

# 负载型钒基催化剂上丙烷的氧化脱氢<sup>\*</sup>

## ——酸碱性及氧化还原性质对催化性能的影响

陈明树 翁维正 万惠霖<sup>\*\*</sup> 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)

**提 要** 用乙酰丙酮络钒法制备了两组不同氧化物和磷酸盐载体负载的钒载量为5%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>的催化剂. XRD和Raman光谱表征结果表明, 钒氧化物在载体MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mg<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, AlPO<sub>4</sub>和Zr<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>上是高度分散的, 没有生成明显的V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>晶相; 催化剂的可还原性与其氧化物或磷酸盐载体的金属还原电位序有较好的对应关系, 与其丙烷氧化脱氢活性也存在较好的平行关系, 表明钒氧化物与载体的阳离子形成了V—O—M桥键, 该桥键氧较易移去, 可能是丙烷氧化脱氢的活性氧物种; 催化剂表面酸性位有利于丙烷C—H键的活化, 但导致深度氧化产物增多.

**关键词** 氧化钒, 丙烷, 氧化脱氢, 丙烯, 氧化还原性质, 酸性, 碱性

**分类号** O643

负载型钒氧化物具有有趣的催化烷烃氧化脱氢反应性能<sup>[1]</sup>, 但不同载体负载的钒氧物种的结构及其键合环境不同, 而具有不同的氧化还原性质, 同时不同载体的酸碱性也不同<sup>[2]</sup>, 因而具有不同的催化性能. 但目前对在负载型钒基催化剂上烷烃选择氧化的作用机制还不很清楚, 活化烷烃的氧物种究竟是晶格氧(如V<sup>5+</sup>=O或V—O—M(载体))物种, 还是吸附氧物种(如V<sup>5+</sup>=O<sup>-</sup>或V<sup>5+</sup>=O<sup>2-</sup>)尚无定论, 从文献上看持前一观点的居多<sup>[3,4]</sup>, 但近来也有一些观点支持后者<sup>[5]</sup>; 对于晶格氧, 活性物种可能是端双键氧<sup>[6,7]</sup>或桥氧<sup>[8,9]</sup>. 本文研制了不同氧化物和磷酸盐载体负载的5%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>催化剂, 旨在考察与钒氧化物键合的不同阳离子对钒氧化物的氧化还原性质和酸碱性, 及其对丙烷氧化脱氢催化性能的影响, 探讨桥氧(V—O—M)物种在丙烷氧化脱氢反应中的作用.

### 1 实验部分

**1.1 催化剂制备** 用乙酰丙酮络钒的乙醇溶液浸渍相应的载体, 然后水浴加热, 同时不断搅拌, 把溶剂乙醇蒸发掉, 经120℃烘干2h, 550℃灼烧6h即得.

**1.2 催化剂性能评价和表征** 催化剂的性能评价在固定床式内径9mm的石英反应管中(催化剂床后用石英砂填满)于500℃常压下进行, 催化剂用量0.1g, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, O<sub>2</sub>和N<sub>2</sub>的用量为体积比3:2:5.

X射线粉末衍射测定用日本理学公司的D/Max-C转靶X射线粉末衍射仪, CuK $\alpha$ ( $\lambda=0.15406$ nm)为X射线辐射源.

Raman测试在法国DILOR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℃, 1.333kPa抽真空30min处理后封管, 在室温录谱.

程序升温还原(H<sub>2</sub>-TPR)测试以11%H<sub>2</sub>-89%Ar为还原气, 流速15ml/min, 升温速率15℃/min, 催化剂用量50mg, 尾气用气相色谱的TCD检测器分析.

收稿日期: 1998-03-15. 陈明树: 男, 1969年生, 博士, 讲师.

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金(批准号29392006)和国家教委博士点基金资助项目.

<sup>\*\*</sup> 通讯联系人.

酸碱性测定以吡啶 (Py-IR) 或  $\text{CO}_2$  ( $\text{CO}_2$ -IR) 作为探针分子, 在美国 PE 公司的 Spectrum 2000 FT-IR 红外光谱仪上进行, 用 MCT 检测器, 分辨率  $4 \text{ cm}^{-1}$ , 扫描次数 32 次. 吸附吡啶 (或  $\text{CO}_2$ ) 前催化剂在氧气气氛中程序升温至  $450^\circ\text{C}$ , 并恒温处理 1 h; 抽真空 ( $1.3 \sim 0.13 \text{ Pa}$ ) 10 min, 在抽真空状态下降温并摄取不同温度的背景谱, 降温至  $30^\circ\text{C}$  后再恒温抽真空 30 min, 吸入吡啶 (或  $\text{CO}_2$ ), 15 min 后抽真空, 抽 30 min 后程序升温 (升温速率  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ) 至  $320^\circ\text{C}$ , 摄取不同温度下的吡啶 (或  $\text{CO}_2$ ) 吸附谱.

## 2 结果与讨论

**2.1 催化剂的丙烷氧化脱氢催化性能** 从表 1 不同载体负载的  $5\% \text{V}_2\text{O}_5$  催化剂 (乙酰丙酮络钒法) 的催化性能评价结果可以看出  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{AlPO}_4$  和  $\text{Zr}_3(\text{PO}_4)_4$  载体负载的钒氧化物催化剂有较高的丙烷氧化脱氢活性,  $\text{MgO}$  和  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$  载体负载的催化剂活性较低; 丙烷转化率相近时,  $\text{Zr}_3(\text{PO}_4)_4$ ,  $\text{MgO}$  和  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$  载体负载的钒氧化物催化剂有较高的丙烯选择性, 而  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{AlPO}_4$  负载的丙烯选择性较低.

表 1 负载型钒基催化剂上丙烷的氧化脱氢

Table 1 Propane oxidative dehydrogenation over supported  $5\% \text{V}_2\text{O}_5$  catalysts

Support	BET area ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	GHSV ( $\text{mL}/(\text{g}\cdot\text{h})$ )	$\text{C}_3\text{H}_8$ conversion (%)	Rate* ( $\text{mmol}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ )	Selectivity (%)			$\text{C}_3\text{H}_6$ yield (%)
					$\text{C}_3\text{H}_6$	CO	$\text{CO}_2$	
MgO	135.6	18000	21.6	0.23	46.6	21.8	31.6	10.1
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	142.8	60000	26.6	0.91	39.5	38.2	21.3	10.5
$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$	56.3	9000	17.5	0.23	46.8	26.6	26.6	8.2
$\text{AlPO}_4$	85.6	60000	26.6	1.52	43.2	39.1	17.7	11.5
$\text{Zr}_3(\text{PO}_4)_4$	187.6	60000	22.5	0.59	47.6	36.6	15.8	10.7

$V(\text{C}_3\text{H}_8) : V(\text{O}_2) : V(\text{N}_2) = 3 : 2 : 5$ , Reaction temperature  $500^\circ\text{C}$

\* Propane conversion rate

**2.2 XRD 和 Raman 结果** 催化剂的 X 射线粉末衍射图 (图略) 中仅出现一包峰, 没有观测到对应于  $\text{V}_2\text{O}_5$  物相的衍射峰. Raman 光谱 (图略) 也未出现对应于  $\text{V}_2\text{O}_5$  的振动峰, 表明钒物种在载体  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{AlPO}_4$  和  $\text{Zr}_3(\text{PO}_4)_4$  上是高分散的, 没有形成  $\text{V}_2\text{O}_5$  物相.

**2.3  $\text{H}_2$ -TPR 结果** 催化剂的程序升温还原测试结果见图 1, 从图中可以看出, 还原峰温和最大耗氢峰温依同样的顺序升高 (以其相应的载体表示):

$\text{Al}_2\text{O}_3 < \text{MgO} \sim \text{AlPO}_4 < \text{Zr}_3(\text{PO}_4)_4 < \text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$  即可还原性从高到低, 与相应金属的还原电位顺序  $\text{Mg} > \text{Al} \sim \text{Zr}$  有较好的对应关系, 暗示表面钒氧化物可能与载体的金属阳离子键合, 形成  $\text{V}-\text{O}-\text{M}$  桥键, 且该桥键氧的键合比较弱, 在  $\text{H}_2$ -TPR 中该晶格氧首先脱去. 鉴于催化剂的可还原性与其丙烷氧化脱氢活性也存在较好

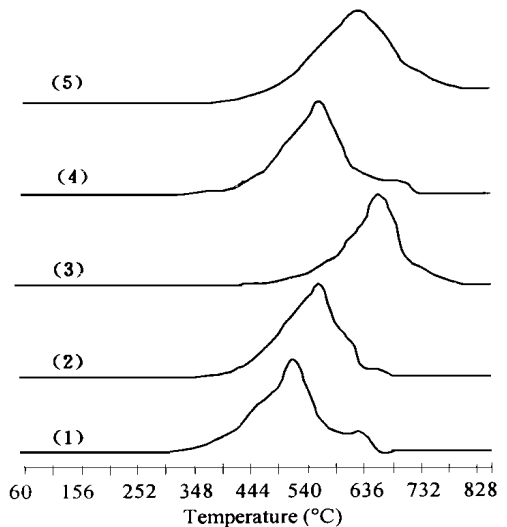


图 1 不同载体负载的  $5\% \text{V}_2\text{O}_5$  的 TPR 谱

Fig 1 TPR profiles of supported  $5\% \text{vanadia}$  catalysts

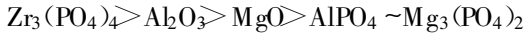
(1)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , (2)  $\text{MgO}$ , (3)  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$

(4)  $\text{AlPO}_4$ , (5)  $\text{Zr}_3(\text{PO}_4)_4$

的平行关系,该桥键氧可能是丙烷氧化脱氢的活性氧物种.磷酸盐载体负载的催化剂的可还原性比相应的氧化物载体负载的弱,可能是  $P^{5+}$  的电负性比金属阳离子的电负性大,导致晶格氧的移去难度增大.

#### 2.4 催化剂酸碱性测定 (Py-IR 和 $CO_2$ -IR)

从催化剂的 Py-IR 结果(图 2)可以看出,不同载体负载的钒氧化物催化剂均在  $1445\text{ cm}^{-1}$  处出现对应于 L 酸性位的特征振动峰,其峰强度按从高到低的顺序为:



其中  $Zr_3(PO_4)_4$  载体负载的催化剂还在  $1540\text{ cm}^{-1}$  处出现强度较强的对应于 B 酸性位的特征振动峰,表明该催化剂表面含相当量的 B 酸性位.  $MgO$  负载的催化剂的  $CO_2$ -IR 谱图中(图略)出现较强强度的对应于表面碳酸盐的振动峰,表明同时含有较大的碱性位;而  $Al_2O_3$  负载的催化剂的碱性位很弱.

#### 2.5 催化剂氧化还原性质及酸碱性与其丙烷氧化脱氢催化性能的关系

$Al_2O_3$  载体负载的催化剂的可还原性较强,说明其表面晶格氧易脱去,因而有较高的丙烷氧化脱氢活性,但这也同时易导致反应中间物和产物丙烯的深度氧化;此外催化剂表面较强的 L 酸性位对反应中间物和产物丙烯的吸附较牢固,也易导致深度氧化产物的增多.  $MgO$  负载的催化剂的可还原性高于磷酸盐载体负载的催化剂,但催化剂表面同时含有较大的碱性位,不利于丙烷的活化,故其丙烷氧化脱氢活性相对较小;不过碱性位的存在有利于丙烯的脱附,减少产物的进一步氧化,因而有利于提高丙烯的选择性.  $Zr_3(PO_4)_4$  负载的催化剂的可还原性较弱,表面晶格氧不易脱去,有助于减少深度氧化反应的发生,因而有较高的丙烯选择性;其高的丙烷氧化脱氢活性,可能是因其强的表面酸性位有利于进攻和活化丙烷分子中电荷密度相对较高的仲 C-H 键所致.

以上的讨论表明,丙烷氧化脱氢的活性与催化剂的可还原性有较好的平行关系,同时还受到催化剂酸碱性质的影响;生成丙烯选择性同样也与催化剂的可还原性和酸性有关.

#### 参 考 文 献

- 1 Hucknall D J. *Selective Oxidation of Hydrocarbons*. New York: Academic Press, 1974
- 2 Bond G C, Tahir S F. *Appl Catal*, 1991, **71**: 1
- 3 Trifiro F, Pasquon I. *J Catal*, 1968, **12**: 412
- 4 Bielanski A, Haber J. *Catal Rev-Sci Eng*, 1979, **19**(1): 1
- 5 Anshits A G *et al.* *Stud Surf Sci Catal*, 1992, **72**: 155
- 6 Oyama S T, Middlebrook A M, Somorjai G A. *J Phys Chem*, 1990, **94**(12): 5029
- 7 Busca G, Centi G. *J Am Chem Soc*, 1989, **111**(1): 46
- 8 Eon J G, Olier R, Volta J C. *J Catal*, 1994, **145**: 318
- 9 Deo G, Wachs I E. *J Catal*, 1991, **129**: 307

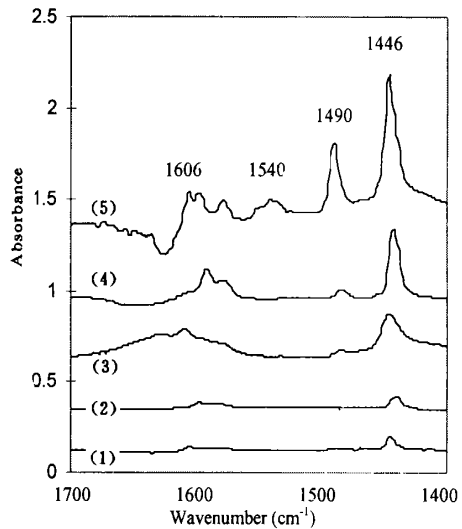


图 2 不同载体负载的 5%  $V_2O_5$  的 Py-IR 谱

Fig 2 Py-IR spectra of supported 5% vanadia catalysts

- (1)  $Mg_3(PO_4)_2$ , (2)  $MgO$ , (3)  $AlPO_4$ ,  
(4)  $Al_2O_3$ , (5)  $Zr_3(PO_4)_4$

PROPANE OXIDATIVE DEHYDROGENATION OVER SUPPORTED  
VANADIA-BASED CATALYSTS  
Influence of Acid-Base and Redox  
Properties on Catalytic Performance

Chen Mingshu, Weng Weizheng, Wan Huilin, Xu Pianpian

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

**Abstract** The supported vanadia-based, 5%  $V_2O_5$ /support ( $MgO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Mg_3(PO_4)_2$ ,  $AlPO_4$  and  $Zr_3(PO_4)_4$ ) catalysts were prepared. X-ray diffraction pattern and Raman spectroscopy characterization showed that vanadia was highly dispersed on the supports. The activity for propane oxidative dehydrogenation is parallel to the reducibility of the catalysts. And the surface acid sites are favorable to activate the  $2^\circ C-H$  bond in propane molecule, which can decrease the propene selectivity in the same time. The bridge lattice oxygen ( $V-O-M$ ) may be the active oxygen species in the propane oxidative dehydrogenation.

**Key words** Vanadia, Propane, Oxidative dehydrogenation, Propylene, Redox, Acidity, Basicity

(Ed LYX)

## 《催化学报》第三届编委会成立

1998年10月6日,在第九届全国催化学术会议上,召开了《催化学报》编委会换届会议.参加会议的有《催化学报》编委会顾问闵恩泽院士和彭少逸院士,第二届和第三届部分编委共30余人.

会议由《催化学报》主编林励吾院士主持.林励吾主编简要回顾了第二届编委会的工作情况和第三届编委会产生的过程,并宣布了新一届编委名单.《催化学报》编辑部负责人王国祯代表第二届编委会作了编委会工作总结,并代表《催化学报》编辑部向第二届编委表示衷心感谢,向第三届编委表示热烈祝贺.

新一届编委会由上届的34人增加到40人,增补了一批年富力强的中青年成员.