

文章编号:1673-5005(2015)03-0177-06

doi:10.3969/j.issn.1673-5005.2015.03.025

# 微波对制备异丁烷脱氢流化床催化剂的结构及组成影响研究

王宗廷, 周丽君, 张军杰, 梁 祺, 王凤英, 王 博, 韩 旭

(中国石油大学理学院, 山东青岛 266580)

**摘要:**采用微波技术制备并表征 Cr-K/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 流化床催化剂,评价其催化异丁烷脱氢制异丁烯的性能,分析催化剂结构与催化性能的关系和微波作用机制。结果表明:与传统法制备的催化剂相比,微波制备法降低了催化剂中活性组分的晶粒度,活性组分的分散度增加;微波法制备的催化剂部分活性 Cr<sup>6+</sup>物种占据了氧化铝载体表面及内部四配位体附近的空穴,可形成稳定的—Al—O—Cr—O—Al—结构;微波法制备的催化剂中,单个 Cr<sup>6+</sup>物种及低聚体的 Cr<sup>6+</sup>物种多于传统制备的催化剂,而这两种活性铬物种在异丁烷催化脱氢反应中起着非常重要的作用;采用微波技术可缩短催化剂制备时间,提高其活性、稳定性和耐磨性,延长催化剂寿命。

**关键词:**流化床催化剂;微波;制备;表征;异丁烷;脱氢

**中图分类号:**O 643.36      **文献标志码:**A

**引用格式:**王宗廷,周丽君,张军杰,等.微波对制备异丁烷脱氢流化床催化剂的结构及组成影响研究[J].中国石油大学学报:自然科学版,2015,39(3):177-182.

WANG Zongting, ZHOU Lijun, ZHANG Junjie, et al. Influence of microwave on structure and composition of fluidized bed catalyst for isobutane dehydrogenation[J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2015, 39(3):177-182.

## Influence of microwave on structure and composition of fluidized bed catalyst for isobutane dehydrogenation

WANG Zongting, ZHOU Lijun, ZHANG Junjie, LIANG Qi, WANG Fengying, WANG Bo, HAN Xu

(College of Science in China University of Petroleum, Qingdao 266580, China)

**Abstract:** The fluidized bed catalysts of Cr-K/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were prepared by microwave method and characterized. Also the catalytic activities for isobutane dehydrogenation were evaluated, through which the relationship between the structure and performance of the catalysts, as well as the mechanism of microwave effect were analyzed. It was found that the particle size of active constituent on catalyst surface is decreased by microwave method, and the dispersion of active constituent on the supporter is improved in contrast to the catalyst prepared by conventional method. The part active Cr<sup>6+</sup> species occupies sites on/in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in close vicinity of tetrahedral <sup>27</sup>Al in the catalyst prepared by microwave, forming the stable structure of -Al-O-Cr-O-Al-. Also in the catalyst prepared by microwave isolated Cr<sup>6+</sup>, mono and polychromate species are more than those prepared by conventional method, which play a key role in the isobutane dehydrogenation. The microwave method can reduce the preparation time of catalyst, increase the activity, high thermal stability, as well as good abrasion resistance, which extends the catalyst life.

**Keywords:** fluidized bed catalyst; microwave; preparation; characterization; isobutane; dehydrogenation

异丁烷脱氢制异丁烯催化剂的发展引起了人们广泛关注<sup>[1]</sup>。Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 体系催化剂已成功应用于异丁烷脱氢工艺中,但该类型催化剂积碳失活太

快,再生稳定性差。关于 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 脱氢催化剂的研究主要集中于碱金属<sup>[2]</sup>、碱土金属<sup>[3]</sup>、过渡金属<sup>[4]</sup>及稀土金属<sup>[5]</sup>的添加改性方面,微波技术<sup>[6-7]</sup>

收稿日期:2015-02-06

作者简介:王宗廷(1966-),男,教授,博士,研究方向为催化脱氢。E-mail: ztiwang@upc.edu.cn。

可以使催化剂快速均匀干燥,缩短制备时间,提高负载组分的分散性,从而得到较高活性的催化剂<sup>[8]</sup>。笔者采用微波技术制备流化床催化剂,评价微波技术的应用对异丁烷催化脱氢性能的影响;对催化剂进行表征,研究微波对催化剂的孔结构、比表面及催化剂微观结构的影响,考察催化剂对异丁烷的脱氢性能。

## 1 实验

### 1.1 催化剂的制备

选用 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ (山东铝业公司鲁中实业贸易公司)作载体,以 $\text{CrO}_3$ (山东川君化工有限公司)为Cr源,以 $\text{K}_2\text{CO}_3$ (济南历城圣茂化工公司)为K源,按照7.5%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、2.0%  $\text{K}_2\text{O}$ 制备Cr-K/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂。

传统方法制备催化剂。将一定量的 $\text{CrO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 配制成溶液,采用共浸法将该溶液与载体充分接触,并置于50℃水浴中,水浴蒸干后,放置过夜。然后于120℃烘干,最后置于马弗炉空气气氛下550℃焙烧6h,冷却至室温后取出,即得到传统法催化剂,记作CON。

微波方法制备催化剂。将一定量的 $\text{CrO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 配制成溶液,采用共浸法将该溶液与载体充分接触,将 $\text{CrO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 配成的溶液与载体充分混合,然后将其转移至微波反应器中(2.45 GHz, 170 W),微波活化作用3 min后,取出置于50℃水浴中,蒸干后,立即进行微波干燥(600 W, 2 min),取出冷却后,置于马弗炉空气气氛下550℃焙烧6h,冷却至室温后取出,即得到微波法催化剂,记作MW。

拉曼测试样品的制备。将载体与浸渍活性组分溶液充分混合后,平均分为4份,1号为传统法制备样品,2号为经研钵粉碎传统法制备样品,3号为经微波活化处理的样品,4号为经粉碎且微波处理的样品。

### 1.2 催化剂的表征

使用日本Rigaku公司的D/max-III A型X射线衍射仪进行催化剂的物相分析,测试条件为:Cu K $\alpha$ 射线,管压40 kV,管流40 mA,扫描范围 $2\theta = 5^\circ \sim 80^\circ$ 。

采用美国Micromeritics公司的ASAP2010型吸附仪,用 $\text{N}_2$ 吸附-脱附法测定催化剂的比表面积。

用鹅颈管磨损指数测定仪测催化剂的磨损指数。

用Bruker III 400 MHz型核磁共振仪进行催化

剂的 $^{27}\text{Al}$  MAS NMR分析。

使用RM2000显微拉曼光谱仪(英国雷尼绍公司)测试样品的拉曼光谱,激光光源为785 nm的He-Ne激光器,Olympus50倍长焦物镜,空间分辨率为1  $\mu\text{m}$ ,扫描次数1次,曝光时间10 s,激光功率100%,测定谱区100~3 000  $\text{cm}^{-1}$ 。

### 1.3 催化剂的评价

催化剂的性能评价在微型固定床反应器上进行(由天大北洋实验仪器厂生产)。反应条件:氢气还原1 h,反应温度580℃,催化剂装填量4 mL(石英砂和催化剂的混合物,比例为1:1),原料异丁烷的体积空速400  $\text{h}^{-1}$ 。反应产物由SP-6890型气相色谱仪在线分析,色谱柱为 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 毛细管柱,载气为氮气,产物由FID检测器检测,产物分布由校正因子法进行定量,并计算异丁烷转化率( $x$ )、产物的选择性( $S$ )和收率( $y$ )。

## 2 结果分析

### 2.1 催化剂物相

图1为CON和MW催化剂的XRD谱图。

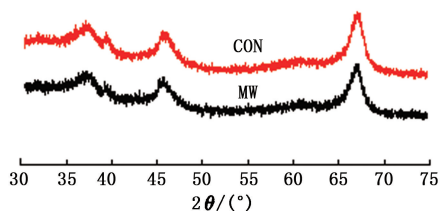


图1 Cr-K/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的XRD谱图

Fig.1 XRD spectra of catalysts

由图1可知,两种催化剂相比,氧化铝特征峰没有较大的偏移,且未发现原来的衍射峰消失和新的衍射峰出现,说明经处理后载体骨架结构未发生变化,表明微波作用不会对载体的骨架结构造成影响。谱图中除了 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 特征峰(19.28°、37.40°、45.67°和67.43°),两者均未发现明显的 $\alpha$ - $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 衍射峰,说明活性组分高度分散在载体表面。从图中还可观察到微波MW曲线中氧化铝衍射峰变矮且稍宽。由Scherrer公式可知,晶粒粒径与衍射线的半高峰宽成反比,由此说明微波促使载体氧化铝颗粒的晶粒度减小。这可能是由于催化剂内的水分在微波作用下被迅速气化,短时间内在有限的空间产生大量的水蒸气,从而增大催化剂内部压力而发生爆破现象,表面上的聚集体转变成了较小的颗粒,因此降低了催化剂骨架的晶粒度<sup>[9]</sup>。晶粒度的减小,减少了颗粒的团聚,会使活性组分分布更为均匀。

## 2.2 催化剂比表面积和孔结构

表1列出了 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 载体、微波法及传统法制备的催化剂的孔结构参数,包括催化剂的比表面积、孔容及平均孔径。由表1可知,两者催化剂随着Cr的负载,其比表面、孔容及孔径都减小,很显然是活性Cr物种占据了载体的表面和部分孔道所致,而不同制备方法对催化剂的孔结构有不同的影响。相比传统法,微波法制备的催化剂的比表面积降低程度略小。由此可推断出,微波法相比传统法更有利于催化剂活性组分的分散,使其分布更为均匀,说明微波技术的引用于催化剂的制备过程中是有利的。

表1 催化剂的比表面积和孔结构性质

Table 1 Specific surface area and pore structure properties of catalysts

催化剂	比表面积 $S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	孔容 $V/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	平均孔径 $d/\text{nm}$
$\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ (载体)	141.4	0.23	6.5
MW	131.7	0.18	5.6
CON	129.8	0.18	5.7

## 2.3 微波制备法对催化剂耐磨性的影响

经磨损指数测定仪测定,利用相关公式进行计算得微波催化剂Cr-K/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 磨损指数为1.86,传统催化剂的磨损指数为1.88,而磨损指数越低耐磨性越好。微波技术的应用可提高催化剂耐磨性,减少活性铬物种的损耗,有利于异丁烷催化脱氢反应。

$$K = (m_3 - m_1) \times 0.25 \times 100 / (m_4 + m_3 - m_1)$$

式中, $K$ 为磨损指数; $m_1$ 为抽提滤纸质量; $m_3$ 为抽提滤纸质量加小于15  $\mu\text{m}$ 颗粒质量; $m_4$ 为大于15  $\mu\text{m}$ 粒子的质量;0.25为取4 h磨损的平均值。

## 2.4 催化剂的Raman分析结果

为了进一步考察催化剂中活性中心Cr的分子结构,进行了Raman光谱分析,拉曼光谱技术不仅可以检测到晶体结构,而且可以发现体积较小的个体,比如独立的表面物种、低聚合物及氧化物纳米簇。在负载着铬金属氧化的催化剂表面存在着3种铬物种:独立的铬物种、低聚铬物种及晶体氧化铬。由图2可知,每个样品在942、900、366、220  $\text{cm}^{-1}$ 处都会出峰,其可归属于独立 $\text{Cr}^{6+}$ 物种和二聚体的 $\text{Cr}^{6+}$ 物种<sup>[10,11]</sup>。900  $\text{cm}^{-1}$ 峰归属于 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,942  $\text{cm}^{-1}$ 可作为主峰900  $\text{cm}^{-1}$ 的肩峰,也可归属为 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ <sup>[12]</sup>。比较4个样品的峰强度发现,经微波浸渍且粉碎处理的4号样品的峰强度明显高于其它样品,说明该样品中所含孤立的 $\text{Cr}^{6+}$ 物种和低聚物(包括二聚体)的 $\text{Cr}^{6+}$ 物种较多,而载体上的低聚态的 $\text{Cr}^{6+}$ 物种可显示出更高的催化活性和选择性<sup>[13]</sup>。大

量研究表明,异丁烷脱氢初始活性与新鲜催化剂中 $\text{Cr}^{6+}$ 含量有着密切联系,并认为催化剂中 $\text{Cr}^{6+}$ 易于还原成 $\text{Cr}^{3+}$ <sup>[14-15]</sup>。

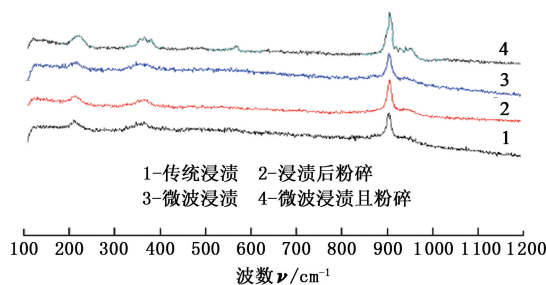


图2 Cr-K/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂前躯体的Raman谱图

Fig. 2 Raman powder patterns of the catalysts

将未粉碎处理的1号和3号进行比较,由图2可以看出,两者区别不大,由此推断,样品表面的 $\text{Cr}^{6+}$ 物种在微波作用下并没有发生很大的变化,而由经粉碎处理的2号和4号比较发现,4号样品中的 $\text{Cr}^{6+}$ 物种含量明显增加,说明微波的作用可能会促进活性Cr物种进入催化剂孔道深处甚至载体内部,引起氧化铝微观结构的变化。关于催化剂表面微观结构的改变,<sup>27</sup>Al MAS NMR固体核磁也给出了有用的信息。

## 2.5 催化剂的<sup>27</sup>Al MAS NMR固体核磁

为了进一步考察微波作用的影响,通过<sup>27</sup>Al MAS NMR谱了解铝原子的配位情况,从而对催化剂的结构做进一步的分析。图3为不同催化剂的<sup>27</sup>Al MAS NMR谱图。

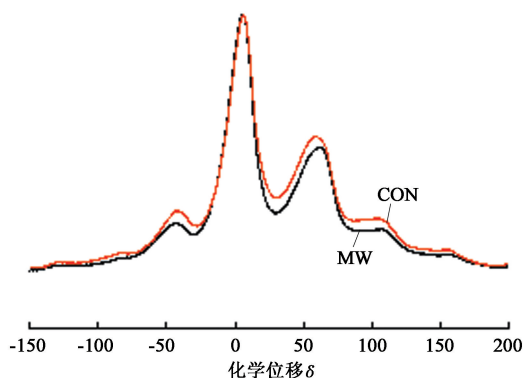


图3 不同催化剂的<sup>27</sup>Al MAS NMR谱

Fig. 3 <sup>27</sup>Al MAS NMR spectra of different catalysts

由图3可知,样品的<sup>27</sup>Al MAS NMR谱中存在2个信号区,化学位移分别为55~70和0~15,可归属于 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 中四配位铝 $\text{Al}^{\text{IV}}$ 和六配位铝 $\text{Al}^{\text{VI}}$ <sup>[16-18]</sup>,而两个主峰旁边的小峰为旋转产生的边带<sup>[19]</sup>。据文献<sup>[20]</sup>所知,纯氧化铝的 $\text{Al}^{\text{VI}}$ 和 $\text{Al}^{\text{IV}}$ 化学位移分别位于 $\delta=10$ 和70处。两种样品的 $\text{Al}^{\text{VI}}$ 和

Al<sup>VI</sup>的化学位移值与纯氧化铝相比都向高场偏移,其原因是Cr原子的引入增大了Al离子周围电子密度,屏蔽作用增加,使得化学位移值变小。

活性中心Cr在氧化铝中存在的位置不同,则Cr与氧化铝之间相互作用也会变化,最终会引起铝离子的化学环境和微观结构的变化。Cr<sup>3+</sup>和Al<sup>3+</sup>具有相似的离子半径和电荷数,因此Cr<sup>3+</sup>易与Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的Al<sup>3+</sup>空位结合<sup>[21]</sup>。γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>中氧原子排列方式,如同尖晶石结构中的氧原子排布方式,形成立方紧密堆积,由于铝离子较小,可穿插于由氧原子构成的八面体和四面体间隙。为了符合尖晶石结构的化学计量比,1个γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的晶胞中必然存在8/3个阳离子空穴<sup>[22]</sup>。Sohlberg等<sup>[23]</sup>研究表明,在γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>中空穴存在于氧化铝晶胞的四面体位。由于γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>中存在着阳离子空穴,因而少量外来离子能进入氧化铝的晶格,占据尖晶石的四面体空隙。

由图3可知,微波催化剂于δ=58.6处Al<sup>IV</sup>化学位移偏移程度相对较大,且信号强度也有所增大。由此说明,微波作用促使Cr物种占据氧化铝的四面体空隙,甚至进入到氧化铝体相结构中的四面体空穴,在体相中形成稳定的—Al—O—Cr—O—Al—结构。结合Raman分析,微波催化剂中Cr主要是以孤立的Cr<sup>6+</sup>物种和低聚物的Cr<sup>6+</sup>物种形式存在,则进入氧化铝四面体空穴位成为具有活性的Cr<sup>6+</sup>物种,这些高分散活性物种的存在,不仅可提高催化活性,而且可以抑制积碳的形成,大大改善其稳定性。

### 2.6 催化剂性能

微波法制备和传统法制备的催化剂是通过异丁烷脱氢反应评价,其在最初反应10 min后,异丁烷转化率、异丁烯选择性及甲烷、乙烯、丙烯、异丁烯的收率见表2。

表2 各催化剂上异丁烷脱氢反应性能

Table 2 Catalytic performance of the catalysts for dehydrogenation of isobutane

催化剂	<i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> 转化率 <i>x</i> /%	选择性 <i>S</i> /%				<i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> 收率 <i>y</i> /%
		<i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>4</sub>	
MW	58.4	92.9	1.31	0.07	1.06	54.2
CON	51.8	88.5	1.31	0.02	2.06	45.8

由表2可知,微波催化剂MW的活性明显高于传统CON催化剂。在反应初期阶段,微波法催化剂的异丁烷转化率(58.4%)高于传统法制备的催化剂(51.8%),其可能是因为微波技术的引用促进活性组分的均匀分布在载体表面,使得异丁烷更易于接触催化剂活性组分发生反应,与XRD、BET数据

相符。微波催化剂相比传统催化剂失活较慢,由异丁烷脱氢活性和异丁烯收率(图4)可知,反应进行2 h后,微波催化剂的异丁烷转化率一直高于传统催化剂的异丁烷转化率,结合Raman数据分析,其可能原因是催化剂的活性物种(即孤立的Cr<sup>6+</sup>物种和低聚物的Cr<sup>6+</sup>物种)的含量多于传统催化剂,更利于异丁烷脱氢反应。

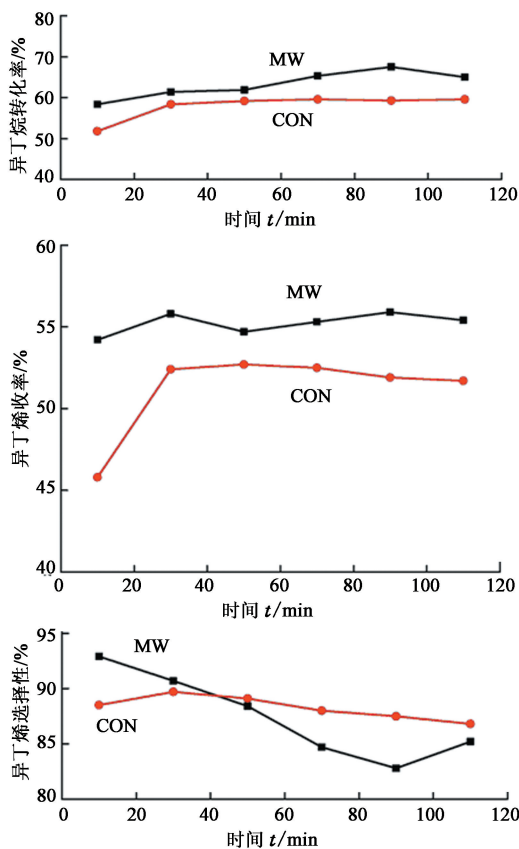


图4 各催化剂上异丁烷脱氢活性和异丁烯收率

Fig. 4 Isobutane conversion, selectivity and yield to isobutene under different method of catalyst preparation

微波催化剂的异丁烯起始选择性高达92.9%,约为传统催化剂选择性(88.5%)的1.05倍,但随着时间增加,当反应时间约为50 min时,微波催化剂上异丁烯选择性开始低于传统催化剂,其可能是在反应初始阶段,高价的Cr<sup>6+</sup>还原为Cr<sup>3+</sup>引起的,即相比微波催化剂,传统催化剂的活化时间较长。随反应时间推移,微波催化剂表面酸强度相比之下增加幅度较大,使得异丁烷裂解等副反应发生的概率增大<sup>[24-25]</sup>,从而导致微波催化剂的异丁烯选择性降低。

### 3 结束语

采用微波法制备的流化床Cr-K/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化

剂,与传统法比较,其催化异丁烷脱氢表现出更好的初始活性和选择性,并在反应时间 2 h 后,其催化活性保持稳定,积碳减少。微波法制备的催化剂载体骨架基本保持不变,但降低了催化剂活性组分的晶粒度,使得更多的活性组分均匀分散到  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  的孔道中,增加了催化剂的活性位,因而表现出更好的催化活性和选择性。该催化剂含孤立的  $\text{Cr}^{6+}$  物种和低聚物的  $\text{Cr}^{6+}$  物种较多,是表现出更高的活性的主要原因。催化剂在反应时间为 2 h 内呈现出较高的稳定性,其主要原因是活性  $\text{Cr}^{6+}$  物种占据氧化铝的四面体空隙,甚至进入到氧化铝体相结构中的四面体空穴位,在体相中形成稳定的—Al—O—Cr—O—Al—结构。

### 参考文献:

- [1] 李丽,阎子峰. 异丁烷脱氢催化剂的研究[J]. 化学进展,2005,17(4):651-659.  
LI Li, YAN Zifeng. Review of catalytic dehydrogenation of isobutene[J]. Progress in Chemistry, 2005,17(4):651-659.
- [2] 王秋萍,孙果宋,雷福厚,等.  $\text{K}_2\text{O-CuO-Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂上异丁烷脱氢制异丁烯的催化性能研究[J]. 化工技术与开发,2011,40(12):1-5.  
WANG Qiuping, SUN Guosong, LEI Fuhou, et al. Catalytic performance of  $\text{K}_2\text{O-CuO-Cr}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  catalyst for dehydrogenation of isobutane to isobutene[J]. Technology & Development of Chemical Industry, 2011,40(12):1-5.
- [3] 刘皓,姚志龙,王若愚,等.  $\text{CaO}$  对  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂结构及催化异丁烷脱氢性能的影响[J]. 石油炼制与化工,2013,44(7):33-37.  
LIU Hao, YAO Zhilong, WANG Ruoyu, et al. Impact of  $\text{CaO}$  on  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst structure and isobutene dehydrogenation performance[J]. Petroleum Processing and Petrochemicals, 2013,44(7):33-37.
- [4] CUTRUFELLO M G, ROSSI S D, FERINO I, et al. Preparation, characterization and activity of chromia—zirconia catalysts for propane dehydrogenation[J]. *Thermochimica Acta*, 2005, 434: 62-68.
- [5] 高旭锋,谌春林,任士远,等. 氧化铈的结构对其热稳定性及催化丙烷氧化脱氢反应性能的影响[J]. 催化学报,2012,33(7):1069-1074.  
GAO Xufeng, CHEN Chunlin, REN Shiyuan, et al. Structural effects of cerium oxides on their thermal stability and catalytic performance in propane oxidation dehydrogenation[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2012,33(7):1069-1074.
- [6] CHU Ruizhi, WEI Xianyong, ZONG Zhimin, et al. A study on the catalytic performance of  $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , prepared by microwave calcination, in the direct synthesis of dimethylether[J]. *Frontiers of Chemical Engineering in China*, 2010,4(4):452-456.
- [7] REN Ren, LIU Shusen, LI Zhong, et al. Oxidative carbonylation of methanol to dimethyl carbonate over  $\text{CuCl}/\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  catalysts prepared by microwave heating: the effect of support composition[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2009,366:93-101.
- [8] BONG G, MOYES R B, WHAN D A. Recent application of microwave heating in catalysis[J]. *Catal*, 1993,17(1/4):427.
- [9] 丁正新. 微波辐射对  $\text{TiO}_2$  制备及光催化过程的影响[D]. 福州:福州大学化学学院,2005.  
DING Zhengxin. Effects of microwave radiation on preparation and photocatalytic process of  $\text{TiO}_2$  [D]. Fuzhou: College of Chemistry in Fuzhou University, 2005.
- [10] WECKHUYSEN B M, WACHS I E, SCHOONHEYDT R A. Surface chemistry and spectroscopy of chromium in inorganic oxides[J]. *Chem Rev*, 1996,96(8):3327-3349.
- [11] CHERIAN M, RAO M S, HIRT A M, et al. Oxidative dehydrogenation of propane over supported chromia catalysts: influence of oxide supports and chromia loading[J]. *J Catal*, 2002,211(2):482-495.
- [12] MICHORCZYK P, PIETRZYK P, OGONOWSKI J. Preparation and characterization of SBA-1—supported chromium oxide catalysts for  $\text{CO}_2$  assisted dehydrogenation of propane[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2012,161:56-66.
- [13] KUMAR M S, HAMMER N, RONNING M, et al. The nature of active chromium species in Cr-catalysts for dehydrogenation of propane: new insights by a comprehensive spectroscopic study [J]. *Journal of Catalysis*, 2009,261(1):116-128.
- [14] LIU Licheng, LIA Huiquan, ZHANG Liyi. Mesoporous silica-supported chromium catalyst: characterization and excellent performance in dehydrogenation of propane to propylene with carbon dioxide [J]. *Catal Commun*, 2007,8(3):565-570.
- [15] HOANG D L, LIESKE H. Temperature-programmed reduction study of chromium oxide supported on zirconia and lanthana—zirconia [J]. *Thermochimica Acta*, 2000,345(1):93-99.
- [16] HUGGINS B A, ELLIS P D. Aluminum-27 nuclear magnetic resonance study of aluminas and their surfaces [J]. *J Am Chem Soc*, 1992,114(6):2098-2108.

- [17] KROKIDIS X, RAYBAUD P, GOBICHON A E, et al. Theoretical study of the dehydration process of boehmite to  $\gamma$ -alumina[J]. *J Phys Chem B*, 2001, 105(22): 5121-5130.
- [18] PAGLIA G, BUCKLEY C E, ROHL A L, et al. Tetragonal structure model for boehmite-derived  $\gamma$ -alumina [J]. *Physical Review B*, 2003, 68(14):144110.
- [19] 潘晖华,何鸣元,于中伟,等. 氧化铝对 Pt-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 固体酸催化剂结构与酸性的影响[J]. *催化学报*, 2005, 26(12):1067-1072.  
PAN Huihua, HE Mingyua, YU Zhongwei, et al. Effect of alumina on structure and acidity of solid acid catalyst Pt-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2005, 26(12):1067-1072.
- [20] WANG J A, BOKHIMI X, MORALES A, et al. Aluminum local environment and defects in the crystalline structure of sol-gel alumina catalyst[J]. *J Phys Chem B*, 1999, 103(2):299-303.
- [21] WECKHUYSSEN B M, VERBERCKMOES A A, BUTT-IENS A L, et al. Diffuse reflectance spectroscopy study of the thermal genesis and molecular structure of chromium-supported catalysts[J]. *Phys Chem*, 1994, 98(2): 579-584.
- [22] YUAN Gowang, BRONSVELD P M, DEHOSSON J T M, et al. Ordering of octahedral vacancies in transition aluminas[J]. *J Am Ceram Soc*, 1998, 81:1655-1660.
- [23] SOHLBERG K, PENNYCOOK S J, PANTELIDES S T. Hydrogen and the structure of the transition aluminas [J]. *J Am Chem Soc*, 1999, 121:7493-7499.
- [24] SHIMADA H, AKAZAWA T, IKENAGA N, et al. Dehydrogenation of isobutane to isobutene with iron-loaded activated carbon catalyst[J]. *Appl Catal A*, 1998, 168: 243-246.
- [25] SUGINO M O, SHIMADA H, TURUDA T, et al. Oxidative dehydrogenation of ethylbenzene with carbon dioxide[J]. *Appl Catal A*, 1995, 121(1):125-137.

(编辑 刘为清)