

丙烷直接脱氢制丙烯的催化剂研究进展

柏凌¹, 陈功东², 刘程², 刘芬^{1*}

(1. 安徽理工大学化学工程学院, 安徽淮南 232001; 2. 天津大学化工学院, 天津 300072)

摘要:介绍了丙烷脱氢制丙烯的发展进程, 丙烷脱氢制丙烯的研究重点是开发高活性和高稳定性的催化剂, 综述了用于丙烷直接脱氢制丙烯常用 Pt 系和 Cr 系催化剂的研究现状及改性这两类催化剂的方法, 最后对丙烷脱氢制丙烯的应用前景及 Pt 系和 Cr 系催化剂的研究方向进行了展望。

关键词:丙烷; 丙烯; 脱氢; Pt 系催化剂; 铬系催化剂

中图分类号: TQ426.7

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)08-0023-05

Advances in catalysts for non-oxidation dehydrogenation of propane

BO Ling¹, CHEN Gong-dong², LIU Cheng², LIU Fen^{1*}

(1. School of Chemical Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, China;

2. School of Chemical Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: Recent research progress of propane dehydrogenation is introduced. The development of catalysts with excellent activity and stability is a key point for propane dehydrogenation. The platinum based catalysts and chromium based catalysts for non-oxidation dehydrogenation of propane and the methods to improve the catalytic performance and stability for the two kinds of catalysts are reviewed. The perspective for the propane dehydrogenation is also presented.

Key words: propane; propylene; dehydrogenation; platinum based catalyst; chromium based catalyst

丙烯是有机化工的重要基本原料, 对于丙烯的下游产品聚丙烯、环氧丙烷和丙烯酸等需求增大极大地带动了对丙烯的需求量, 根据美国化学品市场协会(CMAI)调研报告显示, 到2016年聚丙烯产能将达到7 680万 t/a, 而丙烯的需求量将以每年4.4%的速度增长^[1]。目前, 工业上丙烯主要来自石脑油裂解制乙烯和石油催化裂化过程的副产品, 存在着能耗大、反应温度高和烯烃收率低等缺点^[2]。利用新资源生产丙烯及开发低能耗和低物耗的工艺成为发展趋势, 其中丙烷脱氢制丙烯(DPH)工艺最受关注。与烃类蒸气裂解工艺相比较, 催化脱氢设备投资费用比烃类蒸气裂解低33%, 且一套装置只生产丙烯一种产品, 因此可以直接用于生产丙烯衍生物, 丙烯衍生物装置的最合适建造地点可以不临近丙烯产地, 建设地点灵活^[3-4]。

丙烷直接脱氢已经实现了工业化, 丙烷直接脱氢制丙烯的关键之一是制备高活性、高选择性和高稳定性的催化剂^[5]。丙烷催化脱氢反应在热力学上是吸热、分子数增加的可逆反应, 其转化率取决于热力学平衡, 为了使反应向脱氢方向进行, 需要提高反应温度和降低压力。但在较高温度下反应, C—C键较C—H键更易断裂, 丙烷更易裂解生成甲烷和

乙烯。另外, 生成的丙烯会进一步脱氢聚合成多环芳烃等深度脱氢产物, 而多环芳烃是生成积炭的前驱物, 结焦是催化剂失活的重要原因之一。

本文中概述了用于丙烷直接脱氢制丙烯的 Pt 系和 Cr 系催化剂, 对提高这 2 类催化剂稳定性方法及应用前景进行介绍。

1 Pt 和 PtSn 催化剂

1.1 Pt 和 PtSn 催化剂概述

工业化丙烷直接脱氢制丙烯大多数采用的是 UOP 公司的 Oleflex 工艺, 该工艺使用的是 Pt 系催化剂, Pt 催化剂具有高活性、低污染、低磨损率并且可以在严苛的操作条件下使用等优点。但是 Pt 金属粒子的分散度、粒径分布以及表面形貌等微观结构比较难控制, 并且在高温下 Pt 金属颗粒易发生烧结和积炭, 导致催化剂快速失活。

Sn 助剂的加入可以较大幅度地提高 Pt 催化剂的脱氢性能, 现在已经工业化的 Pt 催化剂就是 Pt—Sn 催化剂。对于助剂 Sn 的作用机理文献中提出了“几何效应”和“电子效应”2 个观点。“几何效应”是指 Sn 助剂的加入将催化剂表面上的大 Pt 原子簇分割为较小的 Pt 原子簇。研究认为, 烷烃分子在 Pt

表面形成积炭是一个结构敏感型反应,通常需要 3 个以上相邻的 Pt 原子团的活性位才能发生^[6],因此 Sn 的加入抑制了碳氢化合物分子在 Pt 表面发生多点吸附,降低了氢解和积炭反应的发生。“电子效应”是指 d 带电子密度可以影响到催化剂的活性和选择性,而 d 带电子密度可以通过形成合金来进行调节,研究人员认为还原后 Sn 与 Pt 形成了合金促使反应活性提高^[7]。对负载 Pt-Sn 催化剂还原后 Sn 的价态报道存在不同看法,部分研究结果表明,还原后生成 SnO 才能提高催化剂的脱氢活性,SnO 能够把大 Pt 颗粒分散成更小的 Pt 粒子,且 SnO 的存在能在一定程度上降低载体的酸性,提高催化剂的抗焦性。由于金属负载型催化剂表征分析谱图比较复杂,较难明确区分出金属相和金属氧化物相,因此分析结果往往具有不确定性。一般认为 Sn 的价态与载体、Sn 的负载量、制备方法和预处理方法等因素有关。当载体为 Al_2O_3 时,由于载体与活性组分之间的相互作用比较强,主要存在形式是 SnO,而选择与活性组分相互作用较弱的载体(如 SiO_2)或 Sn 负载量较高时,还原后以金属 Sn^0 为主^[8]。

虽然 Sn 助剂的加入能提高催化剂的活性和稳定性,但是所得催化剂的催化效果仍然不是很理想。

1.2 对 PtSn 催化剂的改性

1.2.1 助剂的影响

助剂可以对金属活性位进行修饰和改善活性组分和载体之间的相互作用,在 PtSn 催化剂中加入适量的 1 种或 2 种助剂能有效地提高催化剂的活性和稳定性,所选助剂主要有稀土金属元素、碱金属和碱土金属。

Li 等^[9]通过分步浸渍法制备 Pt-Sn-La/ γ - Al_2O_3 ,考察助剂 La 添加效果,TRR、XPS 和孔分布等表征结果表明,分步浸渍法制备 Pt-Sn/ γ - Al_2O_3 中 Pt 和 Sn 之间相互作用比较弱,La 很容易键合到 Pt 和 Sn 原子之间,减弱了 Pt 的氢溢流作用对 Sn 深度还原,从而降低了对反应有毒化作用的金属 Sn 单质的生成,促进了催化性能的提高。Yu 等^[10]通过浸渍法制备将助剂 Ce 加入到 Pt-Sn/ γ - Al_2O_3 ,结果表明 Ce 能与 Al_2O_3 反应生成 CeAlO_3 ,加强 Pt-Sn 与载体之间的相互作用,能提高催化剂的抗烧结和抗焦性。在反应温度为 576°C ,空速为 $3\ 800\ \text{h}^{-1}$ ($\text{H}_2/\text{C}_3\text{H}_8/\text{Ar}=1/1/5$)下能稳定 50 h,保持丙烷的转化率大于 38%且丙烯的选择性大于 98%。

叶志良^[11]向 Pt-Sn/ γ - Al_2O_3 体系中引入 Li^+ 、 Na^+ 和 K^+ ,并将所制得的催化剂用于丙烷脱氢制丙

烯的反应中,结果发现,适量 Li^+ 和 Na^+ 的引入可以中和 Al_2O_3 的表面酸性,降低催化剂生成的积炭量,提高了丙烷的转化率、丙烯的选择性和催化剂的稳定性。引入 K^+ 后,很大程度地削弱了 Sn- Al_2O_3 之间的相互作用,使得锡离子容易还原成金属态的 Sn,从而使催化剂活性下降,但是提高了催化剂稳定性。

杨维慎等^[12]在 Pt-Sn/ Al_2O_3 中加入助剂 Mg 后发现 PtSnMg/ Al_2O_3 中 SnO_2 的还原程度低于 PtSn/ Al_2O_3 ,可能是由于碱性 MgO 与酸性 SnO_2 之间的强相互作用导致 SnO_2 较难还原成低价态金属 Sn, MgO 的加入不仅能够改善 PtSn/ Al_2O_3 催化剂的稳定性,而且有利于提高催化剂的活性。

1.2.2 载体的改性

载体表面的酸碱性、电子修饰及金属-载体相互作用强烈地影响着催化剂的催化性能。PtSn 催化剂最常用的载体是 γ - Al_2O_3 , γ - Al_2O_3 具有较大的比表面积、高机械强度和适宜的孔结构而被广泛用作催化剂载体,但是其明显不耐高温,并且 γ - Al_2O_3 表面的酸性位容易导致丙烷脱氢过程产生积炭使得催化剂失活,可以通过改性载体提高丙烷脱氢催化剂的催化性能。在研制脱氢催化剂的过程中,一些具有特殊的结构和性质的物质作为催化剂载体引起了人们的关注。

近年来,介孔材料由于具有高热稳定性、高比表面积和较大孔体积等优点,经常被用作催化剂材料或催化剂载体。Santhosh 等^[13]利用浸渍法将双金属 Pt-Sn 负载到 SBA-15 上,金属的平均粒径只有 10 nm 左右,在反应温度为 518°C ,220 min 丙烷的转化率保持在 16%左右且丙烯的选择性高达 99%,SBA-15 作为载体的特点是丙烯选择性高但活性偏低。由于 SBA-15 与活性组分之间的相互作用比较弱,还原之后更容易生成对反应不利的单质 Sn^0 ,用 Al_2O_3 改性 SBA-15 的催化剂能提高丙烷脱氢活性,与 PtSn/ γ - Al_2O_3 相比较,PtSn/ Al_2O_3 /SBA-15 还原后 Pt 的裸露面更大,表现出更好的稳定性^[14]。ZSM-5 分子筛是具有三维交叉直通道的沸石分子筛,其独特的孔结构不仅为择形催化提供了空间限制作用,而且为反应物和产物提供了丰富的进出通道,可作为制备高活性、高选择性、抗积炭性能强的催化剂载体。Grasselli 等^[15]使用质量分数 0.7% Pt-Sn-ZSM-5 作为丙烷脱氢催化剂,在 550°C 丙烯产率高达 25%,该值接近于热力学平衡数值,PtSn/ZSM-5 具有更高的丙烷转化率和抗积炭能力^[16]。

为了降低载体表面的酸性,ZSM-5 需要进行脱铝处理,工业上常用的方法是水蒸汽处理法,但是该过程载体 ZSM-5 的孔结构受到破坏从而导致择形性变差。SAPO-34 的晶体结构类似菱沸石型,属于微孔沸石,其水热稳定性能优于 ZSM-5。IR 和 TPD 结果显示,SAPO-34 表面具有较弱的 B 酸位,这些酸性位不足以使轻烃裂解和脱氢,因此,负载在 SAPO-34 上的 Pt 基催化剂用于丙烷脱氢的过程中,第一个 C—H 断裂在金属位上形成丙氧基物种($Z-O-C_3H_7$),第二个 C—H 断裂形成 $Z-O^-\cdots H + \cdots C_3H_6$ 的过渡态,最后是丙烯脱附^[17]。

其他载体还包括尖晶石类和水滑石类等复合氧化物。尖晶石 $MgAl_2O_4$ 、 $ZnAl_2O_4$ 等具有耐高温、高机械强度、低表面酸性等特点,可以较好地适应低碳烷烃脱氢需要的高温、低压的反应条件。对于 Pt/ $ZnAl_2O_4$ 催化剂,当 Pt 含量比较低时,Pt 可以扩散进入尖晶石表面的氧空穴中,使 Pt 高度分散于 $ZnAl_2O_4$ 载体表面,阻止 Pt 晶粒的烧结^[18]。水滑石类复合氧化物具有碱性、热稳定性以及较大比表面积等优点,常作为催化剂或催化剂载体。Akpoye 等^[19]以镁铝水滑石作为载体,利用浸渍法负载 PtSn 活性组分,在反应温度为 600℃ 考察丙烷脱氢制丙烯的催化性能,在反应 25 h 后丙烷的转化率能达到 57.8%,丙烯的产率为 55.5%,而传统 PtSn/ Al_2O_3 在相同反应条件下丙烷的转化率只有 31%,丙烯的产率为 29.7%,这是由于镁铝水滑石载体表面具有合适的酸碱性质,降低了反应过程中积炭的生成,从而提高了催化剂稳定性。

2 Cr 系催化剂

国外丙烷脱氢装置采用湿性油田伴生气为来源的丙烷,该种丙烷含硫量较低,适合使用 Pt 系催化剂,但是我国湿性油田伴生气资源比较匮乏,丙烷主要来源于炼厂液化气,其含硫量高,若使用 Pt 系催化剂则需要对原料气进行脱硫处理,增加了操作成本。用于低碳烷烃脱氢的催化剂中,Cr 系催化剂具有很高的活性,与贵金属催化剂相比,对原料中杂质物质的要求比较低,且价格低廉。Lummus-Houdry 公司开发的 Catofin 工艺已经实现了工业化。

Cr 物种的分布状态与载体的性质、Cr 的负载量和催化剂活化方法有密切关系。工业上常用的 Cr 系催化剂负载量为质量分数 13% 左右,较高的负载量会不可避免地导致活性组分分布不均匀。Cr 系催化剂用于丙烷脱氢制丙烯的反应,对于作为活性

组分的 Cr 物种不同研究者持有不同的观点。Cr 系催化剂中可能存在单核 Cr(Ⅲ)、双核 Cr(Ⅲ)、三核 Cr(Ⅲ)、多核 Cr(Ⅲ)或 Cr_2O_3 簇等具有不同氧化性和不同配位数的 Cr 物种。Rossi 等^[20]研究质量分数 0.05% ~ 0.80% CrO_x/ZrO_2 用于丙烷脱氢,结果表明,平均转化频率与 Cr 的含量无关,即单核 Cr(Ⅲ)是反应的活性位。Puurunen 等^[21]研究脱氢催化剂质量分数 4% Cr/ Al_2O_3 上的不可逆失活,他们认为多核 Cr(Ⅲ)对催化反应起着重要作用,而 Cr_2O_3 则不具有反应活性。Cr 物种还可以按其来源分为“还原 Cr^{3+} ”和“非还原 Cr^{3+} ”,还原 Cr^{3+} 是由高价态的 Cr^{6+} 或 Cr^{5+} 还原得到的,非还原 Cr^{3+} 则是催化体系中一直以 3 价形式存在的 Cr 物种。一般认为,还原 Cr^{3+} 具有催化反应活性,非还原 Cr^{3+} 暴露在表面具有催化活性,不暴露的非还原 Cr^{3+} 则是催化惰性的^[22]。

工业上常用的 Cr_2O_3/Al_2O_3 催化剂在还原和氧化气氛下循环使用和再生,催化剂会逐渐失活。这是由于 Cr^{3+} 会与 Al_2O_3 反应生成尖晶石结构,导致催化剂的不可逆失活^[23]。且在脱氢过程中 Al_2O_3 表面的酸性位上很容易积炭而覆盖催化活性中心,使得反应性能下降。丙烷脱氢的高温反应条件也易使 Cr 物种发生烧结,导致催化剂失活。对 Cr 系催化剂的改性主要包括调控 Cr 物种负载量、助剂和载体等方面。

不同负载量催化剂上 Cr 物种分布状态存在着明显差异,Cr 物种分布状态对催化活性影响很大。对于低中负载量的催化剂,随着 Cr 负载量的增加丙烷脱氢初始活性呈线性增加,金属或金属氧化物用作烃类脱氢过程中,要求具有较大的活性组分晶粒,因此增加负载量能有效提高催化活性,但是当 Cr 负载量高于质量分数 10% 时,提高 Cr 负载量对催化活性促进作用并不明显甚至会降低^[24],虽然由于部分 Cr^{3+} 进入到 Al_2O_3 的氧八面体空位能形成抑制活性组分烧结的固溶体,但是当负载量过高,这种抑制作用就会减弱,导致催化剂很容易烧结失活,且高负载量易造成活性组分分布不均匀^[25]。

烷烃分子在催化剂活性组分表面深度脱氢,在催化剂酸性位上发生聚合、环化等反应生成积炭^[26]。用于丙烷脱氢制丙烯的铬系催化剂最常用的载体是 Al_2O_3 ,它具有较大的比表面积和较高的机械强度,但 $\gamma-Al_2O_3$ 在高温下容易发生相变,导致比表面积急剧下降。在 Al_2O_3 中加入助剂 La^{3+} 、 Zr^{4+} 或 Ca^{2+} 等离子,可以有效抑制 Al_2O_3 在高温下

向 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 转变,提高其热稳定性^[27]。此外,碱金属或碱土金属离子的加入能中和 Al_2O_3 表面的部分强酸位,有效抑制脱氢过程中积炭及副反应的发生。另一方面,助剂的加入可以改变 Cr 物种的存在形式。Cabrera 等^[28]研究助剂 Sn 加入到 $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 中对丙烷脱氢的影响,结果表明,当 Sn 加入量为质量分数 3% 时能有效降低 Cr_2O_3 量,提高催化剂的选择性和稳定性。

Al_2O_3 为载体的铬系催化剂极易积炭,再生周期一般仅为几十分钟,为了恢复催化活性需要频繁烧结再生。但是多次再生之后催化剂的结构被破坏,会导致永久失活。 ZrO_2 具有较低的表面酸性和高热稳定性,在脱氢实验中表现出较高的活性^[29],但是其比表面积低,容易积炭失活,不适合工业上使用。Cr 负载在硅系介孔材料如 SBA-15 或 MCM-41 表现出更好的催化性能。SBA-15 具有较大的比表面积和孔径,有利于提高 Cr 物种的分散度和反应物质传递,且 SBA-15 表面是弱酸性。与 MCM-41 相比较,SBA-15 具有更高的热稳定性,这些独特的性质使得 SBA-15 适合作为脱氢催化剂载体。Zhang 等^[30]比较了负载在 Al_2O_3 、 ZrO_2 和 SBA-15 3 种不同载体上的铬系催化剂丙烷脱氢催化活性,与 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 和 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相比较, $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$ 和 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2/\text{SBA-15}$ 表现出更高的丙烯选择性和抗积炭性能, $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2/\text{SBA-15}$ 在 823 K 反应 6 h 后,丙烷的转化率和丙烯的选择性分别为 20.9% 和 19.4%。Cr 物种与载体 ZrO_2 之间的强相互作用能使 Cr(V) 稳定在催化剂表面,在反应过程中产生更多单核 Cr(III) ,从而提高脱氢活性,介孔 SBA-15 载体与 Cr 物种相互作用较弱,但是其介孔特性有利于提高丙烯的选择性和抗积炭性能。

3 结语

随着世界经济的高速发展,对丙烯下游产品开发利用越来越广,丙烯的需求量逐年增加,丙烷脱氢制丙烯是解决丙烯短缺很有发展前景的途径。制约丙烷脱氢制丙烯应用的主要因素是反应转化率低、反应条件苛刻和催化剂稳定性差,开发出高活性和高稳定性的催化剂是丙烷脱氢制丙烯研究重点。

目前用于丙烷直接脱氢制丙烯的催化剂主要包括 Pt 系催化剂和 Cr 系催化剂。Pt 系催化剂具有很高的脱氢活性,但是很容易在高温反应条件下烧结,导致活性中心数量减少、积炭加剧和催化活性降低,对该类催化剂的改善包括合适助剂的加入和选择合

适载体。如何选择合适的助剂种类和含量以及高比表面积和适合孔结构的载体,最终达到载体的孔结构、酸碱性与反应相匹配,从而提高催化剂稳定性是今后研究的主要方向之一。相对于 Pt 系催化剂,Cr 系催化剂价格更便宜,但是 Cr 系催化剂很容易积炭失活,需要频繁更换,增加了操作成本,对于 Cr 系催化剂研究重点在于开发新型高选择性和高稳定的催化剂。此外,Cr 对人体健康有危害,造成环境污染,随着人们环保意识增强,研制低 Cr 或其他更环保的非贵金属系列催化剂是解决这方面问题的关键。

参考文献

- [1] 肖冰. 中国丙烯工业未来发展趋势[J]. 当代石油石化, 2013, (4): 4-9.
- [2] 阿古拉. 萨嘎拉. 丙烷氧化脱氢制丙烯介孔催化材料[J]. 工业催化, 2012, 20(3): 1-7.
- [3] 韩香莲. 丙烯生产工艺研究进展[J]. 山东化工, 2013, 42(5): 60-62.
- [4] 杨英, 彭蓉, 肖立桢. 丙烷脱氢制丙烯工艺及其经济性分析[J]. 石油化工技术与经济, 2014, 30(3): 6-10.
- [5] 张艳惠, 田爱珍, 张忠东, 等. 丙烷脱氢制丙烯催化剂中国专利技术进展[J]. 应用化工, 2014, 43(6): 1133-1135.
- [6] Yarusov I B, Zatulokina E V, Shitova N V, et al. Propane dehydrogenation over Pt-Sn catalysts[J]. Catalysis Today, 1992, 13(4): 655-658.
- [7] Iglesias-Juez A, Beale A M, Weckhuysen B M, et al. A combined in situ time-resolved UV-Vis, Raman and high-energy resolution X-ray absorption spectroscopy study on the deactivation behavior of Pt and PtSn propane dehydrogenation catalysts under industrial reaction conditions[J]. Journal of Catalysis, 2010, 276(2): 268-279.
- [8] Bariás O A, Holmen A, Blekkan E A. Propane dehydrogenation over supported Pt and Pt-Sn catalysts: Catalyst preparation, characterization, and activity measurements[J]. Journal of Catalysis, 1996, 158(1): 1-12.
- [9] Li R X, Wong N B, Tin K C, et al. The effect of lanthanum in dehydrogenation of propane on Pt-Sn bimetallic catalysts[J]. Catalysis Letters, 1998, 50(3/4): 219-223.
- [10] Yu C, Ge Q, Xu H, et al. Effects of Ce addition on the Pt-Sn/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst for propane dehydrogenation to propylene[J]. Applied Catalysis A: General, 2006, 315: 58-67.
- [11] 叶志良. 碱金属离子对 PtSn/ Al_2O_3 催化剂丙烷脱氢活性的影响[J]. 精细石油化工进展, 2002, 3(9): 7-10.
- [12] 杨维慎, 吴荣安. PtSn/ Al_2O_3 负载型催化剂丙烷脱氢性能的改进[J]. 石油化工, 1992, 21(8): 511-515.
- [13] Santhosh Kumar M, Chen D, Holmen A, et al. Dehydrogenation of propane over Pt-SBA-15 and Pt-Sn-SBA-15: Effect of Sn on the dispersion of Pt and catalytic behavior[J]. Catalysis Today, 2009, 142(1/2): 17-23.
- [14] Huang L, Xu B, Fan Y. Propane dehydrogenation over the PtSn cat-

- alyst supported on alumina-modified SBA-15[J]. Catalysis Communications, 2008, 9(15): 2593–2597.
- [15] Grasselli R K, Stern D L, Tsikoyiannis J G. Catalytic dehydrogenation (DH) of light paraffins combined with selective hydrogen combustion (SHC): I. DH→SHC→DH catalysts in series (co-fed process mode)[J]. Applied Catalysis A: General, 1999, 189(1): 1–8.
- [16] Nawaz Z, Tang X, Fei W. Influence of operating conditions, Si/Al ratio and doping of zinc on Pt-Sn/ZSM-5 catalyst for propane dehydrogenation to propene[J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2009, 26(6): 1528–1532.
- [17] Nawaz Z, Tang X, Fei W. SAPO-34 supported Pt-Sn-based novel catalyst for propane dehydrogenation to propylene[J]. Catalysis Communications, 2009, 10(14): 1925–1930.
- [18] Aguilar-Rios G, Valenzuela M, Armendariz H. Metal-support effects and catalytic properties of platinum supported on zinc aluminate[J]. Applied Catalysis A: General, 1992, 90(1): 25–34.
- [19] Akporiaye D, Jensen S F, Olsbye U, *et al.* A novel, highly efficient catalyst for propane dehydrogenation[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2001, 40(22): 4741–4748.
- [20] Rossi S D, Ferraris G, Fremiotti S, *et al.* Propane dehydrogenation on chromia/zirconia catalysts[J]. Applied Catalysis A: General, 1992, 81(1): 113–132.
- [21] Puurunen R L, Weckhuysen B M. Spectroscopic study on the irreversible deactivation of chromia/alumina dehydrogenation catalysts[J]. Journal of Catalysis, 2002, 210(2): 418–430.
- [22] Hakuli A, Kytökiivi A, Krause A. Dehydrogenation of *i*-butane on $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts prepared by ALE and impregnation techniques[J]. Applied Catalysis A: General, 2000, 190(1/2/3): 219–232.
- [23] Weckhuysen B M, De Ridder L M, Grobet P J, *et al.* Redox behavior and dispersion of supported chromium catalysts[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1995, 99(1): 320–326.
- [24] Weckhuysen B M, Schoonheydt R A. Alkane dehydrogenation over supported chromium oxide catalysts[J]. Catalysis Today, 1999, 51(2): 223–232.
- [25] 董群, 王本文. 改性 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的丙烷临氢脱氢性能[J]. 大庆石油学院学报, 2001, 25(4): 29–31.
- [26] Airaksinen S M, Bañares M A, Krause A O I. In situ characterisation of carbon-containing species formed on chromia/alumina during propane dehydrogenation[J]. Journal of Catalysis, 2005, 230(2): 507–513.
- [27] Sohlberg K, Pennycook S J, Pantelides S T. Explanation of the observed dearth of three-coordinated Al on γ -alumina surfaces[J]. Journal of the American Chemical Society, 1999, 121(47): 10999–11001.
- [28] Cabrera F, Ardisson D, Gorris O F. Dehydrogenation of propane on chromia/alumina catalysts promoted by tin[J]. Catalysis Today, 2008, 133–135: 800–804.
- [29] De Rossi S, Pia 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]. Applied Catalysis A: General, 1998, 167(2): 257–270.
- [30] Zhang X, Yue Y, Gao Z. Chromium oxide supported on mesoporous SBA-15 as propane dehydrogenation and oxidative dehydrogenation catalysts[J]. Catalysis Letters, 2002, 83(1/2): 19–25. ■

第八届全国石油和化工行业优秀报刊评选表彰大会闭幕 《现代化工》荣获一等奖

第八届全国石油和化工行业优秀报刊评选表彰大会于2015年7月26日在江西景德镇隆重举行。由中国化工情报信息协会、中国石化联合会信息与市场部共同举办的此次会议,在总结本届评选、表彰获奖单位、交流先进经验的同时,深入研讨了报刊改革与发展问题。本届报刊评选的参评单位代表、中国化工情报信息协会理事、理事单位代表130多人出席了本次大会。

大会公布了中国石化联合会《关于表彰第八届全国石油和化工行业优秀报刊的决定》,153家报刊分别获得了石油和化工行业优秀报刊一、二、三等奖。《现代化工》荣获本届评比一等奖,囊括了历届全国石油和化工行业优秀报刊评比一等奖。

中国石化联合会党委副书记、副会长兼秘书长赵俊贵在会上做主旨讲话,高度评价报刊媒体在行业发展进程中的重要作用。他指出,报刊出版是一项崇高而重要

的事业。全行业各报刊要按照新闻出版广电总局等上级机关的要求,牢记自身责任,恪守办刊宗旨,规范守法运营,不断提高编辑、出版、经营的规范化水平,及时、客观、深入地反映行业新变化,共同把行业报刊出版工作推向新的高度,为促进石化行业持续、健康发展做出更大贡献。

本届报刊评审委员会主任、中国化工情报信息协会会长揭玉斌做评选工作总结报告指出,行业报刊评选创办于1992年,每3~4年举行一届。20多年来,由于评选办法科学、公正、规范,被行业内外广泛认可,较好地发挥了弘扬先进思想、倡导奉献精神、规范会员行为的作用,成为引导行业报刊事业发展的重要形式。而本届参评报刊单位数量大幅增加、办刊水平显著提高,评选办法更为公正、标准更加科学,进一步提升了本项评选的权威性和影响力。(本刊记者:张立萍)