

# 载体酸碱性对钒基催化剂丙烷氧化脱氢性能的影响及其 IR 和 EPR 研究\*

方智敏 翁维正 万惠霖\*\* 蔡启瑞

(厦门大学化学系物理化学研究所固体表面国家重点实验室 361005)

摘要:应用 IR 和低温 EPR 等方法研究了载体酸碱性对钒基催化剂丙烷氧化脱氢性能的影响。从  $VSnO_3$ 、 $VSiO_3$ 、 $VTiO_3$ 、 $VAIO_3$  到  $VMgO$ , 随着载体的碱性增强, 丙烷转化率和丙烯选择性均提高, 然而从  $VMgO$ 、 $VCaO$ 、 $VSrO_3$  到  $VBaO$ , 随着载体碱性的进一步增强, 丙烯选择性仍提高, 但丙烷转化率显著降低。这些结果表明, 只有适度增强催化剂的碱性, 才有利于生成  $V^{4+}$  离子, 减少表面碳酸盐的生成, 并缩短脱氢中间体在催化剂上的停留时间和促进丙烯的脱附, 减少 C-C 键断裂和转化为  $CO_x$  的机会, 从而有利于丙烷氧化脱氢生成丙烯。

关键词: 丙烷氧化脱氢 钒基催化剂 载体酸碱性 IR EPR

## 0 前言

90 年代初期, Roth 等人<sup>[1,2]</sup> 根据煤炭、石油和天然气三大资源合理优化利用的趋势, 提出由丙烷氧化脱氢制丙烯的设想, 进一步引起了人们对该反应的关注和深入研究。钒基催化剂是烃类选择氧化反应的一种重要催化剂, 但纯的  $V_2O_5$  氧化能力过强, 易导致  $CO_x$  等非选择氧化产物的生成, 因此需要加以适当调变(如加适当的载体), 以抑制其深度氧化能力, 提高活性和选择性。Corma 等人<sup>[3]</sup> 通过对

$MgO$ 、 $Bi_2O_3$ 、 $La_2O_3$  和  $Sm_2O_3$  等载体负载的钒基催化剂体系的考察后认为, 载体碱性越强, 越容易与钒组分作用生成正钒酸盐, 使钒组分以分离四面体配位处于氧化物载体中(即  $-V-O-M-O-V-$ ), 钒组分的分散度越好, 生成的  $VO^{2+}$  物种(即端基钒氧)越少, 丙烯选择性越高。Ross 等人<sup>[4]</sup> 则认为, 随着碱

\* 国家自然科学基金和国家教委博士点基金资助项目; \*\* 通讯联系人

9 Kikuzo Y, Kagami S, Naito S, Chem. Lett., 1981, 9: 1249

10 Hicks R F, Bell A T, J. Catal., 1985, 96: 88

## Decomposition of methanol on supported palladium catalyst

Su Caili Zhu Qiming

(The State Key Laboratory of C1 Chemistry Technology, Tsinghua University, Beijing 100084)

Xue Jingzhen Yu Changchun

Hou Ruiling Shen Shikong

(Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, 730000)

In contrast to the mechanism of methanol decomposition on  $Pd/SiO_2$  and  $Pd/La_2O_3$  has been studied by using methanol pulse reaction, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and in-situ FT-IR. The result of pulse reaction shows that  $Pd/La_2O_3$  has higher activity than  $Pd/SiO_2$ , and the ratio of  $CH_4$  to  $CO$  in decomposition of methanol on  $Pd/La_2O_3$  is higher than that on  $Pd/SiO_2$ . The XPS result indicates that there exists metal support interaction on  $Pd/La_2O_3$ , but not on  $Pd/SiO_2$ . The in-situ FT-IR study verifies the formation of  $CH_4$  in decomposition of methanol on supported Pd catalyst.

Key words: methanol decomposition, supported Pd catalyst

土氧化物碱性的增强,相应的正钒酸盐催化剂的  $V_{2P}$  结合能降低,  $V-O$  键的红外吸收带位移,强度减弱,晶格氧更容易失去,易导致深度氧化,使丙烯选择性下降。两种观点相互矛盾。因此作者选择了  $SnO_2$ 、 $SiO_2$ 、 $TiO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $MgO$ 、 $CaO$ 、 $SrO$  和  $BaO$  等一系列不同酸碱性的氧化物为载体,浸渍  $NH_4VO_3$  水溶液,制得负载 20% (mass)  $V_2O_5$  的催化剂,考察了载体酸碱性对钒基催化剂丙烷氧化脱氢性能的影响,并用 EPR 和 IR 方法研究了载体碱性对催化剂上  $V^{4+}$  离子和表面碳酸盐的生成和稳定性的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂制备

在 80 制得偏钒酸铵澄清水溶液,加入适量氧化物载体,搅拌蒸干,然后在 120 烘干 1h, 600 空气中煅烧 6h, 筛得颗粒度为 60 ~ 100 目的 20% (mass)  $V_2O_5$  负载量的钒基催化剂。

### 1.2 催化剂评价

反应在固定床管式石英玻璃反应器中进行,反应温度 500 ,催化剂 0.20ml, 颗粒度 60 ~ 100 目,原料气组成  $V(C_3H_8)/V(O_2) = 2/1$ , 流量 40ml/min。产物用上海分析仪器厂 102G-D 型气相色谱仪分析,以 601 碳分子筛柱热导检测  $O_2$ 、 $CO$ 、 $CO_2$ 、 $CH_4$ , 角鲨烷/氧化铝柱热导检测  $C_3H_8$ 、 $C_3H_6$ 、 $C_2H_4$ 、 $C_2H_6$ 。

### 1.3 催化剂表征

IR 表征是使用英国尼高力 Nicolet 公司 740FT-IR 光谱仪,采用 MCT-B 检测器,扫描范围  $4000 \sim 400\text{cm}^{-1}$ , 扫描次数 32 次,样品掺 KBr 压片。EPR 表征是使用德国 Bruker ER-200D-SRC 型 EPR 波谱仪的 X-频段,场调制幅是 6.3Gpp, 时间常数 200ms, 在液氮温度下测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化性能

表 1 为不同氧化物负载的钒基催化剂的丙

烷氧化脱氢性能。表中部分电荷是指载体氧化物中氧的负电荷值<sup>[5]</sup>, 负电荷越大,载体碱性越强。

表 1 载体酸碱性对丙烷氧化脱氢钒基催化剂性能的影响

催化剂	载体	部分电荷	转化率 $\gamma$ , %		选择性 $S$ , %				收率 $\gamma$ , %
			$C_3H_8$	$C_3H_6$	Crack	CO	$CO_2$	$CO_x$	
EQR*			1.6	89.0	8.2	1.5	1.3	2.8	1.4
$V_2O_5$			15.8	34.8	1.0	39.9	24.3	64.2	5.5
VSnO	$SnO_2$	-0.17	17.5	41.3	5.2	34.1	19.4	53.5	7.2
VSrO	$SrO_2$	-0.23	19.7	46.1	7.1	31.6	15.2	46.8	9.1
VTiO	$TiO_2$	-0.27	21.1	48.6	8.2	29.7	13.5	43.2	10.3
VAlO	$Al_2O_3$	-0.36	23.8	52.2	10.8	25.4	11.6	37.0	12.4
VMgO	$MgO$	-0.50	26.2	56.1	12.3	15.6	16.0	31.6	14.7
VCaO	$CaO$	-0.57	2.5	74.7	4.1	4.7	16.5	21.2	1.9
VSrO	$SrO$	-0.59	2.3	76.2	3.1	4.4	16.3	20.7	1.8
VBaO	$BaO$	-0.61	2.0	80.0	2.2	4.2	13.6	17.8	1.6

$t = 500$  ,  $GHSV = 12000\text{h}^{-1}$ ,  $V(C_3H_8)/V(O_2) = 2/1$ ,  
Crack =  $CH_4 + C_2H_4 + C_2H_6$ ,  $CO_x = CO + CO_2$ ; \* EQR: 空石英反应器

从表 1 的结果可以看出,从 VSnO 到 VMgO, 随着载体酸性减弱(碱性增强), 丙烷转化率和丙烯选择性均增加,  $CO_x$  选择性降低。这表明适当降低催化剂载体的酸性、增强其碱性有助于改善催化剂对丙烷的氧化脱氢性能。其作用本质可能有两个方面。首先,碱性相对较强的催化剂表面,是较强的质子(或  $H^{\delta+}$ )受体,对丙烷脱氢反应有利;其次,脱氢中间体及其产物丙烯均为富电子体系,碱性较强的催化剂表面有利于减少中间体在催化剂上的停留时间,促进丙烯的脱附,从而减少 C-C 键断裂并转化为  $CO_x$  的机会,这与改变反应气与催化剂的接触时间得到的结果类似。

从表 2 可以看出,随着接触时间的缩短,丙烷转化率和丙烯选择性均明显提高,  $CO_x$  选择性显著降低。这表明缩短接触时间同样有利于减少反应中间体及其产物丙烯在催化剂表面的停留时间,减少 C-C 键断裂并转化为  $CO_x$  的机会,提高丙烯选择性。丙烷转化率的增加可能与较高空速下存在的热点有关。

表 2 接触时间对丙烷氧化脱氢性能的影响

催化剂	接触时间 /s	转化率 X, %		选择性 S, %				收率 Y, %
		C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	Crack	CO	CO <sub>2</sub>	CO <sub>x</sub>	
VMgO	0.6	23.7	52.3	7.1	16.7	23.9	40.6	12.4
	0.3	26.2	56.1	12.3	15.6	16.0	31.6	14.7
	0.2	28.1	57.2	16.7	14.2	11.9	26.1	16.1

$t = 500$ ,  $V(\text{C}_3\text{H}_8)/V(\text{O}_2) = 2/1$ , Crack =  $\text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{CO}_x = \text{CO} + \text{CO}_2$

碱性更强的碱土金属氧化物 CaO、SrO 和 BaO 负载的钒基催化剂的丙烯选择性确实比 VMgO 催化剂更好, 且随载体碱性的增强而提高。但随载体碱性的进一步增强, 丙烷转化率显著下降。

## 2.2 碱土金属氧化物负载钒基催化剂的 IR 表征

### 2.2.1 新鲜碱土钒基催化剂的 IR 表征

图 1 为新鲜碱土钒基催化剂的 IR 谱图。VMgO 谱图中位于 918, 859, 835, 716, 694 $\text{cm}^{-1}$  的吸收峰归属于正钒酸镁  $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$ <sup>[6-8]</sup>, 位于 968, 918, 872, 824, 694, 460, 444 $\text{cm}^{-1}$  的吸收峰归属于焦钒酸镁  $\alpha\text{-Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ <sup>[6-8]</sup>。VCaO 谱图中位于 885, 844, 824, 424, 413 $\text{cm}^{-1}$  的吸收峰归属于钒酸钙, 位于 1442 $\text{cm}^{-1}$  的包峰和 874, 625 $\text{cm}^{-1}$  的吸收峰归属于  $\text{CaCO}_3$ 。VSrO 谱图中位于 841, 811, 418 $\text{cm}^{-1}$  的吸收峰归属于钒酸锶。位于 1474 $\text{cm}^{-1}$  的包峰和 1769, 868, 855, 706, 698, 557 $\text{cm}^{-1}$  的吸收峰归属于  $\text{SrCO}_3$ 。VBaO 谱图中位于 808, 744, 418 $\text{cm}^{-1}$  的吸收峰归属于钒酸钡, 位于 1445 $\text{cm}^{-1}$  的强吸收峰和 1750, 1055, 875, 858, 693, 568 $\text{cm}^{-1}$  的吸收峰归属于  $\text{BaCO}_3$ 。

上述结果表明, 新鲜 VMgO 催化剂只含有钒酸镁, 而新鲜 VCaO、VSrO 和 VBaO 催化剂不仅含有碱土钒酸盐, 还含有不同量的相应碳酸盐, 其中新鲜 VBaO 催化剂表面含有较大量  $\text{BaCO}_3$ 。这是由于在空气中煅烧时, 碱土金属氧化物吸收  $\text{CO}_2$  生成的  $\text{MgCO}_3$  少且容易分解, 而其它 3 种碳酸盐容易生成又不易分解的缘故。

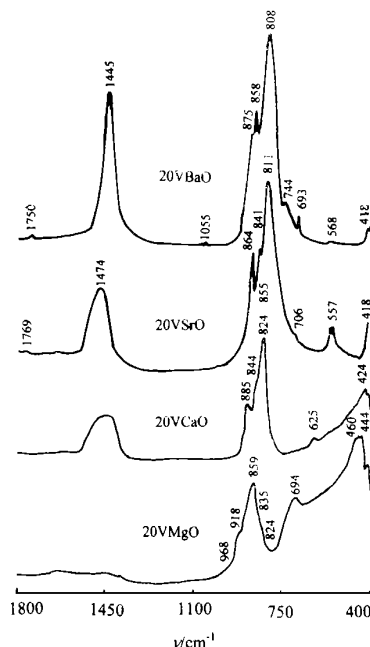


图 1 新鲜碱土钒基催化剂的 IR 谱图

### 2.2.2 反应后碱土钒基催化剂的 IR 表征

图 2 为反应后碱土钒基催化剂的 IR 谱图。VMgO 谱图中位于 859, 620, 435 $\text{cm}^{-1}$  的吸收峰归属于钒酸镁, 峰强度显著降低。VCaO 谱图中位于 885, 844, 823, 424, 413 $\text{cm}^{-1}$  的吸收峰归属于钒酸钙, 峰强度变化不大, 但位于 1445 $\text{cm}^{-1}$  的包峰和 876, 625 $\text{cm}^{-1}$  的吸收峰显著增大, 同时出现位于 1795, 713 $\text{cm}^{-1}$  的吸收峰, 这 5 个峰归属于反应后催化剂表面生成的  $\text{CaCO}_3$ 。VSrO 谱图中位于 841, 811, 418 $\text{cm}^{-1}$  的吸收峰归属于钒酸锶, 位于 1460 $\text{cm}^{-1}$  的包峰和 868, 855, 706, 698, 557 $\text{cm}^{-1}$  的吸收峰有所增大, 同时出现位于 1769, 1075 $\text{cm}^{-1}$  的吸收峰, 这 7 个峰归属于反应后催化剂表面生成的  $\text{SrCO}_3$ 。VBaO 谱图中位于 808, 744, 418 $\text{cm}^{-1}$  的吸收峰归属于钒酸钡, 位于 1445 $\text{cm}^{-1}$  的强吸收峰和 1750, 1055, 875, 858, 693, 568 $\text{cm}^{-1}$  的吸收峰归属于催化剂表面的  $\text{BaCO}_3$ , 反应前后变化不大。

上述结果表明, 反应后 VMgO 催化剂仍然只含有吸收峰强度变小的钒酸镁, 而反应后 VCaO、VSrO 和 VBaO 催化剂不仅含有吸收

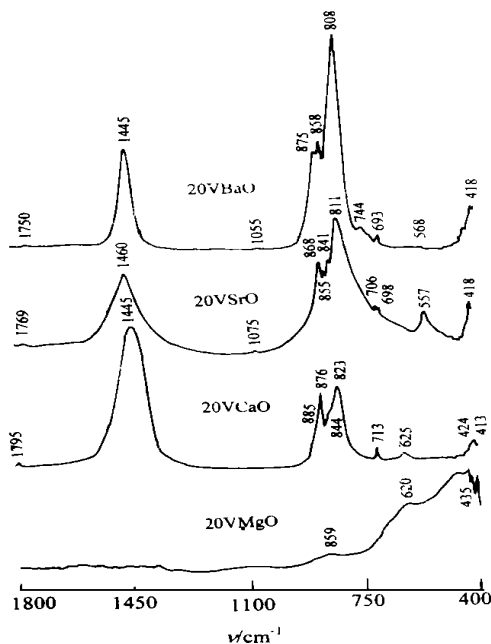


图2 反应后碱土钒基催化剂的IR谱图

峰强度随碱性增加的钒酸盐,而且还形成了吸

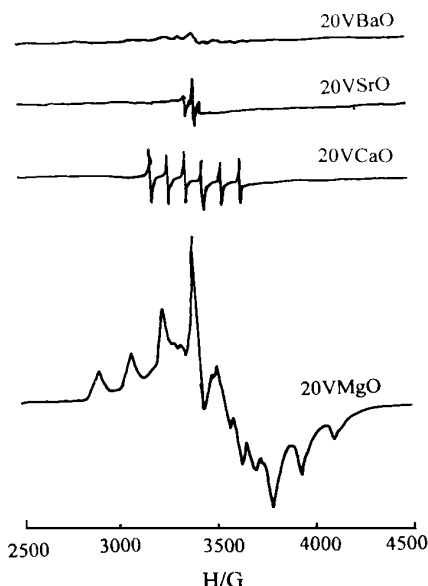


图3 新鲜碱土钒基催化剂的EPR谱图

### 2.3.2 反应后碱土钒基催化剂的EPR表征

图4为反应后碱土钒基催化剂的EPR谱图。500反应后,VMgO中V<sup>4+</sup>信号强度有所增强,且检测到V<sup>2+</sup>的8条超精细线和Mn<sup>2+</sup>杂质的6条超精细线,表明VMgO催化剂中V<sup>5+</sup>离子能够还原并与低价钒离子构成氧化还原

收峰强度变化顺序与此相反的碳酸盐,表明碱土钒基催化剂对丙烷氧化脱氢的催化活性随碱土氧化物碱性的增强而下降,反应中生成的碳酸盐亦随之减少。

### 2.3 碱土金属氧化物负载钒基催化剂的EPR表征

#### 2.3.1 新鲜碱土钒基催化剂的EPR表征

图3为新鲜碱土钒基催化剂的EPR谱图。VMgO催化剂中检测到V<sup>4+</sup>离子特征的8条超精细分裂谱线<sup>9)</sup>。VCaO催化剂中只检测到Mn<sup>2+</sup>杂质的6条超精细线。VSrO和VBaO催化剂上的V<sup>4+</sup>离子含量显著低于VMgO催化剂。这些结果表明,VMgO催化剂能够稳定V<sup>4+</sup>离子的存在,能够构成V<sup>5+</sup>/V<sup>4+</sup>氧化还原偶,因此具有较好的催化性能,而其它3种催化剂因稳定V<sup>4+</sup>离子的能力很差,因此其催化活性很低。

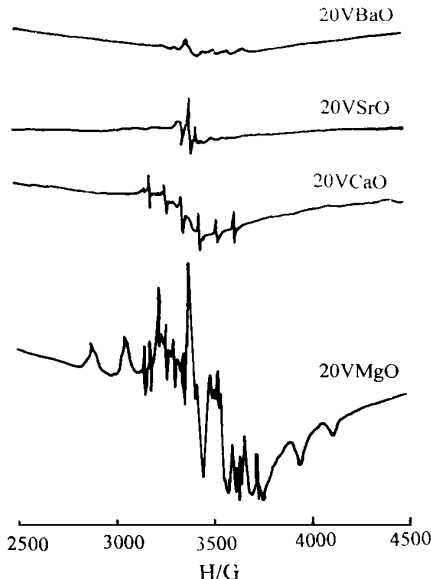


图4 反应后碱土钒基催化剂的EPR谱图

偶,因此具有较好的催化活性。VCaO, VSrO和VBaO催化剂中V<sup>4+</sup>信号强度略有增强,但没有观察到V<sup>2+</sup>信号,表明V<sup>5+</sup>在反应条件下不易被还原为低价钒离子,只能与低价钒离子构成数量较少的氧化还原偶,因此催化活性很低。

上述结果表明,以MgO为载体的催化剂能

稳定  $V^{4+}$  离子的存在,且不生成碳酸盐,而以碱性更强的  $CaO$ 、 $SrO$  和  $BaO$  为载体的催化剂稳定  $V^{4+}$  离子的能力较差,且会生成稳定的碳酸盐。这一结果表明,增强催化剂的碱性有利于丙烷氧化脱氢生成丙烯,但要适度。因此,碱土金属氧化物中只有  $MgO$  载体对  $V_2O_5$  的丙烷氧化脱氢催化性能有显著的促进作用。

### 3 结论

(1) 从  $VSnO$ 、 $VSiO$ 、 $VTiO$ 、 $VAIO$  到  $VMgO$ , 随着载体的碱性增强,丙烷转化率和丙烯选择性均提高;从  $VMgO$ 、 $VCaO$ 、 $VSrO$  到  $VBaO$ , 随着载体碱性的进一步增强,丙烯选择性仍提高,但丙烷转化率显著降低。

(2) 以  $MgO$  为载体的钒基催化剂既能稳定  $V^{4+}$  离子的存在,构成  $V^{5+}/V^{4+}$  氧化还原偶,又不生成碳酸盐,因此该体系对丙烷的氧化脱氢反应显示出较佳的催化性能;以  $CaO$ 、 $SrO$  和  $BaO$  为载体的钒基催化剂体系上的  $V^{4+}$  离子含量显著低于氧化镁负载的钒基催化剂,且易生成稳定的碳酸盐,因此催化活性很低。

(3) 只有适度增强催化剂的碱性,才有利于生成  $V^{4+}$  离子,减少表面碳酸盐的生成,并缩短脱氢中间体在催化剂上的停留时间和促进丙烯的脱附,减少  $C-C$  键断裂和转化为  $CO_x$  的机会,从而有利于丙烷氧化脱氢生成丙烯。

(本文收到时间:1998-01-16)

本文第一作者:男,1966年生,博士,讲师

### 参考文献

- 1 Roth J F, Abstracts of First Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology, 1990. 1p
- 2 Bell A T, *et al.*, Catalysis Looks to the Future, National Academy Press, 1992. 22p
- 3 Corma A, Lopez-Nieto J M, Paredes N, *et al.*, Stud. Surf. Sci. Catal., 1992, 72: 213
- 4 Seshan K, Swaan H M, Smits R H H, *et al.*, Stud. Surf. Sci. Catal., 1990, 55: 505

- 5 尾崎萃等. 催化剂手册. 北京: 化学工业出版社, 1982
- 6 Sam D S H, Soenen V, Volta J C, J. Catal., 1990, 123: 417~435
- 7 Gao X T, Ruiz P, Xin Q, *et al.*, Catal. Lett., 1994, 23: 321~337
- 8 Hanuza J, Jezowska-Trzebiatowska B, Oganowski W, J. Mol. Catal., 1985, 29: 109
- 9 Takahashi H, Shiotani M, Sohma J, J. Catal., 1969, 14: 134~141

### Effects of acidity and basicity of supports on the performance of V-based catalysts for oxidative dehydrogenation of propane and their IR and EPR studies

Fang Zhimin Weng Weizheng  
Wan Huilin Cai Qirui

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

The effects of acidity and basicity of the supports on the performance of V-based catalysts for oxidative dehydrogenation of propane were investigated by IR and EPR. Propane conversion and propene selectivity increased with an increase of basicity of the supports in the order:  $VSnO$   $VSiO$   $VTiO$   $VAIO$   $VMgO$ . However, with a further increase of basicity in the order:  $VMgO$   $VCaO$   $VSrO$   $VBaO$ , propane conversion decreased remarkably although propene selectivity remained increasing. These results indicated that only moderate strengthening basicity can be beneficial to form  $V^{4+}$  ions, reduce surface carbonate formation, shorten the retention time of dehydrogenated intermediate on the catalyst, promote desorption of propene, hence favourable for propane dehydrogenation to propene.

**Key words:** oxidative propane dehydrogenation, V-based catalyst, acidity and basicity of supports, IR, EPR