

文章编号: 1001-3555(2013)03-0256-10

碱土金属改性 V/K- γ -Al₂O₃ 催化剂环己烷氧化脱氢性能的研究

王海娜^{1,2}, 郭志武¹, 杨索和¹, 靳海波^{1*}

(1. 北京石油化工学院化工系, 北京 102617; 2. 北京化工大学, 北京 100029)

摘要: 以 γ -Al₂O₃ 为载体, 采用浸渍法制备了以 V 和 K 为主活性组分、碱土元素为助剂的催化剂 M-3% V-6% K/ γ -Al₂O₃ (M=Mg、Ca、Sr、Ba), 考察了该催化剂在环己烷氧化脱氢制环己烯反应中的催化活性, 并采用 X 射线衍射(XRD)、N₂ 吸附(BET)、氢-程序升温还原(H₂-TPR)、氨-程序升温脱附(NH₃-TPD)和 X 射线光电子能谱(XPS)方法对催化剂进行了理化表征. H₂-TPR 和 NH₃-TPD 的表征结果显示碱土助剂的添加会影响催化剂的氧化还原能力和酸性; XPS 表征结果表明碱土金属的添加影响了催化剂上钒物种和氧物种的组成, 其中添加助剂 Ca 和 Ba 后, 催化剂上钒钾物种的相对浓度升高, 且催化剂表面晶格氧物种的含量增加. 活性评价结果表明经碱土助剂 Ca 和 Ba 修饰后的 3% V-6% K/ γ -Al₂O₃ 催化剂均具有较好的催化性能, 在 425 °C 反应时环己烯的选择性均达 56% 以上; 催化剂也表现出较好的催化稳定性和再生性能.

关键词: 环己烷; 环己烯; 碱土金属; γ -Al₂O₃

中图分类号: O643.38

文献标志码: A

环己烯是一种合成环己醇、环己酮和二酸的理想原料, 在化纤工业中有很大的需求量. 另外由于环己烯具有活泼的双键和六元环结构特性, 也广泛应用于医药、农药、染料、洗涤剂、饲料添加剂、聚酯和其它精细化学品的生产^[1]. 目前, 工业上生产环己烯主要通过以下几个途径^[2]: (1) 环己醇催化脱水; (2) 卤代环己烷脱卤化氢; (3) 苯选择性加氢. 前两条路线的原料成本相对较高, 而且生产过程中伴随强腐蚀性的无机酸, 增加了设备成本和环境成本, 不易满足大规模工业生产环己烯的需求. 而第三条路线将采用低廉易得的苯作原料选择性加氢一步合成环己烯, 符合原子经济与环保绿色的要求, 但实际生产中环己烯的选择性不高且有约 30% 的副产物环己烷产生, 另外还存在反应体系复杂, 催化剂重复使用性差和催化剂成本较高等缺点. 因此, 环己烷氧化脱氢制备环己烯也就成为广泛关注的、具有潜在应用价值的工艺路线. 理论上环己烷和苯均属于热力学稳定结构, 而环己烯却具有较高反应活性, 容易加氢变成环己烷或者进一步脱氢生成苯. 如果采用环己烷直接脱氢方式则需要较高的

反应温度, 高温下容易发生碳链断裂或者深度脱氢以致结焦, 存在产物的选择性差, 催化剂寿命短等缺点, 而通过氧化脱氢可以降低反应温度, 而且还可以减少催化剂表面积碳而延长催化剂寿命, 因此成为一条制备环己烯可行的研究路线.

目前对于烷烃的氧化脱氢催化剂已有广泛研究, 最有前景的催化剂为复合金属氧化物催化剂^[3]. 催化剂的制备方法主要有浸渍法、原子层沉积法^[4]、离子交换法等, 载体有 MgO、TiO₂^[5]、Al₂O₃ 和 SiO₂^[6]等, 并可以通过对催化剂载体或者活性组分进行改性以获得良好的催化性能. Siddiqi^[7]等对载体进行改性, 制备的 Pt/Mg(Ga)(Al)O 催化剂具有提高烷烃反应物吸附且抑制烯炔吸附的作用, 从而提高了产物的收率. Ciambelli^[8]等研究表明, 催化剂的酸性越强, 环己烯越不易从催化剂表面脱离, 以至于会进一步氧化生成苯等副产物. 可通过中和催化剂上的酸中心来提高催化剂的催化性能, 因此可以在催化剂上附载碱土金属离子来降低催化剂的酸性^[9]. 已有的研究发现 V-K/ γ -Al₂O₃ 催化剂具有较好的烷烃脱氢性能^[10]. 我们在

收稿日期: 2013-04-17; 修回日期: 2013-05-20.

基金来源: 国家自然科学基金(21073020)和北京市属高等学校高层次人才引进与培养计划项目(CIT&TCD20130325).

作者简介: 王海娜(1987-), 女, 硕士研究生.

* 通讯联系人, E-mail: jinhaibo@bipt.edu.cn. Tel: 010-81292074.

V-K/ γ -Al₂O₃ 的基础上采用浸渍法进一步添加碱土金属助剂, 制备了适合环己烷气相氧化脱氢的催化剂, 实验表明该催化剂具有较好的催化性能, 并对催化剂进行了相应的理化表征。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

将超细 Al₂O₃ 粉末(国药集团化学试剂)在 550 °C 马弗炉中焙烧 4 h 得到 γ -Al₂O₃。称取一定量的偏钒酸铵、硝酸钾和碱土金属硝酸盐溶于适量的去离子水中, 加入 γ -Al₂O₃, 于室温下搅拌 5 h, 浸渍过夜。用旋转蒸发器蒸干水分, 100 °C 烘箱干燥 10 h, 所得固体粉末在马弗炉 650 °C 程序升温焙烧 6 h, 得到催化剂成品。以 γ -Al₂O₃ 为基准, V、K 的含量分别为 3% 和 6% (质量分数), 制得 3% V-6% K/ γ -Al₂O₃ 催化剂, 将碱土元素与钒元素的以摩尔比为 0.1 的量负载于 3% V-6% K/ γ -Al₂O₃ 催化剂上得到经碱土金属改性的催化剂, 记为 M-3% V-6% K/ γ -Al₂O₃ (M=Mg、Ca、Sr、Ba)。

1.2 催化剂的表征

XRD 分析采用日本岛津公司 XRD-7000 型 X 射线衍射仪, 检测条件为: 铜靶, K α 辐射源, 管压 40 kV, 管流 30 mA, 扫描速率 4°·min⁻¹, 扫描步长 0.02(°), 扫描范围 15(°)~80(°)。

BET 实验采用美国麦克公司 ASAP2020 型全自动快速比表面积及中孔/微孔分析仪, 高纯 He 气作载气, 催化剂用量约 0.05 g。催化剂在 200 °C, 1 mmHg 真空条件下预处理 2 h, -196 °C 下进行测定, BJH 方法计算样品的孔容和孔径, 用 BET 方程计算样品比表面积。

H₂-TPR 实验采用麦克公司的 CHEMISORB-2750 型脉冲化学吸附仪进行反应的测定。样品粒径为粒径 0.45~0.28 mm, 用量为 0.1 g。还原气组成为 H₂/Ar (H₂ 体积分数 10%), 流量 20 mL·min⁻¹, 升温速率 10 °C·min⁻¹, TCD 检测器记录 H₂ 信号, 测试温度范围 25~900 °C。

NH₃-TPD 实验采用天津先权公司 TP-5080 型全自动吸附仪, 样品粒径为 0.45~0.28 mm, 用量 0.1 g, 经 400 °C 下 He 中处理 1 h 后, 降至 100 °C, 吸附 NH₃ 饱和后, 以 10 °C·min⁻¹ 升温至 700 °C, TCD 检测脱附下的 NH₃。

XPS 实验采用 Perkin-Elmer 公司生产的 PHI 5300/ESCA 能谱检测仪。X 射线为 Al K α 。全谱扫

描范围为 0~1 350 eV, 扫描步长是 1 eV, 分析通能为 100 eV。窄谱采用 0.5 eV 的步长进行扫描, 其通能为 30 eV。样品表面的荷电效应校正用 C1s (285 eV)。

1.3 催化剂的评价与再生

环己烷氧化脱氢实验在内径 8 mm、管长 228 mm 的固定床直立式反应器中进行, 每次测试催化剂填充量为 500 mg, 将催化剂样品与石英砂按重量比 1:4 混合均匀后填充于反应器中部。将该反应器放入电加热管式炉中。上下两根热电偶可控制反应器外表面的温度, 同时检测到催化剂床层内部的温度。所有进行测试的催化剂在 200 °C、气速为 150 mL/min 的空气气氛下预处理 1 h。反应体系在稳定运转 1.5 h 之后在取样口开始取样, 分别送至岛津 GC-14C 气相色谱进行分析, 进而计算出环己烷的转化率及环己烯的选择性。

催化剂反应一段时间会发生失活。本实验中催化剂失活的主要原因是由于催化剂结焦所造成的。失活的催化剂的表面呈现深褐色或黑色, 这是因为催化剂表面沉积焦炭的缘故。在不取出催化剂的前提下, 于反应器中对催化剂进行再生实验。将反应器温度降至室温, 以 50 mL/min 的流速通入空气, 反应器温度以 10 °C/min 的速率从室温升至 450 °C, 恒温 2 h, 以相同的速率升温至 500 °C, 恒温 2 h, 接着以同样的速率升温至 550 °C, 恒温 2 h 后, 将空气切换至相同流速的氮气处理 1 h。得到再生的催化剂, 其颜色与反应前基本相似, 将再生的催化剂重新进行反应。

2 结果与讨论

2.1 XRD 表征结果

M-3% V-6% K/ γ -Al₂O₃ (M=Mg、Ca、Sr、Ba) 系列催化剂样品进行 XRD 表征, 从图 1 中得出所有谱图均在 2 θ 为 32.65°、37.91°、45.88° 和 67.27° 附近出现了归属于 γ -Al₂O₃ 的特征衍射峰, 且未出现相应的碱土金属氧化物、钒氧化物和钾氧化物的特征衍射峰。马红超^[11] 研究发现 V₂O₅ 在 γ -Al₂O₃ 载体上理论单层分散量为 10%, 当钒氧化物负载量低于单层分散量时, 钒物种在催化剂表面或高度分散或以无定形形态存在, 不易被仪器检出。同时碱土金属的负载量较少 (0.2%~0.8%), 超出了 XRD 的检测范围, 因此未被仪器检测出。

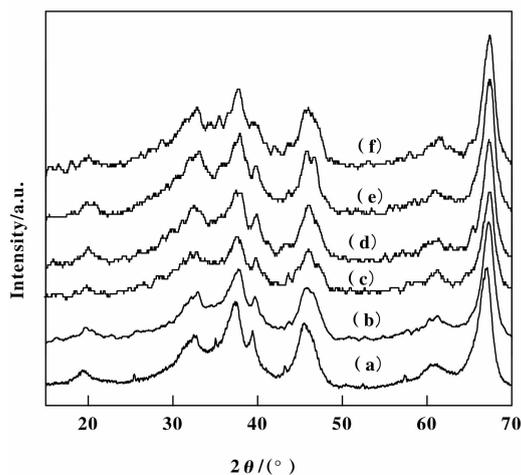


图 1 M -3% V-6% K/ γ - Al_2O_3 (M =Mg、Ca、Sr、Ba) 催化剂的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of M -3% V-6% K/ γ - Al_2O_3

(M =Mg、Ca、Sr、Ba) catalysts

- (a) γ - Al_2O_3 ; (b) 3% V-6% K/ γ - Al_2O_3 ; (c) Mg-3% V-6% K/ γ - Al_2O_3 ; (d) Ca-3% V-6% K/ γ - Al_2O_3 ; (e) Sr-3% V-6% K/ γ - Al_2O_3 ; (f) Ba-3% V-6% K/ γ - Al_2O_3

2.2 BET 表征结果

表 1 是 M -3% V-6% K/ γ - Al_2O_3 催化剂的孔结构数据表. 从表 1 可以看出, 当添加不同种类的碱土金属助剂后, M -3% V-6% K/ γ - Al_2O_3 样品的孔容和孔径都发生了不同程度的变化, 而实验测得各比表面积数据之间相差不大. 其中添加 Mg 助剂的催化剂比表面积和孔径最小, 这可能是由于镁助剂的添加使主活性组分主要分散在载体的表面堵塞了载体内部孔道所致; 添加 Ca 和 Ba 助剂的催化剂有较大的比表面积和孔径, 这是因为 Ca 和 Ba 经煅烧后仍具有很高的分散度, 能很好的分散在催化剂中, 同时可以有效防止催化剂上活性组分的烧结; 而添加 Sr 助剂的催化剂样品数据居中.

2.3 H_2 -TPR 表征结果

图 2 为 M -3% V-6% K/ γ - Al_2O_3 (M =Mg、Ca、Sr、Ba) 系列催化剂样品的 H_2 -TPR 谱图, 从图中可看出 3% V-6% K/ γ - Al_2O_3 催化剂在 300、550 和 800 $^\circ\text{C}$ 附近有三个明显的还原峰, 当加入不同的碱土金属后, 还原峰的位置和峰形发生了变化, 说明催化剂

表 1 M -3% V-6% K/ γ - Al_2O_3 催化剂样品的孔结构数据

Table 1 Pore structure data of M -3% V-6% K/ γ - Al_2O_3

Catalysts	BET Surface Area/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Pore Volume/($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$)	Average Pore Size/nm
γ - Al_2O_3	190	0.468	5.53
3% V-6% K/ γ - Al_2O_3	140.2	0.214	5.74
Mg-3V6K/ γ - Al_2O_3	137.2	0.193	5.27
Ca-3V6K/ γ - Al_2O_3	139.7	0.194	5.87
Sr-3V6K/ γ - Al_2O_3	138.2	0.193	5.41
Ba-3V6K/ γ - Al_2O_3	138.7	0.192	6.11

的氧化还原能力发生变化. 可以看出, 3% V-6% K/ γ - Al_2O_3 催化剂在 300 $^\circ\text{C}$ 和 500 $^\circ\text{C}$ 处出现的均是氧化态 V 的还原峰, 分别对应与载体有较弱和较强相互作用的钒氧化物的还原; 600 $^\circ\text{C}$ 之后出现的两个还原峰则归属于载体 γ - Al_2O_3 上不同羟基的还原^[12].

对比几个样品的 TPR 曲线可以看出, 550 $^\circ\text{C}$ 附近的还原峰在碱土助剂添加后向低温方向移动, 说明碱土金属助剂的添加降低了催化剂上 V 物种的还原温度, 减弱了 V-Al 之间的相互作用. 同时还可以看到, 碱土助剂 Ca、Ba 的添加使与载体有较弱

相互作用的钒氧化物的还原峰向低温方向移动, 改变了 V 离子周围的化学环境; Ba 助剂的添加还使 600 $^\circ\text{C}$ 之后 γ - Al_2O_3 上羟基的还原峰形貌发生了较大的变化, 文献[13]认为这是由于 Ba 助剂和载体在高温下形成 BaAl_2O_4 进而改变催化剂还原能力所致.

2.4 NH_3 -TPD 表征结果

一般认为, 脱氢反应中催化剂上酸性中心是整个反应的活性中心, 加入碱土助剂可以起到调变酸性, 改变催化剂活性的作用. 图 3 为 M -3% V-6% K/ γ - Al_2O_3 (M =Mg、Ca、Sr、Ba) 系列催化剂样品的

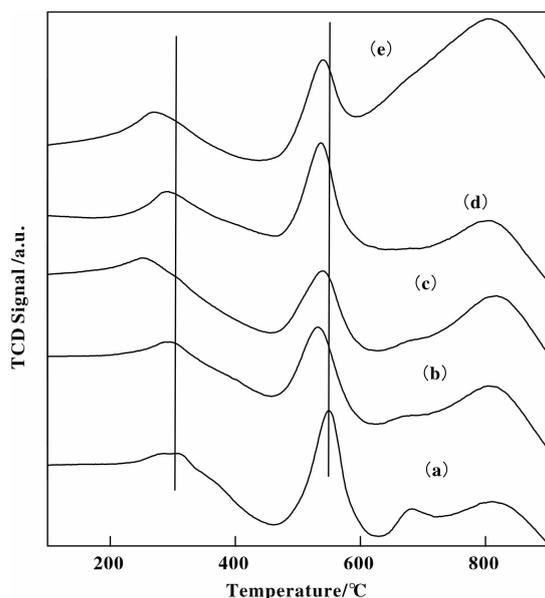


图2 M -3% V -6% K/γ -Al₂O₃ 催化剂的 H₂-TPR 曲线

Fig. 2 H₂-TPR curves of M -3% V -6% K/γ -Al₂O₃ catalysts

(a) 3% V -6% K/γ -Al₂O₃; (b) Mg -3% V -6% K/γ -Al₂O₃; (c) Ca -3% V -6% K/γ -Al₂O₃; (d) Sr -3% V -6% K/γ -Al₂O₃; (e) Ba -3% V -6% K/γ -Al₂O₃

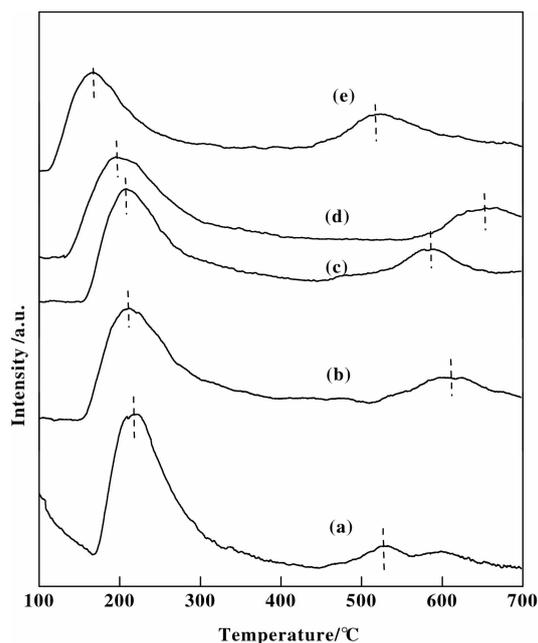


图3 M -3% V -6% K/γ -Al₂O₃ 催化剂的 NH₃-TPD 曲线

Fig. 3 NH₃-TPD curves of M -3% V -6% K/γ -Al₂O₃ catalysts

(a) 3% V -6% K/γ -Al₂O₃; (b) Mg -3% V -6% K/γ -Al₂O₃; (c) Ca -3% V -6% K/γ -Al₂O₃; (d) Sr -3% V -6% K/γ -Al₂O₃; (e) Ba -3% V -6% K/γ -Al₂O₃

NH₃-TPD 谱图, 从图3中可以看到, 3% V -6% K/γ -Al₂O₃ 在 200 ~ 300 °C 之间出现一个弱酸氨的脱附峰, 其弱酸中心位于 220 °C 附近, 在 450 ~ 550 °C 之间存在一个强酸氨的脱附峰, 其强酸中心位于 540 °C 附近. 当添加了碱土金属助剂后催化剂的弱酸中心向低温方向移动, 且对应的脱附峰面积均减小, 酸量降低. 其中添加了 Mg 、 Ca 、 Sr 助剂后, 强酸中心向高温方向移动, 添加 Ba 助剂后催化剂的强酸中心保持不变, 且碱土金属助剂改性的催化剂强酸氨的脱附峰面积均未发生较大改变. 总体看来, 碱土金属助剂的添加降低了催化剂的酸性. 其中 Ba 助剂的添加明显降低了催化剂的酸性.

2.5 XPS 表征结果

焙烧温度为 650 °C, 焙烧时间 5 h 的 3% V -6% K/γ -Al₂O₃ 催化剂表面 XPS 全扫描谱如图4所示, 通过对比标准结合能表, 位于 292.9、295.7、517、530 eV 附近的谱峰分别对应 $K(1s)$ 、 $V(2p)$ 和 $O(1s)$ 的结合能, 其中 $O(1s)$ 的谱峰明显强于 $V(2p)$ 谱峰, 说明样品中检测到 K_2O 和 V_2O_5 活性组分, 也直接证明样品 XRD 表征结果未检测到 K_2O 和 V_2O_5 的特征衍射峰是由于活性物种高度分散或者组分负载量低于仪器阈值. 图5为 3% V -6% K/γ -

Al₂O₃ 催化剂表面精细 XPS 谱图, 其中图5a为 $K(1s)$ 精细谱, 有两个强谱, 其结合能分别为 293 eV 和 296 eV. 图5b为 $V(2p)$ 精细谱, 存在结合能为 516 eV 和 524 eV 的两个强谱, 分别对应于 $V(2p_{3/2})$ 和 $V(2p_{1/2})$. 图5c为 $O(1s)$ 的精细谱, 其结合能在 530 ~ 533 eV 范围内.

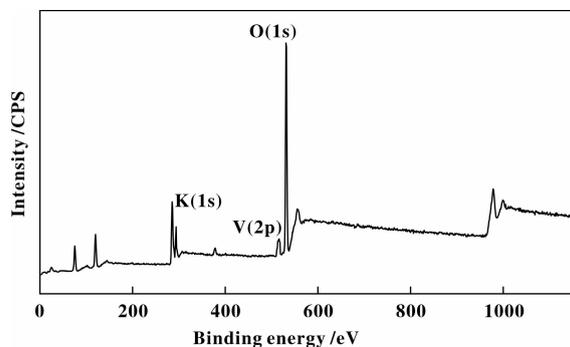


图4 3% V -6% K/γ -Al₂O₃ 催化剂表面 XPS 图

Fig. 4 XPS scanning spectrum of 3% V -6% K/γ -Al₂O₃

氧化脱氢反应中, 气相氧会先吸附于催化剂的表面, 接着通过 V^{4+} 与 V^{5+} 的氧化还原转化为晶格氧参加反应. 根据文献报道^[14], 氧物种电子结合能一般在 529.0 ~ 533.0 eV 之间, 其中位于 531.2、

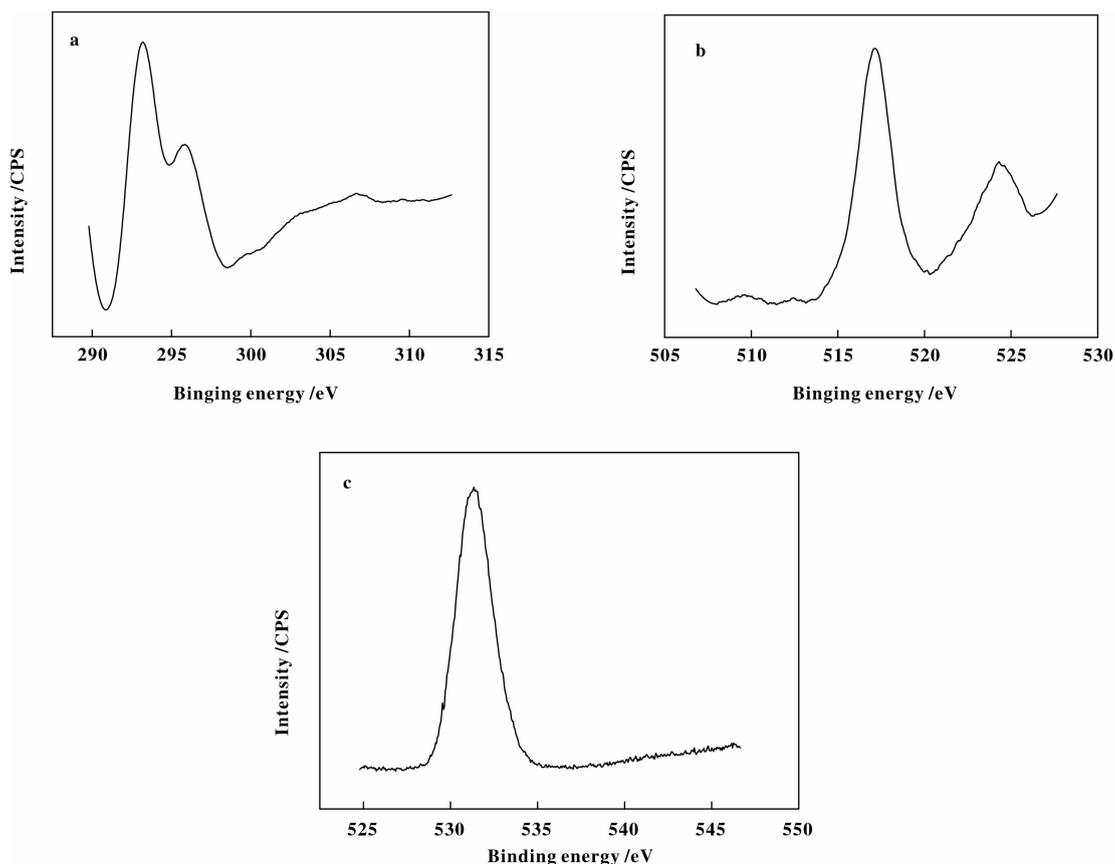


图 5 3% V-6% K- γ - Al_2O_3 催化剂表面精细 XPS 图

Fig. 5 Fine XPS Spectra of elements on the surface of catalyst a) K(1s) b) V(2p) c) O(1s)

531.8 和 532.9 eV 处的结合能分别对应 O^{2-} , O^- 和 O_2^- 物种, 根据以上所得对 O(1s) 的 XPS 谱图分峰如图 6A 所示. 从分峰图中可看出 O(1s) 向高结合能的方向有拖尾现象, 说明存在未还原 O^- 和 O_2^- 物种与晶格物种 O^{2-} 之间的转化. 钒物种存在

V^{4+} 与 V^{5+} 两种类型. 当电子结合能位于 515.5、515.7 和 516.3 ~ 516.6 eV 之间时, 可以认为有 V^{4+} 物种存在; 当电子结合能位于 517.1 和 518.0 eV 时, 可认为有 V^{5+} 物种存在^[15-16]. 对钒物种的分峰如图 6B 所示, 分峰结果如表 2 所示.

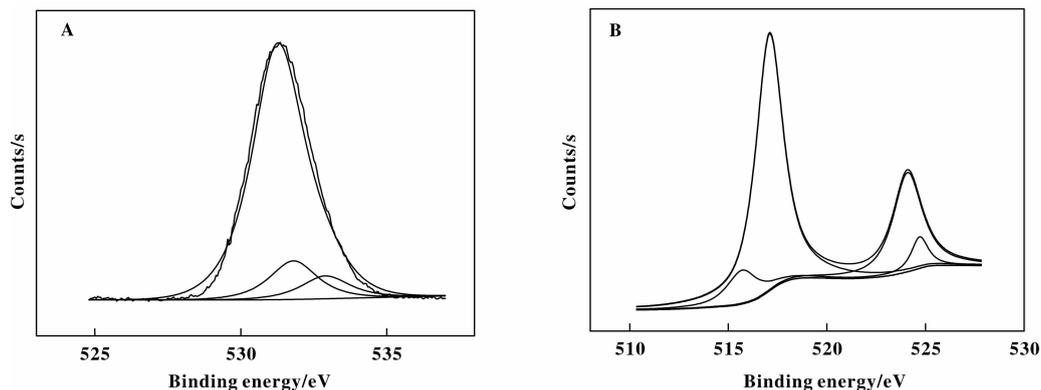


图 6 3% V-6% K- γ - Al_2O_3 催化剂表面 O(1s) 和 V(2p) 分峰谱图

Fig. 6 The fitting curves of XPS spectra for 3% V-6% K- γ - Al_2O_3 catalyst A) O(1s) B) V(2p)

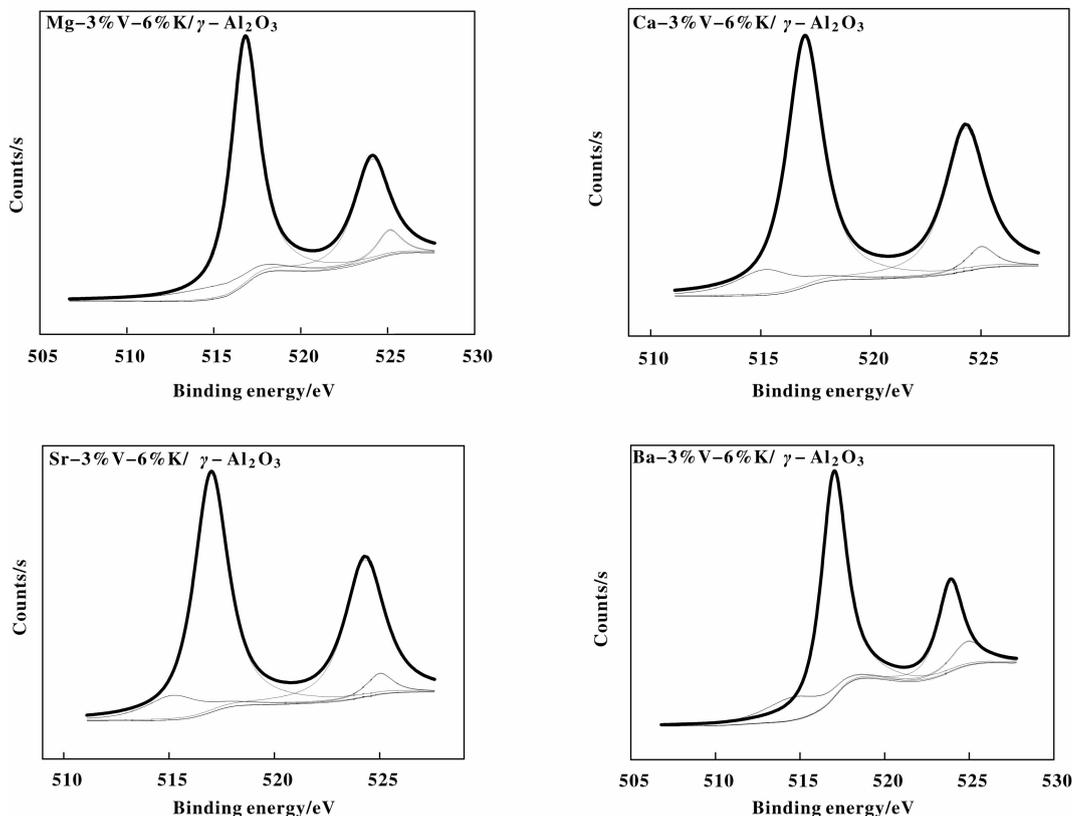
表 2 3% V-6% K- γ -Al₂O₃ 催化剂表面 O(1s) 和 V(2p) 分峰结果Table 2 Results of peak fitting for 3% V-6% K- γ -Al₂O₃ catalyst XPS spectra

Speices		BE/eV	Mol fraction/%
O	O ²⁻	530.4	30.87
	O ⁻	531.8	52.41
	O ₂ ⁻	532.9	16.72
V ⁴⁺	V'(2p _{3/2})	515.7	28.7
	V'(2p _{1/2})	524.3	
V ⁵⁺	V(2p _{3/2})	517.1	71.3
	V(2p _{1/2})	524.9	

碱土金属改性后 3% V-6% K/ γ -Al₂O₃ 催化剂的 V(2p) XPS 图及其分峰见图 7 所示, O(1s) XPS 图及其分峰见图 8.

由图 7 和图 8 中 V(2p) 和 O(1s) 的表征结果和分峰结果得到碱土金属改性的 3% V-6% K/ γ -Al₂O₃ 催化剂中钒物种和氧物种的类型及摩尔百分比含量如表 3.

从表 3 中得出, 与 3% V-6% K/ γ -Al₂O₃ 催化剂相比, 碱土金属改性后催化剂中 V⁵⁺ 和 V⁴⁺ 的电子结合能向较低的方向发生偏移, 偏移幅度并不是很大. 这可能是因为 3% V-6% K/ γ -Al₂O₃ 催化剂中添加碱土金属后, 影响了钒物种周围的电子云密度, 使电子结合能降低. 从表 3 所显示的 V⁵⁺/V⁴⁺ 摩尔比数据中得出, 碱土金属的加入改变了 V⁵⁺/V⁴⁺

图 7 改性后 3% V-6% K/ γ -Al₂O₃ 催化剂表面 V(2P) 及其分峰图Fig. 7 XPS spectra of V(2P) on the M-3% V-6% K/ γ -Al₂O₃

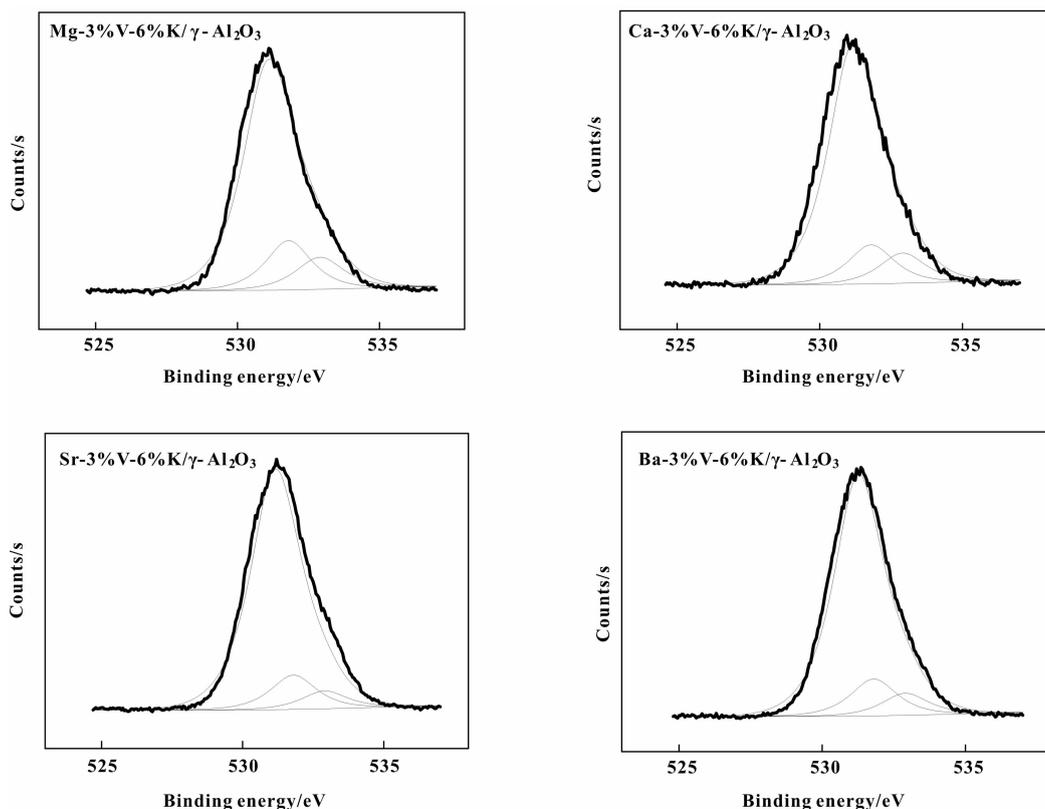


图8 改性后3%V-6%K/ γ - Al_2O_3 催化剂表面O(1s)及其分峰图
 Fig. 8 XPS spectra of O(1s) on the M -3%V-6%K/ γ - Al_2O_3 catalyst

表3 碱土金属改性3%V-6%K/ γ - Al_2O_3 催化剂上XPS表征结果
 Table 3 XPS results for the M -3%V-6%K/ γ - Al_2O_3

Catalysts	V^{5+}		V^{4+}		$\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$ mol%	B. EO1s			$\text{O}^{2-}/\text{O}^-/\text{O}_2^-$ mol%
	B. E_L	B. E_L	B. E_L	B. E_L		O^{2-}	O^-	O_2^-	
	V($2p_{3/2}$)	V($2p_{1/2}$)	V($2p_{3/2}$)	V($2p_{1/2}$)					
3%V-6%K	517.1	524.9	515.7	524.3	2.48	530.4	531.8	532.9	30.87/52.4/16.72
Mg-3%V-6%K	516.8	524.1	515.3	524.0	2.46	530.4	531.5	532.7	38.69/56.75/4.56
Ca-3%V-6%K	517.1	524.3	515.3	524.1	2.31	530.3	531.9	532.8	71.42/28.35/0.23
Sr-3%V-6%K	517.0	524.3	515.3	525.1	2.28	530.4	531.8	532.9	36.37/48.41/15.22
Ba-3%V-6%K	517.0	524.2	514.6	524.1	2.23	530.2	531.8	532.7	56.16/38.90/4.92

表4 XPS测得碱土金属改性3%V-6%K/ γ - Al_2O_3 催化剂上表面物种相对浓度
 Table 4 Relative concentration of different components on the surface of M -3%V-6%K/ γ - Al_2O_3 catalysts by XPS measurement

Catalysts	Total Al	K	V
3%V-6%K	1.0	0.37	0.127
Mg-3%V-6%K	1.0	0.35	0.114
Ca-3%V-6%K	1.0	0.43	0.130
Sr-3%V-6%K	1.0	0.33	0.118
Ba-3%V-6%K	1.0	0.40	0.139

摩尔比,使得催化剂表面上的 V⁴⁺物种有增加趋势, V⁵⁺物种有减少趋势,这表明,碱土金属的加入对钒物种的分布状态有一定影响.同时也影响了催化剂上氧物种的组成.如表3所示,随着碱土金属的加入,催化剂表面晶格氧物种增加顺序如下: Ca-3% V-6% K > Ba-3% V-6% K > Mg-3% V-6% K > Sr-3% V-6% K.表4为催化剂上近表面原子相对溶度(与 Al 的比例),从表4中可以看出,添加碱土金属 Ca 和 Ba 后,催化剂上钾和钒物种的相对浓度有所升高,说明 Ca 和 Ba 活性物种的加入使钒钾组分更易富集在催化剂表面,而添加 Mg 和 Sr 后,催化剂上钒钾活性物种的近表面原子相对浓度有所降低,可能是由于富集于催化剂表面的钒钾活性组分与碱土金属组分形成了无定型结构的多层聚集物种,从而导

致催化剂上钒钾活性物种表面相对原子浓度降低,催化剂的活性下降.

2.6 催化剂活性评价结果

表5是不同催化剂样品上环己烷氧化脱氢制环己烯反应数据.由表5可看出,加入不同碱土金属元素后催化剂的活性不同,在反应温度为 450 °C 时, Sr-3% V-6% K/ γ -Al₂O₃ 上环己烷转化率最低,仅为 7.4%; Ca-3% V-6% K/ γ -Al₂O₃ 和 Ba-3% V-6% K/ γ -Al₂O₃ 催化剂均表现出较好的催化性能:环己烷转化率分别为 7.9% 和 8.5%,对应的环己烯选择性为 53.1% 和 53.6%,高于 3% V-6% K/ γ -Al₂O₃ 催化剂上环己烯的选择性.其中 Mg-3% V-6% K/ γ -Al₂O₃ 催化剂中环己烯的选择性最低.

表5 不同催化剂样品上环己烷氧化脱氢制环己烯反应结果

Table 5 The reaction results for cyclohexane oxidation dehydrogenation to cyclohexene under different catalysts

Catalyst	Temperature/°C	Conversion/%	Selectivity/%		
			C ₆ H ₁₀	C ₆ H ₆	CO _x
3% V-6% K/ γ -Al ₂ O ₃	425	5.9	49.4	17.3	34.4
	450	11.6	47.7	16	35.4
	475	14.6	46.7	14.5	36.2
Mg-3% V-6% K/ γ -Al ₂ O ₃	425	7.3	44.6	22.5	32.1
	450	8.2	35.6	23.6	40.5
	475	9.5	32.7	25.8	41
Ca-3% V-6% K/ γ -Al ₂ O ₃	425	6.5	57.2	12.9	28.3
	450	11.9	53.1	14.6	31.5
	475	13.2	43.4	17.2	38.4
Sr-3% V-6% K/ γ -Al ₂ O ₃	425	6.5	45.3	23.2	30.5
	450	7.4	40.1	24.7	33.8
	475	9.2	42.5	23	34
Ba-3% V-6% K/ γ -Al ₂ O ₃	425	7.2	56.8	16.3	25
	450	8.5	53.6	18.4	27.2
	475	15.7	46.1	23.2	30

2.7 寿命试验

在确保环己烷转化率和环己烯选择性的前提下,在 450 °C、空气流速为 150 mL/min、环己烷流速为 0.84 mL/min 的条件下对 3% V-6% K/ γ -Al₂O₃ 催化剂和 Ba-3% V-6% K/ γ -Al₂O₃ 催化剂进行寿命实验.结果如图9所示.

从图9中可看出,催化剂反应一段时间后,其

活性降低.这是由于在高温反应时,环己烷会发生深度脱氢反应,产生碳化物,附着在催化剂表面形成积碳,堵塞催化剂的孔道,使得活性组分被封在碳中,导致催化剂失活.与 3% V-6% K/ γ -Al₂O₃ 催化剂相比, Ba-3% V-6% K/ γ -Al₂O₃ 催化剂具有较长的使用寿命,在反应 90 h 后出现明显失活,而 3% V-6% K/ γ -Al₂O₃ 催化剂在反应 75 h 后环己烷的转

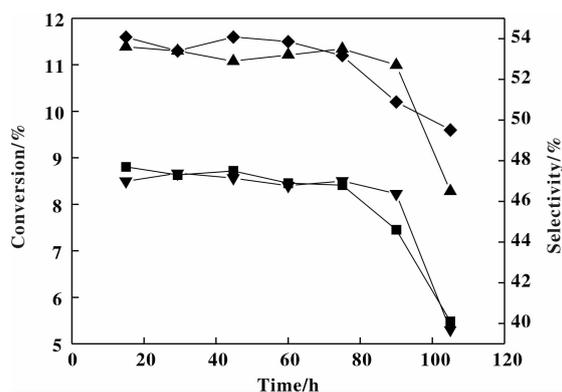


图9 催化剂稳定性结果

Fig. 9 Catalyst stability results

- : The cyclohexane conversion on 3% V-6% K/ γ -Al₂O₃ catalyst
- ▼—: The cyclohexane conversion on Ba-3% V-6% K/ γ -Al₂O₃ catalyst
- ◆—: The cyclohexene selectivity on 3% V-6% K/ γ -Al₂O₃ catalyst
- ▲—: The cyclohexene selectivity on Ba-3% V-6% K/ γ -Al₂O₃ catalyst

化率和环己烯选择性就明显降低. 这可能是由于钡的加入降低了催化剂表面的酸性, 从而提高催化剂抗积碳的性能.

2.8 催化剂再生性能测试

将再生后的 Ba-3% V-6% K/ γ -Al₂O₃ 催化剂在 450 °C、空气流速为 150 mL/min、环己烷流速 0.84 mL/min 条件下进行反应, 其结果与再生前的对比如表 6.

表 6 Ba-3% V-6% K/ γ -Al₂O₃ 催化剂再生前后的催化效果比较

Table 6 The comparison of catalytic effect before and after the catalyst regeneration

Ba-3% V-6% K/ γ -Al ₂ O ₃	Conversion /%	Selectivity/%		
		C ₆ H ₁₀	C ₆ H ₆	CO _x
Fresh catalyst	8.5	53.6	18.4	27.2
Refresh catalyst	6.3	50.2	27.5	26.3

从表 6 中可看出, 再生后的催化剂, 其催化活性较再生前有所下降, 这可能是由于在反应过程中催化剂长时间与蒸汽相接触, 造成催化剂表面坍塌, 降低了催化剂表面积, 使一部分活性组分被覆盖, 从而引起催化活性的下降. 但从总体看来, 环

己烷的转化率和环己烯的选择性相差不是很大.

3 结 论

考察了不同种类碱土金属助剂对钒钾复合氧化物催化剂环己烷氧化脱氢反应活性的影响. 结果表明, 采用碱土助剂修饰钒钾复合氧化物催化剂, 催化剂表面酸性减弱、酸量减小; 其中 Ba 助剂的添加使催化剂酸性降低较为明显, 提高了产物中环己烯的选择性, 同时延长了催化剂的使用寿命; 且添加助剂 Ca 和 Ba 后, 催化剂具有较大的比表面积和孔径, 利于反应物种在活性中心上的吸脱附, 进而提高催化剂反应活性. 碱土助剂的添加可以有效降低催化剂表面钒物种的还原温度, 减弱 V-Al 间相互作用, 进而影响催化剂的催化活性; XPS 结果表明碱土金属的添加影响了催化剂上钒物种和氧物种的组成, 其中添加助剂 Ca 和 Ba 后, 催化剂上钒物种的相对浓度升高, 且催化剂上 V⁴⁺ 含量也相对升高, 提高催化剂氧化脱氢活性, 催化剂表面晶格氧物种的含量顺序为 Ca-3% V-6% K > Ba-3% V-6% K > Mg-3% V-6% K > Sr-3% V-6% K. 结合活性评价结果, 助剂 Ca 和 Ba 可提高钒钾复合氧化物催化剂活性, 在 425 °C 反应时环己烯的选择性均达到 56% 以上, 同时 Ba-3% V-6% K/ γ -Al₂O₃ 催化剂具有较好的再生性能.

参考文献:

- [1] Dong Sen (董森), Fang Cheng-xuan (房承宣), Wang Ya-tao (王亚涛). Research progress of catalysts for selective hydrogenation of benzene to cyclohexene (苯选择加氢制环己烯催化剂研究进展) [J]. *Chemical Industry and Engineering progress* (化工进展), 2011, **30** (7): 1473-1477.
- [2] Zhao lifang (赵立芳), Guo jinbao (郭进宝). Development in Synthesis of Cyclohexene (环己烯合成方法研究) [J]. *Advances in Fine Petrochemicals* (精细石油化工进展), 2004, **5**(7): 19-23.
- [3] Heracleous E, Lemonidou A A. Ni-Me-O mixed metal oxides for the effective oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene-Effect of promoting metal Me [J]. *Journal of Catalysis*, 2010, **270**: 67-75.
- [4] Feng H, Elam J W, Libera J A, et al. Oxidative dehydrogenation of cyclohexane over alumina-supported vanadium oxide nanoliths [J]. *Journal of Catalysis*, 2010, **269**: 421-431.
- [5] Lofberg A, Essakhi A, Paul S, et al. Use of catalytic

- oxidation and dehydrogenation of hydrocarbons reactions to highlight improvement of heat transfer in catalytic metallic foams[J]. *Chem Eng J*, 2011, **176**: 49–56.
- [6] Cavani F, Ballarini N, Cericola A. Oxidative dehydrogenation of ethane and propane: How far from commercialization? [J]. *Catal Today*, 2007, **127**: 113–113.
- [7] Siddiqi G, Sun P, Galvita V, *et al.* Catalyst performance of novel Pt/Mg(Ga)(Al)O catalysts for alkane dehydrogenation[J]. *Journal of Catalysis*, 2010, **274**: 200–206.
- [8] Ciambelli P, Sannino D, Palma V, *et al.* Photocatalytic cyclohexane oxide dehydrogenation on sulphated MoO_x/ γ -Al₂O₃ catalysts[J]. *Catalysis Today*, 2009, **141**: 367–373.
- [9] Duan Y Z, Zhou Y M, Zhang Y W, *et al.* Effect of sodium addition to PtSn/AlSBA-15 on the catalytic properties in propane dehydrogenation [J]. *Catal Lett*, 2011, **141**: 120–127.
- [10] Ermini V, Finocchio E, Sechi S, *et al.* Propane oxydehydrogenation over alumina-supported vanadia doped with manganese and potassium [J]. *Appl Catal A*, 2000, **198**: 67–79.
- [11] Ma Hong-chao (马红超), Liu Zi-yu (刘子玉), Wang Zhen-lv (王振旅), *et al.* Study of V₂O₅/ γ -Al₂O₃ catalyst for dehydrogenation of isobutane (异丁烷脱氢 V₂O₅/ γ -Al₂O₃ 催化剂的研究) [J]. *Appl Chem* (应用化学), 2002, **3**: 290–294.
- [12] Yu jia-feng (俞佳枫), Fang wen (方雯), Ge qing-jie (葛庆杰), *et al.* Effect of oxide phase of promoters on coke resistance over Pt/ γ -Al₂O₃ catalyst (助剂形态对 Pt/ γ -Al₂O₃ 催化剂抗积炭性能的影响) [J]. *Chinese Journal of Catalysis* (催化学报), 2011, **32**(8): 1364–1369.
- [13] Liu dong-yan (刘东艳), Fan yan-zhen (樊彦贞), Zhang yuan-li (张园力), *et al.* Surface area stability of Al₂O₃ modified by alkaline earth (碱土金属修饰的表面热稳定性) [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica* (物理化学学报), 2001, **17**(11): 1036–1039.
- [14] Xu A J, Zhao ri G T, Jia M L, *et al.* Study on performance of Ni₃V₂O₈ catalyst and analysis of X-ray photoelectron spectroscopy [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2007, **27**: 2134–2138.
- [15] Sam D S H, Soenen V, Volta J C. Oxidative dehydrogenation of propane over V-Mg-O catalysts [J]. *J Catal*, 1990, **123**: 417–435.
- [16] Gao X T, Ruiz P, Xin Q, *et al.* Effect of coexistence of magnesium vanadate phases in the selective oxidation of propane to propene [J]. *J Catal*, 1994, **148**: 56–67.

Dehydrogenation of Cyclohexane with Alkaline-Earth Metal Modified V/K- γ -Al₂O₃ Catalyst

WANG Hai-na, GUO Zhi-wu, YANG Suo-he, JIN Hai-bo

(1. Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617, China;

2. Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: M-3% V-6% K catalysts (M = Mg, Ca, Sr, Ba) supported on γ -Al₂O₃ were prepared by impregnation, which were characterized using X-ray diffraction (XRD), N₂ adsorption (BET), temperature-programmed reduction (H₂-TPR), NH₃-TPD and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Their catalytic properties for the oxidative dehydrogenation of cyclohexane to cyclohexene were studied. Characterization data from H₂-TPR and NH₃-TPD demonstrated that addition of alkaline-earth affects the catalyst redox ability and acid character. The characterization results of XPS showed that the addition of the alkaline earth metal affects the composition of vanadium species and oxygen species in the catalyst. In addition, the relative concentration of K and V and the catalyst content of the surface lattice oxygen increased by the introduction of Ca and Ba. According to the results of activity evaluation, Ca-3% V-6% K/ γ -Al₂O₃ and Ba-3% V-6% K/ γ -Al₂O₃ showed better catalytic activity and high selectivity for cyclohexene ($\geq 56\%$) under reaction temperature 425 °C. Furthermore, these kinds of catalyst also showed the better catalytic stability and the regeneration of the catalyst.

Key words: cyclohexane; cyclohexene; alkaline-earth; γ -Al₂O₃.