

载体 SiO_2 表面修饰对钒基催化剂 丙烷氧化脱氢催化性能的影响

陈明树 翁维正 万惠霖 许翩翩

(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 XRD、Raman、FT-IR、 ^{51}V -NMR、Py-IR 和 TPR-TPO 表征 SiO_2 或 SiO_2 上预负载 MgO 后负载的钒氧化物催化体系。 SiO_2 上直接负载钒氧化物, 在钒负载量约为 5 wt% V_2O_5 时出现 V_2O_5 晶相, 而预负载 MgO 的在相同钒含量时则没有出现 V_2O_5 晶相, 表明预负载 MgO 促进了钒氧化物在载体表面的分散。 预负载 MgO 的催化剂的可还原性和其还原态活化气相氧的活性较低, 有较好的丙烷氧化脱氢的丙烯选择性, 同时又因有较强的表面酸性位, 有利于对丙烷仲碳 C-H 键的活化, 而能保持其较高的丙烷氧化脱氢活性。 钒物种与载体形成 V-O-Mg(Si) 桥键, 该桥键氧可能是丙烷氧化脱氢的活性物种。

关键词 钒氧化物, 丙烷, 氧化脱氢, 氧化还原性质, 酸性

中国图书分类号 O 643.3

负载型钒氧化物广泛应用于烃类选择氧化等催化反应^[1-3], 其催化性能不仅与载体表面钒氧化物的结构有关, 而且与载体的性质有关; 不同载体表面上钒物种与载体的键合强度不同^[4], 将导致钒物种的反应性的差异, 如 Whittington^[5]和 Nieto^[6]等认为桥氧 V-O-S 是氧化脱氢的活性物种, 与我们的实验结果相吻合^[7]; Deo 等^[8]认为这种桥键的强度主要决定于载体的酸碱性。 Das 等^[9]报道低钒负载量的 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ 具有 $(\text{SiO})_3\text{V}=\text{O}$ 的结构, 这种扭曲钒氧四面体结构比晶相 V_2O_5 的八面体结构可提供的晶格氧少, 而预期有较好的氧化脱氢选择性。 本文报道 SiO_2 表面预负载少量 MgO 后再负载不同量的钒氧化物, 以期改变钒氧化物与表面的键合强度和钒氧化物在载体表面的分散情况, 并考察其对丙烷氧化脱氢催化性能的调变作用, 探讨钒基催化剂上丙烷氧化脱氢的活性物种。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

催化剂的制备采用浸渍法, 用计量的硝酸镁溶液浸渍 SiO_2 载体, 经 120 ℃ 烘干 4 h, 550 ℃ 灼烧 6 h 后, 得 MgO/ SiO_2 载体; 钒的负载用计量的 NH_4VO_3 和柠檬酸的水溶液浸渍 SiO_2 或 MgO/ SiO_2 载体, 经 120 ℃ 烘干 4 h, 550 ℃ 灼烧 6 h 即得。

1.2 催化剂表征

X-射线粉末衍射用日本理学 Rigaku 公司的 D/M ax-C 转靶 X 射线粉末衍射仪, $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0.15406 \text{ nm}$) 为 X 射线辐射源 FT-IR 测试在 PE-SPECTRUM 2000 傅立叶变换红外光谱仪上进行, 分辨率 4 cm^{-1} , 扫描次数 32 次 Raman 测试在法国 D LOR 公司制造的 LABRAM I 型共焦显微拉曼光谱仪上进行, 催化剂经 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $1.3 \times 10^3 \text{ Pa}$ 、抽真空 30 min 处理后封管, 在室温录谱 固体核磁共振 (^{51}V -NMR) 测试用 VARIAN UNITYplus-300 核磁共振仪, 魔角旋转 (MAS) 频率为 5 kHz , 以饱和 NH_4VO_3 水溶液作为化学位移定标

程序升温还原-氧化 (TPR-TPO) 的还原气为 11.0 vol% 的 H_2/Ar , 氧化气为 3.4 vol% 的 O_2/He , 混合气流速为 15 mL/min , 升温速率 $15 \text{ }^\circ\text{C/min}$, 催化剂用量 50 mg, H_2 或 O_2 的消耗量用气相色谱的热导检测器分析

酸性测试用吡啶 (Py) 作探针分子, 在美国 PE 公司的 Spectrum 2000 FT-IR 傅立叶变换红外光谱仪上进行, 分辨率 4 cm^{-1} . 催化剂吸入吡啶前, 先在 $450 \text{ }^\circ\text{C}$ 抽真空 $1.3 \sim 0.13 \text{ Pa}$ 处理 30 min, 降温至 $30 \text{ }^\circ\text{C}$, 并摄不同温度背景谱, 再吸入吡啶, 15 min 后抽真空, 抽 30 min 后程序升温 (升温速率 $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$) 至 $320 \text{ }^\circ\text{C}$.

1.3 催化剂性能评价

催化剂的性能评价在内径 9 mm 的固定床式石英反应管中, 催化剂用量 0.2 g, 催化剂床后用石英砂填满, 于 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 常压下进行

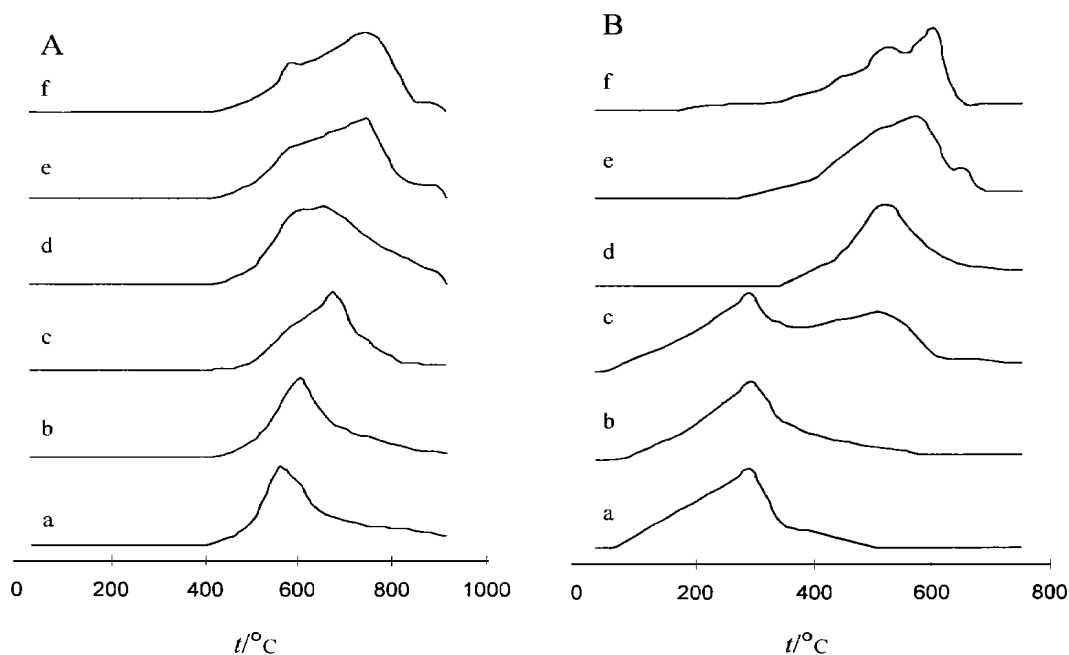


图1 负载型钒基催化剂的程序升温还原(图中A)和氧化图(图中B)

a~c 2.5, 5.0, 10.0 wt% $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$; d~f 2.5, 5.0, 10.0 wt% $\text{V}_2\text{O}_5/\text{MgO}/\text{SiO}_2$

Fig. 1 TPR (A) and TPO (B) profiles of supported vanadia catalysts

2 结果和讨论

催化剂的 XRD、IR 和 Raman 表征结果(图略)表明, SiO_2 直接负载钒氧化物的钒负载量为 5 wt% 时出现少量的晶相 V_2O_5 ; 而预负载 MgO 后钒负载量达 10 wt% V_2O_5 时也没有出现晶相 V_2O_5 及明显的钒酸盐物相

催化剂的固体 ^{51}V -NMR 共振谱结果(图略)表明, 5 wt% $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ 的静态谱从 -200 至 -600×10^6 为一大宽峰, 可将其归为表面的扭曲四面体 VO_4 (-480×10^6) 和 V_2O_5 的八面体钒物种 VO_6 (-310×10^6)^[10,11]. 预负载 MgO 的催化剂仅在 -550×10^6 附近出现一宽峰, 对应于分散四面体钒物种的共振峰, 没有出现对应于 V_2O_5 的共振峰; MAS 谱在宽峰上的 -557×10^6 处出现弱的对应于 $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$ 的规则 VO_4 的共振峰, 其峰面积比宽峰的面积小得多, 表明表面钒酸盐的量很少, 与 XRD、IR、Raman 关于表面上没有明显的钒酸盐晶相存在的结果相吻合, 钒物种主要以高分散形式存在; 而相同钒负载量的 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ 催化剂则出现 V_2O_5 物相

图 1 为催化剂的 TPR-TPO 谱图, 从图中可以看出随钒负载量增大, SiO_2 直接负载的 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ 的 TPR 峰温(图中 A: a-c)向高温移动, 而起始还原温度则差别不大(约 410); TPO 峰温(图中 B: a-c)差别不大(约 290), 起始氧化温度很低, 还原态在室温就能被氧化; 预负载 MgO 的催化剂的还原峰温(图中 A: d-f)比 SiO_2 直接负载的略高, 而 TPO(图中 B: d-f)的氧化峰温则高得多, 特别是起始氧化温度高达 400 左右. 表明与 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ 催化剂相比, $\text{V}_2\text{O}_5/\text{MgO}/\text{SiO}_2$ 催化剂的可还原性相对较弱, 而其还原态活化气相氧的活性更弱. 这意味着钒物种与载体形成 V-O-Mg(或 Si)桥氧键, 该桥键氧比较容易脱去, 可能是丙烷氧化脱氢的活性物种.

图 2 为 5 wt% $\text{V}_2\text{O}_5(\text{MgO})/\text{SiO}_2$ 催化剂的 Py-IR 谱图, 从图中可以看出 30 真空脱附后, 5 wt% $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ 催化剂(图中 d)比 5 wt% $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ 催化剂(图中 c)有较强的对应于 L 酸位上吡啶吸附的红外特征谱带 (1445 cm^{-1}) 强度, 且在 1545 cm^{-1} 出现弱的对应于 B 酸位吡啶吸附的特征谱带; 150 真空脱附后催化剂 5 wt% $\text{V}_2\text{O}_5/\text{MgO}/\text{SiO}_2$ (图中 b)还有相当强度的对应于 L 酸位吡啶吸附的特征谱带, 而 5 wt% $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ 催化剂(图中 a)的谱带则基本消失. 表明相对于 5 wt% $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$, 5 wt% $\text{V}_2\text{O}_5/\text{MgO}/\text{SiO}_2$ 催化剂有较强的 L 酸强度和较多的 L 酸性位, 而且还含有少量的 B 酸位.

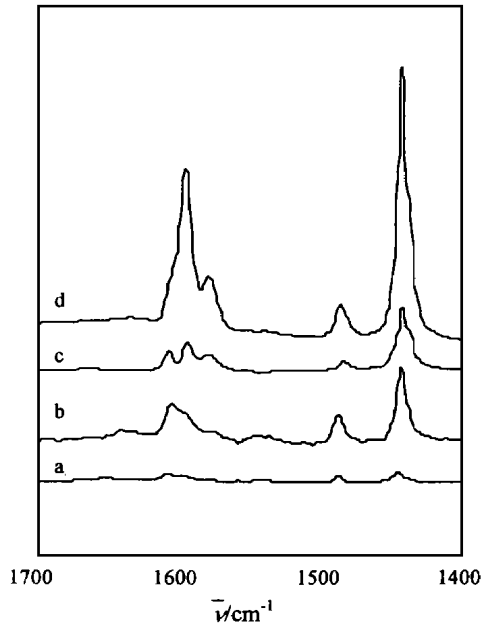


图 2 负载型钒基催化剂的吡啶吸附红外光谱

- a 5 wt% $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ at 150
- b 5 wt% $\text{V}_2\text{O}_5/\text{MgO}/\text{SiO}_2$ at 150
- c 5 wt% $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ at 30
- d 5 wt% $\text{V}_2\text{O}_5/\text{MgO}/\text{SiO}_2$ at 30

Fig. 2 Py-IR spectra of supported vanadia catalysts

表 1 列出催化剂的丙烷氧化脱氢的性能评价数据, 从表中数据可以看出, 对 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ 体系, 钒负载量从 2.5~10 wt% 变化, 丙烷氧化脱氢丙烷转化率变化不大, 而丙烯选择性则随钒负载量增大略有下降, 特别是在低烷氧比时这种下降的趋势更为明显。预负载 MgO 的催化剂有较高的丙烯选择性, 且同样具有较高的丙烷转化率, 特别是低烷氧比和高钒负载量催化剂上

表 1 SiO_2 和 3.8 wt% MgO/SiO_2 负载的钒基催化剂上丙烷的氧化脱氢Tab 1 Propane oxidehydrogenation over SiO_2 and 3.8 wt% MgO/SiO_2 supported vanadia catalysts

钒负载量 /(wt%)	丙烷/氧比 (V/V)	丙烷转化率 /(%)	选择性/(%)			丙烯收率 /(%)
			C_3H_6	CO	CO_2	
2.5	5/2	14.9	52.8	34.3	12.9	7.9
	5/3	21.3	50.8	35.4	13.8	10.8
	5/4	28.3	48.5	36.8	14.7	13.7
	5/5	34.8	44.1	39.2	16.7	15.3
5.0	5/2	14.4	49.8	36.3	13.9	7.2
	5/3	22.0	43.1	40.4	16.5	9.5
	5/4	27.9	41.5	41.1	17.4	11.6
	5/5	34.7	39.1	42.1	18.8	13.6
10.0	5/2	16.3	45.2	39.4	15.4	7.4
	5/3	20.7	44.1	38.7	17.2	9.1
	5/4	29.3	42.2	38.8	19.0	12.4
	5/5	35.7	40.3	38.8	20.9	14.4
2.5*	5/2	15.3	50.7	30.0	19.3	7.7
	5/3	21.2	48.0	33.5	18.6	10.2
	5/4	29.0	45.8	37.6	16.6	13.3
	5/5	36.2	43.9	41.1	15.0	15.9
5.0*	5/2	14.6	54.8	26.9	18.3	8.0
	5/3	21.1	50.1	30.5	19.4	10.6
	5/4	29.3	46.7	33.8	19.5	13.7
	5/5	36.0	44.1	36.2	19.7	15.9
10.0*	5/2	15.9	56.3	24.5	19.2	9.0
	5/3	22.0	50.9	27.8	21.2	11.2
	5/4	29.4	46.1	31.2	22.6	13.6
	5/5	35.6	42.3	34.4	23.3	15.0

* MgO/SiO_2 载体负载的催化剂; GHSV = 12 000 mL/gcat · h, 60% N_2 , 反应温度 500

预负载 MgO 的促进作用更为明显。这可归因于其还原态活化气相氧的能力较弱, 催化剂表面维持在较高的还原程度, 表面还原态的 V^{4+} 对产物丙烯的脱附有利, 而能够减少丙烯被进一步氧化。弱的可还原性和弱的活化气相氧的能力, 将导致其丙烷氧化脱氢活性的降低^[7], 丙烷转化率降低; 但表 1 的结果表明, $V_2O_5/MgO/SiO_2$ 催化剂具有与 V_2O_5/SiO_2 相当的丙烷转化率, 这可能是 $V_2O_5/MgO/SiO_2$ 催化剂有较强的酸性, 有利于活性氧物种对丙烷仲碳 C-H 键的亲电进攻^[7], 而有较高的活性所致。

3 结 论

SiO_2 上直接负载钒氧化物, 在钒负载量约为 5 wt% V_2O_5 时出现 V_2O_5 晶相, 而预负载 MgO 后在相同钒含量时则没有出现 V_2O_5 晶相, 意味着预负载 MgO 能促进钒氧化物在载体表面的分散; 预负载 MgO 的催化剂可还原性和其还原态活化气相氧的活性较弱, 而有较好的丙烷氧化脱氢的丙烯选择性, 同时又因有较强的酸性, 有利于丙烷仲碳 C-H 键的活化, 而能保持其较高的丙烷转化率。 V_2O_5/SiO_2 催化剂在低钒负载量时有较好的丙烷氧化脱氢催化性能, 但随钒负载量的增大, 丙烯选择性下降; SiO_2 表面预负载 MgO 后再负载钒氧化物的 $V_2O_5/MgO/SiO_2$ 催化剂有较高的丙烯选择性, 特别在高钒负载量催化剂上和低烷氧比反应气条件下, 预负载 MgO 的促进作用更为明显。

参 考 文 献

- 1 Hucknall D J Eds. Selective oxidation of hydrocarbons. London and New York: Academic press, 1974
- 2 Kung H H Eds. Transition metal oxides. Surface chemistry and catalysis. Stud. Surf. Sci. Catal., Vol 45. Amsterdam: Elsevier, 1989
- 3 Bond G C, Tahir S F. Vanadium oxide monolayer catalysts: preparation, characterization and catalytic activity. Appl Catal A., 1991, 71(1): 1~ 31
- 4 Mamedov E A, Corberan V C. Oxidative dehydrogenation of lower alkanes on vanadium oxide-based catalysts: The present state of the art and outlooks. Appl Catal A., 1995, 127(1): 1~ 40
- 5 Whittington B I, Anderson J R. Vanadium-containing ZSM 5 zeolites: Reaction between Vanadyl trichloride and ZSM 5/silicate. J. phys. chem., 1991, 95(8): 3 306~ 3 310
- 6 Nieto J M L, Kremenec G, Fierro J L G. Selective oxidation of propene over supported vanadium oxide catalysts. Appl Catal., 1990, 61(2): 235~ 251
- 7 陈明树, 翁维正, 许翩翩等. 酸碱性和氧化还原性质对负载型钒基催化剂丙烷氧化脱氢性能的影响. 天然气化工, 1998, 23(5): 17~ 20
- 8 Deo G, Wachs I E. Predicting molecular structures of surface metal oxide species on oxide supports under ambient conditions. J. Phys. Chem., 1991, 95(15): 5 889~ 5 895
- 9 Das N, Eckert H, Hu H et al. Bonding states of surface vanadium (V) oxide phases on silica: Structural characterization by ^{51}V NMR and Raman spectroscopy. J. Phys. Chem., 1993, 97(31): 8 240~ 8 243
- 10 Lapina O B, Simakov A V, Mastikhin V M et al. Composition of the active component of supported Vanadium-Magnesium catalysts according to ^{51}V NMR data. J. Mol. Catal., 1989, 50: 55~ 65
- 11 Lapina O B, Mastikhin V M, Simonova L G et al. Characterization of surface species of supported $V_2O_5-Al_2O_3$ catalysts by ^{51}V NMR. J. Mol. Catal., 1991, 69: 61~ 73

The Influence of Pre-supported MgO over SiO_2 on Catalytic Performance of Supported Vanadia-base Catalysts for Propane Oxidative Dehydrogenation

Chen Mingshu Weng Weizheng Wan Huilin Xu Pianpian
(Dept. of Chem., Inst. of Phys. Chem., and State Key Lab. for Phys. Chem. of Solid Surf., Xiamen Univ., Xiamen 361005)

Abstract The SiO_2 and MgO/SiO_2 supported vanadia-base catalysts were characterized by XRD, Raman, FT-IR, ^{51}V -NMR, Py-IR and TPR-TPO. The results showed that the vanadia were highly dispersed on the MgO pre-supported $\text{V}_2\text{O}_5/\text{MgO}/\text{SiO}_2$ catalysts, while vanadia phase was detected in the direct supported $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ catalysts. The reducibility and reoxidability of the $\text{V}_2\text{O}_5/\text{MgO}/\text{SiO}_2$ catalysts are weaker than that of $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ catalysts, thus displaying higher propene selectivity. In the other hand, the surface acid sites of $\text{V}_2\text{O}_5/\text{MgO}/\text{SiO}_2$ catalysts were more and stronger, which are favorable to activating the second (2°) C-H bond in propane molecular, and thus increasing the activity of propane oxidehydrogenation. The bridge oxygen species ($\text{V}-\text{O}-\text{Mg}/\text{or Si}$) might be the active oxygen species for propane oxidehydrogenation.

Key words Vanadia, Propane, Oxidehydrogenation, Redox, Acid-base