

M₀-V-C₀-O 催化剂的丙烷氧化脱氢性能研究

韩智三, 伊晓东, 林 洪, 何益明, 黄传敬, 翁维正*, 万惠霖*

(厦门大学化学系, 固体表面物理化学国家重点实验室, 物理化学研究所, 福建 厦门 361005)

摘要: 考察 $M_{0.5}V_1M_{0.5}O_x$ ($M = Co, Zr, Nb, Bi, Ni, Fe, Mn, Al, Sb, P, Nd, Te$) 系列催化剂的丙烷氧化脱氢性能, 其中, 添加 Co 的催化剂表现出较好的催化活性和丙烯选择性. 对催化剂的 BET, XRD, H_2 -TPR 和 NH_3 -TPD 表征结果表明, Co 元素的添加, 改变了催化剂的物相组成, 氧化还原性和酸碱性质, 从而提高了 $M_{0.5}V_1Co_{0.5}O_x$ 催化剂的丙烷氧化脱氢性能.

关键词: 丙烷; 氧化脱氢; 钼基催化剂; 钒基催化剂

中图分类号: O 643

文献标识码: A

文章编号: 0438-0479(2005)01-0067-04

丙烷氧化脱氢制丙烯是优化利用丙烷的重要课题之一. 目前, 丙烷氧化脱氢催化剂主要是钒基催化剂 ($V-Mg-O$ 、负载的钒氧化物等) 和钼基催化剂 ($Mg-O$, $Ni-Mg-O$ 等)^[1]. $Mg-O$ 催化剂广泛应用于低碳烷烃的催化氧化反应中, $Mg-O-V-Nb-O$ 具有低温高效催化乙烷氧化脱氢性能^[2-4]; 近来报道的 $Mg-O-V-Te-Nb-O$ 催化剂是目前丙烷选择氧化制丙烯酸和氨氧化制丙烯腈最好的催化剂之一, 丙烯酸的收率为 48%~53% 左右^[5-7]. 然而, 这类催化剂的催化性能不仅与助剂有关, 而且结构复杂. 本文以 $M_{0.5}V_1O$ 为基础, 添加不同助剂, 考察了 $M_{0.5}V_1M_{0.5}O_x$ ($M = Co, Zr, Nb, Bi, Ni, Fe, Mn, Al, Sb, P, Nd, Te$) 催化剂的丙烷氧化脱氢性能, 结果表明, 添加 Co 的催化剂表现出较好的催化性能. 因此, 我们进一步讨论了助剂 Co 对催化剂的结构、氧化还原性、酸碱性及丙烷氧化脱氢性能的影响.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

将偏钒酸铵与钼酸铵(摩尔比为 1:2)的混合溶液在 100~120 °C 回流 10 h, 然后缓慢滴加第 3 组份的硝酸盐溶液, 回流反应 24 h, 于 120 °C 干燥蒸发, 550 °C 焙烧 6 h, 筛选 40~60 目颗粒的催化剂备用.

1.2 催化剂的活性评价

催化剂性能评价在常压固定床微型反应装置上进

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、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 催化剂的谱学表征

比表面测试在意大利卡劳尔巴仪器公司 Sorptomatic: 900 吸附仪上进行, 以 N_2 为吸附质, 在液氮温度下吸附, 用 BET 公式处理. XRD 测试在 Rigaku Rotiflex D/MaX-C 型 X 射线粉末衍射仪上进行, X 射线的辐射源为 $Cu\ K\alpha$ ($\lambda = 0.150\ 64\ nm$), 管压 40 kV, 管流 30 mA. 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 (40~60 目), 实验前催化剂先于 500 °C 下在 O_2/He (20 mL min^{-1} , 20% 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. 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 (40~60 目). 实验前催化剂先在 500 °C 用 O_2/He (20 mL 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^{-1}) 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

表 1 列出了 $M_{0.5}V_1M_{0.5}O_x$ 催化剂的丙烷氧化脱氢反应性能. $M_{0.5}V_1O_x$ 催化剂上丙烷转化率较低, 主要生成丙烯和 CO_x , 同时, 还有少量丙烯醛、乙醛和炔

收稿日期: 2003-12-04

基金项目: 国家重点基础研究发展规划项目(G1999022408)

作者简介: 韩智三(1979-), 男, 硕士研究生.

* Corresponding author,

E-mail: hlwan@xm.u.edu.cn, wzweng@xm.u.edu.cn

表 1 $M_{0.2}V_1M_{0.5}O_x$ 催化剂的丙烷氧化脱氢催化性能

Tab. 1 The catalytic activities of the oxidation dehydrogenation of propane over $M_{0.2}V_1M_{0.5}O_x$ catalysts

催化剂	丙烷转化率/%	选择性/%				
		丙烯	丙烯醛	甲烷+ 乙烯	CO _x	乙醛
$M_{0.2}V_1O_x$	9.1	54.4	5.3	4.1	31.4	4.8
$M_{0.2}V_1Co_{0.5}O_x$	18.7	59.9	6.1	2.8	27.8	3.4
$M_{0.2}V_1Zr_{0.5}O_x$	23.8	29.4	22.4		46.4	1.8
$M_{0.2}V_1Nb_{0.5}O_x$	14.6	41.2	8.4		48.3	2.1
$M_{0.2}V_1Bi_{0.5}O_x$	5.2	44.3	21.8		33.9	
$M_{0.2}V_1Ni_{0.5}O_x$	50.3	5.8		66.9	27.3	
$M_{0.2}V_1Fe_{0.5}O_x$	30.6	21.8	5.7	6.4	63.7	2.4
$M_{0.2}V_1Mn_{0.5}O_x$	28.8	37.3	3.6		52.2	6.9
$M_{0.2}V_1Al_{0.5}O_x$	4.1	61.4			38.6	
$M_{0.2}V_1Sb_{0.5}O_x$	31.7	12.6		9.1	68.1	10.2
$M_{0.2}V_1P_{0.5}O_x$	20.8	14.2		5.7	80.1	
$M_{0.2}V_1Nd_{0.5}O_x$	16.5	37.9	4.7	4.5	45.6	7.3
$M_{0.2}V_1Te_{0.5}O_x$	5.2	27.7		2.5	69.8	

反应条件: $V(C_3H_8): V(O_2): V(He) = 1: 1: 4$, 流速: 30 mL/min, 空速: $3\ 600\ mL \cdot h^{-1} \cdot g\ cat.^{-1}$,
反应温度: 500 °C.

裂解产物(甲烷, 乙烯)生成. 添加助剂 M 后, 催化剂的催化性能发生变化. 其中, $M_{0.2}V_1Co_{0.5}O_x$ 催化剂上丙烯的选择性和产率较高, 丙烷转化率为 18.7%, 丙烯选择性为 59.9%. $M_{0.2}V_1Ni_{0.5}O_x$ 上丙烷转化率最高, 但主要生成烃裂解产物和深度氧化产物. Kim 等^[8] 研究发现, 在具有白钨矿结构的 $Ag_{0.01}Bi_{0.85}V_{0.45}Mo_{0.55}O_4$ 催化剂上, 丙烷选择氧化制丙烯醛选择性达 63.5%, 并且丙烷气相氧化脱氢、反应器材质、结构、大

小等因素都影响丙烯醛的选择性. XRD 结果(表 2)表明 $M_{0.2}V_1Bi_{0.5}O_x$ 催化剂中主要存在白钨矿结构, 但其催化丙烷氧化活性较低, 转化率为 5.2%. 这可能是由于本实验中采用体积较小的反应管, 基本上不存在丙烷气相脱氢反应, 导致反应结果不同. $M_{0.2}V_1P_{0.5}O_x$ 和 $M_{0.2}V_1Sb_{0.5}O_x$ 上丙烷氧化主要生成 CO_x.

由于 $M_{0.2}V_1Co_{0.5}O_x$ 催化剂表现出相对较好的丙烷氧化脱氢催化性能, 我们进一步考察了反应条件对催化性能的影响. 反应温度对 $M_{0.2}V_1Co_{0.5}O_x$ 催化剂

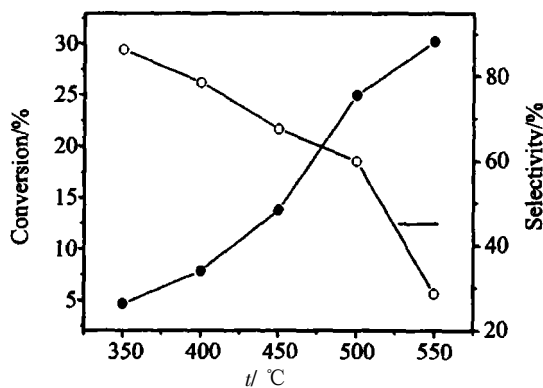


图 1 反应温度对 $M_{0.2}V_1Co_{0.5}O_x$ 催化剂丙烷氧化脱氢反应性能的影响

Fig. 1 Variation of the propane conversion (●) and selectivity to propene (○) with temperature for the oxidation dehydrogenation of propane over $M_{0.2}V_1Co_{0.5}O_x$ catalyst. Reaction conditions: $V(C_3H_8): V(O_2): V(He) = 1: 1: 4$; $SV = 3\ 600\ mL \cdot h^{-1} \cdot g\ cat.^{-1}$

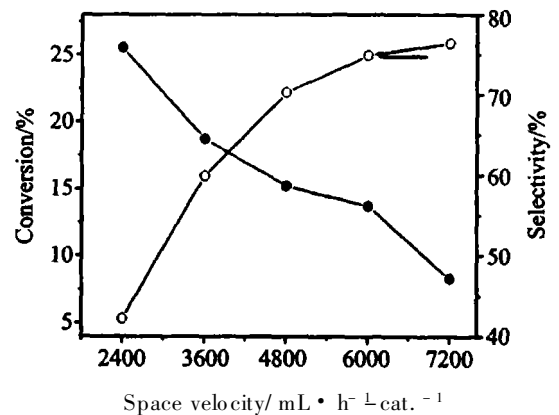


图 2 反应气空速对 $M_{0.2}V_1Co_{0.5}O_x$ 催化剂丙烷氧化脱氢反应性能的影响

Fig. 2 Effect of the space velocity on the conversion of propane (●) and the selectivity to propene (○) over $M_{0.2}V_1Co_{0.5}O_x$ catalyst at 500°C. Reaction conditions: $V(C_3H_8): V(O_2): V(He) = 1: 1: 4$

表 2 $M\text{O}_2V_1M_{0.5}O_x$ 催化剂比表面的 BET 测定和 XRD 物相归属Tab.2 BET specific surface areas and XRD characterization results of the $M\text{O}_2V_1M_{0.5}O_x$ catalysts

催化剂	比表面积/ $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	相结构
$M\text{O}_2V_1O_x$	7.5	$M\text{O}_6V_9O_{40}$, $M\text{O}O_3$
$M\text{O}_2V_1Co_{0.5}O_x$	8.6	$M\text{O}_4V_6O_{25}$, $CoMoO_4$
$M\text{O}_2V_1Zr_{0.5}O_x$	9.4	$M\text{O}_6V_9O_{40}$, $M\text{O}O_3$ (少量), $Zr(MoO_4)_2$
$M\text{O}_2V_1Nb_{0.5}O_x$	10.2	$M\text{O}_6V_9O_{40}$, $M\text{O}O_3$, $M\text{O}_3Nb_2O_{11}$
$M\text{O}_2V_1Bi_{0.5}O_x$	6.8	$M\text{O}_6V_9O_{40}$, $M\text{O}O_3$, 白钨矿
$M\text{O}_2V_1Ni_{0.5}O_x$	11.4	$M\text{O}_6V_9O_{40}$, $M\text{O}O_3$, $Ni_2V_2O_7$
$M\text{O}_2V_1Fe_{0.5}O_x$	5.3	$M\text{O}_6V_9O_{40}$, $M\text{O}O_3$, $Fe_2(MoO_4)_3$
$M\text{O}_2V_1Mn_{0.5}O_x$	6.4	$M\text{O}_6V_9O_{40}$, $M\text{O}O_3$, $Mn_2V_2O_7$
$M\text{O}_2V_1Al_{0.5}O_x$	10.8	$M\text{O}_6V_9O_{40}$, $M\text{O}O_3$, $Al_2(MoO_4)_3$
$M\text{O}_2V_1Sb_{0.5}O_x$	8.7	$M\text{O}_6V_9O_{40}$, $M\text{O}O_3$
$M\text{O}_2V_1P_{0.5}O_x$	7.8	$M\text{O}_6V_9O_{40}$, $M\text{O}O_3$
$M\text{O}_2V_1Nd_{0.5}O_x$	9.5	$M\text{O}_6V_9O_{40}$, $M\text{O}O_3$
$M\text{O}_2V_1Te_{0.5}O_x$	9.8	$M\text{O}O_3$

丙烷氧化脱氢催化性能的影响见图 1。随着反应温度的升高,丙烷转化率逐渐上升,而丙烯选择性下降,表明温度高时容易导致丙烯进一步深度氧化。反应温度为 500°C 时,丙烯的产率较高。

反应气空速对 $M\text{O}_2V_1Co_{0.5}O_x$ 催化剂丙烷氧化脱氢反应性能的影响见图 2。随着反应气空速的增加,丙烯的选择性逐渐增加,而丙烷转化率下降,反应气空速在 $3\ 600\sim 6\ 000\ \text{mL}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}\text{-cat.}^{-1}$ 范围内时,丙烯的产率较高。

催化剂的 XRD 和比表面表征结果见表 2。添加助剂 M 后,催化剂的比表面变化不大。 $M\text{O}_2V_1O_x$ 催化剂由 $M\text{O}_6V_9O_{40}$ 和 $M\text{O}O_3$ 两相组成,在 $M\text{O}_2V_1O_x$ 催化剂中添加第 3 组份 M 后,催化剂的结构因 M 的不同而发生变化,可分为 4 类。第 1 类催化剂中只出现新的物

相,如 $M\text{O}_2V_1Co_{0.5}O_x$ 催化剂由 $M\text{O}_4V_6O_{25}$, $CoMoO_4$ 两相组成;第 2 类催化剂中除了 $M\text{O}_6V_9O_{40}$ 和 $M\text{O}O_3$ 两相外,还出现另一新的物相,如添加 Zr, Nb, Bi, Ni, Fe, Mn, Al;第 3 类催化剂中只出现 $M\text{O}_6V_9O_{40}$ 和 $M\text{O}O_3$ 两相,如添加 Sb, P, Nd;第 4 类催化剂的 XRD 谱图只出现 $M\text{O}O_3$ 相,如添加 Te。由此可见,在 $M\text{O}_2V_1O_x$ 催化剂中添加助剂后,催化剂的结构发生变化,导致其催化丙烷氧化脱氢反应性能不同。

$M\text{O}_2V_1O_x$ 催化剂在 713°C 有一还原主峰(图 3)。添加 Co 后,催化剂的 H_2 还原峰的形状和峰温都发生了变化,还原峰温度明显下降,在 570°C 和 689°C 附近出现两个还原峰,表明催化剂的可还原性增强。

催化剂的 NH_3 -TPD 结果见图 4。在 $M\text{O}_2V_1O_x$ 催

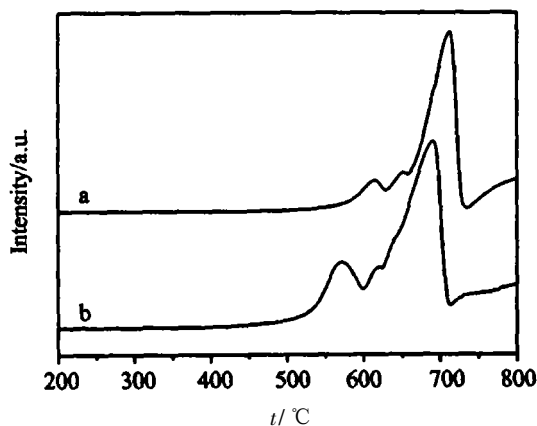


图 3 (a) $M\text{O}_2V_1O_x$ 和(b) $M\text{O}_2V_1Co_{0.5}O_x$ 催化剂的 H_2 -TPR 谱

Fig.3 H_2 -TPR profiles of the (a) $M\text{O}_2V_1O_x$ and (b) $M\text{O}_2V_1Co_{0.5}O_x$ catalysts

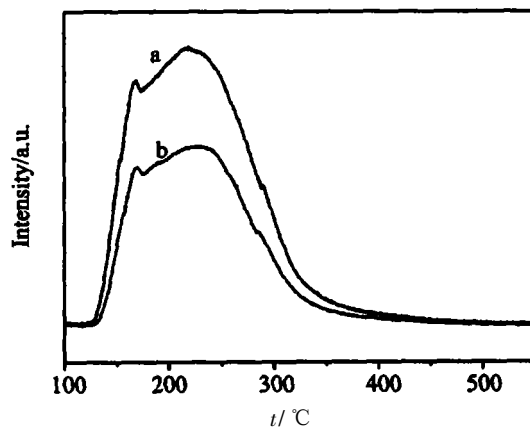


图 4 (a) $M\text{O}_2V_1O_x$ 和(b) $M\text{O}_2V_1Co_{0.5}O_x$ 催化剂的 NH_3 -TPD 谱

Fig.4 NH_3 -TPD profiles of the (a) $M\text{O}_2V_1O_x$ and (b) $M\text{O}_2V_1Co_{0.5}O_x$ catalysts

化剂上添加 Co 后, 氨脱附峰面积减小, 表明催化剂的酸性中心降低, 碱性增强.

文献报道在单组分氧化物 MoO_3 催化剂上丙烷氧化主要生成深度氧化产物 CO_x ^[9]. XRD 结果表明, $\text{Mo}_2\text{V}_1\text{O}_x$ 催化剂主要由 $\text{Mo}_6\text{V}_9\text{O}_{40}$ 和 MoO_3 两相组成; 添加 C 后, $\text{Mo}_2\text{V}_1\text{Co}_{0.5}\text{O}_x$ 催化剂由 $\text{Mo}_4\text{V}_6\text{O}_{25}$, CoMoO_4 两相组成, 催化剂中无 MoO_3 相. 由此可见, Co 的添加, 改变了催化剂的物相组成, 这些结构变化可能是导致 $\text{Mo}_2\text{V}_1\text{Co}_{0.5}\text{O}_x$ 催化剂丙烷氧化脱氢性能改善的主要原因.

另一方面, TPR 结果表明, 在 $\text{Mo}_2\text{V}_1\text{O}_x$ 催化剂中添加 Co 后, 催化剂的可还原性提高, 因而催化剂氧化脱氢、迁移和插入晶格氧的能力提高, 有利于丙烷活化, 提高了丙烷转化率. 而且, NH_3 -TPD 结果表明, 在 $\text{Mo}_2\text{V}_1\text{O}_x$ 催化剂中添加 Co 后, 催化剂的酸性降低, 碱性增加, 有利于催化剂表面丙烯的脱附, 从而减少产物丙烯进一步深度氧化, 提高了丙烯的选择性^[10,11].

参考文献:

- [1] Berttahir T T, Costentin L, Savary L, et al. On the partial oxidation of propane and propylene on mixed metal oxide catalysts[J]. Appl. Catal. A: Gen., 1996, 145: 1- 48.
- [2] Thorsteninson E M, Wilson T P, Young F G, et al. The oxidation dehydrogenation of ethane over catalysts containing mixed oxides of molybdenum and vanadium[J]. J. Catal., 1978, 52: 116- 132.
- [3] Burch R, Swarnakar R. Oxidative dehydrogenation of ethane on vanadium-molybdenum oxide and vanadium-niobium-molybdenum oxide catalysts[J]. Appl. Catal. A: Gen., 1991, 70: 129- 135.
- [4] Ruth K, Burch R. Mo-V-Nb oxide catalysts for the partial oxidation of ethane-II. Chemical and catalytic properties and structure function relationships[J]. J. Catal., 1998, 175: 27- 39.
- [5] Ushikubo T, Oshima K, Kayou A, et al. Ammoxidation of propane over catalysts comprising mixed oxides of Mo and V[J]. J. Catal., 1997, 169: 394- 396.
- [6] Vaarkamp M, Ushikubo T. Limitations of V-Sb-W and Mo-V-Nb-Te mixed oxides in catalyzing propane ammoxidation[J]. Appl. Catal. A: Gen., 1998, 174: 99- 107.
- [7] Lin M M. Selective oxidation of propane to acrylic acid with molecular oxygen[J]. Appl. Catal. A: Gen., 2001, 207: 1- 16.
- [8] Kim Y C, Ueda W, Morooka Y. Selective oxidation of propane involving homogeneous and heterogeneous steps over multicomponent metal oxide catalysts[J]. Appl. Catal. A: Gen., 1991, 70: 175- 187.
- [9] Grabowski R, Grzybowska B, Samson K, et al. Effect of alkaline promoters on catalytic activity of $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ and $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ catalysts in oxidative dehydrogenation of propane and in isopropanol decomposition[J]. Appl. Catal. A: Gen., 1995, 125: 129- 139.
- [10] Sam D S, Soenen V, Volt J C. Oxidation dehydrogenation of propane over V-Mg-O catalysts[J]. J. Catal., 1990, 123: 417- 435.
- [11] Chen K D, Xie S B, Bell A T. Alkali effects on molybdenum oxide catalysts for the oxidation dehydrogenation of propane[J]. J. Catal., 2000, 195(2): 244- 252.

The Oxidation Dehydrogenation of Propane over Mo-V-Co-O Catalysts

HAN Zhisan, YI Xiaodong, LIN Hong, HE Yiming,
HUANG Chuanjing, WENG Weizheng*, WAN Huilin*

(Department of Chemistry, State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces and
Institute of Physical Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: The oxidation dehydrogenation of propane over Mo-V-O catalyst promoted with M (M = Co, Zr, Nb, Bi, Ni, Fe, Mn, Al, Sb, P, Nd, Te) was studied. Due to high catalytic activity and selectivity to propene over $\text{Mo}_2\text{V}_1\text{Co}_{0.5}\text{O}_x$ catalyst, a detailed study on the promotion affect of Co on Mo-V mixed oxide catalyst in the oxidation dehydrogenation of propane to propene was performed. In order to establish the relationship between the catalytic performance and properties, the properties of $\text{Mo}_2\text{V}_1\text{O}_x$ and Co-doped $\text{Mo}_2\text{V}_1\text{O}_x$ catalysts have been comparatively characterized by BET, XRD, H_2 -TPR and NH_3 -TPD. Results of XRD characterization showed that $\text{Mo}_2\text{V}_1\text{O}_x$ catalyst was composed of $\text{Mo}_6\text{V}_9\text{O}_{40}$ and MoO_3 , while $\text{Mo}_2\text{V}_1\text{Co}_{0.5}\text{O}_x$ catalyst was composed of $\text{Mo}_4\text{V}_6\text{O}_{25}$ and CoMoO_4 . These changes in structures and thus the improvement in reducibility of MoPO/SiO₂ catalyst may be responsible for the increase in propane conversion. On the other hand, the NH_3 -TPD results showed that the acid sites on the surface of $\text{Mo}_2\text{V}_1\text{O}_x$ sample were stronger than those on Co-doped sample. These changes in acid-basic properties facilitate desorption of propene, preventing its further oxidation on the surface to CO_x . Such modification improved the catalytic performance of the catalyst in the oxidation dehydrogenation of propane to propene.

Key words: propane; oxidative dehydrogenation; molybdenum-based catalyst; vanadium-based catalyst