

Cr/NaZSM-5 催化剂上 CO₂ 氧化丙烷脱氢反应

张帆¹, 聂颖颖¹, 缪长喜², 乐英红¹, 华伟明¹, 高滋¹

(1. 复旦大学化学系, 上海市分子催化和功能材料重点实验室, 上海 200433;

2. 中国石油化工股份有限公司上海石油化工研究院, 上海 201208)

摘要 以亚微米级 NaZSM-5 为载体合成了一系列负载型 Cr 催化剂, 采用氮气吸附、XRD、UV-Vis 和 H₂-TPR 对 Cr/NaZSM-5 催化剂的结构和织构性质进行了表征, 并评价了催化剂在 CO₂ 气氛下的丙烷脱氢性能. 硅铝摩尔比为 60、Cr 质量分数为 3% 的催化剂具有最高的反应活性, 于 550 °C 反应 10 min 和 8 h 后的丙烷转化率分别为 48.3% 和 30.1%, 丙烯选择性则分别为 86.0% 和 91.8%. 催化剂中的 Cr⁶⁺ 含量和反应初活性具有良好的对应关系, 表明高 Cr⁶⁺ 含量对催化剂表现出高的丙烷脱氢活性是至关重要的. CO₂ 气氛下的丙烯产率明显比氮气气氛下的高, 这是由于 CO₂ 气氛下催化剂表面有较多量的 Cr⁶⁺, 并且 CO₂ 可通过逆水煤气变换反应除去脱氢反应生成的氢.

关键词 Cr/NaZSM-5; 丙烷; 脱氢; 丙烯; 二氧化碳

中图分类号 O643.32⁺2

文献标识码 A

DOI: 10.3969/j.issn.0251-0790.2012.01.016

丙烯是一种用途非常广泛的化工原料, 随着其需求的日益增长, 通过蒸气裂解和流化催化裂化生产的丙烯已远不能满足市场需求. 同时, 石油资源日益紧张也急需寻求新的丙烯生产工艺. CO₂ 作为温和的氧化剂, 不仅可以提高低碳烷烃氧化脱氢反应的平衡转化率, 而且避免了原料的深度氧化, 也为 CO₂ 的化学利用提供了新的途径. 因而, CO₂ 氧化丙烷脱氢技术受到了广泛关注^[1~5]. 在已报道的催化剂中, Ga 系和 Cr 系催化剂对该反应具有较好的催化性能^[5], 近期研究的 Cr 系催化剂主要采用高比表面积的介孔氧化硅作为载体^[5~7], 但是介孔氧化硅的水热稳定性不好. ZSM-5 沸石具有大小均匀的微孔孔道、高比表面积、高热稳定性和水热稳定性, 被广泛用作催化剂和催化剂载体^[8,9]. 近期研究发现, 高硅氢型 ZSM-5 负载 Ga 和 Zn 催化剂对 CO₂ 气氛下的丙烷脱氢具有较高的稳定性^[10,11].

本文采用水热合成法得到了不同硅铝摩尔比的亚微米级 Na 型 ZSM-5 沸石, 研究了其负载 Cr 催化剂在 CO₂ 氧化丙烷脱氢反应中的催化性能, 考察了硅铝摩尔比和 Cr 含量对反应活性的影响, 并探讨了影响催化剂活性的主要因素和 CO₂ 在反应中的作用.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

硅铝摩尔比分别为 30, 60, 120 和 200 的 NaZSM-5 沸石按文献[12]方法合成. 室温下将一定量的 NaAlO₂, 正硅酸乙酯 (TEOS) 和四丙基氢氧化铵 (TPAOH) (质量分数为 25%, 宜兴达华化工有限公司) 溶于水中, 溶液组成为 $n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{SiO}_2) : n(\text{TPA}^+) : n(\text{H}_2\text{O}) = x : 1 : 0.4 : 30$. 混合液搅拌均匀后升温至 50 °C 蒸发除去生成的乙醇, 然后转入内衬为 Teflon 的反应釜中, 于 170 °C 晶化 48 h. 产物经离心分离、洗涤、干燥后, 于 600 °C 下空气气氛中焙烧 6 h, 再用 1 mol/L 的 NaNO₃ 溶液于 80 °C 下离子交换 3 次, 共 12 h, 得到 NaZSM-5 沸石, 记为 NaZ(*y*), 其中 *y* 表示投料时的硅铝摩尔比. 负载型 Cr 催化剂以 Cr(NO₃)₃ · 9H₂O 为 Cr 源, 采用等体积浸渍法, 于 600 °C 空气气氛中焙烧 4 h 制得, 记为 *w*Cr/NaZ

收稿日期: 2011-08-09.

基金项目: 国家自然科学基金 (批准号: 20773027)、国家“九七三”计划项目 (批准号: 2006CB806103)、上海市科学技术委员会项目 (批准号: 08DZ2270500) 和上海石油化工研究院项目 (批准号: ZC06070002) 资助.

联系人简介: 华伟明, 男, 博士, 教授, 主要从事多相催化研究. E-mail: wmhua@fudan.edu.cn

(γ), 其中 $w(\%)$ 表示催化剂中 Cr 的质量分数.

1.2 催化剂的表征及活性评价

X 射线粉末衍射 (XRD) 在 Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射仪上测定, Cu K α 射线, Ni 滤色片, 管电压 40 kV, 管电流 40 mA; 沸石体相硅铝比在 Bruker-AXS S4 Explorer 型 X 射线荧光光谱仪上测定; 样品的比表面积和孔容在 Micromeritics ASAP2000 型物理吸附仪上测定; 程序升温还原 (H₂-TPR) 实验在 Micromeritics AutoChem II 型化学吸附仪上进行, 先将 100 mg 样品于 300 °C 氮气气氛中活化 1 h, 测定时还原气体为含 10% (体积分数) H₂ 的 H₂/Ar 混合气, 总流速为 30 mL/min, 升温速率 10 °C/min; 紫外-可见漫反射光谱 (DR UV-Vis) 在配备积分球附件的 Shimadzu UV-2450 型紫外-可见光谱仪上测定, 以 BaSO₄ 作参比; X 射线光电子能谱 (XPS) 在 Perkin-Elmer PHI5000 CESAC 型 X 射线光电子能谱仪上测定, Al K α 靶 (1486.6 eV), 采用 C_{1s} (284.6 eV) 进行结合能校正; Raman 光谱在 Renishaw inVia Reflex 型激光显微拉曼光谱仪上测定, 采用 514.5 nm 氦气激光器; 反应后催化剂的积炭量采用 Perkin-Elmer TGA7 型热分析仪测定, 空气气氛, 升温速率 10 °C/min.

催化剂活性测试在常压流动微反应器上进行, 样品用量 0.2 g, 粒度 40 ~ 60 目, 反应温度 550 °C. CO₂ 气氛脱氢的反应气组成为 $V(\text{C}_3\text{H}_8) : V(\text{CO}_2) : V(\text{N}_2) = 1 : 2 : 37$, 氮气气氛脱氢的反应气组成为 $V(\text{C}_3\text{H}_8) : V(\text{N}_2) = 1 : 39$, 总流速均为 20 mL/min. 烃类产物由装有 6 m 长 Porapak Q 填充柱和 FID 的气相色谱仪分析, CO 和 CO₂ 由装有 2 m 长碳 601 分子筛填充柱和 TCD 的气相色谱仪分析.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

硅铝摩尔比分别为 30, 60, 120 和 200 的 NaZSM-5 沸石通过水热法合成得到. 图 1 给出了典型样品 NaZ(60) 和 NaZ(200) 的 SEM 照片. 由图 1 可见, 所得沸石颗粒呈球形, 大小较均匀, NaZ(60) 的晶粒尺寸约为 400 nm, NaZ(200) 的晶粒尺寸约为 200 nm, 说明随着硅铝摩尔比升高, NaZSM-5 沸石的晶粒尺寸有所减小.

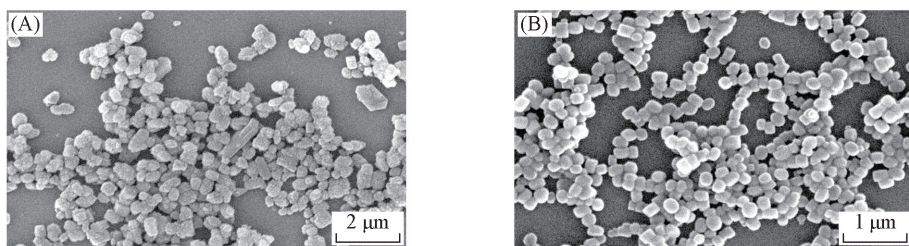


Fig. 1 SEM images of samples NaZ(60) (A) and NaZ(200) (B)

NaZSM-5 沸石负载 Cr 后的 XRD 谱图见图 2. 由图 2 可见, Cr/NaZ 催化剂保持了载体的 MFI 结构, 在 $2\theta = 8.0^\circ$, 8.9° , 23.1° , 23.4° 和 24.0° 处出现较强的衍射峰, 分别对应 MFI 结构的 (011), (020), (501), (051) 和 (303) 晶面. 随着 Cr 含量的增大, 衍射峰强度有所减弱 (图 2 谱线 a ~ d). 当 Cr 质量分数达到 5% 时, 谱图中仍未观察到 Cr₂O₃ 晶相的衍射峰, 这是 Cr₂O₃ 在 NaZSM-5 载体表面高度分散的结果.

NaZSM-5 负载 Cr 催化剂的织构性质见表 1. 利用 X 射线荧光光谱测定得到的沸石硅铝比与投料硅铝比基本一致, 表明大部分硅铝原料进入了沸石骨架. 由低温氮气吸附测得的 Langmuir 比表面积和微孔孔容结果可以看出, 随着载体硅铝比的升高, 催化剂的比表面积和

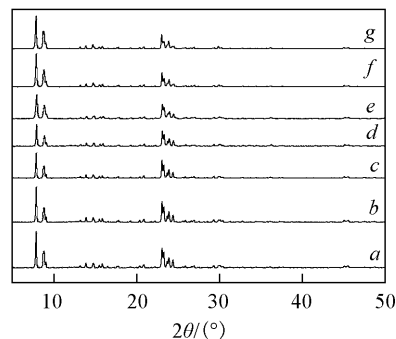


Fig. 2 XRD patterns of the Cr/NaZ catalysts with different mass fractions of Cr and Si/Al molar ratios

a. 0.5% Cr/NaZ(60); b. 1% Cr/NaZ(60); c. 3% Cr/NaZ(60); d. 5% Cr/NaZ(60); e. 3% Cr/NaZ(30); f. 3% Cr/NaZ(120); g. 3% Cr/NaZ(200).

微孔孔容略有增大,随着催化剂中 Cr 质量分数的增加,两者则略有减小. 催化剂的比表面积在 465 ~ 509 m²/g 之间,微孔孔容在 0.133 ~ 0.148 cm³/g 之间,说明负载 Cr 并没有堵塞催化剂的孔道.

Table 1 Textual properties of the Cr/NaZ catalysts with different mass fractions of Cr and Si/Al molar ratios

Catalyst	Molar ratio of Si/Al	Surface area/(m ² g ⁻¹)	Microporous volume/(cm ³ g ⁻¹)
3% Cr/NaZ(30)	29	475	0.135
3% Cr/NaZ(60)	62	482	0.137
3% Cr/NaZ(120)	127	507	0.145
3% Cr/NaZ(200)	213	509	0.148
0.5% Cr/NaZ(60)	62	493	0.141
1% Cr/NaZ(60)	62	485	0.140
5% Cr/NaZ(60)	62	465	0.133

图 3 为 NaZSM-5(60) 负载不同质量分数 Cr 催化剂的 UV-Vis 漫反射谱图. 图中 270 和 356 nm 处出现的 2 个强紫外吸收峰可归属为铬酸盐中 O²⁻ 与四配位 Cr⁶⁺ 之间的电荷跃迁, 456 和 596 nm 处的 2 个弱吸收峰可分别归属为六配位 Cr³⁺ 的 A_{2g}→T_{1g} 和 A_{2g}→T_{2g} 跃迁^[6,7]. 图 3 结果表明, Cr/NaZ(60) 催化剂中的 Cr 物种主要以四配位的 Cr⁶⁺ 形式存在. 当 Cr 质量分数较低时(0.5% 和 1%), 在 596 nm 处并没有观察到吸收峰, 当 Cr 质量分数提高至 3% 时, 该处开始出现较明显的吸收峰, 其强度随着 Cr 质量分数的进一步增加而增强, 说明 Cr/NaZ(60) 催化剂中六配位 Cr³⁺ 的含量随着 Cr 质量分数的增加而增加.

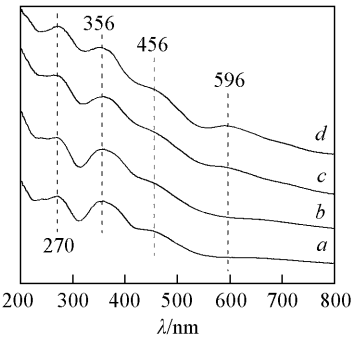


Fig. 3 DR UV-Vis spectra of the Cr/NaZ(60) catalysts with different mass fractions of Cr
Mass fractions of Cr: a. 0.5%; b. 1%; c. 3%; d. 5%.

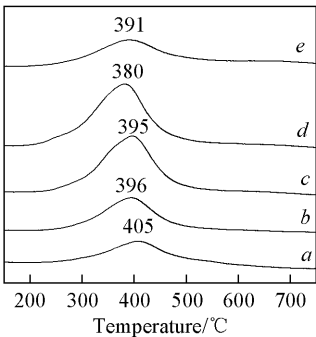


Fig. 4 H₂-TPR profiles of the Cr/NaZ(60) catalysts with different mass fractions of Cr
Mass fractions of Cr: a. 0.5%; b. 1%; c. 3%; d. 5%; e. spent 3% Cr/NaZ(60) catalyst.

图 4 为 NaZSM-5(60) 负载不同质量分数 Cr 催化剂的 H₂-TPR 谱图. 从图 4 可以看出, 所有样品只在 400 °C 附近出现 1 个还原峰, 对应于 Cr⁶⁺ 还原为 Cr³⁺^[6,13,14]. 随着 Cr/NaZ(60) 催化剂中 Cr 质量分数的增加, 还原峰温度有所降低, 表明增加 NaZSM-5(60) 载体表面 Cr 的质量分数有利于 Cr⁶⁺ 的还原. 另一方面, 3% Cr/NaZ(60) 催化剂于 CO₂ 气氛中丙烷脱氢反应 8 h 后的 H₂-TPR 还原峰(图 4 谱线 e) 远远小于新鲜催化剂(图 4 谱线 c), 耗氢量减小了 64%, 表明在丙烷脱氢反应过程中催化剂表面的大部分 Cr⁶⁺ 物种被还原为 Cr³⁺.

2.2 催化剂的脱氢性能

考察了所制备的催化剂在 CO₂ 气氛下的丙烷脱氢性能, 催化反应在 550 °C 下进行, 反应的主要产物是丙烯, 副产物有甲烷、乙烷和乙烯. 固定 Cr 质量分数为 3%, 考察了 NaZSM-5 载体硅铝摩尔比对丙烷脱氢反应的影响, 结果见图 5 和表 2. 所有催化剂的丙烷转化率都随反应时间的延长而逐渐降低, 在反应开始的 1 h 内下降较快[图 5(A)], 与之相对应的是丙烯选择性随反应时间的延长而逐渐提高, 在反应开始的 1 h 内增加较快[图 5(B)], 反应 3 h 后所有催化剂的丙烯选择性都达到 90% 以上. 提高 NaZSM-5 载体的硅铝摩尔比有利于提高负载型 Cr 催化剂的稳定性, 如, 硅铝摩尔比为 30 时, 丙烷转化率从初始的 34.0% 降低到 8 h 后的 20.4%, 下降了 40%; 而硅铝摩尔比为 200 时, 丙烷转化率则从初始的 18.2% 下降到 8 h 后的 14.6%, 下降了 20%. 热重分析测得的积碳量(表 2) 也验证了这一结果, 催化剂表面的积碳量随着载体硅铝摩尔比的提高而下降. 载体硅铝摩尔比由 30 提高至 60, 丙

烷初始转化率从 34.0% 提高到 48.3%, 初活性增加较明显, 继续提高硅铝摩尔比至 120, 初活性略有下降, 当载体硅铝摩尔比升高至 200 时, 初活性下降明显, 丙烷初始转化率只有 18.2%, 该结果说明硅铝摩尔比为 60 的 NaZSM-5 负载 Cr 后表现出最高的丙烷脱氢活性.

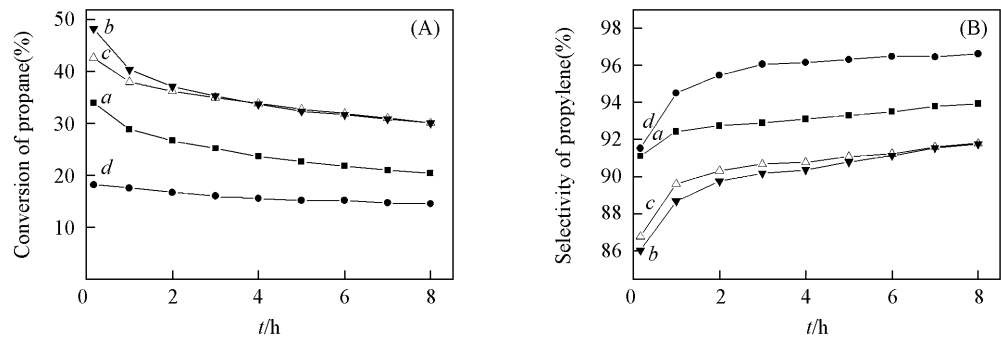


Fig. 5 Conversion of propane(A) and selectivity of propylene(B) over the 3%Cr/NaZ catalysts with different Si/Al molar ratios as a function of reaction time
Molar ratio of Si/Al: a. 30; b. 60; c. 120; d. 200.

Catalyst	Conversion of propane (%)	Selectivity (%)				Yield of C ₃ H ₆ (%)	Coke (%)
		CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆		
3% Cr/NaZ(30)	34.0(20.4)	5.0(2.3)	3.2(3.2)	0.7(0.6)	91.1(93.9)	31.0(19.2)	0.87
3% Cr/NaZ(60)	48.3(30.1)	7.2(3.4)	4.8(4.0)	2.0(0.8)	86.0(91.8)	41.5(27.6)	0.64
3% Cr/NaZ(120)	42.7(30.1)	6.8(3.2)	5.0(4.1)	1.4(0.9)	86.8(91.8)	37.1(27.6)	0.62
3% Cr/NaZ(200)	18.2(14.6)	5.2(1.3)	2.9(1.9)	0.4(0.2)	91.5(96.6)	16.7(14.1)	0.34

* The values outside and inside the brackets are the data obtained at 10 min and 8 h, respectively.

由图 5(A)可以看出, NaZSM-5 负载 Cr 催化剂在 CO₂ 气氛下的丙烷脱氢制丙烯反应中存在失活现象. H₂-TPR 结果(图 4)表明, 催化剂表面的 Cr⁶⁺物种在反应过程中被还原为 Cr³⁺, 这是催化剂失活的原因之一^[15,16]. 积碳是催化剂失活的另一个原因^[17], 这一点已由热重分析结果所证实(表 2). 为了进一步了解催化剂表面积碳的类型, 对 CO₂ 气氛下丙烷脱氢反应 8 h 后的 3% Cr/NaZ(60) 催化剂进行了 Raman 光谱表征, 结果见图 6. 在 1600 cm⁻¹ 处的强拉曼峰可归属为石墨型碳(G 峰), 在 1400 cm⁻¹ 处的弱拉曼峰可归属为无定形碳(D 峰)^[18], Raman 光谱结果表明, 反应 8 h 后催化剂表面的积碳以石墨型碳为主.

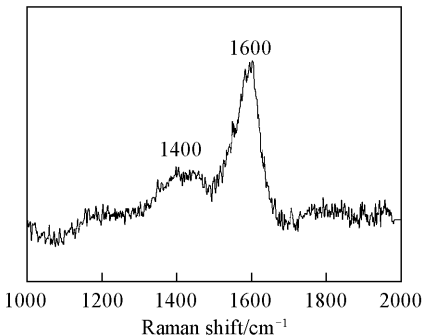


Fig. 6 Raman spectrum of the spent 3%Cr/NaZ(60) catalyst

固定 NaZSM-5 载体硅铝摩尔比为 60, 考察了 Cr 质量分数对丙烷脱氢反应的影响, 结果见表 3. 由表 3 可知, 随着 Cr 质量分数的升高, 丙烷转化率先明显提高, 在 3% Cr/NaZ(60) 催化剂上达到最高. 之后, 继续提高 Cr 质量分数会导致丙烷转化率略有下降. 由 H₂-TPR 表征(图 4)得到的催化剂中 Cr⁶⁺

Catalyst	Content of Cr ⁶⁺ / (mmol · g ⁻¹)	Conversion of propane (%)	Selectivity (%)				Yield of C ₃ H ₆ (%)
			CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	
0.5% Cr/NaZ(60)	0.082	19.4(13.4)	2.2(1.7)	2.9(2.2)	0.3(0.3)	94.6(95.8)	18.4(12.8)
1% Cr/NaZ(60)	0.154	36.0(24.6)	3.4(2.1)	3.9(3.2)	1.1(0.9)	91.6(93.8)	33.0(23.1)
3% Cr/NaZ(60)	0.279	48.3(30.1)	7.2(3.4)	4.8(4.0)	2.0(0.8)	86.0(91.8)	41.5(27.6)
5% Cr/NaZ(60)	0.267	43.5(29.1)	5.1(3.1)	4.3(3.8)	1.9(1.0)	88.7(92.1)	38.6(26.8)

* The values outside and inside the brackets are the data obtained at 10 min and 8 h, respectively.

的质量分数也列于表 3 中, 随着 Cr 质量分数的升高, Cr^{6+} 含量呈现出相同的变化趋势, 即催化剂中 Cr^{6+} 含量越高, 其丙烷脱氢活性也越高. 因此, 高 Cr^{6+} 含量对催化剂表现出较高的丙烷脱氢活性是至关重要的.

CO_2 气氛下的丙烷脱氢产物中检测到一定量的 CO, 说明反应过程中 CO_2 转化成了 CO. 在丙烷脱氢反应中, CO_2 可以通过逆水煤气变换反应 ($\text{CO}_2 + \text{H}_2 \longrightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$) 和 Boudouard 反应 ($\text{CO}_2 + \text{C} \longrightarrow 2\text{CO}$) 参与脱氢反应^[19,20]. 3% Cr/NaZ(60) 催化剂上生成 CO 的量随反应时间的变化见图 7. 可见, CO 的生成速率大于 CO_2 的消耗速率, 但低于 CO_2 消耗速率的 2 倍, 约为 1.5 ~ 1.6 倍, 这说明在 CO_2 气氛下 NaZSM-5 负载 Cr 催化剂上的丙烷脱氢过程中, 以上 2 个反应同时存在^[21]. 图 8 比较了活性最高的

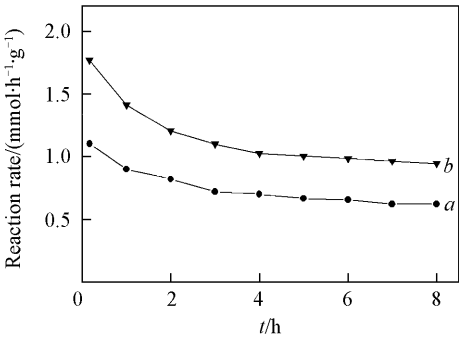


Fig. 7 Rate of CO_2 consumption (a) and CO formation (b) on the 3% Cr/NaZ (60) catalyst at 550 °C

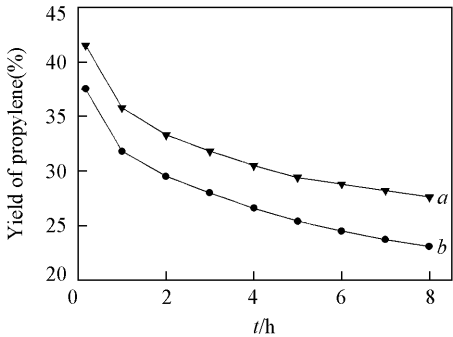


Fig. 8 Yield of propylene as a function of reaction time for 3% Cr/NaZ(60) in the presence of CO_2 (a) and N_2 (b), respectively

3% Cr/NaZ(60) 催化剂在 CO_2 和 N_2 气氛下丙烷脱氢制丙烯的产率. 可以看出, 在 CO_2 气氛下的丙烯产率明显高于在 N_2 气氛下的, 说明 CO_2 对丙烷脱氢反应有促进作用. 原因之一是 CO_2 通过逆水煤气变换反应消除了丙烷脱氢生成的 H_2 , 推动了脱氢反应正向进行^[2,4,7]. 对在 CO_2 和 N_2 气氛下分别反应 8 h 后的 3% Cr/NaZ(60) 催化剂进行了 XPS 分析, 结果见图 9 和表 4. 通过分峰拟合, $\text{Cr}_{2p_{3/2}}$ 结合能位于 577 和 579 eV 附近的谱峰可分别归属为 Cr^{3+} 和 Cr^{6+} ^[4,22], 可以看出, 于 CO_2 气氛下反应后催化剂表面保持更多量的 Cr^{6+} , 这是由于 CO_2 具有弱氧化性, 能将反应过程中由 Cr^{6+} 还原得到的 Cr^{3+} 部分氧化成 Cr^{6+} ^[15]. 这也是 CO_2 能促进丙烷脱氢反应的另一个原因, 因为 Cr^{6+} 具有比 Cr^{3+} 更高的烷烃脱氢反应活性^[4,15].

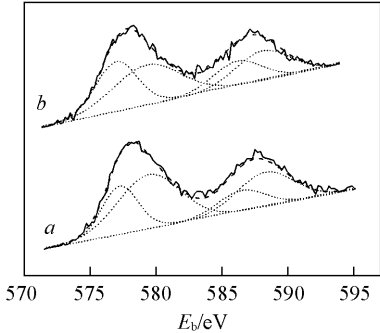


Fig. 9 XPS spectra of Cr_{2p} for the spent 3% Cr/NaZ (60) catalyst after propane dehydrogenation in the presence of CO_2 (a) and N_2 (b), respectively

Table 4 XPS results of the spent 3% Cr/NaZ(60) catalyst for propane dehydrogenation in the presence of CO_2 and N_2 , respectively

Atmosphere	E_b of $\text{Cr}_{2p_{3/2}}/\text{eV}$		$n(\text{Cr}^{6+})/n(\text{Cr}^{3+})$
	Cr^{3+}	Cr^{6+}	
CO_2	577.1	579.6	2.0
N_2	577.0	579.7	1.4

综上所述, 亚微米级 NaZSM-5 沸石负载 Cr 催化剂对 CO_2 气氛下丙烷脱氢制丙烯具有较好的反应性能, 催化剂的最佳硅铝摩尔比为 60, 最佳 Cr 含量为 3%, 催化剂具有高 Cr^{6+} 含量对其表现出高丙烷脱氢活性起重要作用. CO_2 对丙烷脱氢反应有促进作用, 原因是 CO_2 气氛下催化剂表面有较多量的 Cr^{6+} , 并且 CO_2 可通过逆水煤气变换反应除去脱氢反应生成的氢.

参 考 文 献

- [1] Takahara I., Chang W. C., Mimura N., Saito M.. Catal. Today[J], 1998, **45**: 55—59
- [2] ZHENG Bo(郑波), HUA Wei-Ming(华伟明), YUE Ying-Hong(乐英红), GAO Zi(高滋). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2005, **26**(9): 1726—1731
- [3] REN Ying-Jie(任英杰), HUA Wei-Ming(华伟明), YUE Ying-Hong(乐英红), GAO Zi(高滋). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2009, **30**(6): 1162—1167
- [4] LIU Hai-Tao(柳海涛), LI Hui-Quan(李会泉), YANG Wei-Jiao(杨玮娇), WANG Xing-Rui(王兴瑞), ZHANG Yi(张懿). Acta Chim. Sinica(化学学报)[J], 2009, **67**(15): 1749—1753
- [5] HUA Wei-Ming(华伟明), YUE Ying-Hong(乐英红). Petrochem. Technol. (石油化工)[J], 2010, **39**(4): 359—365
- [6] Liu L. C., Li H. Q., Zhang Y.. Catal. Commun. [J], 2007, **8**: 565—570
- [7] Michorczyk P., Ogonowski J., Kustrowski P., Chmielarz L.. Appl. Catal. A: Gen. [J], 2008, **349**: 62—69
- [8] BI Yu-Shui(毕玉水), LÜ Gong-Xuan(吕功煊). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2009, **30**(1): 129—134
- [9] TONG Wei-Yi(童伟益), LIU Zhi-Cheng(刘志成), KONG De-Jin(孔德金), QI Xiao-Lan(祁晓岚), GUO Yang-Long(郭杨龙). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2009, **30**(5): 959—964
- [10] Xu B. J., Zheng B., Hua W. M., Yue Y. H., Gao Z.. Stud. Surf. Sci. Catal. [M], Amsterdam: Elsevier, 2007: 1072—1079
- [11] Ren Y. J., Zhang F., Hua W. M., Yue Y. H., Gao Z.. Catal. Today[J], 2009, **148**: 316—322
- [12] Wang Y., Guo L. F., Ling Y., Liu Y. M., Li X. H., Wu H. H., Wu P.. Appl. Catal. A: Gen. [J], 2010, **379**: 45—53
- [13] Hoang D. L., Lieske H.. Thermochim. Acta[J], 2000, **345**: 93—99
- [14] Liu Y. M., Feng W. L., Wang L. C., Cao Y., Dai W. L., He H. Y., Fan K. N.. Catal. Lett. [J], 2006, **106**: 145—152
- [15] Takehira K., Ohishi Y., Shishido T., Kawabata T., Takaki K., Zhang Q. H., Wang Y.. J. Catal. [J], 2004, **224**: 404—416
- [16] Liu L. C., Li H. Q., Zhang Y.. Catal. Today[J], 2006, **115**: 235—241
- [17] Nijhuis T. A., Tinnemans S. J., Visser T., Weckhuysen B. M.. Chem. Eng. Sci. [J], 2004, **59**: 5487—5492
- [18] Tuistra F., Koeing J. L.. Carbon[J], 1978, **16**: 281—283
- [19] Takahara I., Saito M.. Chem. Lett. [J], 1996, **25**: 973—974
- [20] Michorczyk P., Ogonowski J.. Appl. Catal. A: Gen. [J], 2003, **251**: 425—433
- [21] Xu B. J., Zheng B., Hua W. M., Yue Y. H., Gao Z.. J. Catal. [J], 2006, **239**: 470—477
- [22] Yim S. D., Nam I. S.. J. Catal. [J], 2004, **221**: 601—611

Oxidative Dehydrogenation of Propane to Propylene with CO₂ over Cr/NaZSM-5 Catalysts

ZHANG Fan¹, NIE Ying-Ying¹, MIAO Chang-Xi², YUE Ying-Hong¹, HUA Wei-Ming^{1*}, GAO Zi¹

(1. Department of Chemistry, Shanghai Key Laboratory of Molecular Catalysis and Innovative Materials, Fudan University, Shanghai 200433, China;

2. SINOPEC Shanghai Research Institute of Petrochemical Technology, Shanghai 201208, China)

Abstract A series of Cr catalysts supported on submicro NaZSM-5 zeolite was prepared. The obtained samples were characterized by N₂ adsorption, XRD, UV-Vis and H₂-TPR, and tested as catalysts for dehydrogenation of propane to propylene in the presence of CO₂. The highest activity was achieved on the catalyst with a Cr content of 3% and a Si/Al molar ratio of 60. In this case, the propane conversion and propylene selectivity were 48.3%, 86.0% and 30.1%, 91.8%, respectively after the reaction at 550 °C for 10 min and 8 h. There is a good relationship between the initial activity and Cr⁶⁺ content of the catalysts, showing that a high content of Cr⁶⁺ species in the calcined catalyst is crucial for its high catalytic activity in dehydrogenation of propane to propylene with CO₂. A higher propylene yield was obtained during propane dehydrogenation in the presence of CO₂ than N₂. This can be attributed to a higher surface concentration of Cr⁶⁺ retained on the catalyst in the presence of CO₂ as well as the elimination of hydrogen produced by propane dehydrogenation.

Keywords Cr/NaZSM-5; Propane; Dehydrogenation; Propylene; Carbon dioxide

(Ed.: V, Z, M)