

# TiO<sub>2</sub> 助剂对乙苯脱氢催化剂性能的影响

李孝慈, 奚志文, 刘 行, 李 明, 郝志显, 朱志荣

(同济大学化学科学与工程学院, 上海 200092)

**摘要** 研究了 TiO<sub>2</sub> 助剂对乙苯脱氢催化剂的结构和其催化性能的影响以及对催化剂中铁钾尖晶石活性相形成的作用, 并对催化剂的物理化学性质进行了表征. 表征结果表明, 引入适量的 TiO<sub>2</sub> 能显著促进催化剂中活性相 K<sub>2</sub>Fe<sub>22</sub>O<sub>34</sub> 的形成, 减小 CeO<sub>2</sub> 的晶粒尺寸, 提高其在催化剂中的分散性; 另一方面, 添加助剂 TiO<sub>2</sub> 后可以降低 CeO<sub>2</sub> 和活性相 K<sub>2</sub>Fe<sub>22</sub>O<sub>34</sub> 的还原温度, 为反应提供更多的氧缺位和酸碱中心, 提高了催化剂乙苯脱氢反应的活性.

**关键词** 乙苯; 催化脱氢; 苯乙烯; 铁钾尖晶石; 二氧化钛

**中图分类号** O643 **文献标志码** A

苯乙烯是生产塑料、橡胶和树脂等产品的重要有机原料<sup>[1,2]</sup>, 为仅次于聚乙烯(PV)、聚氯乙烯(PVC)和环氧乙烷(EO)的第四大乙烯衍生产品. 苯乙烯的生产方法主要有乙苯催化脱氢法和乙苯共氧化法, 这 2 种方法生产的苯乙烯产量分别占苯乙烯总产量的 85% 和 15%<sup>[3]</sup>. 目前, 乙苯催化脱氢工业生产中使用 Fe-K-Ce-Mo 等金属氧化物作为催化剂, 在催化剂的制备过程中, 原料中的铁氧化物、钾氧化物在高温焙烧下生成尖晶石 K<sub>2</sub>Fe<sub>22</sub>O<sub>34</sub>, 其被认为是催化剂在反应中活性相的前驱体<sup>[4]</sup>, 对脱氢反应起到重要作用. Muhler 等<sup>[5-7]</sup> 则把活化态催化剂设想为 KFeO<sub>2</sub>/K<sub>2</sub>Fe<sub>22</sub>O<sub>34</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 多相动态体系, 其中 KFeO<sub>2</sub> 为活性相, K<sub>2</sub>Fe<sub>22</sub>O<sub>34</sub> 为储钾相, 钾动态平衡于 KFeO<sub>2</sub> 和 K<sub>2</sub>Fe<sub>22</sub>O<sub>34</sub> 之间. 催化剂反应前含有 K<sub>2</sub>Fe<sub>22</sub>O<sub>34</sub> 相的比例与催化剂的催化性能呈正比<sup>[8]</sup>.

催化剂的过量积碳和钾流失被认为是乙苯脱氢催化剂失活的 2 个主要原因<sup>[9]</sup>. 前者可以通过在生产过程中通入水蒸气来去除积炭, 而后者却是不可逆的, 但可以通过掺杂其它金属达到显著减缓钾流失的效果. 优化催化剂需要引入适量的助剂, 添加助剂 Ce 可以提高催化剂的抗积碳能力和收率<sup>[10-12]</sup>, Cr 和 Al 被认为是结构助剂, 因为它们可以进入 Fe<sup>3+</sup> 化合物中<sup>[5,13]</sup>, Mg 可以增强催化剂的稳定性和选择性, 其它助剂则具有有利于尖晶石的生成和在低水油比下稳定相态的作用<sup>[3,14]</sup>. 祝以湘等<sup>[15]</sup> 发现在催化剂中添加 MgO 可以使多铁酸钾相的形成温度降低约 200 °C. 而催化体系中其它金属助剂对 K<sub>2</sub>Fe<sub>22</sub>O<sub>34</sub> 晶相形成的影响和反应效果却鲜见报道. 在反应条件下, 催化剂含量最多的两相 K<sub>2</sub>Fe<sub>22</sub>O<sub>34</sub> 和 CeO<sub>2</sub> 会发生一定程度的还原, Fe<sup>3+</sup> 部分被还原成 Fe<sup>2+</sup><sup>[5,6,13]</sup>, Ce<sup>4+</sup> 部分被还原成 Ce<sup>3+</sup><sup>[16,17]</sup>, 适量的 Ce<sup>3+</sup> 和 Fe<sup>3+</sup> 在乙苯脱氢反应中起到酸碱协同作用, 同时提供大量的晶格氧缺位, 提高了反应活性. 本文以目前工业催化剂中主要使用的 Mg, Mo, Ce, Ca 和 Ti 金属添加剂制备了一系列催化剂, 探究了助剂 TiO<sub>2</sub> 对铁钾尖晶石形成的影响; 并研究了 TiO<sub>2</sub> 对乙苯脱氢催化剂结构和催化性能的影响.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

乙苯(分析纯)、氧化铁(化学纯)、碳酸钾(化学纯)、氧化镁(分析纯)、氧化钙(化学纯)、钼酸铵(分析纯)和二氧化钛(分析纯)均为国药集团化学试剂有限公司产品; 硝酸铈(化学纯, 纯度 99.0%),

收稿日期: 2016-12-16. 网络出版日期: 2017-06-02.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 91534115)资助.

联系人简介: 朱志荣, 男, 博士, 研究员, 主要从事工业催化方面的研究. E-mail: zhuzhirong@tongji.edu.cn

上海晶纯生化科技股份有限公司提供.

Laballiance Series III型微量计量泵(天津兰博实验仪器设备有限公司); HEWLETT 5890 PACHARD SERIES II型气相色谱仪(惠普上海分析仪器有限公司), 配有  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和 FFAP 色谱柱, FID 检测器.

## 1.2 催化剂的制备

按配比称量各种金属氧化物、粘结剂和制孔剂, 放入高速粉碎机中粉碎并混合均匀, 加入一定量的去离子水混合搅拌, 捏合成团, 挤成条型, 在  $80\text{ }^\circ\text{C}$  烘箱中老化 12 h; 最后放入管式炉中, 在空气氛围下经 3 h 升温至  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , 并恒温焙烧 3 h, 筛选后得到黏结成型的催化剂. 催化剂颗粒为圆柱状, 横断面直径为 1.5 mm, 颗粒长度为 2~4 mm, 其中  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{O}/\text{CeO}_2/\text{MgO}/\text{CaO}/\text{Mo}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  质量比为 72:12:10:2:2:2: $X$  ( $X$  分别为 0, 0.1, 0.2 和 0.5), 所制得的催化剂分别记为 Cat, Cat-1Ti, Cat-2Ti, Cat-5Ti.

## 1.3 催化剂活性评价

催化剂的性能评价在微型固定床催化反应器上进行. 先将适量的玻璃珠装入内径为 1.5 cm 的不锈钢反应管的底部, 再将 5.0 mL 催化剂颗粒装入反应管中, 上层盖上玻璃珠, 使催化剂处于反应管中部. 然后通入氮气, 确保气流均匀流过催化剂床层, 保持一定的载气流速、反应压力位常压. 由程序升温控制仪精准控制床层温度, 由 2 台泵将乙苯和水送入反应器中进行反应. 实验中所使用的催化剂在  $620\text{ }^\circ\text{C}$  下进行反应, 反应产物经气、液分离后, 采用气相色谱仪分析其组成.

## 1.4 催化剂的表征

催化剂的晶体结构采用德国 Bruker 公司 D8 Focus 型 X 射线衍射仪测定. 仪器使用  $\text{Cu K}\alpha$  射线, 石墨单色器, 管电压和管电流分别为 40 kV 和 40 mA, 扫描范围  $10^\circ\sim 70^\circ$ , 扫描速度  $5^\circ/\text{min}$ .

在日本 Hitachi 公司 S-4800 型场发射扫描电子显微镜(SEM)上进行样品的观测.

催化剂比表面积和孔容的测定在 Micromeritics 公司 TRISTAR 2460 型全孔比表面积/孔径测试仪上进行. 称取约 0.1 g 样品, 在  $50\text{ }^\circ\text{C}$  下真空脱气 30 min, 然后将温度升高至  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , 真空脱气 3 h, 在  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  下得到吸附-脱附等温线.

XPS 测试在日本岛津-Kratos 公司 AXIS Ultra DLD 型 X 射线光电子能谱仪上进行. 测试采用 Al Mg 靶, 高压 1486.6 eV, 通能 20 eV, 以  $\text{C}_{1s}$  (284.7 eV) 为基准进行结合能校正.

程序升温还原(TPR)测试在 Micromeritics 公司 AutoChem II 2920 型全自动化学吸附仪上进行. 催化剂样品(约 50 mg)在流速为 50 mL/min, 还原气体为 5%  $\text{H}_2$ -95% Ar 气氛下进行测试, 从室温升温至  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , 升温速率为  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ .

# 2 结果与讨论

## 2.1 催化剂的表面性质和形貌

表 1 列出了通过 BET(Brunauer-Emmett-Teller)法测定的掺杂不同含量  $\text{TiO}_2$  的催化剂的比表面积和孔容、孔径. 可以看出, Cat-1Ti 催化剂样品的比表面积及孔容、孔径是最大的; 与不掺杂  $\text{TiO}_2$  的样品相比,  $\text{TiO}_2$  含量较高的催化剂的比表面积和孔容、孔径随着掺杂量的提高而减小. 这说明掺杂微量的  $\text{TiO}_2$  有利于提高催化剂的比表面积、孔容和孔径.

**Table 1 Data of surface area and pore structure from nitrogen adsorption of various catalysts**

Catalyst	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Pore volume/ $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	Average pore diameter/nm	$I_{\text{Ce}_{3d}}/I_{\text{Fe}_{2p}}$
Cat	9.80	0.0445	18.183	0.259
Cat-1Ti	13.50	0.0672	19.893	0.601
Cat-2Ti	8.16	0.0414	17.921	0.598
Cat-5Ti	5.83	0.0236	16.212	0.542

图 1 为掺杂不同含量  $\text{TiO}_2$  催化剂的 SEM 照片, 可以看出, 掺杂  $\text{TiO}_2$  助剂前后的催化剂样品均存在明显的尖晶石结构, 有明显的晶粒界面. 其中, 掺杂  $\text{TiO}_2$  后得到的催化剂比其它催化剂样品的颗粒更小, 晶粒界面清晰且结构疏松, 而未掺杂  $\text{TiO}_2$  的催化剂结构较为致密. 这说明掺杂微量的  $\text{TiO}_2$  有利于得到结构疏松、晶粒界面清晰的催化剂.

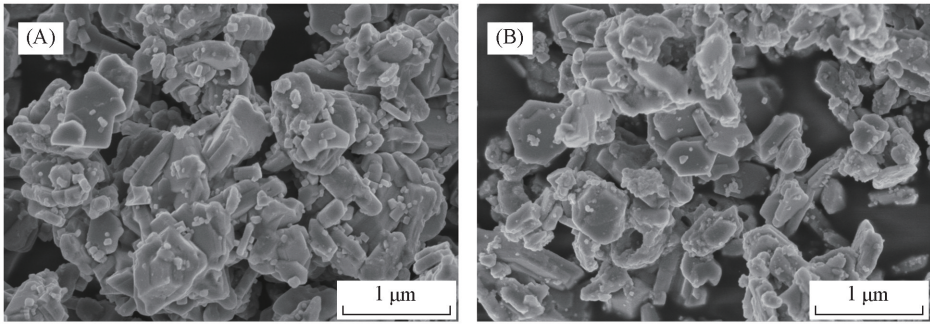


Fig.1 SEM images of Cat(A) and Cat-1Ti(B)

## 2.2 催化剂的结构性质

图2为掺杂不同含量TiO<sub>2</sub>(0~0.5%)催化剂的XRD谱图.从图2可以看出,CeO<sub>2</sub>和K<sub>2</sub>Fe<sub>22</sub>O<sub>34</sub>是催化剂中的主要存在相.催化剂在掺杂助剂TiO<sub>2</sub>后,K<sub>2</sub>Fe<sub>22</sub>O<sub>34</sub>的特征衍射峰强度相对于CeO<sub>2</sub>的特征峰强度明显提升,且随着TiO<sub>2</sub>掺杂量的提高,这一变化程度呈减小的趋势,说明适量的TiO<sub>2</sub>的掺杂会促进K<sub>2</sub>Fe<sub>22</sub>O<sub>34</sub>相的生成.但过量的TiO<sub>2</sub>却不利于K<sub>2</sub>Fe<sub>22</sub>O<sub>34</sub>活性相的生成,这也解释了催化剂的催化效果随TiO<sub>2</sub>掺杂含量的升高而下降的现象.样品在2θ为28.5°,33.13°和56.4°处均出现了CeO<sub>2</sub>的特征峰,但这些峰的半峰宽不同,掺杂TiO<sub>2</sub>催化剂的CeO<sub>2</sub>晶粒的半峰宽加大,说明晶粒尺寸减小.根据谢乐(Scherrer)公式计算,未掺杂TiO<sub>2</sub>催化剂的CeO<sub>2</sub>晶粒的平均尺寸为49.3 nm,而掺杂0.1%,0.2%和0.5%的TiO<sub>2</sub>后,晶粒平均尺寸分别为22.5,26.3和27.4 nm.这说明适量的引入TiO<sub>2</sub>可以明显减小CeO<sub>2</sub>的晶粒大小并且提高其在催化剂中的分散性.Ce在乙苯脱氢反应中部分以Ce<sup>3+</sup>的形式存在,Ce<sup>3+</sup>/Ce<sup>4+</sup>的氧化还原循环能够给催化剂的活性相提供晶格氧并且促进活性位处的电子转移<sup>[17,18]</sup>.Dulamita等<sup>[13]</sup>认为高分散的CeO<sub>2</sub>增加了催化剂表面的酸碱位和氧化还原活性位,这同样解释了引入TiO<sub>2</sub>后催化剂具有更高的反应活性的原因.

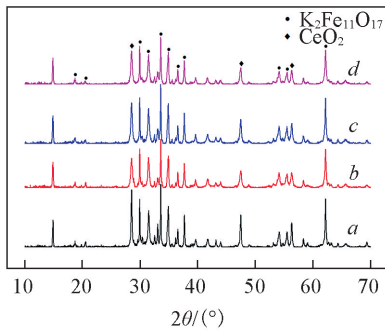


Fig.2 XRD patterns of the catalysts with different TiO<sub>2</sub> contents

a. Cat; b. Cat-1Ti; c. Cat-2Ti; d. Cat-5Ti.

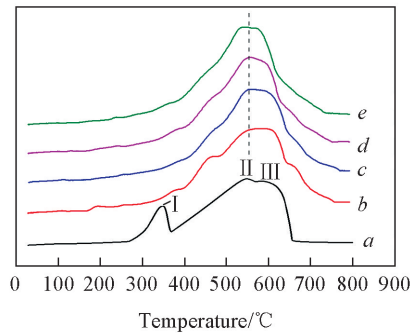


Fig.3 TPR profiles of the catalysts with different TiO<sub>2</sub> contents

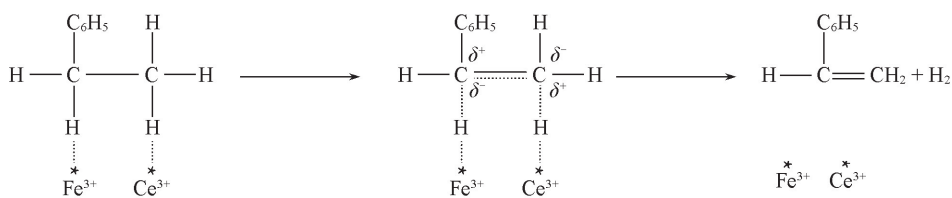
a. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; b. Cat; c. Cat-1Ti; d. Cat-2Ti; e. Cat-5Ti.

## 2.3 催化剂的还原性能

图3是催化剂样品和纯氧化铁的程序升温还原(TPR)谱图.从图3谱线a可以看出,铁红(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)的TPR谱线(图3谱线a)有2个大还原峰,峰I(350℃)是由Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>还原成Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>产生,第二个宽峰(400~600℃)可以分成峰II和III,分别对应于Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>还原成FeO以及FeO还原成Fe单质的过程<sup>[19]</sup>.尖晶石型铁酸盐中的Fe<sup>3+</sup>可先被还原至低价态Fe<sup>2+</sup>,生成氧缺位的复合氧化物MFe<sub>2</sub>O<sub>4-δ</sub>(δ<1),而后继续还原成固溶体M<sub>2</sub>O<sub>x</sub>-FeO,最终生成单质Fe和M<sup>[20]</sup>.催化剂样品在350~800℃之间有1个大而宽的还原峰并且在380,460和550℃有2个肩峰.催化剂的前4个还原峰分别对应未生成尖晶石的Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>还原成Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(380℃),K<sub>2</sub>Fe<sub>22</sub>O<sub>34</sub>中的部分Fe<sup>3+</sup>被还原成Fe<sup>2+</sup>形成含氧缺位的尖晶石结构(460℃),继续还原得到固溶体K<sub>2</sub>O-FeO(550℃),FeO最终还原成单质Fe(600℃).在150~400℃低温段的小峰可归因于催化剂中助剂成分CuO还原成Cu.这说明K<sub>2</sub>O和其它助剂的加入使催化剂中

$\text{Fe}_2\text{O}_3$  基本上都形成了  $\text{K}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}$  尖晶石, 纯氧化铁中的还原峰 I 从  $340\text{ }^\circ\text{C}$  向高温方向移动至催化剂样品的  $380\text{ }^\circ\text{C}$ , 说明复合氧化物增强了金属组分之间的作用. 而  $\text{TiO}_2$  的添加可以进一步促进  $\text{K}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}$  尖晶石的生成,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的还原峰进一步降低. 而随着  $\text{TiO}_2$  加入量的增加, 催化剂的 TPR 曲线逐渐向左偏移, 说明过量  $\text{TiO}_2$  的加入反而使催化剂易被还原. 位于  $650\text{ }^\circ\text{C}$  的峰可归因于催化剂  $\text{CeO}_2$  被部分还原成  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  [21,22], 添加助剂  $\text{TiO}_2$  后催化剂样品的  $\text{CeO}_2$  还原峰向低温方向偏移, 使其在反应温度 ( $620\text{ }^\circ\text{C}$ ) 下可以提供更多的晶格氧缺位.

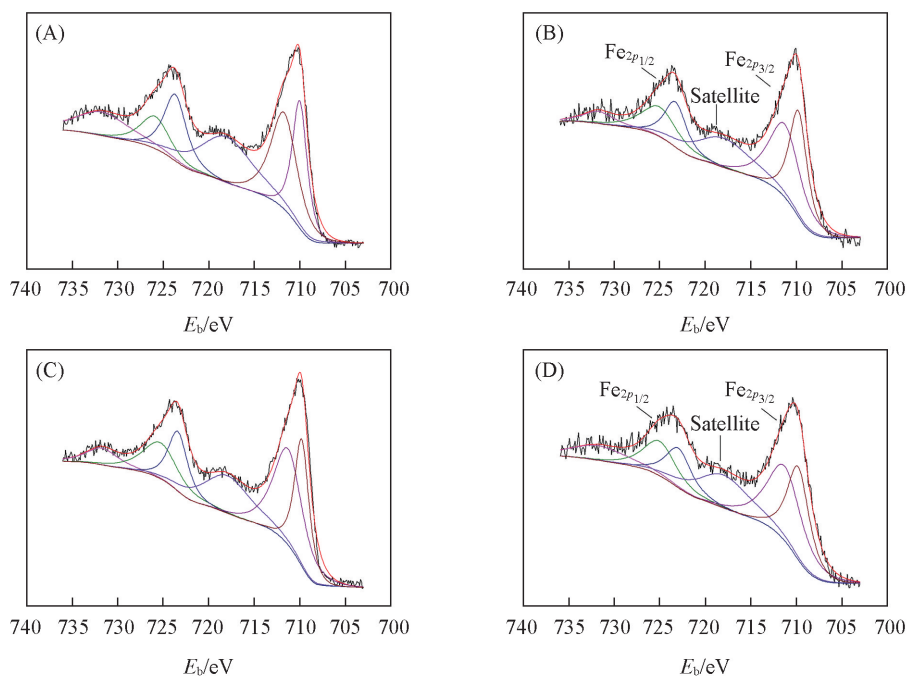
$\text{CeO}_2$  是一种性能优异的储氧物质, 其特殊的晶体结构可以给整个系统提供或存储氧 [6,23]. 在传统碱性机理中,  $\text{Fe}^{3+}\text{-O-Ce}^{4+}$  体系中的  $\text{Ce}^{4+}$  可以起到氧化乙苯脱氢的作用. 而当  $\text{Ce}^{4+}$  在反应条件下被  $\text{H}_2$  还原后,  $\text{Fe}^{3+}\text{-O-Ce}^{3+}$  体系中的  $\text{Ce}^{3+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  则起到酸碱协同作用, 由其中的  $\text{Fe}^{3+}$  提供酸性位,  $\text{Ce}^{3+}$  提供碱性位 [17,24]. 在这样一个活性中心, 会同时发生 2 个现象: 乙基的  $\alpha\text{-H}$  与催化剂的酸中心发生相互作用,  $\beta\text{-H}$  与碱中心发生作用 (见 Scheme 1), 而芳香环在过渡状态下会带正电荷并保持一种稳定的状态.



**Scheme 1** Dehydrogenation mechanism of ethylbenzene on the  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Ce}^{3+}$  acid-base active sites

## 2.4 催化剂的 XPS 表征

图 4 为催化剂样品反应前后的  $\text{Fe}_{2p}$  XPS 谱图.  $\text{K}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}$  的  $\text{Fe}_{2p}$  XPS 谱图与铁氧化物的 XPS 谱图非常相似 [25], 只是  $2p_{3/2}$  位置向低结合能方向存在轻微的偏移. 对催化剂样品掺杂助剂  $\text{TiO}_2$  前后的 XPS  $\text{Fe}_{2p}$  和  $\text{Ce}_{3d}$  进行分析发出, 掺杂  $\text{TiO}_2$  后催化剂 Cat-1Ti 表面的 XPS 强度比例  $I(\text{Ce}_{3d})/I(\text{Fe}_{2p}) = 0.601$ , 大于未掺杂  $\text{TiO}_2$  的催化剂样品 [ $I(\text{Ce}_{3d})/I(\text{Fe}_{2p}) = 0.259$ ]. 这一数值可以用来衡量某一特定晶相或混合组分的某一成分 (通常是有较好分散性的小颗粒晶体) 的表面分散性 [13], 表明掺杂  $\text{TiO}_2$  后致使更多的  $\text{CeO}_2$  分散在催化剂的表面, 这也与 XRD 分析结果相符, 加入  $\text{TiO}_2$  后催化剂中形成的  $\text{CeO}_2$  晶粒更



**Fig.4**  $\text{Fe}_{2p}$  XPS spectra of the catalysts Cat (A, B) and Cat-1Ti (C, D) after being used for 5 h (A, C) and 10 h (B, D)

小,提高了其在催化剂中的分散性. 根据 Barbieri 等<sup>[26]</sup>的报道, Fe<sup>3+</sup>和 Fe<sup>2+</sup>的结合能分别为 711.3 和 709.8 eV. 主峰 2p<sub>3/2</sub>可以看成是 Fe<sup>2+</sup>和 Fe<sup>3+</sup>峰的叠加,通过分峰拟合发现,在反应 5 h 后催化剂中 Fe<sup>3+</sup>和 Fe<sup>2+</sup>的比例基本没有差别. 而经过 10 h 反应后,添加 TiO<sub>2</sub> 的 Cat-1Ti 样品中 Fe<sup>3+</sup>和 Fe<sup>2+</sup>的比例为 1.25,而 Cat 中为 1.20, Cat-1Ti 中 Fe<sup>2+</sup>的含量反而减少了. 这说明催化剂在反应初期,部分 Fe<sup>3+</sup>被还原成了 Fe<sup>2+</sup>,在活化过程中催化剂表面的 Fe<sup>3+</sup>容易进入一个氧化还原过程(Fe<sup>3+</sup>部分被还原成 Fe<sup>2+</sup>)<sup>[13]</sup>,而含 TiO<sub>2</sub> 的催化剂在经过更短的时间就能进入 Fe<sup>3+</sup>与 Fe<sup>2+</sup>动态平衡的状态. Muhler 等<sup>[5,6]</sup>认为,在反应条件下 K<sub>2</sub>Fe<sub>22</sub>O<sub>34</sub>相处于不稳定的状态,尖晶石中的部分 Fe<sup>3+</sup>被还原成了 Fe<sup>2+</sup>. 尖晶石的部分还原给乙苯脱氢反应提供了更多的晶格氧缺位,而掺杂 TiO<sub>2</sub> 则可以加快这一过程,这可能是含 Ti 催化剂更快拥有稳定反应活性的主要原因.

## 2.5 催化剂的乙苯脱氢反应活性

通常,乙苯脱氢催化剂都具有一段反应初始活化期,催化剂掺杂 TiO<sub>2</sub> 后的催化活性如图 5 所示. 可见,催化剂在添加不同含量 TiO<sub>2</sub> 助剂后,在反应初期催化活性提升会更快,而对选择性的影响并不大. Cat-1Ti 的反应活性与其它催化剂存在显著差异,拥有更高的初始活性及稳定反应活性,这是因为催化剂在掺杂 TiO<sub>2</sub> 后,在反应条件下可以获得更多的 Fe<sup>3+</sup>和 Ce<sup>3+</sup>酸碱中心和晶格氧缺位,提升了反应的转化率并且缩短反应活化时间. 而催化剂 Cat-2Ti 和 Cat-5Ti 随着 TiO<sub>2</sub> 含量的增加则活性下降,这是因为继续添加 TiO<sub>2</sub> 会导致催化剂比表面积持续下降,并且降低了催化剂的还原温度. 以上结果说明掺杂少量的 TiO<sub>2</sub> 可以显著提高催化剂的乙苯脱氢反应活性,并快速达到稳定的反应活性,但过多的掺杂反而会使转化率有所降低.

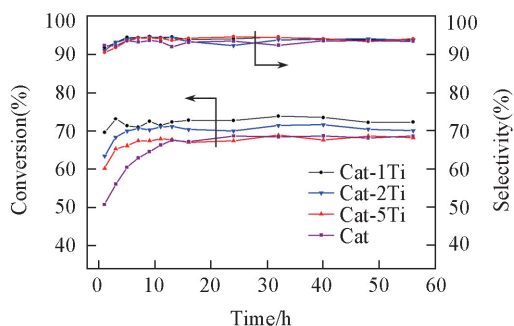


Fig.5 Reaction activity of ethylbenzene dehydrogenation for catalysts with different TiO<sub>2</sub> contents

## 3 结 论

通过掺杂不同含量 TiO<sub>2</sub> 对乙苯脱氢的催化性能与物理化学性质的比较,发现掺杂微量的 TiO<sub>2</sub> 更有利于提高催化剂的乙苯脱氢反应活性,但过多的掺杂反而会降低转化率. 因为适量地引入 TiO<sub>2</sub> 可以促进活性相 K<sub>2</sub>Fe<sub>22</sub>O<sub>34</sub>的生成,同时明显减小 CeO<sub>2</sub> 的晶粒大小并提高其在催化剂中的分散性. 添加助剂 TiO<sub>2</sub> 后,催化剂在反应条件下可以在更短的反应时间内进入 Fe<sup>3+</sup>与 Fe<sup>2+</sup>动态平衡的状态,同时降低了 CeO<sub>2</sub> 中 Ce<sup>4+</sup>还原成 Ce<sup>3+</sup>的还原温度. 研究结果还表明,适量 TiO<sub>2</sub> 助剂促进了 Fe<sup>3+</sup>-O-Ce<sup>3+</sup>体系中的 Ce<sup>3+</sup>和 Fe<sup>3+</sup>位,起到了酸碱协同活化乙苯 α-H 和 β-H 的作用,从而提高了乙苯脱氢的反应活性.

## 参 考 文 献

- [1] Lee E. H., *Catal. Revs.*, **1973**, 8(2), 285—305
- [2] Chen H. Z., He D. Y., Xiao Z. L., Cai Q. R., *Chem. J. Chinese Universities*, **1985**, 6(5), 433—440(陈慧贞, 何淡云, 肖漳龄, 蔡启瑞. 高等学校化学学报, **1985**, 6(5), 433—440)
- [3] Cavani F., Trifirò F., *Appl. Catal. A*, **1995**, 133, 219—239
- [4] Zhang S., Pan L. J., Huang X. Y., Han B. X., *Petrochemical Technology*, **1985**, 14(8), 444—447(章素, 潘立金, 黄兴云, 韩宝祥. 石油化工, **1985**, 14(8), 444—447)
- [5] Muhler M., Schütze J., Wesemann M., Rayment T., Dent A., Schlögl R., Ertl G., *J. Catal.*, **1990**, 126(2), 339—360
- [6] Muhler M., Schlögl R., Ertl G., *J. Catal.*, **1992**, 138(2), 413—444
- [7] Muhler M., Schlögl R., Reller A., Ertl G., *Catal. Lett.*, **1989**, 2(4), 201—210
- [8] Zhu M., Miao C. X., Song L., Fan Q., Chen T., *Chemical Reaction Engineering and Technology(China)*, **2007**, 23(3), 259—262(朱敏, 缪长喜, 宋磊, 范勤, 陈铜. 化学反应工程与工艺, **2007**, 23(3), 259—262)
- [9] Meima G. R., Menon P. G., *Appl. Catal. A: Gen.*, **2001**, 212(1/2), 239—245

- [10] Trovarelli A., Leitenburg C. D., Loaro M., Dolcetti G., *Catal. Today*, **1999**, 50(2), 353—367
- [11] Hirano T., *Appl. Catal.*, **1986**, 26, 65—79
- [12] Hirano T., *Appl. Catal.*, **1986**, 28, 119—132
- [13] Dulamita N., Maicaneanu A., Sayle D. C., Stanca M., Cracium R., Olea M., Afloroaei C., Fodor A., *Appl. Catal. A: Gen.*, **2005**, 287(1), 9—18
- [14] Trębala M., Bieniasz W., Holmlid L., Molenda M., Kotarba A., *Solid State Ionics*, **2011**, 192(1), 664—667
- [15] Zhu Y. X., Lei D. B., Dai S. J., Shen R. F., *J. Xiamen Univ. (Natur. Sci.)*, **1994**, 33(Suppl.), 180—183(祝以湘, 雷德斌, 戴深峻, 沈若范. 厦门大学学报(自然科学版), **1994**, 33(Suppl.), 180—183)
- [16] Li Y., Cui Y. Y., Zhang X., Lu Y. H., Fang W. P., Yang Y. Q., *Catal. Commun.*, **2016**, 73, 12—15
- [17] Liao S. J., Fan Q., Miao C. X., Yang W. M., Chen Q. L., *Chemical Reaction Engineering and Technology (China)*, **2008**, 24(6), 493—497(廖仕杰, 范勤, 缪长喜, 杨为民, 陈庆龄. 化学反应工程与工艺, **2008**, 24(6), 493—497)
- [18] Zhu Y. X., He D. Y., Lin R. C., Cai Q. D., *Chem. J. Chinese Universities*, **1991**, 12(4), 523—527(祝以湘, 何淡云, 林仁存, 蔡庆叠. 高等学校化学学报, **1991**, 12(4), 523—527)
- [19] Kock A. J. H. M., Fortuin H. M., Geus J. W., *J. Catal.*, **1985**, 96(1), 261—275
- [20] Ge X., Chen J. Q., Zhang H. L., *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, **1999**, 15(6), 727—729(葛欣, 陈见强, 张惠良. 无机化学学报, **1999**, 15(6), 727—729)
- [21] Craciun R., *Solid State Ionics*, **1998**, 110(1/2), 83—93
- [22] Rao K. N., Reddy B. M., Abhishek B., Seo Y. H., Jiang N. Z., Park S. E., *Appl. Catal. B: Environ.*, **2009**, 91(3/4), 649—656
- [23] Liang R. Y., Xu D. D., Zha W. Y., Qi J. Z., Huang L. H., *Chem. J. Chinese Universities*, **2016**, 37(11), 1953—1959(梁瑞钰, 徐冬冬, 查文莹, 齐辑真, 黄浪欢. 高等学校化学学报, **2016**, 37(11), 1953—1959)
- [24] Yang Y. L., Dong L. Y., Xia W. S., Wan H. L., *Chem. J. Chinese Universities*, **2016**, 37(12), 2206—2214(杨艳玲, 董玲玉, 夏文生, 万惠霖. 高等学校化学学报, **2016**, 37(12), 2206—2214)
- [25] Yamashita T., Hayes P., *Applied Surface Science*, **2008**, 254(8), 2441—2449
- [26] Barbieri A., Weiss W., Van Hove M. A., Somorjai G. A., *Surf. Sci.*, **1994**, 302(3), 259—279

## Effect of Additives TiO<sub>2</sub> on Catalyst Performance for Dehydrogenation of Ethylbenzene to Styrene<sup>†</sup>

LI Xiaoci, XI Zhiwen, LIU Xing, LI Ming, HAO Zhixian, ZHU Zhirong\*  
(School of Chemical Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

**Abstract** The effect of additives TiO<sub>2</sub> on the formation of reactive phase Fe-K spinel and on the catalytic activity was investigated. The properties of catalyst were characterized by XRD, TPR, XPS, BET and SEM. The SEM and XRD results showed that adding moderate TiO<sub>2</sub> can significantly improve the formation of catalytic reactive phase K<sub>2</sub>Fe<sub>22</sub>O<sub>34</sub>, with decreasing the particle size of CeO<sub>2</sub> and improving its dispersion in catalyst. Furthermore, the XPS and TPR results showed that doping of TiO<sub>2</sub> can reduce the reduction temperature of CeO<sub>2</sub> and active phase K<sub>2</sub>Fe<sub>22</sub>O<sub>34</sub>, which increases lattice oxygen defects and acid-base sites, improving the activity of the catalyst for ethylbenzene dehydrogenation reaction.

**Keywords** Ethylbenzene; Catalytic dehydrogenation; Styrene; Fe-K spinel; TiO<sub>2</sub>

(Ed.: V, Z, K)