[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201312021

www.whxb.pku.edu.cn

Ce助剂对V/SiO₂催化CO₂氧化乙苯脱氢性能的影响

张海新¹ 陈树伟^{1,2,*} 崔杏雨^{3,*} 潘大海¹ 秦张峰² 王建国²(¹太原理工大学化学化工学院, 太原 030024; ²中国科学院山西煤炭化学研究所, 煤转化国家重点实验室, 太原 030001;³太原理工大学精细化工研究所, 太原 030024)

摘要: 通过N₂吸附、X射线衍射(XRD)、X射线光电子能谱(XPS)、H₂程序升温还原(H₂-TPR)、CO₂程序升温脱附(CO₂-TPD)和热重分析(TGA)等多种表征手段和催化反应性能评价, 研究了铈助剂的添加对V/SiO₂催化CO₂氧化乙苯脱氢性能的影响。结果表明, Ce助剂不仅提高了催化剂活性组分分散性和氧化还原性能, 抑制了钒物种的深度还原, 而且增强了催化剂碱性和CO₂吸附能力, 减缓了积炭生成, 从而显著提高了V-Ce/SiO₂对CO₂氧化乙苯脱氢反应的催化活性和稳定性。在本实验中, V(0.8)-Ce(0.25)/SiO₂催化剂表现出最佳的催化性能, 苯乙烯(ST)收率可达55.6%, 选择性为98.5%, 反应12 h后, 催化剂活性基本不变, 与惰性N₂气氛比较, CO₂明显促进了乙苯脱氢反应, 归因于CO₂能保持催化剂表面钒物种的高价态。

关键词: 氧化铈; 负载型钒催化剂; 二氧化碳; 乙苯脱氢; 苯乙烯

中图分类号: O643

Effect of Ce Promoter on Catalytic Performance of V/SiO₂ in Oxidative Dehydrogenation of Ethylbenzene with Carbon Dioxide

ZHANG Hai-Xin¹ CHEN Shu-Wei^{1,2,*} CUI Xing-Yu^{3,*}
PAN Da-Hai¹ QIN Zhang-Feng² WANG Jian-Guo²(¹College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, P. R. China;²State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, P. R. China;³Institute of Special Chemicals, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, P. R. China)

Abstract: The effect of a Ce promoter on the catalytic properties of V/SiO₂ was investigated for the oxidative dehydrogenation of ethylbenzene (EB) to styrene (ST) with CO₂ (CO₂-ODEB). The catalysts were characterized by nitrogen adsorption, X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), H₂ temperature-programmed reduction (H₂-TPR), CO₂ temperature-programmed desorption (CO₂-TPD), and thermogravimetric analyses (TGA). It was found that incorporation of Ce into V/SiO₂ increased the dispersion of active V species, enhanced the redox properties of the system, and inhibited deep V reduction of V⁵⁺ to V³⁺. The Ce promoter also improves the basicity of V/SiO₂ and CO₂ adsorption on the catalyst, and suppresses coke formation. The addition of a Ce promoter greatly improves the catalytic activity and stability of V/SiO₂ towards CO₂-ODEB. The ST yield and selectivity reach 55.6% and 98.5%, respectively, for CO₂-ODEB over the most efficient catalyst, V(0.8)Ce(0.25)/SiO₂, at 550 °C, and a CO₂/EB molar ratio of 20. Moreover, after reaction for 12 h, the V(0.8)Ce(0.25)/SiO₂ still shows stable catalytic

Received: August 6, 2013; Revised: November 29, 2013; Published on Web: December 2, 2013.

*Corresponding authors. CHEN Shu-Wei, Email: csw603@163.com; Tel: +86-351-6018564; Fax: +86-351-6010121.

CUI Xing-Yu, Email: cuixingyu@tyut.edu.cn.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (51172154), Science and Technology Project of Shanxi Province, China (20130313001-3), Foundation of State Key Laboratory of Coal Conversion, China (J12-13-603), and Shanxi Province Science Foundation for Youths, China (2012021006-2).

国家自然科学基金(51172154), 山西省科技攻关项目(20130313001-3), 煤转化国家重点实验室开放课题基金(J12-13-603)及山西省自然科学基金(青年)基金(2012021006-2)资助

activity. The ST yield in CO₂ is higher than that in an inert N₂ atmosphere, showing the significant promoting effect of CO₂ on EB dehydrogenation; this is because CO₂ is a soft oxidant and can effectively keep/regain the high valence of V for high activity with CO₂-ODEB.

Key Words: Cerium oxide; Supported vanadium oxide catalyst; Carbon dioxide; Ethylbenzene dehydrogenation; Styrene

1 引言

苯乙烯(ST)是石油化工产品中最重要的单体之一,广泛用于生产塑料、树脂和合成橡胶等.工业上,90%的苯乙烯是在大量过热水蒸汽存在下由乙苯(EB)高温(600–700 °C)脱氢制得.^{1,2}传统工艺存在反应温度高、水蒸汽潜热难以利用和过程能耗大等问题.因此,迫切需要开发新工艺,以解决现行乙苯脱氢工艺的高能耗问题.乙苯氧化脱氢是放热反应,可以打破热力学平衡限制,解决自供热问题和降低反应温度.^{3,4}但空气或O₂氧化乙苯脱氢制苯乙烯难以避免深度氧化和氧分子插入等副反应的发生,产生相当数量的碳氧化物,不仅降低了苯乙烯的选择性,还伴生大量热量,使反应温度难以控制.

利用二氧化碳为碳源或氧源生产高附加值化学品,既可以保护石油煤炭等日益枯竭的化石燃料资源,又可以减少和控制温室气体二氧化碳的排放总量.⁵用CO₂作为温和氧化剂,取代过热水蒸汽氧化乙苯脱氢制苯乙烯,不仅可以降低反应温度约50–100 °C,更重要的是可将生产每吨苯乙烯所需的能耗从 6.3×10^9 J降低到 7.9×10^8 J,⁶并且可以提高乙苯转化率和苯乙烯选择性.因此,CO₂氧化乙苯脱氢制苯乙烯反应是节能、高效和环境友好的工艺,近年来受到了国内外研究者的普遍关注.^{6–22}

负载钒氧化物催化剂在CO₂氧化乙苯脱氢反应中具有良好的催化活性.^{7–18}然而,由于积炭和表面钒物种的深度还原,催化剂的失活比较严重.负载钒氧化物催化剂上的CO₂氧化乙苯脱氢反应遵循Mars-van Krevelen氧化还原机理,CeO₂具有易氧化还原性,可以很快达到Ce⁴⁺/Ce³⁺平衡,因此它可以在富氧条件下贮存氧,而在贫氧条件下释放氧.²³由于具有优良的储放氧功能,CeO₂被广泛用作催化剂的结构助剂和电子助剂以提高催化性能,^{24–27}并且对CO₂也有良好的活化作用.^{28,29}因此,将CeO₂添加到负载型钒氧化物催化剂中,可以进一步改善催化剂对CO₂氧化乙苯脱氢的反应性能,然而,有关Ce助剂对CO₂氧化乙苯脱氢催化剂性能影响的报道却

较少.¹⁴

我们的前期研究⁹表明,V/SiO₂催化剂具有较理想的CO₂氧化乙苯脱氢性能.为了进一步提高该催化剂的活性和稳定性,本文在前期工作基础上,详细研究了Ce助剂的添加对V/SiO₂催化CO₂氧化乙苯脱氢性能的影响,并通过多种表征手段,讨论了Ce助剂对催化剂性能影响的原因,以期开发新型高效CO₂氧化乙苯脱氢催化剂提供参考.

2 实验部分

2.1 催化剂的制备

所用载体SiO₂(比表面积175 m²·g⁻¹,孔容0.57 cm³·g⁻¹,浙江舟山纳米材料有限公司)在550 °C下活化2 h. V/SiO₂和V-Ce/SiO₂催化剂分别采用浸渍和共浸渍法制备,即用NH₄VO₃(分析纯,南京化学试剂有限公司)溶液或NH₄VO₃与Ce(NO₃)₃(分析纯,南京化学试剂有限公司)的混合溶液等体积浸渍SiO₂后,静置24 h,在120 °C干燥4 h,然后在550 °C焙烧4 h.所制备的催化剂分别标记为V(x)/SiO₂和V(x)Ce(y)/SiO₂,其中x和y分别为V和Ce在SiO₂上的负载量,单位为mmol·g⁻¹.

2.2 催化剂的表征

样品的比表面积和孔结构在美国康塔公司NOVA1200e型自动物理吸附仪上测定.样品在300 °C下抽真空预处理3 h后,以N₂为吸附质,在–196 °C进行测量.

X射线衍射(XRD)分析在Shimadzu 6100型XRD仪上进行,使用Cu K_α射线($\lambda=0.15418$ nm),管电压40 kV,管电流100 mA.

X射线光电子能谱(XPS)分析在AXIS UL TRA DLD型(岛津Kratos)电子能谱仪上进行,用Al K_α(1486.6 eV)射线作为激发源,X射线的电压和电流分别为15 kV和10 mA,电子结合能的数值用C 1s(284.8 eV)校准.

H₂程序升温还原(H₂-TPR)测定在天津先权公司的多功能TP-5000型吸附仪上进行.样品装量50

mg (40–60 目), 在 500 °C 用 O₂ 预处理 1 h, 再用 He 气吹扫 1 h 后降至室温, 然后在 40 mL·min⁻¹ 的 7% H₂-93% N₂ 混合气中以 10 °C·min⁻¹ 从室温升到 800 °C, 热导检测器(TCD)检测耗氢量。

CO₂ 程序升温脱附(CO₂-TPD)表征在天津先权多功能 TP-5000 型吸附仪上进行。样品装量 50 mg (40–60 目), 在 550 °C 下用高纯 N₂ (30 mL·min⁻¹) 吹扫 1 h 后, 降至 100 °C, 脉冲式进 CO₂。待吸附饱和后, 用高纯 N₂ 吹扫物理吸附的 CO₂, 在 N₂ 气氛下, 以 10 °C·min⁻¹ 的升温速率升至 600 °C, 进行程序升温脱附, TCD 检测。

反应后催化剂的积炭量使用法国 Setaram 公司的 TGA92 型热分析仪在空气气氛下进行测定, 升温速率为 10 °C·min⁻¹, 温度范围是室温至 600 °C。

2.3 催化剂的活性评价

催化剂活性评价在常压微型固定床反应器(内径为 6.0 mm)上进行, 催化剂用量 0.3 g。催化剂在 N₂ 气氛下以 10 °C·min⁻¹ 的升温速率从室温升至反应温度(550 °C), 然后切换到 CO₂, 并在 CO₂ 气氛下活化 15 min 后, 用微量计量泵通入乙苯(5.44 mmol·g⁻¹·h⁻¹), 进料中 CO₂ 或 N₂ 与乙苯摩尔比为 20, 液体产物经冰水冷凝后收集。

液体产物(含甲苯、乙苯和苯乙烯等)在装有 OV-101 填充柱(3 mm×3 m)和氢火焰离子化检测器(FID)的 Shimadzu GC-7A 型气相色谱仪上进行分析。气体产物(CO₂, CO 和 H₂)在装有碳分子筛填充柱(3 mm×3 m)和 TCD 的 Shimadzu GC-9A 型气相色谱仪上进行分析。苯乙烯收率损失可用 $(Y_1 - Y_t)/Y_1$ 表示, 其中 Y₁ 为反应 1 h 后的苯乙烯收率, Y_t 为反应 t 时间后的苯乙烯收率。

3 结果与讨论

3.1 催化剂的活性

表 1 为不同 Ce 含量的 V(0.8)-Ce/SiO₂ 催化剂上 CO₂ 氧化乙苯脱氢活性。由表 1 可见, 随着 Ce 含量的增加, V(0.8)-Ce/SiO₂ 催化剂的活性随之增加, 至 Ce 含量为 0.25 mmol·g⁻¹ 时达到最高, 乙苯转化率和苯乙烯收率分别为 56.4% 和 55.6%; 继续增加 Ce 含量, 催化剂活性反而下降。Ce 助剂的添加提高了苯乙烯选择性, 但随 Ce 含量的增加, 苯乙烯选择性的增幅不大。

对 V(0.8)/SiO₂ 和 V(0.8)Ce(0.25)/SiO₂ 催化剂的稳定性做了进一步考察, 结果如图 1 所示。V(0.8)/

表 1 不同 Ce 含量的 V-Ce/SiO₂ 催化剂对 CO₂ 氧化乙苯脱氢催化活性^a

Table 1 Catalytic activity of V-Ce/SiO₂ catalysts with different Ce contents for CO₂-ODEB^a

Catalyst ^b	EB conversion/%	ST yield/%	ST selectivity/%
V(0.8)/SiO ₂	50.5	48.9	96.8
V(0.8)Ce(0.15)/SiO ₂	52.9	52.0	98.3
V(0.8)Ce(0.25)/SiO ₂	56.4	55.6	98.5
V(0.8)Ce(0.35)/SiO ₂	51.2	50.5	98.7
V(0.8)Ce(0.45)/SiO ₂	45.3	44.8	98.8

^aData were acquired after reaction lasted for 1 h. ^bNumerals in parentheses indicate the amounts of metal species (unit in mmol·g⁻¹). ODEB: oxidative dehydrogenation of ethylbenzene; EB: ethylbenzene; ST: styrene

图 1 V(0.8)/SiO₂ 和 V(0.8)Ce(0.25)/SiO₂ 催化剂上 CO₂ 氧化乙苯脱氢反应中苯乙烯收率和选择性随反应时间的变化

Fig.1 Yield of ST and selectivity for ST as a function of time for CO₂-ODEB reaction over V(0.8)/SiO₂ and V(0.8)Ce(0.25)/SiO₂ catalysts

SiO₂ 催化剂上苯乙烯的初始收率为 48.9%, 在反应 12 h 后降到 39.9%, 12 h 内苯乙烯收率损失达到 18.4%。与 V(0.8)/SiO₂ 催化剂相比, V(0.8)Ce(0.25)/SiO₂ 催化剂上的苯乙烯收率明显提高, 苯乙烯选择性也有所增加(>98%), 反应 12 h 后, 苯乙烯收率从 55.6% 降为 52.7%, 苯乙烯收率损失仅为 5.2%, 这表明 Ce 助剂的添加明显减缓了催化剂的失活。

CO₂ 和 N₂ 气氛下 V(0.8)/SiO₂ 和 V(0.8)Ce(0.25)/SiO₂ 催化剂上乙苯脱氢性能比较见表 2。CO₂ 气氛下 V(0.8)/SiO₂ 和 V(0.8)Ce(0.25)/SiO₂ 催化剂上的乙苯转化率和苯乙烯收率明显高于 N₂ 气氛下的, 表明 CO₂ 能显著促进乙苯脱氢反应, 这与 Qin 等³⁰ 的热力学计算结果相一致。CO₂ 的促进作用可用 CO₂ 和 N₂ 气氛下的苯乙烯收率之比 ($Y_{\text{CO}_2}/Y_{\text{N}_2}$) 表示。V(0.8)/SiO₂ 催化剂上的 $Y_{\text{CO}_2}/Y_{\text{N}_2}$ 为 2.05, 而 V(0.8)Ce(0.25)/SiO₂ 催化剂上的 $Y_{\text{CO}_2}/Y_{\text{N}_2}$ 为 2.12, 表明 Ce 助剂的添加也提高了 CO₂ 对乙苯脱氢反应的促进作用。

表2 CO₂或N₂气氛下V(0.8)/SiO₂和V(0.8)Ce(0.25)/SiO₂催化剂上的乙苯脱氢性能^a
Table 2 EB dehydrogenation over V(0.8)/SiO₂ and V(0.8)Ce(0.25)/SiO₂ with CO₂ or N₂^a

Catalyst	EB conversion/%		ST selectivity/%		ST yield/%		Y _{CO₂} /Y _{N₂} ^b
	in CO ₂	in N ₂	in CO ₂	in N ₂	in CO ₂	in N ₂	
V(0.8)/SiO ₂	50.5	24.7	96.8	96.4	48.9	23.8	2.05
V(0.8)Ce(0.25)/SiO ₂	56.4	26.8	98.5	97.9	55.6	26.2	2.12

^aData were acquired after reaction lasted for 1 h. ^bY_{CO₂}/Y_{N₂} is the ratio of ST yield for EB dehydrogenation in CO₂ to that in N₂.

3.2 催化剂的表征

表3是催化剂的比表面积和孔体积的测试结果. 由表3可知, SiO₂载体负载V催化剂的比表面积和孔体积明显降低. 当Ce助剂含量小于0.25 mmol·g⁻¹时, 随着Ce含量的增加, 比表面积和孔体积基本不变; 进一步增加Ce含量, 催化剂的比表面积和孔体积均有较大幅度下降. 由此可见, 适量Ce助剂的添加能保持催化剂的比表面积和孔体积, 有利于反应物和产物在催化剂上进行吸附-脱附, 从而加速乙苯脱氢反应的进行. Ce含量过高, 可能堵塞SiO₂载体的微孔和覆盖V活性中心, 导致催化剂活性降低.

图2为CO₂和N₂气氛下乙苯脱氢反应前后V(0.8)/SiO₂和V(0.8)Ce(0.25)/SiO₂催化剂的XRD谱图. 从图中可以看出, 新鲜V(0.8)/SiO₂催化剂上出现V₂O₅的衍射峰(图2(a)), 而新鲜V(0.8)Ce(0.25)/SiO₂催化剂未观察到V₂O₅和CeO₂的衍射峰(图2(b)), 表明助剂Ce的添加显著提高了钒物种的分散度. 在N₂气氛下进行乙苯脱氢反应12 h后, V(0.8)/SiO₂和V(0.8)Ce(0.25)/SiO₂催化剂上的V₂O₅衍射峰均消失, 并且V(0.8)/SiO₂催化剂上出现了较强的V₂O₃衍射峰(图2(c)),⁹ 而V(0.8)Ce(0.25)/SiO₂催化剂仅可观察到微弱的V₂O₃衍射峰(图2(d)). 这说明助剂Ce的添加可以减缓V₂O₅的深度还原, 从而提高了催化剂的乙苯脱氢活性. 与N₂气氛下的结果相比, 在CO₂气氛下反应12 h后, V(0.8)/SiO₂和V(0.8)Ce(0.25)/SiO₂催化剂的衍射峰与其新鲜催化剂的基本相同, 均未观察到V₂O₃的衍射峰(图2(e, f)), 表明CO₂在脱氢过程

中能保持催化剂表面钒物种的高价态, 抑制钒物种的深度还原, 从而提高催化剂的乙苯脱氢活性, 并减缓催化剂失活.

图3A为CO₂气氛下乙苯脱氢反应前后V(0.8)/SiO₂和V(0.8)Ce(0.25)/SiO₂催化剂的V 2p的XPS谱图. V 2p_{3/2}和Ce 3d_{5/2}的结合能见表4. 新鲜V(0.8)/SiO₂和V(0.8)Ce(0.25)/SiO₂催化剂上V 2p_{3/2}的结合能分别为517.2和517.3 eV, 归属为V⁵⁺物种,³¹⁻³³ Ce 3d_{5/2}的结合能为882.2 eV, 归属为Ce⁴⁺物种.³³⁻³⁵ CO₂气氛下反应前后V(0.8)Ce(0.25)/SiO₂催化剂上V 2p_{3/2}与Ce 3d_{5/2}的结合能基本保持不变(表4). 然而, CO₂气氛下反应后V(0.8)/SiO₂催化剂上V 2p_{3/2}的结合能降低, 且谱峰明显变宽(图3A(b)), 表明催化剂表面钒物种在脱氢过程中发生了价态变化. 为了说明反应前后催化剂上钒物种的价态变化, 对CO₂气氛下反应后V(0.8)/SiO₂和V(0.8)Ce(0.25)/SiO₂催化剂上V 2p_{3/2}的XPS谱图进行V⁵⁺、V⁴⁺和V³⁺谱峰拟合(图3B), 不同钒物种的含量见表4. 由表4可知, V(0.8)Ce(0.25)/SiO₂催化剂上V⁵⁺物种含量明显高于V(0.8)/SiO₂催化剂, 分别为86.1%和54.2%, 并且在CO₂气氛下反应后V(0.8)Ce(0.25)/SiO₂催化剂未生成V³⁺物种. 这表明助剂Ce在CO₂氧化乙苯脱氢过

图2 V(0.8)/SiO₂和V(0.8)Ce(0.25)/SiO₂催化剂的XRD谱图

Fig.2 XRD patterns of V(0.8)/SiO₂ and V(0.8)Ce(0.25)/SiO₂ catalysts

(a) fresh V(0.8)/SiO₂; (b) fresh V(0.8)Ce(0.25)/SiO₂; (c) V(0.8)/SiO₂ after EB dehydrogenation under N₂ for 12 h; (d) V(0.8)Ce(0.25)/SiO₂ after EB dehydrogenation under N₂ for 12 h; (e) V(0.8)/SiO₂ after CO₂-ODEB for 12 h; (f) V(0.8)Ce(0.25)/SiO₂ after CO₂-ODEB for 12 h

表3 不同催化剂的比表面积和孔体积

Table 3 Specific surface areas and pore volumes of the different catalysts

Catalyst	S _{BET} /(m ² ·g ⁻¹)	V _{pore} /(cm ³ ·g ⁻¹)
SiO ₂	175	0.57
V(0.8)/SiO ₂	83	0.34
V(0.8)Ce(0.15)/SiO ₂	85	0.36
V(0.8)Ce(0.25)/SiO ₂	84	0.34
V(0.8)Ce(0.35)/SiO ₂	78	0.31
V(0.8)Ce(0.45)/SiO ₂	70	0.26

图3 V(0.8)/SiO₂和V(0.8)Ce(0.25)/SiO₂催化剂的V 2p XPS谱图(A)和V 2p_{3/2}拟合曲线(B)

Fig.3 XPS spectra of V 2p (A) and curve-fitted V 2p_{3/2} (B) spectra for V(0.8)/SiO₂ and V(0.8)Ce(0.25)/SiO₂ catalysts

(a) fresh V(0.8)/SiO₂; (b) V(0.8)/SiO₂ after CO₂-ODEB for 12 h;
(c) fresh V(0.8)Ce(0.25)/SiO₂; (d) V(0.8)Ce(0.25)/SiO₂ after CO₂-ODEB for 12 h

程中起了保持V⁵⁺物种和抑制V⁵⁺到V³⁺深度还原的作用。

催化剂的氧化还原性与CO₂氧化乙苯脱氢反应性能密切相关。图4为V(0.8)/SiO₂和V(0.8)Ce(0.25)/SiO₂催化剂的H₂-TPR图。如图4所示,新鲜V(0.8)/SiO₂催化剂在510和635 °C观察到两个还原峰(图

图4 V(0.8)/SiO₂ (A)和V(0.8)Ce(0.25)/SiO₂ (B)催化剂的H₂-TPR图

Fig.4 H₂-TPR profiles of V(0.8)/SiO₂ (A) and V(0.8)Ce(0.25)/SiO₂ (B) catalysts

(a) the first TPR; (b) the second TPR; (c) the third TPR after the treatment with CO₂. TPR: temperature-programmed reduction

4A(a)), 分别归属于催化剂表面高分散的四面体钒物种和晶体V₂O₅的还原。^{36,37}与V(0.8)/SiO₂催化剂相比,新鲜V(0.8)Ce(0.25)/SiO₂催化剂在635 °C的还原峰完全消失,仅仅在500 °C出现一个强还原峰(图4B(a)),且向低温迁移,这表明Ce助剂的添加提高了表面钒物种的分散度和还原性。在第一次H₂-TPR后,降至室温,在相同条件下进行第二次H₂-TPR, V(0.8)/SiO₂和V(0.8)Ce(0.25)/SiO₂催化剂均未

表4 CO₂-ODEB中V(0.8)/SiO₂和V(0.8)Ce(0.25)/SiO₂催化剂的结合能及其反应后V 2p_{3/2}的拟合结果

Table 4 Binding energies of V(0.8)/SiO₂ and V(0.8)Ce(0.25)/SiO₂ catalysts and results of curve-fitted V 2p_{3/2} spectra of the catalysts used in CO₂-ODEB

Catalyst	Binding energy/eV					Vanadium species content/%		
	V 2p _{3/2}	Ce 3d _{5/2}	V ⁵⁺	V ⁴⁺	V ³⁺	V ⁵⁺	V ⁴⁺	V ³⁺
V(0.8)/SiO ₂ (F)	517.2							
V(0.8)/SiO ₂ (U)	516.8		517.5	516.0	515.0	54.2	31.8	14.0
V(0.8)Ce(0.25)/SiO ₂ (F)	517.3	882.2						
V(0.8)Ce(0.25)/SiO ₂ (U)	517.4	882.1	517.5	516.0	—	86.1	13.9	—

F: fresh; U: used, after CO₂-ODEB reaction for 12 h

观察到任何还原峰(图 4A(b)和图 4B(b)), 表明催化剂表面可还原物种在第一次 H_2 -TPR 后已全部还原。然后催化剂在 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 用 CO_2 处理 2 h, 再进行第三次 H_2 -TPR, $\text{V}(0.8)/\text{SiO}_2$ 和 $\text{V}(0.8)\text{Ce}(0.25)/\text{SiO}_2$ 催化剂上的还原峰又重新出现(图 4A(c)和图 4B(c)), $\text{V}(0.8)/\text{SiO}_2$ 催化剂第三次还原峰面积是第一次还原峰面积的 73%, 而 $\text{V}(0.8)\text{Ce}(0.25)/\text{SiO}_2$ 催化剂第三次还原峰面积是第一次还原峰面积的 82%, 表明 Ce 助剂的添加也提高了催化剂表面钒物种的再氧化性能。³⁸

对于 CO_2 氧化乙苯脱氢反应, 研究者普遍认为负载钒催化剂的活性位是高价态 V^{5+} 物种且遵循 Mars-van-Krevelen 氧化还原反应机理。^{7-11,14,16} $\text{V}(0.8)/\text{SiO}_2$ 和 $\text{V}(0.8)\text{Ce}(0.25)/\text{SiO}_2$ 催化剂在 CO_2 氧化乙苯脱氢过程中, 可检测到 CO 和 H_2O , 并且 CO_2 能保持催化剂表面钒物种在高价态(图 2)。 V^{3+} 物种在 CO_2 氧化乙苯脱氢反应中的活性很低, 且 CO_2 作为弱氧化剂很难将 V^{3+} 再氧化为 V^{5+} 。因此, V^{5+} 到 V^{3+} 的深度还原是催化剂失活的主要原因之一,^{8,13,31} 根据 Mars-van-Krevelen 机理, V^{5+} 和 V^{4+} 之间的氧化还原循环性能对 CO_2 氧化脱氢反应至关重要。^{10,16,39} 助剂 Ce 的添加在 CO_2 氧化乙苯脱氢过程中起了保持 V^{5+} 物种和抑制 V^{5+} 到 V^{3+} 深度还原的作用(表 4), 并且提高了 V-Ce/SiO_2 催化剂的还原性和再氧化性能(图 4), 使 V^{5+} 和 V^{4+} 之间的氧化还原循环更容易进行, 从而提高了催化剂的活性和稳定性。然而, V-Ce/SiO_2 催化剂在 N_2 气氛下进行乙苯脱氢反应后, V^{5+} 物种发生深度还原, 生成 V^{3+} 物种(图 2(d)), 导致催化剂性能下降。这些结果表明, V-Ce/SiO_2 催化上 CO_2 氧化乙苯脱氢的反应机理可能如示意图 1 所示。高价态钒物种的活性晶格氧脱去乙苯甲基上的两个氢原子, 生成苯乙烯(ST)和 H_2O , V^{5+} 物种则还原为 V^{4+} 物种; 与此同时, Ce^{4+} 再将 V^{4+} 氧化为 V^{5+} , Ce^{4+} 则还原为 Ce^{3+} , CO_2 再氧化 Ce^{3+} 为 Ce^{4+} , 同时生成 CO , 完成活性晶格氧物种的氧化还原循环。

催化剂表面酸碱性对 CO_2 的吸附活化及其反应性能有较大影响, 添加 Ce 助剂能够调变催化剂表面的酸碱度, 从而改进其催化性能。 SiO_2 、 $\text{V}(0.8)/\text{SiO}_2$

示意图 1 V-Ce/SiO_2 催化 CO_2 氧化乙苯脱氢的氧化还原反应机理

Scheme 1 Redox mechanism for CO_2 -ODEB over V-Ce/SiO_2

和 $\text{V}(0.8)\text{Ce}(0.25)/\text{SiO}_2$ 催化剂的 CO_2 -TPD 如图 5 所示。 SiO_2 载体在 $160\text{ }^\circ\text{C}$ 出现一个脱附峰(图 5(a)), 归因于 SiO_2 上存在的弱碱位。 $\text{V}(0.8)/\text{SiO}_2$ 催化剂在 $175\text{ }^\circ\text{C}$ 出现一个脱附峰(图 5(b)), 其峰强度明显减弱, 脱附位置向高温迁移, 说明弱碱位的碱量减少, 而碱性有所增强。添加 Ce 助剂后, 在 $160\text{ }^\circ\text{C}$ 出现一个微弱的脱附峰, 同时在 $350\text{--}550\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内出现了另一个宽的脱附峰(峰中心在 $419\text{ }^\circ\text{C}$) (图 5(c)), 表明 $\text{V}(0.8)\text{Ce}(0.25)/\text{SiO}_2$ 催化剂上的弱碱位几乎完全消失, 而产生了强碱位。强碱位的存在有利于 CO_2 的吸附和活化, 从而提高了催化剂的反应性能和 CO_2 对乙苯脱氢的促进作用。^{12,14,19,20} $\text{V}(0.8)\text{Ce}(0.25)/\text{SiO}_2$ 催化剂在 CO_2 气氛下反应前后均未检测到钒铈复合氧化物(图 2), 说明添加助剂铈后催化剂强碱中心的生

图 5 不同催化剂的 CO_2 -TPD 图

Fig.5 CO_2 -TPD profiles of different catalysts

(a) SiO_2 ; (b) $\text{V}(0.8)/\text{SiO}_2$; (c) $\text{V}(0.8)\text{Ce}(0.25)/\text{SiO}_2$.

TPD: temperature-programmed desorption

表 5 反应后 $\text{V}(0.8)/\text{SiO}_2$ 和 $\text{V}(0.8)\text{Ce}(0.25)/\text{SiO}_2$ 催化剂的比表面积和积炭量

Table 5 Surface area and coke quantity of used $\text{V}(0.8)/\text{SiO}_2$ and $\text{V}(0.8)\text{Ce}(0.25)/\text{SiO}_2$ catalysts

Catalyst	Surface area/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	EB consumption ^a /($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$)	Coke deposited/($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	Coke deposition rate ^b /($\text{mg} \cdot \text{mmol}^{-1}$)
$\text{V}(0.8)/\text{SiO}_2$	71	30.5	16.72	0.55
$\text{V}(0.8)\text{Ce}(0.25)/\text{SiO}_2$	77	35.9	12.84	0.36

^aEB consumption is measured by the quantity of EB converted during this reaction period. ^bCoke deposition rate is determined by the quantity of coke deposited on the catalyst for converting per unit amount of EB.

成应该是由铈氧化物所致。

积炭是导致 CO₂ 氧化乙苯脱氢催化剂失活的重要原因之一, 反应 12 h 后 V(0.8)/SiO₂ 和 V(0.8)Ce(0.25)/SiO₂ 催化剂的比表面积和积炭量见表 5。与 V(0.8)/SiO₂ 催化剂相比, 反应 12 h 后, V(0.8)Ce(0.25)/SiO₂ 催化剂具有更大的比表面积, 并且积炭量与积炭速率明显降低, 这可能是由于催化剂碱性的增强有利于苯乙烯的脱附和 CO₂ 的消炭作用 (CO₂+C=2CO)^[12,19]。这一结果表明 Ce 助剂的添加抑制了积炭的生成, 从而提高了催化剂的稳定性。

4 结 论

V/SiO₂ 对 CO₂ 氧化乙苯脱氢反应具有良好的催化性能, 适量的 Ce 助剂添加到 V/SiO₂ 催化剂中明显提高了催化剂的活性和稳定性, 增强了 CO₂ 的促进作用。Ce 助剂的添加提高了活性钒物种的分散度和氧化还原性能, 抑制了钒物种的深度还原, 增加了催化剂的碱性, 减缓了积炭的生成, 从而提高了 V-Ce/SiO₂ 催化剂的反应性能, 尤其是稳定性。CO₂ 气氛下 V/SiO₂ 和 V-Ce/SiO₂ 催化剂上的苯乙烯收率明显高于 N₂ 气氛下, 表明 CO₂ 促进了乙苯脱氢反应, 其原因主要是 CO₂ 能保持催化剂表面钒物种的高价态。

References

- (1) Lee, E. H. *Catal. Rev.* **1973**, 8, 285.
- (2) Rossetti, I.; Bencini, E.; Trentini, L.; Forni, L. *Appl. Catal. A* **2005**, 92, 118.
- (3) Cavani, F.; Trifiro, F. *Appl. Catal. A* **1995**, 133, 219. doi: 10.1016/0926-860X(95)00218-9
- (4) Xu, J.; Xue, B.; Liu, Y. M.; Li, Y. X.; Cao, Y.; Fan, K. N. *Appl. Catal. A* **2011**, 405, 142. doi: 10.1016/j.apcata.2011.08.001
- (5) Martyn, P.; Michael, F.; Trevor, R. F.; Paul, T. A. *Science* **2002**, 297, 807. doi: 10.1126/science.297.5582.807
- (6) Mimura, N.; Takahara, I.; Saito, M.; Hattori, T.; Ohkuma, K.; Ando, M. *Catal. Today* **1998**, 45, 61.
- (7) Sun, A. L.; Qin, Z. F.; Chen, S. W.; Wang, J. G. *Catal. Today* **2004**, 93–95, 273.
- (8) Chen, S. W.; Qin, Z. F.; Xu, X. F.; Wang, J. G. *Appl. Catal. A* **2006**, 302, 185. doi: 10.1016/j.apcata.2006.01.003
- (9) Chen, S. W.; Qin, Z. F.; Wang, G. F.; Dong, M.; Wang, J. G. *Fuel* **2013**, 109, 43. doi: 10.1016/j.fuel.2012.06.004
- (10) Sakurai, Y.; Suzuki, T.; Nakagawa, K.; Ikenaga, N.; Aota, H.; Suzuki, T. *J. Catal.* **2002**, 209, 16. doi: 10.1006/jcat.2002.3593
- (11) Chang, J. S.; Vislovskiy, V. P.; Park, M. S.; Hong, D. Y.; Yoo, J. S.; Park, S. E. *Green Chem.* **2003**, 5, 587. doi: 10.1039/b304825j
- (12) Liu, B. S.; Rui, G.; Chang, R. Z.; Au, C. T. *Appl. Catal. A* **2008**, 335, 88. doi: 10.1016/j.apcata.2007.11.013
- (13) Qiao, Y. Y.; Miao, C. X.; Yue, Y. H.; Xie, Z. K.; Yang, W. M.; Hua, W. M.; Gao, Z. *Microporous Mesoporous Mat.* **2009**, 119, 150. doi: 10.1016/j.micromeso.2008.10.010
- (14) Reddy, B. M.; Lee, S.; Han, D.; Park, S. *Appl. Catal. B* **2009**, 87, 230. doi: 10.1016/j.apcatb.2008.08.026
- (15) Saito, K.; Okuda, K.; Ikenaga, N.; Miyake, T.; Suzuki, T. *J. Phys. Chem. A* **2010**, 114, 3845. doi: 10.1021/jp906166u
- (16) Liu, Z. W.; Wang, C.; Fan, W. B.; Liu, Z. T.; Hao, Q. Q.; Long, X.; Lu, J.; Wang, J. G.; Qin, Z. F.; Su, D. S. *ChemSusChem* **2011**, 4, 341. doi: 10.1002/cssc.v4.3
- (17) Nederlof, C.; Kapteijn, F.; Makkee, M. *Appl. Catal. A* **2012**, 417–418, 163.
- (18) Zhang, S. J.; Li, X. H.; Jing, J. Y.; Fan, H. X.; Wang, Q.; Li, W. Y. *Catal. Commun.* **2013**, 34, 5. doi: 10.1016/j.catcom.2013.01.003
- (19) Ji, M.; Chen, G.; Wang, J.; Wang, X.; Zhang, T. *Catal. Today* **2010**, 158, 464. doi: 10.1016/j.cattod.2010.07.014
- (20) Sun, A. L.; Qin, Z. F.; Chen, S. W.; Wang, J. G. *J. Mol. Catal. A* **2004**, 210, 189. doi: 10.1016/j.molcata.2003.09.016
- (21) Castro, A. J. R.; Marques, S. P. D.; Soares, J. M.; Filho, J. M.; Saraiva, G. D.; Oliveira, A. C. *Chem. Eng. J.* **2012**, 209, 345. doi: 10.1016/j.cej.2012.07.094
- (22) Ye, X.; Yue, Y.; Miao, C.; Xie, Z.; Hua, W.; Gao, Z. *Green Chem.* **2005**, 7, 524. doi: 10.1039/b505781g
- (23) Chen, Y. D.; Wang, L.; Guan, X. X.; Liu, Y. B.; Gong, M. C.; Chen, Y. Q. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2013**, 29, 1048. [陈永东, 王磊, 关小旭, 刘永兵, 龚茂初, 陈耀强. 物理化学学报, **2013**, 29, 1048.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201303051
- (24) Blank, J. H.; Bechers, J.; Collignon, P. F.; Clerc, F.; Rothenberg, G. *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 5121.
- (25) Wei, Z.; Li, H.; Zhang, X.; Yan, S.; Lv, Z.; Chen, Y.; Gong, M. *J. Alloy. Compd.* **2008**, 455, 322. doi: 10.1016/j.jallcom.2007.01.060
- (26) Murugan, B.; Ramaswamy, A. V. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 3062. doi: 10.1021/ja066834k
- (27) Rao, R.; Zhang, Q.; Liu, H.; Yang, H.; Ling, Q.; Yang, M.; Zhang, A.; Chen, W. *J. Mol. Catal. A* **2012**, 363–364, 283.
- (28) Chueh, W. C.; Falter, C.; Abbott, M.; Scipio, D.; Furler, P.; Haile, S. M.; Steinfeld, A. *Science* **2010**, 330, 1797. doi: 10.1126/science.1197834
- (29) Staudt, T.; Lykhach, Y.; Tsud, N.; Skala, T.; Prince, K. C.; Matolin, V.; Libuda, J. *J. Catal.* **2010**, 275, 181. doi: 10.1016/j.jcat.2010.07.032
- (30) Qin, Z. F.; Liu, J. G.; Sun, A. L.; Wang, J. G. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, 42, 1329. doi: 10.1021/ie020762y
- (31) Park, M. S.; Vislovskiy, V. P.; Chang, J. S.; Shul, Y. G.; Yoo, J. S.; Park, S. E. *Catal. Today* **2003**, 87, 205. doi: 10.1016/j.cattod.2003.10.015
- (32) Kobayashi, M.; Kuma, R.; Masaki, S.; Sugishima, N. *Appl.*

- Catal. B* **2005**, *60*, 173. doi: 10.1016/j.apcatb.2005.02.030
- (33) Rao, K. N.; Reddy, B. M.; Abhishek, B.; Seo, Y. H.; Jiang, N.; Park, S. E. *Appl. Catal. B* **2009**, *91*, 649. doi: 10.1016/j.apcatb.2009.07.003
- (34) Reddy, B. M.; Bharali, P.; Saikia, P.; Khan, A.; Loridant, S.; Muhler, M.; Grunert, W. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 10478.
- (35) Shen, B. X.; Liu, T. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2010**, *26*, 3009. [沈伯雄, 刘 亭. 物理化学学报, **2010**, *26*, 3009.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20101120
- (36) Reddy, E.; Varma, R. *J. Catal.* **2004**, *221*, 93. doi: 10.1016/j.jcat.2003.07.011
- (37) Liu, Y. M.; Cao, Y.; Yi, N.; Feng, W. L.; Dai, W. L.; Yan, S. R. *J. Catal.* **2004**, *224*, 417. doi: 10.1016/j.jcat.2004.03.010
- (38) Takehira, K.; Ohishi, Y.; Shishido, T.; Kawabata, T.; Takaki, K.; Zhang, Q.; Wang, Y. *J. Catal.* **2004**, *224*, 404. doi: 10.1016/j.jcat.2004.03.014
- (39) Nie, J. F.; Liu, H. C. *Pure Appl. Chem.* **2012**, *84*, 765. doi: 10.1351/PAC-CON-11-07-02