

文章编号: 1001-3555(2000)01-0006-05

负载型钒基催化剂上丙烷的临氧活化转化

陈明树, 翁维正, 万惠霖¹⁾

(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 TPSR (程序升温表面反应)-TR (FT) IR 技术, 研究临氧条件下丙烷在负载型钒基催化剂上的活化和转化, 并与催化剂的可还原性和表面酸性相关联。丙烷氧化脱氢生成丙烯与深度氧化生成 CO_x 的起始反应温度相同; 而裂解产物 C_2H_4 和 CH_4 的生成温度比丙烷氧化脱氢生成丙烯的高得多, 可能主要源于丙烷的高温气相裂解。催化剂的表面酸性位和强的可还原性, 有利于丙烷中 C-H 键的活化和临氧转化, 降低起始反应温度和提高丙烷转化率。但强的可还原性也易导致氧化脱氢产物丙烯的进一步氧化, 特别是酸性位对丙烯的吸附更易导致丙烯被进一步氧化。

关键词: 钒氧化物; 丙烷; 程序升温反应; TR IR; 氧化还原性质; 酸碱性

中图分类号: O 643.32 **文献标识码:** A

低碳烷烃 ($\text{C}_2 \sim \text{C}_4$) 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大力倡导与研究并希望开拓工业应用的重要催化课题。负载型钒氧化物是一类常用的烷烃氧化脱氢反应催化剂^[1]。但因不同载体负载的钒物种的结构及其键合环境的不同, 而具有不同的氧化还原性质; 同时载体的酸碱性质的差异, 也导致其具有不同的催化性能^[2]。因此, 研究催化剂氧化还原性质和表面酸碱性质对烷烃分子在催化剂表面的活化、转化机理的影响, 对烷烃的高效活化和高选择性转化催化剂的制备无疑有很重要的指导意义。我们采用程序升温表面反应-时间分辨傅立叶红外光谱 (TPSR-TR IR) 联用技术, 研究临氧条件下丙烷在负载型钒基催化剂上的活化和转化, 比较不同催化剂上的反应性能和产物分布随反应温度变化的差异, 并与催化剂的可还原性质和表面酸性强度相关联, 以探讨丙烷临氧催化转化的机理。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

采用计量的乙酰丙酮络钒的乙醇溶液浸渍相应载体 ($\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$, AlPO_4 , $\text{Zr}_3(\text{PO}_4)_4$), 然后于水浴中加热、搅拌, 蒸发除去溶剂乙醇, 再经 120

烘干 2 h, 550 灼烧 6 h, 制得磷酸盐负载的钒基催化剂。

催化剂 $8.9\% \text{V}_2\text{O}_5/10.7\% \text{MgO}/\text{SiO}_2$ 的制备: 用计量的 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液浸渍 SiO_2 , 在水浴中蒸发至干后, 于 120 烘干 4 h, 550 灼烧 6 h, 制得 $10.7\% \text{MgO}/\text{SiO}_2$; 再以计量的 NH_4VO_3 和柠檬酸水溶液浸渍 $10.7\% \text{MgO}/\text{SiO}_2$ 载体, 用水浴蒸发至干后, 在 120 烘干 4 h, 550 灼烧 6 h, 即制得 $8.9\% \text{V}_2\text{O}_5/10.7\% \text{MgO}/\text{SiO}_2$ 催化剂。

1.2 催化剂表征

程序升温还原 (H_2 -TPR) 测试, 以 11.0% (体积分数) 的 H_2/Ar 为还原气, 混合气流速 $15 \text{ mL}/\text{min}$, 升温速率 $15 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 催化剂用量 50 mg 。用气相色谱 (TCD 检测器) 分析尾气。采用吡啶 (Py)-IR 方法, 在美国 PE 公司的 Spectrum 2000 FT-IR 红外光谱仪上测定表面酸性^[3]。

1.3 程序升温表面反应 (TPSR-TR IR)

在内径 3 mm 的固定床式直形石英反应管 (催化剂床层用石英砂填满) 中进行程序升温表面反应, 反应尾气经保温的毛细进样管 ($220 \text{ }^\circ\text{C}$, 死时间小于 0.4 s) 进入 FT IR 光谱仪 (PE-Spectrum 2000 GC-IR Spectrometry) 色红联用接口的光管, 用 MCT 检测器连续分析, 分辨率 8 cm^{-1} , 以反应前

收稿日期: 1999-06-22; 修回日期: 1999-11-03

基金项目: 国家科技部攀登预选资助项目 (No. 95-Yu-36) 和高等学校博士学科点专项科研基金资助课题

作者简介: 陈明树, 男, 30 岁, 博士, 讲师

1) 通讯联系人



的原料气为背景 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改变, 如: C_3H_8 的 C- H 弯曲振动频率为 1470 cm^{-1} , C_3H_6 的 = C- H 弯曲振动频率为 912 cm^{-1} , C_2H_4 的 = C- H 弯曲振动频率为 950 cm^{-1} , CH_4 的 C- H 弯曲振动频率为 1304 cm^{-1} , 以及 CO (2180 cm^{-1}) 和 CO_2 (2373 cm^{-1}), 特征谱带应在 2460 cm^{-1} 处, 但该谱带的灵敏度很高, 反应尾气中 CO_2 的浓度使该谱带满标, 浓度变化的差别反映不出来) 等 程序升温反应的催化剂用量 50 mg (颗粒度 $1.25\sim 1.67\text{ mm}$). 反应气组成: C_3H_8 (或 C_3H_6)/ O_2 /He = $3/2/7$, 流速 5 mL/min , 程序升温速率 $10\text{ }^\circ\text{C/min}$.

2 结果与讨论

催化剂的 X-射线粉末衍射和 Raman 光谱表征结果表明, 钒氧物种在载体 ($Mg_3(PO_4)_2$, $AlPO_4$, $Zr_3(PO_4)_4$ 和 MgO/SiO_2) 上是高分散的, 没有形成 V_2O_5 物相^[4].

2.1 H_2 -TPR

图 1 是催化剂的程序升温还原谱图, 从图中可

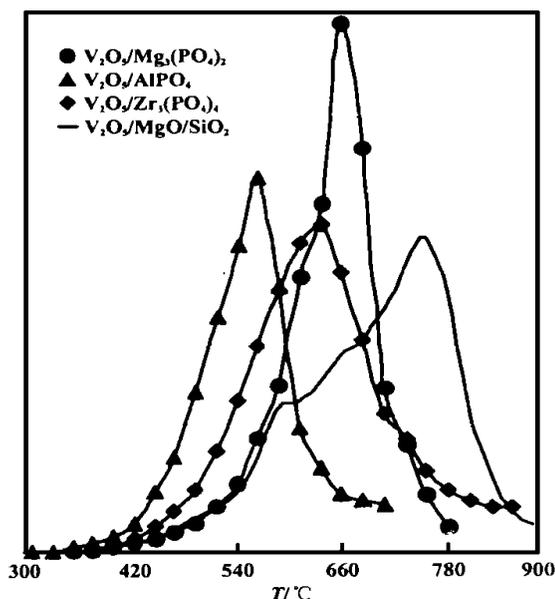


图 1 负载型钒基催化剂的程序升温还原谱图

Fig. 1 H_2 -TPR profiles of supported vanadia catalysts

以看出, 起始还原温度的顺序为: $V_2O_5/AlPO_4 < V_2O_5/Zr_3(PO_4)_4 < V_2O_5/Mg_3(PO_4)_2 < V_2O_5/MgO/SiO_2$. $V_2O_5/AlPO_4$, $V_2O_5/Zr_3(PO_4)_4$, $V_2O_5/$

$Mg_3(PO_4)_2$ 最大耗氢峰温分别为 560 , 640 , 660 . 而 $V_2O_5/MgO/SiO_2$ 的低温侧肩峰 590 , 主峰 750 , 由此可认为催化剂的可还原性顺序为: $V_2O_5/AlPO_4 > V_2O_5/Zr_3(PO_4)_4 > V_2O_5/Mg_3(PO_4)_2 > V_2O_5/MgO/SiO_2$ 其中, $V_2O_5/MgO/SiO_2$ 的主峰峰温比 $V_2O_5/Mg_3(PO_4)_2$ 的高, 意味着在较高温度段前者表面可移去的晶格氧密度低于后者

2.2 催化剂表面酸性测定 (Py-IR)

从催化剂的 Py-IR 结果 (图 2) 可以看出, 50

- a. $V_2O_5/Mg_3(PO_4)_2$, $50\text{ }^\circ\text{C}$
- b. $V_2O_5/AlPO_4$, $50\text{ }^\circ\text{C}$
- c. $V_2O_5/Zr_3(PO_4)_4$, $50\text{ }^\circ\text{C}$
- d. $V_2O_5/MgO/SiO_2$, $50\text{ }^\circ\text{C}$
- e. $V_2O_5/Zr_3(PO_4)_4$, $150\text{ }^\circ\text{C}$
- f. $V_2O_5/MgO/SiO_2$, $150\text{ }^\circ\text{C}$

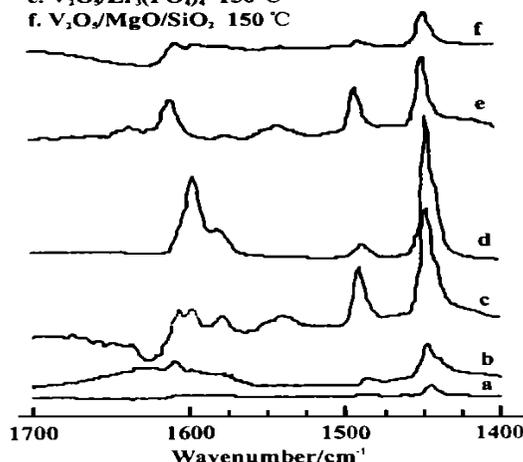


图 2 负载型钒基催化剂吡啶吸附 IR 谱图

Fig. 2 Py-IR profiles of supported vanadia catalysts

时不同载体负载的钒氧化物催化剂, 均在 1445 cm^{-1} 附近出现对应于 L 酸性位上吸附吡啶的红外特征振动峰 (1457 cm^{-1}), 其峰强度顺序为: $V_2O_5/MgO/SiO_2 > V_2O_5/Zr_3(PO_4)_4 > V_2O_5/AlPO_4 > V_2O_5/Mg_3(PO_4)_2$ 其中, $Zr_3(PO_4)_4$ 载体负载的催化剂, 还在 1540 cm^{-1} 处 (1547 cm^{-1}) 出现较强的、对应于 B 酸位的特征振动峰, 表明该催化剂表面含有相当量的 B 酸性位 当温度升至 150 时, 对于 $V_2O_5/MgO/SiO_2$, 对应于 L 酸位吸附吡啶的特征谱带强度明显减弱; 而 $V_2O_5/Zr_3(PO_4)_4$ 上, 该谱带强度的减弱不很明显 表明 $V_2O_5/Zr_3(PO_4)_4$ 的酸性较强, 与载体表面的酸强度有较好的相关性 对钒氧化物负载前后载体和催化剂的表面酸性研究^[4]发现, 催化剂的表面酸性位可能主要源于载体的表面酸性质 除 MgO/SiO_2 外, 其它钒氧化物负载后, 均使载体的表面酸性位减少.

2.3 丙烷在催化剂上的临氧转化

从丙烷相对量随反应温度的变化(图3)可以看出,钒基催化剂上丙烷临氧活化转化的起始反应温

度(360~420)明显低于无催化剂的空管反应起始反应温度(520),在不同催化剂上的起始反应温度为: $V_2O_5/AlPO_4$ $V_2O_5/Zr_3(PO_4)_4$ $V_2O_5/$

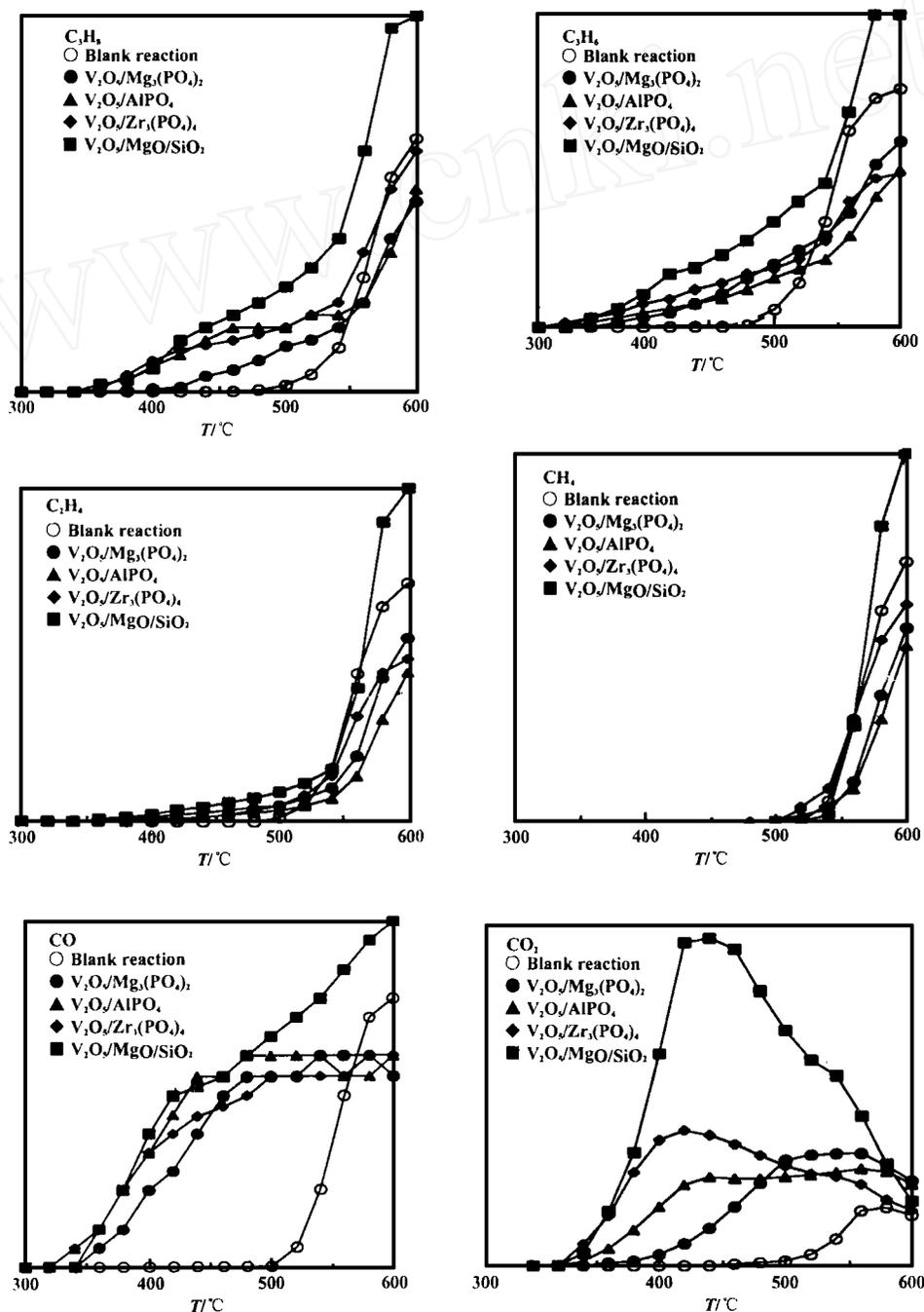


图3 丙烷临氧程序升温反应产物分布随温度的变化

Fig. 3 TPRe-TR IR profiles of propane over supported vanadia catalysts

MgO/SiO_2 (360) < $V_2O_5/Mg_3(PO_4)_2$ (420)。Kung^[5]认为,在可变价金属氧化物催化剂上,烷烃的氧化脱氢反应与催化剂的变价金属离子的氧化-还原偶有关,其活性与催化剂的可还原性质存在平

行关系。但在上述不同载体负载的钒基催化剂上,丙烷临氧转化的起始反应温度与催化剂的可还原性之间并没有很好的对应关系。这可能是由于不同载体负载的钒氧化物催化剂表面的酸性强弱不同,而

表面的酸性位很可能参与了对丙烷的活化。烷烃分子中最活泼的H原子一般带部分负电荷^[6], 如丙烷分子中的仲碳原子上的H原子带0.051个负电荷, 因而有利于催化剂表面酸性位的亲电进攻。反应物丙烷分子在靠近催化剂表面时, 其仲碳的C-H键首先被活化。表面酸性越强, 丙烷越易被活化, 从而提高其临氧转化的活性, 降低起始反应温度^[3, 6-8], 提高丙烷转化率。

$V_2O_5/Zr_3(PO_4)_4$ 催化剂的可还原性弱于 $V_2O_5/AIPO_4$, 但由于前者具有较强的表面酸性位, 有利于丙烷仲碳C-H键的活化, 降低其丙烷临氧转化的起始反应温度, 与 $V_2O_5/AIPO_4$ 催化剂的相近。同理, $V_2O_5/MgO/SiO_2$ 和 $V_2O_5/Mg_3(PO_4)_2$ 的可还原性相近, 但前者的表面酸性强于后者, 特别是酸性位的数量比后者多, 从而明显降低了丙烷临氧转化的起始反应温度。随反应温度升高, 反应的丙烷量逐渐增大, 但高于540后, 气相反应的贡献就不能忽略。

当反应温度接近600时, 除 $V_2O_5/MgO/SiO_2$ 催化剂上反应的丙烷量大于空管反应的以外, 其它几种催化剂上反应的丙烷量与空管反应的相近, 有的甚至低于空管反应。这可能是由于在高温反应条件下, 原料气中的氧几乎完全消耗, 限制了催化剂上丙烷反应量的进一步提高。同时也表明, 钒基催化剂上丙烷氧化脱氢反应产物丙烯和其它中间体易被进一步氧化。

从产物 C_3H_6 、 C_2H_4 、 CH_4 、 CO 和 CO_2 的生成量随反应温度的变化看, 丙烯和 CO_x 的生成与丙烷的反应基本开始于同一温度, 但随反应温度的升高, 丙烯和 CO_x 生成量的变化趋势不同。随反应温度升高, 丙烯生成量逐步增大, 但高温时低于空管反应的生成量 ($V_2O_5/MgO/SiO_2$ 催化剂上除外), 暗示产物丙烯易在催化剂表面被进一步氧化; CO 的生成量, 先是随反应温度的升高而增大, 且不同催化剂上生成量相近, 约至480后, 生成量趋于稳定 ($V_2O_5/MgO/SiO_2$ 催化剂上 CO 生成量在高温段仍随反应温度升高而增大), 可能是高温时氧的限量所致; CO_2 的生成量一般在较低温度段有一个最大值, 峰值顺序为: $V_2O_5/MgO/SiO_2 > V_2O_5/Zr_3(PO_4)_4 > V_2O_5/Mg_3(PO_4)_2 > V_2O_5/AIPO_4$ 。与催化剂表面酸性位的量有较好的对应关系, 这可归因于丙烷氧化脱氢产物丙烯的双键 π 电子具有一定的L碱性, 易在催化剂表面的酸性位上吸附, 并被

进一步氧化生成 CO_x (丙烯分子中的 α -碳C-H键能低于丙烷的仲碳C-H键, 更易被氧化); 进一步升高反应温度, CO_2 生成量下降。可能是在较高温度时, 吸附丙烯的脱附速度加快以及氧的供应不足, 从而减少丙烯的进一步氧化。其中在 $V_2O_5/AIPO_4$ 上生成的 CO_2 的峰值量较低, 但在较宽的温度范围内均有相对较多的 CO_2 生成, 这可能是由于催化剂的可还原性较强 (TPR 峰温 560), 其晶格氧在进攻丙烷的同时, 更易进攻比丙烷更活泼的丙烯, 使深度氧化产物增多; 其它几种催化剂的可还原性较弱, 特别是 $V_2O_5/MgO/SiO_2$ 的可还原性虽与 $V_2O_5/Mg_3(PO_4)_2$ 相近, 但在高温段 (700以下) $V_2O_5/MgO/SiO_2$ 的可移去晶格氧密度较低, 有利于减少产物丙烯的进一步氧化, CO_2 的生成量较低, 说明深度氧化反应也取决于活性中心可还原性的强弱及活性中心的密度。裂解产物乙烯和甲烷主要在高于540生成, 与空管反应情况相似, 表明丙烷可能主要在高温气相条件下发生裂解。

3 结 论

负载型钒基催化剂上, 丙烷氧化脱氢生成丙烯与深度氧化生成 CO_x 基本开始于同一温度, 而 C_2H_4 和 CH_4 主要为丙烷的高温气相裂解产物。

催化剂表面酸性位有利于对丙烷仲碳C-H键的活化, 降低丙烷临氧转化的起始反应温度, 提高丙烷转化率; 同时酸性位对产物丙烯的吸附将使丙烯更易在活性位上被进一步氧化, 但深度氧化反应的发生也取决于催化剂的可还原性强弱和可移去的晶格氧密度。

参考文献

- [1] Hucknall D J. Selective Oxidation of Hydrocarbons [M]. New York: Academic Press, 1974
- [2] Bond G C, Tahir S F. Vanadium oxide monolayer catalysts: Preparation, Characterization and Catalytic activity [J]. *Appl Catal*, 1991, 71: 1~ 31
- [3] 陈明树, 翁维正, 万惠霖, 等. 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 [J]. 厦门大学学报(自然科学版), 1999, 38(4): 1~ 6
- [4] 陈明树. 钒基催化剂上丙烷氧化脱氢制丙烯的研究 [D]. 厦门大学理学博士论文, 1997
- [5] Kung H H. Oxidative Dehydrogenation of Light (C_2 to C_4) Alkanes [J]. *Adv Catal*, 1994, 40: 1~ 38
- [6] Busca G, Finocchio E, Ramis G, et al. On the Role

- of Acidity in Catalytic Oxidation [J]. *Catal Today*, 1996, **32**(1~4): 133~143
- [7] Albonetti S, Cavani F, Trifiro F. Key Aspects of Catalyst Design for the Selective Oxidation of Paraffins [J]. *Catal Rev-Sci Eng*, 1996, **38**(4): 413~438
- [8] Banares M A. Supported Metal Oxide and Other Catalysts for Ethane Conversion: A Review [J]. *Catal Today*, 1999, **51**: 319~348

Propane Activation and Conversion over Supported Vanadia-Base Catalysts in the Presence of Oxygen

CHEN Ming-shu, WENG Wei-zheng, WAN Hui-lin

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

Abstract: Propane activation and conversion over supported vanadia-base catalysts in the presence of oxygen were studied by Temperature-Programmed Surface Reaction-Time-resolved Infrared Spectroscopy (TPSR-TRIR). Oxidative dehydrogenation of propane to propene and deep oxidation of propane to CO_x appeared to take place at the same temperature, while products C_2H_4 and CH_4 may be produced mainly from gas phase cracking of propane at high temperature. Strong reducibility and surface acidity are favorable to activate the second C-H bond in propane molecule, and result in the lowering of ignition temperature of propane oxidative dehydrogenation and increasing of the propane conversion. The adsorption of propene on acid sites leads to its total oxidation.

Key words: Vanadia; Propane; TPSR; TRIR; Redox property; Acidity