

CeO₂ 改性 Ag-V₂O₅/TiO₂ 催化剂的甲基吡啶氧化脱甲基性能

王知彩¹, 杨红兵², 谷顺明², 钟 虎¹, 水恒福¹, 任世彪¹, 雷智平¹, 潘春秀¹, 康士刚¹, 王晓玲¹

(1. 安徽工业大学 化学与化工学院, 安徽 马鞍山 243002; 2. 安徽国星生物化学有限公司, 安徽 马鞍山 243100)

摘要: 以锐钛矿 TiO₂ 为载体, 考察了 CeO₂ 改性对 Ag-CeO₂-V₂O₅/TiO₂ 催化 3-甲基吡啶氧化脱甲基性能的影响, 并优化了催化剂组成与制备条件. 结果表明: Ce 掺杂改性不仅能够与 V 物种作用形成 CeVO₄, 而且促进 V₂O₅ 分散, 改善活性组分的氧化还原性能, 从而提高 3-甲基吡啶脱甲基转化率与选择性, 改善 Ag-V₂O₅/TiO₂ 催化性能. 适宜的催化剂组成为 V₂O₅ 负载量 15%, Ce/V 的摩尔比 0.33, Ag 质量分数 1.0%. 过高的焙烧温度将导致 TiO₂ 载体向金红石型转变, Ag-CeO₂-V₂O₅/TiO₂ 适宜制备条件为 450 °C 焙烧 4 h.

关键词: 甲基吡啶; Ag-CeO₂-V₂O₅/TiO₂; 氧化; 脱甲基

中图分类号: TQ253.2; O643.3

文献标志码: A

醛(酮)氨法是我国主要的吡啶生产工艺, 该工艺在生产吡啶的同时还产生大量的甲基吡啶副产物^[1]. 相对于吡啶, 甲基吡啶用途有限, 经脱甲基转化为吡啶, 将有利于我国吡啶产业的健康发展.

烷基吡啶脱烷基方法主要包括热解脱烷基和催化剂存在下的加氢或氧化脱烷基^[2-4]. 由于吡啶化合物的碱性, 容易导致加氢催化剂失活, 所以催化氧化脱烷基具有催化剂稳定性好、转化率和吡啶产物选择性较高等优点. 常见的催化剂主要包括 V-Cr、V_aX_bAg_cO_d (X: Cr、Mo 和 W)、V-Mo-P、K-V₂O₅/SiO₂、V₂O₅/TiO₂、V-Ag-Cr/TiO₂ 等^[5-10] 钒系催化剂. Leitis 等^[7] 研究发现以 V-Mo-P 催化时, 3-甲基吡啶(3-MPy) 容易被过度氧化成 CO_x, 吡啶收率分别为仅为 19.8%. 胡小波等^[11] 在空速 0.01 h⁻¹ 条件下研究了 Ag-V/TiO₂ 催化 3-MPy 氧化脱甲基, 发现 Ag 掺杂能够提高 V₂O₅/TiO₂ 表面氧和 +4 价态的钒物种的含量, 改善其催化活性. 此外, 毛丽秋等^[12] 研究认为 Ag 具有强的给电子能力, 能够促进 O²⁻ 的形成, 提高氧化反应的选择性. CeO₂ 具有良好的氧化还原特性, 被广泛用于改善钒催化剂的催化性能^[13-16]. 张海新等^[17] 发现添加 Ce 可以提高钒物种的分散度和氧化还原性能, 抑制钒物种的深度还原, 增强催化剂的碱性, 减缓催化剂积炭. 同时, 邵

怀启等^[18] 研究发现添加 MoO₃ 可以降低 V=O 还原温度, 使得晶格氧更易活化. 袁伟杰等^[19] 研究发现 Cr 掺杂可以促进 V₂O₅ 晶格氧的活动性, 提高 V₂O₅/TiO₂ 催化 3-MPy 氧化合成烟酸的收率和选择性. 为了提高催化剂负荷, 我们针对 Ag-V₂O₅/TiO₂ 催化剂进行了改性研究, 制备了 Ag-CeO₂-V₂O₅/TiO₂ 催化剂, 在空速 1.2 h⁻¹ 条件下考察了 3-MPy 脱甲基性能, 并对催化剂进行了 XRD、N₂ 物理吸附、H₂-TPR 及吡啶吸附红外光谱表征.

1 实验部分

1.1 原料

3-甲基吡啶(C₆H₇N), 工业级, 纯度>99%, 安徽国星生物化学有限公司; 偏钒酸铵(NH₄VO₃)、草酸(H₂C₂O₄·2H₂O)、硝酸铈(Ce(NO₃)₃·6H₂O)、硝酸银(AgNO₃)、氨水(NH₃·H₂O)等其他试剂都为 AR 级, 国药集团化学试剂有限公司; TiO₂ (锐钛型, 比表面>60 m²/g, 平均孔径 10~20 nm), 南京海泰纳米材料有限公司; 去离子水自制.

1.2 催化剂制备

以锐钛型 TiO₂ 为载体, 通过浸渍法负载活性组分 V₂O₅、CeO₂ 和掺杂组分 Ag, 其中 V₂O₅ 的质量分数为 15%, Ce/V 的摩尔比为 0.5, Ag 的质量分数为

收稿日期: 2017-12-07; 修回日期: 2018-01-24.

基金项目: 安徽省科技攻关计划项目(1501041131)、安徽省自然科学基金项目(1608085MB40)和安徽工业大学煤洁净转化及其催化技术创新团队项目共同资助(Supported by Key Scientific and Technology of Anhui Province(1501041131), Natural Science Foundation of Anhui Province(1608085MB40) and Innovative Group of Anhui University of Technology).

作者简介: 王知彩(1968-), 男, 博士, 教授, 研究方向应用化学. E-mail: zhicaiw@ahut.edu.cn (Wang Zhi-cai (1968-) Male, PhD, Professor, Major in Applied Chemistry. E-mail: zhicaiw@ahut.edu.cn).

1.0%. 按质量分数称取计算量的偏钒酸铵、硝酸铈、硝酸银和草酸, 加入去离子水, 加热溶解后制得浸渍液. 在上述浸渍液中加入一定量 TiO₂ 粉末, 缓慢搅拌浸渍 1~2 h 后室温静置 24 h. 然后, 加热脱水并于 110 ℃ 恒温干燥 24 h. 最后, 经一定温度焙烧处理制得 Ag-CeO₂-V₂O₅/TiO₂ 催化剂. 其他改性催化剂, 在上述条件下分别以钼酸铵、硝酸铬、硝酸铁、硝酸钴和硝酸镁等代替硝酸铈制备.

1.3 催化剂表征

X 射线分析在 D 8 Advance 型 X 射线衍射仪 (德国 Bruker 公司) 上进行, 采用 Cu Kα 射线 (λ = 0.154 18 nm), 工作电压 40 kV, 扫描范围 10°~80°, 扫描速率 20°/min. 吡啶吸附红外光谱利用 Nicolet6700 红外光谱仪 (美国 Thermo Scientific 公司) 测定. 催化剂的比表面积及孔隙率由 ASAP2420 物理吸附仪 (麦克默瑞提克仪器有限公司), 采用 N₂-BET 法测定.

1.4 催化性能评价

催化剂活性评价采用自制二段床连续式催化反应装置, 反应管为内径 15 mm 石英管, 1.0 g 催化剂 (粒径 0.154 mm) 粉以等量石英砂稀释后填充. 反应物 3-MPy 以去离子水按 1 : 10 的摩尔比配置成水溶液, 按 0.06 mL/min 的流速注入, 并与 20 mL/min 的空气混合通入一段床气化炉 (200 ℃). 随后混合反应气进入填充催化剂的二段床反应炉, 在 300 ℃ 条件下进行氧化脱甲基反应. 待反应稳定后, 经过冰盐浴冷却, 收集 30 min 内的反应产物, 用于组成分析.

将上述反应收集到的混合溶液, 以去离子水定容. 然后, 在配备 DK-3001 半自动顶空进样器的 GC-1690 型气相色谱仪上采用标准曲线法进行定量分析. 顶空进样器温度 80 ℃, SE-54 (30 m×0.32 mm×0.25 μm) 毛细管柱, 色谱分析采用程序升温: 初始温度 70 ℃, 恒温 7 min, 然后以 10 ℃/min 升温至 120 ℃, 并恒温 4 min, 进样口和检测器温度均为 260 ℃.

2 结果讨论

2.1 改性组分对 Ag-V₂O₅/TiO₂ 催化性能的影响

表 1 考察了一系列不同改性组分对 Ag-V₂O₅/TiO₂ 催化 3-MPy 氧化脱甲基化性能的影响. 结果显示, 在 Ag 掺杂质量分数为 1%, V₂O₅ 负载量为 15% 条件下, 可以通过添加改性组分修饰 Ag-V₂O₅/TiO₂

的催化性能. 其中, Cr₂O₃、CeO₂ 或 Fe₂O₃ 改性可以提高 3-MPy 转化率, 即添加上述 3 种组分可以改善 Ag-V₂O₅/TiO₂ 的催化活性; MoO₃、Fe₂O₃ 或 CeO₂ 改性有利于提高 Py 产物选择性, 尤其 CeO₂ 改性时 Py 选择性达到 68.05%. 然而, 以 ZrO₂ 或 MgO 改性时 3-MPy 转化率和 Py 选择性都低于未改性 Ag-V₂O₅/TiO₂. 据此推测, 添加可变价过渡金属可以调变 Ag-V₂O₅/TiO₂ 催化性能. 其中, CeO₂ 具有良好的氧化还原特性和储放氧的能力^[14], 通过 CeO₂ 改性可以明显改善 Ag-V₂O₅/TiO₂ 催化性能.

表 1 改性组分对 Ag-V₂O₅/TiO₂ 催化性能的影响
Table 1 Effects of modifiers on the catalytic performance

Catalyst	3-MPy	Py
	Conversion/%	Selectivity/%
Ag-V ₂ O ₅ /TiO ₂	51.95	51.22
Ag-MoO ₃ -V ₂ O ₅ /TiO ₂	38.51	60.42
Ag-Cr ₂ O ₃ -V ₂ O ₅ /TiO ₂	59.43	46.62
Ag-CeO ₂ -V ₂ O ₅ /TiO ₂	64.03	68.05
Ag-Fe ₂ O ₃ -V ₂ O ₅ /TiO ₂	63.18	59.39
Ag-ZrO ₂ -V ₂ O ₅ /TiO ₂	50.02	22.37
Ag-MgO-V ₂ O ₅ /TiO ₂	39.65	52.78

2.2 CeO₂ 掺入量对 Ag-CeO₂-V₂O₅/TiO₂ 性能影响

分别在 Ce/V 物质的量之比为 0、1/4、1/3、1/2 和 1/1 制备了系列 Ag-CeO₂-V₂O₅/TiO₂ 催化剂, 考察 CeO₂ 掺入量对催化性能的影响. 图 1 结果显示,

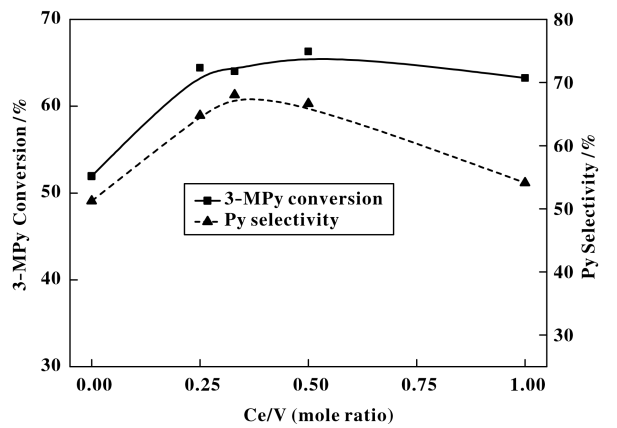


图 1 CeO₂ 掺入量对 Ag-CeO₂-V₂O₅/TiO₂ 催化性能的影响
Fig.1 Effects of adding amount of CeO₂ on the catalytic performance of Ag-CeO₂-V₂O₅/TiO₂

随 CeO_2 掺入量增加, 3-MPy 转化率和 Py 选择性都明显提高. 其中, Ce/V 达到 0.25 时, CeO_2 掺入量对 3-MPy 转化率影响较小; Py 产物的选择性在 Ce/V = 1/3 时达到最大, 进一步提高 CeO_2 掺入量, 产物 Py 选择性明显降低. 虽然混合产物顶空色谱分析仅能观察到反应物 3-MPy 和产物 Py, 但是连续反应过程中可以发现微量晶体状产物, 经 GC/MS 分析为吡啶-3-甲酸(烟酸). 由于 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 不仅可以氧化 3-MPy 脱甲基, 而且可以在较低温度下选择性氧化合成烟酸^[19]. 所以, 推测较高反应温度下 3-Py 吡啶首先氧化形成吡啶-3-甲酸中间体, 然后发生热解脱羧生成吡啶. 同时, 较高的反应温度也导致部分 3-MPy、烟酸、Py 等深度氧化生成 CO_x ^[7], 并影响目标产物 Py 的选择性.

由图 2 显示, CeO_2 掺杂明显改变了 TiO_2 表面 V 物种的存在形式. 其中, 未改性 $\text{Ag-V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 可以

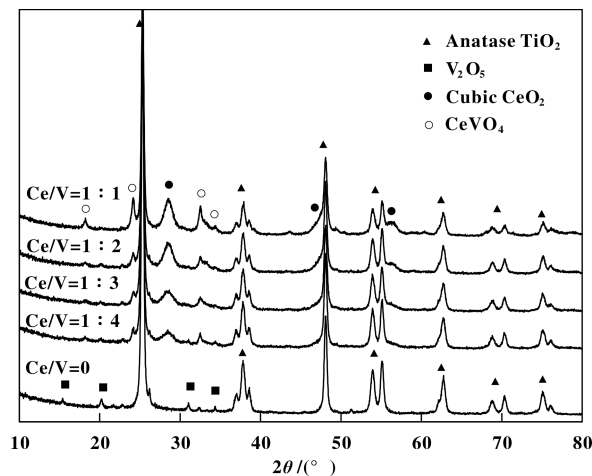


图 2 不同 CeO_2 掺入量的 $\text{Ag-CeO}_2\text{-V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ XRD 谱

Fig.2 XRD curves of catalysts prepared on different adding amount of CeO_2

观察到较弱的 V_2O_5 特征峰, 即 V_2O_5 在 TiO_2 表面呈良好的分散状态; 掺杂 CeO_2 后, $\text{Ag-CeO}_2\text{-V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 可以观察到立方相 CeO_2 和 CeVO_4 特征峰^[20-21]. 即, 一部分氧化钒物种与氧化铈发生高温固相反应形成了 CeVO_4 晶相^[22]. 随 Ce 掺入量增加, CeO_2 和 CeVO_4 特征峰逐渐增强, V_2O_5 衍射峰逐渐减小, 并在 Ce/V = 1/3 时完全消失. 进一步, H_2 -TPR (图 3) 显示, $\text{Ag-CeO}_2\text{-V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 存在两个明显的还原峰, 随 Ce/V 增大两个还原峰都向低温迁移. 其中, 低温峰可以归属为表面 CeO_2 纳米粒子还原峰^[23], 高温峰应为高分散四面体钒物种的还原峰^[17]. 当 Ce/

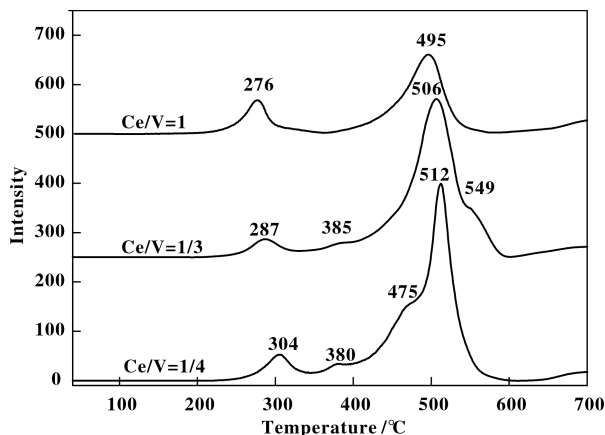


图 3 不同 CeO_2 掺入量的 $\text{Ag-CeO}_2\text{-V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2\text{H}_2$ -TPR 谱

Fig.3 H_2 -TPR curves of catalysts prepared on different adding amount of CeO_2

V = 1 时, CeO_2 还原峰相对强度明显增大. 由此表明, 添加 Ce 可以提高 Ce 和 V 的氧化还原能力. 同时, 图 3 也显示 Ce/V = 1/4 时在 380 和 475 °C 还存在两个还原峰, 可以分别归属为表面 V_2O_5 和 CeVO_4 还原峰^[21]. 当 Ce/V > 1/3 后 CeVO_4 的还原峰与四面体钒物种的还原峰重叠, 峰形变宽. 上述结果一致显示, CeO_2 改性不仅在催化剂表面形成了 CeVO_4 , 而且改善了 V_2O_5 分散性, 提高了催化剂的氧化还原能力^[17]. 综合考虑, CeO_2 适宜掺入量为 Ce/V = 1/3.

2.3 活性组分 V_2O_5 和 Ag 负载量优化

首先, 图 4 活性组分 V_2O_5 负载量对 $\text{Ag-CeO}_2\text{-V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 催化性能的影响显示, 随 V_2O_5 负载量增大, 3-MPy 转化率逐渐降低, 但是 Py 产物选择性在

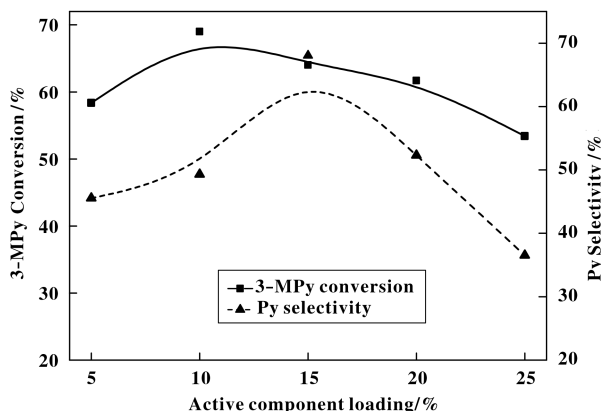


图 4 V_2O_5 负载量对 $\text{Ag-CeO}_2\text{-V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 催化性能的影响

Fig.4 Effects of loading amount of V_2O_5 on the catalytic performance of $\text{Ag-CeO}_2\text{-V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$

V₂O₅ 负载量 15% 时达到最大, 进一步提高负载量 Py 选择性迅速减小. 同时, 图 5 催化剂吡啶吸附红外光谱显示, 随 V₂O₅ 负载量增大, 催化剂的 L 酸中

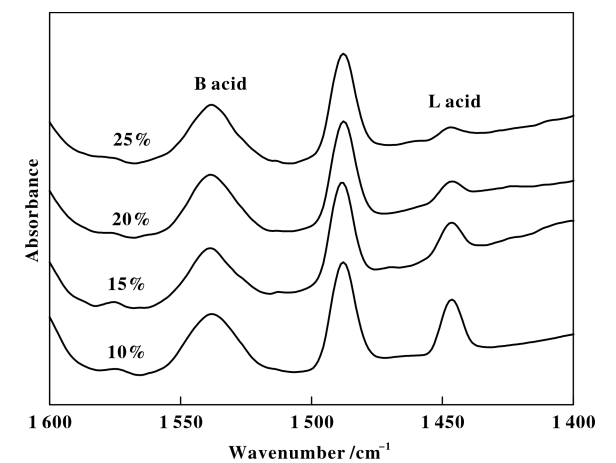


图 5 不同 V₂O₅ 负载量所得催化剂的吡啶吸附红外光谱
Fig.5 FTIR spectra of catalysts with different loading amounts of V₂O₅ adsorbed by pyridine

心吸收峰明显减小, 即 V₂O₅ 负载降低了 TiO₂ 表面 L 酸中心密度, 不利于 3-MPy 转化. 此外, 氮气吸附法测得 V₂O₅ 负载量 15% 和 20% 时, 催化剂比表面积和平均孔径分别为 38 和 35 m²/g, 2.21 和 2.36 nm. 相对于 TiO₂ 载体, V₂O₅ 负载量增加造成 TiO₂ 载体微孔堵塞, 导致催化剂的比表面积减小. 由此表明, 活性组分 V₂O₅ 的负载量对催化活性影响较大, 虽然增大 V₂O₅ 负载量不利于 3-MPy 转化, 但是可以在一定程度上提高 Py 的选择性和收率. 综合考虑, Ag-CeO₂-V₂O₅/TiO₂ 中 V₂O₅ 适宜负载量为 15%.

其次, 图 6 显示, 未添加 Ag 时, 虽然 3-MPy 的转化率较高, 但是 Py 选择性低; 添加 Ag 对 3-MPy 转化率影响不大, 但是可以大幅度提高目标产物 Py 选择性. 当 Ag 负载量增大到 1.0% 时, 进一步提高 Ag 负载量对 Ag-CeO₂-V₂O₅/TiO₂ 催化性能影响不明显. 究其原因, 可能是添加 Ag 改变了 V₂O₅/TiO₂ 催化活性氧结构, 使活性氧更易插入到甲基氧化中, 侧链的甲基被逐步氧化, 形成了 CO_x 脱离吡啶环, 大幅提高了吡啶的选择性^[11]. 综合考虑, Ag-CeO₂-V₂O₅/TiO₂ 中 Ag 适宜添加量为 1.0%.

2.4 制备条件对 Ag-CeO₂-V₂O₅/TiO₂ 性能的影响

图 7 显示, 随着焙烧温度升高 3-MPy 转化率增

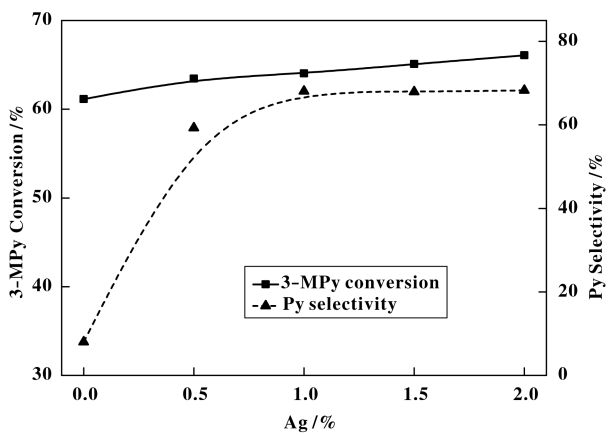


图 6 Ag 负载量对 Ag-CeO₂-V₂O₅/TiO₂ 催化性能的影响
Fig.6 Effects of loading amount of Ag on the catalytic performance of Ag-CeO₂-V₂O₅/TiO₂

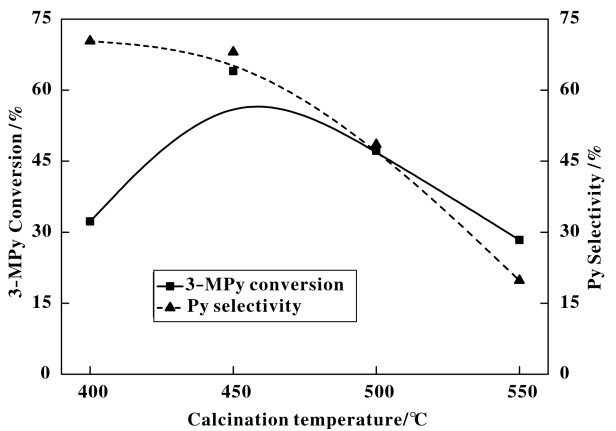


图 7 焙烧温度对 Ag-CeO₂-V₂O₅/TiO₂ 催化性能的影响
Fig.7 Effects of calcination temperature on the catalytic performance of Ag-CeO₂-V₂O₅/TiO₂

大并在 450 °C 时达到最大, 进一步提高焙烧温度 3-MPy 转化率急剧降低; 450 °C 以上 Py 产物的选择性也随焙烧温度提高显著下降. 氮气物理吸附法测得 500 °C 焙烧催化剂的比表面积和平均孔径分别为 20 m²/g 和 1.92 nm, 明显低于 450 °C 焙烧催化剂. 进一步图 8 XRD 分析显示, 550 °C 焙烧时催化剂中不仅出现较强的金红石型 TiO₂ 特征峰, 而且 V₂O₅ 的特征峰也呈现明显增强. 即, 焙烧温度过高, 一方面导致载体 TiO₂ 由锐钛矿向金红石型的转变, 比表面降低; 另一方面, 也造成 V₂O₅ 活性组分团聚, 催化活性和选择性显著下降. 此外, 图 9 吡啶吸附红外光谱显示, 450 °C 以上焙烧时, 催化剂表面 B 酸中心和 L 酸中心含量迅速降低. 因此, Ag-CeO₂-V₂O₅/TiO₂ 的最佳焙烧温度为 450 °C.

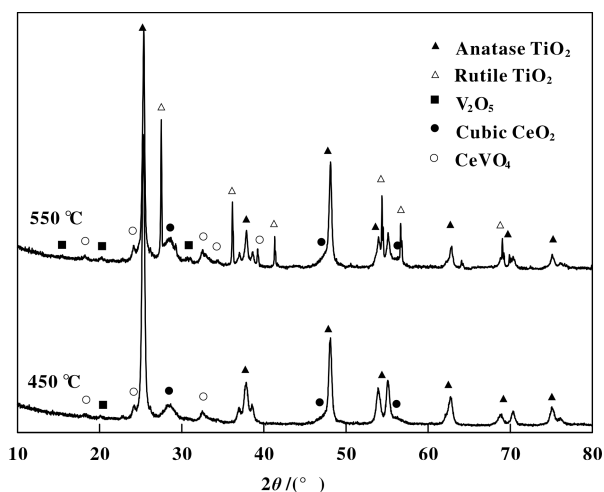


图 8 不同温度焙烧制备 $\text{Ag-CeO}_2\text{-V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ XRD 谱

Fig.8 XRD curves of catalysts prepared on different calcination temperatures

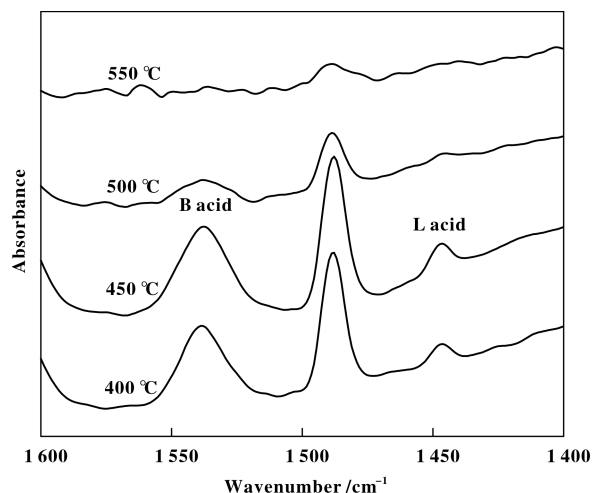


图 9 不同温度焙烧催化剂的吡啶吸附红外光谱

Fig.9 FTIR spectra of catalysts calcinated at different temperatures adsorbed by pyridine

450 °C 焙烧时间对 $\text{Ag-CeO}_2\text{-V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 催化性能的影响(如图 10 所示)显示,随焙烧时间增加,3-MPy 转化率和 Py 选择性增大,4 h 所制得 $\text{Ag-CeO}_2\text{-V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 的 Py 选择性最高,焙烧时间 5 h 时 3-MPy 转化率达到最大.进一步延长焙烧时间,催化剂活性和选择性明显降低.由此表明,450 °C $\text{Ag-CeO}_2\text{-V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 适宜的焙烧时间为 4 h.

2.5 催化剂的稳定性

图 11 考察了 $\text{Ag-CeO}_2\text{-V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 连续催化反应性能.在 10 h 连续反应时间内,3-MPy 转化率和 Py

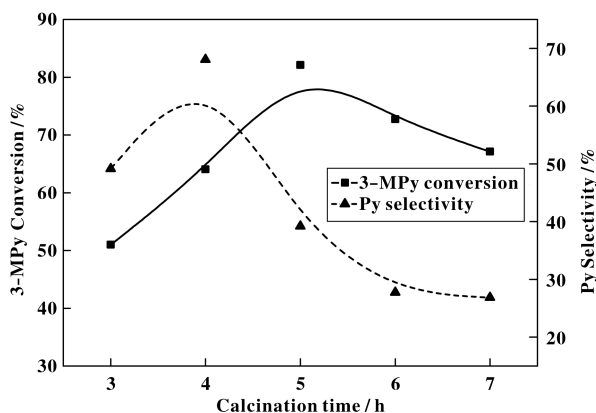


图 10 焙烧时间对 $\text{Ag-CeO}_2\text{-V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 催化性能的影响

Fig.10 Effects of calcination time on the catalytic performance of $\text{Ag-CeO}_2\text{-V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$

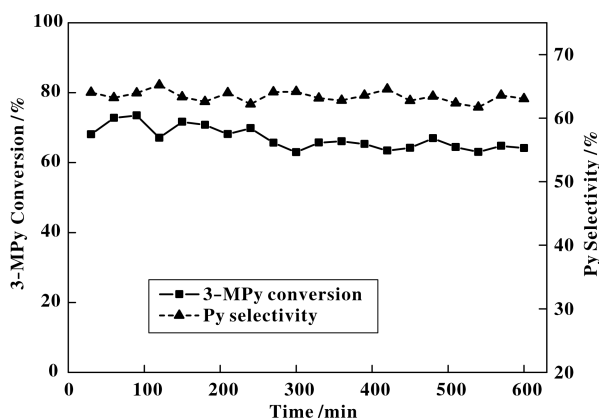


图 11 3-MPy 连续脱甲基化反应中 $\text{Ag-CeO}_2\text{-V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 催化反应性能

Fig.11 Catalytic performance of $\text{Ag-CeO}_2\text{-V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ in the consecutive demethylation of 3-MPy

选择性分别在 62.98%~72.77%和 61.71%~65.21%之间.随反应时间增加,3-MPy 转化率呈现非常缓慢的降低趋势,Py 选择性变化不明显.进一步,催化剂热重分析显示,除了在 270~350 °C 范围内出现 0.5%的缓慢失重以外,反应 10 h 后催化剂热重曲线与反应前一致.由此推测使用后催化剂的 0.5%失重主要为催化剂表面吸附的 3-MPy、Py 及反应中间物等氧化脱附所致,反应 10 h 催化剂表面未出现明显的结炭.因此,在 300 °C 空速 1.2 h^{-1} 的 3-MPy 氧化脱甲基化反应中, $\text{Ag-CeO}_2\text{-V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 具有良好的催化稳定性.

3 结论

3.1 Ce 掺杂改性不仅在催化剂表面形成了

CeVO₄, 而且提高了催化剂的氧化还原能力和 V₂O₅ 分散性, 从而改善 Ag-V₂O₅/TiO₂ 催化 3-MPy 氧化脱甲基反应性能。

3.2 Ag-CeO₂-V₂O₅/TiO₂ 适宜组成和制备条件: 以锐钛矿型 TiO₂ 为载体, V₂O₅ 的质量分数为 15%, Ce/V 的摩尔比为 0.33, Ag 掺杂质量分数为 1.0%; 浸渍负载后于 450 °C 焙烧 4 h。

3.3 TiO₂ 载体结构是影响 Ag-CeO₂-V₂O₅/TiO₂ 催化性能的重要因素, TiO₂ 由锐钛矿型向金红石型转变是催化剂活性和选择性降低的主要原因。

参考文献:

- [1] RamachandraRao A V, Kulkarni S J. Synthesis of pyridine and picolines over modified silica-alumina and ZSM-5 catalysts[J]. *Rea Kine Catal Lett*, 1995, **56**(2): 301-309.
- [2] Arnold P M. Dealkylation of alkyl pyridines[P]. US: 2504172, 1950.
- [3] Myerly. Hydrodealkylation of alkyl pyridines[P]. US: 3334101, 1967.
- [4] Takushi T. The production of pyridine by means of oxidation-dealkylation of alkylpyridines[P]. JP: 51096249, 1976.
- [5] Nenz A. Process for the production of pyridine and alkyl-derivatives of pyridine by means of thermal hydrodealkylation of higher alkyl and alkenyl pyridines[P]. US: 3553222, 1971.
- [6] Takushi T. Process for producing pyridine[P]. US: 4118388, 1978.
- [7] Leitis L Y, Shimanskaya M V, Slavinskaya V A. Reactivity of methylpyridines in vapor-phase catalytic oxidation[J]. *Chem Heter Comp*, 1968, **4**(6): 772-775.
- [8] Suvorov B V, Promonenkov V K, Glubokovskikh L K. Method of producing pyridine[P]. US: 1268575, 1986.
- [9] Kiyoshi. TiO₂ of anatase type containing vanadium and oxidation-dealkylation of alkyl pyridines by using the catalysts[P]. JP: 55030742, 1981.
- [10] Gurczynski M, Poltowicz J, Tomasik P. Oxidation of methylpyridines with some argentous compounds[J]. *Chem Engineer*, 1983, **27**(3): 199-203.
- [11] Hu Xiao-bo(胡小波), Zhu Qiu-lian(朱秋莲), Liu Hua-yan(刘华彦), et al. Ag doped V₂O₅/TiO₂ catalyst for oxidative dealkylation of 3-picoline (Ag 掺杂 V₂O₅/TiO₂ 催化氧化 3-甲基吡啶脱甲基反应)[J]. *Fine Chem(精细化工)*, 2015, **32**(12): 1369-1375.
- [12] Mao Li-qiu(毛丽秋), Zhang Tong-lai(张同来), Feng Chang-gen(冯长根). Study on V₂O₅-Ag₂O/ η -Al₂O₃ catalysts for oxidation of toluene to benzaldehyde (V₂O₅-Ag₂O/ η -Al₂O₃ 催化剂上甲苯氧化制苯甲醛的研究)[J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2003, **17**(2): 146-150.
- [13] Guan Y, Li C. Effect of CeO₂ redox behavior on the catalytic activity of a VO_x/CeO₂ catalyst for chlorobenzene oxidation[J]. *Chin J Catal*, 2007, **28**(5): 392-394.
- [14] Chen Y, Wang, L, Guan X, et al. Catalytic oxidation of soluble organic fraction in diesel exhausts using composite oxides (CeO₂)_x(La-Al₂O₃)_{1-x}[J]. *Acta Phys-Chim Sin*, 2013, **29**(5): 1048-1054.
- [15] Murugan B, Ramaswamy A V. Defect-site promoted surface reorganization in nanocrystalline ceria for the low-temperature activation of ethylbenzene[J]. *J Amer Chem Soc*, 2007, **129**: 3062-3063.
- [16] Rao R, Zhang Q, Liu H, et al. Enhanced catalytic performance of CeO₂ confined inside carbon nanotubes for dehydrogenation of ethylbenzene in the presence of CO₂[J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2012, **363/364**: 283-290.
- [17] Zhang Hai-xin(张海新), Chen Shu-wei(陈树伟), Cui Xing-yu(崔杏雨), et al. Effect of Ce Promoter on catalytic performance of V/SiO₂ in oxidative dehydrogenation of ethylbenzene with carbon dioxide (Ce 助剂对 V/SiO₂ 催化 CO₂ 氧化乙苯脱氢性能的影响)[J]. *Acta Phys-Chim Sin(物理化学学报)*, 2014, **30**(2): 351-358.
- [18] Shao Huai-qi(邵怀启), Zhong Shun-he(钟顺和). MoO₃-V₂O₅/SiO₂ catalyst for oxidative dehydrogenation of propane with CO₂(CO₂ 氧化丙烷脱氢 MoO₃-V₂O₅/SiO₂ 催化剂研究)[J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2004, **18**(2): 87-92.
- [19] Yuan Wei-jie(袁伟杰), Lu Han-feng(卢晗锋), Zhang Bo(张波), et al. Influence of Cr doping on catalytic and oxidation performance of 3-picoline to nicotinic acid on V₂O₅/TiO₂ catalysts (铬掺杂对 V₂O₅/TiO₂ 催化氧化 3-甲基吡啶合成烟酸性能的影响)[J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2011, **25**(4): 322-327.
- [20] Yang Jian(杨剑), Lin Fan(林凡), Chen Kui(陈奎), et al. Activity and SO₂ deactivation mechanism of vanadium series catalyst containing cerium (含铈钒基 SCR 催化剂脱硝性能及 SO₂ 失活机理研究)[J]. *J Fuel Chem Technol(燃料化学学报)*, 2016, **44**(11): 1394-1400.
- [21] Guo He-qin(郭荷芹), Li De-bao(李德宝), Chen Cong-biao(陈从标), et al. One-step oxidation of methanol to dimethoxymethane on V₂O₅/CeO₂ catalyst (V₂O₅/

- CeO₂ 催化剂上甲醇氧化一步法合成二甲氧基甲烷)
[J]. *Chin J Catal* (催化学报), 2012, **33**(5): 813–818.
- [22] Guan Y, Hensen E J M, Liu Y, *et al.* Template-free synthesis of sphere, rod and prism morphologies of CeO₂ oxidation catalysts [J]. *Catal Lett*, 2010, **137**(1/2): 28–34.
- [23] Zhang Y, Guo W, Wang L, *et al.* Characterization and activity of V₂O₅-CeO₂/TiO₂-ZrO₂ catalysts for NH₃-selective catalytic reduction of NO_x [J]. *Chin J Catal*, 2015, **36**(10): 1701–1710.

Catalytic Performance of CeO₂ Modified Ag-V₂O₅/TiO₂ on the Oxidation Demethylation of Methylpyridine

WANG Zhi-cai¹, YANG Hong-bing², GU Shun-ming², ZHONG Hu¹, SHUI Heng-fu¹,
REN Shi-biao¹, LEI Zhi-ping¹, PAN Chun-xiu¹, KANG Shi-gang¹, WANG Xiao-ling¹

(1. *School of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui University of Technology, Ma'anshan 243002, China*;
2. *Anhui Costar Biochemical Limited Company, Ma'anshan 243100, China*)

Abstract: The modification of CeO₂ on Ag-CeO₂-V₂O₅/TiO₂ catalyst prepared with anatase TiO₂ as carrier was investigated for the oxidation demethylation of 3-picoline. Meanwhile, the compositions and preparation conditions of Ag-CeO₂-V₂O₅/TiO₂ catalyst were also optimized, respectively. The results indicated that incorporation of Ce into Ag-V₂O₅/TiO₂ promoted the dispersion of V₂O₅, improved the redox properties of active components, and formed CeVO₄ on the surface of catalyst. So the addition of Ce improved the catalytic activity and selectivity of Ag-V₂O₅/TiO₂ towards the oxidative demethylation of 3-picoline. Optimized compositions of catalyst are V₂O₅ 15%, Ce/V = 0.33 (molar ratio) and Ag 1.0%. Since the transform from anatase TiO₂ into rutile TiO₂ occurred at high calcination temperature, the optimized preparation conditions of Ag-CeO₂-V₂O₅/TiO₂ catalyst are calcination temperature 450 °C and calcination time 4 hours.

Key words: methylpyridine; Ag-CeO₂-V₂O₅/TiO₂; oxidation; demethylation