

# CrO<sub>x</sub>/ZSM-5-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合载体催化剂对丙烷脱氢性能的影响

潘淑倩<sup>1</sup>, 余金鹏<sup>1,2,3,4</sup>, 徐华胜<sup>1,2,3,4</sup>, 周永贤<sup>1,2,3,4</sup>, 尤雅芳<sup>1</sup>, 王鹏飞<sup>1,2,3,4\*</sup>

(1.上海化工研究院有限公司, 上海 200062; 2.上海绿强新材料有限公司, 上海 201608;

3.聚烯烃催化技术与高性能材料国家重点实验室, 上海 200062;

4.上海市聚烯烃催化技术重点实验室, 上海 200062)

**摘要:**将不同质量分数的钠型 ZSM-5 引入氧化铝溶胶制备复合载体, 负载活性组分铬并用于丙烷脱氢催化实验。利用 XRD、XRF、BET、NH<sub>3</sub>-TPD、UV-Vis 等对添加不同 ZSM-5 质量分数的复合载体、催化剂样品进行表征, 考察了不同质量分数 ZSM-5 对催化剂的孔分布、晶体结构、表面酸性、金属存在形式、积碳行为及丙烷脱氢性能的影响。结果表明, 5% ZSM-5 与氧化铝复合, 增加了催化剂表面有利于脱氢反应的弱酸位点比例, 增加了可被还原的 Cr<sup>6+</sup> 及脱氢活性中心不饱和 Cr<sup>3+</sup> 的数量, 有效抑制积碳生成, 提高催化剂的平均反应活性; 当反应温度为 600℃、C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 与 N<sub>2</sub> 体积流量比为 1:15 时, 催化剂的丙烷转化率与丙烯选择性可达 52.0% 和 90.0%。

**关键词:** ZSM-5; 氧化铝; 复合载体; 丙烷脱氢

中图分类号: O643.38

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2020)08-0144-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.08.030

## Effect of CrO<sub>x</sub>/ZSM-5-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite support catalyst on performance of propane dehydrogenation

PAN Shu-qian<sup>1</sup>, YU Jin-peng<sup>1,2,3,4</sup>, XU Hua-sheng<sup>1,2,3,4</sup>, ZHOU Yong-xian<sup>1,2,3,4</sup>,  
YOU Ya-fang<sup>1</sup>, WANG Peng-fei<sup>1,2,3,4\*</sup>

(1. Shanghai Research Institute of Chemical Industry Co., Ltd., Shanghai 200062, China;

2. Shanghai Luqiang New Materials Co., Ltd., Shanghai 201608, China;

3. State Key Laboratory of Polyolefin Catalytic Technology and Performance Materials, Shanghai 200062, China;

4. Shanghai Key Laboratory of Catalysis Technology for Polyolefins, Shanghai 200062, China)

**Abstract:** A composite support is prepared by adding different mass fractions of sodium-type ZSM-5 into alumina sol. Active component chromium is loaded by the composite support and used as catalyst for propane dehydrogenation catalytic experiment. Both the composite support samples with different mass fractions of ZSM-5 and the catalyst samples are characterized by XRD, XRF, BET, NH<sub>3</sub>-TPD, and UV-Vis. The influences of the mass fractions of ZSM-5 on the catalysts' pore distribution, crystal structure, surface acidity, metal existence form, carbon deposition behavior and catalytic performance in propane dehydrogenation are investigated. The results show that the composition between 5% ZSM-5 and alumina increases the proportion of weak acid sites on the surface of catalyst, which is beneficial to the dehydrogenation reaction, increasing the amount of reducible Cr<sup>6+</sup> and the amount of unsaturated Cr<sup>3+</sup> in the dehydrogenation active center, effectively inhibiting the formation of carbon deposit and improving the average reactivity of catalyst. The propane conversion and propylene selectivity over the catalyst reach 52.0% and 90.0%, respectively when the reaction temperature is at 600℃ and the ratio of propane to nitrogen is 1:15.

**Key words:** ZSM-5; alumina; composite support; propane dehydrogenation

丙烯作为一种重要的石油化工基本原料,其需求量逐年增长。近年来丙烷脱氢制丙烯作为一种经济附加值较高的丙烯生产工艺广受关注<sup>[1]</sup>。目前工业上常用的丙烷脱氢制丙烯催化剂主要以铂系和铬系为主<sup>[2-4]</sup>。其中铬系催化剂的丙烷单程转化率

高(48%~65%)<sup>[5]</sup>、成本低、对杂质要求低,具有广阔的发展前景,但存在丙烯选择性低、易积碳失活、需频繁再生等问题<sup>[6]</sup>。因此,开发具有良好丙烯选择性、抗积碳的催化剂是当前的研究重点之一。

对于负载型催化剂,在活性组分一定的情况下,

收稿日期:2019-10-18;修回日期:2020-06-06

基金项目:上海市工业强基专项(GYQJ-20118-1-22)

作者简介:潘淑倩(1995-),女,硕士研究生,研究方向为分子筛催化, panshuqian@163.com;王鹏飞(1969-),男,博士,教授级高级工程师,研究方向为多孔材料吸附与催化,通讯联系人, wpf@sh-lq.com。

载体的结构与性质对载体表面活性组分的存在状态以及催化性能都具有重要影响<sup>[7]</sup>。工业化的丙烷脱氢工艺中主要以 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 作为催化剂载体<sup>[8]</sup>,但其孔径结构单一、表面的酸性较强,会引起裂解等副反应的发生。为提高丙烯的选择性,目前研究多集中在添加碱金属以及稀土金属等来改变酸性位点的强度分布,但碱金属对于催化活性的抑制作用不可忽略<sup>[9]</sup>。

ZSM-5 分子筛是固体酸催化剂,具有微孔孔径和较大的比表面积,常用于丙烷脱氢铂系负载型催化剂载体,具有优良的丙烯选择性<sup>[10-11]</sup>,也常被用来负载铬进行丙烷氧化脱氢实验<sup>[12]</sup>。有研究表明,微介孔复合结构的载体中,介孔结构可提供快速的传质通道,而微孔结构则有助于提高金属分散度<sup>[13-14]</sup>。

笔者将 ZSM-5 分子筛引入氧化铝构造复合载体 ZSM-5-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,并制备复合载体催化剂 CrO<sub>x</sub>/ZSM-5-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,为丙烷脱氢铬系催化剂载体优化,提高丙烯选择性与抗积碳性能提供新的途径,优化了载体的孔道结构,调节了催化剂的表面酸性和铬的负载环境,提高了丙烷转化率和丙烯选择性,大幅度抑制催化剂积碳生成。

## 1 实验部分

### 1.1 原料与试剂

硅溶胶(质量分数为 25% SiO<sub>2</sub>),浙江宇达化工有限公司生产;氢氧化钠(AR),江苏强盛功能化学股份有限公司生产;十八水合硫酸铝(AR),上海展示化工有限公司生产;四丙基溴化铵(TPABr, 25%)、九水硝酸铝(AR)、九水硝酸铬(AR),国药试剂生产。

### 1.2 催化剂制备方法

复合载体的制备方法:首先采用文献[15]中所述的方法合成 Na-ZSM-5 分子筛 [ $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)=127$ ]。用硝酸铝与碱共沉淀的方法制备氢氧化铝凝胶,在氢氧化铝凝胶老化过程中,将 Na-ZSM-5 分子筛配置成(分别占载体总质量 2.5%、5%、7.5%、10%、20%)水溶液加入其中<sup>[16]</sup>,机械搅拌 2 h 后,用去离子水洗涤,然后转移至烘箱中 120℃ 干燥,最后在马弗炉中 600℃ 焙烧 4 h。所得复合载体依据 Na-ZSM-5 的质量分数分别记为 ZSM-5-2.5%、ZSM-5-5%、ZSM-5-7.5%、ZSM-5-10%、ZSM-5-20%。

活性组分的负载:采用过体积浸渍方法,以复合载体质量为基准,活性组分铬元素的名义负载量为 11%(以铬元素质量计)。按照载体与金属盐水溶液 1:20(g/mL)的固液比进行实验,其中活性组分前驱试剂为九水硝酸铬。浸渍过程包括超声、水浴搅拌浸渍、恒温空气摇床震荡浸渍、烘箱干燥等过程,最后所得固体颗粒经研磨、焙烧、压片、破碎,筛分出 20~40 目颗粒即为目标催化剂。所得复合载体催化剂记为 Cr/(*n*),其中 *n* 为 2.5%、5%、7.5%、10%、20%,分别表示复合载体 Na-ZSM-5+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中 Na-ZSM-5 的质量分数。

### 1.3 催化剂的表征

利用 Ultima IV X 射线衍射仪(XRD)对样品进行物相分析,扫描范围为 5~80°,扫描速率为 6(°)/min。利用岛津 XRF-1700 型 X 射线荧光光谱仪分析样品的 Cr 实际负载量。利用美国麦克仪器公司生产的 ASAP2020 型物理吸附仪对样品的孔结构进行表征,测试前先将样品在 300℃ 下真空脱气 5 h,然后在 -195℃ 下进行氮气吸附,通过 BET 方程计算比表面积、孔容和孔径。利用 CS-106 红外碳硫分析仪对催化剂的积炭量进行表征。利用 CHMBET-3000 型化学吸附仪对催化剂的表面酸性进行 NH<sub>3</sub>-TPD 分析。利用日立 UV3010 紫外光谱仪对催化剂进行 UV-Vis 漫反射分析,以 BaSO<sub>4</sub> 为参照,扫描范围为 200~900 nm。

### 1.4 催化剂评价方法

催化剂的脱氢反应在自建的固定床微型反应装置上进行,反应管长 450 mm,内径 10 mm。每次称取 2.0 g 催化剂置于催化反应管恒温段,床层上下各用 1.0 g 石英砂填充。反应前,催化剂在 N<sub>2</sub> 下升至反应温度,保温 30 min,然后在丙烷的质量空速为 0.7 h<sup>-1</sup>、常压条件下进行丙烷脱氢催化反应。反应开始 4 min 后取样,每隔 10 min 采点 1 次,2 h 后反应结束。气相产物进入 GC2060 气相色谱(FID 检测器)进行分析。主要的气体产物 CH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 依次出峰。

丙烷的转化率和丙烯选择性参照文献[17]并根据碳原子守恒原理来计算,具体计算式为:

丙烷转化率:

$$C = [(\text{反应前丙烷的碳原子分数} - \text{反应后丙烷的碳原子分数}) / \text{反应前丙烷的碳原子分数}] \times 100\% \quad (1)$$

丙烯选择性:

$$S = [( \text{反应后丙烯的碳原子分数} - \text{反应前丙烯的碳原子分数} ) / \text{丙烷的转化率} C] \times 100\% \quad (2)$$

丙烯收率:

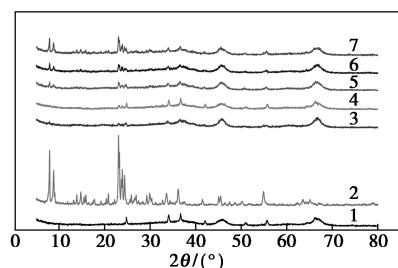
$$Y = (\text{丙烷的转化率} C \times \text{丙烯的选择性} S) \times 100\% \quad (3)$$

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂结构表征

#### 2.1.1 XRD 表征

复合载体与单一载体催化剂 XRD 分析结果如图 1 所示。由图 1 可知,各样品均在  $2\theta$  为  $37.5^\circ$ 、 $45.6^\circ$ 、 $66.8^\circ$  出现  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  的特征衍射峰。随着复合载体中 ZSM-5 分子筛质量分数提高,ZSM-5 分子筛在  $2\theta$  为  $7.9^\circ$ 、 $8.7^\circ$ 、 $23.0^\circ$ 、 $23.9^\circ$ 、 $24.3^\circ$  处特征衍射峰越发明显。所有样品在  $2\theta$  为  $24.8^\circ$ 、 $34.1^\circ$ 、 $36.7^\circ$ 、 $42.0^\circ$ 、 $51.0^\circ$ 、 $55.7^\circ$ 、 $63.5^\circ$ 、 $65.1^\circ$  处均出现  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  的特征衍射峰<sup>[18]</sup>,说明催化剂中存在大于 3 nm 的  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  晶体<sup>[19]</sup>。通过对比不同样品  $2\theta$  为  $34.1^\circ$ 、 $36.7^\circ$  处衍射峰强度发现,Cr(5.0%) 催化剂具有较为完整的  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  晶体结构。表明复合载体中 ZSM-5 分子筛质量分数为 5% 时,复合载体与活性组分铬之间具有适宜作用力,能形成良好的晶体结构,协同发挥催化活性。



1—Cr/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 2—Cr/ZSM-5; 3—Cr/(2.5%); 4—Cr/(5.0%);  
5—Cr/(7.5%); 6—Cr/(10.0%); 7—Cr/(20%)

图 1 不同 ZSM-5 质量分数的催化剂的 XRD 谱图

#### 2.1.2 XRF 测定

XRF 测试结果表明,复合载体催化剂样品中,铬的实际负载量和理论负载量相近,但均略低于理论负载量,这是由于过体积浸渍过程中会有少量铬粘附在容器壁上而引起损失。文献[20-21]中报道,丙烷脱氢活性随铬负载量的增加而升高,直到达到  $4 \text{ Cr}/\text{nm}^2$  单层覆盖,随后活性保持不变或下降。结合 BET 数据计算出每平方纳米铬的数量 ( $\text{Cr}/\text{nm}^2$ ),如表 1 所示。由表 1 可知,复合载体催化剂铬负载量稳定在  $6 \text{ Cr}/\text{nm}^2$ ,略高于  $4 \text{ Cr}/\text{nm}^2$  单

层覆盖,说明复合载体催化剂中铬负载量较为合适。

表 1 催化剂中铬负载量

催化剂	理论负载量/ %	实际负载量/ %	每平方纳米铬的 数量/( $\text{Cr} \cdot \text{nm}^{-2}$ )
Cr/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.0	10.4	4
Cr/ZSM-5	11.0	10.6	6
Cr/(2.5%)	11.0	10.0	7
Cr/(5.0%)	11.0	10.2	7
Cr/(7.5%)	11.0	10.8	7
Cr/(10.0%)	11.0	10.5	6
Cr/(20.0%)	11.0	9.8	6

#### 2.1.3 BET 表征

对复合载体及催化剂样品进行 BET 表征,结果如表 2 所示。由表 2 中可以看出,复合载体的比表面积、孔容、平均孔径等数据并不能由单一载体按组成权重平均计算得出。这是由于 ZSM-5 加入到 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 凝胶中,与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 凝胶产生相互作用,从而影响 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶化过程与孔结构。随着 ZSM-5 分子筛质量分数的提高,复合载体比表面积呈增大趋势,但孔容、平均孔径基本不变。复合载体与单一载体分别负载活性组分 Cr 后,比表面积、孔容、平均孔径等均出现下降,其中,ZSM-5 分子筛质量分数为 5% 的催化剂负载活性组分后,平均孔径减小 2.3 nm,表明大量的活性组分浸渍进入载体孔道内部,导致催化剂平均孔径减小。

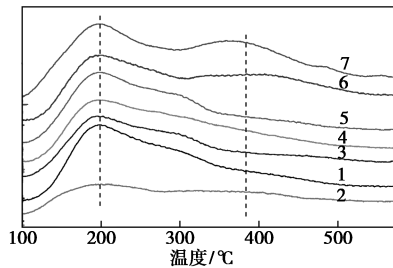
表 2 活性组分 Cr 负载前后 BET 对比

载体	ZSM-5 载体			Cr 负载后			
	比表面积/ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	孔容/ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	平均孔径/ nm	比表面积/ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	孔容/ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	平均孔径/ nm	
ZSM-5	339.3	0.17	1.9	Cr/ZSM-5	298.2	0.13	1.7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	240.5	0.32	5.2	Cr/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	178.8	0.26	5.1
ZSM-5-2.5%	197.7	0.37	7.5	Cr/(2.5%)	170.6	0.29	6.8
ZSM-5-5.0%	204.6	0.38	7.3	Cr/(5.0%)	186.9	0.30	5.0
ZSM-5-7.5%	214.4	0.41	7.7	Cr/(7.5%)	189.3	0.35	6.8
ZSM-5-10.0%	217.0	0.39	7.2	Cr/(10.0%)	185.9	0.33	6.7
ZSM-5-20.0%	234.3	0.37	6.3	Cr/(20.0%)	193.2	0.31	6.1

#### 2.1.4 NH<sub>3</sub>-TPD 分析

复合载体催化剂的 NH<sub>3</sub>-TPD 表征结果如图 2 所示。由图 2 中可以看出,150~280℃ 的脱附峰对应催化剂的弱酸中心,300~475℃ 的脱附峰对应催

化剂的中强酸中心。随着 ZSM-5 质量分数的提高, 复合载体催化剂的中强酸总体呈现增多的趋势, 其中  $\text{Cr}/(10.0\%)$  和  $\text{Cr}/(20.0\%)$  出现明显的中强酸脱附峰, 而 ZSM-5 质量分数较低的催化剂  $\text{Cr}/(2.5\%)$  和  $\text{Cr}/(5.0\%)$  只存在弱酸位。说明通过改变复合载体中 ZSM-5 质量分数可以调节载体的酸性位点的强度。

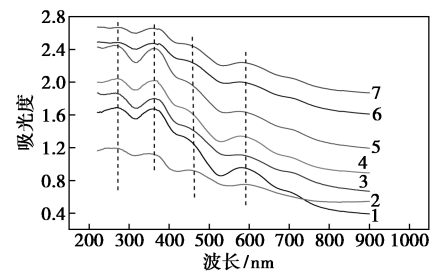


1— $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 2— $\text{Cr}/\text{ZSM-5}$ ; 3— $\text{Cr}/(2.5\%)$ ; 4— $\text{Cr}/(5.0\%)$ ;  
5— $\text{Cr}/(7.5\%)$ ; 6— $\text{Cr}/(10.0\%)$ ; 7— $\text{Cr}/(20\%)$

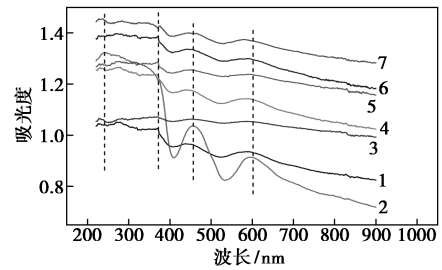
图2 催化剂的  $\text{NH}_3$ -TPD 图像

### 2.1.5 UV-Vis 漫反射分析

利用 UV-Vis 漫反射光谱仪分析反应前后不同 ZSM-5 质量分数的复合载体催化剂, 结果如图 3 所示。由图 3 中可以看出, 270 nm 和 363 nm 处的 2 个峰归属于四面体结构  $\text{Cr}^{6+}$  物种上  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Cr}^{6+}$  的电荷转移; 457 nm 和 582 nm 处的 2 个峰归属于八面体结构的  $\text{Cr}^{3+}$  物种的 d-d 电子跃迁 ( $A_{2g} \rightarrow T_{1g}$ )<sup>[22]</sup>。对于反应前催化剂, 通过 270 nm 处吸收峰强度对比发现, ZSM-5 分子筛质量分数小于 10% 时, 催化剂表面具有较多  $\text{Cr}^{6+}$  负载量, 当 ZSM-5 质量分数达到 10% 以上, 该峰强度下降, 表明催化剂表面  $\text{Cr}^{6+}$  数量减少; 对 582 nm 处的峰强度对比发现,  $\text{Cr}(5.0\%)$  表面也同时具有较多的  $\text{Cr}^{3+}$  物种, 说明 ZSM-5 的引入调整了铬的价态分布。反应后的催化剂, 2 个代表  $\text{Cr}^{6+}$  的特征峰 (270、363 nm) 基本消失, 代表  $\text{Cr}^{3+}$  的 457 nm 和 582 nm 特征峰均有一定程度加强。说明丙烷脱氢反应过程中催化剂表面  $\text{Cr}^{6+}$  逐步转化为  $\text{Cr}^{3+}$ 。有研究表明<sup>[23]</sup>, 催化剂的初始活性与表面的  $\text{Cr}^{6+}$  数量呈线性关系, 也与配位不饱和  $\text{Cr}^{3+}$  物种有关。在反应开始, 高价态的  $\text{Cr}^{6+}$  铬物种会还原为有脱氢活性的配位不饱和  $\text{Cr}^{3+}$  物种, 随着脱氢过程的进行, 配位不饱和的  $\text{Cr}^{3+}$  物种在高温催化反应中会发生烧结、嵌入氧化铝载体, 形成尖晶石结构<sup>[9]</sup>, 被催化剂积碳覆盖失去活性, 所以反应后催化剂在  $\text{Cr}^{6+}$  吸收峰消失的同时,  $\text{Cr}^{3+}$  吸收峰增强<sup>[20]</sup>。



(a) 反应前



(b) 反应后

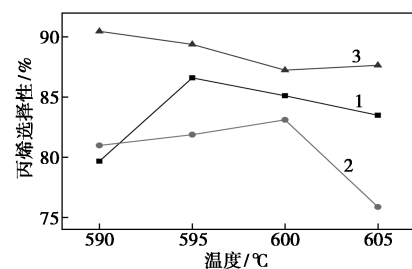
1— $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 2— $\text{Cr}/\text{ZSM-5}$ ; 3— $\text{Cr}/(2.5\%)$ ; 4— $\text{Cr}/(5.0\%)$ ;  
5— $\text{Cr}/(7.5\%)$ ; 6— $\text{Cr}/(10.0\%)$ ; 7— $\text{Cr}/(20\%)$

图3 反应前后催化剂的 UV-Vis 图像

## 2.2 丙烷脱氢催化性能

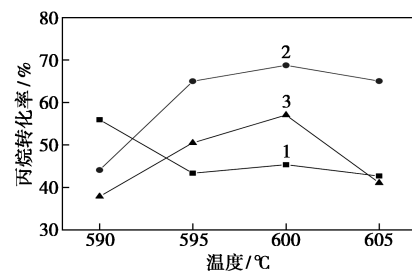
### 2.2.1 反应温度以及 $\text{N}_2$ 载气的影响

$\text{Cr}/(5.0\%)$  催化剂样品在不同烃氮比 ( $\text{C}_3\text{H}_8$  与  $\text{N}_2$  体积流量比) 以及不同温度下的丙烯选择性和丙烷转化率分别如图 4、图 5 所示。由图 4、图 5 中可以看出, 烃氮比为 1:15 时, 丙烯选择性明显高于其



1—1:9; 2—1:12; 3—1:15

图4 不同温度和烃氮比下丙烯选择性



1—1:9; 2—1:12; 3—1:15

图5 不同温度和烃氮比下丙烷转化率

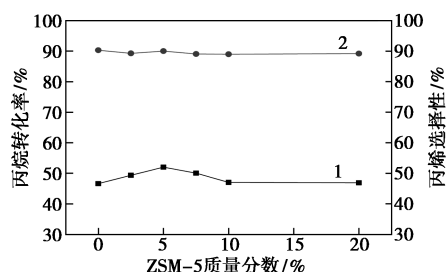
他烃氮比。这是由于提高烃氮比可以降低反应气分压,减少气体停留时间,从而降低副反应的发生,提高丙烯选择性。虽然丙烷脱氢是吸热分子数增加的反应,升高温度有利于反应的进行;但升高温度也会加剧副反应发生,导致催化剂积碳失活。当固定烃氮比时,反应温度为 600℃ 的催化剂样品均有最高的丙烷转化率。

### 2.2.2 复合载体中 ZSM-5 分子筛质量分数的影响

为了考察 ZSM-5 对催化剂丙烷脱氢活性的影响,催化剂样品在常压、600℃、丙烷质量空速  $0.7 \text{ h}^{-1}$ 、烃氮比为 1:15 条件下进行丙烷脱氢催化实验。单一载体与复合载体催化剂丙烷脱氢活性如表 3 所示,丙烷转化率和丙烯选择性随载体中 ZSM-5 质量分数的变化曲线如图 6 所示。由表 3 可以看出,复合载体高于单一载体的催化活性。这与前面的结构数据表征一致。从  $\text{NH}_3$ -TPD 图谱可以看出,一定质量分数范围内的 ZSM-5 调整了复合载体催化剂表面的酸强度,增加了催化脱氢反应进行的弱酸位占比,抑制了副反应。从 UV-Vis 表征看出,适量 ZSM-5 的加入,改变了铬的负载环境,增加了可被还原为脱氢活性中心不饱和  $\text{Cr}^{3+}$  的  $\text{Cr}^{6+}$  的数量,提高了催化活性<sup>[4]</sup>。随着 ZSM-5 质量分数的提高,丙烷转化率和丙烯选择性均呈现先上升后下降的趋势,在 ZSM-5 质量分数为 5% 时,丙烯收率最高,达到 46.8%。

表 3 不同载体催化剂活性对比图

催化剂	铬负载量/%	转化率/%	选择性/%	收率/%
Cr/ZSM-5	10.6	27.0	72.3	19.5
Cr/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	10.4	46.6	90.3	42.1
Cr/(5.0%)	10.2	52.0	90.0	46.8



1—丙烷转化率;2—丙烯选择性

图 6 丙烷转化率和丙烯选择性随 ZSM-5 质量分数的变化情况

### 2.2.3 催化剂的积碳分析

对反应 2 h 后的催化剂样品进行积碳分析,结

果如表 4 所示。由表 4 中可以看出,复合载体催化剂 Cr/(5.0%) 的收率为 46.8%,高于单一载体催化剂的丙烯收率;相对应的 Cr/(5.0%) 的积碳量为 2.1%,明显低于 Cr/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  或 Cr/ZSM-5 的积碳量。

表 4 不同催化剂样品反应 2 h 后的积碳量

催化剂	积碳量/%	收率/%	催化剂	积碳量/%	收率/%
Cr/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	4.6	42.1	Cr/(7.5%)	4.2	44.7
Cr/ZSM-5	4.0	19.5	Cr/(10.0%)	4.5	41.8
Cr/(2.5%)	3.2	44.0	Cr/(20.0%)	4.6	41.8
Cr/(5.0%)	2.1	46.8			

原因在于载体中加入 ZSM-5 后,一方面可以调节载体的表面酸性;另一方面使载体具有微介孔复合结构。积碳的生成与催化剂表面的酸性有关。Cr/(5.0%) 的表面酸性以弱酸位为主,所得积碳量相应也较少,为 2.1%,载体的酸性位点与强度较为合适;复合载体同时具有 ZSM-5 的微孔结构和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的介孔结构,这有利于积碳前体物质的扩散,由于 ZSM-5 分子筛拥有三维孔道结构,内部活性中心与外部的接触通道多,这样焦炭对裂化原料和产品分子出入孔内部的影响很小,延缓积碳的生成<sup>[24]</sup>。

## 3 结论

(1) 将 ZSM-5 分子筛引入氧化铝制备复合载体 ZSM-5- $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,优化了载体的扩散通道;调节了复合载体的表面酸性,添加质量分数为 5% 的 ZSM-5 增加了催化剂的弱酸位点比例;优化了铬的负载环境,调整了催化剂表面 Cr 的价态分布,使催化剂表面可被还原的  $\text{Cr}^{6+}$  以及脱氢活性中心不饱和  $\text{Cr}^{3+}$  的数量增多。

(2) 在常压、反应温度为 600℃、丙烷质量空速为  $0.7 \text{ h}^{-1}$ 、烃氮比为 1:15 条件下,随着 ZSM-5 质量分数的增加,催化剂的丙烷转化率和丙烯选择性均呈现先增大后减小的趋势,质量分数为 5% ZSM-5 的复合载体催化剂,反应 2 h 丙烷的平均转化率为 52.0%,丙烯的平均选择性可达 90.0%,明显优于单一载体催化剂的脱氢性能,且积碳量仅为 2.1%,明显低于其他 ZSM-5 质量分数的复合载体催化剂。

## 参考文献

[1] 李思漩,张惠民,夏蕾,等.丙烷脱氢制丙烯催化剂研究进展

- [J].现代化工,2018,38(2):14-19,21.
- [2] Zeeshan Nawaz. Light alkane dehydrogenation to light olefin technologies: A comprehensive review [J]. Reviews in Chemical Engineering, 2015, 31(5): 413-436.
- [3] Sattler J J H B, Ruiz-Martinez J, Santillan-Jimenez E, et al. Catalytic dehydrogenation of light alkanes on metals and metal oxides [J]. Chemical Reviews, 2014, 114(20): 10613-10653.
- [4] 晁念杰, 李博, 李长明, 等. 丙烷催化脱氢制丙烯工艺及催化剂的研究进展 [J]. 当代化工, 2019, 48(8): 1806-1810, 1815.
- [5] 朱士贞. 新型球形氧化铝颗粒的制备及其在丙烷脱氢中的性能研究 [D]. 天津: 天津大学, 2017.
- [6] 卜婷婷, 李秋颖, 荀文甲, 等. 丙烷脱氢 Cr 系催化剂的研究进展 [J]. 石油炼制与化工, 2017, 48(11): 103-110.
- [7] 郭敏, 潘大海, 贺敏, 等. 负载型铬基催化材料的制备与应用 [J]. 化工进展, 2013, 32(9): 2143-2149.
- [8] Al-Zahrani S M, Jibril B Y, Abasaed A E. Selection of optimum chromium oxide-based catalysts for propane oxidehydrogenation [J]. Catalysis Today, 2003, 81(3): 507-516.
- [9] 谭晓林, 马波, 张喜文, 等. Cr 系丙烷脱氢催化剂研究进展 [J]. 化工进展, 2010(1).
- [10] 徐国皓, 徐华胜, 余金鹏, 等. 多级孔 HZSM-5 分子筛的制备及其催化丙烷脱氢反应性能 [J]. 精细化工, 2019, 36(5): 892-897, 912.
- [11] 柏林洋. PtSnNa/ZSM-5 催化剂的改性及其丙烷脱氢性能研究 [D]. 南京: 东南大学, 2009.
- [12] 张帆, 聂颖颖, 缪长喜, 等. Cr/NaZSM-5 催化剂上 CO<sub>2</sub> 氧化丙烷脱氢反应 [J]. 高等学校化学学报, 2012, 33(1): 96-101.
- [13] Li Y, Wang T, Wu C, et al. Gasoline-range hydrocarbon synthesis over cobalt-based fischer-tropsch catalysts supported on SiO<sub>2</sub>/HZSM-5 [J]. Energy & Fuels, 2008, 22(3): 1897-1901.
- [14] 吴煜, 刘学军, 张怡, 等. Pt/ZSM-5-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化的脂肪酸甲酯加氢脱氧反应 [J]. 石油学报(石油加工), 2018, 34(5): 70-77.
- [15] 何霖, 韩伟, 谭亚南, 等. 用于甲醇合成丙烯的 ZSM-5 分子筛、制备方法及其应用: 中国, CN102259014A [P]. 2011-05-31.
- [16] Strizhak P, Zhokh A, Trypolskyi A. Methanol conversion to olefins on H-ZSM-5/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: Kinetic modeling [J]. Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, 2018, 123: 247-268.
- [17] 周皓. 丙烷催化脱氢制丙烯的研究 [D]. 天津: 天津科技大学, 2016.
- [18] 蔡奇, 杨玉旺, 吴同旭, 于海斌, 等. Mg 对 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂及其丙烷脱氢性能的影响 [J]. 石油炼制与化工, 2016, 47(3): 72-76.
- [19] Udumak S, Anthony R G. Isobutane dehydrogenation on chromia/silica-titania mixed oxide and chromia/γ-alumina catalysts [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1996, 35(1): 47-53.
- [20] Shee D, Sayari A. Light alkane dehydrogenation over mesoporous Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts [J]. Applied Catalysis A General, 2010, 389(1-2): 155-164.
- [21] Weckhuysen B M, Schoonheydt R A. Alkane dehydrogenation over supported chromium oxide catalysts [J]. Catalysis Today, 1999, 51(2): 223-232.
- [22] 刘道兰. 丙烷非氧化脱氢新型铬系催化剂的设计及应用研究 [D]. 山东: 中国石油大学(华东), 2016.
- [23] Hakuli A, Kytökiivi A, Krause A O I, et al. Initial activity of reduced chromia/alumina catalyst in n-butane dehydrogenation monitored by on-line FT-IR gas analysis [J]. Journal of Catalysis, 1996, 161(1): 393-400.
- [24] 闵恩泽. 工业催化剂的研制与开发——我的实践与探索 [J]. 化工时刊, 1998, (5): 40-43. ■
- (上接第 143 页)
- [8] Luo Z, Chen H, Wang T, et al. Agglomeration and capture of fine particles in the coupling effect of pulsed corona discharge and acoustic wave enhanced by spray droplets [J]. Powder Technology, 2017, 312: 21-28.
- [9] Yan J, Chen L, Yang L. Combined effect of acoustic agglomeration and vapor condensation on fine particles removal [J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 290: 319-327.
- [10] 颜金培, 陈立奇, 杨林军, 等. 声波与相变耦合协同湿法烟气脱硫细颗粒脱除 [C]: 2016 中国环境科学学会学术年会, 海口, 2016.
- [11] Ye Z, Biswas P. Submicrometer particle formation and control in a bench-scale pulverized coal combustor [J]. Energy & Fuels, 2001, 15(3): 130-130.
- [12] Elayyan H S B, Bouziane A, Waters R T. Theoretical and experimental investigation of a pulsed ESP [J]. Journal of Electrostatics, 2002, 56(2): 219-234.
- [13] Helble J J. A model for the air emissions of trace metallic elements from coal combustors equipped with electrostatic precipitators [J]. Fuel Processing Technology, 2000, 63(2-3): 125-147.
- [14] Senior C L, Helble J J, Sarofim A F. Emissions of mercury, trace elements, and fine particles from stationary combustion sources [J]. Fuel Processing Technology, 2000, 65: 263-288.
- [15] Rajniak P, Mancinelli C, Chern R T, et al. Experimental study of wet granulation in fluidized bed; Impact of the binder properties on the granule morphology [J]. International Journal of Pharmaceutics, 2007, 334(2): 92-102.
- [16] Zhang G, Zhang L, Wang J, et al. Improving acoustic agglomeration efficiency by addition of sprayed liquid droplets [J]. Powder Technology, 2017, 317: 181-188.
- [17] 赵永椿, 张军营, 魏凤, 等. 燃煤超细颗粒物团聚促进机制的实验研究 [J]. 化工学报, 2007, (11): 2876-2881.
- [18] 杨玉巍, 曲迪, 王晓辉. 烧结作业全流程技术研究 [J]. 世界有色金属, 2016, (17): 138-140.
- [19] 李强. 影响烧结机电除尘器除尘效率的分析与治理研究 [J]. 中国冶金, 2013, 23(6): 44-49.
- [20] 王荣. 不扩束激光粉尘粒度分布测试系统的研究 [D]. 南京: 南京理工大学, 2004.
- [21] 胡松青, 李琳, 郭祀远, 蔡妙颜. 现代颗粒粒度测量技术 [J]. 现代化工, 2002, (1): 58-61.
- [22] 多鹏. 转炉静电除尘器数值模拟与工艺优化 [D]. 唐山: 华北理工大学, 2017. ■