

助剂 Li 对 CO₂ 气氛下 Fe-Li/AC 催化剂上乙苯脱氢 反应性能的影响

陈树伟^{1,2}, 秦张峰¹, 孙爱灵¹, 王建国¹

¹中国科学院山西煤炭化学研究所煤转化国家重点实验室, 山西太原 030001;

²太原理工大学化学化工学院, 山西太原 030024

摘要: 对 CO₂ 气氛下 Fe-Li/AC 催化剂上的乙苯脱氢反应性能进行了详细研究. N₂ 吸附-脱附、CO₂ 程序升温脱附和 X 射线衍射表征结果表明, 助剂 Li 不仅增加了催化剂比表面积和活性组分分散性, 而且增强了催化剂碱性和 CO₂ 吸附能力, 从而提高了 Fe/AC 对乙苯脱氢的催化性能. 助剂 Li 能显著提高 Fe/AC 催化剂的乙苯脱氢活性和 CO₂ 的促进作用, 抑制催化剂的失活. 在 Fe(3.0)-Li(0.6)/AC 催化剂(Fe 和 Li 的负载量分别为 3.0 和 0.6 mmol/g)上, 550 °C、接触时间为 3.57 (g·h)/mol 和 CO₂/乙苯摩尔比为 20 的条件下, 苯乙烯收率可达 62.9%, 选择性为 96.2%. CO₂ 气氛下的苯乙烯收率显著高于 N₂ 气氛下的, 归因于 CO₂ 能保持催化剂表面铁物种的高价态, 并通过逆水煤气变换反应在线除去脱氢反应生成的氢.

关键词: 助剂; 锂; 二氧化碳; 铁; 活性炭; 乙苯脱氢; 苯乙烯; 耦合反应

中图分类号: O643 文献标识码: A

Effects of Li Promoter on the Catalytic Performance of Fe-Li/AC for Ethylbenzene Dehydrogenation in the Presence of CO₂

CHEN Shuwei^{1,2}, QIN Zhangfeng¹, SUN Ailing¹, WANG Jianguo^{1,*}

¹State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry, The Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, Shanxi, China;

²College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, Shanxi, China

Abstract: Dehydrogenation of ethylbenzene (EB) to styrene (ST) under CO₂ was investigated over the activated carbon (AC)-supported iron catalyst with a Li promoter (Fe-Li/AC). N₂ physical adsorption and X-ray diffraction showed that the Li promoter can increase the catalyst surface area and the dispersion of iron active species. CO₂ temperature-programmed desorption suggested that Li can enhance the basicity of Fe/AC and CO₂ adsorption on the catalyst. The addition of Li as promoter greatly improves the catalytic activity of Fe/AC and the coupling effect of CO₂ and suppresses the catalyst deactivation for EB dehydrogenation under CO₂. The ST selectivity and yield reach 96.2% and 62.9%, respectively, during EB dehydrogenation over the catalyst Fe(3.0)-Li(0.6)/AC (the loadings of Fe and Li being 3.0 and 0.6 mmol/g, respectively) at 550 °C, contact time of 3.57 (g·h)/mol, and CO₂/EB mole ratio of 20. Higher ST yield can be obtained for EB dehydrogenation under CO₂ than that under N₂, which is attributed to that CO₂ serves as a weak oxidant for keeping the high valence state of iron species in the catalyst and eliminating the hydrogen produced by EB dehydrogenation.

Key words: promoter; lithium; carbon dioxide; iron; activated carbon; ethylbenzene dehydrogenation; styrene; coupling reaction

苯乙烯是石油化学工业的基础产品之一, 广泛用于生产塑料、树脂和合成橡胶等. 工业上, 90% 的苯乙烯是由乙苯在钾等助剂改性的氧化铁催化剂上高温(600~650 °C)脱氢制得. 由于乙苯脱氢制苯乙烯

是受热力学平衡限制的强吸热和体积增加反应, 为了给反应供热、推动化学平衡和防止催化剂结焦失活, 工业生产中必须通入大量的过热水蒸气(水/乙苯摩尔比高达 4~20)^[1]. 因此, 传统工艺存在着反

收稿日期: 2008-11-26.

联系人: 王建国. Tel: (0351)4046092; Fax: (0351)4041153; E-mail: iccigw@sxicc.ac.cn.

基金来源: 国家自然科学基金(20676140); 国家重点基础研究发展计划(973 计划, 2006CB202504); 中科院知识创新方向项目(KJ CX2.YW.H16); 山西省自然科学基金(2008011022).

本文的英文电子版由 Elsevier 出版社在 ScienceDirect 上出版(<http://www.sciencedirect.com/science/journal/18722067>).

应温度高、水蒸气潜热难以回收和过程能耗大等问题。

CO₂ 作为可再生的绿色替代原料, 来源丰富。以 CO₂ 为碳源或氧源生产高附加值化学品, 既充分利用了温室气体 CO₂, 又可提高传统工艺的生产效益。CO₂ 作为弱氧化剂, 可取代过热水蒸气用于乙苯脱氢制苯乙烯。据估算, 以 CO₂ 取代过热水蒸气, 不仅可以将反应温度降低约 50 °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^[2]。因此, CO₂ 气氛下的乙苯脱氢反应是一种节能和环境友好的工艺, 近年来受到了国内外研究者的普遍关注^[2~25]。

由于目前工业上使用的 Fe-Cr-K 催化剂对 CO₂ 气氛下乙苯脱氢反应效果很差, 因此国内外研究者对该脱氢反应催化剂进行了广泛筛选。V/MgO 催化剂^[3]、活性炭(AC)负载的 Fe 和 V 催化剂^[4~7,25]、类水滑石化合物(Mg-Al-Fe 和 Mg-Al-V)^[8~11]及 Al₂O₃ 负载的 Fe, V 和 Cr 催化剂^[12~19,22]均表现出良好的催化活性。我们在前期研究中发现, Li 助剂的添加可提高 Fe/AC 的催化活性^[7], 然而对 Li 助剂的作用和 Fe-Li/AC 的催化行为仍不甚清楚。

本文在前期工作基础上, 详细研究了助剂 Li 对 CO₂ 气氛下 Fe/AC 催化剂上乙苯脱氢反应性能的影响。通过各种表征手段, 考察了 Li 含量和反应条件对催化剂性能的影响, 讨论了助剂 Li 对催化剂性能影响的原因和 CO₂ 在乙苯脱氢反应中的促进作用。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

所用载体 AC (比表面积 921 m²/g, 孔容 0.47 cm³/g, 山西新华化工厂生产)经破碎、过筛(20~40 目), 用浓 HNO₃ 洗涤, 再用蒸馏水清洗至中性, 然后在 200 °C 下烘干。Fe/AC 和 Fe-Li/AC 催化剂分别采用浸渍和共浸渍法制备, 即用 Fe(NO₃)₃ 溶液或 Fe(NO₃)₃ 与 LiNO₃ 的混合溶液等体积浸渍 AC 后, 静置 24 h, 然后在 120 °C 干燥 4 h。所制备的催化剂分别标记为 Fe(x)/AC 和 Fe(x)-Li(y)/AC, 其中 *x* 和 *y* 分别为 Fe 和 Li 在 AC 上的负载量, 单位为 mmol/g。

1.2 催化剂的表征

使用美国 Micromeritics ASAP 2000 型自动物理吸附仪测定载体和催化剂在 -196 °C 下的 N₂ 吸附-

脱附等温线, 由 BET 方程计算样品的比表面积, 用 BJH 法计算其孔容和孔径。吸附前样品经 200 °C、6.7 Pa 下在线脱气预处理。

X 射线衍射(XRD)分析在 Shimadzu 6100 型 XRD 仪上室温下进行, 使用 Cu K_α 射线($\lambda = 0.15418$ nm), 管压 40 kV, 管流 100 mA。

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)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 的升温速率升至 600 °C, 进行程序升温脱附, TCD 检测。

1.3 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 气氛下从室温升至反应温度 550 °C, 然后切换成 CO₂, 并在 CO₂ 气氛下活化 15 min 后, 用微量计量泵通入乙苯(13.6 mmol/(g·h))。进料中 CO₂ 或 N₂ 与乙苯摩尔比为 20, 反应接触时间(*W/F*)为 3.57 (g·h)/mol, 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 FID 检测器的 Shimadzu GC-7A 型气相色谱仪上进行分析。气体产物(CO₂, CO, H₂ 和 CH₄)在装有碳分子筛填充柱(3 mm × 3 m)和 TCD 检测器的 Shimadzu GC-9A 型气相色谱仪上进行分析。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征结果

催化剂的比表面积和孔体积如表 1 所示。相对于 AC 载体, 负载 Fe 后的催化剂比表面积和孔体积大幅降低。当 Li 助剂含量小于 0.6 mmol/g 时, 比表面积和孔体积随着 Li 含量的增加而增加; 然而进一步增加 Li 含量, 催化剂比表面积和孔体积开始减小。由此可见, 适量添加助剂 Li 能提高催化剂的比表面积和孔体积。

催化剂表面酸碱性对 CO₂ 的活化及其反应性能有较大影响, 添加碱金属助剂能够调变催化剂表面的酸碱度, 从而改进其催化性能。图 1 是 AC, Fe(3.0)/AC 和 Fe(3.0)-Li(0.6)/AC 催化剂的 CO₂-TPD

表 1 不同催化剂的 BET 表面积和孔体积

Table 1 BET surface areas and pore volumes of different catalysts

Catalyst	$A_{\text{BET}}/(\text{m}^2/\text{g})$	$V_p/(\text{cm}^3/\text{g})$
AC	921	0.47
Fe(3.0)/AC	340	0.16
Fe(3.0)Li(0.3)/AC	527	0.27
Fe(3.0)Li(0.6)/AC	582	0.30
Fe(3.0)Li(0.9)/AC	479	0.24
Fe(3.0)Li(1.5)/AC	436	0.22

In Fe(x)/AC and Fe(x)-Li(y)/AC, x and y are the loadings of Fe and Li in mmol/g, respectively.

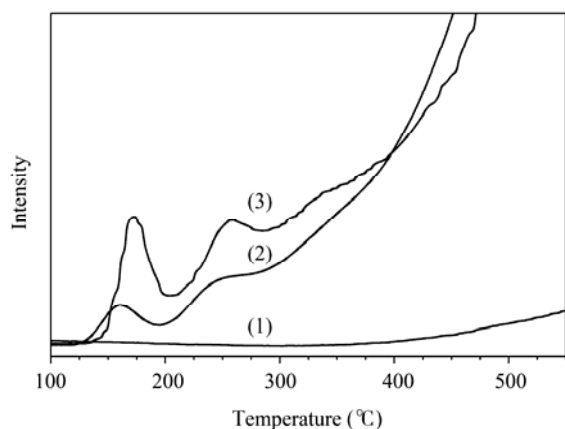
图 1 AC, Fe(3.0)/AC 和 Fe(3.0)-Li (0.6)/AC 催化剂的 CO₂-TPD 谱

Fig. 1. CO₂-TPD profiles of various catalysts. (1) AC; (2) Fe(3.0)/AC; (3) Fe(3.0)-Li(0.6)/AC.

谱. 如图所示, Fe(3.0)/AC 催化剂在 160 和 246 °C 出现两个脱附峰, 说明 Fe(3.0)/AC 催化剂上有一个弱碱位和一个中强碱位. 添加 Li 助剂后, 对应的两个脱附峰强度明显增加, 表明两个碱位的碱量都大幅提高, 尤其是弱碱位的碱量; 同时, 脱附位置向高温移动, 也说明碱性也有所增强. 这有利于 CO₂ 的吸附和活化, 从而提高了催化剂的反应性能及 CO₂ 对乙苯脱氢的促进作用^[16].

图 2 为不同条件下处理的 Fe(3.0)/AC 和 Fe(3.0)-Li(0.6)/AC 催化剂的 XRD 谱. 如图所示, Fe(3.0)-Li(0.6)/AC 催化剂(曲线(2))中 Fe₃O₄ 的衍射峰比 Fe(3.0)/AC 催化剂(曲线(1))的明显减弱, 表明 Li 的添加显著提高了活性组分的分散度. Fe(3.0)-Li(0.6)/AC 催化剂在 N₂ 气氛下进行乙苯脱氢反应 6 h 后(曲线(4)), 可以观察到微弱的 Fe₃O₄ 的衍射峰, 并且出现了一个单质 Fe 的衍射峰. 另一方面, Fe(3.0)/AC

催化剂在 N₂ 气氛下进行乙苯脱氢反应 6 h 后(曲线(3)), 对应于 Fe₃O₄ 的衍射峰消失, 出现了一组 Fe₃C 峰, 而 Fe₃C 在反应中活性很低. 这说明 Li 的添加可以减缓 Fe₃O₄ 的还原, 从而提高了催化剂的脱氢反应活性. 与 N₂ 气氛下进行乙苯脱氢反应的结果(曲线(3)和(4))相比, 在 CO₂ 气氛下反应 6 h 后, Fe(3.0)/AC 和 Fe(3.0)-Li(0.6)/AC 催化剂(曲线(5)和(6))上相应的 Fe₃O₄ 的衍射峰基本保持不变, 表明 CO₂ 在脱氢过程中起了保持 Fe₃O₄ 相的作用. Fe₃O₄ 可能是乙苯脱氢反应的活性相^[7], 在 CO₂ 气氛下进行反应, 有利于保持活性相, 从而提高催化剂的乙苯脱氢活性, 并延缓催化剂失活. 与 Fe(3.0)/AC 催化剂(曲线(1), (3)和(5))相比, 添加助剂 Li 后的 Fe(3.0)-Li(0.6)/AC 催化剂(曲线(2), (4)和(6)), 活性组分的分散度均得到提高, 这有益于提高其催化活性.

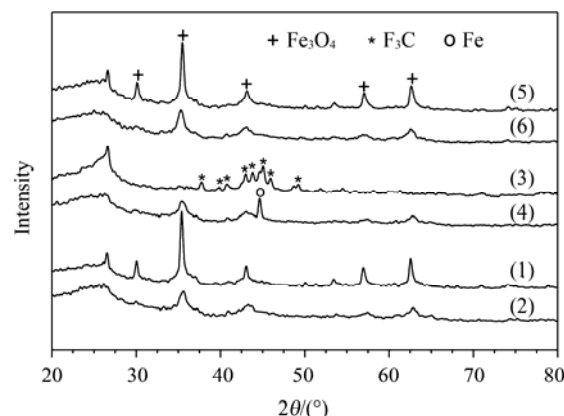


图 2 不同条件下处理的 Fe(3.0)/AC 和 Fe(3.0)-Li(0.6)/AC 催化剂的 XRD 谱

Fig. 2. XRD patterns of Fe(3.0)/AC and Fe(3.0)-Li(0.6)/AC catalysts. (1) Fe(3.0)/AC treated with CO₂ for 30 min at 550 °C; (2) Fe(3.0)-Li(0.6)/AC treated with CO₂ for 30 min at 550 °C; (3) Fe(3.0)/AC after EB dehydrogenation under N₂ for 6 h; (4) Fe(3.0)-Li(0.6)/AC after EB dehydrogenation at 550 °C under N₂ for 6 h; (5) Fe(3.0)/AC after EB dehydrogenation under CO₂ for 6 h; (6) Fe(3.0)-Li(0.6)/AC after EB dehydrogenation at 550 °C under CO₂ for 6 h. EB—ethylbenzene.

2.2 助剂 Li 的作用

助剂 Li 含量对 Fe(3.0)-Li/AC 催化剂上 CO₂ 气氛下乙苯脱氢反应性能的影响如图 3 所示. 由图可见, 乙苯转化率和苯乙烯收率先随着 Li 含量的增加而增加, 当 Li 含量为 0.6 mmol/g 时, 乙苯转化率和苯乙烯收率达到最大, 分别为 65.4% 和 62.9%;

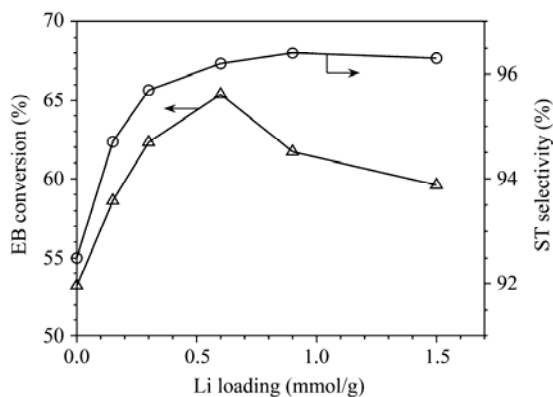


图 3 Li 含量对 CO_2 气氛下 $\text{Fe}(3.0)\text{-Li}/\text{AC}$ 催化剂上的乙苯转化率和苯乙烯选择性的影响

Fig. 3. Effect of Li loading on conversion of EB and selectivity for ST under CO_2 over $\text{Fe}(3.0)\text{-Li}/\text{AC}$ catalyst. Reaction conditions: 550°C , 0.1 MPa , $W/F = 3.57\text{ (g-h)/mol}$, $n(\text{CO}_2)/n(\text{EB}) = 20$, reaction time 1 h. ST—styrene.

表 2 不同气氛下 AC , $\text{Fe}(3.0)/\text{AC}$ 和 $\text{Fe}(3.0)\text{-Li}(0.6)/\text{AC}$ 催化剂上乙苯脱氢反应性能比较
Table 2 EB dehydrogenation under CO_2 or N_2 over AC , $\text{Fe}(3.0)/\text{AC}$ and $\text{Fe}(3.0)\text{-Li}(0.6)/\text{AC}$

Catalyst	Under CO_2			Under N_2		
	EB conversion (%)	ST yield (%)	ST selectivity (%)	EB conversion (%)	ST yield (%)	ST selectivity (%)
AC	10.9	10.1	92.7	10.5	9.4	89.5
$\text{Fe}(3.0)/\text{AC}$	53.2	49.2	92.5	46.0	38.4	83.5
$\text{Fe}(3.0)\text{-Li}(0.6)/\text{AC}$	65.4	62.9	96.2	49.5	45.2	91.3

Reaction conditions were the same as in Fig. 3 except that $n(\text{N}_2)/n(\text{EB}) = 20$ for the reactions under N_2 .

与热力学计算结果相一致^[20], CO_2 气氛下各催化剂上的苯乙烯收率明显高于 N_2 气氛下的, 表明 CO_2 能显著地促进乙苯脱氢反应. CO_2 的促进作用可用 CO_2 与 N_2 气氛下的苯乙烯收率之比 $Y_{\text{ST}}(\text{CO}_2)/$

然后随着 Li 含量的进一步增加, 催化活性有所降低. 苯乙烯选择性随 Li 含量的增加略微提高. Li 含量过高, 可能会覆盖 Fe 活性中心, 导致催化活性降低.

AC , $\text{Fe}(3.0)/\text{AC}$ 和 $\text{Fe}(3.0)\text{-Li}(0.6)/\text{AC}$ 在 CO_2 和 N_2 气氛下对乙苯脱氢反应的催化性能比较如表 2 所示. 不负载活性组分的 AC 载体在两种气氛下的催化活性都很低. 在 CO_2 气氛下, 随着 Fe 的引入, 乙苯转化率和苯乙烯收率大幅度提高; 添加 Li 助剂后, 乙苯转化率和苯乙烯收率进一步增加, 苯乙烯选择性也稍有提高. 在 N_2 气氛下, 随着 Fe 的引入, 乙苯转化率和苯乙烯收率也明显提高, 但苯乙烯选择性有所降低; 添加 Li 助剂后, 乙苯转化率和苯乙烯收率进一步增加, 苯乙烯选择性也明显提高.

$Y_{\text{ST}}(\text{N}_2)$ 表示. $\text{Fe}(3.0)/\text{AC}$ 催化剂上的 $Y_{\text{ST}}(\text{CO}_2)/Y_{\text{ST}}(\text{N}_2)$ 为 1.3, 而 $\text{Fe}(3.0)\text{-Li}(0.6)/\text{AC}$ 催化剂上的 $Y_{\text{ST}}(\text{CO}_2)/Y_{\text{ST}}(\text{N}_2)$ 为 1.4, 可见 Li 助剂的添加也提高了 CO_2 对乙苯脱氢的促进作用.

对 $\text{Fe}(3.0)/\text{AC}$ 和 $\text{Fe}(3.0)\text{-Li}(0.6)/\text{AC}$ 催化剂的稳定性做了进一步的考察, 如图 4 所示. CO_2 气氛下乙苯脱氢时, 与 $\text{Fe}(3.0)/\text{AC}$ 催化剂相比, $\text{Fe}(3.0)\text{-Li}(0.6)/\text{AC}$ 催化剂上的苯乙烯收率明显提高, 苯乙烯选择性也略微增加 ($>95\%$). 随着反应的进行, 苯乙烯收率均逐渐降低, 但 $\text{Fe}(3.0)\text{-Li}(0.6)/\text{AC}$ 催化剂上苯乙烯收率下降明显趋缓, 这说明 Li 的添加也减缓了催化剂失活.

2.3 反应温度对 $\text{Fe}(3.0)\text{-Li}(0.6)/\text{AC}$ 催化剂性能的影响

反应温度对 CO_2 气氛下 $\text{Fe}(3.0)\text{-Li}(0.6)/\text{AC}$ 催化剂上的乙苯转化率、苯乙烯收率和选择性的影响如图 5 所示. 当温度从 500°C 上升到 550°C 时, 苯乙烯收率从 43.7% 增加到 62.9% , 苯乙烯选择性从 98.4% 降至 96.2% ; 当反应温度从 550°C 上升到 600°C 时,

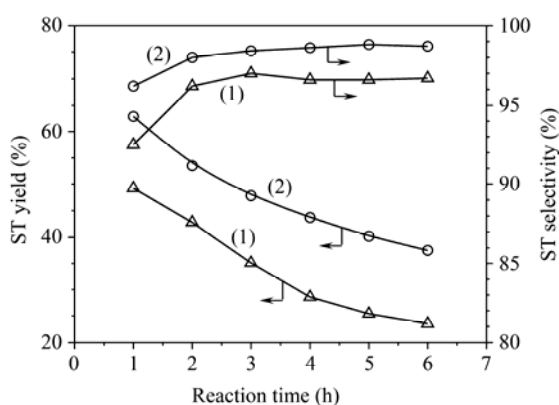


图 4 CO_2 气氛下 $\text{Fe}(3.0)/\text{AC}$ 和 $\text{Fe}(3.0)\text{-Li}(0.6)/\text{AC}$ 催化剂上的苯乙烯收率和选择性随反应时间的变化

Fig. 4. Yield of ST and selectivity for ST with the time on stream for EB dehydrogenation under CO_2 over $\text{Fe}(3.0)/\text{AC}$ (1) and $\text{Fe}(3.0)\text{-Li}(0.6)/\text{AC}$ (2) catalysts. Reaction conditions were the same as in Fig. 3 except the reaction time.

苯乙烯收率仅仅从 62.9% 增加到 65.6%, 然而苯乙烯选择性却从 96.2% 降至 89.7%; 继续增加反应温度, 苯乙烯选择性大幅降低, 苯乙烯收率也减少. 这表明, 反应温度过高时, 乙苯和苯乙烯的热裂解加剧, 苯乙烯收率降低; 反应温度以 550 °C 为宜.

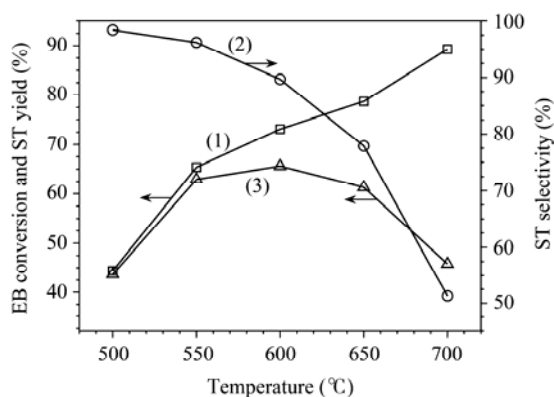


图 5 反应温度对 CO₂ 气氛下 Fe(3.0)-Li(0.6)/AC 催化剂上乙苯转化率、苯乙烯收率和选择性的影响

Fig. 5. Effect of reaction temperature on conversion of EB, yield of ST, and selectivity for ST under CO₂ over Fe(3.0)-Li(0.6)/AC catalyst. (1) EB conversion; (2) ST selectivity; (3) ST yield. Reaction conditions were the same as in Fig. 3 except the reaction temperature.

2.4 W/F 对 Fe(3.0)-Li(0.6)/AC 催化剂性能的影响

图 6 为 W/F 对 CO₂ 气氛下 Fe(3.0)-Li(0.6)/AC 催化剂上的乙苯转化率、苯乙烯收率和选择性的影响. 在实验过程中, 乙苯流速恒定(0.5 ml/h), 通过改变

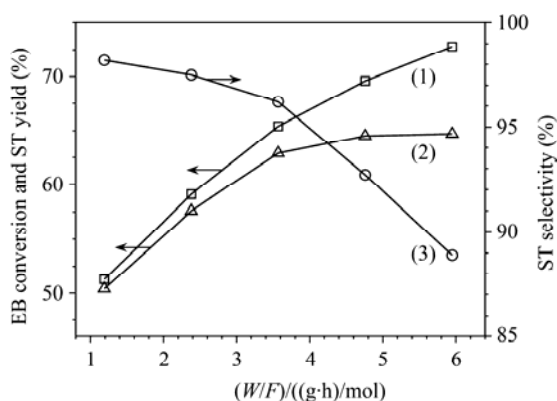


图 6 W/F 对 CO₂ 气氛下 Fe(3.0)-Li(0.6)/AC 催化剂上的乙苯转化率、苯乙烯收率和选择性的影响

Fig. 6. Effect of W/F on conversion of EB, yield of ST, and selectivity for ST for EB dehydrogenation under CO₂ over Fe(3.0)-Li(0.6)/AC catalyst. (1) EB conversion; (2) ST yield; (3) ST selectivity. Reaction conditions were the same as in Fig. 3 except W/F.

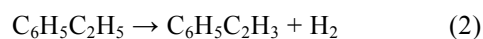
催化剂的用量来改变 W/F. 当 W/F 从 1.19 (g·h)/mol 增加到 3.57 (g·h)/mol 时, 乙苯转化率和苯乙烯收率分别从 51.3% 和 50.4% 增加到 65.4% 和 62.9%, 苯乙烯选择性从 98.2% 降至 96.2%; 进一步增加 W/F, 乙苯转化率继续增加, 苯乙烯收率基本保持恒定, 而苯乙烯选择性大幅降低. 过大的 W/F 值, 会加剧乙苯和苯乙烯热裂解; 适宜的 W/F 为 3.57 (g·h)/mol.

2.5 CO₂ 对乙苯脱氢的促进作用

在 CO₂ 气氛下进行乙苯脱氢反应, Fe(3.0)/AC 和 Fe(3.0)-Li(0.6)/AC 催化剂上的苯乙烯收率都明显高于在 N₂ 气氛下的, 并且催化剂失活也得到减缓. CO₂ 气氛下乙苯脱氢反应路径可分为两种^[2,16,26,27]: 一种是一步法, 即催化剂的氧化循环作用机制, CO₂ 直接参与乙苯的脱氢反应,



另一种是两步法, 即乙苯脱氢与逆水煤气偶合反应作用机制, CO₂ 通过逆水煤气变换移走脱氢反应生成的氢,



在 CO₂ 气氛下 Fe(3.0)/AC 和 Fe(3.0)-Li(0.6)/AC 催化剂上乙苯脱氢反应过程中, 可同时检测到 CO, H₂ 和 H₂O, 并且 CO₂ 能保持催化剂表面铁物种在高价态(图 2); 同时, Fe 基催化剂对逆水煤气变换也具有较好的催化活性. 这些结果说明, 对于 CO₂ 气氛下进行乙苯脱氢反应, 上述两种脱氢路径可能同时存在. 因此, CO₂ 的促进作用可归因于: (1) CO₂ 气氛下, CO₂ 能将表面铁物种维持在具有较高活性的价态(Fe₃O₄)上, 避免在脱氢反应过程中被还原; (2) 通过逆水煤气变换反应, CO₂ 能移去乙苯脱氢反应生成的 H₂, 推动化学平衡, 尤其是在乙苯转化率较高时, 能显著促进乙苯脱氢反应.

3 结论

Fe/AC 催化剂在 CO₂ 气氛下对乙苯脱氢反应具有良好的催化性能; 添加助剂 Li 后, 在 Fe-Li/AC 催化剂上进行反应, 乙苯转化率和苯乙烯收率明显提高, 催化剂失活减缓, CO₂ 的促进作用得到增强. 助剂 Li 的添加增加了催化剂的比表面, 提高了活性组分的分散度, 增强了催化剂的碱性和 CO₂ 的吸附能力, 减缓了活性相 Fe₃O₄ 的还原, 从而提高了催化

剂的反应性能。CO₂气氛下 Fe-Li/AC 催化剂上乙苯脱氢反应的催化活性明显高于 N₂ 气氛下的, 表明 CO₂ 促进了乙苯脱氢反应, 其原因为 CO₂ 能保持表面铁物种在高价态和在线去除乙苯脱氢反应生成的氢。

参 考 文 献

- 1 Lee E H. *Catal Rev*, 1973, **8**: 285
- 2 Mimura N, Takahara I, Saito M, Hattori T, Ohkuma K, Ando M. *Catal Today*, 1998, **45**: 61
- 3 Sakurai Y, Suzaki T, Nakagawa K, Ikenaga N, Aota H, Suzuki T. *J Catal*, 2002, **209**: 16
- 4 Sakurai Y, Suzaki T, Ikenaga N, Suzuki T. *Appl Catal A*, 2000, **192**: 281
- 5 Badstube T, Papp H, Kustrowski P, Dziembaj R. *Catal Lett*, 1998, **55**: 169
- 6 Badstube T, Papp H, Dziembaj R, Kustrowski P. *Appl Catal A*, 2000, **204**: 153
- 7 Sun A L, Qin Z F, Wang J G. *Appl Catal A*, 2002, **234**: 179
- 8 Kustrowski P, Lasocha A, Majda D, Tomaszewska D, Dziembaj R. *Solid State Ionics*, 2001, **141-142**: 237
- 9 Mimura N, Takahara I, Saito M, Sasaki Y, Murata K. *Catal Lett*, 2002, **78**: 125
- 10 Carja G, Nakamura R, Aida T, Niiyama H. *J Catal*, 2003, **218**: 104
- 11 Ye X N, Ma N, Hua W M, Yue Y H, Miao C X, Xie Z K, Gao Z. *J Mol Catal A*, 2004, **217**: 103
- 12 Mimura N, Saito M. *Catal Lett*, 1999, **58**: 59
- 13 Chang J S, Vislovskiy V P, Park M S, Hong D Y, Yoo J S, Park S E. *Green Chem*, 2003, **5**: 587
- 14 Park M S, Vislovskiy V P, Chang J S, Shul Y G, Yoo J S, Park S E. *Catal Today*, 2003, **87**: 205
- 15 Saito M, Kimura H, Mimura N, Wu J, Murata K. *Appl Catal A*, 2003, **239**: 71
- 16 Sun A L, Qin Z F, Chen S W, Wang J G. *J Mol Catal A*, 2004, **210**: 189
- 17 Sun A L, Qin Z F, Chen S W, Wang J G. *Catal Today*, 2004, **93-95**: 273
- 18 Chen S W, Qin Z F, Xu X F, Wang J G. *Appl Catal A*, 2006, **302**: 185
- 19 Chen S W, Qin Z F, Sun A L, Wang J G. *J Natur Gas Chem*, 2006, **15**: 11
- 20 Qin Z F, Liu J G, Sun A L, Wang J G. *Ind Eng Chem Res*, 2003, **42**: 1329
- 21 Li H Y, Yue Y H, Miao C X, Xie Z K, Hua W M, Gao Z. *Catal Commun*, 2007, **8**: 1317
- 22 叶兴南, 华伟明, 乐英红, 缪长喜, 谢在库, 高滋. 催化学报(Ye X N, Hua W M, Yue Y H, Miao Ch X, Xie Z K, Gao Z. *Chin J Catal*), 2004, **25**: 581
- 23 李惠云, 乐英红, 缪长喜, 谢在库, 华伟明, 高滋. 催化学报(Li H Y, Yue Y H, Miao C X, Xie Z K, Hua W M, Gao Z. *Chin J Catal*), 2006, **27**: 4
- 24 李文英, 李晓红, 宋瑞伟. 催化学报(Li W Y, Li X H, Song R W. *Chin J Catal*), 2006, **27**: 1117
- 25 张维光, 葛欣, 孙磊, 王喜章, 沈俭一. 催化学报(Zhang W G, Ge X, Sun L, Wang X Zh, Shen J Y. *Chin J Catal*), 2000, **21**: 27
- 26 蔡卫权, 李会泉, 张懿. 化学进展(Cai W Q, Li H Q, Zhang Y. *Prog Chem*), 2004, **16**: 406
- 27 Qiao Y Y, Miao C X, Yue Y H, Xie Z K, Yang W M, Hua W M, Gao Z. *Microporous Mesoporous Mater*, 2009, **119**: 150