

• 研究论文 •

## Cr/MSU-1 催化剂中 Cr 含量对 CO<sub>2</sub> 氧化丙烷脱氢反应催化性能的影响

柳海涛<sup>a,b</sup> 李会泉<sup>\*,a,b</sup> 杨玮娇<sup>a,c</sup> 王兴瑞<sup>a,c</sup> 张 懿<sup>a,b</sup>

(<sup>a</sup> 中国科学院过程工程研究所 绿色过程与工程重点实验室 北京 100190)

(<sup>b</sup> 中国科学院过程工程研究所 湿法冶金清洁生产技术国家工程实验室 北京 100190)

(<sup>c</sup> 中国科学院研究生院 北京 100049)

**摘要** 研究了 CO<sub>2</sub> 氧化丙烷脱氢制丙烯高效 wCr/MSU-1 ( $w=2, 4, 6, 8, 10$ , 质量分数, 以 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 计算) 催化剂中 Cr 含量对催化剂结构和催化活性的影响。催化剂活性评价结果表明, 随 Cr 含量的增加, 催化剂的活性呈现先提高后降低的变化趋势。在 600 °C 条件下, 6.0Cr/MSU-1 表现出最佳的催化反应活性, 其中丙烷、CO<sub>2</sub> 转化率分别达到 62.6% 和 22.1%。为明确 Cr 含量对催化剂结构的具体影响, 对催化剂样品进行了 XRD, UV-Vis 和 XPS 表征: 催化剂样品的 XRD 表征发现 Cr/MSU-1 催化剂不仅能够保持良好的 MSU-1 分子筛的孔道结构, 而且活性金属 Cr 在载体表面具有很高的分散度, 随着 Cr 含量的增加催化剂表面形成明显的 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶相; UV-Vis 表征结果证实低 Cr 含量催化剂表面主要以 Cr<sup>6+</sup> 的形式存在, 高 Cr 含量催化剂表面有明显的 Cr<sup>3+</sup> 出现; 反应前后的催化剂 XPS 表征结果进一步证实催化剂表面的 Cr<sup>6+</sup> 与催化反应活性具有良好对应关系。基于上述结果, 我们认为 Cr<sup>6+</sup> 是该催化剂重要的活性中心。

**关键词** Cr/MSU-1 催化剂; 氧化脱氢; CO<sub>2</sub>; 丙烷; 丙烯

## Effect of Cr Content on Catalytic Performance of Cr/MSU-1 Catalysts in Oxidative Dehydrogenation of Propane to Propylene with CO<sub>2</sub>

Liu, Haitao<sup>a,b</sup> Li, Huiquan<sup>\*,a,b</sup> Yang, Weijiao<sup>a,c</sup> Wang, Xingrui<sup>a,c</sup> Zhang, Yi<sup>a,b</sup>

(<sup>a</sup> Key Laboratory for Green Process and Engineering, Institute of Process and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190)

(<sup>b</sup> Engineering Laboratory for Hydrometallurgical Cleaner Production Technology, Institute of Process and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190)

(<sup>c</sup> Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049)

**Abstract** The effects of Cr content on the catalyst structure and catalytic activities have been investigated over Cr/MSU-1 catalyst for oxidative dehydrogenation of propane to propylene with CO<sub>2</sub>. The wCr/MSU-1 catalysts [ $w=2.0, 4.0, 6.0, 8.0, 10.0$ , the quality fraction in the percentage (calculated in Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)] were evaluated and characterized with X-ray diffraction (XRD), diffuse reflectance UV-Vis and X-ray spectroscopy (XPS) techniques. The activity investigation results show that the best catalytic activity, 62.6% of propane conversion with 22.1% of CO<sub>2</sub> conversion, were obtained on 6.0Cr/MSU-1 catalyst at 600 °C. The XRD characterization found that Cr/MSU-1 catalysts could maintain good MSU-1 pore structure and the high dispersion of Cr on catalyst surface. With increasing the Cr content the Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crystal was detected on the catalyst surface. UV-Vis characterization results confirmed that Cr in the low content on the catalyst surface existed mainly in the form of Cr<sup>6+</sup>, whereas it existed mainly in the form of Cr<sup>3+</sup> in the high Cr content catalysts. The characterization results of XPS for the fresh and used catalyst further confirmed that the con-

\* E-mail: hqli@home.ipe.ac.cn; Tel.: 010-62621355

Received October 20, 2008; revised February 11, 2009; accepted April 1, 2009.

中国博士后科学基金面上项目(No. 20080430581)、中石油科技风险创新研究项目(No. 0706D01040408)和中国科学院知识创新方向性项目课题(KGCX2-YW-215-2)资助。

tent of  $\text{Cr}^{6+}$  had a good relationship with the catalytic activity. Based on these studies,  $\text{Cr}^{6+}$  was considered the active sites for this reaction.

**Keywords** Cr/MSU-1 catalyst; oxidative dehydrogenation; carbon dioxide; propane; propylene

随着市场对  $\text{C}_2\sim\text{C}_4$  烯烃需求的迅速增加, 通过催化裂化工艺获取  $\text{C}_2\sim\text{C}_4$  烯烃已经不能满足市场需求, 其中丙烯的供需矛盾显得尤其突出. 为此, 科研人员急需寻求新的丙烯生产工艺. 其中丙烷氧化脱氢是一条极具潜力的工艺路线<sup>[1~4]</sup>. 但在丙烷氧化脱氢过程中, 如果选择  $\text{O}_2$  作为氧化剂,  $\text{O}_2$  的强氧化性会导致原料深度氧化生成  $\text{CO}_x$  的副产物. 而选用  $\text{CO}_2$  作为氧化剂, 不但避免了深度氧化的问题, 也为  $\text{CO}_2$  的化学利用提供了新的途径. 因而,  $\text{CO}_2$  氧化丙烷脱氢技术近期受到广泛关注. 在低碳烷烃氧化脱氢制烯烃反应中, Cr 系催化剂因为具有优异的催化活性而成为当前研究的主要催化剂体系之一<sup>[1]</sup>. 由于新型催化材料的不断出现, 研究人员发现 Cr 掺杂的介孔分子筛在低碳烷烃转化中显示出良好的催化性能<sup>[5~9]</sup>. 在此类催化剂中 Cr 以适当的价态和局部结构高度分散于分子筛表面, 并在反应中表现出独特的氧化还原特征. 其中 Takehira 等<sup>[5]</sup>制备的 Cr-MCM-41 催化剂在 550 °C 下丙烷转化率达到 17%. 深入研究表明, 活性组分四配位的  $\text{Cr}^{6+}$  游离铬在反应中被还原为活性较低的六配位  $\text{Cr}^{3+}$  聚铬物, 氧气和二氧化碳均能通过将  $\text{Cr}^{3+}$  氧化为  $\text{Cr}^{6+}$  而使催化剂得以再生, 但  $\text{CO}_2$  再生效率低于氧气. 缪建文等<sup>[6]</sup>, Zhang 等<sup>[7]</sup>研究了 Cr/SBA-15 催化剂. 结果显示, Cr/SBA-15 催化剂表面存在  $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{Cr}^{5+}$  和  $\text{Cr}^{3+}$  三种价态的 Cr 物种, 随着 Cr 负载量增加,  $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{Cr}^{5+}$  逐渐减少,  $\text{Cr}^{3+}$  逐渐增加, 但他们认为催化剂的活性中心为  $\text{Cr}^{3+}$ . 近期我们的研究<sup>[8,9]</sup>发现 Cr/MSU-1 催化剂对  $\text{CO}_2$  氧化丙烷脱氢反应具有很高的催化活性. 为深入了解 Cr/MSU-1 催化剂的特性和催化活性中心, 本文详细研究了 Cr 含量对催化活性的影响, 并对催化剂样品进行了系统的表征.

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂制备

介孔材料 MSU-1 的制备以  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  为硅源, 非离子型表面活性剂脂肪醇聚氧乙烯醚 A(EO)<sub>9</sub> 为模板剂. 具体合成过程如下: 按照  $n(\text{SiO}_2):n[\text{A}(\text{EO})_9]:n(\text{H}_2\text{O})=1:0.1:250$  物质的量比合成 MSU-1 分子筛, 先配制一定量 A(EO)<sub>9</sub> 溶液、用盐酸调至  $\text{pH}<2$ . 在强烈搅拌下, 将水玻璃滴加到含 A(EO)<sub>9</sub> 的溶液中, 得到半透明产物, 随后室温搅拌 20 h, 沉淀经依次过滤、洗涤和 60 °C 下

干燥 6~8 h 后, 在马弗炉中 600 °C 焙烧 4 h, 得备用载体. 不同 Cr 含量催化剂表示为  $w\text{Cr/MSU-1}$  ( $w$  质量分数, 以  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  计算), 制备方法采用等体积浸渍法. 定量 MSU-1 与  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  水溶液在室温下混合搅拌均匀, 在烘箱中干燥过夜, 将所得样品在空气气氛中升温至 600 °C 焙烧 4 h, 即得所需的催化剂样品.

### 1.2 催化剂活性评价

催化剂在常压微型固定床反应器上进行活性评价. 采用内径为 6 mm 的石英管反应器, 每次实验催化剂用量为 0.2 g.  $\text{C}_3\text{H}_8$  和  $\text{CO}_2$  的流量分别为 3 mL/min 和 9 mL/min, 由质量流量计控制. 采用岛津 14B 型气相色谱仪对反应产物进行在线分析, He 为载气, Porapak QS 填充柱, TCD 检测, 采用归一化计算方法. 具体原料转化率与产品选择性的计算方法见文献<sup>[9]</sup>.

### 1.3 催化剂表征

X 射线衍射分析(XRD)在 X'pert Pro MPDX 射线衍射仪上进行, Cu 靶  $\text{K}\alpha$  射线, 管电压 40 kV, 管电流 30 mA, 扫描每步间隔和时间分别是 0.008°和 10.075 s, 扫描范围 0.5°~5.0°; 对于 10°~80°, 扫描每步间隔和时间 0.017°和 5.08 s. 紫外可见漫反射光谱(DR UV-Vis)在配备积分球附件的 UV-2100 紫外可见光谱仪上进行, 收集范围 200~800 nm,  $\text{BaSO}_4$  做参比. XPS 分析在 AXIS Ultra 型 X 射线光电子能谱仪上进行, 以 Mg  $\text{K}\alpha$  为 X 射线源, 硅 2p 结合能 103.5 eV 作为内标, 用于分析样品表面组成, 数据处理使用 Vision (PR2.1.3) 和 CasaXPS (2.3.12 Dev7).

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{CO}_2$ 与催化剂对脱氢反应的影响

为了考察不同温度下  $\text{C}_3\text{H}_8$  热解脱氢程度、 $\text{CO}_2$  对脱氢反应的促进作用和 Cr/MSU-1 对反应的催化作用, 我们分别在反应器中装填了 0.2 g 的 MSU-1 载体和 6.0Cr/MSU-1 催化剂, 引入  $\text{C}_3\text{H}_8/\text{He}$  (3.0 mL/9.0 mL) 或  $\text{C}_3\text{H}_8/\text{CO}_2$  (3.0 mL/9.0 mL) 的混合气体, 通过  $\text{C}_3\text{H}_8$  转化率比较不同条件下的反应结果(图 1).

由图 1 可知, 当反应器中装填 0.2 g 的 MSU-1 载体时, 在  $<600$  °C 时,  $\text{CO}_2$  对  $\text{C}_3\text{H}_8$  脱氢反应的促进作用不明显. 当温度高于 600 °C 时,  $\text{CO}_2$  存在条件下,  $\text{C}_3\text{H}_8$  转化率明显提高. 这说明在 600 °C 以上  $\text{CO}_2$  对  $\text{C}_3\text{H}_8$  脱氢反

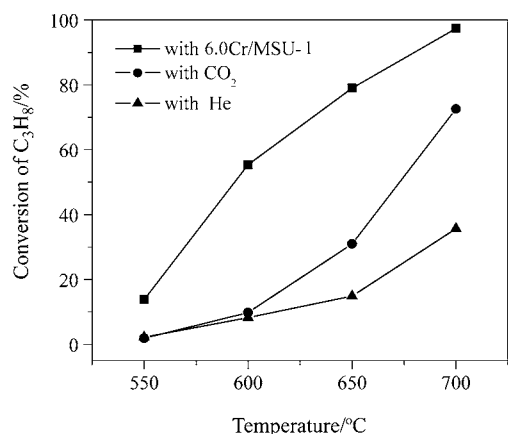


图1 不同温度条件下 CO<sub>2</sub> 对 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 脱氢性能的影响

Figure 1 Effect of CO<sub>2</sub> on C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> dehydrogenation under different temperature

Reaction conditions: MSU-1 0.2 g,  $V(\text{C}_3\text{H}_8) : V(\text{diluent gas}) = (9.0 \text{ mL} : 3.0 \text{ mL})/\text{min}$

应具有明显的促进作用,例如在 700 °C 时, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 转化率由 35.7% 提高到 72.6%。CO<sub>2</sub> 的促进作用主要源于逆水煤气变换反应( $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ )的进行,在较高的反应温度条件下 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 裂解脱氢反应过程明显增强,逆水煤气变换反应通过及时消耗反应产物 H<sub>2</sub>,打破了丙烷脱氢反应的平衡,促使脱氢反应正向进行。如果装载 0.2 g 的 6.0Cr/MSU-1 催化剂,我们会发现催化剂的催化作用明显,即使在较低的反应温度下(550 °C),丙烷转化率仍然达到 13.8%,在 700 °C 时, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 转化率超过 90%,但急剧的丙烷转化会导致丙烷的深度裂解,有部分 C<sub>2</sub> 烃和甲烷生成,目的产物丙烯的选择性明显下降。为了有效考察催化剂对反应的促进作用,减少逆水煤气变换反应对反应的影响,在后续评价实验我们选择的反应温度条件为 600 °C。

## 2.2 不同 Cr 含量 Cr/MSU-1 催化剂活性评价

Cr 含量对 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 与 CO<sub>2</sub> 氧化脱氢反应的影响见表 1。由表可知,随 Cr 含量的升高, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 转化率先稳步提高,在 6.0Cr/MSU-1 催化剂上 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 转化率达到最高的 62.6%。而后, Cr 含量继续提高会导致 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 的转化率下降。但在整个 Cr 含量考察的范围内 Cr/MSU-1 催化剂均表现出较高的催化活性,其中 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 的转化率始终大于 50%。实验中我们发现 Cr 含量的增加会明显影响焙烧后催化剂的颜色, Cr 含量小于 6.0% 时,催化剂颜色由淡黄色逐渐过渡到黄色,进一步提高 Cr 含量催化剂颜色逐渐向绿色过渡。众所周知, CrO<sub>3</sub> 为黄色固体, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为绿色固体(铬绿),因此 Cr 含量的变化引起了金属 Cr 在载体表面的价态变化。Cr 的价态变化必然会对催化剂的活性带来重要影响。基于此,我们对不同 Cr 含量的催化剂样品进行了系统的表征研究。

表 1 不同 Cr 含量对 Cr/MSU-1 催化剂反应性能的影响

Table 1 Effect of Cr content on catalytic performance of Cr/MSU-1 (catalyst 0.2 g,  $V(\text{CO}_2) : V(\text{C}_3\text{H}_8) = (9.0 \text{ mL} : 3.0 \text{ mL})/\text{min}$ , 600 °C)

Catalyst	Conversion/%		Selectivity/%			
	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	CO <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	CH <sub>4</sub>
2.0Cr/MSU-1	51.7	22.3	67.6	8.9	6.9	16.6
4.0Cr/MSU-1	56.7	21.1	67.2	9.9	5.5	17.4
6.0Cr/MSU-1	62.6	26.1	61.6	9.3	7.1	22.0
8.0Cr/MSU-1	50.4	24.3	68.8	7.0	6.0	18.2
10.0Cr/MSU-1	51.8	27.7	68.7	6.3	6.3	18.7

## 2.3 不同 Cr 含量 Cr/MSU-1 催化剂表征

### 2.3.1 XRD 表征

图 2 给出不同 Cr 含量催化剂的 XRD 衍射图。在小角度 XRD 谱图中(a),  $2\theta = 2.2^\circ$  附近出现一个衍射峰,对应于介孔分子筛 MSU-1 的 d100 晶面衍射。伴随 Cr 含量的提高使衍射峰强度变弱,表明 Cr 负载量的提高一定程度上影响了介孔 Cr/MSU-1 结构规整度,而且随着 Cr

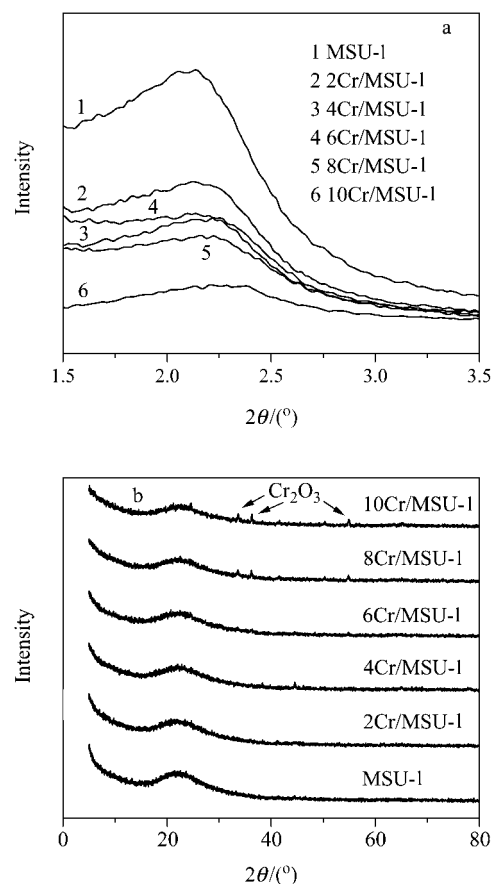


图 2 不同 Cr 含量催化剂 XRD 谱图

Figure 2 XRD patterns of catalysts with different Cr content

含量的提高出现峰形宽化和位置右移现象,说明晶面间距变小.但就整体而言,MSU-1的分子筛结构仍然得以保持.在广角XRD表征谱图中(b)发现,在 $2\theta=22.0^\circ$ 左右的大范围衍射峰是载体无定形 $\text{SiO}_2$ 所致.对于 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 含量为2.0、4.0和6.0的催化剂样品,其衍射图中观察不到晶体 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 的衍射峰,这是Cr在高比表面MSU-1分子筛上高度分散的必然结果.随着Cr含量的不断提高,达到8.0时,谱图中出现微弱的 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 晶相衍射峰,当 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 含量达到10.0时, $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 的衍射峰强度较8.0含量的有所增加.这说明在Cr含量较高时,载体表面开始出现 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 的微晶.但较弱衍射峰强度证明表面 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 在MSU-1分子筛表面仍然有较好的分散度.结合大、小角度XRD表征与催化剂评价结果,我们可以确定在6.0Cr/MSU-1催化剂上,活性金属Cr不但在载体表面具有很好的分散性,而且保持了规整的MSU-1分子筛结构.

### 2.3.2 UV-vis 表征

图3为不同铬含量催化剂的UV-Vis漫反射光谱图,由图可知Cr催化剂样品在紫外区265和350 nm处出现了两个强的吸收峰,这两个峰可归属为四面体配位的单铬酸盐中的 $\text{O}-\text{Cr}^{6+}$ 的电荷跃迁<sup>[1,10,11]</sup>;450和600 nm处的吸收峰通常被归属为八面体配位 $\text{Cr}^{3+}$ 的 $4\text{A}_2\text{g}\rightarrow 4\text{T}_1\text{g}$ 和 $4\text{A}_2\text{g}\rightarrow 4\text{T}_2\text{g}$ 跃迁引起吸收峰,但也有研究人员认为聚合 $\text{Cr}^{6+}$ 物种也会在450 nm处出现吸收峰,不应简单归属于八面体配位 $\text{Cr}^{3+}$ .通过对谱图的详细分析我们更加认同文献[1]的结论,因为我们发现在低Cr含量的2.0Cr/MSU-1催化剂上在450 nm处存在较弱的吸收峰,但在600 nm处没有检测到对应于八面体配位 $\text{Cr}^{3+}$ 吸收峰.而后随着Cr含量的不断增加450 nm处的峰强度相应增强,在Cr含量大于8.0时,我们才可以在600 nm处

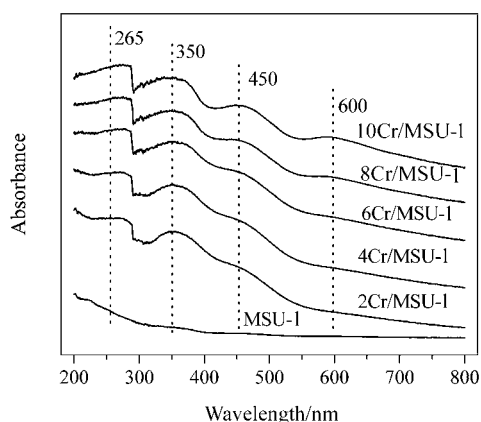


图3 不同Cr含量催化剂的DR UV-Vis谱图

Figure 3 DR UV-Vis patterns of catalysts with different Cr content

检测到可归属于八面体配位 $\text{Cr}^{3+}$ 的电荷跃迁.同时,结合前述XRD结果也证明,催化剂表面金属Cr在Cr含量大于8.0才会检测到 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 晶体.因此,我们可以得出结论:合成的Cr/MSU-1催化剂样品中当Cr含量较低时Cr物种大部分以四面体配位的 $\text{Cr}^{6+}$ 形式存在.但过高的Cr含量会在催化剂表面形成 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 晶体( $\text{Cr}^{3+}$ ),这也导致了催化活性的下降.这一结论与其它研究人员在MCM-41, MCM-48, SBA-15硅基分子筛上发现Cr含量变化对Cr的价态影响相一致<sup>[5,12]</sup>.因此,可以推测金属Cr的这一价态分布特点对具有高比面积的硅基分子筛具有普遍的适用性.

### 2.3.3 XPS 表征

我们通过对Cr/MSU-1催化剂的短期稳定性考察<sup>[9]</sup>发现该催化剂在1 h反应时间内活性即有明显的降低.结合上述XRD和UV-Vis表征我们发现 $\text{Cr}^{6+}$ 物种应当是该催化剂最具活性的初始反应活性中心,为进一步证实高价态的 $\text{Cr}^{6+}$ 物种为丙烷脱氢过程的主要活性中心,我们对6.0Cr/MSU-1催化剂反应前、后的样品进行了XPS表征,其活性金属Cr2p的谱图见图4,其具体的表面Cr物种的浓度变化列于表2.过渡金属Cr具有多种(+2, +3, +4, +5, +6)可变价态,其结合能响应峰值存在一定程度的重叠,这对XPS谱图的解析带来了不便,但通常情况下在无机化合物中Cr主要以稳定的 $\text{Cr}^{6+}$ 和 $\text{Cr}^{3+}$ 两种形式存在<sup>[13]</sup>,本文将Cr物种也按照这两种价态形式进行解析.通过反应前后的谱图分析我们发现对于新鲜的催化剂表面主要有 $\text{Cr}^{6+}$ 和 $\text{Cr}^{3+}$ 两种形式存在,其中 $\text{Cr}^{6+}$ 对应的结合能为580.1 eV (Cr2p3/2)和588.7 eV (Cr2p1/2),表面浓度分别为36.1%和12.7%;相应的 $\text{Cr}^{3+}$ 对应的结合能为576.5 eV (Cr2p3/2)和586.2 eV (Cr2p1/2)<sup>[7,14,15]</sup>,表面浓度分别为31.8%和19.4%.而对于反应后的催化剂样品我们明显发现大量表面 $\text{Cr}^{6+}$

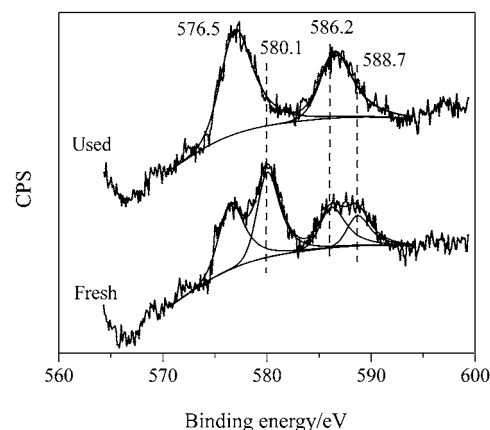


图4 反应前、后6Cr/MSU-1催化剂的XPS谱图

Figure 4 XPS patterns of fresh and used 6Cr/MSU-1 catalysts

表 2 反应前后 Cr/MSU-1 催化剂表面铬物种的浓度变化  
Table 2 The change of Cr percentage on fresh and used catalyst

	Binding energy/eV				Percentage/%			
	Cr <sup>3+</sup>		Cr <sup>6+</sup>		Cr <sup>3+</sup>		Cr <sup>6+</sup>	
	2p <sub>3/2</sub>	2p <sub>1/2</sub>	2p <sub>3/2</sub>	2p <sub>1/2</sub>	2p <sub>3/2</sub>	2p <sub>1/2</sub>	2p <sub>3/2</sub>	2p <sub>1/2</sub>
Fresh catalyst	576.5	586.2	580.1	588.7	31.8	19.4	36.1	12.7
Used catalyst	577.5	587.1	—	—	61.5	38.5	—	—

被丙烷还原为低价态的 Cr<sup>3+</sup>, 仪器配套的软件将其解析为单一 Cr<sup>3+</sup>, 其 Cr<sub>2p3/2</sub> 和 Cr<sub>2p1/2</sub> 结合能分别对应于 577.5 和 587.1 eV, 相应的表面浓度为 61.5% 和 38.5%。随之而来的结果是催化剂活性的明显下降。尽管 Derossi 等<sup>[16]</sup>多年前已经证实高分散的 Cr<sup>3+</sup>也是烷烃脱氢过程活性中心之一, 但我们的研究表明 Cr<sup>6+</sup>相对于 Cr<sup>3+</sup>具有更高的烷烃脱氢反应活性。

### 3 结论

(1) 高温反应条件下(>600 °C) CO<sub>2</sub> 通过逆水煤气变换反应及时消耗了反应生成的氢气, 促使丙烷脱氢反应正向进行, 从而有效提高丙烷转化率。

(2) Cr/MSU-1 催化剂对 CO<sub>2</sub> 氧化丙烷脱氢具有很高的催化活性。不同 Cr 含量催化剂中 6.0Cr/MSU-1 表现出最佳的催化性能, 600 °C 时丙烷的转化率达到 62.6%。

(3) 不同 Cr 含量催化剂的 XRD 和 UV-Vis 表征表明 wCr/MSU-1 催化剂能够保持 MSU-1 的分子筛结构, 同时 Cr 在 MSU-1 分子筛载体上处于高度分散状态。低 Cr 含量时, 催化剂表面存在大量的 Cr<sup>6+</sup>, Cr 含量的提高会逐渐在催化剂表面形成 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶相。反应前后催化剂的 XPS 表征说明 Cr<sup>6+</sup>与催化剂活性紧密相关, 是该反应的活性中心之一。

**致谢** 作者衷心感谢中国科学院王宽诚博士后奖励基金的资助。

### References

- 1 Weckhuysen, B. M.; Wachs, I. E.; Schoonheydt, R. A. *Chem. Rev.* **1996**, 96, 3327.
- 2 Yang, H. P.; Fan, Y. N.; Feng, L. Y.; Qiu, J. H.; Lin, M.; Xu, B. L.; Chen, Y. *Acta Chim. Sinica* **2002**, 60(6), 1006 (in

Chinese).

(杨汉培, 范以宁, 冯令云, 邱金恒, 林明, 许波连, 陈懿, 化学学报, **2002**, 60(6), 1006.)

- 3 Wang, J.; Guo, L.; Meng, X. L.; Wang, D. F.; Sun, H. Z. *Chem. Ind. Eng. Prog.* **2008**, 27(8), 1170 (in Chinese). (王鉴, 郭丽, 孟祥龙, 王登飞, 孙怀志, 化工进展, **2008**, 27(8), 1170.)
- 4 Li, X. K.; Lei, Y.; Jiang, Q.; Zhao, J.; Ji, W. J.; Zhang, Z. B.; Chen, Y. *Acta Chim. Sinica* **2005**, 63(12), 1049 (in Chinese). (李秀凯, 雷宇, 江桥, 赵静, 季伟捷, 张志炳, 陈懿, 化学学报, **2005**, 63(12), 1049.)
- 5 Takehira, K.; Ohishi, Y.; Shishido, T.; Kawabata, T.; Takaki, K.; Zhang, Q. H.; Wang, Y. *J. Catal.* **2004**, 224, 404.
- 6 Miao, J. W.; Zhou, J.; Song, G. H.; Fan, Y. N.; Gong, C. *Chin. J. Inorg. Chem.* **2005**, 21(10), 1541 (in Chinese). (缪建文, 周静, 宋国华, 范以宁, 龚超, 无机化学学报, **2005**, 21(10), 1541.)
- 7 Zhang, X. Z.; Yue, Y. H.; Gao, Z. *Catal. Lett.* **2002**, 83(1-2), 19.
- 8 Liu, L. C.; Li, H. Q.; Zhang, Y. *J. Phys. Chem. B* **2006**, 111(31), 15478.
- 9 Liu, L. C.; Li, H. Q.; Zhang, Y. *Catal. Commun.* **2007**, 8(3), 565.
- 10 Yuan, Z. Y.; Wang, J. Z.; Zhang, Z. L.; Chen, T. H.; Li, H. X. *Microporous Mesoporous Mater.* **2001**, 43, 227.
- 11 Jiménez, L. A.; Rodríguez, C. E.; Maireles, T. P.; Díaz, L.; Mérida, R. J. *Appl. Catal., A: Gen.* **2001**, 218, 295.
- 12 Kustrowski, P.; Chmielarz, L.; Dziembaj, R.; Cool, P.; Vansant, E. F. *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109(23), 11552.
- 13 Harrison, P. G.; Weckhuysen, B. M.; Israel, E. W.; Robet, A. *S. Chem. Rev.* **1996**, 96, 3327.
- 14 Lloyd, N. C.; Daniell, W. *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 10672.
- 15 Anna, M. S.; James, E. C.; John, F. W. *Appl. Surf. Sci.* **1995**, 90, 333.
- 16 Derossi, S.; Ferraris, G.; Fremiotti, S.; Garrone, E.; Ghiotti, G.; Campa, M. C.; Indovina, V. *J. Catal.* **1994**, 148, 36.

(A0810203 Cheng, B.; Fan, Y.)