

文章编号: 1001-3555(2008)04-0289-05

# 负载型 $\text{VO}_x/\text{SBA-15}$ 催化剂催化 $\text{CO}_2$ 气氛下 乙苯脱氢反应的研究

相彬, 余长林, 徐恒泳<sup>1)</sup>, 李文钊

(中国科学院大连化学物理研究所, 辽宁 大连 116023)

**摘要:** 利用浸渍法制备了系列不同钒含量的  $\text{VO}_x/\text{SBA-15}$  乙苯脱氢催化剂. 并采用 BET、UV-vis、XRD、TPO 和  $\text{O}_2$  脉冲等物理化学表征手段对催化剂进行了表征. 二氧化碳气氛下的乙苯氧化脱氢反应结果表明, 在  $550\text{ }^\circ\text{C}$ , 当  $\text{V}_2\text{O}_5$  的含量为 20% 时, 催化剂表现出最好的脱氢性能. 乙苯的转化率达到 74.1%, 同时也获得 95.7% 的苯乙烯选择性.  $20\text{ VO}_x/\text{SBA-15}$  具有较高的比表面积、较多的酸性、较少的积碳, 这可能是该催化剂表现出较好的催化性能的原因.

**关键词:** 乙苯脱氢; 负载型钒催化剂; SBA-15; 苯乙烯; 二氧化碳

**中图分类号:** O643.32      **文献标识码:** A

苯乙烯是石化工业重要的化学品之一. 目前, 苯乙烯主要是由乙苯脱氢制得. 工业乙苯脱氢制苯乙烯的工艺始于 1957 年<sup>[1]</sup>, 所用催化剂是以钾为助剂的氧化铁催化剂. 此反应具有强吸热和体积增大的特点, 因此是在高温高水比的条件下进行的, 是一个高温、高能耗, 并且受热力学控制的过程. 计算表明, 二氧化碳气氛下的乙苯脱氢工艺比传统乙苯脱氢工艺节能, 在乙苯脱氢反应体系中以  $\text{CO}_2$  代替水蒸汽, 在理论上能将生产每吨苯乙烯所需的能量从  $62.7 \times 10^8\text{ J}$  降低到  $7.9 \times 10^8\text{ J}$ <sup>[2]</sup>. 近年来对此过程的研究成为乙苯脱氢研究的热点<sup>[3-14]</sup>.

目前已报道的催化剂活性组分主要有 Fe、V、Cr、Ce. 其中, 负载钒催化剂在此反应中表现出了很好的性能<sup>[4-10]</sup>. SBA-15 具有较高的比表面( $60 \sim 1000\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ )、单一的孔分布、大的孔径(可达 50 nm)、规则的孔道和较厚的孔壁(3 ~ 9 nm). 近年来, SBA-15 作为多相催化剂的优良载体备受关注<sup>[15-18]</sup>. 采用浸渍法制备了系列  $\text{VO}_x/\text{SBA-15}$  催化剂, 并进行了  $\text{CO}_2$  气氛下的乙苯脱氢反应. 对催化剂的结构和性能的关系进行了讨论.

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备

将一定浓度的偏钒酸铵的草酸溶液浸渍 SBA-

15. 室温浸渍 12 h 后,  $75\text{ }^\circ\text{C}$  烘干, 研磨,  $120\text{ }^\circ\text{C}$  烘 12 h,  $550\text{ }^\circ\text{C}$  焙烧 3 h. 所得催化剂用  $n\text{ VO}_x/\text{SBA-15}$  表示( $n$  代表  $\text{V}_2\text{O}_5$  在催化剂中的质量分数).

### 1.2 催化剂的表征

样品的比表面积、孔容和孔分布的测定在美国 Quantachrome 公司生产的 NOVA 4000 型测定仪上进行. 采用  $\text{N}_2$  在 77 K 恒温下进行吸附测定. 紫外可见漫反射在 UV-240 型分光光度计上进行, 测试波长 200 ~ 800 nm, 高纯硫酸钡为标准数据. 催化剂在测试前, 在  $450\text{ }^\circ\text{C}$  加热脱水 3 h. 程序升温氧化( $\text{O}_2$ -TPO)在连续流动装置上进行. 催化剂样品在  $500\text{ }^\circ\text{C}$  经 Ar 气原位处理 30 min 后降至室温, 切换 5%  $\text{O}_2/\text{Ar}$ , 以  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  的升温速率升温至  $770\text{ }^\circ\text{C}$ . 反应生成的产物由质谱检测定性. 氧气脉冲烧炭在脉冲反应装置上进行. 催化剂样品在 He 气氛下以  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  的升温速率升温至  $800\text{ }^\circ\text{C}$  恒温, 脉冲氧气烧碳. 反应生成的产物由 GC-8A 气相色谱仪检测定量.

### 1.3 催化剂的活性评价

催化剂活性测试在连续流动石英管式固定床反应器中进行. 反应器内径 10 mm, 高为 20 cm, 中部固定催化剂床层和热偶套管, 催化剂用量为 0.2 g. 乙苯由高压恒流泵(大连依利特有限公司)控制加入, 于汽化室汽化后进入反应器. 利用配备 TCD 和

收稿日期: 2008-01-31; 修回日期: 2008-04-14.

作者简介: 相彬, 女, 生于 1977 年, 博士生.

1) 通讯联系人, E-mail: xuhy@dicp.ac.cn; Tel: 0411-84581234.

FID 检测器的 Shimadzu 14C 型气相色谱仪检测反应产物.

## 2 结果与讨论

### 2.1 VO<sub>x</sub>/SBA 催化剂的催化性能

VO<sub>x</sub>/SBA-15 催化剂催化 CO<sub>2</sub> 气氛下的乙苯氧

表 1 不同催化剂的乙苯脱氢性能

Table 1 Oxidative dehydrogenation of EB in the presence of CO<sub>2</sub> on the catalysts at 550 °C

Catalyst	EB conversion (%)	Selectivity (%)			ST yield (%)	TOF (μmol <sub>EB</sub> mol <sup>-1</sup> V <sup>s-1</sup> )
		Styrene	Benzene	Toluene		
3 VO <sub>x</sub> /SBA	57.3	97.2	1.4	1.4	55.6	4.74
12 VO <sub>x</sub> /SBA	70.3	96.0	1.5	2.5	67.5	1.45
20 VO <sub>x</sub> /SBA	74.1	95.7	1.4	2.9	70.9	0.92
30 VO <sub>x</sub> /SBA	65.6	95.6	1.7	2.7	62.7	0.54

Reaction conditions: WHSV = 1.04 h<sup>-1</sup>, CO<sub>2</sub>: EB = 10: 1, time-on-stream = 1.0 h

74.1%, 苯乙烯的产率达到 70.9%. VO<sub>x</sub>/SBA-15 催化剂的苯乙烯选择性在 95% 以上, 并且随钒含量的增加, 催化剂的苯乙烯选择性和 TOF 值下降.

化脱氢的催化性能列于表 1. 苯乙烯为主要产物, 苯和甲苯为副产物, 二氧化碳在反应后生成一氧化碳. 从表中可以看出, 乙苯的转化率和苯乙烯的产率随着催化剂中钒含量的增加而先增加后下降, 当钒(V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)含量达到 20% 时, 乙苯的转化率和苯乙烯产率达到最大值. 在 550 °C, 乙苯的转化率为

### 2.2 催化剂的表征结果

表 2 是不同催化剂的 BET 表征结果. 从表中可以看出, SBA-15 作为一种有规则孔道的介孔分

表 2 不同催化剂的表征结果

Table 2 Characteristics of the supported vanadia catalysts

Sample	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	V density (10 <sup>18</sup> m <sup>-2</sup> )	UV-vis edge energy* (eV)	Coke (mg <sub>c</sub> g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> )
SBA-15	610	0.85	0	-	-
3 VO <sub>x</sub> /SBA	564	0.83	0.35	3.18	54.7
12 VO <sub>x</sub> /SBA	448	0.63	1.77	2.88	148.8
20 VO <sub>x</sub> /SBA	329	0.59	4.02	2.34	90.9
30 VO <sub>x</sub> /SBA	224	0.44	8.87	2.16	95.3

子筛, 比表面高达 600 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>. 在负载钒后, 催化剂的比表面和孔容随着钒含量的增加而降低. 这可能是由于钒负载在 SBA-15 的孔内, 孔变小导致的. 当钒含量较高时, 催化剂的比表面和孔容下降较快, 这可能是由于较多的钒堵塞了 SBA-15 载体的孔.

为了研究催化剂中钒的配位环境, 测定了催化剂的紫外-可见漫反射光谱, 结果如图 1 所示. 所有催化剂在 250 和 300 nm 左右有两个紫外吸收峰, 分别归属为孤立钒氧四面体和多聚 V-O-V 中氧与配位的钒之间的电荷转移. 3VO<sub>x</sub>/SBA-15 催化剂只在 260 和 320 nm 左右有两个紫外吸收峰. 说明当催化剂中钒含量较低时, 钒主要以高分散孤立、四配位的钒氧四面体和 VO<sub>4</sub>四面体聚集成链状或者二维结构的形式存在<sup>[15]</sup>. 当催化剂中的钒含量增加到 20% 和 30%, 在 420 和 490 nm 左右出现了

新的吸收峰. 说明随着钒含量的增加, 钒物种的聚

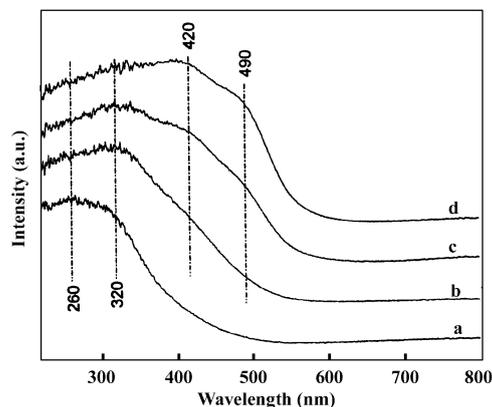


图 1 不同催化剂的 UV-vis 漫反射光谱

Fig. 1 Diffuse reflectance UV-vis spectra of SBA-15-supported vanadia catalysts

(a) 3 VO<sub>x</sub>/SBA-15; (b) 12 VO<sub>x</sub>/SBA-15; (c) 20 VO<sub>x</sub>/SBA-15; (d) 30 VO<sub>x</sub>/SBA-15

合度的增强, 出现了类似晶体的 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 结构<sup>[15~20]</sup>. 对于 VO<sub>x</sub>/SBA-15 催化剂上的乙苯脱氢反应, 3VO<sub>x</sub>/SBA-15 表现出了的 TOF 值和苯乙烯的选择性最高, 说明高分散孤立四配位的钒氧四面体比多聚的钒氧物种的乙苯脱氢的催化性能好. 钒催化剂的 UV-vis 光谱的低能电子跃迁于 O 到 V 的电子跃迁相关联, 其能量由边界能量表示<sup>[20]</sup>. 不同的钒催化剂的边界能量列于表 2. 可以看出, 随着钒含量的增加, 此能量不断降低. 说明随着钒含量的增加, 催化剂表面的钒氧种的聚合度和尺寸也不断增加.

图 2 给出了不同钒含量催化剂的 XRD 表征结

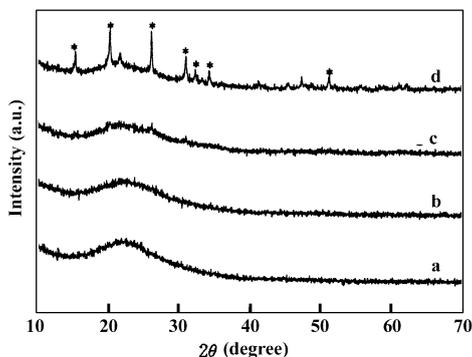


图 2 不同催化剂的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of V-containing catalysts with different V loadings (\*, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)

- (a) 3 VO<sub>x</sub>/SBA-15; (b) 12 VO<sub>x</sub>/SBA-15;
- (c) 20 VO<sub>x</sub>/SBA-15; (d) 30 VO<sub>x</sub>/SBA-15

果. 从图中可以看出, 当 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的含量小于 20% 的催化剂在 10 ~ 70° 没有出现 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的特征衍射峰, 说明钒在 SBA-15 载体表面高度分散, 当 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的含量达到 30% 时, 出现了 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的特征衍射峰, 说明当钒含量较高时, 钒物种主要以 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 晶体形式存在. XRD 表征结果与 UV-vis 相符. 对于 CO<sub>2</sub> 气氛下的乙苯脱氢反应, 钒催化剂的活性物种是 V<sup>5+</sup><sup>[4, 7, 8]</sup>. XRD 表征结果表明, 具有较高的催化活性的 20VO<sub>x</sub>/SBA-15 催化剂上存在着高分散的高浓度的表面钒物种, 这可能是其表现出较好活性的原因之一.

图 3 给出了不同钒含量的 VO<sub>x</sub>/SBA-15 催化剂的 NH<sub>3</sub>-TPD 图. 从图中可以看出, 3VO<sub>x</sub>/SBA-15 催化剂只在 140 °C 有一个 NH<sub>3</sub> 的脱附峰, 此峰对应一种较弱的酸性中心. 当钒含量达到 12% 以上时, 催化剂的 NH<sub>3</sub>-TPD 图在 200 °C 出现了一个新的 NH<sub>3</sub> 的脱附峰, 此峰对应一种相对较强的酸性中

心. 随着钒含量的增加, 弱酸位的峰面积先逐渐增加后下降. 为了比较酸的强度和氨的吸附量, 采

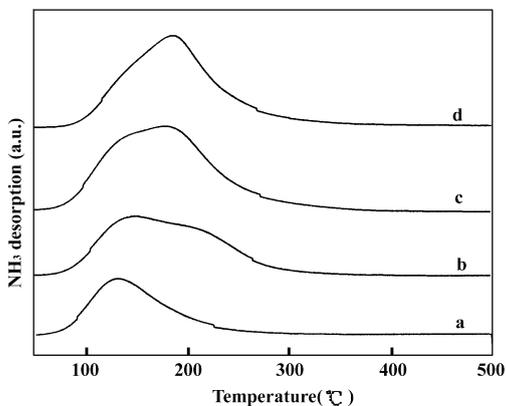


图 3 不同催化剂的 NH<sub>3</sub>-TPD 谱图

Fig. 3 NH<sub>3</sub>-TPD profiles of V-containing catalysts with different V loadings

- (a) 3 VO<sub>x</sub>/SBA-15; (b) 12 VO<sub>x</sub>/SBA-15;
- (c) 20 VO<sub>x</sub>/SBA-15; (d) 30 VO<sub>x</sub>/SBA-15

用 Lorentzian 拟合法对 NH<sub>3</sub>-TPD 曲线进行多峰拟合和积分, 结果列于表 3. 从表 3 可以看出, 当钒含量达到 20% 时, 弱酸位的量达到最大值, 钒含量继续增加到 30% 时, 弱酸位的量相对减少. 而酸性较强的酸性位的峰面积随钒含量的增加而增多. NH<sub>3</sub>-TPD 峰的总面积随钒含量的增加先逐渐增加后下降. 当钒含量达到 20% 时, 达到最大值.

图 4 是反应后不同催化剂的 TPO 图. 反应后

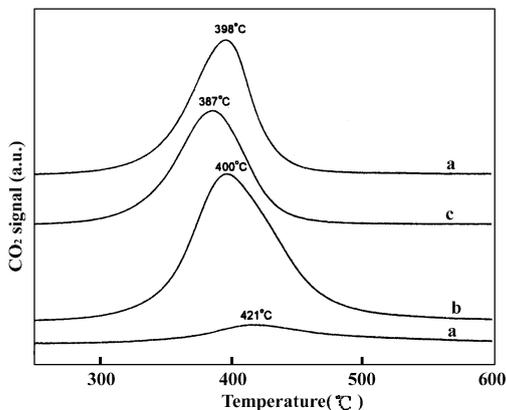


图 4 反应后的催化剂的 TPO 图

Fig. 4 TPO profiles of coked catalysts

- (dehydrogenation of EB at 550 °C for 4 h)
- (a) 3 VO<sub>x</sub>/SBA-15; (b) 12 VO<sub>x</sub>/SBA-15;
- (c) 20 VO<sub>x</sub>/SBA-15; (d) 30 VO<sub>x</sub>/SBA-15

的催化剂上的积碳在 400 °C 左右被氧化生成二氧化碳. 对于催化活性最好的 20VO<sub>x</sub>/SBA 催化剂,

生成二氧化碳的温度最低. 这说明  $20\text{VO}_x/\text{SBA}$  催化剂上的积碳 a, b, c, d 四个 TPO 曲线的峰面积分别为 0.38, 2.40, 1.56, 1.63 (a. u.). 说明  $20\text{VO}_x/\text{SBA}$  催化剂上的积碳要比  $12\text{VO}_x/\text{SBA}$  和  $30\text{VO}_x/\text{SBA}$  少一些. 容易被氧化. 这与表 2 中所示的氧脉冲实验所得的催化剂积碳量的结果相符.

表 3 催化剂的  $\text{NH}_3$ -TPD 实验结果

Table 3 Results of  $\text{NH}_3$ -TPD experiments over the catalysts

Catalyst	$T_M$ ( $^\circ\text{C}$ )		Area (a. u.)	
	I	II	I	II
3 $\text{VO}_x/\text{SBA}$	133	0	1.55	0
12 $\text{VO}_x/\text{SBA}$	141	203	2.15	1.05
20 $\text{VO}_x/\text{SBA}$	134	186	3.43	1.48
30 $\text{VO}_x/\text{SBA}$	147	190	0.65	3.29

## 3 结 论

3.1  $\text{VO}_x/\text{SBA}$ -15 催化剂对催化  $\text{CO}_2$  气氛下乙苯脱氢反应表现出了较好的催化性能. 在  $550^\circ\text{C}$ ,  $20\text{VO}_x/\text{SBA}$ -15 的乙苯脱氢转化率为 74.1%, 苯乙烯选择性为 95.7%. 对于二氧化碳气氛下的乙苯脱氢, 高分散孤立四配位的钒氧四面体比多聚的钒氧物种的催化效率和选择性高.

3.2 BET 的表征结果表明,  $20\text{VO}_x/\text{SBA}$ -15 催化剂具有较高的比表面; XRD 的表征结果表明, 该催化剂上的钒物种分散较好;  $\text{NH}_3$ -TPD 的表征结果表明该催化剂具有较多的酸性;  $\text{O}_2$ -TPO 和氧脉冲结果表明该催化剂在反应后, 表面的积碳较少, 这可能是其表现出较好的催化活性的原因.

## 参考文献:

- [1] Kochloeff K. In: Ertl G, Knozinger H (eds). Handbook of Heterogeneous Catalysis. vol. 5. Weinheim: Wiley-VCH [M], 1997, 2151
- [2] Mimura N, Saito M. *Catal. Lett.* [J], 1999, **58**: 59 ~ 62
- [3] Ge Xin(葛 欣), Wang Wen-yue(王文月), Zhou hu(邹 琥), et al. *J. Fuel. Chem. Technol.* (China) [J], 1999, **4**: 314 ~ 318
- [4] Chen Shu-wei, Qin Zhang-feng, Xu Xiu-feng, et al. *Appl. Catal. A* [J], 2006, **302**: 185 ~ 192
- [5] Carja G, Nakamura R, Aida T. *J. Catal.* [J], 2003,

**218**: 104 ~ 110

- [6] Li Xiao-hong, Li Wen-ying, Xie Ke-Chang. *Catal. Lett.* [J], 2005, **105**(3 4): 223 ~ 227
- [7] Chen Shu-wei, Qin Zhang-feng, Sun Ai-ling. *J. Natural Gas Chem.* [J], 2006, **15**: 11 ~ 20
- [8] Sun Ai-ling, Qin Zhang-feng, Chen Shu-wei. *J. Mol. Catal. A* [J], 2004, **210**: 189 ~ 195
- [9] Liu B S, Rui G, Chang R Z, et al. *Appl. Catal. A* [J], 2008, **335**: 88 ~ 94
- [10] Hong D, Vislovskiy V P, Hwang Y K, et al. *Catal. Today*[J], 2008, **131**: 140 ~ 145
- [11] Burri D, Choi K, Han D, et al. *Catal. Today*[J], 2008, **131**: 173 ~ 178
- [12] Li H, Yue Y, Miao C, et al. *Catal. Commun* [J], 2007, **8**: 1 317 ~ 1 322
- [13] Burri D R, Choi K, Lee J, et al. *Catal. Commun*[J], 2007, **8**: 43 ~ 48
- [14] Burri D R, Choi K, Han S, et al. *J. Mol. Catal. A* [J], 2007, **269**: 58 ~ 63
- [15] Liu Yong-Mei, Cao Yong, Yi Nan, et al. *J. Catal.* [J], 2004, **224**: 417 ~ 428
- [16] Ku śtrowski P, Chmielarz L, Dziembaj R, et al. *J. Phys. Chem. A* [J], 2005, **109**(2): 330 ~ 336
- [17] Baltés M, Cassiers K, Van Der Voort P, et al. *J. Catal.* [J], 2001, **197**: 160 ~ 171
- [18] Berndt H, Martin A, Br ckner A, et al. *J. Catal.* [J], 2000, **191**: 384 ~ 400
- [19] Wei D, Wang H, Feng X, et al. *J. Phys. Chem. B* [J], 1999, **103**: 2 113 ~ 2 121
- [20] Khodakov A, Olthof B, Bell A T, et al, *J. Catal.* [J], 1999, **181**(2): 205 ~ 216

# Vanadium Oxide Supported on Mesoporous SBA-15 as Highly Selective Catalysts in Oxidative Dehydrogenation of Ethylbenzene with Carbon Dioxide

XIANG Bin, YU Chang-lin, XU Heng-yong, LI Wen-zhao

(*Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China*)

**Abstract:** A series of vanadium oxide supported on mesoporous SBA-15 catalysts for oxidative dehydrogenation of ethylbenzene with carbon dioxide were prepared and characterized by BET, UV-vis, XRD, TPO and O<sub>2</sub>-pulse. The optimal content of vanadium oxide is 20%. 74.1% of ethylbenzene conversion and 95.7% of styrene selectivity were obtained (reaction conditions: T = 550 °C, WHSV = 1.04 h<sup>-1</sup>, CO<sub>2</sub>: EB = 10: 1). The superior performance of the 20VO<sub>x</sub>/SBA-15 catalyst could attribute to the higher surface, high acidity and lower carbon content of the catalyst.

**Key words:** Ethylbenzene dehydrogenation; Supported vanadium catalyst; SBA-15; Styrene; Carbon dioxide