

丙烷氧化脱氢不同硅基载体负载钒氧化物催化剂的 TPSR 表征

宋国华¹ 缪建文^{*2,3} 范以宁³

(¹ 南通大学理学院, 南通 226007)

(² 南通大学化学化工学院, 南通 226019)

(³ 南京大学化学化工学院, 南京 210093)

摘要: 研究了钒负载不同氧化硅载体(Silica-gel, SBA-15, MCM-41, fumed-SiO₂, Nano-SiO₂)的丙烷氧化脱氢(ODH)催化剂的结构特征和催化性能, 结合催化剂的程序升温表面反应(TPSR)的差热热重质谱(TG-DSC-MS)和原位紫外漫反射光谱(UV-vis DRS)等技术, 研究钒在载体上的分散度和晶格氧的反应性。结果表明: 负载型钒氧化物催化剂的活性取决于钒在不同硅基载体上的分散度, 高度分散的隔离的四配位 V⁵⁺是丙烷氧化脱氢的活性位。C₃H₈ 选择性主要与催化剂的平均孔径相关联, 平均孔径越小, 产物 C₃H₆ 越易发生深度氧化。另外, 不同氧化硅载体晶格氧与钒的结合强度对 C₃H₈ 的选择性也产生影响, 结合力较弱的 V-O-Si 中的晶格氧是丙烷氧化脱氢的燃烧位, 且燃烧温度随晶格氧与钒、硅结合强度的减小而降低。而与钒结合力较强的 V=O 和 V-O-V 中的晶格氧是丙烷氧化脱氢的选择氧化位。硅基载体形貌和结构的不同导致负载型钒氧化物催化剂丙烷氧化脱氢活性和选择性发生差异。

关键词: 丙烷; 氧化脱氢; 钒氧化物; 程序升温表面反应; 紫外漫反射

中图分类号: O643

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2011)09-1758-07

TPSR Characterization of Vanadia Catalysts Supported on Different Structure Silicas for Propane Oxidation Dehydrogenation

SONG Guo-Hua¹ MIAO Jian-Wen^{*2,3} FAN Yi-Ning³

(¹College of Science, Nantong University, Nantong, Jiangsu 226001, China)

(²School of Chemistry and Chemical Engineering, Nantong University, Nantong, Jiangsu 226019, China)

(³School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: The structural characteristics and the performance of vanadia catalysts supported on Silica-gel, SBA-15, MCM-41, fumed-SiO₂, Nano-SiO₂ in oxidative dehydrogenation (ODH) of propane have been investigated. Vanadia dispersion on supports and reactivities of the lattice oxygens have been studied using TG-DSC-MS of temperature-programmed surface reaction(TPSR) and *in-situ* ultraviolet-visible diffuse reflectance spectra (UV-Vis DRS) techniques. It has been shown that the reactivities of supported vanadia catalysts for ODH of propane are mainly attributed to the high degree of vanadia dispersion, high dispersed isolated tetrahedral V⁵⁺ species are the active sites for ODH of propane. The selectivities of C₃H₆ are relative to the average pore diameter of catalysts, The small pore diameter causes the deep oxidation of C₃H₈ easily. The bond strength between vanadium and the lattice oxygen on different silica supports influences on the selectivity of C₃H₆. The weak lattice oxygens of V-O-Si are the combustion site, and the combustion temperature decreases with the reducing of the bond strength. However, the strong bound lattice oxygens of V=O and V-O-V are the site of the selective oxydehydrogenation of

收稿日期: 2011-04-28。收修改稿日期: 2011-05-31。

留学回国人员科研启动基金(教外司留[2009]8号); 江苏省基础研究计划(No.BK2009611); 南通市应用研究计划(No.K2010020)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: miao.jw@ntu.edu.cn, Tel: 0513-83577723

propane. The differences of shape and structure on silica supports give rise to the different activities and selectivities for ODH of propane over supported vanadia catalysts.

Key words: propane; oxidative dehydrogenation; VO_x ; temperature-programmed surface reaction; ultraviolet-visible diffuse reflectance spectra

对丙烯不断增加的需求已激发人们发展新的选择反应途径从而克服现有工业过程的缺陷。丙烷氧化脱氢是生产丙烯的更有吸引力的可行途径之一^[1-2]。这一反应的挑战是发展一种催化剂能在较低温度活化 C-H 键又能抑制副产物的生成。负载型钒氧化物催化剂已被证实为这一反应最有活性和选择性的催化剂之一^[3-4]。 SiO_2 负载钒氧化物催化剂相对于其它载体如 ZrO_2 和 TiO_2 报道具有更高的丙烯选择性^[5-6],是由于 SiO_2 具有较大的表面面积,对钒物种较高的分散能力及表面存在少量的弱酸性位,有利于产物丙烯的脱附。高表面面积介孔 SiO_2 载体如 MCM-41^[7],SBA-15^[8-9],HMS^[10]等由于高的钒氧化物分散度已显示了令人可喜的 ODH 催化性能。但是关于无孔硅基载体,如在纳米 SiO_2 和 fumed SiO_2 上负载钒氧化物的丙烷 ODH 催化性能报道较少。因此,研究不同硅基载体负载钒氧化物催化剂有着重要的理论意义。

Blasco 等^[11]根据大量的实验结果提出了丙烷氧化脱氢的途径经平行和连续氧化步骤。丙烯是主要产物(K_1),碳氧化物(CO_x)直接由丙烷氧化(K_2)和通过丙烯的连续氧化(K_3)形成,其中 K_1, K_2, K_3 是动力学常数。 C_3H_6 的选择性在低 C_3H_8 转化率时与 K_1/K_2 有关,在高 C_3H_8 转化率时与 $K_1/(K_2+K_3)$ 有关。Chen 等^[12-13]采用同位素跟踪详细地研究了 VO_x/ZrO_2 丙烷氧化脱氢的反应途径。提出了晶格氧是活化 C-H 键的活性氧物种。丙烷既与 $\text{V}=\text{O}$ 键或 $\text{V}-\text{O}-\text{V}$ 键在选择性氧化位上相互作用生成丙烯 (k_1),或与 $\text{V}-\text{O}-\text{Zr}$ 键^[12]在燃烧位上生成 CO_x (k_2)。Grabowski 等^[13]用稳定态和瞬时动力学方法研究了 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ (锐钛矿)催化剂的丙烷氧化脱氢反应,认为晶格氧是参与反应的唯一氧物种,并提出分散在载体上的 V_2O_5 和 $(\text{VO}_x)_n$ 基团上不同晶面的晶格氧的不同环境导致了不同键强度的氧物种。其中弱键合的(更有活性的)晶格氧决定烷烃的完全氧化,较强键合的晶格氧可能参与丙烯的形成。

本工作旨在采用丙烷程序升温表面反应(TPSR)的 TG-DSC-MS 谱和原位紫外可见漫反射等表征手

段研究不同硅基载体负载钒氧化物催化剂的 ODH 催化性能,用直接的实验数据研究影响丙烷氧化脱氢活性和选择性的因素。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

本工作所用催化剂载体分别为 Silica-gel、SBA-15、MCM-41、fumed SiO_2 和 Nano- SiO_2 。其中, Silica-gel 为青岛海洋化工厂分厂生产的层析用硅胶。fumed SiO_2 购买于 Aldrich Chemical Company, Inc。载体 SBA-15、MCM-41 和 Nano- SiO_2 的制备方法见文献^[14-16]。采用浸渍法制备负载型钒氧化物催化剂。取一定量的载体,浸入等体积的偏钒酸铵(A.R.,上海光铎科技有限公司)溶液,室温下搅拌 1 h 后置于 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 的水浴中搅拌至干, $120\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温 24 h, 将所得样品置空气流($60\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$)中程序升温($1\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)至 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 4 h。钒氧化物催化剂中 V_2O_5 负载量均为 2.1 wt%。

1.2 反应性能评价

1.2.1 丙烷氧化脱氢反应

用一自行组装的固定床微型催化反应装置评价催化剂的丙烷氧化脱氢催化性能。丙烷氧化脱氢反应条件为 $550\text{ }^\circ\text{C}$, 0.1 MPa , 原料组成 $V_{\text{C}_3\text{H}_8}:V_{\text{O}_2}:V_{\text{N}_2}=2:1:7$, 原料总气体空速 $5000\text{ mL}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$; 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在线分析。 C_3H_8 、 C_3H_6 、 C_2H_6 、 C_2H_4 和 CO_2 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; CH_4 、 CO 、 O_2 、 N_2 、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。催化剂经压片、粉碎后,取 20~40 目的颗粒 0.3 g 填入反应管恒温区,反应 1 h 后取样分析。

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

价在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 $^{\circ}\text{C}$ 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 $^{\circ}\text{C}$, 0.2 MPa, He 流速 55 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 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 $^{\circ}\text{C}$, 柱箱温度 80 $^{\circ}\text{C}$ 。

1.3 催化剂的表征

催化剂的小角 XRD 图在 Rigaku D/MAX-rA 型转靶 X-射线衍射仪上测定, Cu $K\alpha$ 射线, 管流 150 mA, 管压 40 kV。催化剂的形貌在 JEM-100CX 型电子显微镜上观测。催化剂的 UV-Vis DRS 谱在 UV-2401PC 型紫外-可见漫反射光谱仪上测定。将催化剂粉末样品装入石英管中, 经 550 $^{\circ}\text{C}$ 空气焙烧 1 h 后冷却至室温, 在干燥空气气氛中测定。催化剂程序升温表面反应的 TG-DSC-MS 图在 NETZSCH STA449C ThermoStarTM 型热重-差热-质谱联用仪上测试。取 10 mg 催化剂样品置仪器的样品室, 经抽

空后通入 15% C_3H_8 -85% He 混合气, 以 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率程序升温至 900 $^{\circ}\text{C}$ 。

2 结果与讨论

2.1 不同氧化硅负载钒氧化物催化剂的丙烷氧化脱氢催化性能和结构

表 1 为不同结构氧化硅负载钒氧化物催化剂的丙烷氧化脱氢催化性能。由表可见, 负载量相同的钒氧化物催化剂(V_2O_5 : 2.1wt%) 在相同的反应条件下, 由于载体的结构不同, 丙烷氧化脱氢催化性能有一定差异。 C_3H_6 的选择性依次为: $\text{V}_2\text{O}_5/\text{fumed SiO}_2 > \text{V}_2\text{O}_5/\text{Nano-SiO}_2 > \text{V}_2\text{O}_5/\text{Silica-gel} > \text{V}_2\text{O}_5/\text{SBA-15} > \text{V}_2\text{O}_5/\text{MCM-41}$ 。 C_3H_8 的转化率依次为: $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SBA-15} > \text{V}_2\text{O}_5/\text{fumed SiO}_2 > \text{V}_2\text{O}_5/\text{Silica-gel} > \text{V}_2\text{O}_5/\text{MCM-41} > \text{V}_2\text{O}_5/\text{Nano-SiO}_2$ 。比较催化剂的比表面积, 发现 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SBA-15}$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Silica-gel}$ 和 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Nano-SiO}_2$ 与其比表面积有关, 比表面积越大, V_2O_5 在载体表面的分散程度越大, 丙烷转化率越高。但 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{fumed SiO}_2$ 和 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{MCM-41}$ 出现例外, 显然, 不能仅用载体表面积大小来说明钒氧化物分散度和催化剂的丙烷转化率, 必须考虑所用载体的其它影响因素。

表 1 负载型钒氧化物催化剂的丙烷氧化脱氢催化性能

Table 1 Catalytic properties for oxidative dehydrogenation of propane on supported vanadium oxide catalysts

Catalyst	$A / (\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	D / nm	Conversion / %		Selectivity / %			C_3H_6 Yield / %
			O_2	C_3H_8	C_3H_6	CO_x	CH_4+C_2	
$\text{V}_2\text{O}_5/\text{Silica-gel}$	408	8.2	90.6	20.9	46.6	45.7	7.7	9.7
$\text{V}_2\text{O}_5/\text{SBA-15}$	713	7.4	100	27.3	44.4	49.0	6.6	12.1
$\text{V}_2\text{O}_5/\text{MCM-41}$	937	2.9	69.2	17.9	41.6	50.1	8.3	7.4
$\text{V}_2\text{O}_5/\text{fumed SiO}_2$	257	23.9	74.9	21.7	50.4	41.8	7.8	10.9
$\text{V}_2\text{O}_5/\text{Nano-SiO}_2$	35	23.1	67.4	17.2	49.0	47.3	3.7	8.4

Reaction condition: Catalyst layer: 550 $^{\circ}\text{C}$, 0.1 MPa; Reaction gases: $V_{\text{C}_3\text{H}_8}:V_{\text{O}_2}:V_{\text{N}_2}=2:1:7$; Space velocity: 5 000 $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$; V_2O_5 loading amount on all supported vanadium oxide catalysts is 2.1wt%.

图 1 为负载型钒氧化物催化剂的孔径分布, 平均孔径 D 示于表 1。由图可知, $\text{V}_2\text{O}_5/\text{MCM-41}$ 和 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SBA-15}$ 催化剂的孔径分布较窄, 具有均一的孔径。 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Silica-gel}$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{fumed SiO}_2$ 和 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Nano-SiO}_2$ 催化剂的孔径分布较宽。其平均孔径大小依次为: $\text{V}_2\text{O}_5/\text{MCM-41}$ (2.9 nm) < $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SBA-15}$ (7.4 nm) < $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Silica-gel}$ (8.2 nm) < $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Nano-SiO}_2$ (23.1 nm) < $\text{V}_2\text{O}_5/\text{fumed SiO}_2$ (23.9 nm)。

负载型钒氧化物催化剂载体表面积和孔结构不仅影响钒氧化物分散度进而影响催化剂的丙烷

氧化催化活性, 而且还会影响催化剂的丙烷氧化脱氢生成丙烯的选择性。从表 1 所示结果可以看出, 随载体平均孔径减小, 催化剂的 C_3H_6 选择性逐渐下降。Grande 等^[17]认为丙烯在平均孔径为 4 nm 硅胶上的传质主要是 Knudsen 扩散, 丙烯的 Knudsen 扩散系数 D_k 可以表示为 $D_k=9\,700r_p(T/M)^{1/2}$, 式中 r_p 为孔径, M 为吸附物的分子质量。显然, 较大孔径的催化剂具有较大的丙烯扩散系数即绝对扩散速率。在具有较大孔径的催化剂中, 丙烷氧化脱氢生成的丙烯分子易扩散至气相, 从而避免其被进一步氧化。

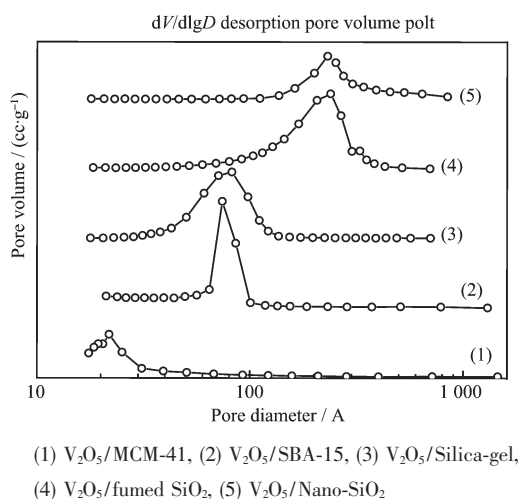


图1 负载型钒氧化物催化剂的孔径分布

Fig.1 Pore-size distribution of supported vanadium oxide catalysts

图2为5种催化剂的UV-Vis DRS谱。为避免样品吸附水对钒物种信号的干扰,所有样品均经550℃空气焙烧并置室温干燥空气气氛中进行测量。根据Fornes等^[18]的研究结果,240 nm和275 nm处的谱带可归属为高度分散的孤立四配位 V^{5+} 物种(VO_4),320 nm处的谱带可归属为低聚的四配位 V^{5+} 物种,375 nm处的谱带可归属为聚合的四配位 V^{5+} 物种,而450 nm处的谱带可归属为 V_2O_5 微晶。对照我们所获得的5种催化剂的UV-Vis DRS光谱可以发现, V_2O_5 /SBA-15催化剂上钒物种主要以高度分散的孤立四配位 V^{5+} 物种(240 nm和275 nm)和低聚的四配位 V^{5+} 物种(320 nm)的形式存在,而无高度聚合的 V^{5+} 物种或 V_2O_5 微晶,其谱带主要出现在

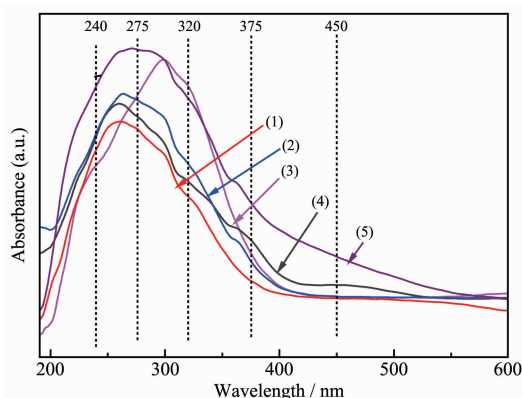


图2 负载型钒氧化物催化剂的UV-Vis DRS谱

Fig.2 UV-Vis DRS spectra of supported vanadium oxide catalysts

300 nm 以下的波段,表明 V_2O_5 /SBA-15催化剂的钒物种主要以孤立的四配位 V^{5+} 物种形式存在。与 V_2O_5 /SBA-15催化剂相比, V_2O_5 /Silica-gel催化剂在320 nm处的谱带强度大为增加(图2~3),表明 V_2O_5 /Silica-gel的钒物种以低聚的四配位 V^{5+} 物种为主。与上2种催化剂相比, V_2O_5 /Nano- SiO_2 在375 nm和450 nm处的谱带明显增强(图2~5),说明 V_2O_5 /Nano- SiO_2 已具有聚合的四配位 V^{5+} 物种和 V_2O_5 微晶。以上3种催化剂的钒物种的分散度与其载体的表面积有关,表面积越大,钒物种的分散度越强。但是,对于以表面积更高的MCM-41为载体的催化剂,375 nm和450 nm处分别出现了对应于高度聚合的四配位 V^{5+} 物种和 V_2O_5 微晶的谱带(图2~4),这说明在MCM-41载体表面钒物种分散度较低。5种催化剂中, V_2O_5 /MCM-41平均孔径最小,仅为2.9 nm。对于用浸渍法制备的负载型钒氧化物催化剂,钒氧化物的前体是存在于偏钒酸铵溶液中的多聚钒氧离子。多聚钒氧离子在孔径较小的MCM-41载体孔道内的扩散和吸附较为困难,故催化剂的钒物种分散程度较低。而 V_2O_5 /fumed SiO_2 催化剂表面积为 $257 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,远小于 V_2O_5 /Silica-gel,钒物种在fumed SiO_2 载体上具有较强的分散能力与其具有较小粒径(约10 nm)的纳米颗粒包围着的无序粗孔结构有关。显然,除载体表面积大小外,载体的孔结构对钒物种的分散可能有一定影响。5种催化剂的钒物种分散度为 V_2O_5 /SBA-15 > V_2O_5 /fumed SiO_2 > V_2O_5 /Silica-gel > V_2O_5 /MCM-41 > V_2O_5 /Nano- SiO_2 ,这与5种催化剂的丙烷氧化脱氢活性(丙烷转化率)相对应,钒物种分散度越高,催化剂的丙烷氧化催化活性就越高。

2.2 不同氧化硅负载钒氧化物催化剂丙烷程序升温反应的TG-DSC-MS谱和晶格氧的反应性

为了进一步研究在无气氛中含钒氧化物催化剂的丙烷氧化脱氢反应,深入探讨反应机理,将催化剂置于热天平质谱仪中进行丙烷的程序升温表面反应(C_3H_8 -TPSR),其TG-DSC-MS图如图3。

图3为 V_2O_5 /SBA-15催化剂在无气氛的He气流中丙烷脱氢反应TPSR的TG-DSC-MS图。从图3(a)所示TG-DSC谱图上可以看到,催化剂无明显的失重和增重信号,而DSC曲线上480℃和670℃各有一吸热峰,其中480℃的吸热峰可能对应于催化剂表面吸附物种的脱附,可能由于吸附物种较少,TG曲线上无明显的失重信号。从图3(b)的MS图可

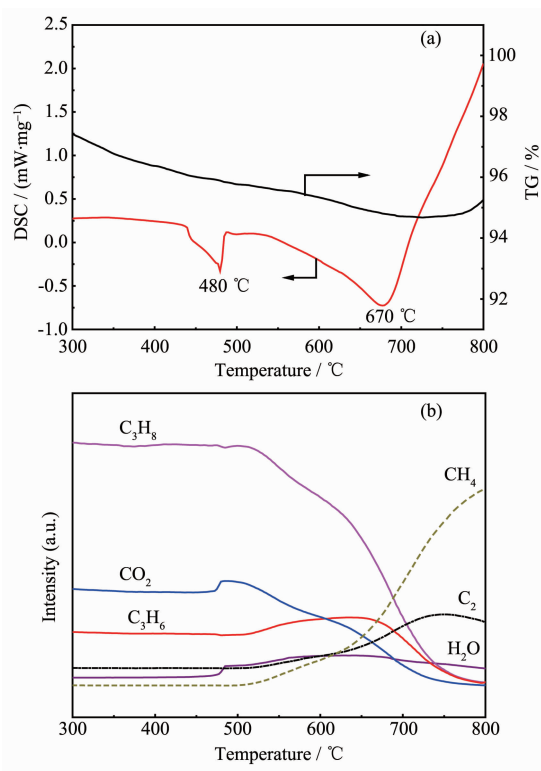


图 3 $V_2O_5/SBA-15$ 催化剂在无气氛中与丙烷的程序升温表面反应的 TG-DSC-MS 图

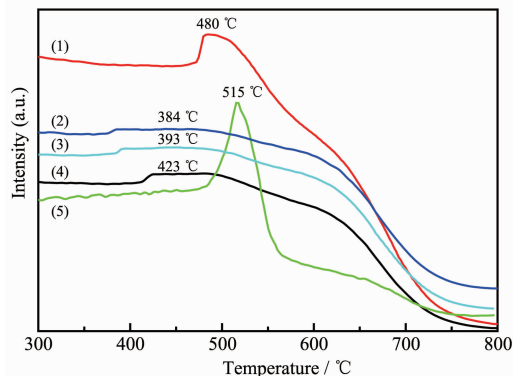
Fig.3 TG-DSC-MS curves of C_3H_8 temperature-program surface reaction on $V_2O_5/SBA-15$ catalyst in the absence of gas-phase O_2

见, 在 480 °C 发现 C_3H_8 浓度下降而 CO_2 和 H_2O 浓度相应增加, 这说明 C_3H_8 与催化剂的氧化物完全氧化生成 CO_2 和 H_2O , 由于产物浓度较小, 所以未发现明显的放热峰。随温度进一步升高, C_3H_8 浓度急剧下降, 而 C_3H_6 和 H_2O 浓度增加, 这说明 C_3H_6 的产生是由催化剂上的氧化物氧化 C_3H_8 所致。670 °C 的吸热峰对应于丙烷气相裂解为 CH_4 和 C_2 烃(C_2H_4 和 C_2H_6)产物。

Grabowski 等^[15]认为钒氧化物催化剂表面无亲电的吸附氧化物 O_2^- 、 O^- 存在。我们测得的 $V_2O_5/SBA-15$ 的 $O1s$ XPS 谱图较为单一和对称, 结合能为 532.8 eV, 这也说明了 $V_2O_5/SBA-15$ 催化剂表面氧化物主要为晶格氧化物种。

图 4 示出了负载型钒氧化物催化剂在无气氛中 CO_2 的 MS 谱图。由图可知, $V_2O_5/SBA-15$ 、 $V_2O_5/MCM-41$ 和 $V_2O_5/Silica-gel$ 3 种催化剂在无气氛中与丙烷发生反应生成 CO_2 的温度依次为 $V_2O_5/MCM-41$ (423 °C) < $V_2O_5/SBA-15$ (480 °C) < $V_2O_5/Silica-gel$ (515 °C)。催化剂表面晶格氧与 C_3H_8 反应生成

CO_2 的温度越低, 说明催化剂表面晶格氧越易发生深度氧化, 催化剂生成 C_3H_6 的选择性越低。图 5 为负载型钒氧化物催化剂在无气氛中的 C_3H_6 质谱图。由图可知催化剂表面晶格氧与 C_3H_8 反应生成 C_3H_6 的能力为 $V_2O_5/MCM-41$ < $V_2O_5/SBA-15$ < $V_2O_5/Silica-gel$, 对比表 1 中 C_3H_6 选择性顺序, $V_2O_5/MCM-41$ < $V_2O_5/SBA-15$ < $V_2O_5/Silica-gel$, 说明丙烯的选择性除了与催化剂表面晶格氧和 C_3H_8 发生深度氧化能力有关, 还与催化剂表面晶格氧氧化 C_3H_8 生成 C_3H_6 有关。



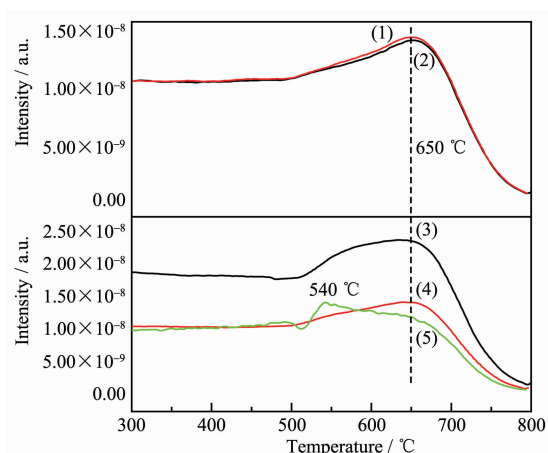
(1) $V_2O_5/SBA-15$, (2) $V_2O_5/Nano-SiO_2$, (3) $V_2O_5/fumed SiO_2$, (4) $V_2O_5/MCM-41$, (5) $V_2O_5/Silica-gel$

图 4 负载型钒氧化物催化剂在无气氛中的 CO_2 质谱图

Fig.4 MS curves of CO_2 on supported vanadium oxide catalysts in the absence of gas-phase O_2

图 4、图 5 中 $V_2O_5/fumed SiO_2$ 和 $V_2O_5/Nano-SiO_2$ 2 种催化剂比前 3 种催化剂易于与 C_3H_8 发生深度氧化反应, 且晶格氧氧化 C_3H_8 生成 C_3H_6 的能力与 $V_2O_5/MCM-41$ 相近, 远低于 $V_2O_5/SBA-15$ 和 $V_2O_5/Silica-gel$, 但其 C_3H_6 选择性却比前三者高。这是由于它们主要为纳米颗粒, 生成的 C_3H_6 易从催化剂表面脱附, 减少了产物在催化剂表面深度氧化的可能性。5 种催化剂的选择性与其平均孔径的大小相关联, 催化剂平均孔径越大, 催化剂 C_3H_6 选择性越高。

因此, 对于丙烯的选择性, 不仅要考虑到晶格氧氧化丙烷脱氢为丙烯的能力, 晶格氧完全氧化丙烷为 CO_2 的能力, 还要考虑到产物丙烯进一步深度氧化的能力, 催化剂的结构和形貌起着很大的作用。晶格氧与丙烷完全燃烧温度的差异说明晶格氧在催化剂中存在键合强度的差异, 晶格氧氧化丙烷脱氢产生丙烯, 从温度上看, 除 $V_2O_5/Silica-gel$, 其余温度都在 650 °C 左右, 而 $V_2O_5/Silica-gel$ 的温度在



(1) $\text{V}_2\text{O}_5/\text{fumed SiO}_2$, (2) $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Nano-SiO}_2$, (3) $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SBA-15}$, (4) $\text{V}_2\text{O}_5/\text{MCM-41}$, (5) $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Silica-gel}$

图5 负载型钒氧化物催化剂在无氧气氛中的 C_3H_6 质谱图

Fig.5 MS curves of C_3H_6 on supported vanadium oxide catalysts in the absence of gas-phase O_2

540 °C。这与图2中的UV-Vis DRS谱相吻合,从图2可见, $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Silica-gel}$ 的最高峰在300 nm左右,主要是低聚的四配位钒物种,而其余4种催化剂的最高峰均在260 nm左右,主要是高度分散的孤立四配位钒物种。比较钒氧化物的3种钒氧键, $\text{V}=\text{O}$ 、 $\text{V}-\text{O}-\text{V}$ 和 $\text{V}-\text{O}-\text{Si}$, 可以认为650 °C键合强度大的晶格氧归属于 $\text{V}=\text{O}$ 中的晶格氧,515 °C以下的晶格氧为 $\text{V}-\text{O}-\text{Si}$ 中的晶格氧,540~650 °C之间的晶格氧为 $\text{V}-\text{O}-\text{V}$ 中的晶格氧。

上述结果说明负载型钒氧化物催化剂存在两种晶格氧,活性较高的晶格氧在低温使 C_3H_8 完全氧化,且高活性的晶格氧与催化剂存在键合强度的差异。活性较低的晶格氧在高温使 C_3H_8 氧化脱氢为丙烯。 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SBA-15}$ 和 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{MCM-41}$ 的 H_2O 的MS谱图如图6所示,对照图5和图6可见,晶格氧生成 H_2O 的温度与生成 CO_2 和 C_3H_6 的温度一致,水的质谱变化分为两步:在低温催化剂的一部分晶格氧与丙烷生成二氧化碳的同时,另一部分含有晶格氧的羟基结合生成水,在高温晶格氧活化丙烷生成丙烯,同时含有晶格氧的羟基结合生成水。因此,形成 H_2O 的晶格氧有弱键合的 $\text{V}-\text{O}-\text{Si}$ 中的晶格氧和强键合的 $\text{V}=\text{O}$ 中的晶格氧。

为探讨负载型钒氧化物催化剂晶格氧物种氧化丙烷的催化性能,我们在无气相氧的He气流中用脉冲方式将纯丙烷原料注入催化剂床层以考察负载型钒氧化物催化剂晶格氧物种的反应性能。图

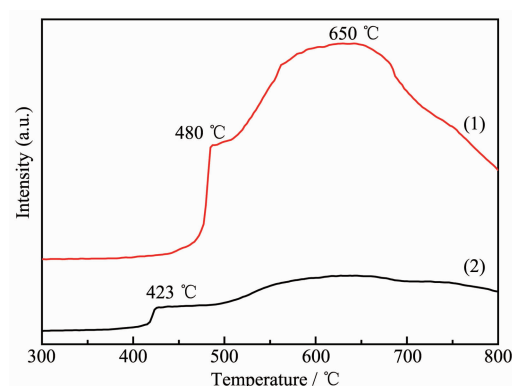


图6 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SBA-15}$ (1)和 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{MCM-41}$ (2)催化剂在无氧气氛中 H_2O 的质谱图

Fig.6 MS curves of H_2O on $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SBA-15}$ (1) and $\text{V}_2\text{O}_5/\text{MCM-41}$ (2) catalysts in the absence of gas-phase O_2

7为 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SBA-15}$ 催化剂(V_2O_5 :2.1wt%)的脉冲反应结果。第一脉冲注入的 C_3H_8 (1.1 $\mu\text{mol}/\text{脉冲}$) 转化率为 $3.5 \times 10^{-6} \text{ mol\%}$, C_3H_6 选择性高达 $8.03 \times 10^{-5} \text{ mol\%}$, 明显高于临氧反应条件下的选择性(见表1)。随脉冲数增加, C_3H_8 转化率逐渐下降,而 C_3H_6 选择性逐渐增大。表明晶格氧是参与反应的氧物种,且晶格氧存在两种不同的类型:一种引起选择性氧化生成丙烯;另一种导致完全燃烧产物^[15]。这是由于当晶格氧含量较多时,开始脉冲的丙烷与表层活泼的晶格氧反应,易于导致丙烷的完全氧化。随着脉冲数增加,表层活泼的晶格氧明显减少,剩下的较不活泼的晶格氧用于选择性丙烯的形成。这进一步证明了上述催化剂的TG-DSC-MS的结论。

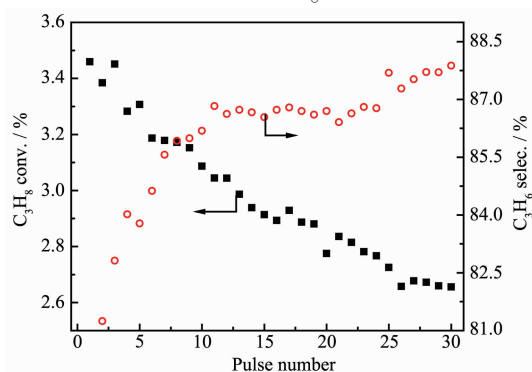


图7 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SBA-15}$ 催化剂上晶格氧氧化丙烷催化性能

Fig.7 Catalytic property of lattice oxygen oxidate propane on $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SBA-15}$ catalyst

由负载钒氧化物催化剂在无氧气氛中的丙烷氧化脱氢的程序升温表面反应(TPSR)的TG-DSC-MS和晶格氧氧化丙烷催化性能结果可以发现,钒氧化物催化剂存在两种晶格氧,较活泼的晶格氧在

较低的温度易与丙烷发生完全燃烧反应生成 CO_x , 且不同的硅基载体晶格氧与丙烷反应的温度也不同, 温度越低, 晶格氧越易氧化为 CO_2 。这种晶格氧可认为是与不同硅基相连的 V-O-Si 中的晶格氧, 晶格氧与丙烷反应的温度差异与不同的硅基相连的 V-O-Si 键合强弱相关。较不活泼的晶格氧在较高的温度与丙烷反应生成丙烯, 这种晶格氧可认为是以结合力较强的双键与钒结合的 V=O 或 V-O-V 中的晶格氧。

3 结 论

负载型钒氧化物催化剂的活性取决于钒在不同硅基载体上的分散度, 高度分散的隔离的四配位的 V^{5+} 是丙烷氧化脱氢的活性位。 C_3H_6 的选择性与晶格氧氧化 C_3H_8 生成 C_3H_6 和 CO_2 的能力有关, 还与产物 C_3H_6 的深度氧化有关。因此, C_3H_6 选择性不仅与催化剂的平均孔径相关联, 而且不同氧化硅载体晶格氧与钒的结合强度对 C_3H_6 的选择性也产生影响, 结合力较弱的 V-O-Si 是丙烷氧化脱氢的燃烧位, 而结合力较强的 V=O 和 V-O-V 是丙烷氧化脱氢的选择氧化位。硅基载体形貌和结构的不同导致负载型钒氧化物催化剂丙烷氧化脱氢活性和选择性发生差异。

参考文献:

- [1] ZHAO Xiao-Yan(赵小燕), XU Bo-Lian(许波连), FAN Yi-Ning(范以宁). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**, **24**(9):1489-1493
- [2] SIQINTANA B(斯琴塔娜), XU Ai-Ju(徐爱菊), ZHANG Yu(张宇), et al. *Chin. J. Catal. (Cuihua Xuebao)*, **2009**, **30**(10): 991-996
- [3] Machli M, Heracleous E, Lemonidou A A. *Appl. Catal. A*, **2002**, **236**:23-34
- [4] WANG Yu(汪玉), XIE Song-Hai(谢颂海), YUE Bin(岳斌), et al. *Chin. J. Catal. (Cuihua Xuebao)*, **2010**, **31**(8):1054-1060
- [5] Martra G, Arena F, Coluccia S, et al. *Catal. Today*, **2000**, **63**: 197-207
- [6] Cavani F, Ballarini N, Cericola A. *Catal. Today*, **2007**, **127**: 113-131
- [7] Kondratenko E V, Cherian M, Baerns M, et al. *J. Catal.*, **2005**, **234**(1):131-142
- [8] Ying F, Li J, Huang C J, et al. *Catal. Lett.*, **2007**, **115**(34): 137-142
- [9] MIAO Jian-wen(缪建文), ZHOU Jing(周静), SONG Guo-Hua(宋国华), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2005**, **21**(10):1541-1545
- [10] Knotek P, Čapek L, Bulánek R, et al. *Top. Catal.*, **2007**, **45**: 51-55
- [11] Blasko T, López Nieto J M. *Appl. Catal. A*, **1997**, **157**:117-142
- [12] Khodakov A, Yang J, Su S, et al. *J. Catal.*, **1998**, **177**(2):343-351
- [13] Grabowski R, Pietrzyk S, Słoczyński J, et al. *Appl. Catal. A*, **2002**, **232**:277-288
- [14] Ying F, Li J, Huang C, et al. *Catal. Lett.*, **2007**, **115**:137-142
- [15] Wang Y, Zhang Q H, Ohishi Y, et al. *Catal. Lett.*, **2001**, **72**: 215-219
- [16] Sadasivan S, Rasmussen D H, Chen F P, et al. *Colloids Surfaces A*, **1998**, **132**(1):45-52
- [17] Grande C A, Rodrigues A E. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2001**, **40**(7):1686-1693
- [18] Fornés V, López C, López H H, et al. *Appl. Catal. A*, **2003**, **249**(2):345-354