

# VMgO 催化剂上丙烷和异丁烷临氧催化转化机理\*

陈明树 翁维正 万惠霖

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

**摘要** 用程序升温反应-红外光谱技术研究 20VMgO 和 60VMgO 催化剂上丙烷和异丁烷临氧催化转化的机理. 结果表明, 临氧条件下的反应性是异丁烷 > 丙烷, 与其分子中最弱 C-H 键键能从弱到强顺序相同, 这意味着临氧活化的第一步可能是断裂分子中强度最弱的 C-H 键, 且为速率控制步骤; 丙烷临氧反应的深度氧化产物  $\text{CO}_x$  与氧化脱氢产物丙烯的生成是平行和(或)连续反应关系, 而裂解产物乙烯和甲烷的生成则是平行反应; 异丁烷氧化脱氢反应中 C-C 键的断裂比丙烷的容易.

**关键词:** 丙烷, 异丁烷, 氧化脱氢, 反应性, 程序升温反应-红外光谱

学科代码: B030301

低碳烷烃( $\text{C}_2\text{-C}_4$ )的临氧催化转化是近年来国际催化界基于廉价原料的利用和新的选择氧化反应的开发而正大力倡导与研究, 并希望开拓工业应用的重要催化课题<sup>[1, 2]</sup>. 不同催化剂上烷烃的选择氧化反应产物不同, 不同的烃在同一催化剂上产物也不同, 如 VMgO 催化剂上低碳烷烃的氧化脱氢反应产物主要为烯烃<sup>[3, 4]</sup>, 而在 VPO 上丙烷转化为丙烯酸产率不高, 主要发生深度氧化反应, 正丁烷则主要生成顺酐<sup>[5]</sup>. 故对烷烃分子在催化剂表面的活化、解离及活性中间体的定向转化机理的研究对提高烷烃的有效活化和选择转化无疑是很重要的, 但目前对脱氢反应和深度氧化反应关系的研究报导不多, 主要基于脱氢选择性随反应温度升高的变化很小(即脱氢反应和深度氧化反应的表现活化能相差不大)或从催化性能与接触时间的关系, 推测深度氧化与氧化脱氢反应是平行反应或平行-连续反应<sup>[6-8]</sup>.

程序升温反应的尾气组成一般比较复杂, 四极质谱因其响应速度快、灵敏度高, 同时可进行多组分的连续监测, 常作为程序升温技术的检测器, 但由于碎片离子的干扰有时会造成数据分析的困难. 傅立叶变换红外光谱, 同样具有响应速度快、分辨率高的性能, 特别是利用色谱-红外联用谱仪接口的光管能使红外光在光管内经多次折射增大光程而使灵敏度提高 2-3 个数量级, 又由于不同物质的红外振动特征谱带不同, 可对多组分进行同时连续检测, 对低碳烷烃临氧转化尾气组分的连续分析比质谱法直观, 又无干扰. 本文报导用程序升温反应-红外光谱(利用色红联用谱仪的光管)技术研究临氧条件下丙烷和异丁烷在 VMgO 催化剂上的活化和转化, 比较其反应性和反应产物分布随反应温度变化的差异, 以探讨其临氧催化转化机理.

1998-12-03 收到初稿, 1999-05-10 收到修改稿. 联系人: 万惠霖 \* 国家科技部攀登预选题目(95-Yt-36)和高等学校博士学位点专项科研基金资助项目

# 1 实验

## (1) 催化剂制备

采用柠檬酸盐法, 将  $Mg(NO_3)_2$  和  $NH_4VO_3$  与柠檬酸的水溶液混合, 在  $40^\circ C$  下搅拌负压蒸发干, 然后在  $120^\circ C$  烘干 6 h,  $550^\circ C$  灼烧 6 h.

## (2) 程序升温反应(TPR)

在内径 3mm 的固定床式直型石英反应管(催化剂床后用石英砂填满)中进行, 反应尾气经保温的毛细进样管( $220^\circ C$ , 死时间小于 0.4s)进入 FTIR 光谱仪(PE-Spectrum 2000 GG-IR Spectrometry)色红联用接口的光管, 用 MCT 检测器连续分析, 分辨率  $8\text{ cm}^{-1}$ , 以反应前的原料气作为背景. 通过分别跟踪其相应特征红外振动谱带的相对强弱变化以检测反应物和产物的浓度随反应温度的变化: 如  $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$  的 C-H 弯曲振动频率为  $1477\text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$  的 C-H 弯曲振动频率为  $1470\text{ cm}^{-1}$ ,  $i\text{-C}_4\text{H}_8$  的 = C-H 弯曲振动频率为  $888\text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6$  的 = C-H 弯曲振动频率为  $912\text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  的 = C-H 弯曲振动频率为  $950\text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{CH}_4$  的 C-H 弯曲振动频率为  $1304\text{ cm}^{-1}$ , 以及  $\text{CO}$  ( $2180\text{ cm}^{-1}$ ) 和  $\text{CO}_2$  ( $2373\text{ cm}^{-1}$ , 特征谱带应为  $2460\text{ cm}^{-1}$ , 但该谱带的灵敏度很高, 反应尾气中  $\text{CO}_2$  的浓度使该谱带满标, 浓度变化的差别反映不出来) 等. 在所得谱图的右侧分别标出的是所对应的特征谱带在程序升温反应过程中的最大红外吸收值. 程序升温反应的催化剂用量 50mg ( $65 - 35$  目), 反应气组成  $\text{C}_3\text{H}_8$ 、 $\text{C}_3\text{H}_6$  或  $i\text{-C}_4\text{H}_{10}/\text{O}_2/\text{He} = 3/2/7$ , 流速  $5\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ , 程序升温速率  $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ .

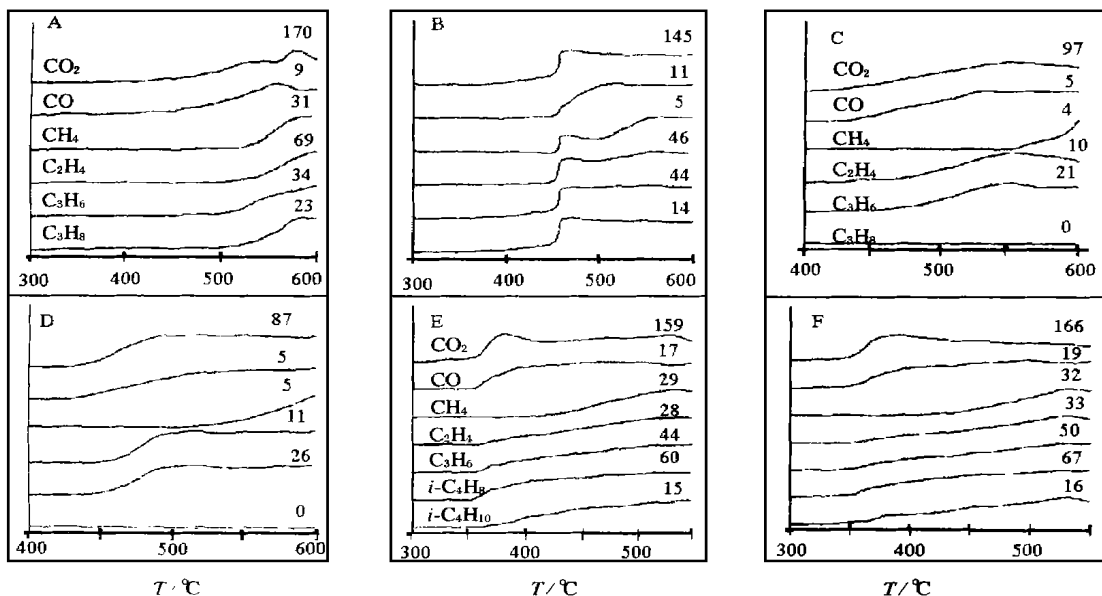


图1 VMgO催化剂上丙烷、丙烯和异丁烷程序升温临氧反应产物特征 IR 谱带强度

Fig. 1 IR band intensity of tail gas in propane, propene and iso-butane in temperature-programmed oxidative reaction on VMgO catalysts

- A)  $\text{C}_3\text{H}_8$  on 60VMgO, B)  $\text{C}_3\text{H}_8$  on 20VMgO, C)  $\text{C}_3\text{H}_6$  on 60VMgO, D)  $\text{C}_3\text{H}_6$  on 20VMgO, E)  $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$  on 60VMgO, F)  $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$  on 20VMgO.

# 2 结果与讨论

图1所示是临氧条件下丙烷、丙烯和异丁烷在 20VMgO 和 60VMgO 催化剂 (IR, Raman,

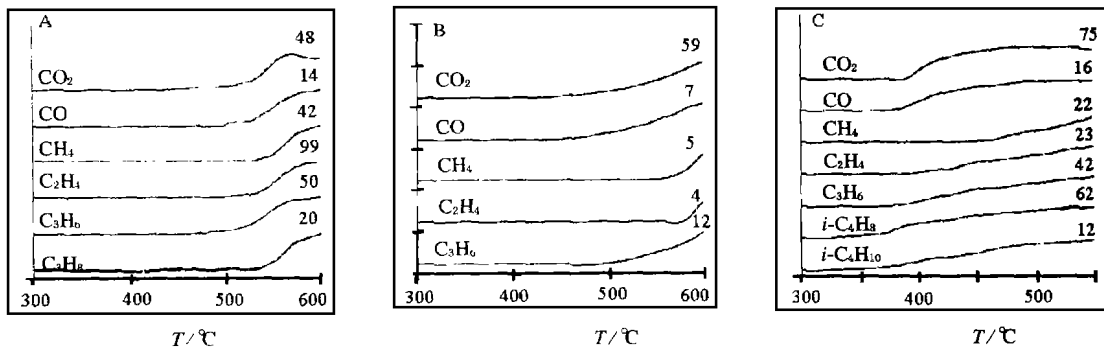


图 2 丙烷、丙烯和异丁烷临氧反应空管反应产物特征 IR 谱带强度

Fig. 2 IR band intensity of tail gas in propane, propene and isobutane in temperature programmed oxidative reaction on quartz sand

A) C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, B) C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, C) *i*-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>

XRD, <sup>51</sup>V-NMR 表征结果表明, 20VMgO 催化剂的钒物种是高分散 VO<sub>4</sub>, 而 60VMgO 催化剂则以正钒酸镁物相存在<sup>[9]</sup>上的程序升温反应尾气中未反应的反应物和产物红外特征谱带的强度随反应温度变化. 丙烷在 60VMgO 催化剂上(图 1A) 低于 540 °C 时丙烷的转化率很低, 产物主要为丙烯和 CO<sub>x</sub>, 高于 540 °C 时丙烷的转化率明显提高(此时空管反应也有相当高的丙烷转化率, 图 2A); 乙烯和甲烷生成量在高于 550 °C 时急剧增加(甲烷在低温时基本不生成), 与空管反应的乙烯和甲烷生成温度相近、而生成的量较少, 暗示其主要为丙烷的高温气相裂解产物.

关于丙烷在 20VMgO 催化剂上的反应(图 1B), 460 °C 丙烷开始转化并随反应温度升高转化率急剧增高, 产物主要为丙烯和 CO<sub>x</sub>, 及乙烯和少量的甲烷, 高于 480 °C 后丙烷转化率和产物分布基本不随温度的升高而变化. 与空管反应结果(图 2A) 相比, 可以看出 20VMgO 催化剂对丙烷的临氧转化有明显的催化作用: 如起始反应温度降低约 80 °C, 丙烷的转化率较低(相应最大红外吸收值为 14, 空管则为 20, 见图 2 中右侧所标数值), 而氧化脱氢产物丙烯的收率较高(44/14 对空管的 50/20); 乙烯和甲烷在低于 480 °C 就生成, 但生成量明显少于空管反应(特别是甲烷为 5/14 对 42/20), 且开始生成的反应温度远低于空管反应的 550 °C, 暗示乙烯和甲烷主要在催化剂表面生成, 高温气相反应的贡献不明显(高温时的生成量未见增大), 可能是催化剂的活性较高, 原料气中大部分氧在催化剂表面被活化并转化所致; CO<sub>2</sub> 的浓度较高(145/14 对 48/20), 暗示 VMgO 催化剂上产物烯烃和反应中间物及 CO 易被进一步氧化生成 CO<sub>2</sub>.

图 1C 是丙烯在 60MgVO 催化剂上程序升温反应图, 在低于 500 °C 时丙烯转化较明显, 比空管反应起始温度低 20-30 °C(图 2B), 比丙烷在同一催化剂上的起始反应温度低~60 °C(图 1A), 产物主要为乙烯(在丙烯的空管反应中其生成温度高于 550 °C)和 CO<sub>x</sub>, 且生成量比丙烯空管反应的多(CO 除外); 20VMgO 催化剂上(图 1D) 也有同样的结果, 起始反应温度更低. 表明在 VMgO 催化剂上丙烯易被进一步氧化, 也暗示丙烷氧化脱氢反应中 CO<sub>2</sub> 的生成可能主要来自丙烯的进一步氧化. 甲烷仅在高于 570 °C 时才有少量(远少于丙烷的空管反应)生成, 可能主要为丙烯的高温气相裂解产物.

异丁烷在 20- 和 60- VMgO 催化剂上反应(图 1E 和 1F) 与空管反应(图 2C) 相比, 起始反应温度相差不大, 但低温段的异丁烷转化率较高, 异丁烯、丙烯的生成量较多, 特别是深度氧化产物 CO<sub>2</sub> 在较低反应温度下就达到峰值, 而且峰值比空管反应高得多, 表明在 VMgO 催化剂表面

异丁烷的氧化脱氢易发生深度氧化反应。

上述结果表明, 临氧条件下丙烷氧化脱氢的程序升温反应(空管或在 VMgO 催化剂上) 起始反应的温度均高于异丁烷, 与相应烃分子中最弱 C-H 键强度和形成相应自由基的生成热, 如丙烷的仲碳 C-H 键键能 ( $\sim 396\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )、*i*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> 生成热 ( $\sim 76.1\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) 和异丁烷的叔碳 C-H 键键能 ( $\sim 385\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )、*t*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> 生成热 ( $\sim 31.8\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), 有较好的对应关系, 表明活化的第一步可能是断裂分子中强度最弱的 C-H 键, 且为速率控制步骤。丙烷气相反应的裂解产物乙烯和甲烷的生成温度明显高于氧化脱氢反应产物丙烯的生成温度, 而异丁烷的裂解产物丙烯和甲烷与氧化脱氢产物异丁烯基本上同时生成, 表明气相反应中异丁烷 C-C 键的断裂比丙烷的容易。这可能主要是因异丁烯的甲基断裂后有利于形成比较稳定的烯丙基, 除  $\alpha$ -H 比较活泼外, 在丙烯的对比实验中其起始反应温度比丙烷的低也支持这一点; 而丙烯断裂甲基形成乙烯基是比较不稳定的, 这在高温时丙烷的氧化脱氢反应生成相当量的乙烯和甲烷, 而在丙烯的对比实验中乙烯和甲烷的生成量少得多, 也得到证实。在 VMgO 催化剂表面上反应, 丙烷临氧反应的裂解产物乙烯与氧化脱氢产物丙烯也基本同时生成, 但乙烯的生成量很少; 而异丁烷则生成相当量的裂解产物丙烯, 表明在 VMgO 催化剂表面上丙烷的 C-C 键的断裂也比异丁烷的难。

综上所述, 可假设 VMgO 催化剂上丙烷、丙烯和异丁烷临氧反应的竞争途径如图 3 所示。

### 3 结论

VMgO 催化剂上丙烷的氧化脱氢有较高的丙烷转化率和丙烯选择性, 而对异丁烷氧化脱氢反应主要起深度氧化作用。临氧条件下丙烷和异丁烷被活化的难易与相应分子中最弱 C-H 键(丙烷的仲 C-H 和异丁烷的叔 C-H) 强度存在平行关系, 表明丙烷和异丁烷临氧活化的第一步可能是断裂分子中强度最弱的 C-H 键, 且为速率控制步骤; 在丙烷氧化脱氢反应中深度氧化反应与氧化脱氢反应是平行后续反应, 而裂解产物乙烯和甲烷的生成反应与氧化脱氢反应是平行反应。异丁烷氧化脱氢反应中 C-C 键的断裂比丙烷的容易, 脱氢选择性也比较低。

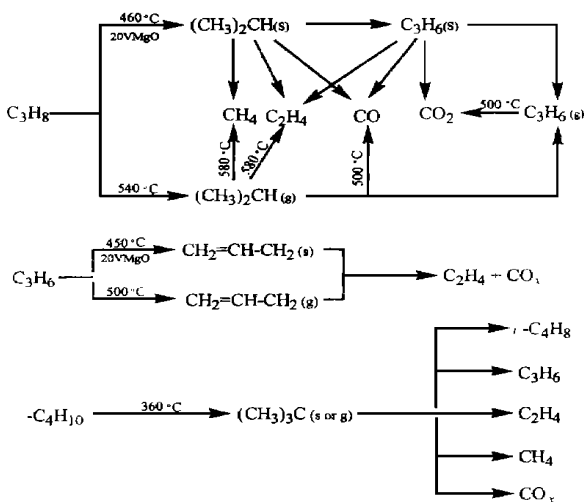


图 3 丙烷、丙烯和异丁烷临氧转化的可能途径  
Fig. 3 Possible reaction networks of propane, propene and isobutane in the presence of oxygen

### 参 考 文 献

- 1 Wittcoff H A. *Chem. Tech.*, **1990**, **20**(1): 48
- 2 Roth J F. *Chem. Tech.*, **1991**, **21**(6): 357
- 3 Chaar M, Patel D, Kung H J. *Catal.*, **1988**, **109**: 463
- 4 Kung M, Kung H J. *Catal.*, **1991**, **128**: 287

- 5 Busca G, Centi G, Trifiro F, Lorenzelli V J. *Phys. Chem.*, **1986**, **90**: 1337  
6 Le Bars J, Vedrine J C, Auroux A, et al. *J. Phys. Chem.*, **1992**, **96**: 2217  
7 Desponds O, Keiski R L, Somorjai G A. *Catal. Lett.*, **1993**, **19**: 17  
8 Burch R, Swarnakar R. *Appl. Catal.*, **1991**, **70**: 129  
9 Chen Mingshu. Ph. D. Dissertation. Xiamen: Xiamen University, 1997; 陈明树, 博士学位论文. 厦门: 厦门大学, 1997

## Mechanism of Propane and isobutane Oxidehydrogenation on VMgO Catalyst\*

Chen Mingshu Weng Weizheng Wan Huilin

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

**Abstract** The reactivation and transformation of propane and isobutane in the presence of oxygen on VMgO catalyst have been studied by temperature-programmed reaction-FTIR. The results showed that breaking of the second C-H bond of C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> and the tertiary C-H bond of i-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> may have been involved in the activation step, i. e. rate-limited step for propane and isobutane oxidative dehydrogenation. In propane oxidehydrogenation CO<sub>x</sub> may either directly come from deep oxidation of propane, or come from consecutive oxidation of propene. While most of the cracking products ethene and methane are directly come from propane. The breaking of C-C bond in i-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> is easier than that in C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>.

**Keywords:** Propane, Isobutane, Oxidehydrogenation, Reactivity, TPR-FTIR

Received 1998-12-03, revised 1999-05-10. Correspondent: Wan Huilin. \* The Project Supported by the Ministry of Science and Technology of China (95-Yu-36), and the Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education

### 征求物理化学学科发展前沿及“十五”优先资助领域的建议

国家自然科学基金委员会化学科学部在98年底曾发出关于征求“十五”优先资助领域建议函,迄今为止,仅收到与物理化学学科相关的建议函24份。为了更广泛听取和吸收科学家的真知灼见,配合基金委正在进行的“十五”优先资助领域战略研究以及“学科发展及优先领域专题调研”工作,特别是确定物理化学学科在优先资助领域中的重点发展方向,做好“十五”期间重大、重点项目立项的准备工作,我们真诚地希望各位专家继续支持物化学科的基金工作,从学科发展的高度,结合自己从事的研究领域,提出一个优先资助领域、专题或学科发展的建议,可以不拘泥于形式,写出自己熟悉和具有特色的建议。

制定优先资助、确定学科重点发展方向,是为了顺应当代科技管理工作的需要,以目前有限的人力、物力和财力,选择有限目标,形成局部优势,重点突破,为我国社会经济长远持续发展提供知识资源和人才资源,促使我国基础研究有更多领域的整体研究水平跨入世界先进行列。“九五”优先资助领域的制定与实施就说明了这一点,例如,“九五”期间的基金委重大、重点项目主要源于“九五”优先资助领域。

建议您在撰写过程中重点考虑以下几点内容:

1. 从学科发展和国家需求两个方面,阐明您所提出领域的地位和作用;
2. 该领域目前在国际上的发展特点、前沿和今后发展趋势的预测(最好列出一、二位具有国际领先水平的科学家姓名和单位);
3. 分析和评价该领域在我国的研究现状,如研究水平、在国际上的地位和我国研究资源(包括国内知名科学家及其研究队伍,研究经费及设备);
4. 未来发展方向的建议,包括“十五”期间到2015年之前,重点是“十五”期间我国在该领域的发展方向、目标、迫切需要优先资助的重要课题和关键性的科学问题。

望您拨冗于1999年11月30日前提出具体的建议,按下面的E-mail或基金委的通讯地址寄给我们。

感谢您对国家自然科学基金工作的一贯支持!

国家自然科学基金委员会  
化学科学部物理化学学科

1999年9月2日

联系人: 孟宪平, 联系电话: 010-62026367 电子邮件: mengxp@rose.nsf.gov.cn