

# $\text{Cr}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化氧化四氢萘合成 $\alpha$ -四氢萘酮

许立信\* 李培杰 刘巍巍 徐艳艳 王知彩

(安徽工业大学化学与化工学院 马鞍山 243002)

**摘 要** 采用等体积浸渍法,制备了  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂,通过 XRD、固体紫外可见光漫反射和 TG-DTA 对产物进行了表征,考察了 Cr 负载量、焙烧温度、反应温度以及催化剂用量等因素对四氢萘催化氧化合成  $\alpha$ -四氢萘酮催化性能的影响。结果表明,Cr 在催化剂表面上主要以  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  形式存在,尚含有少量的  $\text{CrO}_3$ ,且充分分散。在 120 °C 氧化反应 8 h,7.5%  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂上得到了转化率为 50.1% 的四氢萘和选择性为 79.7% 的  $\alpha$ -四氢萘酮,该催化剂的稳定性良好。

**关键词** 四氢萘, $\alpha$ -四氢萘酮,氧化,铬催化剂,氧化铝

中图分类号:O643.1

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2013)11-1304-06

DOI:10.3724/SP.J.1095.2013.30059

$\alpha$ -四氢萘酮是一种较为重要的有机中间体,主要用于医药、农药等精细化学品的合成<sup>[1]</sup>。传统的工业生产方法是以空气为氧化剂的四氢萘催化氧化法,采用乙酸铬和 2-甲基-5-乙基吡啶复合均相催化剂,存在消耗量大、难以循环使用以及环境污染等问题。

关于四氢萘氧化催化剂的研究已有不少报道。其中铬基催化剂因活性较高而成为研究的重点,如 Dapurkar 等<sup>[2]</sup>将 Cr 负载于介孔材料 MCM-41 分子筛上得到 Cr/MCM-41 催化剂,在超临界  $\text{CO}_2$  条件下氧化,四氢萘的转化率和  $\alpha$ -四氢萘酮的选择性分别达到 68.0% 和 96.2%;Kim 等<sup>[3]</sup>以  $\text{Al}(\text{O}-i\text{-Pr})_3$ 、CrAC、 $\text{H}_3\text{PO}_4$  和  $[(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiC}_3\text{H}_6\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_{16}\text{H}_{33}]\text{Cl}$  为原料,采用水热合成法制备了铬改性的磷铝分子筛催化剂 CrAPO-5,以  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$  作为引发剂, $\text{O}_2$  为氧化剂,在 80 °C 反应 8 h,四氢萘转化率达 88%, $\alpha$ -四氢萘酮选择性高达 97%;焦朋府等<sup>[4]</sup>采用浸渍法以  $\text{SiO}_2$  为载体制备了铬基催化剂 Cr/ $\text{SiO}_2$ ,以  $\text{O}_2$  气作为氧化剂,四氢萘的转化率为 42.5%, $\alpha$ -四氢萘酮的选择性约 80%。但是以上铬系催化剂的制备大多比较繁琐,成本偏高。本文以廉价的  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  为载体,硝酸铬为铬源,采用等体积浸渍法制备负载型铬催化剂,考察了催化剂的制备和氧化反应条件对催化性能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

硝酸铬、四氢萘和硫酸钡均为分析纯试剂;硅胶、活性氧化铝为柱层析 FCP,粒径 0.074 ~ 0.0147 mm;二氧化钛,化学纯; $\gamma$ -氧化铝(中国铝业山东分公司),粒径 0.074 ~ 0.0147 mm。除  $\gamma$ -氧化铝外所有试剂均自国药集团化学试剂有限公司。

D/max-RB 型 X 射线衍射仪(日本理学公司), $\text{CuK}\alpha$  靶,管电压 40 kV,管电流 30 mA,扫描速率  $4^\circ/\text{min}$ ,扫描范围  $2\theta$  为  $10^\circ \sim 80^\circ$ ;UV-2401PC 型紫外可见光谱仪(日本岛津公司),配备积分球附件,扫描范围为 200 ~ 800 nm,以  $\text{BaSO}_4$  作参比;ExSTAR6000 型 TG/DTA 分析仪(日本精工公司),起始温度 20 °C,升温速率  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ,终止温度 700 °C,空气气氛;GC7980II 气相色谱仪(上海天美公司,氢火焰离

2013-01-24 收稿,2013-03-26 修回

国家自然科学基金(20907001)、安徽省教育厅重点项目(KJ2009A010Z)、安徽工业大学创新团队和研究生导师创新基金项目(D201107)

通讯联系人:许立信,副教授;Tel:0555-2311807;E-mail:Lxxu@abut.edu.cn;研究方向:工业催化和化工过程开发

子检测器,PEG-20M 毛细管柱,长度 15 m,膜厚 0.25 μm),N<sub>2</sub>气为载气,气化室和检测器温度均为 270 ℃,一阶程序升温:初始温度 100 ℃,停留时间 1 min,以 15 ℃/min 升至 160 ℃,停留时间 5 min。

1.2 催化剂的制备

采用等体积浸渍法制备催化剂,首先将 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>水洗至中性,并充分干燥。将 1 g γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>载体在含有 0.4 g Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O 的水溶液中室温等体积浸渍 24 h。浸渍产物在 80 ℃下干燥 4 h、马福炉中空气气氛下 500 ℃焙烧 4 h,得到铬基催化剂,记作 7.5% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

1.3 催化剂的活性测试

采用自制 50 mL 鼓泡反应器,加入 8 mL 四氢萘和 0.1 g 催化剂。以一定的流速通入 O<sub>2</sub>气,在恒温电磁搅拌下进行反应。反应产物用气相色谱仪测试分析,采用标准物进行组分的鉴别,通过面积归一法进行定量计算。每个样品平行测定 3 次,相对误差在 1% 以内。

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征

2.1.1 XRD 表征 图 1 为不同温度焙烧所得 7.5% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的 XRD 图。从图 1 可以看出,在不同焙烧温度下,7.5% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的 XRD 谱图没有明显的差异。37.3°、45.8°以及 67.3°的衍射峰为 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (PDF 卡号 47-1308) 的特征峰。图中没有出现 Cr 物种的衍射峰,说明 Cr 物种充分分散到 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体表面,这与文献报道的结果是一致的<sup>[5]</sup>。

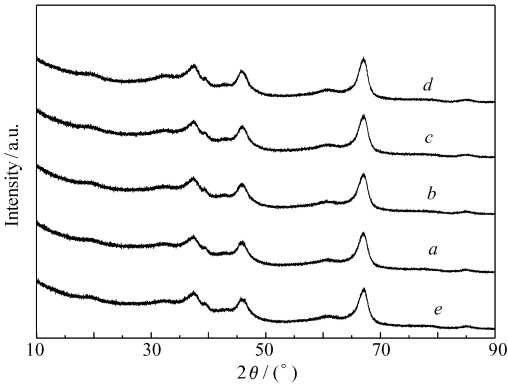


图 1 不同焙烧温度下 7.5% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂 (a~d) 和 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (e) 的 XRD 谱图

Fig.1 XRD patterns of 7.5% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts (a~d) obtained at different calcination temperature and γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (e)

Temperature/℃: a. 400; b. 500; c. 600; d. 700

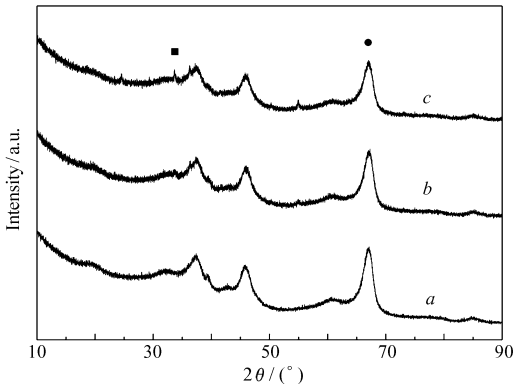


图 2 不同负载量 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的 XRD 谱图

Fig.2 XRD patterns of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts with various Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> loadings

w(Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)/%: a. 7.50; b. 23.07; c. 28.57. ■ Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; ● γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

图 2 为在 500 ℃下焙烧,不同 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 负载量的 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的 XRD 谱图。Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的衍射特征峰出现在 33.6°、36.2°以及 54.9°处 (PDF 卡号 38-1479),可见 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 负载量分别为 7.50% 和 23.07% 催化剂的图谱上,没有明显的 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 衍射特征峰,表明 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 负载量低于 23.07% 时,Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 充分分散在 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体表面上。当 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 负载量为 28.57% 时,在 33.6°处可以观察到 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 衍射特征峰,表明 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体表面上聚集形成晶体颗粒。

2.1.2 固体紫外可见光漫反射光谱 (UV-Vis DRS) 图 3 为在 300、500 和 700 ℃下焙烧所得 7.5% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的紫外可见光漫反射光谱。从图 3 可以看出,3 个样品在 265 和 360 nm 处均有明显的吸收峰,这 2 个吸收峰为 CrO<sub>3</sub> 中 O<sup>2-</sup> (2p)→Cr<sup>6+</sup> (3d<sup>0</sup>) 的电子跃迁吸收峰<sup>[6]</sup>。500 ℃焙烧所得 7.5% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂在 460 和 585 nm 附近存在 2 个吸收峰,其中 585 nm 附近的吸收峰归属于

$\text{Cr}_2\text{O}_3$ 或者催化剂表面正八面体配位的  $\text{Cr}^{3+}$  的  $^4\text{A}_{2g} \rightarrow ^4\text{T}_{2g}$  电子跃迁, 460 nm 附近的吸收峰主要是催化剂表面变形四面体配位的  $\text{Cr}^{3+}$  的  $^4\text{A}_{2g} \rightarrow ^4\text{T}_{1g}$  电子跃迁<sup>[7]</sup>。

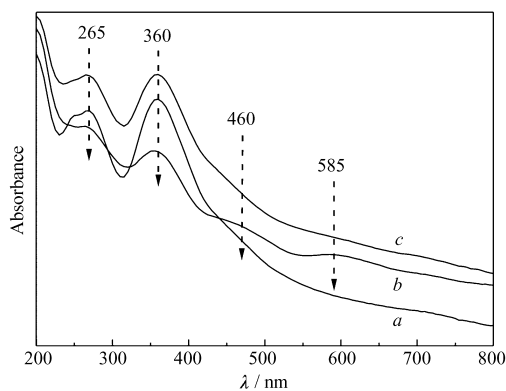


图3 不同焙烧温度下 7.5%  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂的 UV-Vis DRS 谱图

Fig. 3 UV-Vis DRS spectra of 7.5%  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  catalysts obtained at different calcination temperatures  
Temperature/°C: a. 300; b. 500; c. 700

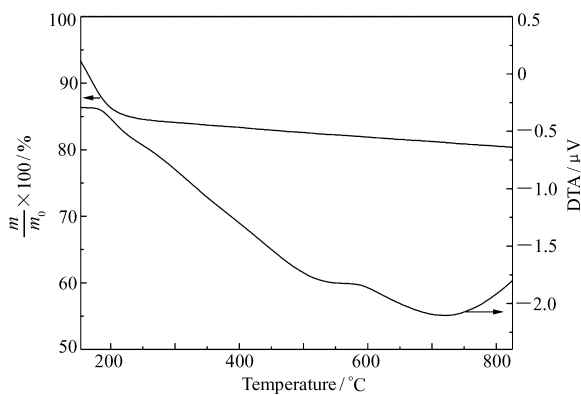


图4 未焙烧 7.5%  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂的热重-差热分析曲线

Fig. 4 TG-DTA curves of the uncalcined 7.5%  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  catalyst

**2.1.3 TG-DTA** 图4为未焙烧的 7.5%  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂的 TG-DTA 曲线。从图4可以看出,在 100 ~ 200 °C 开始失重,在 180 °C 处出现第1个吸热峰,为样品失去物理吸附水和化学结合水。在 200 ~ 500 °C 之间有1个复杂的相变过程,在 200 ~ 250 °C 失重是由于硝酸铬分解生成无定形结构的  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,在 250 °C 左右时  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  进一步氧化生成  $\text{CrO}_3$ ,在 400 ~ 500 °C 时,  $\text{CrO}_3$  在高温下释放出  $\text{O}_2$  转变为  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ <sup>[8]</sup>。在 496 ~ 512 °C 为第2次失重,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  出现1个放热峰后热重曲线趋平,说明了产物此时由无定型  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  结构向  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  晶型转化<sup>[9]</sup>,在 700 °C 出现放热峰,主要是由于过高的温度导致  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  表面积收缩所致,由上述结果可以看出,硝酸铬热分解过程中 Cr 的价态变化是由  $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$  转变的过程,这与文献<sup>[10]</sup>报道的结果是一致的。

## 2.2 四氢萘的催化氧化性能

**2.2.1 负载量对催化性能的影响** 图5为不同负载量对  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化性能的影响。从图5可以看出,随着  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  负载量的提高,四氢萘的转化率呈现先增加后降低的趋势。当  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  负载量为 7.5% 时,四氢萘的转化率达到最大(为 34.1%);同时,  $\alpha$ -四氢萘酮的选择性以及  $\alpha$ -四氢萘酮和  $\alpha$ -四氢萘醇(简称酮醇)选择性均达到最大。随着  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  负载量的增加,酮醇选择性保持在 95% 左右,表明  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  负载量对酮醇选择性的影响不大。  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  负载量过大会使  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  在催化剂表面上发生团聚,导致催化性能下降。

**2.2.2 焙烧温度对催化性能的影响** 图6为不同焙烧温度对 7.5%  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化性能的影响。从图6可以看出,随着焙烧温度的升高,四氢萘的转化率和  $\alpha$ -四氢萘酮的选择性呈现先增加后降低的

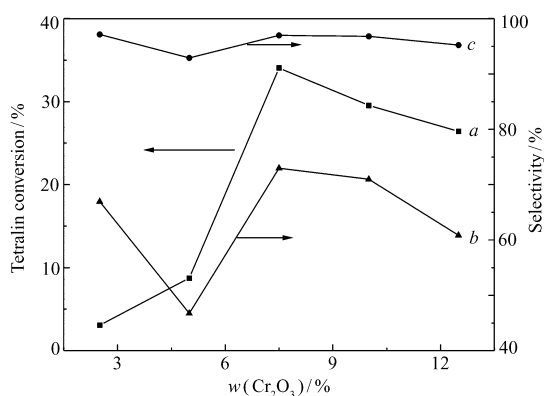


图5  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  负载量对催化性能的影响

Fig. 5 Effect of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  loading on the catalytic activity  
Reaction conditions: tetralin 8 mL, catalyst 100 mg,  $V_{\text{O}_2}$  80 mL/min, 90 °C, 6 h  
a. conversion of tetralin; b. selectivity of  $\alpha$ -tetralone;  
c. selectivity of  $\alpha$ -tetralone and  $\alpha$ -tetralol

趋势,当焙烧温度为 500 ℃ 时,四氢萘转化率最高达到 34.1%,α-四氢萘酮的选择性高达 73%,结合 XRD、UV-Vis DRS 和 TG-DTA 分析可知,500 ℃ 下焙烧的催化剂样品中 Cr 物种主要以 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的形式存在,且含有少量的 CrO<sub>3</sub>,这是由于 Cr 这类具有高价态的过渡金属氧化物的表面结构,易与空气中水分结合在氧化物表面发生水合反应形成铬酸,受热分解时产生 CrO<sub>3</sub> [11]。当焙烧温度为 700 ℃ 时,酮醇总选择性急剧下降,催化剂的催化性能也明显下降。这是由于过高的焙烧温度引起 Cr 的价态变化,从而降低催化剂活性。

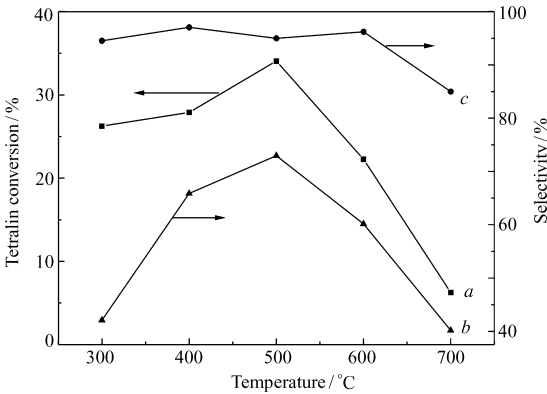


图 6 焙烧温度对催化性能的影响

Fig. 6 Effect of calcination temperature on the catalytic activity

Reaction conditions: tetralin 8 mL, catalyst 100 mg, V<sub>O<sub>2</sub></sub> 80 mL/min, 90 ℃, 6 h  
a. conversion of tetralin; b. selectivity of α-tetralone; c. selectivity of α-tetralone and α-tetralol

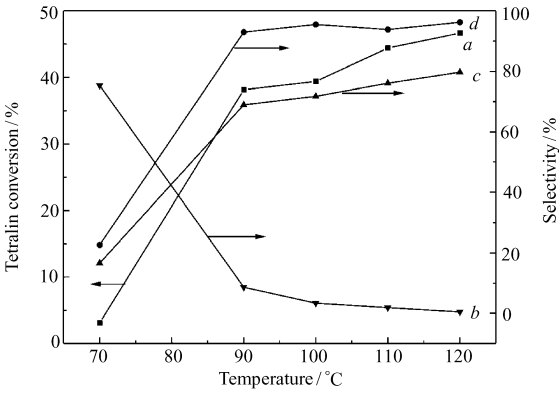


图 7 反应温度对 7.5% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化氧化四氢萘反应性能的影响

Fig. 7 Effect of reaction temperature on the catalytic activity of 7.5% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst

Reaction conditions: tetralin 8 mL, catalyst 100 mg, V<sub>O<sub>2</sub></sub> 80 mL/min, 8 h  
a. conversion of tetralin; b. selectivity of tetralin hydroperoxide; c. selectivity of α-tetralone; d. selectivity of α-tetralone and α-tetralol

2.2.3 反应温度对催化性能的影响 图 7 为不同反应温度对 7.5% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化性能的影响。由图 7 可见,当温度从 70 ℃ 升高至 90 ℃ 时,四氢萘转化率和 α-四氢萘酮选择性均显著增大,而产物中四氢萘过氧化物的含量明显减小。当反应温度从 90 ℃ 升高至 120 ℃ 时,四氢萘转化率和 α-四氢萘酮选择性呈增加趋缓,而酮醇总选择稳定在 95% 左右。四氢萘氧化反应属于自由基反应类型 [12], 需要一定的诱导期。提高温度缩短了反应的诱导期,使四氢萘过氧化物向 α-四氢萘酮和 α-四氢萘醇转化,并且反应温度的升高也促进了中间产物 α-四氢萘醇转化为 α-四氢萘酮。当反应温度为 120 ℃ 时,四氢萘转化率高达 46.7%,略高于 SiO<sub>2</sub> 负载铬基催化剂在同等反应条件下的转化率 42.5% [4]。同时 α-四氢萘酮的选择性也达到了最高值 79.7%,此时酮醇总选择性为 96.2%。

2.2.4 催化剂用量对催化性能的影响 催化剂用量对 7.5% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化性能的影响如图 8 所示。从图 8 可以看出,随着催化剂用量的增加,四氢萘转化率先升高后逐渐降低。当催化剂用量为 60 mg 时,转化率达到最大(为 50.1%),但 α-四氢萘酮和酮醇总选择性与催化剂用量的关系变化不大,说明过量的催化剂对催化活性产生了抑制作用,这与文献 [13-14] 报道的烷烃氧化具有类似的结果。

2.2.5 催化剂稳定性评价 图 9 给出了 7.5% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的循环反应催化性能。从图 9 可以看出,经过 4 次循环氧化反应,四氢萘的转化率从 46.3% 逐渐降至 44.4%, α-四氢萘酮的选择性有所增加,酮醇总选择性基本保持不变。催化剂每循环 1 次,其活性略有降低,这是由于催化剂在洗涤回收过程中损失了少量的催化剂所致。可见,7.5% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂具有良好的稳定性。

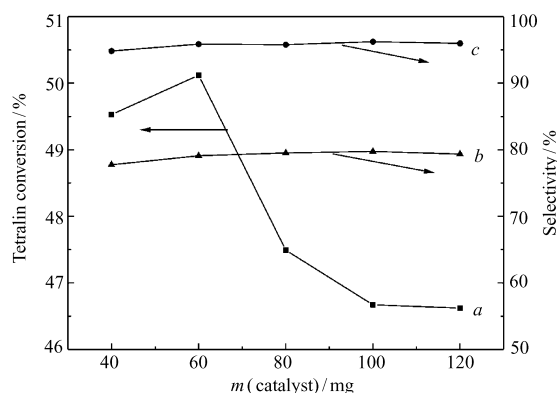


图8 催化剂用量对7.5% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化性能的影响

Fig. 8 Effect of catalyst loading on catalytic activity of 7.5% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst

Reaction conditions: tetralin 8 mL, V<sub>O<sub>2</sub></sub> 80 mL/min, 120 °C, 8 h

a. conversion of tetralin; b. selectivity of α-tetralone; c. selectivity of α-tetralone and α-tetralol

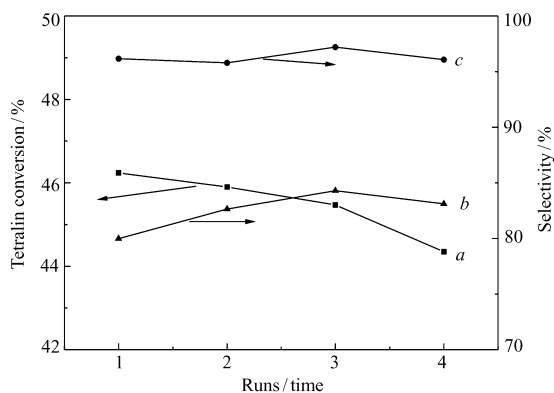


图9 重复使用次数对7.5% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化性能的影响

Fig. 9 Effects of catalyst recycling on the catalytic activity of 7.5% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst

Reaction conditions: tetralin 8 mL, catalyst 100 mg, V<sub>O<sub>2</sub></sub> 80 mL/min, 120 °C, 8 h

a. conversion of tetralin; b. selectivity of α-tetralone; c. selectivity of α-tetralone and α-tetralol

### 3 结 论

采用等体积浸渍法制备了 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂, Cr 物种主要以 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 形式存在且高度分散, 尚含有少量的 CrO<sub>3</sub> 物种。以 O<sub>2</sub> 气为氧化剂, 不加任何助剂, 在 120 °C 下反应 8 h, 7.5% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂上得到 50.1% 的四氢萘转化率和 79.7% 的 α-四氢萘酮选择性。该催化剂经 4 次循环使用, 其催化性能基本保持不变。

### 参 考 文 献

- [1] Xamena F, Casanova O, Galiasso R, *et al.* Metal Organic Frameworks (MOFs) as Catalysts: A Combination of Cu<sup>2+</sup> and Co<sup>2+</sup> MOFs as an Efficient Catalyst for Tetralin Oxidation[J]. *J Catal*, 2008, **255** (2): 220-227.
- [2] Dapurkar S, Kawanami H, Yokoyama T, *et al.* Highly Selective Oxidation of Tetralin to 1-Tetralone over Mesoporous CrMCM-41 Molecular Sieve Catalyst Using Supercritical Carbon Dioxide[J]. *New J Chem*, 2009, **33** (3): 538-544.
- [3] Kim J, Bhattacharjee S, Jeong K E, *et al.* CrAPO-5 Catalysts Having a Hierarchical Pore Structure for the Selective Oxidation of Tetralin to 1-Tetralone[J]. *New J Chem*, 2010, **34** (12): 2971-2978.
- [4] JIAO Pengfu. Study of Synthesizing α-Tetralone[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2010 (in Chinese). 焦朋府. α-四氢萘酮的合成研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2010.
- [5] YE Xingnan, HUA Weiming, YUE Yinghong, *et al.* Ethylbenzene Dehydrogenation to Styrene in the Presence of Carbon Dioxide over Supported Chromia Catalysts[J]. *Chinese J Catal*, 2005, **25** (7): 581-585 (in Chinese). 叶兴南, 华伟明, 乐英红, 等. CO<sub>2</sub> 气氛下负载型 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂上乙苯脱氢制苯乙烯反应[J]. *催化学报*, 2005, **25** (7): 581-585.
- [6] ZOU Hu, GE Xin, LI Mingshi, *et al.* Dehydrogenation of Propane over CrO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> Catalysts under CO<sub>2</sub> Atmosphere[J]. *Chinese J Inorg Chem*, 2000, **16** (5): 775-782 (in Chinese). 邹晓, 葛欣, 李明时, 等. CrO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> 催化剂上丙烷在 CO<sub>2</sub> 气氛中脱氢反应的研究[J]. *无机化学学报*, 2000, **16** (5): 775-782.
- [7] HANG Zhe, ZHAO Zhen, XU Chunming, *et al.* Catalytic Performances of the Potassium-Modified Silica-Supported very Low Loading Transition Metal Oxide Catalysts and Their Characterization with UV-Vis[C]//The Ninth Session of the National Chemical Technology Conference Proceedings. Beijing: Chemical Industry and Engineering Society of China, 2005: 712-716 (in Chinese). 张哲, 赵震, 徐春明, 等. SiO<sub>2</sub> 担载超低载量过渡金属氧化物催化剂的乙烷选择氧化反应性能及其 UV-Vis 表征[C]//第九届全国化学工艺年会. 北京: 中国化工学会, 2005: 712-716.

- [8] Zaki M I, Fahim R B. Thermal Decomposition and Creation of Reactive Solid Surfaces[J]. *J Therm Anal*, 1986, **31**:825-834.
- [9] Carruthers J D, Sing K S W. Glow Phenomenon of Chromium Oxide[J]. *Nature*, 1967, **213**(7):66-68.
- [10] ZHAO Zhimao, LI Zuohu, ZHANG Yi. Study on Preparation of Hydrated Chromic Oxide and Its Thermal Decomposition [J]. *J Chinese Ceram Soc*, 2002, **30**:116-119 (in Chinese).  
姚芝茂, 李佐虎, 张懿. 水合氧化铬的制备与热分解过程的研究[J]. *硅酸盐学报*, 2002, **30**:116-119.
- [11] Deo G, Wachs I E. Predicting the Molecular Structures of Surface Metal Oxide Species on Oxide Supports under Ambient Conditions[J]. *J Phys Chem*, 1991, **95**(15):5889-5895.
- [12] YANG Weijun, CAO Jun, YIN Bijun, *et al.* Synthesis of  $\alpha$ -Tetralone from Tetralin by Metalloporphyrin and Transition Metal Salt Tandem Catalysis and the Reaction Mechanism[J]. *Chinese J Catal*, 2008, **29**(8):741-747 (in Chinese).  
阳卫军, 曹军, 尹碧军, 等. 金属卟啉与过渡金属盐分步催化四氢萘合成  $\alpha$ -四氢萘酮及反应机理[J]. *催化学报*, 2008, **29**(8):741-747.
- [13] Guo C C, Liu X Q, Liu Y, *et al.* Studies of Simple  $\mu$ -oxo-Bisiron(III) Porphyrin as Catalyst of Cyclohexane Oxidation with Air in Absence of Cocatalysts or Coreductants[J]. *J Mol Catal A*, 2003, **192**(1/2):289-294.
- [14] MA Yongping, ZHAO Gejian, TAO Huiwang, *et al.* Catalytic Oxidation of Tetralin to  $\alpha$ -Tetralone with Hydrogen Peroxide over Cobalt Loaded MCM-41[J]. *Chinese J Appl Chem*, 2010, **27**(1):69-73 (in Chinese).  
马永平, 赵革建, 陶辉旺, 等. MCM-41 负载钴催化  $\text{H}_2\text{O}_2$  氧化四氢萘合成  $\alpha$ -四氢萘酮[J]. *应用化学*, 2010, **27**(1):69-73.

## $\text{Cr}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Catalyzed Oxidation of Tetralin Toward $\alpha$ -Tetralone

XU Lixin\*, LI Peijie, LIU Weiwei, XU Yanyan, WANG Zhicai

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui University of Technology, Ma'anshan 243002, China)

**Abstract**  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  catalysts were prepared through the wetness impregnation method and characterized by XRD, UV-Vis DRS and TG-DTA. The effects of Cr loadings, catalyst calcination temperature, oxidation reaction temperature and the catalyst quantity on the catalytic oxidation of tetralin to  $\alpha$ -tetralone were investigated. The results demonstrate that the dominant active specie of the catalysts is  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  with a small amount of  $\text{CrO}_3$  highly dispersed on the surface of  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . A conversion of 50.1% of tetralin and a selectivity of 79.7% of  $\alpha$ -tetralone are obtained over the 7.5%  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  catalyst at 120 °C after 8 h oxidation. The as-obtained catalysts exhibit a good stability.

**Keywords** tetralin,  $\alpha$ -tetralone, oxidation, chromium catalyst, alumina