

文章编号: 1001-3555(2013)02-0131-07

钾对铬催化剂脱氢环化反应的影响

李品红^{1,2}, 朱刚利^{1,3}, 宋焕玲^{1,3*}, 夏春谷^{1*}

(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, 甘肃 兰州 730000;

2. 中国科学院大学, 北京 10049;

3. 中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所, 江苏 苏州 215123)

摘要: 采用等体积分步浸渍法制备了不同 K₂O 含量的 K-Cr₂O₃/Al₂O₃ 催化剂, 并用 BET、XPS、UV-Vis、H₂-TPR、NH₃-TPD 和 TG 等技术对催化剂进行了表征, 考察了催化剂对二异丁烯(2, 4, 4-三甲基戊烯)脱氢环化为对二甲苯的催化性能. 结果表明, K 不仅可以降低氧化铝载体的酸性, 而且促进了活性组分 Cr 在载体表面的分散. K₂O 含量为 1.5% 时, 催化剂的脱氢环化性能达到最佳.

关键词: 氧化铬; 钾; 对二甲苯; 脱氢环化

中图分类号: TQ519; O643.32 **文献标志码:** A

对二甲苯(PX)是石油化工的重要产品, 主要用于对苯二甲酸(PTA)的生产. 随着聚酯工业的快速发展, PX 的需求量迅速攀升, 中国已成为世界上 PX 的第一消费大国. 但国内 PX 的产能尚不能满足需求. 目前, PX 基本来源于石化工业, 例如混合二甲苯的抽提、甲苯歧化、芳烃异构化等. 近年来, 以可再生资源通过高效催化反应获取化工原料成为关注的热点, 生物基 PX 工艺, 即先以生物基丁醇脱水生产异丁烯(IB), 通过异丁烯二聚, 然后二异丁烯(DIB)脱氢环化获取 PX^[1], 将为 PX 拓宽一条基于生物质的非石油新生产路线. 二异丁烯脱氢环化为 PX 的过程是其中重要的环节, 催化剂的研究则是其中的关键. 有文献报道 Cr 催化剂可被用于各种烃类脱氢反应^[2-6]. 在脱氢反应中, 由于反应温度较高, 会出现催化剂积碳^[4], 原料裂解严重^[5] 以及稳定性和选择性不高^[6] 等问题. 在脱氢环化反应中也同样存在这样的问题. 可加入助剂对催化性能进行改善, 例如用碱金属修饰铬催化剂^[7-8]. 目前, 研究碱金属改性的 Cr 催化剂用于 DIB 脱氢环化反应的研究文献较少. 我们制备并表征了 K 修饰的负载型 Cr 催化剂, 考察了催化剂脱氢环化反应性能, 并探讨了 K 对催化剂的影响.

1 实验部分

1.1 催化剂制备

催化剂采用等体积浸渍法制备, 载体为 γ -Al₂O₃ 小球, 粒径约 1.5 ~ 1.7 mm. 载体于 600 °C 焙烧 4 h 后与不同量的硝酸钾溶液混合, 浸渍 10 h 后, 在红外干燥箱中干燥, 然后在马弗炉中 600 °C 焙烧 4 h, 再以同样的处理方式浸渍硝酸铬, 制得 K₂O 的质量分数分别为 0、0.75%、1.5%、3.0%、4.5% 的 Cr₂O₃/Al₂O₃ 催化剂, 其中 Cr 含量为 6.8% (以 Cr₂O₃ 质量计). 分别标记为 ACr、ACrK0.75、ACrK1.5、ACrK3、ACrK4.5.

1.2 催化剂评价

催化剂脱氢环化反应性能评价在固定床催化反应装置上进行, 不锈钢反应器内径为 18 mm, 催化剂装填量为 10 mL. 以工业 DIB 为原料, 纯度 >99%, 其中 2, 4, 4-三甲基-1-戊烯为 77.3%, 2, 4, 4-三甲基-2-戊烯为 22.0%. 反应条件: 压力 0.1 MPa, 反应温度 500 °C, N₂ 为稀释气, DIB/N₂ = 1(摩尔比), 原料空速 LHSV 为 2 h⁻¹. 反应前催化剂先以 50% H₂/N₂ 混合气于 500 °C 还原 0.5 h, 再用 N₂ 吹扫 0.5 h. 反应后的产物经过冷凝器后, 分离为气相产物和液相产物, 气相产物中主要由 C₁-C₄ 烃类构成, 以在线气相色谱分析(配有 Hayesep D 填充柱, TCD 热导检

收稿日期: 2013-01-06; 修回日期: 2013-03-12.

基金项目: 苏州市科技局应用基础研究计划(SYG201219).

作者简介: 李品红(1987-), 男, 湖北恩施人, 硕士.

* 通讯联系人, 夏春谷, E-mail: cgxia@licp.cas.cn, 宋焕玲, E-mail: hlsong2012@sinano.ac.cn.

测器). 冷凝收集到的液相产物每隔 5 min 取一次样, 并以装有 SE-54 石英毛细管柱(0.25×30 m) FID 检测器的气相色谱定量分析其组成. 各主要组分以 GC-MS 定性分析(Agilent 6890N).

1.3 催化剂表征

催化剂的比表面积和孔径分布在美国 Micromeritics 公司 Tristar II 上测试, 前处理条件为 300 °C 脱气 3 h. H₂-TPR 测试: 装填催化剂 85 mg, N₂ 气氛下 200 °C 吹扫 3 h 后, 通入 H₂ 浓度为 5% 的 H₂/N₂ 混合气还原, 气体流速为 40 mL/min, 升温速率 10 °C/min, 还原温度 100 ~ 700 °C. NH₃-TPD 测试: 催化剂 100 mg, N₂ 气氛下 200 °C 保持 3 h 后降至 100 °C, 吸附氨至饱和, 在流速为 50 mL/min 的 N₂ 气流中以 10 °C/min 升温脱附至 500 °C. XPS 测试在英国 Thermo Fisher Scientific 公司 ESCALAB 210 型光电子能谱仪上进行, 步长为 0.1 eV, 以 C1s (284.6 eV) 为定标标准校正. 热重测试在 METTLER 公司 TGA/DSC-1 上进行, 取 12 ~ 15 mg 催化剂, 空气流速 50 mL/min, 以 10 °C/min 的速率从室温升到 800 °C. 采用带积分球附件的 Lambda 650S 紫外-可见光谱仪(Perkin Elmer 公司)进行紫外-可见反射光谱测试.

2 结果与讨论

2.1 比表面和孔结构分析

从表 1 的表征结果可以看出, 在负载 K 之后, 催化剂比表面、孔径和孔容都稍有下降, 可能是添加的 K 附着在载体孔内壁上. 而且当 K 负载量较低时(0.75% ~ 1.5%), 并没有显著改变催化剂的物理结构.

表 1 K-Cr₂O₃/Al₂O₃ 催化剂的比表面积、孔径和孔容结果
Table 1 Specific surface area, pore size and pore volume results of K-Cr₂O₃/Al₂O₃ catalysts

K ₂ O/%	S _{BET} /(m ² · g ⁻¹)	V/(cm ³ · g ⁻¹)	d/nm
0	144.4	0.44	9.4
0.75	136.0	0.38	9.4
1.5	137.7	0.38	9.3
3.0	126.2	0.36	9.3
4.5	126.4	0.36	8.9

2.2 新鲜催化剂的表面特性

对不同 K₂O 含量的 K-Cr₂O₃/Al₂O₃ 催化剂进行了 XPS 表征, 见图 1(A). 由图 1(A) 可知, 不同 K₂O 含量的催化剂的 Cr2p 峰型存在差异, 其 Cr2p_{3/2} 峰都包含两个峰, 分别位于 E_b = 577 和 579 eV 附近, 这两个峰分别归属于 Cr³⁺ 和 Cr⁶⁺ [9]. Cr 在催化剂中会以不同的价态存在, 主要取决于负载量、焙烧温度、载体的性质、铬的前驱体等因素 [4, 10-13]. 当 Al₂O₃ 为催化剂的载体时, Cr 在催化剂的表面以 Cr³⁺ 和 Cr⁶⁺ 的形式存在, 在高分散的铬催化剂上 Cr⁶⁺ 的比例相对提高, 并且与载体的作用较强 [2, 13]. 随着 Cr 含量的升高并超过单层分散后, Cr 物种趋向聚集, Cr³⁺ 的比例上升, 直到在催化剂表面形成较大的团聚体, 以单体、团簇和晶体的状态存在 [2, 7]. 如图 1 所示, 加入助剂 K 后, Cr⁶⁺ 相对 Cr³⁺ 的比例有所提高. 根据 Cavani 和 Rombi 的报道 [8, 10], K 的加入以 K₂CrO₄ 和 K₂Cr₂O₇ 的形式稳定了 Cr⁶⁺ 的存在, Cr⁶⁺ 与载体之间存在更强的相互作用, 使得 Cr 物种在催化剂表面分散性更好.

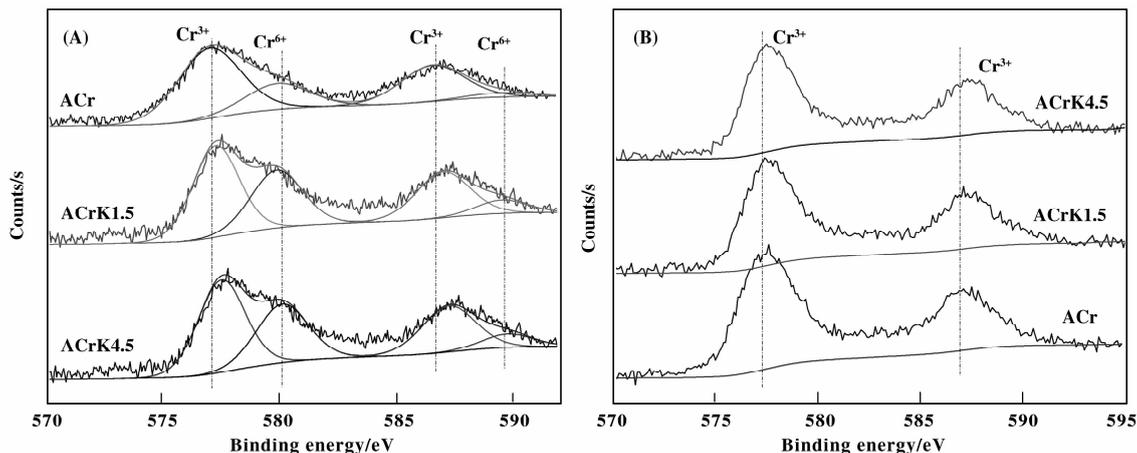


图 1 不同 K₂O 含量的 K-Cr₂O₃/Al₂O₃ 催化剂的 XPS 谱图

Fig. 1 XPS spectra of K-Cr₂O₃/Al₂O₃ catalysts with different K₂O contents, (A) before reduction, (B) after reduction

拟合图 1(A) 中 $\text{Cr}2p_{3/2}$ 峰, 计算 Cr^{6+} 与 Cr^{3+} 的比例, 得到的结果列于表 2. 随着 K 负载量的增加, Cr^{6+} 与 Cr^{3+} 的比例随之增加, 而且表面的 Cr 与 Al 物种的比例 $n_{(\text{Cr})}/n_{(\text{Al})}$ 同步升高, 表明 K 的加入有

利于 Cr 在载体表面的分散. 从表 2 还可以看出, E_b ($\text{Cr}2p_{3/2}$) 值随着 K 负载量的增加而向高结合能位移, 这说明 K 增强了 Cr 与 Al_2O_3 载体之间的相互作用.

表 2 不同 K_2O 含量的 $\text{K-Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 XPS 结果

Table 2 XPS results of $\text{K-Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts with different K_2O contents

Catalysts	Eb ($\text{Cr}2p_{3/2}$)/eV		$\text{Cr}^{6+}/\text{Cr}^{3+}$	$n_{(\text{Cr})}/n_{(\text{Al})}$
	Cr^{3+}	Cr^{6+}		
ACr	576.2	578.9	0.28	4.3%
ACrK1.5	576.7	579.5	0.50	6.1%
ACrK4.5	577.5	579.9	0.56	6.5%

2.3 还原催化剂的表面特性

用于脱氢环化反应的 $\text{K-Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂在使用前需对其进行还原处理. 使活性组分 Cr 以催化反应所需的价态存在. 图 1(B) 为不同 K_2O 含量的 $\text{K-Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂还原后的 XPS 谱. 催化剂还原后, 其表面 $\text{Cr}2p_{3/2}$ 峰形尖锐, 没有明显的肩峰, 半高宽度减少. 这说明催化剂表面 Cr 组分所在的化学环境与能量状态发生了变化, Cr^{6+} 物种被还原为 Cr^{3+} 物种. 与新鲜催化剂相比, 还原后催化剂表面 Cr 与 Al 物种的比例 $n_{(\text{Cr})}/n_{(\text{Al})}$ 基本不变, 说明催化剂经过还原后, 其表面活性组分 Cr 的分散程度并没有改变.

2.4 紫外-可见漫反射光谱表征结果

图 2 为不同 K_2O 含量 $\text{K-Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 UV-Vis DRS 谱. 图中显示, $\text{K-Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂在 278 和 366 nm 处有强吸收带, 这是表面 Cr^{6+} 与 O^{2-} 之间的电子转移造成的^[12, 14-16]. 随着 K 含量的增加, 这两个谱带均有所加强, 表明催化剂表面 Cr^{6+} 的比例随着 K 含量的升高而增大, 与 XPS 的表征结果吻合. 催化剂在 463 nm 和 600 nm 处也有吸收带, 在 600 nm 处的吸收带并不明显, 这两个谱带归属于 Cr^{3+} 的 $d-d$ 电子跃迁^[7].

2.5 H_2 -TPR 表征

图 3 为不同 K_2O 含量 $\text{K-Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 TPR 曲线. 不含 K 时, 催化剂在 352 °C 出现一个还原峰(a 峰), 为与载体结合较弱的 Cr^{6+} 被还原为 Cr^{3+} 的 H_2 消耗峰^[3], 文献[4, 17]表明, 载体为 Al_2O_3 的 Cr 催化剂上, 高价 Cr 只能被还原为 Cr^{3+} . 然而, 含 K 的 Cr 催化剂在更高温度出现第二个还原峰(b 峰), 并随着 K 的增加, a、b 两个还原峰均

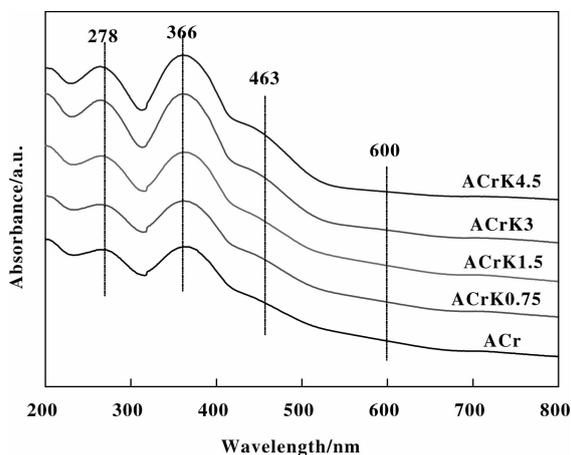


图 2 不同 K_2O 含量的 $\text{K-Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 UV-Vis DRS 谱

Fig. 2 UV-Vis DRS spectra of $\text{K-Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts with different K_2O contents

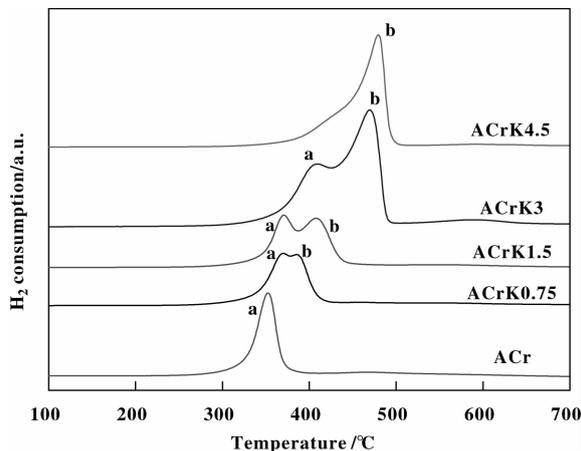


图 3 不同 K_2O 含量的 $\text{K-Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 H_2 -TPR 谱
Fig. 3 H_2 -TPR profiles of $\text{K-Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts with different K_2O contents

向高温段移动. 这表明催化剂的还原性随 K 的增加而降低. 这是由于 K 与 Cr 发生了作用, 形成了新的物种, Cavani^[10] 等认为 K 的加入会形成 K_2CrO_4 和 $K_2Cr_2O_7$ 形式的物质. 催化剂还原性的降低可能是由于 K_2CrO_4 和 $K_2Cr_2O_7$ 相比于其他物种的 Cr^{6+} 在较高温度还原 ($600 \sim 700 \text{ }^\circ\text{C}$)^[7]. 值得注意的是, 还原峰 a 也随着 K 的增加而向高温区移动, 这说明 K 也降低了其他 Cr^{6+} 物种的还原性. 另外, 加入 K 后, 催化剂的总 H_2 消耗量有所增加, 也说明 K 的加入提高了 Cr^{6+} 的比例.

2.6 NH_3 -TPD 表征

为考察 K 的修饰对 Cr 催化剂表面酸性的影响, 进行了催化剂 NH_3 吸脱附测试, 图 4 为不同 K_2O 含量 K- Cr_2O_3/Al_2O_3 催化剂的 NH_3 -TPD 谱图. 如图所示, 催化剂出现两个 NH_3 脱附峰, 分别在 $185 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $280 \text{ }^\circ\text{C}$ 附近, 归属于弱酸位和中强酸位. K 的加入, 且随着 K 量的增加, 弱酸位的峰强度明显降低, 峰面积计算表明 K 对弱酸位的作用更为显著.

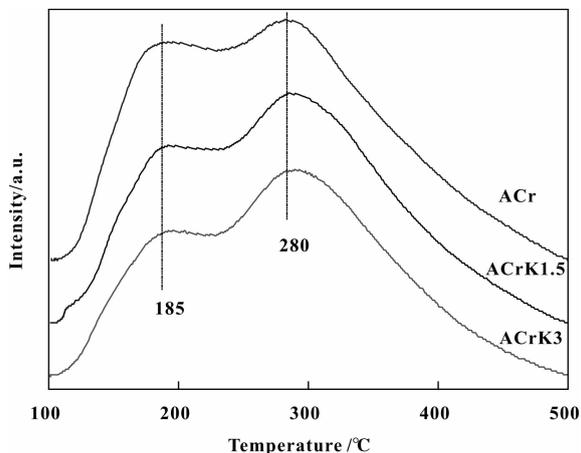


图 4 不同 K_2O 含量的 K- Cr_2O_3/Al_2O_3 催化剂的 NH_3 -TPD 谱

Fig. 4 NH_3 -TPD profiles of K- Cr_2O_3/Al_2O_3 catalysts with different K_2O contents

2.7 催化剂的脱氢环化反应性能

DIB 在 K- Cr_2O_3/Al_2O_3 催化剂上的脱氢环化反应产物分离为气相产物和液相产物. 其中气相产物主要由二异丁烯的解聚产物异丁烯和其他裂解产物 ($C_1 \sim C_3$ 烃) 构成, 组成如表 3 所示. 从表中趋势可知, K 的加入有效的抑制了原料的裂解. 液体产物中主要含有 PX 和 C_8 烃, 以及少量的 C_4 和其他副产物. 在反应温度 $500 \text{ }^\circ\text{C}$, 压力 0.1 MPa , 原料液时空速 2 h^{-1} 的条件下, 二异丁烯在 K- Cr_2O_3/Al_2O_3

催化剂上脱氢环化反应结果如图 5 所示, 其中包括液体产物中 PX 的选择性 (图 5a), PX 的收率 (图 5b), 原料的转化率 (图 5c) 以及图 5d 中的液体总收率. 与未添加 K 的 Cr_2O_3/Al_2O_3 催化剂相比, K_2O 含量超过 1.5% 均使催化剂活性下降, PX 选择性、收率及 DIB 转化率在 K_2O 含量 1.5% 时达到最大, 而液体产物总收率在 K_2O 含量 $0.75\% \sim 1.5\%$ 最高. 催化剂表面的酸性位点有利于烯烃的碳正离子化, 参与了烯烃的环化过程^[18], 从上述表征结果也可以看出, 适量 K 的加入可适当调节催化剂酸性位, 且在提高 Cr 的分散性同时, 亦可以适当增强 Cr 与载体的相互作用, 从而有利于脱氢环化反应. 因此, 对于 $6.8\% Cr_2O_3/Al_2O_3$ 催化剂, 适宜的 K_2O 添加量为 1.5% .

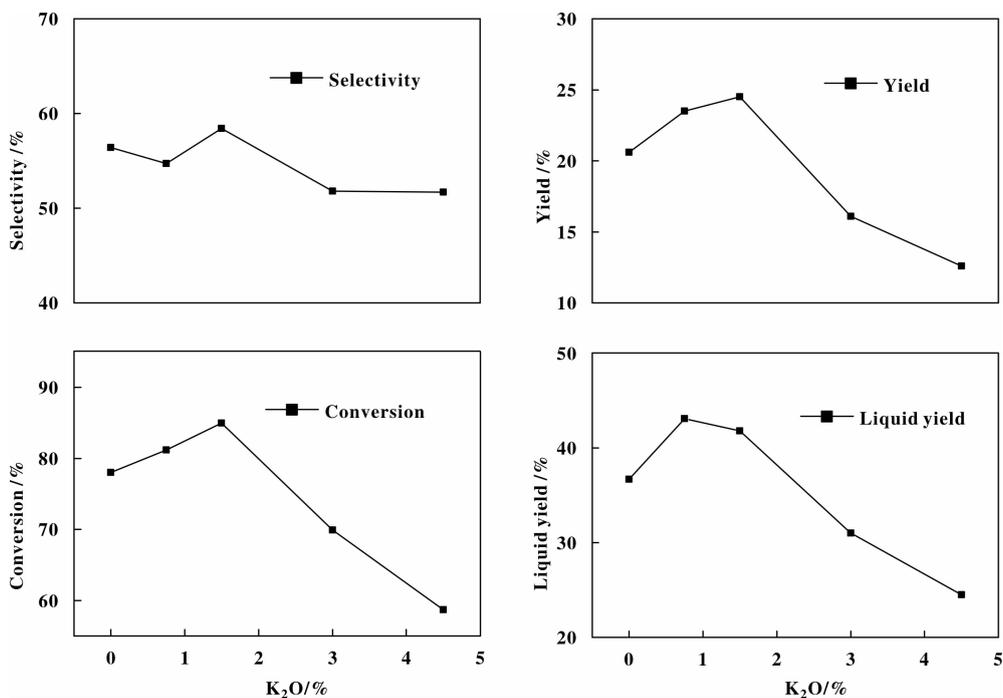
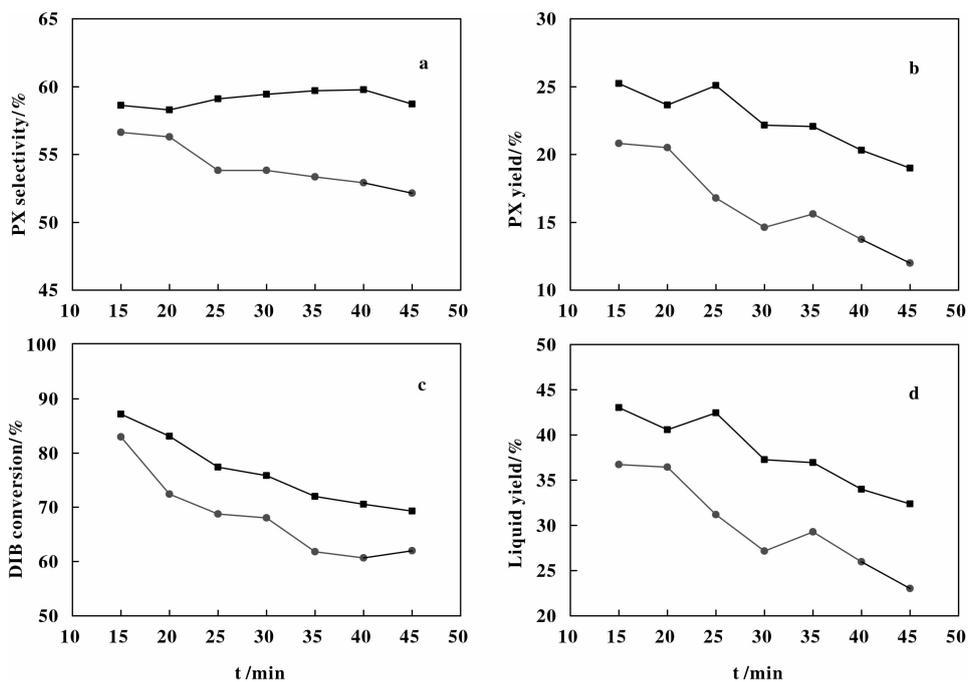
表 3 不同 K_2O 含量催化剂反应所得气相产物分布

Table 3 Gas-product distribution over catalysts with different K_2O contents

$K_2O/\%$	Yield/ $\%$			
	C_1	C_2	C_3	C_4
0	0.5	1.7	1.3	56.1
0.75	0.6	1.3	1.5	40.1
1.5	0.2	1.3	1.1	37.3
3.0	0.4	1.6	1.5	34.4
4.5	0.4	1.1	1.2	32.6

Reaction conditions: 0.1 MPa , $500 \text{ }^\circ\text{C}$, $DIB/N_2 = 1 : 1$, $LHSV = 2 \text{ h}^{-1}$, reaction time: 20 min

Cr_2O_3/Al_2O_3 和含 $1.5\% K_2O$ 的 K- Cr_2O_3/Al_2O_3 上二异丁烯脱氢环化反应结果随反应时间的变化见图 6. 由图 6 可知, 在液体产物中 PX 的选择性 (图 6a), PX 的收率 (图 6b), 原料的转化率 (图 6c) 以及液体收率 (图 6d) 上, 含 $1.5\% K_2O$ 的 K- Cr_2O_3/Al_2O_3 较 Cr_2O_3/Al_2O_3 有很大程度的提高. 而且 K 的加入使液体产物中 PX 的选择性随时间的变化趋势发生了改变, 由纯 Cr 催化剂上的下降趋势变为基本恒定. 反应 45 min 后, 与反应 15 min 时的数据相比, K- Cr_2O_3/Al_2O_3 催化剂上 PX 的收率下降 6% , 而 Cr_2O_3/Al_2O_3 催化剂上 PX 的收率下降了 9% . 说明 K 的引入在增加了催化脱氢环化反应活性的同时提高了催化剂的稳定性. 随着反应的进行, 催化剂的性能下降, 可能是由于反应过程中形成的积碳覆盖了催化剂的活性中心.

图5 DIB 在不同 K₂O 含量的 K-Cr₂O₃/Al₂O₃ 催化剂上的反应结果Fig.5 Results of diisobutylene dehydrocyclization on K-Cr₂O₃/Al₂O₃ catalysts with different K₂O contentsReaction conditions: 0.1 MPa, 500 °C, DIB/N₂=1 : 1, LHSV=2 h⁻¹, reaction time: 20 min图6 Cr₂O₃/Al₂O₃ 和含 1.5% K₂O 的 K-Cr₂O₃/Al₂O₃ 上二异丁烯脱氢环化反应结果Fig.6 Results of diisobutylene dehydrocyclization on Cr₂O₃/Al₂O₃ and K-Cr₂O₃/Al₂O₃ with 1.5% K₂O loadingReaction conditions: 0.1 MPa, 500 °C, DIB/N₂=1 : 1, LHSV=2 h⁻¹—■— 1.5% K-6.8% Cr₂O₃/Al₂O₃; —●— 6.8% Cr₂O₃/Al₂O₃

2.8 反应后催化剂积碳分析

对反应 1 h 后的催化剂进行 TGA/DSC 测试, 不同 K_2O 含量催化剂的积碳量如表 4 所示. 没有经过 K 修饰的 Cr 催化剂积碳量为 4.1% (质量分数), K_2O 的添加量为 1.5% 时, 积碳量下降为 3.0%, 而 K_2O 的负载量上升到 3% 和 4.5% 后, 催化剂的积碳量分别升高到 4.9% 和 5.4%. 说明少量 K 的加入能降低催化剂的积碳, K 的负载量大于 3% 后, 反而不利于抑制催化剂积碳.

表 4 不同 K_2O 含量的 $K-Cr_2O_3/Al_2O_3$ 催化剂的积碳
Table 4 Carbon deposition of $K-Cr_2O_3/Al_2O_3$ catalysts with different K_2O contents

K_2O content/%	Coke/%
0	4.1
0.75	4.0
1.5	3.0
3.0	4.9
4.5	5.4

DSC 如图 7, 随着 K 的加入, 放热峰的位置基本没有变化, 都处于 365 °C 附近, 积碳主要以无定型碳为主^[19], 这些碳物种可能是导致催化剂活性随反应时间下降的原因.

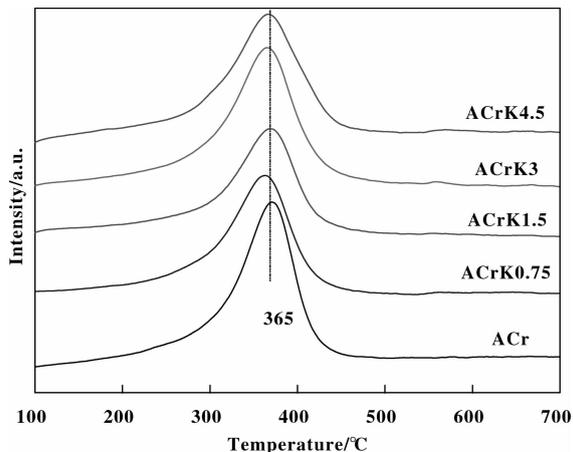


图 7 不同 K_2O 含量的 $K-Cr_2O_3/Al_2O_3$ 催化剂的 DSC 谱

Fig. 7 DSC profiles of $K-Cr_2O_3/Al_2O_3$ catalysts with different K_2O contents

3 结 论

对于 Cr_2O_3/Al_2O_3 催化剂, K 的加入影响了 Cr

催化剂表面物理、化学性质及其催化二异丁烯脱氢环化为对二甲苯的性能. 加入 K 后, 活性组分 Cr 在催化剂表面的分散性得到提高, 促进 Cr 与 Al_2O_3 的相互作用, 形成了较难还原的 Cr^{6+} 物种, 并随着 K 含量的增加而增加. 除此之外, K 的引入减少了催化剂表面的弱酸性位. 适量 K 的加入有利于提高催化剂上脱氢环化反应的活性和稳定性 ($K_2O = 1.5%$), 与不含钾的催化剂相比, 初始转化率提高 7%, PX 收率提高 4.9%, 液体产物总收率增加 7.1%. 尽管 K 没有改变脱氢环化反应中的积碳类型, 但适量 K 能有效地抑制积碳量, 1.5% K 可使积碳量降低 1.1%.

参考文献:

- [1] GOVE Inc. Integrated process to selectively convert renewable isobutanol to p-xylene [P]. US Pat Appl, US, 0087000, 2011.
- [2] Weckhuysen B M, Schoonheydt R A. Alkane dehydrogenation over supported chromium oxide catalysts [J]. *Catalysis Today*, 1999, **51**: 223-232.
- [3] Gaspar A, Brito J, Dieguez L. Characterization of chromium species in catalysts for dehydrogenation and polymerization [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2003, **203**: 251-266.
- [4] Gorrioz O F, Cortes Corberan V, Fierro J L G. Propane dehydrogenation and coke formation on chromia-alumina catalysts: effect of reductive pretreatments [J]. *Industrial & engineering chemistry research*, 1992, **31**: 2670-2674.
- [5] Sohn J R, Ryu S G, Kim H W. Acidic property and catalytic behavior of chromium oxide-zirconia catalyst [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 1998, **135**: 99-106.
- [6] Hoang D L, Farage S, Dittmar A, et al. Studies on $CrO_x/La_2O_3/ZrO_2$ catalysts modified by Mg [J]. *Catalysis Letters*, 2006, **112**: 173-180.
- [7] Rombi E, Cutrufello M, Solinas V, et al. Effects of potassium addition on the acidity and reducibility of chromia/alumina dehydrogenation catalysts [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2003, **251**: 255-266.
- [8] Rombi E, Gazzoli D, Cutrufello M, et al. Modifications induced by potassium addition on chromia/alumina catalysts and their influence on the catalytic activity for the oxidative dehydrogenation of propane [J]. *Applied Surface Science*, 2010, **256**: 5576-5580.
- [9] Xingnan Y, Weiming H, Yinghong Y, et al. Ethyl-

- benzene dehydrogenation to styrene in the presence of carbon dioxide over supported chromia catalysts [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2004, **25**: 581–585.
- [10] Cavani F, Koutyrev M, Trifiro F, *et al.* Chemical and physical characterization of alumina-supported chromia-based catalysts and their activity in dehydrogenation of isobutane [J]. *Journal of Catalysis*, 1996, **158**: 236–250.
- [11] Cutrufello M, De Rossi S, Ferino I, *et al.* Preparation, characterisation and activity of chromia - zirconia catalysts for propane dehydrogenation [J]. *Thermochemical Acta*, 2005, **434**: 62–68.
- [12] Puurunen R L, Weckhuysen B M. Spectroscopic study on the irreversible deactivation of chromia/alumina dehydrogenation catalysts [J]. *Journal of Catalysis*, 2002, **210**: 418–430.
- [13] Vuurman M A, Hardcastle F D, Wachs I E. Characterization of $\text{CrO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts under ambient conditions: Influence of coverage and calcination temperature [J]. *Journal of molecular catalysis*, 1993, **84**: 193–205.
- [14] Gaspar A, Dieguez L. Distribution of chromium species in catalysts supported on $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ and performance in dehydrogenation [J]. *Journal of Catalysis*, 2003, **220**: 309–316.
- [15] Weckhuysen B M, Verberckmoes A A, Buttiens A L, *et al.* Diffuse reflectance spectroscopy study of the thermal genesis and molecular structure of chromium-supported catalysts [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1994, **98**: 579–584.
- [16] Weckhuysen B M, Wachs I E, Schoonheydt R A. Surface chemistry and spectroscopy of chromium in inorganic oxides [J]. *Chemical reviews*, 1996, **96**: 3327–3350.
- [17] Derossi S, Ferraris G, Fremiotti S, Garrone E, *et al.* Propane dehydrogenation on chromia/silica and chromia/alumina catalysts [J]. *Journal of Catalysis*, 1994, **148**: 36–46.
- [18] Davis B H. Alkane dehydrocyclization mechanism [J]. *Catalysis Today*, 1999, **53**: 443–516.
- [19] Castaño P, Elordi G, Olazar M, *et al.* Insights into the coke deposited on HZSM-5, H β and HY zeolites during the cracking of polyethylene [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011, **104**: 91–100.

Diisobutylene Dehydrocyclization over Chromium Catalysts Modified by K

LI Pin-hong^{1,2}, ZHU Gang-li^{1,3}, SONG Huan-ling^{1,3}, XIA Chun-gu¹

(1. State Key Laboratory for Oxo Synthesis and Selective Oxidation, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 73000, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 10049, China;

3. Suzhou Institute of Nano-Tech and Nano-Bionics, Chinese Academy of Sciences, Suzhou 215123, China)

Abstract: A series of $\text{K-Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts with different K_2O contents for dehydrocyclization of diisobutylene (2, 4, 4-Trimethyl-pentene) were prepared by two-step incipient wetness impregnation. The samples were characterized by BET, XPS, UV-Vis, H_2 -TPR, NH_3 -TPD and TG methods. The dehydrocyclization reaction in the presence of $\text{K-Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts was studied. The results showed that the addition of K can reduce the acidity of the alumina support, and promote the dispersion of Cr on surface of catalysts. The optimal results could be obtained when 1.5% K_2O was loaded.

Key words: chromium oxide; potassium; para-xylene; dehydrocyclization