

文章编号: 1001-3555(2007)02-0132-07

# 制备方法对 Cr/Si-2 催化剂在 CO<sub>2</sub> 氧化乙烷脱氢制乙烯反应中的催化性能的影响

赵新红<sup>1,2</sup>, 李顺清<sup>1,2</sup>, 杨柯利<sup>1,2</sup>, 王晓来<sup>1\*</sup>

(1. 中国科学院兰州化学物理研究所 羰基合成与选择氧化国家重点实验室, 兰州 730000;

2. 中国科学院研究生院, 北京 10039)

**摘要:** 采用直接水热合成法和浸渍法制备了相同 Cr 含量的 Cr/Si-2 催化剂, 并在常压固定床微反应器上, 考察了它们在 CO<sub>2</sub> 或者 N<sub>2</sub> 气氛下的乙烷脱氢制乙烯反应中的催化性能及稳定性. 由于存在逆水煤气反应和 Boudouard 反应, CO<sub>2</sub> 能显著促进乙烷的脱氢反应. 不论是在 CO<sub>2</sub> 还是在 N<sub>2</sub> 气氛下, 直接水热法制备的催化剂均比浸渍法制备的催化剂显示出更好的催化性能. 高价态的 Cr 物种被认为是催化剂具有高活性的关键. 在 CO<sub>2</sub> 气氛下的乙烷脱氢制乙烯反应中, 浸渍法制备的催化剂比水热法制备的催化剂失活更快, 催化剂失活速率的差异可能与它们的氧化还原性质有关. 然而在 N<sub>2</sub> 气氛下的乙烷脱氢制乙烯反应中, 这两种方法制备的催化剂失活速率差异不大.

**关键词:** Cr/Si-2; 水热合成; 浸渍; 乙烷; 二氧化碳; 脱氢; 乙烯

中图分类号: O632.32 文献标识码: A

近十年来, CO<sub>2</sub> 氧化乙烷脱氢制乙烯反应受到了人们很大的关注, 该反应同 O<sub>2</sub> 氧化乙烷制乙烯反应相比有一定的优势, 这已经被许多研究者所证实<sup>[1-4]</sup>. 截至目前, 金属氧化物<sup>[1, 5]</sup>, K-Cr-Mn/SiO<sub>2</sub><sup>[6, 7]</sup>, Cr/SiO<sub>2</sub><sup>[3, 8]</sup>, Ga/TiO<sub>2</sub><sup>[9, 10]</sup>, Cr/金刚石<sup>[11]</sup>, Cr/H-ZSM-5<sup>[4]</sup>, CaO-CeO<sub>2</sub><sup>[2, 12]</sup>, Fe-Mn/Si-2<sup>[13]</sup>, Mo<sub>2</sub>C/SiO<sub>2</sub><sup>[14]</sup>, Cr/Ts-1<sup>[15]</sup>, Co-MCM-41<sup>[16, 17]</sup> 和 Cr-MSU-1<sup>[18]</sup> 等催化剂已经被应用到 CO<sub>2</sub> 氧化乙烷制乙烯反应当中. 在这些催化剂当中, 负载的铬基催化剂显示出了优异的催化性能. 然而, 大部分的催化剂都是采用常规浸渍法制备的, 很少涉及到其它方法. 我们采用两种方法: 直接水热合成法和浸渍法制备了相同 Cr 含量的 Cr/Si-2 催化剂, 并采用各种谱学技术对这两种不同方法制备的样品进行了详细的表征. 所制备的这两种样品被用于 CO<sub>2</sub> 氧化乙烷制乙烯反应当中, 并初步探讨了催化剂的催化性能与其物理化学性质之间的关系.

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备

Cr/Si-2 催化剂的制备采用了两种不同的制备

方法, 水热合成法的典型步骤如下: 0 °C 强烈搅拌下首先将一定量的 NBu<sub>4</sub> OH (Aldrich, 20% 的甲醇溶液) 缓慢滴加到 22 g 的 TEOS 中, 滴加完毕后于室温下强烈搅拌 2 h, 然后将 10 mL 蒸馏水和 1 g Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O 所形成的溶液缓慢加入到上述混合物中, 加入完毕后于 70 °C 下继续搅拌 1 h, 最后将余下的蒸馏水加入, 转入内衬为聚四氟乙烯的不锈钢水热合成釜中, 置于 170 °C 烘箱中恒温晶化 90 h, 取出冷却后过滤, 并用蒸馏水清洗, 500 °C 下煅烧 5 h 除去模板剂, 得到产物, 记为 Cr/Si-2<sub>DHT</sub>, 纯 Si-2 的合成采用与 Cr/Si-2<sub>DHT</sub> 相同的制备方法只是在前体中不加入金属盐. 常规浸渍法制备过程如下: 将一定量的 Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O 的水溶液与载体 Si-2 混合搅拌均匀, 浸渍过夜, 然后在不断搅拌下于 120 °C 干燥 6 h, 500 °C 下焙烧 5 h 即可得到 Cr/Si-2<sub>IMP</sub> 催化剂. 两种不同方法制备的催化剂的 Cr 的含量均为 1.28%.

### 1.2 催化剂的表征

催化剂样品的 X-射线粉末衍射 (XRD)、N<sub>2</sub> 吸附/脱附和程序升温还原 (TPR) 的表征参见文献 [15]. 漫反射紫外-可见光谱分析 (DR UV-Vis) 是

收稿日期: 2006-03-09; 修回日期: 2006-05-08.

作者简介: 赵新红, 男, 1979 年生, 博士生. Tel: 13239620429, E-mail: Licpzhaoxh@yahoo.com.cn.

\* 通讯联系人.

在 Shimadzu UV-240 光度计上进行的. 积碳量是用差重法进行测量的. 当催化反应在 650 °C 下进行 5 h 后, 迅速冷却并测量催化剂的重量变化情况, 最后计算得出结果.

### 1.3 催化剂的性能测试

催化活性的测定采用常压固定床微型反应器, 反应管为  $\phi 8 \times 180$  mm 的石英管, 催化剂用量 0.4 g, 反应气 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 和 CO<sub>2</sub> (或 N<sub>2</sub>) 通过质量流速计分别

$$\text{C}_2\text{H}_6 \text{ 转化率} = 1 - (2 \times n_{\text{C}_2\text{H}_6}) / (2 \times n_{\text{C}_2\text{H}_6} + 2 \times n_{\text{C}_2\text{H}_4} + n_{\text{CH}_4})$$

$$\text{C}_2\text{H}_4 \text{ 选择性} = 2 \times n_{\text{C}_2\text{H}_4} / (2 \times n_{\text{C}_2\text{H}_4} + n_{\text{CH}_4})$$

由于积碳的生成与反应时间密切相关并且很难计算, 因此在 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 转化率的计算公式中忽略了转化成积碳的那部分 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>. 所有的试验数据的采集都是在达到预定的反应温度 30 min 后进行的.

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化反应性能测试

#### 2.1.1 不同反应气氛下的乙烷脱氢反应 表 1 列

表 1 Cr/Si-2<sub>DHT</sub> 和 Cr/Si-2<sub>IMP</sub> 催化剂上不同反应温度、不同反应气氛下的乙烷脱氢结果

Table 1 Dehydrogenation of C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> over Cr/Si-2<sub>DHT</sub> and Cr/Si-2<sub>IMP</sub> catalysts in the presence or CO<sub>2</sub> at various temperatures

Catalysts	T (°C)	In the presence of CO <sub>2</sub>				In the presence of N <sub>2</sub>				Ratio of Yield Y <sub>CO<sub>2</sub></sub> /Y <sub>N<sub>2</sub></sub>
		Conv. (%)		Selectivity (%)		Conv. (%)		Selectivity (%)		
		C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>4</sub>	
Cr/Si-2 <sub>DHT</sub>	500	8.25	7.9	95.6	4.4	6.91	6.8	98.5	1.5	1.2
	550	17.3	16.3	94.0	6.0	14.3	13.6	95.3	4.7	1.2
	600	32.0	29.6	92.4	7.6	27.4	25.5	93.2	6.8	1.2
	650	51.7	45.4	87.9	12.1	47.6	42.8	90.0	10.0	1.1
Cr/Si-2 <sub>IMP</sub>	500	8.10	7.7	95.0	5.0	4.9	4.7	97.2	2.8	1.6
	550	16.5	15.4	93.5	6.5	9.5	8.9	94.4	5.6	1.7
	600	30.7	28.3	92.1	7.9	20.6	19.1	92.6	8.4	1.5
	650	49.0	43.0	87.7	12.3	39.3	35.3	89.8	10.2	1.2

Reaction conditions: SV = 9 000 h<sup>-1</sup> mL/g. cat. V(C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>)/V(CO<sub>2</sub> or N<sub>2</sub>) = 12/48

而由于制备方法的不同, 这两个催化剂的催化性能还是显示出了一定的差别. 在 CO<sub>2</sub> 氧化乙烷制乙烯反应中, Cr/Si-2<sub>DHT</sub> 催化剂在所考察的温度范围内的乙烷转化率都稍稍高于 Cr/Si-2<sub>IMP</sub>; 而在 N<sub>2</sub> 气氛下的乙烷脱氢反应中, Cr/Si-2<sub>DHT</sub> 催化剂的催化活性则要比 Cr/Si-2<sub>IMP</sub> 大许多.

对于 Cr/Si-2<sub>DHT</sub> 和 Cr/Si-2<sub>IMP</sub> 这两个催化剂, 无

以 12, 48 mL/min 的流速进入反应器, 反应产物经干燥脱水后由上海天美 GC7890 II 型气相色谱仪在线分析. 产物 CO, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 以及反应物 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 和 CO<sub>2</sub> 的分析均采用 Parapak-Q 柱分析, H<sub>2</sub> 作载气. 反应产物 H<sub>2</sub> 由另外一台上海天美 GC7890 II 型气相色谱仪离线分析, 采用 5A 分子筛色谱柱, 氩气作载气. 乙烷转化率和乙烯选择性的计算方法如下:

出了 Cr/Si-2<sub>DHT</sub> 和 Cr/Si-2<sub>IMP</sub> 催化剂上不同反应温度、不同反应气氛下的乙烷脱氢结果. CO<sub>2</sub> 气氛下的乙烷脱氢反应, 其主要产物是乙烯, 副产物为 CH<sub>4</sub>, CO, H<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O. 在 N<sub>2</sub> 气氛下的乙烷脱氢反应, 除了 CO 和 H<sub>2</sub>O 外, 其它产物同样能被检测到. 从表中可以看出, 对于 Cr/Si-2<sub>DHT</sub> 和 Cr/Si-2<sub>IMP</sub> 这两个催化剂, 无论是在 CO<sub>2</sub> 还是在 N<sub>2</sub> 气氛下, 乙烷的转化率都随着反应温度的升高而显著增加. 然

论是在 CO<sub>2</sub> 还是在 N<sub>2</sub> 气氛下, 乙烯的选择性都随着反应温度的升高而降低. 此外, 这两个催化剂在 CO<sub>2</sub> 气氛下的乙烷脱氢反应中所表现出来的乙烯选择性要稍低于 N<sub>2</sub> 气氛下的乙烯选择性. 另一方面, 在相同的反应条件下, 同 Cr/Si-2<sub>IMP</sub> 催化剂相比 Cr/Si-2<sub>DHT</sub> 催化剂上的乙烯选择性稍高.

在 500 ~ 650 °C 的反应条件下, Cr/Si-2<sub>DHT</sub> 和

Cr/Si-2<sub>IMP</sub>这两个催化剂上都观察到了CO<sub>2</sub>对乙烷产率的促进作用. 从 $Y_{CO_2}/Y_{N_2}$ 的数值可明显看出, 这种促进作用对Cr/Si-2<sub>DHT</sub>催化剂来说是比较小的, 然而在Cr/Si-2<sub>IMP</sub>催化剂上这种促进效应则比较显著. 值得注意的是, 在这两个催化剂上反应温度为550℃时促进效应最大.

2.1.2 催化剂的预处理条件对CO<sub>2</sub>氧化乙烷制乙烯反应的影响 在评价Cr/Si-2<sub>DHT</sub>和Cr/Si-2<sub>IMP</sub>催化剂的性能前, 先在N<sub>2</sub>或H<sub>2</sub>气氛中于600℃下对催化剂预处理1 h. 研究了预处理条件对CO<sub>2</sub>氧化乙烷制乙烯反应的影响, 其结果如图1所示. 从图中

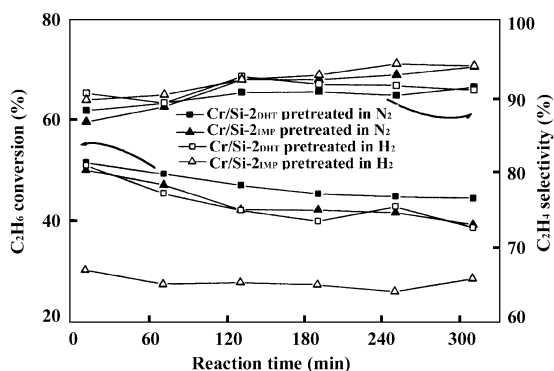


图1 Cr/Si-2<sub>DHT</sub>和Cr/Si-2<sub>IMP</sub>催化剂上预处理条件对CO<sub>2</sub>氧化乙烷制乙烯反应的影响

Fig. 1 Effect of pretreatment atmosphere on the dehydrogenation of C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> with CO<sub>2</sub> over Cr/Si-2<sub>DHT</sub> and Cr/Si-2<sub>IMP</sub> catalysts

Reaction conditions: 650℃, SV = 9 000 h<sup>-1</sup> mL/g. cat.

$V(C_2H_6)/V(CO_2) = 12/48$

可以看出, 对Cr/Si-2<sub>DHT</sub>催化剂来说, H<sub>2</sub>预处理比N<sub>2</sub>预处理更易失活, 尽管其初始转化率几乎相同; 对Cr/Si-2<sub>IMP</sub>催化剂来说, H<sub>2</sub>预处理后初始乙烷转化率仅为30.1%, 而N<sub>2</sub>预处理后初始乙烷转化率为50.0%. 对Cr/Si-2<sub>IMP</sub>催化剂进行H<sub>2</sub>预处理后, 催化剂的稳定性得到改善, 在5 h的反应时间内该催化剂上的乙烷转化率变化不大. 另一方面, 对这两个催化剂不论进行H<sub>2</sub>预处理还是N<sub>2</sub>预处理, 随着反应时间的延长, 乙烯的选择性总体上表现出了增大的趋势.

2.1.3 反应时间对催化剂的催化性能的影响 图2列出了Cr/Si-2<sub>DHT</sub>和Cr/Si-2<sub>IMP</sub>催化剂上乙烷转化率以及乙烯选择性随时间变化的曲线. 从图中可明显看出, 这两个催化剂在CO<sub>2</sub>气氛下的乙烷脱氢制乙烯反应中的乙烷转化率要高于N<sub>2</sub>气氛下的乙烷

转化率. 然而不论是在CO<sub>2</sub>还是在N<sub>2</sub>气氛下的乙烷脱氢反应, 随着反应时间的增加, 这两个催化剂上的乙烷的转化率都显著降低. 另一方面, 我们注意到在CO<sub>2</sub>氧化乙烷制乙烯反应中, Cr/Si-2<sub>DHT</sub>催化剂失活速率较小, 在5 h的反应时间内, Cr/Si-2<sub>DHT</sub>催化剂上的乙烷转化率从51.5%降低到45.1%, Cr/Si-2<sub>IMP</sub>催化剂上乙烷转化率则从50.0%降低到39.8%; 在N<sub>2</sub>气氛下的乙烷脱氢反应中, 这两个催

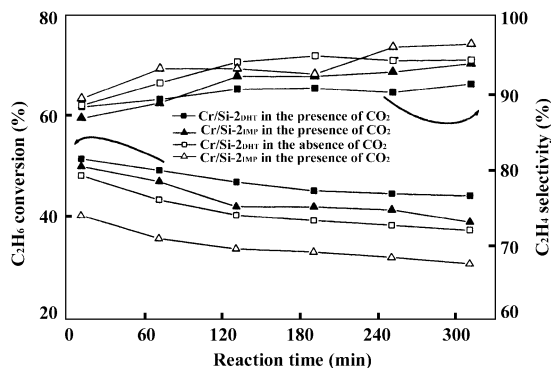


图2 Cr/Si-2<sub>DHT</sub>和Cr/Si-2<sub>IMP</sub>催化剂上反应时间对乙烷脱氢反应的影响

Fig. 2 Effect of time-on-stream on the dehydrogenation of C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> over Cr/Si-2<sub>DHT</sub> and Cr/Si-2<sub>IMP</sub> catalysts

Reaction conditions: 650℃, SV = 9 000 h<sup>-1</sup> mL/g. cat.

$V(C_2H_6)/V(CO_2 \text{ or } N_2) = 12/48$

化剂的失活速率差异不大, 然而在5 h的反应时间内, Cr/Si-2<sub>DHT</sub>催化剂上的乙烷转化率都显著大于Cr/Si-2<sub>IMP</sub>催化剂上的乙烷转化率.

对于Cr/Si-2<sub>DHT</sub>和Cr/Si-2<sub>IMP</sub>催化剂, 不论是在CO<sub>2</sub>还是在N<sub>2</sub>气氛下的乙烷脱氢反应中, 随着乙烷转化率的下降乙烯选择性增加. 另外, 催化剂在CO<sub>2</sub>气氛下的乙烷脱氢反应中的乙烯选择性要稍稍低于N<sub>2</sub>条件下的选择性.

## 2.2 催化剂的表征

Si-2、Cr/Si-2<sub>DHT</sub>和Cr/Si-2<sub>IMP</sub>的BET比表面积分别为410, 420和387m<sup>2</sup>/g. 从这组数据可以看出, 载体Si-2的比表面积并没有因为浸渍硝酸铬而显著下降; 另外, 还可以看出浸渍法制备的Cr/Si-2<sub>IMP</sub>催化剂的比表面积要稍小于直接水热合成法制备的Cr/Si-2<sub>DHT</sub>催化剂的比表面积.

图3为新鲜的以及在CO<sub>2</sub>氧化乙烷脱氢反应5 h后的Cr/Si-2<sub>DHT</sub>和Cr/Si-2<sub>IMP</sub>催化剂的XRD图谱. 从图中可以看出, 不论是新鲜的还是反应后的Cr/Si-2<sub>DHT</sub>和Cr/Si-2<sub>IMP</sub>催化剂的衍射图谱均与纯Si-2

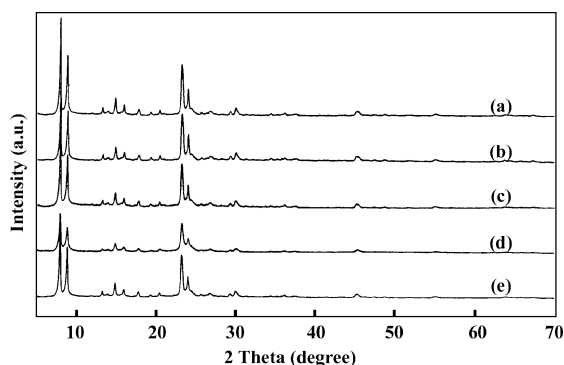


图3 新鲜的以及在 CO<sub>2</sub> 气氛下反应 5 h 后的 Cr/Si-2<sub>DHT</sub> 和 Cr/Si-2<sub>IMP</sub> 催化剂的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of fresh Cr/Si-2<sub>DHT</sub> and Cr/Si-2<sub>IMP</sub> together with that of after 5 h reaction in the presence of CO<sub>2</sub> (a) Si-2, (b) fresh Cr/Si-2<sub>DHT</sub>, (c) fresh Cr/Si-2<sub>IMP</sub>, (d) Cr/Si-2<sub>DHT</sub> after 5 h reaction in the presence of CO<sub>2</sub>, (e) Cr/Si-2<sub>IMP</sub> after 5 h reaction in the presence of CO<sub>2</sub>

的图谱相似, 并且所有的图谱都与典型的 MEL 拓扑结构分子筛的衍射图案相一致<sup>[19, 20]</sup>. 这个结果表明, 在反应过程中, 分子筛的骨架结构没有发生变化. 此外, 不论是在反应前还是在反应后的催化剂的 XRD 图谱上都没有检测到 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的衍射峰, 这表明 Cr 物种是以高分散的形式存在于 Si-2 基体上, 且反应前后 Cr 物种的分散度没有发生大的变化.

图4为焙烧后的 Cr/Si-2<sub>DHT</sub> 和 Cr/Si-2<sub>IMP</sub> 催化

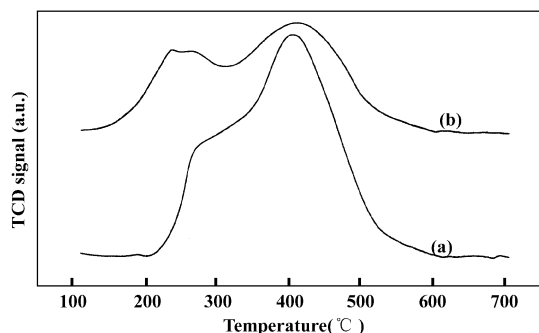


图4 焙烧后的 Cr/Si-2<sub>DHT</sub> 和 Cr/Si-2<sub>IMP</sub> 催化剂的 H<sub>2</sub>-TPR 图谱

Fig. 4 H<sub>2</sub>-TPR curves of calcined Cr/Si-2<sub>DHT</sub> and Cr/Si-2<sub>IMP</sub> catalysts.

(a) Cr/Si-2<sub>DHT</sub>, (b) Cr/Si-2<sub>IMP</sub>

剂的程序升温还原图谱. 从图中可以看出, 在 200 ~ 600 °C 的温度区间内 Cr/Si-2<sub>IMP</sub> 催化剂有两个还

原峰, 而在相同的温度区间内在 Cr/Si-2<sub>DHT</sub> 催化剂的 TPR 图谱上可以探测到一个弱的肩峰和一个强的主峰. 在低温下 (240 ~ 260 °C) 下的氢气消耗峰可归属于多铬酸盐到 Cr(III)O<sub>x</sub> 的还原, 第二个在高温下的还原峰 (405 °C) 可归属于单铬酸盐到 Cr(III)O<sub>x</sub> 的还原<sup>[21, 22]</sup>. 值得注意的是, Cr/Si-2<sub>IMP</sub> 催化剂的还原峰面积仅仅相当于 Cr/Si-2<sub>DHT</sub> 的 65%, 这个结果表明 Cr/Si-2<sub>DHT</sub> 催化剂上有更多的可还原的高价态的 Cr 物种.

图5为新鲜的以及在 CO<sub>2</sub> 气氛下的乙烷脱氢反应中反应了 5 h 后的 Cr/Si-2<sub>DHT</sub> 和 Cr/Si-2<sub>IMP</sub> 催化剂的漫反射紫外-可见光谱. 在新鲜的 Cr/Si-2<sub>DHT</sub> 和 Cr/Si-2<sub>IMP</sub> 催化剂的漫反射紫外-可见光谱中可以看

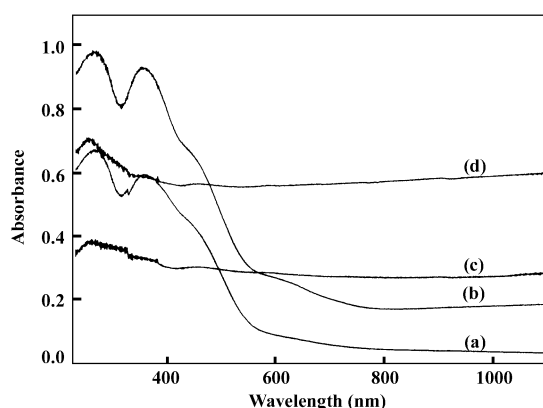


图5 新鲜的以及在 CO<sub>2</sub> 气氛下反应 5 h 后的 Cr/Si-2<sub>DHT</sub> 和 Cr/Si-2<sub>IMP</sub> 催化剂的漫反射-紫外可见图谱

Fig. 5 UV-Vis diffuse reflectance spectra of fresh Cr/Si-2<sub>DHT</sub> and Cr/Si-2<sub>IMP</sub> catalysts as well as the catalysts after 5 h reaction in the presence of CO<sub>2</sub>

(a) fresh Cr/Si-2<sub>DHT</sub>, (b) fresh Cr/Si-2<sub>IMP</sub>, (c) Cr/Si-2<sub>IMP</sub> after 5 h reaction under CO<sub>2</sub>, (d) Cr/Si-2<sub>DHT</sub> after 5 h reaction under CO<sub>2</sub>

到: 紫外区 265 nm 和 350 nm 处出现了两个强的吸收峰, 这两个吸收峰可归属于单铬酸盐中的 O-Cr(VI) 的电荷跃迁; 445 nm 处还出现了一个弱的肩峰, 该峰可归属于多铬酸盐中的 O-Cr(VI) 的电荷跃迁; 而在 611 nm 处归属于 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 或者 CrO<sub>x</sub> 簇中的八面体 Cr(III) 的吸收峰仅仅在新鲜的 Cr/Si-2<sub>IMP</sub> 催化剂的漫反射紫外-可见光谱中可以被检测到<sup>[21]</sup>. 上述结果间接表明 Cr/Si-2<sub>IMP</sub> 催化剂上的高价态的 Cr 物种的量要少于 Cr/Si-2<sub>DHT</sub>, 这个结果与 H<sub>2</sub>-TPR 的结果相一致. 反应后的 Cr/Si-2<sub>DHT</sub> 和 Cr/Si-2<sub>IMP</sub> 催化剂的漫反射紫外-可见光谱与新鲜催化剂的图谱

有很大的不同. 当 Cr/Si-2<sub>DHT</sub>和 Cr/Si-2<sub>IMP</sub>催化剂在 CO<sub>2</sub>氧化乙烷制乙烯反应中反应 5 h 后, 除了一个弱的 265 nm 处的谱带外, 其它的谱带全部消失. 因此, 我们推测在 CO<sub>2</sub>氧化乙烷制乙烯反应过程中多铬酸盐被全部还原成了低价态的 Cr 物种, 而单铬酸盐则被部分地还原成了低价态的 Cr 物种.

表 2 Cr/Si-2<sub>DHT</sub>和 Cr/Si-2<sub>IMP</sub>催化剂上的反应后的积炭量和 BET 比表面积数据

Table 2 The coke amounts and BET surface areas of Cr/Si-2<sub>DHT</sub> and Cr/Si-2<sub>IMP</sub> after the dehydrogenation of C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> with CO<sub>2</sub> or N<sub>2</sub> for 5 h

	Reaction atmosphere	Amount of coke (%)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)
Cr/Si-2 <sub>DHT</sub>	CO <sub>2</sub>	0.64	371
	N <sub>2</sub>	0.70	364
Cr/Si-2 <sub>IMP</sub>	CO <sub>2</sub>	0.58	369
	N <sub>2</sub>	1.31	353

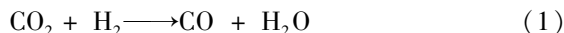
者 N<sub>2</sub>气氛下的脱氢反应进行 5 h 后, 这两个催化剂的比表面积都有一定程度的下降, 但下降的幅度较小, 这表明在反应过程中催化剂的孔结构没有发生大的改变, 这个结果与上文中 XRD 的结果相一致. 反应后催化剂比表面积的下降究其原因, 可能是由于部分孔道被反应中生成的积碳堵塞所致.

许多学者研究了铬基催化剂上 CO<sub>2</sub>或者惰性气体条件下的低碳烷烃脱氢反应<sup>[3-8, 11, 22, 23]</sup>, 认为在 CO<sub>2</sub>气氛下的烷烃脱氢反应遵循氧化还原机理<sup>[3, 6-8, 11, 23]</sup>. 高价态的 Cr 物种被认为是催化剂具有高活性的关键<sup>[4, 23]</sup>. 人们还发现 Cr/SiO<sub>2</sub>和 Cr-MCM-41 催化剂在 CO<sub>2</sub>氧化低碳烷烃脱氢反应过程中存在失活现象<sup>[3, 23]</sup>. 通过对反应前后催化剂的表征, 找出了催化剂失活的原因, 认为催化剂的失活是由于在反应过程中高活性的 Cr(VI)物种被还原成了低活性的 Cr(III)<sup>[23]</sup>. 在我们的研究当中, 程序升温还原和漫反射紫外-可见光谱的结果表明: 同浸渍法制备的 Cr/Si-2<sub>IMP</sub>相比, 直接水热合成法制备的 Cr/Si-2<sub>DHT</sub>催化剂上有更多可还原的高价态的 Cr 物种. 假若如前人所言, Cr(VI) (或者高价态的其它 Cr 物种)是低碳烷烃脱氢反应的主要活性物种的话, 那么这两种方法所制备的催化剂在 CO<sub>2</sub>氧化乙烷制乙烯反应中的催化性能的差异就可以得到很好的解释.

关于 CO<sub>2</sub>对乙烷脱氢反应的促进效应, 逆水煤

Cr/Si-2<sub>DHT</sub>和 Cr/Si-2<sub>IMP</sub>催化剂上的积碳量以及反应后的 BET 比表面积的数据均列于表 2 中. 从表中可以看出, 在 CO<sub>2</sub>气氛下反应后的 Cr/Si-2<sub>DHT</sub>和 Cr/Si-2<sub>IMP</sub>催化剂上的积碳量分别为 0.64% 和 0.58%; 在 N<sub>2</sub>条件下的积碳量分别为 0.70% 和 1.31%. 此外从表中还可以看出, 当乙烷在 CO<sub>2</sub>或

气反应(1)和 Boudouard 反应(2)可能在其中扮演了重要角色.



反应(1)把 H<sub>2</sub>和 CO<sub>2</sub>转化成 CO 和 H<sub>2</sub>O 从而拉动乙烷的脱氢反应朝生成乙烯的反应方向进行, 加快了反应的速率. 同时, 反应(2)可以消除催化剂表面上沉积的碳, 改善了催化剂的稳定性. 反应中生成的 CO 与上面的这两个反应是密切相关的. CO<sub>2</sub>气氛下反应后的 Cr/Si-2<sub>DHT</sub>和 Cr/Si-2<sub>IMP</sub>催化剂上的积碳量要少于 N<sub>2</sub>条件下的积碳量就可能是由于反应(2)的存在. 另一方面, CO<sub>2</sub>能把 Cr(III)氧化成高价态的 Cr 物种, 从而维持了催化剂的高活性<sup>[4, 23, 24]</sup>.

Takehira 等人考察了 CO<sub>2</sub>氧化丙烷制丙烯反应中, O<sub>2</sub>或者 H<sub>2</sub>预处理对 Cr-MCM-41 催化剂的催化性能的影响, 推断 CO<sub>2</sub>的氧化能力不足以维持 Cr 物种处在较高的 Cr(VI)O<sub>4</sub>的状态, 因此导致了催化剂在反应过程中活性下降<sup>[23]</sup>. 在本文的研究中, 我们发现 H<sub>2</sub>预处理后的 Cr/Si-2<sub>IMP</sub>催化剂在 CO<sub>2</sub>氧化乙烷制乙烯反应中的初始活性要远小于 Cr/Si-2<sub>DHT</sub>催化剂. 我们推测 H<sub>2</sub>还原后的 Cr/Si-2<sub>IMP</sub>催化剂表面的 Cr(III)物种在引入反应物后不能被氧化到较高的价态, 但在 Cr/Si-2<sub>DHT</sub>催化剂表面的 Cr(III)物种却可以至少是部分能被氧化到较高的价

态. 这就很好地解释了这两个催化剂在反应中的催化性能的差异.

在 CO<sub>2</sub> 或者 N<sub>2</sub> 气氛下的乙烷脱氢反应中, Cr/Si-2<sub>IMP</sub> 和 Cr/Si-2<sub>DHT</sub> 催化剂也存在失活的问题. 漫反射紫外-可见光谱的结果表明: CO<sub>2</sub> 氧化乙烷制乙烯反应过程中 Cr/Si-2<sub>IMP</sub> 和 Cr/Si-2<sub>DHT</sub> 催化剂上的多铬酸盐被全部还原成了低价态的 Cr 物种, 而单铬酸盐则被部分地还原成了低价态的 Cr 物种. 催化剂上的 Cr 物种的价态变化可能导致了催化剂的失活. 此外, 催化剂的程序升温还原试验结果表明 Cr/Si-2<sub>IMP</sub> 上的高价态的 Cr 物种更容易被还原. 基于以上描述, Cr/Si-2<sub>IMP</sub> 催化剂在反应中的高的失活速率就可以被理解.

### 3 结 论

研究了不同方法制备的 Cr/Si-2<sub>DHT</sub> 和 Cr/Si-2<sub>IMP</sub> 催化剂上的 CO<sub>2</sub> 或者 N<sub>2</sub> 气氛下的乙烷脱氢反应. 不论是在 CO<sub>2</sub> 或者 N<sub>2</sub> 气氛下, 直接水热合成法制备的 Cr/Si-2<sub>DHT</sub> 催化剂都比浸渍法制备的 Cr/Si-2<sub>IMP</sub> 催化剂显示出更好的催化性能. 高价态的 Cr 物种决定了催化剂在反应中的催化性能. 逆水煤气反应和 Boudouard 反应增强了催化剂的活性和稳定性. 在 CO<sub>2</sub> 氧化乙烷制乙烯反应中, 水热法制备的催化剂要比浸渍法制备的催化剂性能更稳定, 然而该催化剂仍会随着反应时间的增加而逐渐失活. 催化剂失活速率的差异可能与它们不同的氧化还原性质有关.

#### 参考文献:

[1] Nakagawa K, Okamura M, Ikenaga N, *et al.* *Chem. Commun.* [J], 1998, 1 025

[2] Valenzuela R X, Bueno G, Solbes A, *et al.* *Top. Catal.* [J], 2001, **15**: 181

[3] Wang S, Murata K, Hayakawa T, *et al.* *Appl. Catal. A* [J], 2000, **196**: 1

[4] Mimura N, Takahara I, Inaba M, *et al.* *Catal. Commun.* [J], 2002, **3**: 257

[5] Nakagawa K, Kajita C, Ikenaga N, *et al.* *Chem. Lett.* [J], 2000, 1 100

[6] Krylov O V, Mamedov A Kh, Mirzabekova S R, *et al.* *Catal. Today*[J], 1995, **24**: 371

[7] Krylov O V, Mamedov A Kh, Mirzabekova S R, *et al.* *Ind. Eng. Chem. Res.* [J], 1995, **34**: 474 [8]

Wang S, Murata K, Hayakawa T, *et al.* *Catal. Lett.* [J], 1999, **63**: 59

[9] Nakagawa K, Kajita C, Ide Y, *et al.* *Catal. Lett.* [J], 2000, **64**: 215

[10] Nakagawa K, Kajita C, Okumura K, *et al.* *J. Catal.* [J], 2001, **203**: 87

[11] Nakagawa K, Kajita C, Ikenaga N, *et al.* *J. Phys. Chem. B.* [J], 2003, **107**: 4 048

[12] Valenzuela R X, Bueno G, Corber n V C, *et al.* *Catal. Today.* [J], 2000, **61**: 43

[13] Longya Xu, Jinxiang Liu, Hong Yang, *et al.* *Catal. Lett.* [J], 1999, **62**: 185

[14] Solymosi F, Németh R. *Catal. Lett.* [J], 1999, **62**: 197

[15] Xinhong Zhao, Xiaolai Wang. *Catal. Commun.* [J], 2006, **7**: 633

[16] Li Ya-nan (李亚男), Guo Xiao-hong (郭晓红), Zhou Guang-dong (周广栋), *et al.* *Chin. J. Catal.* (催化学报) [J], 2005, **26**: 591

[17] Li Ya-nan (李亚男), Guo Xiao-hong (郭晓红), Zhou Guang-dong (周广栋), *et al.* *Chem. J. Chin. Univer.* (高等学校化学学报) [J], 2005, **26**: 1 122

[18] Liu Li-cheng (刘立成), Li Hui-quan (李会泉), Cai Wei-quan (蔡卫权), *et al.* *Acta. Phys. Chim. Sin.* (物理化学学报) [J], 2005, **21**: 1 311

[19] Bibby D M, Milestone N B, Aldridge L P. *Nature.* [J], 1979, **280**: 664

[20] Kokotailo G T, Chu P, Lawton S L, *et al.* *Nature.* [J], 1978, **275**: 119

[21] Weckhuysen B M, Wachs I E, Schoonheydt R A. *Chem. Rev.* [J], 1996, **96**: 3 327

[22] Wang Y, Ohishi Y, Shishido T, *et al.* *J. Catal.* [J], 2003, **220**: 347

[23] Takehira K, Ohishi Y, Shishido T, *et al.* *J. Catal.* [J], 2004, **224**: 404

[24] Takahara I, Chang W C, Mimura N, *et al.* *Catal. Today* [J], 1998, **45**: 55

## Effect of Preparation Methods on the Performance of Cr/Si-2 Catalysts during the Dehydrogenation of Ethane to Ethylene with CO<sub>2</sub>

ZHAO Xin-hong<sup>1,2</sup>, LI Shun-qing<sup>1,2</sup>, YANG Ke-li<sup>1,2</sup>, WANG Xiao-lai<sup>1\*</sup>

- (1. *State Key Laboratory for Oxo Synthesis and Selective Oxidation, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China;*
2. *The Graduate University of the Chinese Academy of Sciences, BeiJing 10039, China*)

**Abstract:** Dehydrogenation of ethane in the presence or absence of CO<sub>2</sub> over Cr/Si-2 catalysts prepared by different methods was investigated. The dehydrogenation of ethane was enhanced by CO<sub>2</sub> because of the existence of the reverse water gas shift reaction and the Boudouard reaction. Cr/Si-2<sub>DHT</sub> catalysts prepared by direct hydrothermal synthesis showed higher catalytic activity compared to Cr/Si-2<sub>IMP</sub> by impregnation in both the presence and absence of CO<sub>2</sub>. Chromium species with high oxidation state was considered the key of higher catalytic activity. The different deactivation rate between Cr/Si-2<sub>IMP</sub> and Cr/Si-2<sub>DHT</sub> catalysts during the reaction could be correlated with their different redox properties.

**Key words:** Cr/Si-2; Hydrothermal synthesis; Impregnation; Ethane; Carbon dioxide; Dehydrogenation; Ethylene