

文章编号: 1001-3555(2011)05-0415-06

铯添加对 VO_x/SBA-15 催化剂丙烷氧化脱氢性能影响

郭建平¹, 伊晓东^{1*}, 吴钟芳¹, 华卫琦², 黄传敬¹, 翁维正¹, 万惠霖^{1*}

(1. 厦门大学 固体表面物理化学国家重点实验室 醇醚酯化工清洁生产国家工程实验室
化学化工学院化学系, 福建 厦门 361005;

2. 烟台万华聚氨酯股份有限公司, 山东 烟台 264002)

摘要: 我们考察了碱金属铯的添加对具有单一活性中心(分立的 VO₄ 四面体)的 VO_x/SBA-15 催化剂上丙烷氧化脱氢反应性能的影响, 发现铯的加入可以显著改善丙烯的选择性. 在相同的丙烷转化率时, 丙烯选择性提高了约 10%. 对催化剂的 X 射线衍射, 拉曼光谱, 程序升温还原, 吡啶吸附 IR 光谱和程序升温脱附表征结果表明, 少量碱金属的加入, 并未改变活性中心的结构及其可还原性能, 但明显降低了催化剂表面酸量, 尤其是 B 酸量, 从而有利于产物丙烯的脱附, 抑制了深度氧化产物 CO_x 的产生, 提高了丙烯的选择性.

关键词: 丙烷; 氧化脱氢; 负载型钒基催化剂; SBA-15; 铯

中图分类号: O643.32 **文献标识码:** A

丙烷氧化脱氢制丙烯(ODHP)反应是低碳烷烃优化利用的重要课题之一. 文献报道, 负载型钒基催化剂具有较好的丙烷氧化脱氢催化性能, 其催化性能与载体表面钒物种的形态密切相关^[1-7]. 钒物种在载体表面主要存在 3 种形式:(1) 分立的 VO₄ 四面体物种;(2) 二维多钒酸盐物种;(3) V₂O₅ 晶相. 不同形态的钒物种对丙烷氧化脱氢反应的催化性能有差别, 一般认为分立的 VO₄ 四面体为该反应的活性中心.

对于丙烷氧化脱氢反应, 研究发现在负载型钒基催化剂体系上, 碱金属的加入可以改善丙烯的选择性, 一般认为碱金属通过调变催化剂的酸碱性能而改变烯烃在催化剂表面的吸脱附速率和/或活性位的反应性能, 从而改善烯烃的选择性^[8-12]. 我们制备了具有单一活性中心的 VO_x/SBA-15 催化剂, 考察了铯的添加对 VO_x/SBA-15 催化剂结构和丙烷氧化脱氢性能的影响.

1 实验部分

1.1 催化剂 Cs-VO_x/SBA-15 的制备

SBA-15 依据文献方法合成^[13], 具体步骤如下:

(1) 将 9.60 g P123 溶于 300.0 g 浓度为 2.0 mol/L 的盐酸后, 转移至磨口圆底烧瓶中, 在 40 °C 水浴中搅拌 40 min 至表面的泡沫消失;

(2) 向上述溶液中缓慢滴入 20.4 g TEOS, 在 40 °C 水浴中剧烈搅拌 20 h;

(3) 将上述白色浑浊液取出倒入高压反应釜中, 升温至 100 °C, 在自身压力下晶化 24 h;

(4) 冷却, 抽滤, 用 4 L 去离子水洗涤, 然后在 60 °C 干燥后于 550 °C 焙烧 6 h, 升温速率为 1 °C/min. 所得白色粉末即为 SBA-15, 置于干燥器中保存备用.

采用浸渍法制备了 xCs-yVO_x/SBA-15 单中心多相催化剂. 具体方法为: 称取一定量的偏钒酸铵和硝酸铯, 加热溶于适量去离子水中, 混合均匀后加入 SBA-15 载体, 室温搅拌 12 h 后静置过夜. 80 °C 蒸干, 100 °C 烘干 12 h, 研磨后于 550 °C 空气中焙烧 4 h, 升温速率为 2 °C/min. 得到的样品标记为 xCs-yVO_x/SBA-15(x 为 Cs 与钒的原子比, y 为 V 与 Si 原子百分比).

1.2 催化剂的性能评价

催化剂性能评价在常压固定床微型反应装置上

收稿日期: 2011-09-10; 修回日期: 2011-09-21.

基金项目: 国家重点基础研究发展规划项目(2010CB732300); 国家自然科学基金(20803060, 21073148);

福建省重大科技专项(2009HZ0002-1)和烟台万华聚氨酯股份有限公司科技经费资助.

作者简介: 郭建平, 男, 1983 年生, 硕士研究生.

1) 通讯联系人, Tel/Fax: (0592)2183047; E-mail: xdyi@xmu.edu.cn, hlwan@xmu.edu.cn.

进行,原料气和产物用气相色谱仪在线分析,反应尾气在进入色谱取样阀前保持在 120 °C,以防止反应产物冷凝. C_3H_8 、 C_3H_6 、 C_2H_4 、 CH_4 、 CO 、 CO_2 等组分经涂渍角鲨烷的 Al_2O_3 柱(柱温:室温)和碳分子筛柱(柱温 80 °C)分离后由 TCD 检测;丙烯醛、丙醛、丙酮、乙醛等含氧有机产物经 GDX-103 柱(柱温 120 °C)分离后由 FID 检测.

1.3 催化剂的表征

XRD 测试在 Rigaku Rotflex D/Max-C 型 X 射线粉末衍射仪上进行, X 射线的辐射源为 Cu K α ($\lambda = 0.15064$ nm), 管压 40 kV, 管流 30 mA. 催化剂比表面积和孔径分布的测定在美国 Micromeritics 仪器公司生产的 Tristar 3000 型物理吸附仪上进行. 实验前, 样品分别在 100 °C、300 °C 真空条件下分别预处理 1 h、3 h, 以高纯氮作吸附质, 于液氮温度下测定样品的 N_2 吸附脱附曲线. 用 BET 法计算样品的比表面积, 用 BJH 法计算孔体积及孔径分布数据(吸附曲线), 总的孔体积根据 $P/P_0 = 0.992$ 的吸附量得到. Raman 光谱实验在 Renishaw-Uv-Vis Raman System 1000 拉曼光谱仪上进行, 光源为 He-Cd 激光器(325 nm), 激光输出功率 30 mW, CCD 检测器. 程序升温还原(H_2 -TPR)实验在自装的 TPR-色谱装置上进行, 催化剂用量 50 mg(粒径 0.450 ~ 0.280 mm), 实验前催化剂先于 500 °C 下在 O_2/He (20 mL min^{-1} , 25% O_2) 气流中处理 30 min 以净化其表面, 待样品温度降至室温后切换成 H_2/Ar (20 mL min^{-1} , 5% H_2) 混合气, 以 10 °C/min 的速率进行程序升温还原反应. 催化剂的吡啶吸附原位红外光谱表征在美国 PE 公司的 Spectrum 2000 FT-IR 光谱仪上进行(MCT-B 检测器, 谱图分辨率 4 cm^{-1} , 扫描 32 次). 催化剂吸附吡啶前先在氧气氛中升温至 500 °C, 并恒温处理 1 h, 抽真空后降温至一定温度并摄催化剂背景谱, 待降温至 100 °C, 吸入吡啶 15 min 后抽真空, 然后升温至特定温度并摄谱. 氨程序升温脱附(NH_3 -TPD)在自装的 TPD-MS 装置上进行, 尾气用 Balzers Omnistar QMS200 四极质谱仪在线检测, 催化剂用量 100 mg(粒径 0.450 ~ 0.280 mm). 实验前催化剂先在 500 °C 用 O_2/He (20 mL \cdot min^{-1} , 20% O_2) 气流处理 30 min, 待样品温度降至 100 °C 后导入氨吸附至饱和, 然后在该温度下切入 He 气(30 mL/min)吹扫, 在基线平稳后进行氨脱附, 以 10 °C/min 的速率由 100 °C 升温至 600 °C.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的丙烷氧化脱氢性能

首先, 考察了不同 V 负载量的 $VO_x/SBA-15$ 催化剂 500 °C 下的丙烷氧化脱氢反应性能, 如图 1 所示. 随着 V 负载量的提高, 丙烷转化率逐渐上升,

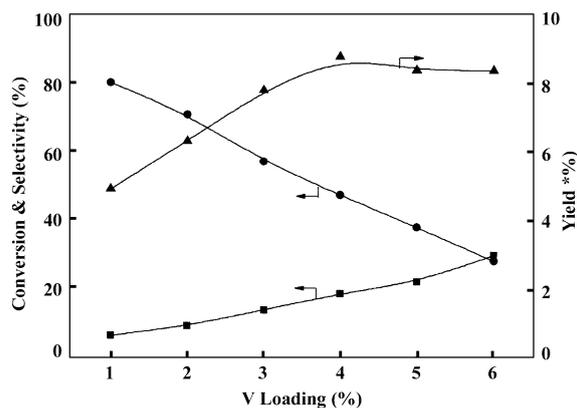


图 1 钒负载量对 $VO_x/SBA-15$ 催化剂丙烷氧化脱氢性能的影响

Fig. 1 Propane oxidative dehydrogenation over $VO_x/SBA-15$ catalysts with different V loading amount

(■) Conversion of propane; (●) Selectivity of propene; (▲) Yield of propene

Reaction conditions: $C_3H_8: O_2: N_2 = 1: 1: 8$;
T = 500 °C; catalyst, 0.10 g;

total flow rate, 10 mL/min; time on stream, 30 min

而丙烯选择性则迅速降低. 在本实验条件下, 当 V 负载量为 3% ~ 4% 时, 有较好的丙烯选择性和收率. 本文以 $3VO_x/SBA-15$ 催化剂为基础, 考察了铈的添加对 $VO_x/SBA-15$ 催化剂丙烷氧化脱氢反应性能的影响, 以期提高丙烯的选择性及收率.

考察了 Cs 添加量对 $xCs-3VO_x/SBA-15$ 催化剂丙烷氧化脱氢性能的影响, 结果如表 1 所示. 随着 Cs 量的增加, 丙烷转化率逐渐下降, 丙烯选择性逐渐提高, CO_x 选择性逐渐下降. 当添加少量 Cs (Cs/V = 0.02) 时, 催化剂的比表面积和孔体积都未发生明显变化, 但当 Cs/V 达到 0.03 时, 比表面积明显减小, 并随着 Cs 量的增加而降低, 而孔体积和孔径基本不变.

图 2 是反应温度对 $3VO_x/SBA-15$ 和 $0.02Cs-3VO_x/SBA-15$ 催化剂丙烷转化率及丙烯选择性的影响. 由图可见, 在 450 ~ 570 °C 温区内, $0.02Cs-3VO_x/SBA-15$ 的丙烷转化率比 $3VO_x/SBA-15$ 低, 但温度高于 570 °C 后, 两个催化剂的丙烷转化率相

表 1 Cs/V 比对 $x\text{Cs-3VO}_x/\text{SBA-15}$ 催化剂丙烷氧化脱氢性能的影响Table 1 Effect of Cs/V on catalytic performance of $x\text{Cs-3VO}_x/\text{SBA-15}$ catalysts for propane oxidative dehydrogenation

| Catalysts | S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) | Pore volume ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) | C_3H_8 Conversion (%) | Selectivity (%) | | |
|--------------------------------------|--|--|--|------------------------|---------------|--------|
| | | | | C_3H_6 | CO_x | Others |
| $3\text{VO}_x/\text{SBA-15}$ | 604 | 0.80 | 13.6 | 57.1 | 39.2 | 3.7 |
| 0.01Cs- $3\text{VO}_x/\text{SBA-15}$ | 600 | 0.80 | 12.0 | 67.1 | 30.7 | 2.2 |
| 0.02Cs- $3\text{VO}_x/\text{SBA-15}$ | 600 | 0.82 | 10.6 | 74.3 | 24.2 | 1.5 |
| 0.03Cs- $3\text{VO}_x/\text{SBA-15}$ | 540 | 0.82 | 9.1 | 75.8 | 22.5 | 1.7 |
| 0.05Cs- $3\text{VO}_x/\text{SBA-15}$ | 541 | 0.82 | 8.4 | 78.9 | 19.8 | 1.3 |
| 0.1Cs- $3\text{VO}_x/\text{SBA-15}$ | 526 | 0.82 | 6.7 | 83.6 | 14.8 | 1.6 |

Reaction conditions: $\text{C}_3\text{H}_8 : \text{O}_2 : \text{N}_2 = 1 : 1 : 8$; $T = 500\text{ }^\circ\text{C}$; catalyst, 0.10 g; total flow rate, 10 mL/min; time on stream, 30 min

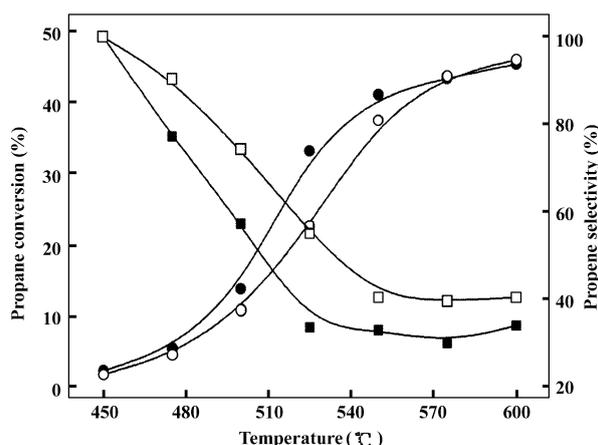


图 2 反应温度对 $3\text{VO}_x/\text{SBA-15}$ 和 $0.02\text{Cs-3VO}_x/\text{SBA-15}$ 催化剂丙烷氧化脱氢性能的影响

Fig. 2 Effect of temperature on the performance of $3\text{VO}_x/\text{SBA-15}$

(●, propane conversion; ■ propene selectivity) and $0.02\text{Cs-3VO}_x/\text{SBA-15}$

(○ propane conversion; □ propene selectivity) catalysts for propane oxidative dehydrogenation

Reaction conditions: $\text{C}_3\text{H}_8 : \text{O}_2 : \text{N}_2 = 1 : 1 : 8$; catalyst, 0.10 g; total flow rate, 10 mL/min; time on stream, 30 min

当。而同一温度时, $0.02\text{Cs-3VO}_x/\text{SBA-15}$ 上丙烯选择性均高于 $3\text{VO}_x/\text{SBA-15}$ 。当反应温度为 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 时, $0.02\text{Cs-3VO}_x/\text{SBA-15}$ 催化剂上丙烷转化率为 45.6%, 丙烯选择性为 40.4%。

2.2 催化剂的 XRD 表征

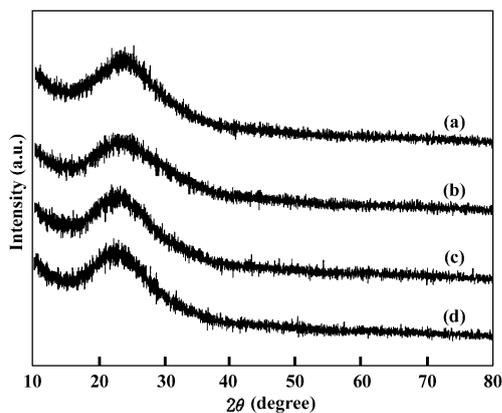
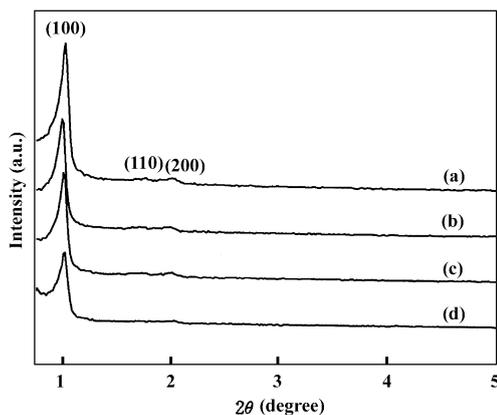
图 3 是不同 Cs 含量的 $x\text{Cs-3VO}_x/\text{SBA-15}$ 催化

剂的低角度和高角度 XRD 谱。由图可见, 所有样品的低角度 XRD 谱图均有明显的 SBA-15 介孔结构特征的 d_{100} 衍射峰和较弱的 d_{110} 、 d_{200} 衍射峰, 表明样品都保持了 SBA-15 的有序六方结构^[13]。但随 Cs 量增多, 衍射峰强度逐渐减弱, 有序程度降低。高角度 XRD 谱图中只出现了归属于无定型 SiO_2 的包峰, 说明 VO_x 物种可能高分散在 SBA-15 表面或孔道中。

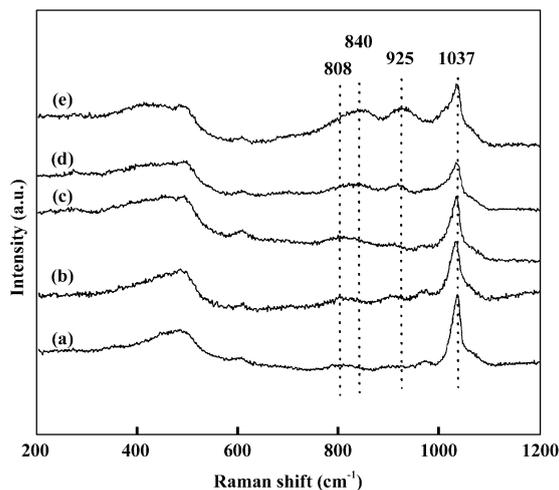
2.3 催化剂的 Raman 表征

图 4 是不同 Cs 量修饰的 $3\text{VO}_x/\text{SBA-15}$ 催化剂的原位 Raman 谱图, 所有样品均在原位池中 N_2 气氛中经 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 脱水处理。载体 SBA-15 的拉曼峰非常弱, 只观测到 500 、 610 、 808 和 976 cm^{-1} 四个与硅氧环相关的峰, 500 和 610 cm^{-1} 处的宽峰分别对应于载体表面的 D1 和 D2 缺陷位, 可归属为表面羟基缩合生成的三元和四元硅氧烷的环状结构, 808 cm^{-1} 附近的拉曼谱峰可归属为 Si-O-Si 键的伸缩振动, 976 cm^{-1} 可归属为表面 Si-OH 的伸缩振动^[14]。在 $3\% \text{VO}_x/\text{SBA-15}$ 催化剂上, 可以观察到 500 、 610 、 808 、 912 、 976 和 1037 cm^{-1} 六个 Raman 峰。 1037 cm^{-1} 处的峰可归属为直接与载体表面键合的分立的 $\text{O}=\text{V}(\text{-O-Si})_3$ 中的 $\text{V}=\text{O}$ 键的对称伸缩振动, 912 cm^{-1} 峰可归属为 $\text{Si}(\text{-O}^-)_2$ ^[14]。在谱图上未检测到可归属于 V_2O_5 晶相的 995 、 704 、 529 、 288 和 147 cm^{-1} , 由此, 可以表明制备的催化剂为单活性中心多相催化剂。

从图中可以看出, 当 Cs/V 从 0.01 增加至 0.05

图3 $x\text{Cs-3VO}_x/\text{SBA-15}$ 催化剂的 XRD 谱Fig. 3 XRD patterns of $x\text{Cs-3VO}_x/\text{SBA-15}$

(a) $3\text{VO}_x/\text{SBA-15}$, (b) $0.02\text{Cs-3VO}_x/\text{SBA-15}$, (c) $0.05\text{Cs-3VO}_x/\text{SBA-15}$, (d) $0.1\text{Cs-3VO}_x/\text{SBA-15}$

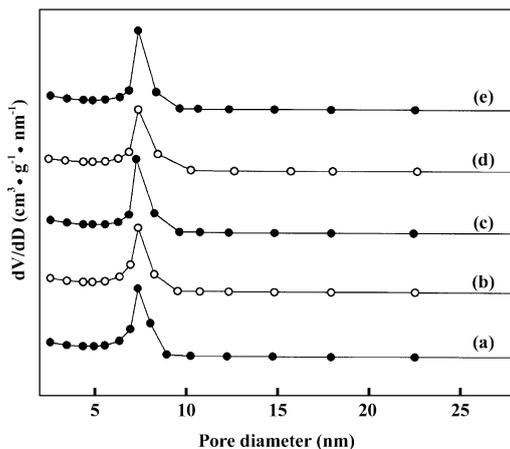
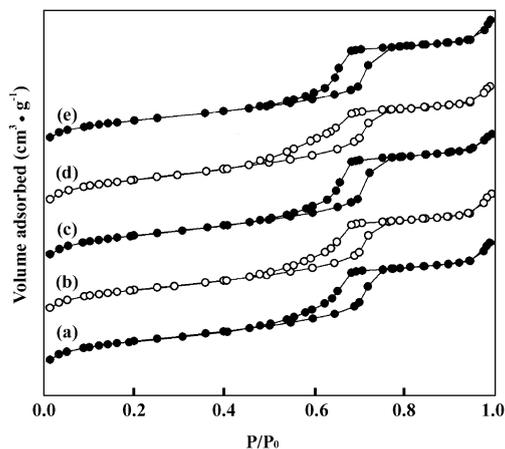
图4 $x\text{Cs-3VO}_x/\text{SBA-15}$ 催化剂的 Raman 谱Fig. 4 Raman spectra of $x\text{Cs-3VO}_x/\text{SBA-15}$ catalysts

(a) $3\text{VO}_x/\text{SBA-15}$; (b) $0.02\text{Cs-3VO}_x/\text{SBA-15}$;
(c) $0.05\text{Cs-3VO}_x/\text{SBA-15}$; (d) $0.1\text{Cs-3VO}_x/\text{SBA-15}$;
(e) $0.25\text{Cs-3VO}_x/\text{SBA-15}$

时, 催化剂的 Raman 谱峰未发生明显变化, 但当 Cs/V 增加至 0.1 时, 808 cm^{-1} 处的 Raman 谱峰向高波数方向移动至 840 cm^{-1} , 并在 925 cm^{-1} 处出现新的 Raman 谱峰, 这说明此时 Cs 与部分四面体 VO_4 物种间发生了相互作用, 可能形成了 Cs-O-V 物种, 甚至生成钒酸铯盐^[15], 且随着 Cs 量的继续增加, 1037 cm^{-1} 与 930 和 840 cm^{-1} 处 Raman 谱峰的相对强度逐渐减弱。

2.4 催化剂的低温 N_2 吸脱表征

图 5 是不同 Cs/V 比的 $x\text{Cs-3VO}_x/\text{SBA-15}$ 催化剂的低温 N_2 物理吸脱附等温线和由 BJH 方法(吸脱附支)计算得到的孔径分布图. 所有样品均呈现典型的 IV 型吸脱附等温线, 孔径分布集中在 7 nm

图5 $0.02\text{A-3VO}_x/\text{SBA-15}$ 催化剂的氮气吸脱附曲线及孔径分布图Fig. 5 N_2 adsorption-desorption isotherm patterns and pore size distribution of $x\text{Cs-3VO}_x/\text{SBA-15}$ catalysts

(a) $3\text{VO}_x/\text{SBA-15}$; (b) $0.02\text{Cs-3VO}_x/\text{SBA-15}$;
(c) $0.03\text{Cs-3VO}_x/\text{SBA-15}$; (d) $0.05\text{Cs-3VO}_x/\text{SBA-15}$;
(e) $0.1\text{Cs-3VO}_x/\text{SBA-15}$

左右。

2.5 催化剂的 H₂-TPR 表征

图 6 为不同 Cs 量的 3VO_x/SBA-15 催化剂的

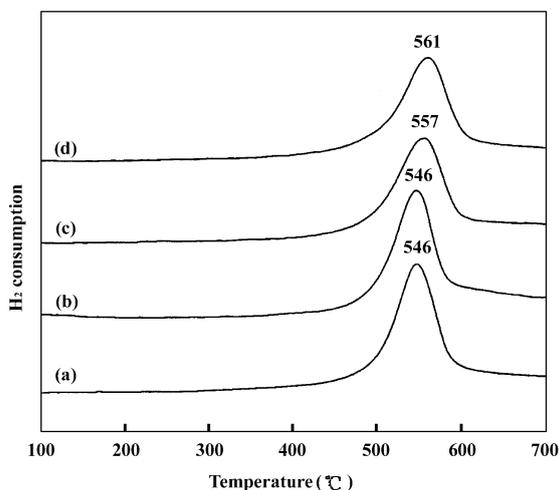


图 6 xCs-3VO_x/SBA-15 催化剂的 H₂-TPR 谱

Fig. 6 H₂-TPR profiles of xCs-3VO_x/SBA-15 catalysts

(a) 3VO_x/SBA-15; (b) 0.02Cs-3VO_x/SBA-15;
(c) 0.05Cs-3VO_x/SBA-15 (d) 0.1Cs-3VO_x/SBA-15

H₂-TPR 谱图. 3VO_x/SBA-15 的还原峰在 546 °C, 可能对应于分立的或低聚态表面 VO_x 物种的还原^[16]. Cs 的加入使还原温度略有升高, 当 Cs 量达到 0.1 时, 还原峰位置移动到 561 °C, 此时碱金属与 V 物种间可能发生了较强的相互作用, 从而抑制了 VO_x 物种的可还原性, 换言之与 V 相连的晶格氧的反应活性受到抑制.

2.6 催化剂的 NH₃-TPD 表征

图 7 是不同 Cs 量的 xCs-3VO_x/SBA-15 催化剂

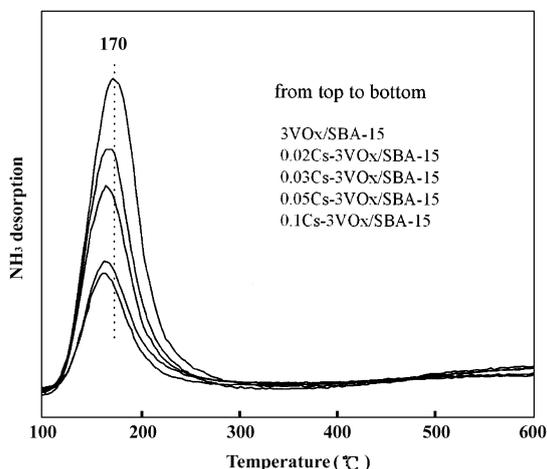


图 7 xCs-3VO_x/SBA-15 催化剂的 NH₃-TPD 谱

Fig. 7 NH₃-TPD profiles of xCs-3VO_x/SBA-15 catalysts

的 NH₃-TPD 表征结果. 所有催化剂均在 100 ~ 250 °C 范围内出现氨脱附峰, 随着 Cs 量的增加, 氨脱附

峰强度逐渐减弱, 即酸量逐渐降低.

2.7 催化剂的吡啶吸附红外光谱表征

图 8 是不同 Cs 含量的 xCs-3VO_x/SBA-15 催化

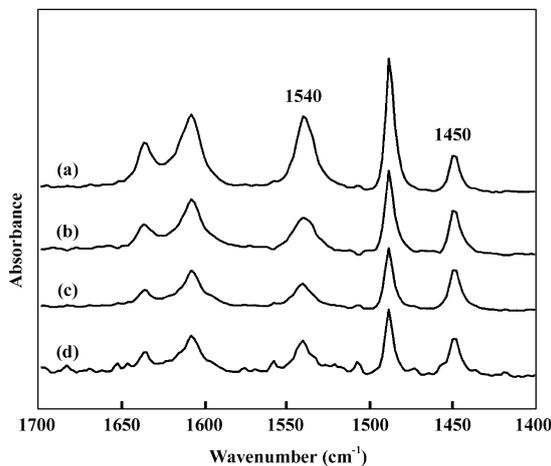


图 8 xCs-3VO_x/SBA-15 催化剂的

吡啶吸附红外光谱

Fig. 8 FT-IR spectra of pyridine adsorbed on

xCs-3VO_x/SBA-15 catalysts

(a) 3VO_x/SBA-15; (b) 0.02Cs-3VO_x/SBA-15;
(c) 0.05Cs-3VO_x/SBA-15; 0.1Cs-3VO_x/SBA-15

剂上 150 °C 的吡啶吸附红外光谱. 由图可见, 3VO_x/SBA-15 催化剂表面存在对应于 L 酸(1 450 cm⁻¹)和 B 酸(约 1 540 cm⁻¹)的谱带, 加入 Cs 后, B 酸强度相对 L 酸强度大大降低, 这说明了碱金属 Cs 的添加主要降低的是催化剂的 B 酸量.

在单中心活性位催化剂 3VO_x/SBA-15 上添加碱金属 Cs 后, 随着 Cs 量的增加, 丙烷转化率逐渐降低, 丙烯选择性逐渐提高. 其中, 以 0.02Cs-3VO_x/SBA-15 表现出相对较好的丙烷氧化脱氢制丙烯催化性能, 500 °C 反应时, 丙烷转化率为 9.5%, 丙烯选择性为 74.3%; 600 °C 反应时, 丙烷转化率为 45.6%, 丙烯选择性为 40.4%

Raman、H₂-TPR 等表征结果表明, 少量 Cs (A/V ≤ 0.05) 的加入并未改变活性中心的结构和可还原性; NH₃-TPD 和吡啶吸附红外光谱结果表明, Cs 的加入明显降低了催化剂表面的酸性, 尤其是 B 酸, 从而降低了丙烷(烯)的活化, 加快了产物丙烯的脱附, 抑制了深度氧化产物 CO_x 的产生, 从而提高了丙烯的选择性.

但当碱金属 Cs 量增加至 (A/V = 0.1) 时, 在 840 和 925 cm⁻¹ 处出现新的 Raman 谱峰, 说明此时 Cs 与部分四面体 VO₄ 物种间发生了相互作用, 可

能形成了 Cs-O-V 物种, 甚至生成钒酸铯盐, 同时 $1\ 037\ \text{cm}^{-1}$ 与 930 和 $840\ \text{cm}^{-1}$ 处 Raman 谱峰的相对强度逐渐减弱; H_2 -TPR 的结果也表明催化剂的可还原性降低; NH_3 -TPD 和吡啶吸附红外光谱结果表明, 催化剂表面的酸性大大降低, 尤其是 B 酸量. 因此, 反应性能的改变可能有以下两方面的原因. 一方面, Cs 的添加导致 B 酸位减少, 加快了产物丙烯的脱附, 抑制了深度氧化产物 CO_x 的产生, 从而提高了丙烯的选择性; 另一方面, Cs 与活性中心 VO_4 发生了相互作用, 可能有 Cs-O-V 物种的生成, 且较多 Cs 可能覆盖载体表面的部分 VO_4 活性中心, 从而削弱了活化丙烷的能力.

参考文献:

- [1] Lopez Nieto J M. *Top. Catal.* [J], 2006, **41**(1-4): 3-15
- [2] Cavani F, Ballarini N, Cericola A. *Catal. Today.* [J], 2007, **127**(1-4): 113-131
- [3] Wachs I E, Weckhuysen B M. *Appl. Catal. A* [J], 1997, **157**(1-2): 67-90
- [4] Gao X, Xin Q, Guo X. *Appl. Catal. A* [J], 1994, **114**(2): 197-205
- [5] Zhang Sheng-hong (张胜红), Zhang Hong-peng (张鸿鹏), Sun Ji-ying (孙吉莹), Liu Hai-chao (刘海超). *Chin. J. Catal.* (催化学报) [J], 2010, **31**(11): 1374-1380
- [6] Miao Jian-wen(缪建文), Song Guo-hua (宋国华), Fan Yi-ning (范以宁). *Chin. J. Catal.* (催化学报) [J], 2009, **30**(11): 1143-1149
- [7] Wang Yu (汪玉), Xie Song-hai (谢颂海), Yue Bin (岳斌), et al. *Chin. J. Catal.* (催化学报) [J], 2010, **31**(8): 1054-1060
- [8] Mitra B, Wachs I E, Deo G. *J. Catal.* [J], 2006, **240**(2): 151-159
- [9] Dai H X, Bell A T, Iglesia E. *J. Catal.* [J], 2004, **221**(2): 491-499
- [10] Klisinska A, Samson K, Gressel I, Grzybowska B. *Appl. Catal. A* [J], 2006, **309**(1): 10-16
- [11] Machli M, Lemonidou A A. *Catal. Lett.* [J], 2005, **99**(3-4): 221-230
- [12] Blasco T, Lopez Nieto J M. *Appl. Catal. A.* [J], 1997, **157**(1-2): 117-142
- [13] Zhao D Y, Huo Q S, Feng J L, et al. *J. Am. Chem. Soc.* [J], 1998, **120**: 6024-6036
- [14] Gao X T, Bare S R, Weckhuysen B M, Wachs I E. *J. Phys. Chem. B* [J], 1998, **102**(52): 10842-10852
- [15] Si-Ahmed H, Calatayud M, Minot C, et al. *Catal. Today* [J], 2007, **126**(1-4): 96-102
- [16] Arena F, Frusteri F, Parmaliana A. *Appl. Catal. A* [J], 1999, **176**(2): 189-199

Effect of Cesium Loading on Catalytic Activity of $\text{VO}_x/\text{SBA-15}$ Catalysts for Propane Oxidative Dehydrogenation

GUO Jian-ping¹, YI Xiao-dong^{1*}, WU Zhong-fang¹, HUA Wei-qi²,
HUANG Chuan-jing¹, WENG Wei-zheng¹, WAN Hui-lin^{1*}

- (1. State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, National Engineering Laboratory for Green Chemical Productions of Alcohols, Ethers and Esters and Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China;
2. Yantai Wanhua Polyurethanes Co., Ltd., Yantai, 264002, China)

Abstract: The effect of cesium loading on the performance of single-site (pseudotetrahedral monovanadate VO_4) $\text{VO}_x/\text{SBA-15}$ catalysts for propane oxidative dehydrogenation was investigated. The addition of Ce significantly improved the selectivity of propene which was enhanced by about 10% at the same propane conversions. The catalysts were characterized by XRD, Raman, H_2 -TPR, NH_3 -TPD and FT-IR spectroscopy of pyridine adsorption. The results indicated that the addition of a small amount of cesium did not change the structure and reducibility of active centers but resulted in a decrease of Brönsted acid sites which favors propene desorption and prevents the overoxidation of propene to carbon oxides.

Key words: propane; oxidative dehydrogenation; vanadia catalysts; SBA-15; cesium