文章编号:1001-3555(2018)05-0425-09

Cr/MCM-41 催化剂的制备及其用于丙烷非氧化脱氢反应

张亚柳^{1,3},杨 双²,师 勉^{1,3},梅 毅^{1,3},罗永明²,何德东^{1,2,3*}

(1. 昆明理工大学 化学工程学院, 云南 昆明 650500;

2. 昆明理工大学 环境科学与工程学院, 云南 昆明 650500;

3. 云南省高校磷化工重点实验室, 云南 昆明 650500)

摘要:实验分别采用连续吸附法和传统浸渍法制备 Cr/MCM-41 催化剂(分别记为 Cr/MCM-41-ad 和 Cr/MCM-41imp),将制备的 Cr/MCM-41 催化剂用于丙烷非氧化脱氢制丙烯反应,并对反应过程中的温度、压力、空速等反应 条件进行优化,在合适的条件即反应温度为 630 ℃、压力为 0.1 MPa、空速为 4500 mL・h⁻¹・g⁻¹下比较两种方法 制备的催化剂在丙烷脱氢制丙烯反应的催化性能.我们采用 XRD、SEM-mapping、XPS、UV-vis、H₂-TPR 等表征手 段对催化剂上α-Cr₂O₃晶体粒径、活性组分及分布等进行表征分析,结果表明 Cr/MCM-41-ad 和 Cr/MCM-41-imp 中 同时均存在 Cr(VI)、Cr(III)和α-Cr₂O₃.其中 XRD 和 SEM-Mapping 结果可知,Cr/MCM-41-ad 上获得的α-Cr₂O₃晶 体粒径较小且分散性好;通过 UV-vis、XPS 和 TPR 结果证明 Cr/MCM-41-imp 催化剂存在非活性孤立态 Cr(VI), 较难还原,影响其反应活性.相比之下,吸附法制备的催化剂使 Cr 高分散,可避免形成非活性孤立态 Cr(VI),进 而提高丙烷脱氢催化活性.因此,吸附法制备的铬基催化剂用于丙烷脱氢制丙烯有一定的借鉴作用. **关键词:**丙烷;丙烯;非氧化脱氢;Cr/MCM-41

中图分类号: 0643.38 文献标志码: A

近年来,随着全球丙烯需求量的日益增长,石 油资源日渐短缺,价格与日攀升,依靠传统的催化 裂化和石脑油裂解副产丙烯已经满足不了化工生产 对丙烯的需求,开发新一代的丙烯生产工艺已成为 石化行业的主要发展趋势^[1].我国低碳烷烃资源比 较丰富,尤其是随着我国页岩气开采技术的发展, 丙烷催化脱氢逐渐成为提高丙烯产量的有效途 径^[2].丙烷脱氢制丙烯不但可以提高产品的附加 值,减少丙烯生产对石脑油裂解及催化裂化工艺的 依赖程度,而且还可以副产高价值的氢气^[3].丙烷 脱氢作为增加丙烯产量的重要途径而备受关注和 重视.

目前, PDH 丙烷脱氢主要有两种类型,包括氧 化脱氢(OPDH)和非氧化脱氢(PDH). OPDH 是以 丙烷与氧化剂(O₂、CO₂和 NO 等)^[4-5]为原料来进 行氧化脱氢的反应,其催化反应机理不明确且技术 尚不成熟^[3].特别是氧化脱氢因有氧化剂的存在, 易造成反应深度氧化,使产物选择性降低^[4,6]. PDH 是采用丙烷为原料来直接进行催化脱氢制丙烯的工艺,因其具有安全性、高丙烯回收率、应用性强等优势而受到广泛关注^[7].所以研究一种高效、廉价的催化剂成为丙烷脱氢制丙烯生产工艺的重点.

Cr 基催化剂在丙烷脱氢反应中性能优良,与贵 金属相比,其对原料中杂质的要求低,且价格低廉. 目前 Cr 基催化剂的研究主要集中在活性组分铬的 负载量^[9]、铬物种的价态^[10]以及活性组分铬与不 同载体之间的相互作用^[11].值得注意的是,在铬基 催化剂研究中如何获得高分散 Cr,特别是活性组分 Cr 的分散情况是铬基催化剂研究的另一个重点.典 型的介孔分子筛 MCM-41 具有均匀且有序的介孔通 道,其孔径可控制在 2~10 nm,表面积高(约 1000 m²·g⁻¹)^[7],因此被广泛用作催化剂载体.虽然已 有文献报道了 Cr/MCM-41 催化剂在异丁烷、乙烷 脱氢和 OPDH 的应用^[7,12-15].但关于 Cr/MCM-41 催 化剂在 PDH 的文献研究较少.因此,将 Cr/MCM-41 催化剂用于 PDH 具有一定的研究意义.我们分别采

* 通讯联系人, E-mail: dedong.he@ qq.com.

收稿日期: 2018-06-03; 修回日期: 2018-08-21.

基金项目: 国家自然科学基金 (U1402233, 21667016) (The National Natural Science Foundation of China (U1402233, 21667016)).

作者简介: 张亚柳 (1992-), 女, 硕士研究生, E-mail:1019135049@qq.com(Zhang Yaliu (1992-) female, Master candidate, E-mail:1019135049 @qq.com).

用连续吸附法和传统浸渍法制备了 Cr/MCM-41 催 化剂(分别记为 Cr/MCM-41-ad 和 Cr/MCM-41imp),将制备的 Cr/MCM-41 催化剂用于 PDH 反 应,并对反应过程中温度,空速,压力等反应条件 进行优化,同时在合适的条件下开展两种不同方法 制备的催化剂脱氢性能的研究.实验中采用 XRD、 SEM-mapping、UV-Vis、XPS、H₂-TPR 等表征手段 对催化剂进行表征分析,在此基础上比较分析了 Cr/MCM-41-ad 和 Cr/MCM-41-imp 两种方法下制备 的催化剂脱氢性能的差异.

1 实验部分

426

1.1 实验试剂

十六烷基三甲基溴化铵(CATB), NH₃ · H₂O (25%(重量百分比)NH₃),正硅酸四乙脂(TEOS), (NH₄),CrO₄,去离子水.实验所用试剂均为分析纯.

1.2 载体制备

量取 635.5 mL 去离子水和 14 g CTAB 放于烧 杯中搅拌 20 min, 加入 54.5 mL NH₃ · H₂O 继续搅 拌,待搅拌均匀后量取 57.6 mL TEOS 缓慢滴加到 烧杯中,持续搅拌 1 h, 然后微波加热 5 min, 取出 冷却, 抽滤. 于 105 ℃烘箱中干燥 24 h. 未焙烧样品 为含 CTAB 的 SiO₂材料(吸附剂), 焙烧去掉 CTAB 的样品为 MCM-41 载体.

1.3 催化剂的制备

1.3.1 连续吸附法 (adsorption) 用 K₂Cr₂O₇制备 含有 30 mg / L Cr(VI)的溶液,并使用 HCI 和 NaOH 调节至 pH = 2.0. 然后,将一定量的制备的 吸附剂(未煅烧)装入玻璃柱固定床(玻璃柱的长度 和内径分别为 200 和 11 mm),以确保床高度为 70 mm,吸附过程流程如图 1. 蠕动泵通过蠕动泵将含 Cr(VI)的流入物以 2.2 mL / min 的流速从容器引导



图 1 连续吸附法流程图

Fig.1 Flow chart of adsorption column

至固定床,直至其饱和.通过原子吸收光谱法(Agilent AAS 240)测定 Cr(VI)浓度.取出吸附材料,静 置 10 h,于 90 ℃干燥箱中干燥 6 h.随后放入马弗 炉中焙烧 5 h.由图 2 吸附穿透曲线可以看出,在吸 附完成时出口浓度与进口浓度比值为 1,说明吸附 柱中的吸附剂已吸附饱和.制备出的催化剂命名为 Cr/MCM-41-ad.通过 XRF 表征手段可知 Cr/MCM-41-ad 的 Cr 负载量为 13.5%.

1.3.2 浸渍法 (impregnation) 采用等体积浸渍法 制备负载量为 15% (重量百分比)的催化剂,首先测 得 MCM-41 的浸水率为 5 mL 水对应 1 g 载体.称取 定量的前驱体(NH₄)₂CrO₄放入坩埚中,量取 10 mL 水于坩埚中搅拌至前驱体完全溶解,加入2 g MCM-



41 继续搅拌一段时间. 室温下静置 10 h, 于 90 ℃ 干燥箱中干燥 6 h. 随后放入马弗炉中焙烧 5 h. 制 备出的催化剂命名为 Cr/MCM-41-imp.

1.4 催化剂的表征

XRD 用于催化剂的晶型结构测定,采用 X 射 线粉末衍射仪(XRD, PANalytical's Empyren)对催 化剂的结构进行表征. 扫描电子显微镜(SEM)分析 采用日本日立冷 SU8220 型场发射扫描电镜. X 射 线光电子能谱(XPS)通过 PHI 5000 反探针 II 光谱 仪测定 Cr 元素价态,以 C 1*s* 的结合能 284.6 eV 为 标准校正荷电子效应, CasaXPS 处理软件用于背景 消除及峰拟合. UV-Vis 采用 TU-19 型双光束紫外可 见分光光度计进行测定,以 BaSO₄作为参比,扫描 的波长范围为 200~800 nm. H₂-TPR 用于研究催化 剂氧化还原性能. 取 100 mg(0.450~0.280 mm)催化 剂置于石英玻璃管,在 100 ℃下通入氢气(90% Ar/ 10% H₂)以 10 ℃/min 速率升温至 800 ℃,以 TCD 为检测器进行检测.

2 结果与讨论

2.1 条件优化

反应条件作为丙烷催化脱氢过程中一个不可忽视的因素,对催化剂性能有着重要的影响.在丙烷脱氢反应过程中,反应温度、反应空速、反应压力等均对 Cr/MCM-41 催化剂的丙烷脱氢性能产生影响.以 Cr/MCM-41-ad 催化剂进行丙烷脱氢反应的条件优化实验.

为考查温度对 Cr/MCM-41-ad 催化剂性能的影 响,分别选择了 535、585、615 和 630 ℃对催化剂 进行评价,实验以 0.4 g 催化剂进行,此时丙烷的 体积空速为 4500 mL · h⁻¹ · g⁻¹,压力为 0.1 MPa. 图 3a 所示,丙烷转化率随温度升高而上升,反应温 度越高,丙烷转化率越大,反应温度在 630 ℃时丙 烷转化率最高,达到 63%左右.同时考察温度对丙 烯选择性的影响,从图 3b 可见,在 585 ℃时丙烯的 选择性最高,但此时丙烷的转化率太低,仅为 40% 左右,在 615 和 630 ℃时丙烯选择性基本接近,约 为 83% 左右.综合考虑,反应的合适的温度为 630 ℃左右.

在反应温度为 630 ℃、反应空速为 4500 mL・ h⁻¹・g⁻¹条件下,考察了反应压力对 Cr/MCM-41-ad 催化能的影响,实验以 0.4 g 催化剂进行.反应实验 结果如图 3(c) 和(d)所示,随着反应压力的增大, 丙烷转化率和丙烯选择性均下降. 当压力为 0.1 MPa 时逐渐稳定在 63%左右,此时,丙烯的选择性 达到最大值,稳定在 85%左右. 当压力为 0.2 MPa 时,丙烷的转化率稳定在 50%左右,但此时的选择 性为 60%左右. 当压力为 0.3 MPa 时,丙烷的转化 率稳定在 40%左右,丙烯的选择性稳定在 35%左 右,均为最低. 综合考虑,本实验的合适的反应压 力为 0.1 MPa.

在反应温度为 630 ℃、反应压力为 0.1 MPa 的 条件下,考察了丙烷的体积空速对 Cr/MCM-41-ad 催化剂性能的影响. 实验固定催化剂为 0.2 g, 改变 反应气流速: 15、30 和 60 mL/min 来测定空速对选 择性的影响.实验结果如图 3 (e) 和 (f) 所示,体 积空速对转化率和选择性均有较大的影响,空速越 低转化率越高. 空速为 4500 mL · h⁻¹ · g⁻¹时, 丙烷 转化率稳定在58%左右,转化率最高.空速为9000 mL·h⁻¹·g⁻¹和 18 000 mL·h⁻¹·g⁻¹时转化率降 低. 由图 3 (f) 可以看出选择性随空速的增加而升 高,但受限于丙烷脱氢反应动力学的限制,丙烯收 率出现下降. 空速为 9000 mL · h⁻¹ · g⁻¹和 18 000 mL·h⁻¹·g⁻¹的转化率均稳定在 31% 左右, 这是因 为当空速高于 9000 mL · h⁻¹ · g⁻¹时丙烷转化率不 受空速影响,表明没有外扩散的影响,使得转化率 趋于稳定[15].综合考虑,本实验合适的的反应空速 为 4500 mL \cdot h⁻¹ \cdot g⁻¹.

2.2 两种不同制备方法的催化剂活性的比较

在催化剂为 0.4 g、温度为 630 ℃、空速为 4500 mL · h⁻¹ · g⁻¹、压力为 0.1 MP 条件下考察了两种不 同方法制得的催化剂 Cr/MCM-41 在丙烷脱氢反应 中催化剂活性的比较.实验结果如图4所示,在合 适的反应条件下, Cr/MCM-41-ad 的丙烷转化率达 到了 63% 左右,同时丙烯选择性同样稳定在 85% 左 右, 而 Cr/MCM-41-imp 的丙烷转化率仅有 30% 左 右,同时丙烯选择性稳定在55%左右,所以Cr/ MCM-41-ad 在 PDH 的催化性能与 Cr/MCM-41-imp 相比,具有明显的优势.Cr/MCM-41-imp 催化剂的 活性随反应时间的增加而降低,而 Cr/MCM-41-ad 的活性在 120 min 内保持稳定. 通过对反应后的 Cr/ MCM-41-imp 和 Cr/MCM-41-ad 催化剂进行拉曼的 表征, 拉曼光谱在 1200~1700 cm⁻¹ 处有两个积碳 峰,对比发现 Cr/MCM-41-imp 的积碳峰高于 Cr/ MCM-41-ad, 说明 Cr/MCM-41-imp 催化剂在反应中 产生的积碳多余 Cr/MCM-41-ad. 考虑到催化剂的失





Fig.3 Effects of reaction conditions on catalytic performance

(a) and (b) are temperatures; (c) and (d) are pressures; (e) and (f) are space velocities

活再生情况,对反应后的催化剂在空气下经过两次 失活再生测验,发现 Cr/MCM-41-ad 催化活性下降 的并不是特别明显.说明吸附法负载 Cr 后的催化剂 具有比较好的失活再生性能.

2.3 催化剂的表征

Cr/MCM-41-ad 与 Cr/MCM-41-imp 的 XRD 谱 图如图 5 所示. 在(2*θ* = 24.5°, 33.74°, 36.1°, 50.84°, 54.6°, 64.04°, 65.8°)出现的衍射峰, 归结



图 4 Cr/MCM-41-ad 和 Cr/MCM-41-imp 催化剂的转化率(a)和选择性(b) Fig.4 Conversion of catalysts (a) and selectivity (b) for two different preparation methods



图 5 Cr/MCM-41-ad 和 Cr/MCM-41-imp 的 XRD 图 Fig.5 Cr/MCM-41-adsorption and Cr/MCM-41impregnated XRD pattern

为 α-Cr₂O₃晶相的特征峰,没有出现 CrO₃的衍射 峰^[13,16-17]. 且吸附法负载 Cr 后的比表面积 (1004.619 m²/g)高于浸渍法(925.147 m²/g). 结果 说明, CrO₃在 Cr/MCM-41-ad 上的分散性可能比较 好,而 Cr/MCM-41-ad 的衍射峰明显小于 Cr/MCM-41-imp 的衍射峰,表明在 Cr/MCM-41-imp 上形成 大量的 α-Cr₂O₃使其比表面积下降. 经过计算 Cr/ MCM-41-ad 和 Cr/MCM-41-imp 上 α-Cr₂O₃晶体粒径 列于表 1,说明 Cr/MCM-41-ad 上 α-Cr₂O₃晶体粒径 小于 Cr/MCM-41-imp.

图 6 为 Cr/MCM-41 催化剂的 Mapping 图, 明亮 区域为 Cr 分散. 图(a)和图(b)显示 Cr/MCM-41imp 上 Cr 相较于 Cr/MCM-41-ad 分散较差.

图 7为Cr/MCM-41-ad和Cr/MCM-41-imp的



图 6 Cr/MCM-41-imp(a) 与 Cr/MCM-41-ad(b) 催化剂的 Mapping 图 Fig.6 Mapping diagram of Cr/MCM-41-imp(a) and Cr/MCM-41-ad(b) catalysts

Table 1 XPS data of Cr/MCM-41-ad and Cr/MCM-41-imp					
Catalyst	Binding energy of Cr $2p_{3/2}$ /eV		0 ³⁺ 0	C 6+ C	<u> </u>
	Cr ³⁺	Cr ⁶⁺	Cr %	Cr %	Grain size/ nm
Cr/MCM-41-ad	575.48	577.5	39.56	60.44	40.334
Cr/MCM-41-imp	575.35	576.46	60.30	39.70	47.264

表 1 Cr/MCM-41-ad 和 Cr/MCM-41-imp 的 XPS 数据表



图 7 Cr/MCM-41-ad (a) 和 Cr/MCM-41-imp (b) 的 XPS 图 Fig.7 Cr/MCM-41-adsorption (a) and Cr/MCM-41-impregnated (b) XPS diagram

XPS 谱图,与 Cr $2p_{3/2}$ 相对应的结合能见表 1. 所有 催化剂在 579 和 576 eV 处均存在 Cr⁶⁺和 Cr³⁺的氧化 状态^[18-20]. Cr/MCM-41-ad 和 Cr/MCM-41-imp 的 Cr⁶⁺的结合能分别是 577.5 和 576.46 eV,由此得出 的结论是,Cr/MCM-41-ad 的 Cr⁶⁺结合能高于 Cr/MCM-41-imp,说明 Cr/MCM-41-ad 上 Cr 与载体 的相互作用较强^[21].并且 XPS 图显示 Cr/MCM-41imp 上的 Cr (VI)比 Cr/MCM-41-ad 的多,结合 图 6 说明 在 Cr/MCM-41-imp 上易形成孤立态 Cr(VI),因此 Cr/MCM-41-imp 的活性低于 Cr/MCM-41-ad.

通过 Cr/MCM-41-ad 和 Cr/MCM-41-imp 的 UV-Vis吸收光谱发现在 MCM-41 表面上存在不同种 类的氧化铬物种.图 8(a)结果所示,在 270 和 370 nm附近出现两个吸收峰,为 O→Cr(VI)的电 荷转移^[17,22-24].而八面体 Cr(III)由于⁴A_{2g}→⁴T_{1g}, ⁴A_{2g}→⁴T_{2g}和⁴A_{2g}→⁴T_{2g}跃迁在 370,460 和 600 nm 显示出 3 条谱带^[23].在 460 nm 处的峰归属于 Cr (VI)跃迁¹T₁←¹A₁(¹t₁→2e),该带与四面体对称的 Cr(VI) 基团的扭曲密切相关^[26]. 在 600 nm 处的谱 带对应于 α-Cr₂O₃的 T_{2g}←A_{2g}跃迁,结果表明样品 中存在体相 Cr₂O₃^[12,17,27]. 得到的 UV-Vis 结果与 XRD 结果一致.

图 8 (b)为 Cr/MCM-41-ad 和 Cr/MCM-41-imp 的 H₂-TPR 曲线. 250 到 280 ℃处出现的还原峰是由 于分散在 α -Cr₂O₃上的 Cr(VI)的还原引起的^[12],这 与所提到的 XRD 和 UV-Vis 的结果一致.在 350~ 500 ℃出现的还原峰为 Cr(VI)还原为 Cr(III)的还 原峰^[29-30]. TPR 图显示,Cr/MCM-41-ad 的还原峰 位置相较于 Cr/MCM-41-imp 的后移,是由于 Cr/ MCM-41-ad 上的 Cr 与载体的相互作用较强^[11],Cr 在载体上分散好,进而催化活性高^[31].这与 Mapping 和 XPS 所得到的结果相一致.从图 8 中可以看 出,Cr/MCM-41-imp 要比 Cr/MCM-41-ad 多一个 525 ℃的肩峰,在 525 ℃出现的肩峰为孤立态的 Cr(VI),其比高分散 Cr(VI)难还原,是一种非活 性态的 Cr(VI)^[29].其结果导致 Cr/MCM-41-imp 的 活性低于 Cr/MCM-41-ad.



图 8 Cr/MCM-41-ad 和 Cr/MCM-41-imp 的(a):UV 图和(b):H₂-TPR 图 Fig.8 Cr/MCM-41-adsorption and Cr/MCM-41-impregnated (a):UV and(b):H₂-TPR diagram

3 结论

3.1 合适的反应条件为温度 630 ℃、空速 4500 mL・ h⁻¹・g⁻¹、压力 0.1 MPa. 合适的反应条件下丙烷转 化率可以达到 63%左右,丙烯选择性为 85%左右. 3.2 通过对两种不同制备方法制得的催化剂进行活 性比较实验,可以得出,由连续吸附法制得的 Cr/ MCM-41-ad 的催化性能明显优于由传统浸渍法制得 的 Cr/MCM-41-imp.

3.3 Cr/MCM-41-ad 的催化性能优于 Cr/MCM-41imp. 通过相关表征结果,发现 Cr/MCM-41-ad 上的 α-Cr₂O₃晶体粒径较小且分散均匀,而 Cr/MCM-41imp 催化剂存在非活性孤立态 Cr(VI),较难还原, 影响其反应活性.所以 Cr/MCM-41-ad 的活性好于 Cr/MCM-41-imp.

参考文献:

[1] a. BuTingting (卜婷婷), Li Qiuying (李秋颖), Ruan Wenjia (荀文甲), et al. Research progress of propane dehydrogenation Cr series catalysts (丙烷脱氢 Cr 系催 化剂的研究进展) [J]. Petro Proce Chem Indus (C₁ Chemis Chem Indus)(石油炼制与化工(C₁化学与化工)), 2017, 48(11): 103-110.

b. Zhang Qiao(张巧), Zhang Ke-ting(张客厅), Wang Chen-guang(王晨光), et al. The performance of propane dehydrogenation over PtSn metal loaded on calcined Mg-Al layered double hydrotalcite (负载 PtSn 金属助剂的镁铝水滑石上的丙烷脱氢反应研究) [J]. J Mol Catal(China)(分子催化), 2018, **32**(4): 359-369.

- [2] Haifeng Xiong, Sen Lin, Joris Goetze, et al. Thermally stable and regenerable platinum-tin clusters for propane dehydrogenation prepared by atom trapping on ceria [J]. Angew Chemie-Inter Edit, 2017, 56: 8986-8991.
- [3] Xu Xin-pei(许鑫培), Wang De-long(王德龙), Yao Yue(姚月), et al. Research progress on chrome dehy-drogenation of propane to propylene catalysts(丙烷脱氢制丙烯铬系催化剂研究进展)[J]. Nat Gas Chem In-dus(天然气化工), 2017, 42(5): 107-113.
- [4] Guo Xiao-hong (郭晓红), Li Ya-nan (李亚男), Zhou Guang-dong (周广栋), et al. Study on dehydrogenation of ethane to ethylene over CO₂ oxide over supported Co-Cr oxide catalyst (负载型 Co-Cr 氧化物催化剂上 CO₂氧化 乙烷脱氢制乙烯反应的研究)[J]. J Mol Catal (China) (分子催化), 2005, **19**(6): 457-461.
- [5] Shao Huai-qi(邵怀启), Zhong Shun-he(钟顺和).
 Study on dehydrogenation of propane in CO₂ with MoO₃-V₂O₅/SiO₂ catalyst (CO₂氧化丙烷脱氢 MoO₃-V₂O₅/SiO₂催化剂研究) [J]. *J Mol Catal*(China)(分子催化), 2004, 18(2): 97-92.
- [6] Huang Yan (黄彦), Wang Guo-jia (王国甲), Yu Jian-feng (于剑锋), et al. Oxygen-free dehydrogenation and oxidative dehydrogenation of isobutane over Cr₂ (MoO₄)₃, Fe₂ (MoO₄)₃ catalyst (异丁烷在 Cr₂ (MoO₄)₃、Fe₂ (MoO₄)₃催化剂上的无氧脱氢与氧化脱氢)[J]. J Mol Catal(China) (分子催化), 1997, 11 (3): 221-225.
- [7] a. Katsuomi Takehira, Yoshihiko Ohishi, Tetsuya Shishido, et al. Behavior of active sites on Cr-MCM-41 catalysts during the dehydrogenation of propane with CO₂ [J]. J Catal, 2004, 224: 404-416.

b. Yi Ru(意如), Bai Sagala(萨嘎拉), Bao Zhaorigetu (照日格图). Preparation of Pd/MCM-41 and its photocatalytic performance for benzene hydroxylation (Pd/ MCM-41 催化剂的制备及其光催化苯羟基化的研究) [J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2016, **30**(6): 583-593.

c. Wang Gai(王改), Yang Dong-hua(杨冬花), Bo Qiong(薄琼), et al. Synthesis and characterization of a multichanne porous MCM-41/Y composite zeolites(具有 多级孔 MCM-41/Y 复合分子筛的合成及表征)[J]. J Mol Catal(China)(分子催化), 2018, **32**(4): 325-333.

- [8] Mentasty L R, Gorriz O F, Cadus L E. Chromium oxide supported on different Al₂O₃ supports: Catalytic propane dehydrogenation[J]. *Indus & Engineer Chem Res*, 1999, 38: 396-404.
- [9] Shee D, Sayari A. Light alkane dehydrogenation over mesoporous Cr₂O₃/Al₂O₃, catalysts[J]. Appl Catal A: Gener, 2010, 389(1): 155-164.
- [10] Michorczyk P, Ogonowski J, Zeńczak K. Activity of chromium oxide deposited on different silica supports in the dehydrogenation of propane with CO₂- A comparative study[J]. J Mol Catal Chem, 2011, 349(1): 1-12.
- [11] Talati A, Haghighi M, Rahmani F. Impregnation vs. coprecipitation dispersion of Cr over TiO₂ and ZrO₂ used as active and stable nanocatalysts in oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene by carbon dioxide[J]. *Rsc Advan*, 2016, 6(50): 44195-44204.
- [12] Fan Zhang, Runxia Wu, Yinghong Yue, et al. Chromium oxide supported on ZSM-5 as a novel efficient catalyst for dehydrogenation of propane with CO₂[J]. Micro Mes Mater, 2011, 145: 194–199.
- [13] Piotr Michorczyk, Jan Ogonowski, Piotr Kustrowski, et al. Chromium oxide supported on MCM-41 as a highly active and selective catalyst for dehydrogenation of propane with CO₂[J]. Appl Catal A: Gener, 2008, 349: 62-69.
- [14] Saliha Kilicarslan, Meltem Dogan, Timur Dogu. Cr incorporated MCM-41 type catalysts for isobutane dehydrogenation and deactivation mechanism[J]. *Indus & Engineer Chem Res*, 2013, **52**: 3674-3682.
- [15] Adolfovich L A, Nailevna M A, Eduardovich B G, et al. Modification by SiO₂ of alumina support for light alkane dehydrogenation catalysts[J]. Catal, 2016, 6: 1-6.
- [16] Jichang Lu, Husheng Hao, Liming Zhang, et al. The investigation of the role of basic lanthanum (La) species on the improvement of catalytic activity and stability of HZSM-5 material for eliminating methanethiol (CH₃SH)

[J]. Appl Catal B: Environ, 2018, 237: 185-197.

- [17] Dedong He, Liming Zhang, Yutong Zhao, et al. Recycling spent Cr adsorbents as catalyst for eliminating methylmercaptan[J]. Environ Sci & Technol, 2018, 52: 3669-3675.
- [18] Xuejun Shi, Shengfu Ji, Kai Wang, et al. Oxidative dehydrogenation of ethane with CO₂ over novel Cr/SBA-15/ Al₂ O₃/FeCrAl monolithic catalysts [J]. Ener Fuels, 2008, 22(6): 3631-3638.
- [19] Kilicarslan S, Dogan M, Dogu T. Cr incorporated MCM-41 type catalysts for isobutane dehydrogenation and deactivation mechanism [J]. *Indus & Engineer Chem Res*, 2013, 52(10): 3674-3682.
- [20] Hoang D L, Dittmar A, Radnik J, et al. Redox behaviour of La-Cr compounds formed in CrO_x/La₂O₃, mixed oxides and CrO_x/La₂O₃/ZrO₂, catalysts [J]. Appl Catal A: Gener, 2003, 239(1): 95-110.
- [21] Merryfield R, Mcdaniel M, Parks G. An XPS study of the phillips Cr/silica polymerization catalyst [J]. J Catal, 1982, 77(2): 348-359.
- [22] Dedong He, Jie Yu, Yi Mei, et al. The effects of Cr addition in HZSM-5 on its structure, physicochemical and catalytic properties for methyl mercaptan abatement [J]. *Catal Commun*, 2018, **112**: 31–34.
- [23] Rossi S De, Casaletto M, Ferraris G, et al. Chromia/zirconia catalysts with Cr content exceeding the monolayer. A comparison with chromia/alumina and chromia/silica for isobutane dehydrogenation [J]. Appl Catal A: Gener, 1998, 167: 257-270.
- [24] Zhao X, Wang X. Synthesis, characterization and catalytic application of Cr-SBA-15 mesoporous molecular sieves[J]. J Mol Catal A: Chem, 2007, 261: 225-231.
- [25] Weckhuysen B M, Verberckmoes A A, Debaere J, et al. In situ UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy—on line activity measurements of supported chromium oxide catalysts: relating isobutane dehydrogenation activity with Crspeciation via experimental design [J]. J Mol Catal A: Chem, 2000, 151: 115–131.
- [26] Santamaría-González J, Mérida-Robles J, Alcántara-Rodríguez M, et al. Catalytic behaviour of chromium supported mesoporous MCM-41 silica in the oxidative dehydrogenation of propane[J]. Catal Lett, 2000, 64: 209– 214.
- [27] Cavani F, Koutyrev M, Trifirò F, et al. Chemical and physical characterization of alumina-supported chromiabased catalysts and their activity in dehydrogenation of isobutane[J]. J Catal, 1996, 158: 236-250.

- [28] Lei Zhang, Yanhui Zhao, Hongxing Dai, et al. A comparative investigation on the properties of Cr-SBA-15 and CrOx/SBA-15[J]. Catal Today, 2008, 131: 42-54.
- [29] Jayeon Baek, Hyeong Jin Yun, Danim Yun, et al. Preparation of highly dispersed chromium oxide catalysts supported on mesoporous silica for the oxidative dehydrogenation of propane using CO₂: Insight into the nature of catalytically active chromium sites [J]. ACS Catal, 2012, 2: 1893-1903.
- [30] Santamaría-Gonzúlez J, Mérida-Robles J, Alcántara-Rodríguez M, et al. Catalytic behaviour of chromium supported mesoporous MCM-41 silica in the oxidative dehydrogenation of propane[J]. Catal Lett, 2000, 64(2/4): 209-214.
- [31] Fang D, Zhao J, Liu S, et al. Relationship between Cr-Al Interaction and the performance of Cr-AlO catalysts for isobutane dehydrogenation [J]. Mod Res Catal, 2015, 4 (2): 50-58.

Preparation of Cr/MCM-41 Catalyst and Its Application for Nonoxidative Dehydrogenation of Propane

ZHANG Ya-liu^{1,3}, YANG Shuang², SHI Mian^{1,3}, MEI Yi^{1,3}, LUO Yong-ming², HE De-dong^{1, 2, 3}

 Faculty of Chemical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China;
 Faculty of Environmental Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China;

3. The Higher Educational Key Laboratory for Phosphorus Chemical Engineering of Yunnan Province, Kunming 650500, China)

Abstract: In this work, Cr/MCM-41 catalysts (named as Cr/MCM-41_{-adsorbed} and Cr/MCM-41_{-impregnated}) were prepared by column adsorption method and traditional impregnation method, respectively, and they were applied for the non-oxidative dehydrogenation of propane. The reaction conditions such as temperature, space velocity, and pressure were optimized. Moreover, catalytic activity of the catalysts prepared by the two methods was compared under the optimal conditions, with reaction temperature of 630 °C, space velocity of 4500 mL \cdot h⁻¹ \cdot g⁻¹, and pressure of 0.1 MPa. Furthermore, XRD, SEM-mapping, XPS, UV-Vis, H₂-TPR were used to characterize and analyze the physicochemical property of the catalyst. The results show that Cr(VI), Cr(III) and α -Cr₂O₃ were detected in both Cr/MCM-41-ad and Cr/MCM-41-imp. Among them, XRD and SEM-mapping results showed that the Cr crystal obtained on Cr/MCM-41-ad has a small particle size and good dispersibility; It is indicated by UV-vis, XPS and TPR that Cr/MCM-41-imp catalyst prepared by the adsorption method allows Cr to be highly dispersed, avoided the formation of inactive isolated Cr(VI), thereby improving the catalytic activity of propane dehydrogenation. Therefore, the chromium-based catalyst prepared by the adsorption method has a certain reference for the dehydrogenation of propane to propylene.

Key words: propane; propylene; non-oxidative dehydrogenation; Cr/MCM-41