

CrO_x/SBA-15 介孔催化剂上丙烷在二氧化碳气氛中脱氢反应的研究

缪建文^{1,2} 周 静¹ 宋国华³ 范以宁^{*,1} 龚 超¹

(¹ 南京大学化学化工学院, 南京 210093)

(² 南通大学化学化工学院, 南通 226007)

(³ 南通大学理学院, 南通 226007)

关键词: CrO_x/SBA-15; 催化剂; 丙烷氧化脱氢; CO₂; Cr^{III}活性物种

中图分类号: O614.61[†]; O643

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)10-1541-05

Chromium Oxide Supported on Mesoporous SBA-15 as Catalysts for Oxidative Dehydrogenation of Propane by CO₂

MIAO Jian-Wen^{1,2} ZHOU Jing¹ SONG Guo-Hua³ FAN Yi-Ning^{*,1} GONG Chao¹

(¹Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210093)

(²College of Chemistry and Chemical Engineering, Nantong University, Nantong 226007)

(³College of Science, Nantong University, Nantong 226007)

Abstract: The structure and catalytic properties based on Chromium Oxide supported on mesoporous SBA-15 for oxidative dehydrogenation of propane by CO₂ have been studied by using X-ray diffraction (XRD), ultraviolet-visible diffuse reflectance spectra (UV-Vis DRS), electron spin resonance (ESR), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and propane pulsing experiments in the absence of gas-phase O₂. It has been shown that propane conversion and propene yield increase with Cr loadings. The propane conversion and propene yield on CrO_x (Cr: 10wt%)/SBA-15 catalyst for oxidative dehydrogenation of propane by CO₂ at 550 °C reach 24.8% and 21.8%, respectively. The results of ESR, UV-Vis DRS and propane pulsing experiments indicate that Cr^{III} in the CrO_x/SBA-15 catalyst is the main active species in oxidative dehydrogenation of propane by CO₂ and Cr^{VI}, Cr^V is inactive in dehydrogenation.

Key words: CrO_x/SBA-15 catalysts; oxidative dehydrogenation of propane; CO₂; Cr^{III} active species

将丙烷氧化脱氢转化为丙烯是实现天然气、炼厂气和油田伴生气资源优化利用的重要途径之一。对于丙烷氧化脱氢反应, 采用的催化剂主要有负载型钒氧化物催化剂^[1]和 V-Mg-O^[2], Mo-Mg-O^[3]等复合金属氧化物体系, 但产物中丙烯选择性不是很高, 主要原因是反应产物难以避免地深度氧化生成 CO₂。

为解决这一问题, 近年来, 人们开始探索以引起温室效应的气体 CO₂ 作为一种非传统的温和氧化剂用于丙烷的脱氢反应。CO₂ 的引入不仅可抑制烃分子的深度氧化, 而且还可以消除催化剂表面积炭(CO₂+C=2CO), 从而提高催化剂反应稳定性, 故近年来颇受重视^[4]。对于丙烷在二氧化碳气氛中的脱氢反应,

收稿日期: 2005-03-13。收修稿日期: 2005-06-09。

国家重点基础研究发展规划项目(No.G1999022400)资助。

*通讯联系人。E-mail: fanyining@sohu.com

第一作者: 缪建文, 女, 40 岁, 博士, 副教授; 研究方向: 低碳烷烃的选择氧化。

所采用的催化剂体系以含 Cr、Mn 和 V 氧化物的负载型催化剂居多^[5]。Takahara^[6]研究了 CO₂ 对 Al₂O₃、AC(活性炭)和 SiO₂ 负载的 Cr₂O₃ 催化剂的丙烷氧化脱氢催化性能的影响,CO₂ 对负载的 Cr₂O₃ (5wt%)/SiO₂ 催化剂起着明显的促进效果,提高了 C₃H₆ 收率并抑制了催化剂失活。在 550 °C, $n_{\text{C}_3\text{H}_8}/n_{\text{CO}_2}=1/1$ 的条件下, C₃H₈ 转化率为 9.7%, C₃H₆ 收率为 9.1%, C₃H₆ 选择性为 94%。Zou 等^[7]对 CrO_x/SiO₂ 体系也进行了二氧化碳氧化丙烷脱氢反应研究,CO₂ 在反应中氧化 Cr³⁺为 Cr⁵⁺物种,认为催化剂表面的反应活性中心为 Cr⁵⁺。

近几年来,介孔分子筛在多相催化领域显示了诱人的应用前景^[8,9]。SBA-15^[10]是采用三嵌段高聚物作为模板剂制备的具有高比表面积和较大孔径的新型硅基介孔材料,其较厚的孔壁和较高的水热稳定性使 SBA-15 可望成为良好的催化剂载体。

本工作用浸渍法制备介孔材料 SBA-15 负载的铬氧化物催化剂,研究了 CrO_x/SBA-15 催化剂上铬负载量对丙烷在二氧化碳气氛中脱氢反应催化性能的影响。通过 XRD、UV-Vis DRS、ESR 表征和无氧状态下丙烷脉冲实验阐明 CrO_x/SBA-15 催化剂上二氧化碳氧化丙烷脱氢反应催化作用机理,为开发丙烷脱氢制丙烯催化剂提供参考信息。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

采用等量浸渍法制备负载型铬氧化物催化剂。即用与定量 SBA-15(比表面积 713 m²·g⁻¹)吸水量相同的 Cr(NO₃)₃ 水溶液,室温下混合搅拌均匀 1 h 后置于 50 °C 的水浴中搅拌干,120 °C 恒温 24 h,将所得样品置空气流(60 mL·min⁻¹)中程序升温(1 °C·min⁻¹)至 550 °C 焙烧 4 h。样品中 Cr 原子质量分数分别为 1.2%、1.8%、2.5%、5%、10%、15%,样品分别表示为:1.2Cr/SBA-15、1.8Cr/SBA-15、2.8Cr/SBA-15、5Cr/SBA-15、10Cr/SBA-15、15Cr/SBA-15。

1.2 反应性能评价

1.2.1 丙烷在二氧化碳气氛中的脱氢反应

用一自行组装的固定床微型催化反应装置评价 CrO_x/SBA-15 催化剂对丙烷在二氧化碳气氛中的脱氢反应的催化性能。催化剂样品经研磨、压片及过筛后,称取 0.3 g 20~40 目的样品置于 U 型石英反应管中。反应条件为 550 °C, 0.1 MPa, 原料组成 $V_{\text{C}_3\text{H}_8}/V_{\text{CO}_2}/V_{\text{Ar}}=2/4/4$, 原料总气体空速 5 000 mL·g⁻¹·h⁻¹。反

应原料预先经 3 个串联的浓硫酸吸收塔脱除少量丙烯杂质,再经氧化钙吸附酸气,反应产物经六通阀取样后用两台并联的气相色谱仪在线分析。C₃H₈、C₃H₆、CH₄、C₂H₆、C₂H₄ 和 CO₂ 的分析采用浙江温岭分析仪器厂产 WLFX 9790 型气相色谱仪, Porapak QS 填充柱, TCD 检测器; CH₄、CO、O₂、N₂、Ar 的分析采用上海分析仪器厂产 102G 型气相色谱仪, (5A+13X) 分子筛填充柱, TCD 检测器。采用碳数归一化求得反应混合物中各物种的浓度。

1.2.2 催化剂晶格氧氧化丙烷脱氢

在一自行组装的微型脉冲催化反应装置上评价无气相氧条件下催化剂晶格氧氧化丙烷的催化性能。准确称取催化剂样品 0.1 g, 置于 U 型不锈钢质反应器中, 在经脱氧剂净化后的高纯 He 流中脉冲注入丙烷(每脉冲 1.11 μmol)流经催化剂床层。催化剂样品预先置 550 °C He 气流中吹扫 3~5 h 以除去反应体系的气相氧和催化剂表面吸附氧。脉冲反应条件为 550 °C, 0.2 MPa, He 流速 55 mL·min⁻¹, 采用浙江温岭分析仪器厂产 WLFX 9790 型气相色谱仪在线分析产物组成, Porapak QS 填充柱, TCD 检测器。色谱分离条件: 柱前压 0.2 MPa, TCD 检测器, 检测器温度 100 °C, 柱箱温度 80 °C。

1.3 催化剂的表征

1.3.1 X-射线粉末衍射(XRD)

所用仪器为 Shimadzu XD-3A X 射线衍射仪。Cu Kα 射线, 管电流 15 mA, 管电压 35 kV。催化剂小角 X 射线衍射测试是在 Rigaku D/MAX-rA 型转靶 X-射线衍射仪上进行的, Cu Kα 射线, 管电流 150 mA, 管电压 40 kV。

1.3.2 紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis DRS)

所用仪器为 UV-2401PC 型紫外-可见漫反射光谱仪。将催化剂粉末样品装入石英管中, 经 550 °C 空气焙烧 1 h 后冷却至室温, 在干燥空气气氛中测定样品紫外-可见漫反射光谱。

1.3.3 电子自旋共振谱(ESR)

所用仪器为 EMX 型 EPR 波谱仪, X-波段。催化剂在 550 °C 二氧化碳气流(20 mL·min⁻¹)恒温 0.5 h, 自然冷至室温后测谱。

2 结果与讨论

CrO_x/SBA-15 催化剂对丙烷在二氧化碳气氛中的催化性能结果如表 1 所示。空白载体 SBA-15 因无活性组分其丙烷转化率和丙烯选择性很小。随着

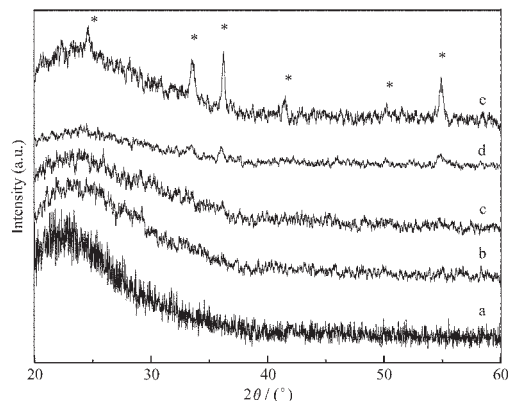
表 1 CrO_x/SBA-15 催化剂对丙烷在 CO₂ 气氛中脱氢反应的催化性能Table 1 Catalytic properties of the CrO_x/SBA-15 catalysts for oxidative dehydrogenation of propane by CO₂

Catalysts	CO ₂ conversion / mol%	C ₃ H ₈ conversion / mol%	C ₃ H ₆ selectivity / mol%	C ₃ H ₆ yield / %
1.2Cr/SBA-15	3.8	9.9	74.8	7.4
1.8Cr/SBA-15	4.4	12.0	77.3	9.3
2.5Cr/SBA-15	5.7	20.2	90.2	18.2
5Cr/SBA-15	7.6	24.0	89.4	21.5
10Cr/SBA-15	7.9	24.8	87.6	21.8
15Cr/SBA-15	11.8	25.1	80.7	20.3
10V/SBA-15	6.4	13.5	86.5	11.6

Reaction conditions: catalyst bed temperature and pressure 550 °C, 0.1 MPa; reaction gases: $V_{C_3H_8}:V_{CO_2}:V_{Ar}=2:4:4$;
space velocity: 5 000 cm³·g⁻¹·h⁻¹; flow rate: 25 mL·min⁻¹.

Cr负载量的增加,C₃H₈转化率和C₃H₆收率逐渐增加。在550 °C, $V_{C_3H_8}:V_{CO_2}:V_{Ar}=2:4:4$ 的条件下,10Cr/SBA-15催化剂的C₃H₈转化率和C₃H₆收率分别为24.8%和21.8%。比较相同反应条件下10V/SBA-15催化剂^[11]的催化性能,可见丙烷在CO₂气氛中脱氢,以CrO_x为活性相代替VO_x能明显提高C₃H₈转化率和C₃H₆收率,而选择性变化较小。对照文献^[6]Cr₂O₃ (5%)/SiO₂的催化性能结果:C₃H₈转化率为9.7%,C₃H₆收率为9.1%,表明以硅基介孔材料SBA-15代替SiO₂载体,可明显提高C₃H₈转化率和C₃H₆收率。因此,介孔SBA-15负载铬氧化物催化剂是丙烷在二氧化碳气氛中脱氢反应性能良好的催化剂。

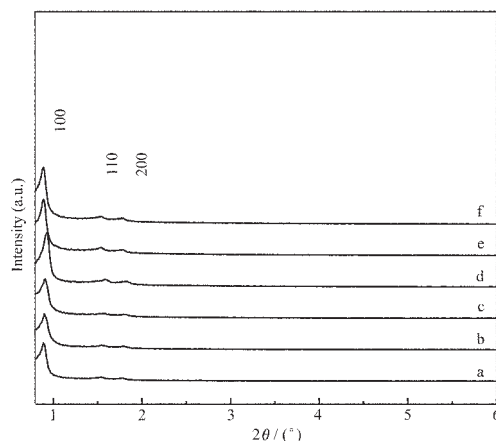
CrO_x/SBA-15催化剂高角度范围的XRD图示于图1。对于Cr负载量为1.2%~5%的催化剂,未出现Cr₂O₃晶相,当Cr负载量增大到10%和15%时,XRD图谱中出现了微弱的Cr₂O₃的特征衍射峰,随

图 1 CrO_x/SBA-15 催化剂的 XRD 图(高角度)Fig.1 XRD patterns of the CrO_x/SBA-15 catalysts (high angle)

a: 1.2Cr/SBA-15; b: 2.5Cr/SBA-15;
c: 5Cr/SBA-15; d: 10Cr/SBA-15;
e: 15Cr/SBA-15

着Cr负载量的增加,Cr₂O₃衍射峰强度增强,表明高负载量的催化剂表面存在Cr₂O₃晶相并且Cr₂O₃量随负载量相应增多。

CrO_x/SBA-15催化剂低角度范围的XRD图示于图2。由图可知,CrO_x/SBA-15催化剂出现强的(100)衍射峰和非常弱的(110)和(200)信号,表明它们存在高度有序的六边形介孔结构^[10]。在高含量的铬负载之后550 °C煅烧,催化剂的衍射峰变化不大,说明催化剂的结构没有明显坍塌,具有较高的热稳定性。

图 2 CrO_x/SBA-15 催化剂的 XRD 图(低角度)Fig.2 XRD patterns of the CrO_x/SBA-15 catalysts (low angle)

a: 1.2Cr/SBA-15; b: 1.8Cr/SBA-15,
c: 2.5Cr/SBA-15, d: 5Cr/SBA-15,
e: 10Cr/SBA-15, f: 15Cr/SBA-15

图3给出了脱水后CrO_x/SBA-15催化剂样品的UV-Vis DRS图谱。其中262 nm和366 nm的吸收峰可归属为四面体配位的Cr^{VI}存在^[12],464 nm和595 nm的2个吸收峰分别归属为八配位对称的Cr^{III} $A_{2g} \rightarrow T_{1g}$ 和 $A_{2g} \rightarrow T_{2g}$ 的电子跃迁^[13]。可见,CrO_x/

SBA-15 催化剂表面存在 Cr^{VI} 和 Cr^{III} 物种, 随着铬负载量的增加, Cr^{VI} 物种减少, Cr^{III} 物种增加。

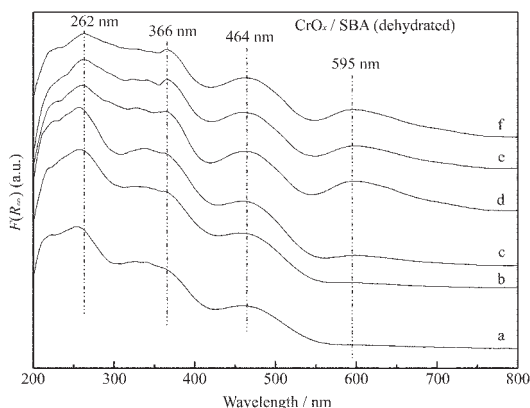


图 3 脱水的 $\text{CrO}_x/\text{SBA-15}$ 催化剂的 UV-Vis DRS 图谱

Fig.3 Diffuse reflectance UV-Vis spectra of $\text{CrO}_x/\text{SBA-15}$

catalysts after dehydration

a: 1.2Cr/SBA-15, b: 1.8Cr/SBA-15,

c: 2.5Cr/SBA-15, d: 5.0Cr/SBA-15,

e: 10Cr/SBA-15, f: 15Cr/SBA-15

图 4 为 $\text{CrO}_x/\text{SBA-15}$ 催化剂在 $550\text{ }^\circ\text{C}$ CO_2 气流 ($15\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) 恒温 0.5 h 之后所测的 ESR 谱。图中 $g_{\parallel}=1.95$, $g_{\perp}=1.98$ 的信号归属为正四方锥对称的表面磁性隔离的 Cr^{V} 物种 (γ 信号), $g=2.08$ 的对称的宽信号归属于 Cr^{III} 物种 (β 信号), $g=4.8$ 的信号归属于 Cr^{III} 氧化物束 (δ 信号)^[13,14], 因此, $\text{CrO}_x/\text{SBA-15}$ 催化剂在 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 的 CO_2 气氛中存在 Cr^{V} 和 Cr^{III} 两种物种。随着铬负载量的增加, Cr^{III} 信号强度逐渐增加, Cr^{III} 信号的线峰展宽, Cr^{III} 含量增加。

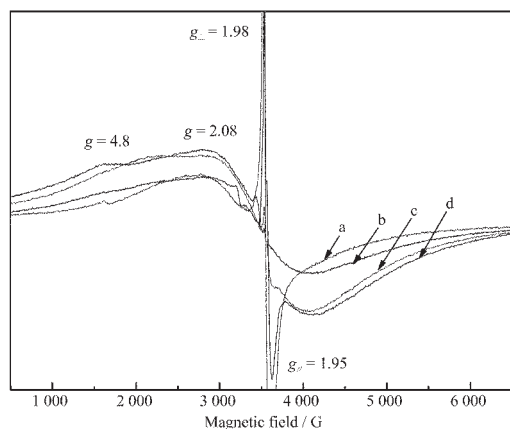


图 4 $\text{CrO}_x/\text{SBA-15}$ 催化剂在 $550\text{ }^\circ\text{C}$ CO_2 气氛中的 ESR 谱

Fig.4 ESR spectra of $\text{CrO}_x/\text{SBA-15}$ catalysts under CO_2

atmosphere at $550\text{ }^\circ\text{C}$

a: 2.5Cr/SBA-15, b: 5Cr/SBA-15,

c: 10Cr/SBA-15, d: 15Cr/SBA-15

图 5 为 $5\text{Cr}/\text{SBA-15}$ 催化剂的 $\text{O}1s$ XPS 谱图。可见 $5\text{Cr}/\text{SBA-15}$ 催化剂表层氧的 XPS 谱带较为对称, 表明氧物种较为单一, 可能为晶格氧物种。在无气相氧存在的情况下, 用 He 气流将丙烷原料以脉冲方式注入催化剂床层, 以研究 $5\text{Cr}/\text{SBA-15}$ 催化剂晶格氧化丙烷的反应性能, 如图 6 所示。可见第 1 和第 2 脉冲注入的丙烷与 $5\text{Cr}/\text{SBA-15}$ 催化剂的晶格氧反应, C_3H_8 转化率为 100%, 全部生成 CO_2 , 无 C_3H_6 生成。第 3 脉冲注入的丙烷使丙烷转化率降为 61.4%, 丙烯选择性升到 29.8%, 第 4 脉冲注入的丙烷使丙烷的转化率降到 46.4%, 丙烯选择性升到 59.2%。随着脉冲数的增加, 丙烷转化率逐渐减小, 丙烯选择性逐渐增加, 第 30 个脉冲注入的丙烷使丙烷的转化率降为 31.0%, 丙烯的选择性升到 74.3%。由 UV-Vis DSR 和 ESR 结果可知, $5\text{Cr}/\text{SBA-15}$ 催化剂表面存在 Cr^{VI} 、 Cr^{V} 和 Cr^{III} 。在无氧条件下, 第 1 和第 2 脉冲注入的丙烷与催化剂表面晶格氧反应,

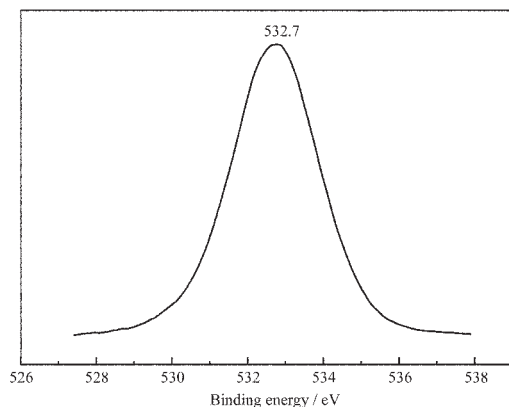


图 5 $5\text{Cr}/\text{SBA-15}$ 催化剂的 $\text{O}1s$ XPS 谱

Fig.5 $\text{O}1s$ XPS profiles of $5\text{Cr}/\text{SBA-15}$ catalyst

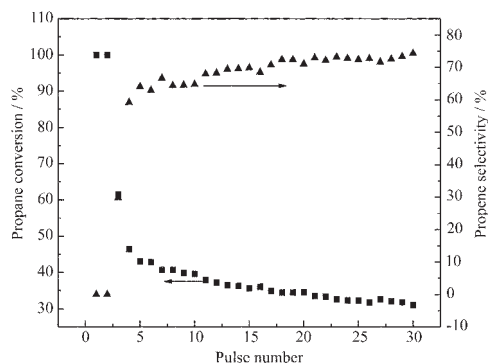


图 6 $5\text{Cr}/\text{SBA-15}$ 催化剂在无氧气氛中晶格氧氧化丙烷的反应性能

Fig.6 Catalytic properties of propane oxidation by lattice oxygen over $5\text{Cr}/\text{SBA-15}$ catalyst in the absence of gas-phase O_2

C_3H_8 转化率为 100%, 说明了与第 1 和第 2 脉冲注入的丙烷发生反应的晶格氧具有较强的氧化性, 与这种晶格氧结合的铬原子具有较高的价态, 可能为 Cr^{VI} 、 Cr^{V} 。反应产物全部是 CO_2 无 C_3H_6 , 表明 Cr^{VI} 、 Cr^{V} 在丙烷脱氢制丙烯的反应中是非活性的。随着丙烷脉冲数的增加, 丙烷转化率逐渐减小, 丙烯选择性逐渐增加, 催化剂中的 Cr^{VI} 、 Cr^{V} 被丙烷还原为 Cr^{III} 。表明与 Cr^{III} 结合的晶格氧具有较低的活性, 主要使丙烷选择氧化生成丙烯, 因此, Cr^{III} 在脱氢反应中是活性的^[15,16]。

综上所述, $\text{CrO}_x/\text{SBA-15}$ 催化剂的 XRD 和 UV-Vis DSR 谱表明随着铬负载量的增加, Cr^{III} 含量逐渐增加, Cr^{III} 的聚集程度增强。由 5Cr/SBA-15 催化剂在无氧气氛中丙烷的脉冲实验结果表明: 与 Cr^{III} 相联的晶格氧活化丙烷主要生成选择性产物丙烯。 $\text{CrO}_x/\text{SBA-15}$ 催化剂在 CO_2 气流中所测的 ESR 谱可知, Cr^{III} 含量随着铬负载量的增加而增加。根据 $\text{CrO}_x/\text{SBA-15}$ 催化剂在丙烷二氧化碳气氛中的脱氢反应结果, 随着铬负载量的增加, 丙烷活性和丙烯收率逐渐增加, 由此说明 Cr^{III} 为丙烷在 CO_2 气氛中脱氢制丙烯的主要活性物种, Cr^{VI} 、 Cr^{V} 在脱氢反应中是非活性的。

3 结 论

(1) 用浸渍法制备硅基介孔材料 SBA-15 负载铬氧化物催化剂, 随着催化剂铬负载量的增加, C_3H_8 在 CO_2 气氛中脱氢反应的转化率和 C_3H_6 收率逐渐增加。

(2) $\text{CrO}_x/\text{SBA-15}$ 催化剂表面存在 Cr^{VI} 、 Cr^{V} 和 Cr^{III} 3 种价态的铬物种。随着铬负载量的增加, Cr^{VI} 、 Cr^{V} 物种逐渐减少, Cr^{III} 物种逐渐增加。无氧气氛中

$\text{CrO}_x/\text{SBA-15}$ 催化剂的 C_3H_8 脉冲实验和 ESR、UV-Vis DRS 实验结果表明: Cr^{III} 为丙烷在 CO_2 气氛中脱氢制丙烯的主要活性物种, Cr^{VI} 、 Cr^{V} 在脱氢反应中是非活性的。

参考文献:

- [1] Feldheim D L, Keating C D. *Chem. Soc. Rev.*, **1998**, *27*:1~38
- [2] Chaar M A, Patel D, Kung H H. *J. Catal.*, **1988**, *109*:463~478
- [3] Yoon Y S, Ueda W, Moro-oka Y. *Catal. Lett.*, **1995**, *57*:35~41
- [4] Wang S, Zhu Z H. *Energy & Fuels*, **2004**, *18*:1126~1139
- [5] GE Xin(葛 欣), SHEN Jian-Yi(沈俭一). *Chemical Engineering of Natural Gas*, **2001**, *3*:37~40
- [6] Takahara I, Saito M. *Chem. Lett.*, **1996**:973~977
- [7] Zou H, Ge X, Li M S, et al. *Chin. J. Inorg. Chem.*, **2000**, *16*:775~782
- [8] Takehira K, Ohishi Y, Shishido T, et al. *J. Catal.*, **2004**, *224*:404~416
- [9] Zhou R, Cao Y, Yang S R, et al. *Appl. Catal. A: General*, **2002**, *236*:103~111
- [10] Zhao D Y, Huo Q S, Feng J L, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*:6024~6036
- [11] MIAO Jian-Wen(缪建文). *Doctor Dissertation of Nanjing University*(南京大学博士学位论文), **2004**.
- [12] Cavani F, Koutyrev F, Del Piero G. *J. Catal.*, **1996**, *158*:236~250
- [13] De Rossi S, Pia Casaletto M, Ferraris G. *Appl. Catal. A: General*, **1998**, *167*:257~270
- [14] Zhu Z, Chang Z, Kevan L. *J. Phys. Chem. B*, **1999**, *103*:2680~2688
- [15] Weckhuysen B M, Schoonheydt R A. *Catal. Today*, **1999**, *51*:223~232
- [16] Hakuli A, Kytokivi A, Krause A O I, et al. *J. Catal.*, **1996**, *161*:393~400