\text{Cr}^{6+}$  和  $\text{Cr}^{3+}$  浓度较接近, 但其催化活性也不高. 这可能与 Cr 的高度聚集有关. 由此可见,  $\text{Cr}^{6+}$  是异丁烷脱氢的活性中心, 且 Cr 分散度也是影响催化剂活性的重要因素之一.

### 2.5 TPD 结果

图 3 为不同催化剂的  $\text{NH}_3$ -TPD 谱. 可以看出,  $\text{CrO}_x/\text{MSU-1}$ ,  $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{CrO}_x/\text{AC}$  催化剂表面存在丰富的酸性位, 且以弱酸性为主. 各催化剂表面弱酸量大小顺序为  $\text{CrO}_x/\text{MSU-1} > \text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{CrO}_x/\text{AC} \gg \text{CrO}_x/\text{MgO}$ . 这与其上异丁烷转化率和异丁烯选择性大小顺序一致. 其中, 异丁烷和  $\text{CO}_2$  转化率较高的  $\text{CrO}_x/\text{MSU-1}$  催化剂存在大量的弱酸性位和中强酸位. 另外,  $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂在 436, 500 和 660 K 出现脱附峰, 分别对应于弱酸、中强酸和强酸位; 而  $\text{CrO}_x/\text{AC}$  催化剂的弱酸位和强酸位与它几乎相同, 只是中强酸位更强. 通常认为, 催化剂表面强酸中心数量的减少可提高脱氢产物选择性和抗积炭能力<sup>[22]</sup>; 而弱酸位能够吸附异丁烷形成叔碳正离子

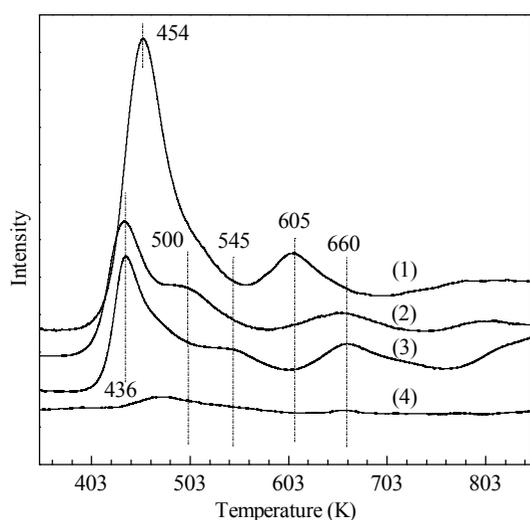


图 3 不同催化剂的  $\text{NH}_3$ -TPD 谱

Fig. 3.  $\text{NH}_3$ -TPD profiles of various catalysts. (1)  $\text{CrO}_x/\text{MSU-1}$ ; (2)  $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ ; (3)  $\text{CrO}_x/\text{AC}$ ; (4)  $\text{CrO}_x/\text{MgO}$ .

中间体可很快离开催化剂表面, 生成目标产物异丁烯<sup>[23,24]</sup>. 但是, 如果异丁烷吸附在催化剂的中强酸位或强酸位上, 中间体不能及时脱附或是已经脱附的异丁烯又被吸附引起深度氧化, 成为积炭或碳氧化物, 导致异丁烯选择性降低和催化剂失活. 故催化剂表面的弱酸位在某种程度上决定了异丁烷转化率和异丁烯选择性, 是影响催化剂活性的重要因素. 由于  $\text{CrO}_x/\text{MSU-1}$  存在大量的弱酸位而具有最高的催化活性.

图 4 为不同催化剂的  $\text{CO}_2$ -TPD 谱. 由图可见,  $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂在 455 和 655 K 处出现明显的脱附峰, 对应于两种不同强度的碱性位; 而其他催化剂表面的碱性较低. 尽管  $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{CrO}_x/\text{AC}$  催化剂具有相近的比表面积和表面酸强度分布, 但前者活性明显更高. 这是由于  $\text{Al}_2\text{O}_3$  丰富的碱性位可有效吸附活化  $\text{CO}_2$  中的氧元素, 从而可促进脱氢氧化-还原反应. 另外, 当异丁烷或异丁烯吸附在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的中强酸位或强酸位上而发生深度氧化生成积炭时, 临近强碱位吸附的  $\text{CO}_2$  可与之反应, 从而起到一定的消碳作用. 因而  $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂表现出比  $\text{CrO}_x/\text{MSU-1}$  催化剂更高的稳定性.

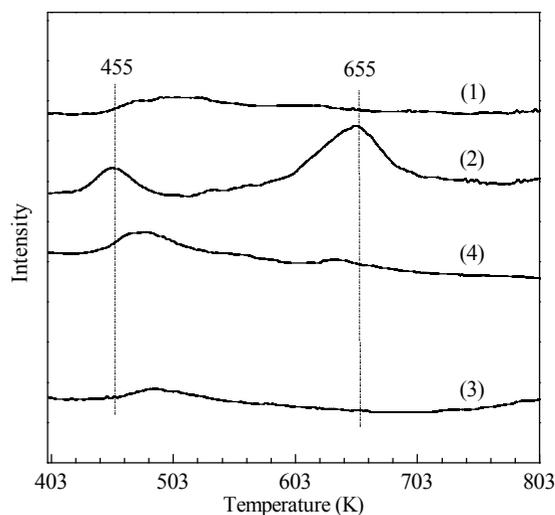


图 4 不同催化剂的  $\text{CO}_2$ -TPD 谱

Fig. 4.  $\text{CO}_2$ -TPD profiles of various catalysts. (1)  $\text{CrO}_x/\text{MSU-1}$ ; (2)  $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ ; (3)  $\text{CrO}_x/\text{AC}$ ; (4)  $\text{CrO}_x/\text{MgO}$ .

### 3 结论

考察了  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , AC 和  $\text{MgO}/\text{MSU-1}$  负载的 Cr 基催化剂上  $\text{CO}_2$  氧化异丁烷脱氢制异丁烯反应. 结果表明, 以 MSU-1 为载体时催化剂的活性最高, 873 K

时, 异丁烷转化率和异丁烯收率分别为 59.2% 和 39.5%。MSU-1 的比表面积较大, 易于单层分散活性组分, 因而表现出最高的异丁烷转化率和异丁烯选择性; 且该催化剂表明较高的 Cr<sup>6+</sup> 含量是其具有高活性的主要原因。另外, 载体表面的弱酸位也是影响催化剂活性的重要因素, 而碱性位可显著提高催化剂的消碳能力, 从而提高其活性和稳定性。

### 参 考 文 献

- 1 Heracleous E, Lemonidou A A. *J Catal*, 2010, **270**: 67
- 2 李建辉, 李仁贵, 汪彩彩, 黄传敬, 翁维正, 万惠霖. 催化学报 (Li J H, Li R G, Wang C C, Huang Ch J, Weng W Zh, Wan H L. *Chin J Catal*), 2009, **30**: 714
- 3 Lobera M P, Tellez C, Herguido J, Menendez M. *Ind Eng Chem Res*, 2008, **47**: 9314
- 4 Kondratenko E V, Ovsitser O, Radnik J, Schneider M, Kraehnert R, Dingerdisen U. *Appl Catal A*, 2007, **319**: 98
- 5 王茂功, 钟顺和. 催化学报 (Wang M G, Zhong Sh H. *Chin J Catal*), 2007, **28**: 124
- 6 丁彦, 潘霞, 薛锦珍, 杨得信, 李树本. 分子催化 (Ding Y, Pan X, Xue J Zh, Yang D X, Li Sh B. *J Mol Catal (China)*), 1999, **13**: 373
- 7 Ogonowski J, Skrzynska E. *Catal Commun*, 2009, **11**: 132
- 8 陈桂芳, 李静, 杨向光. 工业催化 (Chen G F, Li J, Yang X G. *Ind Catal*), 2007, **15**(9): 30
- 9 柳海涛, 李会泉, 杨玮娇, 王兴瑞, 张懿. 化学学报 (Liu H T, Li H Q, Yang W J, Wang X R, Zhang Y. *Acta Chim Sin*), 2009, **67**: 1749
- 10 Kocon M, Michorczyk P, Ogonowski J. *Catal Lett*, 2005, **101**: 53
- 11 Michorczyk P, Ogonowski J. *React Kinet Catal Lett*, 2003, **78**: 41
- 12 Ogonowski J, Skrzynska E. *Catal Lett*, 2006, **111**: 79
- 13 Liu L C, Li H Q, Zhang Y. *Catal Today*, 2006, **115**: 235
- 14 Liu L C, Li H Q, Zhang Y. *Catal Commun*, 2007, **8**: 565
- 15 Ogonowski J, Skrzynska E. *React Kinet Catal Lett*, 2006, **88**: 293
- 16 Ogonowski J, Skrzynska E. *React Kinet Catal Lett*, 2007, **92**: 267
- 17 Shimada H, Akazawa T, Ikenaga N, Suzuki T. *Appl Catal A*, 1998, **168**: 243
- 18 Sugino M O, Shimada H, Turuda T, Miura H, Ikenaga N, Suzuki T. *Appl Catal A*, 1995, **121**: 125
- 19 Grabowski R, Grzybowska B, Sloczynski J, Wcislo K. *Appl Catal A*, 1996, **144**: 335
- 20 Shi X J, Ji S F, Wang K, Li C Y. *Energy Fuels*, 2008, **22**: 3631
- 21 Derossi S, Ferraris G, Fremiotti S, Garrone E, Ghiotti G, Campa M C, Indovina V. *J Catal*, 1994, **148**: 36
- 22 何松波, 赖玉龙, 毕文君, 杨旭, 荣欣, 孙承林. 催化学报 (He S B, Lai Y L, Bi W J, Yang X, Rong X, Sun Ch L. *Chin J Catal*), 2010, **31**: 435
- 23 黄彦, 王国甲, 于剑锋, 杨洪茂, 吴通好, 姜玉子. 分子催化 (Huang Y, Wang G J, Yu J F, Yang H M, Wu T H, Jiang Y Z. *J Mol Catal (China)*), 1997, **11**: 221
- 24 李荣生, 甄开吉, 王国甲. 催化作用基础. 第 2 版. 北京: 科学出版社 (Li R Sh, Zhen K J, Wang G J. *Catalysis Foundation*. 2nd Ed. Beijing: Science Press), 1990. 174