

- 2188
 3 Gedye R, Smith F, Westaway K et al. *Can J Chem*, 1988; **66**:17
 4 Chunr Guey Wu, Thomas Bein. *Chem Commun*, 1996; 925

- 5 Kresge C T, Leonowicz M E, Roth W J et al. *Nature*, 1992; **359**: 710
 6 Halimaton H, Salasiah E, Heyong H et al. *J Chem Soc Faraday Trans*, 1996; **92**:2315

The Characterization and Synthesis of Mesoporous Molecular Sieve MCM-41 by Microwave Radiation

ZHAO Shan-lin, ZHANG Yang-jian and SUN Gui-da

(Department of Applied Chemistry, Fushun Petroleum Institute, Fushun, Liaoning 113001)

ZHAI Yur-chun

(Institute of Material and Metallurgy, North-East University, Shenyang 110006)

Abstract

In this paper the synthesis of mesoporous molecular sieve MCM-41 with cetylpyridine bromide as templating agent by means of microwave radiation is reported for the first time. The synthesis conditions of crystallization time and pressure were investigated, the proper feedstock proportion and the technical parameters of preparing mesoporous molecular sieve MCM-41 by means of microwave radiation were evaluated. The structure of the crystal and property of the phase were studied by means of XRD and TEM techniques.

Key words: mesoporous molecular sieves, MCM-41, microwave radiation, inorganic synthesis, characterization

V_2O_5/MPO_4 在丙烷氧化脱氢中的催化作用

张伟德^{1,2} 沙开清¹ 李基涛^{1,3} 古萍英³ 万惠霖^{1,2}

(¹ 厦门大学化学系, ² 固体表面物理化学国家重点实验室, ³ 物理化学研究所, 厦门 361005)

摘要 研制了具有不同酸碱性的磷酸盐 MPO_4 ($M = Al, Zr, Ca$) 载体, 并用这些载体负载 0.6% ~ 6.0% 的 V_2O_5 。所制备的催化剂在丙烷氧化脱氢反应中具有较好的催化性能, 如 3% $V_2O_5/Ca_3(PO_4)_2$ 催化剂在丙烷转化率为 17.0% 时, 丙烯选择性可达 55.9%, 丙烯收率达 9.5%。考察了不同反应条件下催化剂的性能, 表明在高温高空速条件下, 3% $V_2O_5/Ca_3(PO_4)_2$ 催化剂的反应活性较好, 而 3% $V_2O_5/Zr_3(PO_4)_4$ 催化剂在低温低空速时, 反应活性相对较高。在相同的丙烷转化率下, 丙烯的选择性从大到小的顺序为 3% $V_2O_5/Ca_3(PO_4)_2 > 3% V_2O_5/Zr_3(PO_4)_4 > 3% V_2O_5/AlPO_4$ 。

关键词 丙烷 氧化脱氢 负载型钒基催化剂

低碳烷烃($C_1 \sim C_4$)广泛存在于天然气、油田气和炼厂气中, 目前主要用作燃料, 为了更好地利用这些资源, 必须把它们转化为烯烃或含氧有机物等更有用的有机化工原料。低碳烷烃催化氧化制烯烃或含氧有机物是可资利用的一条途径^[1]。催化剂的开发是其中的关键, 如已经工业化的正丁烷氧化制马来酐, 采用的是 VPO 催化剂^[2]。负载型钒基催化剂在烃类选择氧化中具有良好的催化作用, 其催化性能在很大程度上依赖于载体的性质和钒的负载

量。载体的酸碱性影响着反应分子的吸附、中间体的形成和转化以及产物分子的脱附, 载体还同时影响催化剂的氧化还原能力^[1,3,4]。本文报道具有不同酸碱性的 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。

收稿日期: 1998-03-27。

第一作者: 张伟德, 男, 1964 年生, 博士, 副教授, 电话 0592-2182440。本课题为国家自然科学基金和国家教委回国人员基金资助项目。

1 试验部分

1.1 催化剂制备

沉淀法(氨水为沉淀剂)制得三种磷酸盐载体,经过滤、洗涤后,于 120 ℃ 烘 12 h,550 ℃ 煅烧 6 h,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。在 120 ℃ 烘 12 h,550 ℃ 煅烧 6 h,得到三个系列磷酸盐负载的 V_2O_5/MPO_4 ($M = Al, Zr, Ca$) 催化剂。为了表述的方便,3% $V_2O_5/AlPO_4$ 简称为 3V/AIP,余者类推。XRD、IR、Raman 等表征结果表明,三个系列的催化剂,在低钒含量负载 (<6%) 时,钒物种主要以高度分散的形式或无定形存在,仅存在极少量的 V_2O_5 和钒酸盐,这方面的研究将另文报道。

1.2 催化剂评价

催化剂的活性评价在流动式固定床反应器上进行,常压,反应温度为 400~540 ℃,空速为 9 450~36 000 ml/h·g,如无特殊说明,催化剂用量为 0.2 g。原料气和产物用 102 型气相色谱仪(上海分析仪器厂产)分析,以 H_2 作载气,采用双柱并联的色谱分析系统,热导检测,由 CDMC-1E 色谱处理机计算,色谱柱为(1)活性 Al_2O_3 柱:2 m 涂渍 15% 角鲨烷的活性 Al_2O_3 和 1 m 活性 Al_2O_3 ,用于分析丙烷、丙烯、乙烷、乙烯等组份;(2) 601 炭分子筛柱:2 m,分析氮气、氧气、一氧化碳、甲烷、二氧化碳组份;色谱分离条件:热导电流为 180 mA, H_2 载气的流速为 30 ml/min。

2 结果与讨论

2.1 丙烷氧化脱氢性能与 V_2O_5 负载量的关系

表 1 是催化剂的活性评价结果。比较三种载体的催化性能, $AlPO_4$ 、 $Ca_3(PO_4)_2$ 具有相近的反应活性和丙烯选择性, $Zr_3(PO_4)_4$ 的反应活性较大而丙烯的选择性很差,它们的丙烯收率都很小,负载氧化钒后,催化性能都有了显著的改善。图 1 是丙烷转化率、丙烯选择性与催化剂钒的质量分数的关系曲线图。由图 1 可知,三个系列催化剂在钒的质量分数较低时 ($m(V_2O_5) = 0.6\% \sim 3\%$),随着负载钒的质量分数的增加,催化剂的反应活性也相应增大,而钒的质量分数较高时 ($m(V_2O_5) = 3\% \sim 6\%$) 则基本维持不变;催化剂的选择性随钒的质量分数的变化,根据载体的不同而不同:(1) $V_2O_5/AlPO_4$ 系列

催化剂随着钒的质量分数的增大,选择性略有降低;(2) $V_2O_5/Zr_3(PO_4)_4$ 系列催化剂的选择性维持不变;(3) $V_2O_5/Ca_3(PO_4)_2$ 系列催化剂的选择性显著下降。

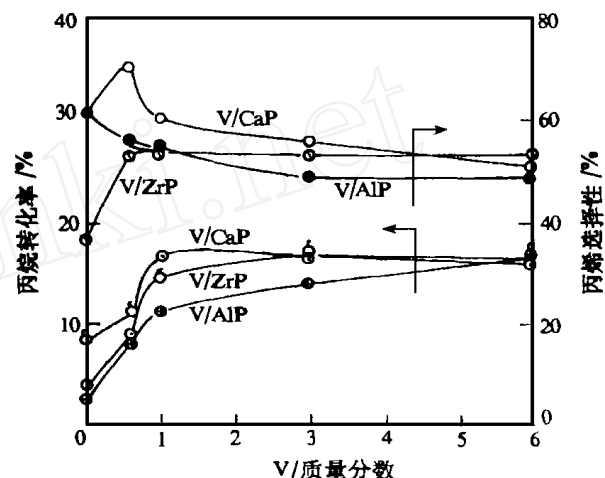


图 1 催化剂性能与钒的质量分数的关系

2.2 温度对反应的影响

选取 3% V_2O_5/MPO_4 催化剂,考察反应温度对催化剂反应性能的影响。图 2 所示为在常压、空速为 9 450 ml/h·g 的反应条件下,丙烷转化率和丙烯选择性随反应温度变化的关系曲线。由图 2 可看出,随着反应温度的升高,三种催化剂的反应活性增大,丙烯的选择性先降低,较高温下变化不大。在相同温度下,三种催化剂的转化率从大到小依次是: 3V/ZrP > 3V/CaP > 3V/AIP,如 3V/ZrP 催化剂在较低的温度(440 ℃)时,丙烷的转化率约为 8.5%,

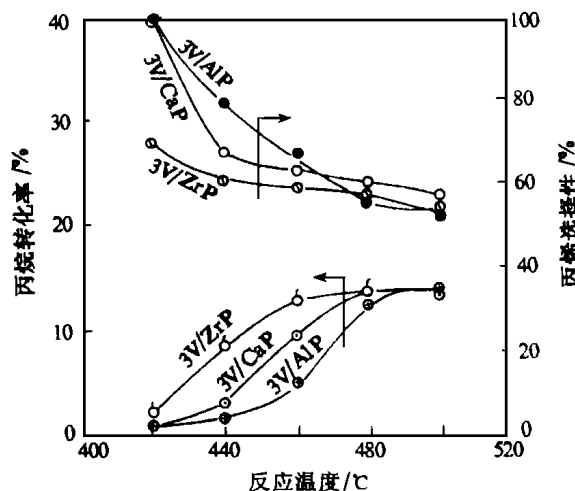


图 2 温度对催化剂性能的影响

表 1 V₂O₅/MPO₄ 负载型催化剂的丙烷氧化脱氢性能

催化剂	比表面/ m ² g ⁻¹	丙烷 转化率/ %	选择性/ %				产率/ % C ₃ H ₆
			C ₃ H ₆	C ₁ + C ₂	CO	CO ₂	
AlPO ₄	154	2.6	61.0	0	23.2	15.8	1.6
0.6V/ AlPO ₄	176	8.2	55.9	3.2	25.8	15.1	4.6
1V/ AlPO ₄	165	11.3	54.6	3.5	26.4	15.4	6.2
3V/ AlPO ₄	119	14.2	49.1	1.1	36.3	13.6	7.0
6V/ AlPO ₄	124	16.6	49.2	0.9	36.5	13.5	8.2
Zr ₃ (PO ₄) ₄	110	8.3	36.7	0	35.5	27.8	3.0
0.6V/ Zr ₃ (PO ₄) ₄	104	11.0	53.3	1.6	30.1	15.0	5.9
1V/ Zr ₃ (PO ₄) ₄	90.9	14.7	53.8	1.8	30.8	13.7	7.9
3V/ Zr ₃ (PO ₄) ₄	84.9	17.0	53.3	1.4	32.3	13.1	9.1
6V/ Zr ₃ (PO ₄) ₄	77.3	16.2	53.6	1.0	34.3	11.1	8.7
Ca ₃ (PO ₄) ₂	66.9	3.6	61.4	13.0	14.3	11.2	2.2
0.6V/ Ca ₃ (PO ₄) ₂	74.5	9.1	70.6	1.6	17.3	10.6	6.4
1V/ Ca ₃ (PO ₄) ₂	72.2	16.9	60.5	1.2	22.9	15.5	10.2
3V/ Ca ₃ (PO ₄) ₂	70.9	17.0	55.9	0.9	22.7	20.4	9.5
6V/ Ca ₃ (PO ₄) ₂	32.7	16.8	51.2	0.9	24.2	23.8	8.6

注:反应条件:常压, 500 °C, C₃H₈:O₂:N₂=2:1:4, 空速 4 950 ml/h·g。

而 3V/ CaP、3V/ AlP 的转化率还不到 3 %。

2.3 空速对反应的影响

在常压, 500 °C 条件下, 研究了空速的变化 (9 450 ~ 75 600 ml/h·g) 对催化剂反应活性的影响, 如图 3 所示。随着空速的增大, 三种催化剂的丙烷转化率都明显降低, 但三者的变化幅度却有显著的

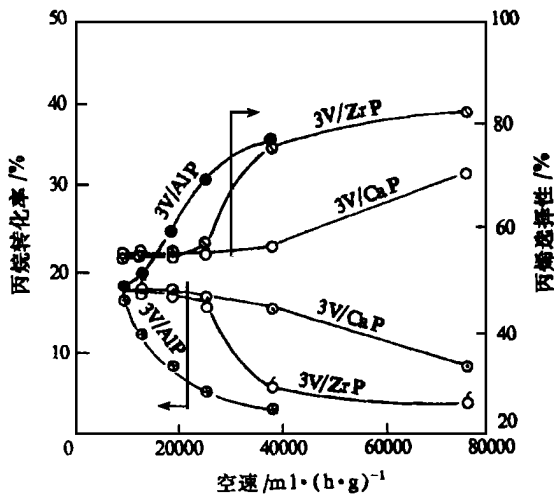


图 3 空速对催化剂性能的影响

差异。其中, 3V/ AlP 催化剂受空速的影响最为明显。当空速由 9 450 ml/h·g 提高到 37 800 ml/h·g 时, 丙烷转化率从 16.4 % 降至 3.2 %; 3V/ CaP 催化剂在较低空速 (9 450 ~ 37 800 ml/h·g) 时, 受空速的影响很小, 即使在更高的空速下, 仍然能维持较大的活性; 当空速为 75 600 ml/h·g 时, 丙烷转化率约为

8.5 %; 3V/ ZrP 催化剂在较低空速 (9 450 ~ 25 200 ml/h·g) 时, 受空速的影响很小, 与 3V/ CaP 催化剂相似; 但在更高的空速 (37 800 ~ 75 600 ml/h·g) 下, 受空速的影响则很大, 类似于 3V/ AlP 催化剂, 在空速为 25 200 ~ 37 800 ml/h·g 间, 丙烷转化率急剧下降, 由 16.8 % 降为 5.7 %。

2.4 催化剂性能的比较

丙烯选择性与丙烷转化率关系如图 4。图 4 表

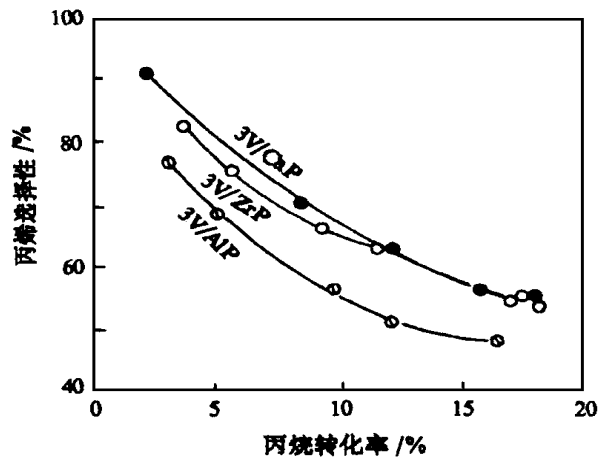


图 4 丙烷转化率与丙烯选择性的关系

明 3V/ AlP 催化剂的选择性明显低于 3V/ ZrP 和 3V/ CaP 催化剂; 丙烷转化率较高时, 3V/ ZrP 和 3V/ 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 3V/ CaP > 3V/ ZrP > 3V/ AlP 顺序降低。3V/ MP 催化剂的 Py-TPD 如

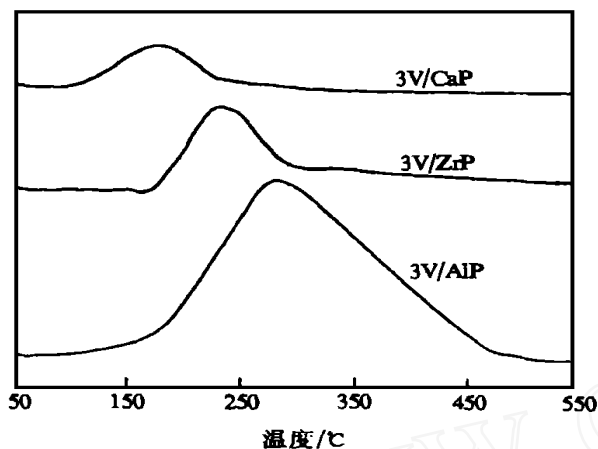


图5 3V/MP催化剂的Py-TPD谱

图5所示,由图5可见,Py在3V/AlP催化剂的脱附峰最强,峰温最高(275);在3V/CaP催化剂的脱附峰最弱,峰温最低(175)。表明催化剂酸度的强弱顺序为3V/AlP > 3V/ZrP > 3V/CaP。丙烯选择性大小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。对于丙烷的氧化脱氢反应,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,抑制其进一步氧

化为 CO_x ,因此,丙烯的选择性较高。本工作结果表明,碱性较强的催化剂3V/CaP生成丙烯的选择性高,酸性较强的催化剂3V/AlP丙烯的选择性低。

3 结论

(1) 三种负载型催化剂都具有较好的催化性能,如3V/CaP催化剂在本工作的反应条件下,丙烷转化率为17.0%,丙烯选择性为55.9%,丙烯收率为9.5%。

(2) 在高温高空速条件下,3V/CaP催化剂的反应活性较好,而3V/ZrP催化剂在低温低空速时,反应活性相对较高。

(3) 在相同的丙烷转化率下,丙烯的选择性从大到小的顺序是3% $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ > 3% $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Zr}_3(\text{PO}_4)_4$ > 3% $\text{V}_2\text{O}_5/\text{AlPO}_4$ 。

参 考 文 献

- 1 Albonetti S, Cavani F, Trifiro F. *Catal Rev*, 1996; **38**:413
- 2 Hodnett K. *Catal Rev*, 1985; **27**:373
- 3 Blasco T, Galli A, Lopez Nieto JM. *Appl Catal A General*, 1997; **157**:117
- 4 Eon J G, Oliver R, Volta J C. *J Catal*, 1994; **145**:318

Catalytic Properties of $\text{V}_2\text{O}_5/\text{MPO}_4$ in Propane Oxidative Dehydrogenation

ZHANG Wei-de^{1,2}, SHA Kai-qing¹, LI Ji-tao^{1,3}, GU Ping-ying³ and WAN Hui-lin^{1,2}

(¹Department of Chemistry, ²State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surface,

and ³Institute of Physical Chemistry, Xiamen University, Xiamen, Fujian 361005)

Abstract

Supported $\text{V}_2\text{O}_5/\text{MPO}_4$ (M = Al, Zr, Ca) catalysts are found effective in the oxidative dehydrogenation of propane. For 3% $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2$ catalyst, propene selectivity reaches 55.9% at a propane conversion of 17.0% and the propene yield is 9.5%. The 3% $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ catalyst shows better catalytic behavior at higher temperature and higher space velocity, while 3% $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Zr}_3(\text{PO}_4)_4$ catalyst shows better catalytic behavior at lower temperature and lower space velocity. The order of decreasing selectivity of propene is 3% $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ > 3% $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Zr}_3(\text{PO}_4)_4$ > 3% $\text{V}_2\text{O}_5/\text{ZrPO}_4$ > 3% $\text{V}_2\text{O}_5/\text{AlPO}_4$ at the same propane conversion. The difference is related to the different acid-base properties of the catalysts.

Key words propane, oxidative dehydrogenation, supported vanadium-based catalysts