

Ga₂O₃/HZSM-5 催化剂上丙烷脱氢反应

任英杰, 华伟明, 乐英红, 高 滋

(复旦大学化学系, 上海市分子催化和功能材料重点实验室, 上海 200433)

摘要 以直接水热合成和低硅沸石高温水蒸气脱铝两种方法制备了不同 Si/Al 摩尔比的 HZSM-5 载体, 考察了 Ga₂O₃/HZSM-5 催化剂上丙烷脱氢制丙烯的反应性能. 结合 XRD, N₂ 气吸附, ²⁷Al MAS NMR 和 NH₃-TPD 等表征方法, 讨论了催化剂酸性质和孔性质与性能的关系. 实验结果表明, 减少催化剂表面的中强酸量可以显著提高反应的稳定性和丙烯的选择性; 水蒸气脱铝所增加的介孔有同样的效果, 这可能是由于介孔的存在有利于丙烯的脱附和扩散而抑制了寡聚、环化等副反应的发生, 减少了表面积炭的可能性.

关键词 Ga₂O₃/HZSM-5; 丙烷; 脱氢; 二氧化碳; 稳定性

中图分类号 O643.3

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2009)06-1162-06

随着聚丙烯、聚丙烯腈、丙烯醛和丙烯酸等产品需求的快速增长, 作为原料的丙烯的短缺现象越来越严重. 蒸气裂解和流化床催化裂化等传统制取丙烯工艺已无法满足市场需求, 因此, 丙烷催化脱氢制丙烯反应备受人们的关注. 工业上用于丙烷脱氢的催化剂, 如 Cr₂O₃/Al₂O₃ 和 Pt-Sn/Al₂O₃, 由于寡聚和裂解等副反应严重导致大量积炭而快速失活^[1,2]. 有学者研究了氧气气氛下的丙烷脱氢反应, 发现氧气在减少积炭的同时也使丙烷深度氧化为二氧化碳, 导致丙烯选择性明显下降. 近几年, 二氧化碳作为温和氧化剂代替氧气应用于低碳烷烃脱氢反应, 取得了较好的效果, 如钒酸盐^[3]、负载型 Cr₂O₃^[4] 和 Ga₂O₃^[5~8], 在提高烷烃转化率的同时能保持较高的烯烃选择性. 然而其稳定性仍然很差, 达不到工业应用的标准. Ga₂O₃/HZSM-5 作为低碳烷烃芳构化催化剂曾经被广泛研究. 通常, 芳构化反应通过双功能机理进行, 其中 Ga₂O₃ 主要起脱氢作用^[9~12]. 研究发现, 经过水蒸气脱铝的高硅 HZSM-5 负载的 Ga₂O₃ 催化剂同样是丙烷脱氢制备丙烯的优良催化剂, 而且催化剂的稳定性和丙烯稳态得率随着脱铝程度的加深而提高, 提高的原因可能与催化剂表面酸性的变化有关^[13,14].

本文利用直接合成方法得到了 Si/Al 摩尔比不同的 HZSM-5, 研究了其负载的 Ga₂O₃ 催化剂在 CO₂ 气氛中丙烷脱氢制丙烯的催化性能, 并与利用水蒸气脱铝制备的 Si/Al 摩尔比不同的 HZSM-5 负载 Ga₂O₃ 催化剂进行了比较, 对催化剂的酸性和结构性质与催化性能间的关系进行了初步的探讨.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Bruker D4 ENDEAVOR 型 X 射线衍射仪; Bruker-AXS S4EXPLORER 型 X 射线荧光光谱仪; Micromeritics ASAP2000 型吸附仪; Bruker DSX-300 型固体核磁共振仪; Perkin-Elmer TGA7 热分析仪.

HZSM-5 分子筛 [$n(\text{Si}):n(\text{Al}) = 13, 25$] 由上海石化研究院提供; 四丙基溴化铵 (TPABr) 由上海嘉辰化工公司提供; Ga(NO₃)₃· x H₂O 由 Aldrich 公司提供; 实验所用试剂均为分析纯.

1.2 实验过程

$n(\text{Si}):n(\text{Al})$ 为 80, 150, 200 和 250 的 HZSM-5 分子筛按文献^[15]方法制得. 将一定量的 NaSiO₃, NaAlO₂ 和 TPABr 混合后溶于水中, 体系 $n(\text{SiO}_2):n(\text{Al}_2\text{O}_3):n(\text{TPA}^+):n(\text{H}_2\text{O}) = 2x:1:80:7100$. 在强

收稿日期: 2009-01-07.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20633030, 20773027 和 20773028)、国家“九七三”计划项目(批准号: 2006CB806103)和上海市科学技术委员会(批准号: 08DZ2270500)资助.

联系人简介: 乐英红, 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事多相催化剂研究. E-mail: yhyue@fudan.edu.cn

烈搅拌下, 缓慢滴加与 NaSiO₃ 等摩尔量的 H₂SO₄, 然后滴加 NH₃·H₂O 直至溶液 pH = 8 ~ 9. 室温下继续搅拌 4 h, 转入有 Teflon 衬管的反应釜中, 密封, 于 180 °C 保持 48 h. 产物经过滤, 洗涤, 干燥后, 在 550 °C 下焙烧 5 h, 得到 NaZSM-5 分子筛. 经用 1 mol/L NH₄NO₃ 在 80 °C 下连续交换 3 次, 共 6 h, 转换为 NH₄⁺ 型, 然后在 550 °C 下焙烧 5 h, 得到 HZ(*x*), 其中 *x* 表示投料 Si/Al 摩尔比值. 负载型 Ga₂O₃ 催化剂通过等体积浸渍法制备, 于 600 °C 焙烧 6 h 制得[以 Ga₂O₃/HZ(*x*) 表示]. 样品中 Ga₂O₃ 的质量分数均为 5%.

XRD 图谱在 Bruker D4 ENDEAVOR 型 X 射线衍射仪上测定, X 光波长为 Cu K α , Ni 为滤色片, 管电压 40 kV, 管电流 40 mA, 扫描速度为 1°/min. 沸石体相硅铝比在 Bruker-AXS S4Explorer 型 X 射线荧光光谱仪上测定. N₂ 气吸附脱附等温线在 Micromeritics ASAP2000 型吸附仪上测定, 吸附温度为液氮温度, 样品的比表面由吸附等温线用 Langmuir 法计算; ²⁷Al MAS NMR 在 Bruker DSX-300 核磁共振仪上进行, 转子转速 4 kHz, 共振频率 78.205 MHz, 自旋延迟 0.2 s, 激发脉冲 0.31 μ s. 样品酸性由 NH₃ 程序升温脱附实验测定. 样品在 550 °C He 气氛中活化 2 h, 降温到 120 °C 后注入足够的 NH₃ 使样品吸附饱和, 由 He 气吹扫 2 h 后以 10 °C/min 升温至 600 °C, 脱附的 NH₃ 通过液氮冷阱收集并通过气相色谱定量分析, 反应后的催化剂积炭量采用 Perkin-Elmer TGA7 热分析仪测定, 在空气气氛中由室温升至 800 °C, 升温速率 10 °C/min, 以 350 ~ 800 °C 之间失重量表示积炭量.

异丙苯裂解反应测试在常压脉冲微反应器中进行, 以 H₂ 气(40 mL/min)为载气, 样品用量 10 mg, 先在 450 °C 下活化 2 h, 然后降至 250 °C, 注入 1 μ L 异丙苯进行反应, 产物通过连接 TCD 的气相色谱进行分析.

催化剂活性测试在常压流动微反应器上进行, 样品用量 200 mg, 反应温度 600 °C. 反应气组成为 V(C₃H₈):V(CO₂):V(N₂) = 1:2:37, 总流速均为 20 mL/min. 产物通过气相色谱分析, 其中 CH₄, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₆和 C₃H₈通过装有 6 m 长的 Porapak Q 柱子和连接 FID 的色谱检测, 芳烃通过装有 2 m 长的 DNP 柱子和连接 FID 的色谱检测.

2 结果与讨论

2.1 不同硅铝比 HZSM-5 负载 Ga₂O₃ 催化剂的脱氢结果

Si/Al 摩尔比分别为 80, 150, 200 和 250 的 HZSM-5 通过水热方法直接合成得到, 其 XRD 谱图见图 1. 由图 1 可见, 直接合成的样品在 8.0°, 8.9°, 23.1°, 23.4°和 24.0°出现了较强的衍射峰, 分别对应于 MFI 结构的(011), (020), (501), (051)和(303)晶面, 而且其衍射峰的强度都高于 Si/Al 摩尔比为 13 和 25 的工业产品, 这表明所合成的不同硅铝比 HZSM-5 沸石结晶度好. 样品的 ²⁷Al NMR 谱如图 2 所示. 由图 2 可见, 所有样品都出现了对应于四配位骨架铝的 δ 53 处峰和对应于非骨架六配位铝 δ 0 的处峰, 而且前者的强度远高于后者, 这说明合成过程中, 铝原子绝大多数进入了沸石的骨架.

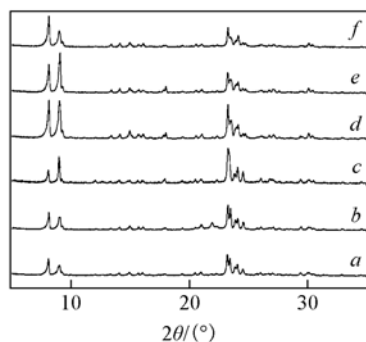


Fig. 1 XRD patterns of the samples

Molar ratio of Si/Al: a. 13; b. 25; c. 80; d. 150; e. 200; f. 250.

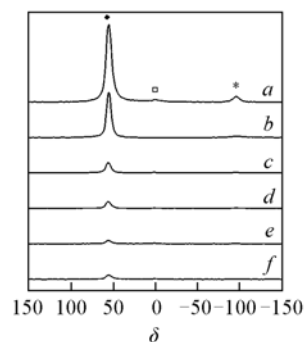


Fig. 2 ²⁷Al MAS NMR spectra of ZSM-5 with different molar ratios of Si/Al

Molar ratio of Si/Al: a. 13; b. 25; c. 80; d. 150; e. 200; f. 250.

◆ Framework Al; □ extraframework Al; * spinning sidebands.

表1列出了所合成沸石催化剂的物化性能. 利用X射线荧光(XRF)分析测得沸石的骨架硅铝比与投料硅铝比相差很小, 这也说明所投入的硅铝原料基本进入了沸石. 催化剂的比表面积为469~527 m²/g, 孔体积在0.19~0.22 cm³/g之间, 说明所得到的催化剂孔道结构通畅, 并未被Ga₂O₃堵塞.

Table 1 Textual properties of various HZSM-5 supported Ga₂O₃ catalysts

Catalyst	Molar ratio of Si/Al	Surface area/(m ² ·g ⁻¹)	Pore volume/(cm ³ ·g ⁻¹)	Mesoporous volume/(cm ³ ·g ⁻¹)	Catalyst	Molar ratio of Si/Al	Surface area/(m ² ·g ⁻¹)	Pore volume/(cm ³ ·g ⁻¹)	Mesoporous volume/(cm ³ ·g ⁻¹)
Ga ₂ O ₃ /HZ(13)	13	440	0.176	0.035	Ga ₂ O ₃ /HZ(150)	163	512	0.196	0.021
Ga ₂ O ₃ /HZ(25)	25	400	0.170	0.046	Ga ₂ O ₃ /HZ(200)	201	527	0.193	0.020
Ga ₂ O ₃ /HZ(80)	81	521	0.199	0.029	Ga ₂ O ₃ /HZ(250)	250	469	0.216	0.060

负载型Ga₂O₃催化剂的酸性由NH₃-TPD测定, 结果列于表2. 随着载体硅铝比的提高, 催化剂的强酸和弱酸量同时减少. 这是由于随着骨架铝的减少, 一方面载体本身的酸性位减少, 另一方面载体与Ga₂O₃之间的相互作用减弱使得负载的Ga₂O₃催化剂酸性变弱. 这与催化剂的异丙苯裂解数据变化趋势是一致的^[13,14].

Table 2 NH₃-TPD and cumene-cracking data of various HZSM-5 supported Ga₂O₃ catalysts

Catalyst	Peak temperature/°C		Amount of desorbed NH ₃ /(mmol·g ⁻¹)			Cumene conversion(%)
	I	II	I (120—350 °C)	II (350—600 °C)	Total	
Ga ₂ O ₃ /HZ(13)	246	441	0.64	0.85	1.49	51.6
Ga ₂ O ₃ /HZ(25)	243	440	0.38	0.45	0.83	40.0
Ga ₂ O ₃ /HZ(80)	252	446	0.05	0.35	0.40	26.3
Ga ₂ O ₃ /HZ(150)	275	446	0.03	0.28	0.31	17.9
Ga ₂ O ₃ /HZ(200)	—	436	—	0.21	0.21	14.1
Ga ₂ O ₃ /HZ(250)	—	425	—	0.10	0.10	8.0

不同硅铝比HZSM-5负载的Ga₂O₃催化下丙烷脱氢反应在600 °C下进行, 其结果见表3和图3. 由图3(A)可见, 对于所有催化剂, 丙烷转化率都随着反应时间延长而下降, 50 h后基本达到稳态. 随着载体硅铝比的提高, 丙烷的初始转化率逐步降低, 而转化率随着反应时间延长下降的速率明显变慢, 说明提高载体的硅铝比虽然降低了催化剂的初始活性, 却改善了催化剂的稳定性. 热重测得的积炭含

Table 3 Reaction data and coke deposition of various HZSM-5 supported Ga₂O₃ catalysts*

Catalyst	Conversion(%)	Selectivity(%)					Yield of C ₃ H ₆ (%)	Coke(%)
		CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	Aromatics		
Ga ₂ O ₃ /HZ(13)	98.4(9.1)	8.1(4.0)	3.6(10.4)	3.4(13.0)	1.6(72.6)	83.3(0)	3.3(6.6)	9.57
Ga ₂ O ₃ /HZ(25)	88.5(11.5)	4.7(3.9)	12.4(11.6)	2.9(10.7)	11.4(73.8)	68.6(0)	10.1(8.5)	7.61
Ga ₂ O ₃ /HZ(80)	81.7(41.5)	4.0(3.1)	12.1(11.2)	1.1(0.2)	15.7(47.9)	67.0(37.6)	12.8(17.7)	3.84
Ga ₂ O ₃ /HZ(150)	68.1(32.1)	3.5(3.0)	10.9(9.5)	0.8(0.2)	27.5(56.0)	57.4(31.3)	18.7(18.0)	2.63
Ga ₂ O ₃ /HZ(200)	54.0(34.6)	3.5(3.0)	11.4(10.8)	0.5(0.2)	38.2(57.8)	46.4(28.2)	20.6(20.0)	1.79
Ga ₂ O ₃ /HZ(250)	21.4(11.2)	3.1(5.3)	7.5(14.3)	0.1(0.1)	42.4(76.7)	47.0(3.6)	9.1(8.6)	0.58

* The values outside and inside the bracket are the data obtained at 1 h and 50 h, respectively.

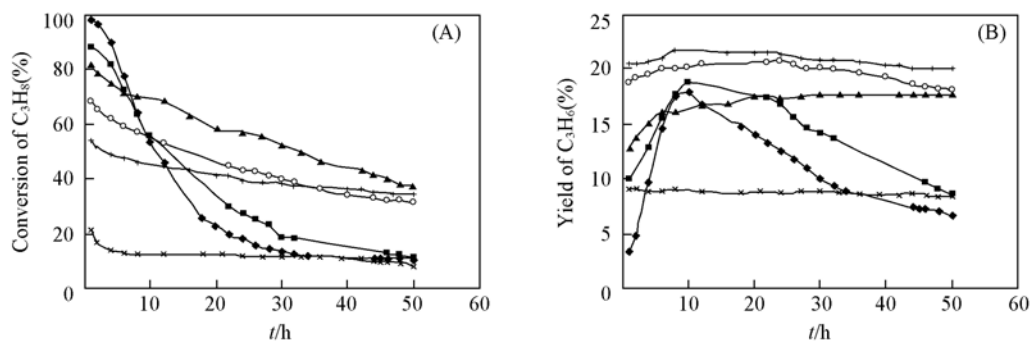


Fig. 3 Propane conversion(A) and propene yield(B) of the Ga₂O₃ catalysts supported on ZSM-5 with different Si/Al molar ratios as a function of reaction time

◆ Ga₂O₃/HZ(13); ■ Ga₂O₃/HZ(25); ▲ Ga₂O₃/HZ(80); ○ Ga₂O₃/HZ(150); + Ga₂O₃/HZ(200); × Ga₂O₃/HZ(250).

量(表3)验证了这一结果,随着硅铝比提高,催化剂表面的积炭量明显下降.同时丙烯选择性有所提高.图3(B)显示了催化剂上丙烯得率随着反应时间的变化曲线.对于低硅 HZSM-5 负载的 Ga₂O₃/HZ(13)和 Ga₂O₃/HZ(25),丙烯得率先急剧升高,至 10 h 达到最高,然后再急剧下降.对于高硅 HZSM-5 负载的 Ga₂O₃/HZ(80), Ga₂O₃/HZ(150), Ga₂O₃/HZ(200)和 Ga₂O₃/HZ(250),丙烯得率随着反应时间变化较小.这也说明提高载体硅铝比明显改善催化剂的稳定性.催化剂的稳态丙烯得率顺序为 Ga₂O₃/HZ(200) > Ga₂O₃/HZ(150) > Ga₂O₃/HZ(80) > Ga₂O₃/HZ(250) ≈ Ga₂O₃/HZ(25) > Ga₂O₃/HZ(13).以上的实验结果表明,减少催化剂表面的酸量虽然会降低反应的活性,却可以大大提高催化剂的稳定性以及对于丙烯的选择性,从而提高了丙烯的稳态得率.同时,过度减少催化剂表面的酸量也会降低丙烯的稳态得率,因而催化剂表面的酸量需在活性与稳定性之间保持平衡,这与我们以前的研究结论一致^[13,14].

2.2 水蒸气处理的 HZSM-5 上负载 Ga₂O₃ 催化剂的脱氢结果

将 Si/Al 摩尔比为 13 的 HZSM-5 沸石分别用 600, 650, 700 和 750 °C 水蒸气处理 6 h, 以提高其骨架硅铝比. XRD 结果显示不同脱铝温度处理的样品衍射峰强度与未脱铝样品基本相同,说明高温水蒸气脱铝没有明显降低样品的结晶度.图 4 为水蒸气处理前后样品的 ²⁷Al MAS NMR 谱.随着水蒸气处理温度的升高,样品中非骨架铝含量逐渐升高,600, 650, 700 和 750 °C 处理的样品非骨架铝分别达到了 26%, 31%, 32% 和 29%.这说明在水蒸气处理过程中,分子筛中的铝原子从骨架位置脱出而迁移到非骨架位置.结合 XRF 测量得到的体相硅铝比,我们可以估算出水蒸气处理前后样品的骨架硅铝比,其数据列于表 4.由表 4 可见,水蒸气处理提高了载体 HZSM-5 沸石的骨架硅铝比,然而提高的幅度有限.与此同时,水蒸气处理使得样品的比表面积略有下降,但介孔孔容有所增加.

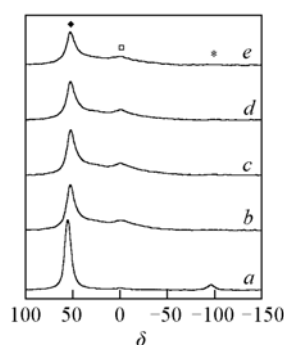


Fig. 4 ²⁷Al MAS NMR spectra of ZSM-5 by steaming at different temperatures

a. HZ(13); b. HZ(13)-600; c. HZ(13)-650; d. HZ(13)-700; e. HZ(13)-750. ♦ Framework Al; □ extraframework Al; * spinning sidebands.

Table 4 Textual properties of various HZSM-5 supported Ga₂O₃ catalysts

Catalyst	Molar ratio of Si/Al	Molar ratio of Si/Al _F *	Steaming temperature/°C	Surface area/(m ² ·g ⁻¹)	Pore volume/(cm ³ ·g ⁻¹)	Mesoporous volume/(cm ³ ·g ⁻¹)
Ga ₂ O ₃ /HZ(13)	13	14.0	—	440	0.176	0.035
Ga ₂ O ₃ /HZ(13)-600	14	18.9	600	430	0.178	0.041
Ga ₂ O ₃ /HZ(13)-650	14	20.3	650	426	0.177	0.041
Ga ₂ O ₃ /HZ(13)-700	14	20.6	700	422	0.177	0.041
Ga ₂ O ₃ /HZ(13)-750	16	22.5	750	417	0.175	0.040

* The framework Si/Al ratio.

表 5 列出了水蒸气处理前后样品的 NH₃-TPD 表征结果.水蒸气处理造成的骨架脱铝使催化剂表面的中强酸量减少,但由于非骨架铝产生的弱酸位有所增加,这一结果与催化剂的异丙苯裂解反应活性完全一致.

Table 5 NH₃-TPD and cumene-cracking data of various HZSM-5 supported Ga₂O₃ catalysts

Catalyst	Peak temperature/°C		Amount of desorbed NH ₃ /(mmol·g ⁻¹)			Cumene conversion(%)
	I	II	I (120—350 °C)	II (350—600 °C)	Total	
Ga ₂ O ₃ /HZ(13)-600	245	440	0.14	0.49	0.63	35.3
Ga ₂ O ₃ /HZ(13)-650	238	430	0.31	0.42	0.73	25.3
Ga ₂ O ₃ /HZ(13)-700	242	414	0.33	0.40	0.73	23.0
Ga ₂ O ₃ /HZ(13)-750	251	413	0.28	0.34	0.62	17.1

测试了水蒸气处理后催化剂对于丙烷脱氢反应的活性,结果见图 5 和表 6.与前面的研究结果相

类似,对载体的水蒸气脱铝使催化剂的初始活性有所下降,但稳定性却有明显改善,从而使催化剂上丙烯的得率明显上升,其中700℃处理得到的催化剂上丙烷的稳态得率超过了20%,与上面研究得到的最佳催化剂Ga₂O₃/HZ(200)相同.比较它们的酸性可以发现,水蒸气处理得到的Ga₂O₃/HZ(13)-700催化剂无论是弱酸量还是强酸量都要高于Ga₂O₃/HZ(200),但是它们的稳定性与稳态得率却十分接近,说明催化剂的脱氢性能除了酸性外,还与其它因素有关.从表4结果也可以看出,水蒸气处理使得催化剂的介孔孔容有所增加.文献[16,17]报道,HZSM-5经过NaOH溶液处理后生成的一定量介孔,加快了原料和产物的扩散,同时抑制了积炭对孔道的堵塞,从而提高了丁烯和正己烯芳构化反应的稳定性.本文实验结果也表明,低硅HZSM-5经高温水蒸气脱铝生成的介孔有利于目标产物丙烯的脱附与扩散,防止了丙烯进一步发生芳构化或寡聚等副反应,从而使丙烯的选择性提高.从热重结果(表6)可以看出,随着水蒸气处理温度的提高,不仅催化剂反应后积炭量逐步减少,而且Ga₂O₃/HZ(13)-700上的积炭量(1.42%)也小于Ga₂O₃/HZ(200)的积炭量(1.79%),这说明除了酸量减少外,介孔的存在也能减少催化剂表面积炭的可能性,从而改善催化剂的稳定性.

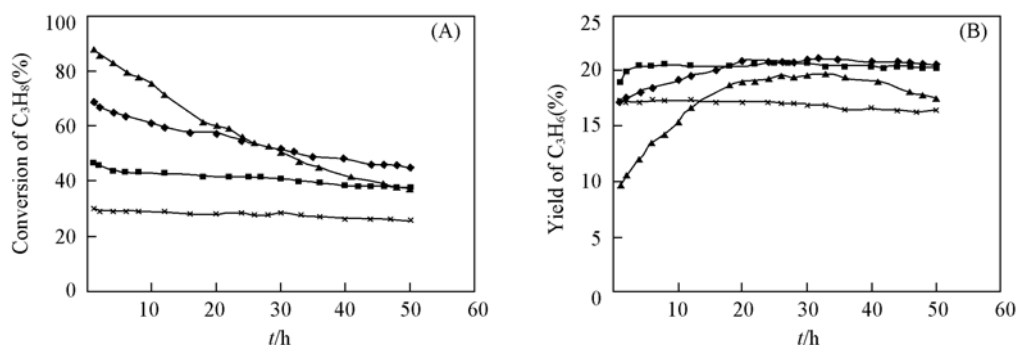


Fig. 5 Propane conversion (A) and propene yield (B) of the Ga₂O₃ catalysts supported on steamed ZSM-5 as a function of reaction time

▲ Ga₂O₃/HZ(13)-600; ◆ Ga₂O₃/HZ(13)-650; ■ Ga₂O₃/HZ(13)-700; × Ga₂O₃/HZ(13)-750.

Table 6 Reaction data and coke deposition of various HZSM-5 supported Ga₂O₃ catalysts*

Catalyst	Conversion (%)	Selectivity (%)					Yield of C ₃ H ₆ (%)	Coke (%)
		CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	Aromatics		
Ga ₂ O ₃ /HZ(13)-600	88.0 (37.0)	4.5 (3.3)	12.1 (11.9)	1.2 (0.2)	10.9 (47.2)	71.3 (37.4)	9.6 (17.5)	4.86
Ga ₂ O ₃ /HZ(13)-650	68.8 (45.0)	4.5 (3.7)	16.3 (15.4)	0.7 (0.3)	25.0 (45.6)	53.5 (35.1)	17.2 (20.5)	2.25
Ga ₂ O ₃ /HZ(13)-700	46.5 (37.7)	4.1 (3.7)	15.3 (15.6)	0.4 (0.2)	40.6 (53.7)	39.6 (26.8)	18.9 (20.2)	1.42
Ga ₂ O ₃ /HZ(13)-750	29.9 (25.8)	4.8 (4.6)	14.0 (14.3)	0.3 (0.2)	57.6 (63.5)	23.4 (17.4)	17.2 (16.4)	0.77

* The values outside and inside the bracket are the data obtained at 1 h and 50 h, respectively.

3 结 论

通过直接水热合成和低硅沸石高温水蒸气脱铝两种方法得到了不同Si/Al摩尔比的HZSM-5沸石载体.无论直接水热合成载体,或高温水蒸气脱铝,随着载体硅铝比的提高,催化剂Ga₂O₃/HZSM-5的中强酸酸量都降低,这使得丙烷脱氢制丙烯反应中的初活性下降,而丙烯选择性和稳定性明显上升.其中Ga₂O₃/HZ(200)和Ga₂O₃/HZ(13)-700的性能最佳且相似,而后者酸量显著高于前者,这说明除了表面酸性的影响因素外,载体经水蒸气脱铝后所生成的介孔也对丙烷脱氢反应有利,因其能促进丙烯的脱附与扩散,抑制了芳构化副反应的发生,从而减少了催化剂表面积炭的可能性.

参 考 文 献

- [1] Gascón J., Téllez C., Herguido J., *et al.*. Appl. Catal. A: General [J], 2003, **248**(1/2): 105—116
- [2] Barias O. A., Holmen A., Blekkan E. A. J. Catal. [J], 1996, **158**(1): 1—12
- [3] Zhaorigetu B., Kieffer R., Hindermann J. P. 11th International Congress on Catalysis-40th Anniversary, Pts A and B [C], USA: Baltimore MD, 1996, **101**: 1049—1058
- [4] Takahara I., Saito M. Chem. Lett. [J], 1996, (11): 973—974

- [5] Michorczyk P. , Ogonowski J. . Appl. Catal. A: General[J], 2003, **251**(2): 425—433
- [6] ZHENG Bo(郑波), HUA Wei-Ming(华伟明), YUE Ying-Hong(乐英红), *et al.* . Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2005, **26**(9): 1726—1731
- [7] Xu B. J. , Zheng B. , Hua W. M. , *et al.* . J. Catal. [J], 2006, **239**(2): 470—477
- [8] Zheng B. , Hua W. M. , Yue Y. H. , *et al.* . J. Catal. [J], 2005, **232**(1): 143—151
- [9] Kazansky V. B. , Subbotina I. R. , Rane N. , *et al.* . Phys. Chem. Chem. Phys. [J], 2005, **7**(16): 3088—3092
- [10] Frash M. V. , van Santen R. A. . J. Phys. Chem. A[J], 2000, **104**(11): 2468—2475
- [11] Himei H. , Yamadaya M. , Kubo M. , *et al.* . J. Phys. Chem. [J], 1995, **99**(33): 12461—12465
- [12] Gonzales N. O. , Chakraborty A. K. , Bell A. T. . Top. Catal. [J], 1999, **9**(3/4): 207—213
- [13] Xu B. J. , Li T. , Zheng B. , *et al.* . Catal. Lett. [J], 2007, **119**: 283—288
- [14] Xu B. J. , Zheng B. , Hua W. M. , *et al.* . Studies in Surface Science and Catalysis[C], Amsterdam: Elsevier, 2007: 1072—1079
- [15] Zatta A. , Rabaioli M. R. , Radici P. , *et al.* . Preparation of ZSM-5 Zeolites Comprises Preparing Two Aqueous Solutions of Sodium Aluminate and Sodium Silicate Containing Alumina and Sodium Oxide, and Silicon Dioxide and Sodium Oxide, Followed by Contacting, Adding and Heating. WO2006048188-A1[P], 2006
- [16] Song Y. Q. , Zhu X. X. , Song Y. , *et al.* . Appl. Catal. A: General[J], 2006, **302**(1): 69—77
- [17] Li Y. N. , Liu S. L. , Zhang Z. K. , *et al.* . Appl. Catal. A: General[J], 2008, **338**(1/2): 100—113

Dehydrogenation of Propane to Propene over Ga₂O₃/HZSM-5 Catalysts

REN Ying-Jie, HUA Wei-Ming, YUE Ying-Hong*, GAO Zi

(Department of Chemistry and Shanghai Key Laboratory of Molecular Catalysis and Innovative Materials,
Fudan University, Shanghai 200433, China)

Abstract Dehydrogenation of propane to propene in the presence of CO₂ was carried out over Ga₂O₃ catalysts supported on HZSM-5 with different Si/Al molar ratios. The structural and acidic properties were characterized by XRD, XRF, N₂ adsorption, ²⁷Al MAS NMR, NH₃-TPD and model acid-catalyzed reaction. It is found that the stability of supported Ga₂O₃ catalysts for the reaction improves with increasing Si/Al molar ratio of HZSM-5 support, which is thought to be caused by the decrease of the acidity of the catalysts, resulting in the suppression of the side reactions. The stability can also be enhanced by the mesopores generated by steaming, due to the promotion of the diffusion and desorption of the propene.

Keywords Ga₂O₃/HZSM-5; Propane; Dehydrogenation; Carbon dioxide; Stability

(Ed. : V, I)