

CrO_x/SiO₂ 催化剂上丙烷在 CO₂ 气氛中脱氢反应的研究

邹 琥 葛 欣 李明时 上官荣昌 沈俭一*

(南京大学化学系, 南京 210093)

采用 XRD、UV-vis DRS、ESR 和微分吸附量热等技术, 考察了铬担载量分别为 2.5、5 和 10wt% 的 CrO_x/SiO₂ 催化剂的结构、表面性质和氧化还原性能。结果表明, 催化剂表面上存在多种 Cr 的氧化态和聚集形式。随着 Cr 担载量从 2.5wt% 到 10wt% 的逐渐增大, 催化剂表面占主导地位的 Cr 物种由 CrO₃ 单体转为多聚 CrO₃ 和 Cr₂O₃ 晶相。在 CO₂ 气氛中催化剂对丙烷转化率和丙烯选择性的顺序为 2.5wt% CrO_x/SiO₂ > 5wt% CrO_x/SiO₂ > 10wt% CrO_x/SiO₂, 反应过程中的原位 ESR 和 UV-vis DRS 测定结果表明, 催化剂表面的反应活性中心为 Cr⁵⁺, Cr⁵⁺ 可由催化剂预处理过程中 Cr³⁺ 的氧化及丙烷反应过程中 CrO₃ 单体的还原产生, 在反应中 CO₂ 可使 Cr³⁺ 重新氧化为 Cr⁵⁺。

关键词: CrO_x/SiO₂ 催化剂 丙烷脱氢 CO₂ Cr⁵⁺ 活性中心

分类号: O614.61*1 O643

低碳烷烃氧化脱氢作为获得重要化工原料短链烯烃的一种途径得到了广泛的研究^[1,2], 对于丙烷制丙烯反应, 采用的催化剂主要有 Fe-V-O^[3], Mo-Mg-O^[4], V-Mg-O^[5] 等复合金属氧化物体系, 但产物中丙烯选择性都不是很高, 主要原因是在反应中难以避免产物深度氧化成 CO₂, 如 Yoon^[4] 采用的 Mo-Mg-O 催化剂, 反应温度为 515℃ 时, 丙烯选择性仅为 61%。为解决这个问题, 近年来, 人们开始探索以引起温室效应的气体 CO₂ 作为一种非传统的温和氧化剂用于丙烷的脱氢反应^[6-10]。CO₂ 的引入不仅可以作为催化循环中氧的提供者, 还可以通过水煤气转换反应的逆反应, 与丙烷脱氢反应耦合, 促进反应的进行。

Cr 的氧化物中的 Cr 不仅存在 +2 到 +6 价的多种氧化态, 而且这些氧化态的配位环境也各不相同。对于 +6 价氧化物物种, 其在载体表面上还存在如单体、二聚和多聚等多种表面氧化物的聚集形态^[11]。因此 CrO_x/SiO₂ 除作为 Phillips 催化剂用于乙烯的多聚反应^[12], 同时还被广泛用于诸如加氢-脱氢、氧化、异构化、芳构化及脱氮等多种催化反应^[13-16]。本文拟通过 XRD、UV-vis DRS、ESR 以及微分吸附量热等方法对不同 Cr 担载量的 CrO_x/SiO₂ 催化剂的表面性质等进行研究, 并考察了 CO₂ 气氛下, 丙烷脱氢反应中 CrO_x/SiO₂ 催化剂表面 Cr 物种形态的变化及其对反应性能的影响。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

样品采用等量浸渍法制备, 即用与定量 Cab-O-Sil (比表面 300m² · g⁻¹) 吸水量相同的 Cr(NO₃)₃ 水溶液, 在抽空下与 Cab-O-Sil 混合搅拌均匀, 浸渍、晾干, 120℃ 下干燥 12h, 700℃ 下

收稿日期: 2000-03-06。收修改稿日期: 2000-04-13。

国家自然科学基金资助课题 (No. 29973013) 和国家重点基础研究规划项目 (G1999022408) 课题。

* 通讯联系人。

第一作者: 邹 琥, 男, 29 岁, 博士生; 研究方向: 吸附与多相催化。

焙烧 6h。样品中 Cr 的担载量分别为 2.5%、5% 和 10 wt%。 Cr_2O_3 为分析纯试剂。

1.2 催化剂的表征

XRD 在 Shimadzu XD-3A 型衍射仪上进行, Cu 靶, 管流 50mA, 管压 30kV, Ni 滤光, $\lambda = 0.154\text{nm}$ 。UV-vis DRS 谱在 Shimadzu 2100 型 UV-vis 仪上进行, 扫描范围为 200~900nm, BaSO_4 为参比物。ESR 谱在 FEIXG ESR 仪上, X 段频率下进行, 微波功率为 1.2mW, 自旋 Hamiltonian 参数 g 通过计算机模拟计算。吸附量热在 Tian-Calvet 热流式微量量热仪上进行, 按以下的程序进行样品的预处理: 抽空下加热到 650℃, 保持 30min, 然后在 $4.67 \times 10^4\text{Pa}$ 的 O_2 气氛下封闭处理 1h, 最后抽空 2h, 真空度约 10^{-5}torr 。探针分子 NH_3 用液氮通过冷冻-抽空-融化净化到纯度 99.99% (体积分数) 以上, 吸附量热的测定于 150℃ 进行。

1.3 催化活性的测定

采用 U 形石英反应管, 内径 $\Phi 4\text{mm}$, 催化剂用量 200mg, 粒度 20~40 目, 催化剂床层温度 650℃, 催化剂在此温度下用 O_2 活化 1h, 然后 N_2 吹扫 30min, 再通入反应气 $\text{CO}_2/\text{C}_3\text{H}_8$ 或 $\text{N}_2/\text{C}_3\text{H}_8$ (体积比均为 3.6), C_3H_8 气体的空速为 2800h^{-1} 。产物组成用气相色谱 TCD 分析, 色谱柱为 Prapak Qs, 柱温 60℃, 气化室与检测室的温度均为 120℃。

2 结果与讨论

2.1 $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$ 催化剂的表征

图 1 为 $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$ 催化剂的 XRD 图谱。对于 2.5wt% $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$ 催化剂, 图中未出现 Cr_2O_3 晶相, 当 Cr 担载量增大到 5wt% 和 10wt% 时, XRD 谱图中出现了 Cr_2O_3 的特征衍射峰, 但没有 CrO_3 晶相出现。随着 Cr 负载量的增加, Cr_2O_3 峰强度增强, 表明催化剂表面存在晶相并且量相应增多。Deo^[17] 等在对 Cr 这类具有高价氧化态的金属氧化物负载在 SiO_2 和 Al_2O_3 等载体体系的研究中认为, 这类氧化物的表面结构对水汽很敏感, 当暴露在空气中时, 由于水合反应的存在, 金属氧化物的表面结构与其在液相中相似, 出现表面铬酸。当它们负载在载体上时, 由于载体存在许多表面羟基, 所以表面铬酸与载体的相互作用类似于液相中的酸碱中和反应^[18]。当负载量不大时, Cr 首先在 SiO_2 表面上形成类似于铬酸盐的 +6 价态表面物种^[19], 随着负载量的增加, 这种 +6 价态表面物种逐渐占据 SiO_2 载体的全部表面。高温焙烧后, 这些 +6 价态表面物种可形成 CrO_3 等高价氧化物, 且在 SiO_2 载体表面开始有 Cr_2O_3 的晶相存在^[20]。

图 2 给出了 $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$ 催化剂样品的 DRS UV-vis 图谱。其中 592nm 处的吸收峰归属于 Cr_2O_3 或催化剂表面上正八面体配位 Cr^{3+} 的 $d-d$ 电子跃迁^[21], 该吸收峰的强度随着 Cr 载量的增加而增强。460nm 处的吸收峰主要是二聚或多聚 CrO_3 中 $\text{O} \rightarrow \text{Cr}^{6+}$ 的电子跃迁^[22], 它的强度也随负载量的增加而增强。365nm 处的吸收峰也是 CrO_3 中 $\text{O} \rightarrow \text{Cr}^{6+}$ 的电子跃迁所产生的, 其中

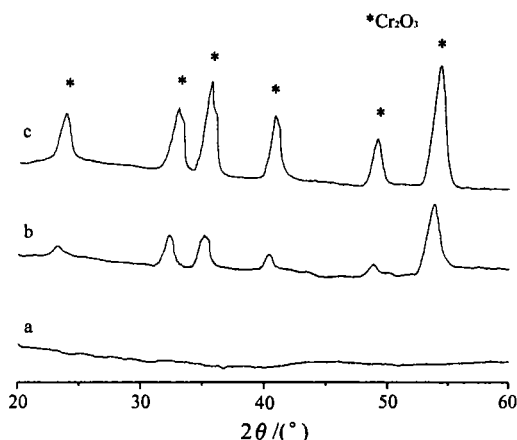


图 1 不同 Cr 担载量 $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$ 催化剂的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$ catalysts with various Cr loadings

a: 2.5wt%; b: 5wt%; c: 10wt%

CrO_3 的形态包括单体, 二聚以及多聚。268nm 处的吸收峰主要为 CrO_3 单体中的 $\text{O} \rightarrow \text{Cr}^{6+}$ 的电子跃迁^[23]。对于 10wt% $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$ 催化剂样品, 在 200nm ~ 400nm 范围出现一个大而宽的吸收峰, 这是由于 244 ~ 476nm 范围内的峰均包含 Cr^{6+} 的各种聚集形态的电子跃迁, 10wt% $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$ 样品表面存在的大量多聚 CrO_3 的吸收峰掩盖了 CrO_3 单体的吸收峰。因此, 根据上述分析, Cr 在 2.5wt% $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$ 样品表面主要以 CrO_3 单体的形式存在, 在 5wt% $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$ 样品表面同时存在单体和多聚的 CrO_3 及 Cr_2O_3 晶相, 而在 10wt% $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$ 样品表面主要是以多聚 CrO_3 和 Cr_2O_3 晶相的形式存在。

图 3 是 $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$ 催化剂样品的 NH_3 吸附量热结果。 NH_3 在 SiO_2 上的吸附较弱, 起始吸附热为 $50\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 饱和覆盖度约为 $400\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$, 吸附热对 NH_3 的覆盖度关系曲线基本为一水平线, 表明 SiO_2 载体表面存在数量较多、分布均匀但强度较弱的酸性位。负载 Cr 后, 2.5wt% $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$ 样品对 NH_3 的起始吸附热约为 $93\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 饱和覆盖度约为 $300\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$, 吸附热在 $93 \sim 40\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 之间。样品 5wt% $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$ 和 10wt% $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$ 对 NH_3 的起始吸附热均比 2.5wt% $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$ 样品的低, 分别为 $82\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $79\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 而 NH_3 饱和覆盖度分别为 $320\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ 和

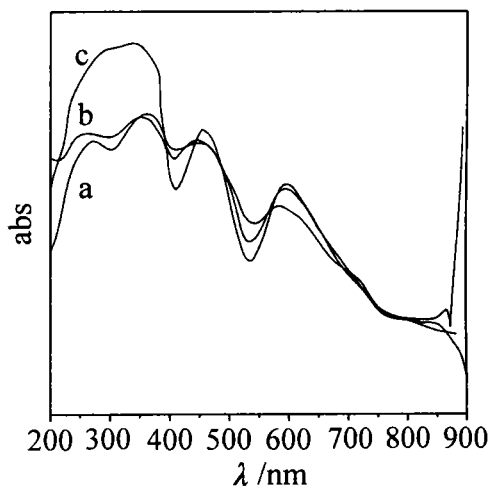


图 2 不同 Cr 担载量 $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$ 的 UV-vis DRS 谱图
Fig. 2 UV-vis DRS spectra of $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$ catalysts with various Cr loadings
a: 2.5wt%; b: 5wt%; c: 10wt%

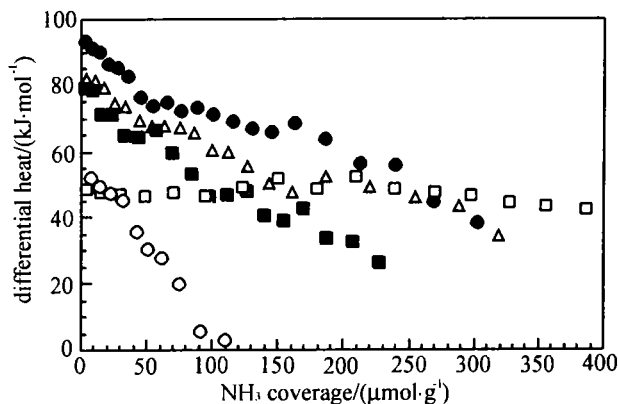


图 3 150℃ 下催化剂样品对 NH_3 吸附的微分吸附量热图
Fig. 3 Differential heat versus NH_3 coverage at 150℃
○: Cr_2O_3 ; □: SiO_2 ; ●: 2.5wt% $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$;
△: 5wt% $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$; ■: 10wt% $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$

$220\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ 。图中还给出 Cr_2O_3 样品的吸附热对 NH_3 覆盖度的曲线, NH_3 吸附的起始吸附热约为 $52\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 吸附热随 NH_3 覆盖度的增加下降得很快, NH_3 饱和覆盖度仅为 $110\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ 。结合 XRD 和 UV-vis DRS 测定结果可知, $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$ 催化剂样品对 NH_3 的起始吸附热主要是由与 SiO_2 载体作用的 CrO_3 单体决定的, 随着 Cr 担载量的增大, 催化剂表面 CrO_3 逐渐二聚和多聚, 并出现大量的 Cr_2O_3 晶相, 从而使催化剂表面酸性位的强度和数量降低。因此, 由吸附量热测定 $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$ 催化剂表面结构的结果与 XRD 和 UV-vis DRS 的一致。

为考察 $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$ 催化剂样品氧化还原性质以及 Cr 的价态, 采用原位的 ESR 和 UV-vis DRS 方法研究了样品的还原过程。图 4 为 5wt% $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$ 样品在不同还原温度时 Cr^{5+} 信号变化的 ESR 图谱。图中的 $g_{\parallel} = 1.974$ 和 $g_{\perp} = 1.897$ 信号可归属于 Cr^{5+} ^[24], 记为 γ 。图 4-a 表明,

H_2 气氛中 5wt% $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$ 样品在 250℃ 下有 Cr^{5+} 信号存在。还原温度升高至 363℃, Cr^{5+} 的信号变强, 表明 Cr^{5+} 的量增多(图 4-b)。随着还原温度的进一步的提高, 此信号强度减弱, 在 600℃ 还原时完全消失(图 4-c)。因此, 样品在 H_2 气氛中的还原过程首先是 Cr^{6+} 还原为 Cr^{5+} , 然后 Cr^{5+} 还原为更低价态的铬离子。图 5 为不同温度下 H_2 还原后 5wt% $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$ 样品的 UV-vis DRS 图谱, 归属于 CrO_3 单体中 $\text{O} \rightarrow \text{Cr}^{6+}$ 电子跃迁的 268 nm 处吸收峰, 随着还原温度的升高而逐渐变弱, 表明催化剂表面的 CrO_3 单体可以被 H_2 气还原。

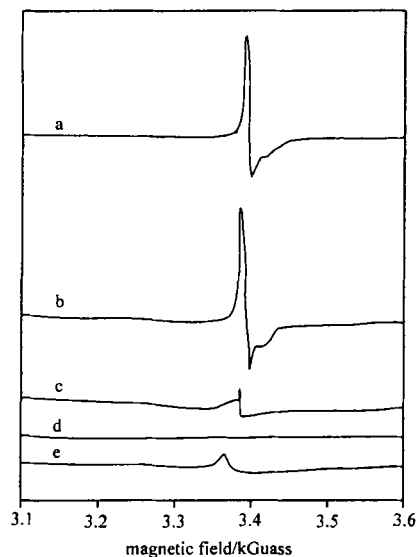


图 4 不同还原温度下 5wt% $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$ 催化剂的 ESR 谱

Fig. 4 ESR spectra of 5wt% $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$ catalysts reduced by H_2 at various temperature
a: 250℃; b: 363℃; c: 470℃; d: 600℃;
e: reoxidated by CO_2 at 650℃

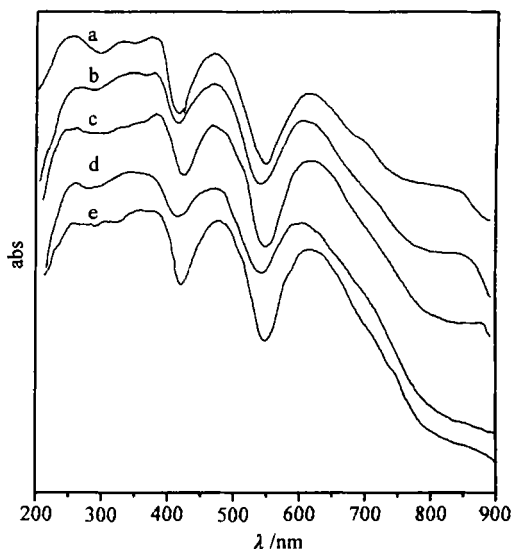


图 5 不同还原温度下 5wt% $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$ 催化剂的 UV-vis DRS 谱

Fig. 5 UV-vis DRS spectra of 5wt% $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$ catalysts reduced by H_2 at various temperature
a: before reduction; b: 250℃; c: 363℃,
d: 470℃; e: 600℃

2.2 $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$ 催化剂的反应活性

表 1 为 $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$ 催化剂样品在 CO_2 气氛中 650℃ 丙烷脱氢反应活性的测定结果。2.5wt% $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$ 催化剂上丙烷转化率和丙烯选择性最高, 分别为 29.1% 和 88.7%, 参与反应的 CO_2 的转化率也最高, 为 5.5%。 Cr 的负载量增加后, 5wt% $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$ 催化剂上的丙烷转化率(27.0%)和丙烯选择性(85.0%)及 CO_2 的转化率(5.3%)均有所下降。10wt% $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$ 催化剂对丙烷转化率和丙烯选择性分别为 19.2% 和 69.4%, 同时有大量的 CH_4 产生, CO_2 的转化率进一步降低到 3.8%。反应物转化率较高说明催化剂上存在较多的反应活性中心, 由前述催化剂表面结构和氧化还原性能的结果, 可知单体 CrO_3 在此反应中可能起着很重要的作用, Cr 负载量的增加使得催化剂表面有较多的 CrO_3 多聚体和 Cr_2O_3 晶相, 与反应有关的单体 CrO_3 相应减少, 从而反应物丙烷的转化率降低。

在 5wt% $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$ 催化剂上, 分别在 CO_2 和 N_2 气氛中进行了丙烷的脱氢反应。丙烷转化率和丙烯选择性随时间的变化如图 6 所示, 反应在 N_2 气氛中进行时, 起始的 40min 内丙烷的转化率逐渐下降, 接着的 60min 内转化率保持在 7% 左右, 催化剂在 140min 时失活, 产物中只

表 1 不同 Cr 担载量 CrO_x/SiO₂ 催化剂的催化性能Table 1 Catalytic Activity of CrO_x/SiO₂ Catalysts with Various Cr Loadings

catalyst	conversion of		selectivity of		
	propane/%	CO ₂ /%	C ₃ H ₆ /%	CH ₄ /%	C* /%
2.5wt% CrO _x /SiO ₂	29.1	5.5	88.7	11.3	0
5wt% CrO _x /SiO ₂	27.0	5.3	85.0	12.4	2.6
10wt% CrO _x /SiO ₂	19.2	3.8	69.4	30.6	0

有少量的裂解产物甲烷和乙烷。而在 CO₂ 气氛中,丙烷的转化率和丙烯的选择性都比 N₂ 气氛中高,其起始转化率达到 27%,并且在 200min 后转化率和选择性仍然保持稳定。因此,CO₂ 的引入对丙烷脱氢制丙烯反应有较大的影响,在 CO₂ 气氛中,丙烷转化率和丙烯选择性的提高,可以认为^[6,10]是 CO₂ 与反应生成的 H₂ 进一步反应,即存在 C₃H₈ → C₃H₆ + H₂ 与 CO₂ + H₂ → CO + H₂O 耦合反应,从而推动 C₃H₈ 脱氢生成 C₃H₆。此外,催化剂寿命的延长,也可能与高温下 CO₂ + C → 2CO,即 CO₂ 的消炭反应有关。

2.3 CrO_x/SiO₂ 催化剂的反应活性中心

图 7 为 CrO_x/SiO₂ 催化剂样品在 CO₂ 气氛中随反应变化的 UV-vis DRS 谱。样品的处理条件如下:700℃ 焙烧 6h,接着 650℃ 下通 O₂ 加热 1h,然后该温度下 N₂ 吹扫 30min,再在 650℃ 下通 CO₂/C₃H₈ 反应气 5min 和 140min。图 7-A 是 2.5wt% CrO_x/SiO₂ 样品的测定结果,其中图 7-A-a 为在 700℃ 焙烧后催化剂的 UV-vis DSR 谱,经 O₂ 处理后(图 7-A-b),在 268nm 处 CrO₃ 单体的吸收峰强度明显增强,说明有部分低价的 Cr 转化成 Cr⁶⁺。该吸收峰随着反应的进行而减弱(图 7-A-c),当反应到 140min 时已经消失(图 7-A-d),但催化剂仍保持一定的脱氢反应活性,由此可见 Cr⁶⁺ 并非反应的活性中心。由图 7-B 5wt% CrO_x/SiO₂ 催化剂 UV-vis DSR 谱的测定结果,可以得到同样的变化趋势,不同之处在于反应到 140min 时,268nm 处的吸收峰并没有完全消失,这可能是由于有 CrO₃ 二聚及多聚体的存在。在图 7-C 的 10wt% CrO_x/SiO₂ 催化剂 UV-vis DSR 谱中,各种处理条件下,样品均在 244~276nm 范围内有一大而宽的吸收峰,表明 O₂ 的处理和反应气氛对 Cr 的紫外跃迁影响不大,催化剂表面存在着大量的晶相 Cr₂O₃ 和 CrO₃ 多聚体,使得表面暴露出的单体 CrO₃ 较少,并且它们强吸收峰掩盖了单体 CrO₃ 的吸收峰。因为 Cr⁶⁺ 可被还原成 Cr⁵⁺ 或 Cr³⁺,故反应的活性中心可能是 Cr⁵⁺ 或 Cr³⁺。

为进一步考察 CrO_x/SiO₂ 催化剂样品的反应活性中心,在上述处理和反应条件下对 5wt% CrO_x/SiO₂ 催化剂进行 ESR 谱测定(图 8),样品在 O₂ 处理前出现两个信号(图 8a),第一个 $g = 2.003$ 的信号记为 β ,对应聚集态的 Cr³⁺^[25]。另一个如前所述, $g_{\parallel} = 1.974$ 和 $g_{\perp} =$

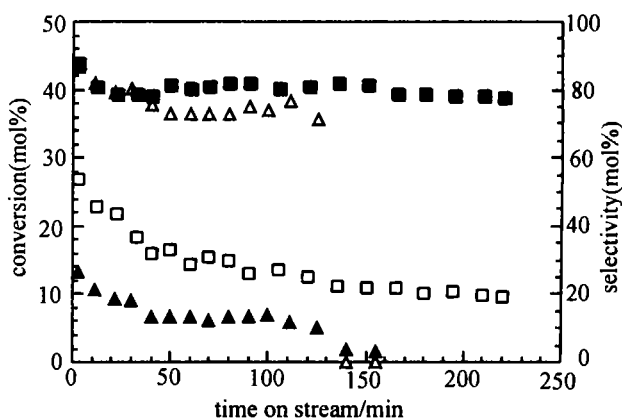


图 6 650℃ 下 N₂ 和 CO₂ 气氛中 5wt% CrO_x/SiO₂ 催化剂上丙烷脱氢反应的催化活性与时间关系图

Fig. 6 Catalytic activity as a function of time on stream for 5wt% CrO_x/SiO₂ at 650℃

□: Conversion of propane and ■: Selectivity to propene under CO₂ atmosphere; ▲: Conversion of propane and △: Selectivity to propene under N₂ atmosphere.

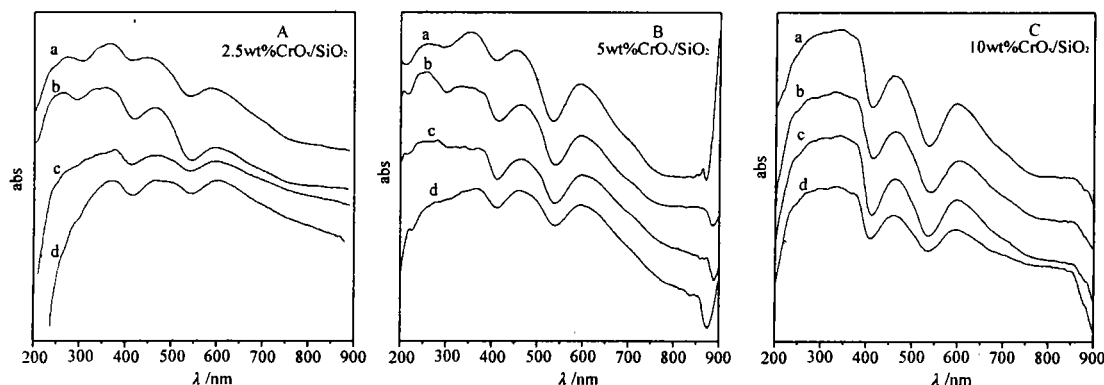


图 7 不同 Cr 担载量的 $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$ 催化剂在反应气氛中的紫外漫反射谱

Fig. 7 UV-vis DRS spectra of $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$ catalysts with various Cr loadings

a: calcined in air at 700°C ; b: heated in O_2 at 700°C ; c: exposed in $\text{CO}_2/\text{C}_3\text{H}_8$ mixture flow after 5 min and d: after 140min.

1.897, 为 γ 信号, 归属于 Cr^{5+} 贡献。经过 O_2 预处理后, 催化剂中 β 信号消失, γ 信号强度增大 (图 8b), 可知催化剂表面上的 Cr^{3+} 被氧化为 Cr^{5+} 。图 8c 和 d 分别为 $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$ 催化剂在 $\text{CO}_2/\text{C}_3\text{H}_8$ 气氛中反应 5min 和 140min 后的 ESR 图谱, 可见在反应过程中 β 信号重新出现, 并且随着反应时间逐渐增强, 图 8d 中它已经是占主要地位了, 这说明 Cr^{5+} 部分转化为 Cr^{3+} 。由此可知 Cr^{5+} 和 Cr^{3+} 之间可以相互转化, 即在 O_2 气氛中 Cr^{3+} 被氧化为 Cr^{5+} , 而在脱氢反应气氛中, Cr^{5+} 又可还原为 Cr^{3+} 。图 8e 和 8f 是催化剂在 $\text{N}_2/\text{C}_3\text{H}_8$ 反应气氛中的 ESR 谱图, 经过 5min 反应后的谱图 (8e) 与在 $\text{CO}_2/\text{C}_3\text{H}_8$ 反应气氛中的 ESR 谱图相似, 但经过 140min 反应后, γ 信号完全消失, 如图 8f, 说明 Cr^{5+} 已完全转化为 Cr^{3+} 。

结合反应活性测定结果, 在 $\text{N}_2/\text{C}_3\text{H}_8$ 和 $\text{CO}_2/\text{C}_3\text{H}_8$ 气氛下, 反应活性均是随着 Cr^{5+} 的减少而逐渐减弱, 并且在 $\text{N}_2/\text{C}_3\text{H}_8$ 气氛中随着 Cr^{5+} 完全转化为 Cr^{3+} 催化剂迅速而失活。Lugo^[26] 等认为由于 Cr^{6+} 的配位饱和性, 在乙烷的脱氢反应中 Cr^{6+} 物种是没有活性的。根据上述结果和讨论, 可以认为在 $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$ 催化剂中 Cr^{5+} 为丙烷脱氢反应的活性中心。由图 4d 可见, 还原过后催化剂中的 Cr^{5+}

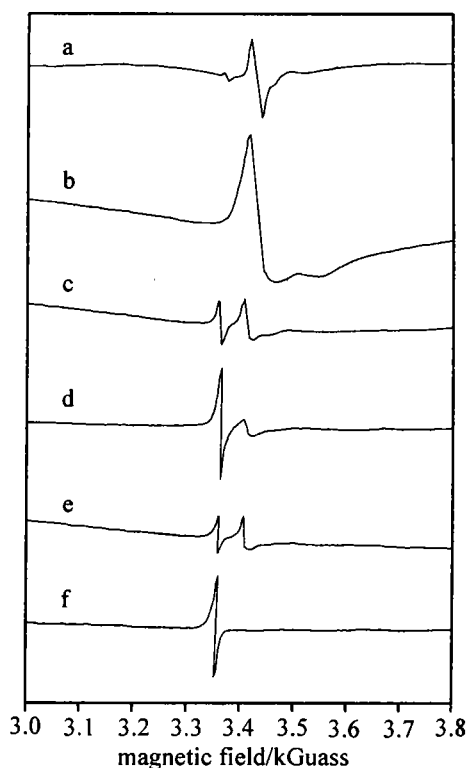


图 8 5wt% $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$ 催化剂在反应气氛中的 ESR 谱

Fig. 8 ESR spectra of 5wt% $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$ sample

a: calcined in air at 700°C ; b: heated in O_2 at 700°C ; c: exposed in $\text{CO}_2/\text{C}_3\text{H}_8$ mixture flow after 5 min and d: 140min; e: exposed in $\text{N}_2/\text{C}_3\text{H}_8$ mixture flow after 5 min and 140min

完全消失,但在 650℃,CO₂ 气氛中半小时后,Cr⁵⁺信号重新出现(图 4e)。可以认为 CO₂ 在反应中的作用之一是将催化剂表面的 Cr³⁺重新氧化为 Cr⁵⁺,从而保持 CrO_x/SiO₂ 催化剂在丙烷脱氢制丙烯反应中的催化活性。

3 结 论

(1)CrO_x/SiO₂ 催化剂表面上存在多种 Cr 的氧化态和聚集形态,随着 Cr 担载量逐渐增加,其表面占主导地位的 Cr 物种由 CrO₃ 单体转为多聚 CrO₃ 和 Cr₂O₃ 晶相。

(2)催化剂对丙烷转化率和丙烯选择性大小的顺序为 2.5wt% CrO_x/SiO₂> 5wt% CrO_x/SiO₂> 10wt% CrO_x/SiO₂,催化剂表面上 CrO₃ 单体的存在对丙烷脱氢反应起着重要的作用。

(3)CrO_x/SiO₂ 催化剂上丙烷脱氢反应的活性中心为 Cr⁵⁺,它可以由催化剂焙烧过程中 Cr³⁺的氧化及反应过程中 CrO₃ 单体的还原生成。在 CO₂/C₃H₈ 反应气氛中存在着 Cr⁵⁺与 Cr³⁺之间的相互转化。

参 考 文 献

- [1] Sokolivskii V. D. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **1987**, **35**, 337.
- [2] Sofranko J. A., Leonard J. J., Jones C. M. *J. Catal.*, **1987**, **103**, 302.
- [3] HUANG Zhu-Yao(黄祖耀), YANG Jin-Geng(杨金根) *Shiyou Huagong(Petrochemical Technology)*, **1992**, **215**, 592.
- [4] Yoon Y. S., Ueda W., Moro-oka Y. *Catal. Lett.*, **1995**, **57**, 35.
- [5] Chaar M. A., Patel D., Kung H. H. *J. Catal.*, **1988**, **109**, 463.
- [6] Krylov O. V. *Catal. Today*, **1995**, **24**, 371.
- [7] Isao T., Masahiro S. *Chem. Lett.*, **1996**, 973.
- [8] Mamedov Ag. Kh. *Prepr. -Am. Chem. Soc., Div. Pet.*, **1996**, **41**(1), 58.
- [9] Mirzabekova S. R., Krylov O. V. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **1992**, **47**(2), 159.
- [10] SHANGGUAN Rong-Chang(上官荣昌), GE Xin(葛 欣), ZOU Hu(邹 琥) et al *Cuihua Xuebao(Chin. J. Catal.)*, **1999**, **20**(5), 515.
- [11] Ehrhardt K., Richter M., Roost U. *Appl. Catal.*, **1985**, **17**, 23.
- [12] Hogan P. J. *J. Polym. Sci.*, **1970**, **8**, 2637.
- [13] De Rossi S., Ferraris G., Fremiotti S. *Appl. Catal.*, **1992**, **81**, 113.
- [14] Grumert W., Saffert W., Feldhaus R. et al *J. Catal.*, **1986**, **99**, 149.
- [15] Chen J. K., Dakka J., Neeleman E. et al *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1989**, 1355.
- [16] Duffy B. L., Curry-Hyde H. E., Cant N. W. et al *J. Phys. Chem.*, **1993**, **97**, 1729.
- [17] Deo G., Wachs I. E. *J. Phys. Chem.*, **1991**, **95**, 5889.
- [18] Shan S. S., Wacks I. E. *J. Catal.*, **1987**, **103**, 224.
- [19] Turek A. M., Wacks I. E., DeCanio E. *J. Phys. Chem.*, **1992**, **96**, 5000.
- [20] McDaniel M. P. *J. Catal.*, **1982**, **76**, 37.
- [21] Weckhuysen B. M., De Ridder L. M., Schoonheydt R. A. *J. Phys. Chem.*, **1993**, **97**, 4756.
- [22] Fubini B., Ghiotti G., Stradella L. et al *J. Catal.*, **1980**, **66**, 200.
- [23] Szabo Z. G., Kamatas K., Szebini S. et al *Spectrochim. Acta.*, **1978**, **34a**, 607.
- [24] Van Reijem L. L., Cossee P. *Discuss. Faraday Soc.*, **1966**, **41**, 277.
- [25] Weckhuysen B. M., De Ridder L. M., Grobet D. J. et al *J. Phys. Chem.*, **1995**, **99**, 320.

[26]Lugo H. J., Lunsford J. H. *J. Catal.*, **1985**, **91**, 155.

Dehydrogenation of Propane over $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$ Catalysts under CO_2 Atmosphere

ZOU Hu GE Xin LI Ming-Shi SHANGGUAN Rong-Chang SHEN Jian-Yi

(*Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210093*)

The surface structure and redox properties of $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$ catalysts with various Cr loadings of 2.5, 5 and 10wt% have been investigated by XRD, UV-vis DRS, ESR and microcalorimetric adsorption methods. It was found that chromia occurs with different oxidation states and different coordination numbers on the surface of the catalysts. With Cr loadings increasing from 2.5wt% to 10wt%, the dominant surface Cr species change from chromate to polychromate and Cr_2O_3 cluster. The order of propane conversion and selectivity to propene for the propane dehydrogenation reaction under CO_2 atmosphere over $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$ catalysts is 2.5wt% $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2 > 5\text{wt}\% \text{CrO}_x/\text{SiO}_2 > 10\text{wt}\% \text{CrO}_x/\text{SiO}_2$. The results of ESR and UV-vis DRS measured during reaction process indicate that the active center of $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$ catalysts for the reaction is Cr^{5+} species, which is probably generated from Cr^{3+} species oxidizing during the calcination and chromate reducing during the reaction. The role of CO_2 is to reoxidize Cr^{3+} to Cr^{5+} in the reaction.

Keywords: $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$ catalysts propane dehydrogenation CO_2
 Cr^{5+} active center