

丙烷氧化脱氢催化剂 V_2O_5/MPO_4 ($M = Al, Zr, Ca$) 的研究*

张伟德 沙开清* 李基涛 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, 厦门, 361005)

摘要 制备了3种磷酸盐(MPO_4 , $M = Al, Zr, Ca$)载体,并在其上负载0.6%~6.0%的 V_2O_5 。活性评价结果表明,负载型 V_2O_5/MPO_4 催化剂在丙烷氧化脱氢反应中具有良好的催化性能。丙烯选择性按 $V_2O_5/Ca_3(PO_4)_2 > V_2O_5/Zr_3(PO_4)_4 > V_2O_5/AlPO_4$ 顺序降低,这与载体的碱性强弱顺序变化一致。载体的性质和钒的负载量影响催化剂的氧化还原性能。ESR结果表明, V^{4+} 离子可逆存在于催化剂中,暗示 V^{5+}/V^{4+} 氧化还原偶参与了氧化还原反应。

关键词 丙烷, 氧化脱氢, 负载型钒基催化剂

分类号 O643.1

低碳烷烃的临氧催化转化制相应烯烃和(或)含氧有机物是低碳烷烃开发中最有前途的方法之一^[1,2]。研究发现,负载型钒基催化剂在低碳烷烃氧化中具有一定的催化作用,其催化性能取决于载体的性质和钒的负载量^[3,4]。载体的酸碱性影响反应分子的吸附、中间体的形成和转化、产物分子的脱附及催化剂的氧化还原能力^[3~5]。本文报道了具有不同酸碱性的磷酸盐 MPO_4 ($M = Al, Zr, Ca$)载体负载的钒基催化剂在丙烷氧化脱氢反应中的作用。

1 实验方法

1.1 催化剂的制备

沉淀法(氨水为沉淀剂)制得磷酸盐载体。沉淀经过滤和洗涤后于120℃烘干12h,550℃焙烧6h。粉碎、筛分,选取80~100目的颗粒,用草酸氧钒溶液(由草酸与偏钒酸铵反应制得)浸渍,得到不同钒含量的催化剂前体。于120℃烘干12h,550℃焙烧6h,得到磷酸盐负载的 V_2O_5/MPO_4 催化剂(为表述方便,3.0% $V_2O_5/AlPO_4$ 简写为3.0% V/AlP)。XRD、IR和Raman光谱结果表明, $AlPO_4$ 和 $Zr_3(PO_4)_4$ 载体是无定形的,而 $Ca_3(PO_4)_2$ 则主要以 $Ca_3(PO_4)_2$ 物相及少量 $Ca_5(PO_4)_3(OH)$ 杂相存在。负载了0.6%~6.0% V_2O_5 后,上述载体均未出现新峰,表明钒物种以高度分散的形式或无定形存在于载体表面。

1.2 催化剂的活性评价及表征

活性评价在固定床微型反应装置上进行,常压,反应温度400~540℃,空速为9450~36000 h^{-1} 。原料气和产物用102型气相色谱仪(上海分析仪器厂)分析, H_2 载气,热导检测[2m涂渍15%角鲨烷的活性 Al_2O_3 和1m活性 Al_2O_3 柱分析 C_3H_8 、 C_3H_6 、 C_2H_6 、 C_2H_4 等组分;601碳分子筛柱(2m)分析 N_2 、 O_2 、 CO 、 CH_4 、 CO_2 组分]。

TPR测定还原气的组成为3.0% H_2 +97% N_2 ,流速为20mL/min。热导检测,桥流150mA,催化剂质量20mg,升温速率10℃/min。样品在500℃ N_2 气氛中预处理去除水分,降至室温后切换成还原气体,待基线稳定后程序升温还原。ESR测定采用ER200D-SRC电子

收稿日期:1998-05-27。联系人及第一作者:张伟德,男,34岁,博士,副教授

* 国家自然科学基金重大项目(29392006)资助课题 ** 现在中国专利局工作

自旋共振仪, 样品在 550 °C、 N_2 (或 O_2) 气氛中预处理 30 min, 封管后于室温下录谱

2 结果与讨论

2.1 催化剂在丙烷氧化脱氢中的性能

在 500 °C, 原料气配比为 $V(C_3H_8) : V(O_2) : V(N_2) = 2 : 1 : 4$, 空速 $9450 h^{-1}$ 的反应条件下, 丙烷在 V/MPO_4 催化剂上主要转化为丙烯和少量裂解产物 CH_4 、 C_2H_4 及 CO 、 CO_2 , 没有含氧有机物生成。其中, 在 1.0% V/CaP 催化剂上丙烷转化率达 16.9%, 丙烯选择性 60.5%, 丙烯产率 10.2%。副产物的选择性分别为 $CH_4 + C_2H_4$ 1.2%, CO 22.9%, CO_2 15.5%。图 1 是丙烷转化率、丙烯选择性与催化剂钒含量的关系曲线。由图 1 可知, 3 个系列催化剂在低钒含量 [$w(V_2O_5) = 0.6\% \sim 3\%$] 时, 随着钒负载量的增加, 反应活性增大, 而较高钒含量 [$w(V_2O_5) = 3.0\% \sim 6.0\%$] 时则不再变化; C_3H_6 的选择性随钒含量的变化与载体的性质有关: 钒含量增大, V/AlP 催化剂上 C_3H_6 的选择性略有降低; V/ZrP 催化剂上 C_3H_6 的选择性基本不变; 而 V/CaP 催化剂上的选择性则显著下降。

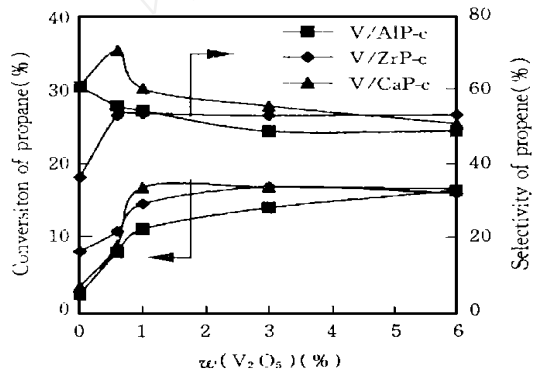


Fig 1 Relationship between catalytic behavior and the amount of vanadium loading

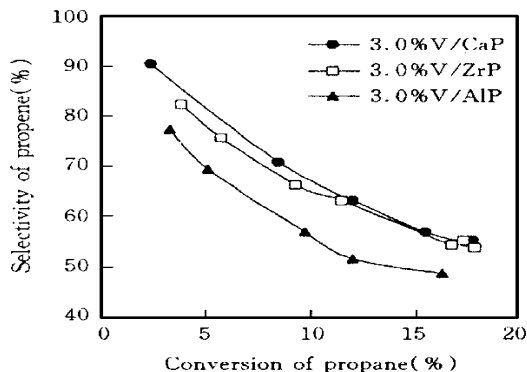


Fig 2 Relationship between the propene selectivity and propane conversion over 3.0% V/MPO_4

C_3H_6 选择性与 C_3H_8 转化率的关系 (图 2) 表明, 3.0% V/AlP 催化剂上的选择性明显比 3.0% V/ZrP 和 3.0% V/CaP 上的低, 丙烷转化率较高时, 3.0% V/ZrP 和 3.0% V/CaP 催化剂上生成丙烯的选择性相近; 而在丙烷转化率较低时, 丙烯选择性按 3.0% $V/CaP > 3.0\% V/ZrP > 3.0\% V/AlP$ 的顺序降低, 与催化剂的碱性强弱顺序相同, 可见载体的酸碱性直接影响催化剂的选择性。对于丙烷氧化脱氢反应, 由于产物丙烯是富电子物质, 具有较强碱性的催化剂有利于丙烯的脱附, 避免其进一步氧化为 CO_x , 因此, 丙烯的选择性较高。研究表明, 碱性较强的催化剂 3.0% V/CaP 生成丙烯的选择性高; 酸性较强的催化剂 3.0% V/AlP 生成丙烯的选择性低。文献报道的负载型钒基催化剂主要采用 SiO_2 、 Al_2O_3 等氧化物载体, 在丙烷氧化脱氢中的催化性能并不好, 如 V/SiO_2 、 V/Al_2O_3 催化剂上丙烷转化率分别为 16.4% 和 21.6%, 丙烯选择性只有 12% 和 14%。在碱性较强的载体如 V/MgO 、 V/Sm_2O_3 上, 丙烷转化率分别为 15.0% 和 12.1%, 丙烯选择性只有 26% 和 23%^[6]。据 Sokolovskii 等^[7] 报道, 在 500 °C 时, 丙烷在 5% V/SiO_2 催化剂上转化率为 7.8%, 丙烯选择性为 60%, 而在磷酸盐上负载的 V_2O_5 催化剂, 其催化性能比采用氧化物载体时的好。

2.2 催化剂的氧化还原性能——TPR 结果

表 1 为 3 个系列催化剂的 TPR 数据。由表 1 可见, 随着钒含量的增加, 3 种催化剂被还原的起始温度 t_{onset} 逐渐向低温移动, 峰面积增大, 但还原峰温 t_{max} 的变化趋势却并不相同。

V/A IP、V/ZrP 系列催化剂的还原峰温 t_{max} 基本不变, V/CaP 系列催化剂的 t_{max} 则逐渐降低, 这与催化剂的丙烯选择性变化趋势一致: V/A IP、V/ZrP 系列催化剂的选择性随钒含量增大改变较小; V/CaP 系列催化剂的选择性随钒含量增大而显著降低。钒含量相同而载体不同的催化剂被还原的起始温度 t_{onset} 的顺序从高到低依次为 V/CaP > V/ZrP > V/A IP, 还原峰温 t_{max} 的顺序依次为 V/CaP > V/ZrP > V/A IP, 与生成丙烯的选择性一致

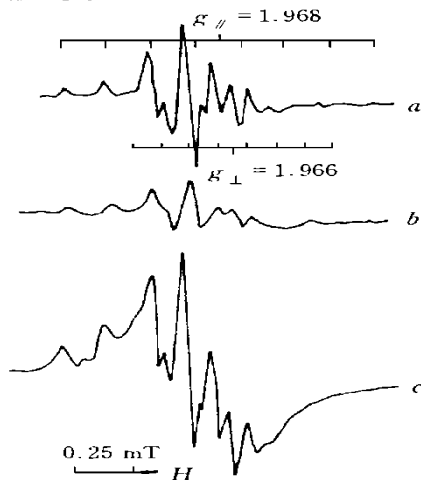
Table 1 TPR results of the catalysts of V/MP

Catalyst	$t_{onset}/$	$t_{max}/$	Catalyst	$t_{onset}/$	$t_{max}/$	Catalyst	$t_{onset}/$	$t_{max}/$
A IPO ₄	—	—	Zr ₃ (PO ₄) ₄	—	—	Ca ₃ (PO ₄) ₂	—	—
0.6% V/A IP	520	560	0.6% V/ZrP	520	570	0.6% V/CaP	580	635
1.0% V/A IP	510	555	1.0% V/ZrP	510	570	1.0% V/CaP	550	625
3.0% V/A IP	440	555	3.0% V/ZrP	450	570	3.0% V/CaP	465	590
6.0% V/A IP	415	555	6.0% V/ZrP	415	570	6.0% V/CaP	450	575

2.3 催化剂活性位的表征——ESR 结果

将 3.0% V/MP 样品于 500 °C 下分别经不同气氛处理 30 min 后封管测试(图 3)。由图 3 可知, 3.0% V/A IP 样品经氧化处理前后的 ESR 谱无明显变化, 均无超精细结构信号, 仅有一条强度很弱的包络线, 表明存在少量的以多晶或无定形形态存在的 V⁴⁺。由于多晶或无定形的顺磁物质相对于外磁场是随机取向的, 无确定的晶体对称轴, 故所观察到的 ESR 谱总是代表共振磁场 H 的所有可能值的叠加; g 因子的各向异性又使谱线增宽, 得到一条宽而无超精细结构的 ESR 谱, 超精细结构信息随之消失^[8,9]。反应后的 3.0% V/A IP 则可观测到 8 条明显的超精细结构信号, 说明在还原性反应条件下, 部分 V⁵⁺ 被还原为 V⁴⁺。反应前后 3.0% V/ZrP 的 ESR 谱图出现两套平行超精细结构信号, 表明 V⁴⁺ 离子以两种不同配位形式存在。反应后样品的信号强度有所增大, 说明 V⁴⁺ 含量有所提高。样品经氧化处理后, 其 ESR 信号显著减弱, 超精细结构已不十分明显, 说明 V⁴⁺ 已被氧化为 V⁵⁺。与 3.0% V/A IP、3.0% V/ZrP 的 ESR 谱不同, 3.0% V/CaP 虽经 3 种不同条件处理, 均有 8 条分辨很好的超精细谱线, 只是强度有所不同, 即反应后 > 反应前 > 氧化后, 与处理条件对样品中 V⁴⁺ 含量的影响一致

3.0% V/CaP



3.0% V/AIP

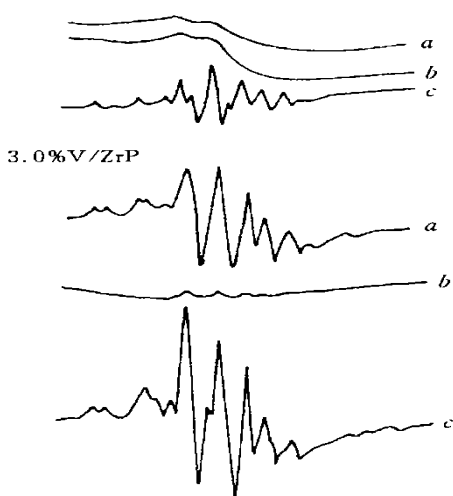


Fig 3 ESR spectra of catalysts 3.0% V/MP pretreated at 500

a N₂ pretreated; b O₂ pretreated; c After reaction and then N₂ pretreated

Table 2 ESR parameters of V/MPO_4 catalysts

Catalyst	g	g	A / mT	A / mT
3.0% V/AlP	1.974	2.003	0.176	0.778
3.0% V/ZrP	1.963, 1.982	1.987	0.178, 0.175	0.777
3.0% V/CaP	1.968	1.996	0.174	0.775

V/MPO_4 催化剂上仅存在 $V-O$ 四面体, 因此, 产物中只有丙烯而无丙烯醛等含氧有机物

对于钒基催化剂, 在氧化反应中 V^{4+} 是活性位, 其浓度大小与催化活性成正比^[7]。本文结果表明, 在碱性较强的载体 $Ca_3(PO_4)_2$ 上负载的钒基催化剂其 V^{4+} 的 ESR 信号较强, V^{4+} 也较稳定, 因此, 其催化性能也较好; 反之, 酸性较强的催化剂 $V_2O_5/AlPO_4$, 其 V^{4+} 的 ESR 信号较弱, V^{4+} 也较易被氧化, 因此, 其催化性能也较差

由 ESR 波谱参数 ($g < g$, $A > A$, 表 2) 可知, V^{4+} 离子具有四面体配位结构^[10]。Blasco^[4] 的研究表明, $V-O$ 四面体是烷烃氧化脱氢的活性位, 而 $V-O$ 八面体是加氧反应(生成含氧化合物)的活性位。在

参 考 文 献

- 1 ZHANG WeiDe(张伟德), WAN HuiLin(万惠霖), CAIQiRui(蔡启瑞). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报), 1993, 14(4): 566
- 2 HUANG Yian(黄彦), WANG GuoJia(王国甲), YU JianFeng(于剑锋) *et al.* Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报), 1998, 19(1): 116
- 3 Albonetti S., Cavani F., Triforo F. Catal. Rev., 1996, 38: 413
- 4 Blasco T., Galli A., Lopez-Nieto J. M. Appl. Catal. A, 1997, 157: 117
- 5 Eon J. G., Oliver R., Volta J. C. J. Catal., 1994, 145: 318
- 6 Coma A., Lopez-Nieto J. M., Paredes N. *et al.* Stud. Surf. Sci. Catal., 1992, 72: 213
- 7 Pamalian A. P., Sokolovskii V., Miceli D. *et al.* Appl. Catal. A, 1996, 135: L1
- 8 QIU ZuWen(裘祖文). Electron Spin Resonance Spectra(电子自旋共振波谱), Beijing: Science Press, 1980: 371
- 9 Guerrero-Ruiz A., Rodriguez-Ramos I., Volta J. C. Stud. Surf. Sci. Catal., 1992, 72: 203
- 10 Chary K. V. R., Kishan G. J. Phys. Chem., 1995, 99: 1424

Studies of the V_2O_5/MPO_4 ($M = Al, Zr, Ca$) Catalysts in Propane Oxidative Dehydrogenation

ZHANG WeiDe*, SHA KaiQing, LI JiTao, WAN HuiLin

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

Abstract The supports of MPO_4 ($M = Al, Zr, Ca$) were prepared and 0.6% ~ 6.0% V_2O_5 was supported on them. The catalysts are effective in the oxidative dehydrogenation of propane. The selectivity of C_3H_6 over the catalysts decreases in the order of $V_2O_5/Ca_3(PO_4)_2 > V_2O_5/Zr_3(PO_4)_4 > V_2O_5/AlPO_4$, which followed the same trend of the basicity of the supports. The properties of the supports and the amount of loading had an effect on the redox property and the catalytic behavior of the catalysts. The ESR results indicated that the redox couple of V^{5+}/V^{4+} responded to the activity of oxidative dehydrogenation for propane.

Keywords Propane, Oxidative dehydrogenation, Supported vanadium-based catalyst

(Ed: Y, X)