

SBA-15 负载 β - $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 催化剂的制备及其催化丙烷选择氧化脱氢的性能

张胜红, 张鸿鹏, 孙吉莹, 刘海超

北京大学化学与分子工程学院, 分子动态与稳态国家重点实验室, 北京分子科学国家实验室, 北京 100871

摘要: 以 MgO 修饰的 SBA-15 为载体, 采用浸渍法制备了负载 β - $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 催化剂, 并运用 X 射线衍射、拉曼光谱、紫外-可见漫反射光谱和 H_2 程序升温还原等技术对催化剂 V 中心的结构和还原性能进行了表征. 结果表明, β - $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 具有与 α - $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 相同的结构单元, 但其催化丙烷氧化脱氢 (ODH) 反应的初始活性和初始选择性均低于后者. 与体相 β - $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 相比, 负载的 β - $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 上 V 中心分散度以及丙烷 ODH 反应活性和选择性更高, 520°C 时丙烷 ODH 反应的初始活性提高了约 20 倍, 丙烯初始选择性也从体相的 88.3% 提高到 94.1%, 接近于 α - $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ (94.6%), 并且在 20% 的丙烷转化率时也表现出相似的规律. 这与表征催化剂选择性的两个本征动力学参数 k_1/k_2 (丙烷初级 ODH 和燃烧反应速率常数之比) 和 k_3/k_1 (次级丙烯燃烧和初级丙烷 ODH 反应速率常数之比) 反映出的规律一致. 这些对体相和负载的 $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 催化剂催化丙烷 ODH 反应本征特性的认识将有助于设计合成更高效的 Mg-V-O 催化剂, 如基于 α - $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 结构的高分散催化剂, 以获得更高的丙烷 ODH 反应活性和选择性.

关键词: 丙烷; 丙烯; 氧化脱氢; 焦钒酸镁; 负载型催化剂

中图分类号: O643

文献标识码: A

Preparation of SBA-15-Supported β - $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ Catalysts and Their Properties in Oxidative Dehydrogenation of Propane

ZHANG Shenghong, ZHANG Hongpeng, SUN Jiying, LIU Haichao*

Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, State Key Laboratory for Structural Chemistry of Stable and Unstable Species,
College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China

Abstract: β - $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ catalysts supported on MgO -modified SBA-15 with V surface density of $4.1\text{--}8.5\text{ nm}^{-2}$ were synthesized by impregnation of the support with a pre-prepared aqueous solution of ammonium metavanadate, citric acid, and magnesium nitrate. The structure and reducibility of the catalysts were characterized by X-ray diffraction, Raman spectroscopy, diffuse reflectance UV-Vis spectroscopy, and temperature-programmed reduction in H_2 . For oxidative dehydrogenation (ODH) of propane, bulk β - $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ phase was much less active and selective than α - $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ although they have the same dimeric tetrahedral VO_4 units connected by bridging V-O-V bonds. Compared to the bulk phase, the greater accessibility of V sites on the supported β - $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ catalysts led to an increase in not only the initial propane ODH rates by about 20 times but also the initial propene selectivity from 88.3 to 94.1%, as high as that for α - $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ (94.6%) that has been considered as the most selective Mg-V-O phase for propane ODH reactions. The selectivity results are consistent with those reflected by the two kinetic parameters, k_1/k_2 and k_3/k_1 , which represent the ratios of the rate constants for primary propane ODH (k_1) to propane combustion (k_2) and that for secondary propene combustion (k_3) to k_1 . Such understanding on the intrinsic catalytic properties of the bulk and supported $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ catalyst provides useful information for design of new Mg-V-O -based catalysts, for example, dispersed α - $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ catalyst with high activity and selectivity for propane ODH reactions under mild conditions.

Key words: propane; propene; oxidative dehydrogenation; magnesium pyrovanadate; supported catalyst

随着丙烯需求量的日益增长, 通过传统的蒸气重整和催化裂化工艺生产的丙烯已不能满足工业需

要. 因此, 由来源丰富、价格低廉的丙烷通过选择氧化脱氢 (ODH) 反应制备丙烯有望发展成为丙烯生产

收稿日期: 2010-04-29.

联系人: 刘海超. Tel/Fax: (010) 62754031; E-mail: hcliu@pku.edu.cn

基金来源: 国家自然科学基金 (20973011, 20825310, 20733009); 国家重点基础研究发展计划 (2006CB806100).

的重要途径^[1,2]. 该反应不仅在热力学上有利, 而且 O_2 的存在能够有效地避免催化剂因积炭而导致的失活^[3,4]. 在丙烷 ODH 反应的催化剂中, Mg-V-O 复合氧化物具有较高的活性和丙烯选择性^[3-15]. 该类催化剂一般包含偏钒酸镁 (MgV_2O_6), α -焦钒酸镁 ($\alpha\text{-Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$) 和正钒酸镁 ($\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$) 三种晶相结构; 其中, 具有钒氧四面体二聚结构单元的 $\alpha\text{-Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 催化剂表现出最高的丙烯选择性^[7,15,16]. 然而, 经高温焙烧制备的纯 $\alpha\text{-Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 晶相的比表面积往往较小 ($\sim 7 \text{ m}^2/\text{g}$), 因而限制了 V 中心在丙烷 ODH 反应中的有效利用. 显然, 制备高分散的 $\alpha\text{-Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 催化剂, 提高 V 利用率, 有利于改善催化剂性能.

目前, 人们普遍采用负载的方法来提高 Mg-V-O 复合氧化物表面 V 中心分散度和利用率, 常用的载体包括 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, TiO_2 和 SiO_2 等^[9,17]. 由于 Mg-V-O 中的 V 或 Mg 与载体的相互作用而引起的组分和晶相的偏析, 实际制得的负载催化剂往往包含多种 Mg-V-O 晶相或 V 中心结构. 最近, Chao 等^[18]采用软模板法制备了介孔 Mg-V-O 复合氧化物, 在乙烷和丙烷 ODH 反应中表现出比传统的体相催化剂更高的低温活性和产物选择性, 但催化剂仍以 $\alpha\text{-Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$, $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$ 和 MgO 等晶相共存. 值得一提的是, Pak 等^[10]采用 $\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$ 水解法在纳米 MgO 表面上制备了单一的 $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$ 晶相. 然而, 具有更高丙烯选择性的高分散的 $\alpha\text{-Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 催化剂体系目前尚未见报道.

本文采用 5% MgO 修饰的 SBA-15 为载体, 制备了具有钒氧四面体二聚结构的负载 $\beta\text{-Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 催化剂, 并考察了该催化剂在丙烷 ODH 反应中的初始活性和选择性, 揭示了催化剂性能与其结构之间的关系.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

参照文献[19], 采用酸性条件下 SBA-15 原位修饰法制备 5% MgO 修饰的 SBA-15 载体, 即 5% MgO/SBA-15 . 首先将 2 g 三嵌段聚合物 P123 ($\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$, Aldrich) 和一定量 $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶解在 75 g 盐酸 (1.6 mol/L) 中, 然后在 38°C 剧烈搅拌下加入 4.25 g 硅酸四乙酯 (TEOS, 汕头西陇化工厂), 原料摩尔比为 $\text{TEOS:P123:Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{:HCl}$:

$\text{H}_2\text{O}=1:0.02:0.09:6:192$, 并在 38°C 继续搅拌 24 h, 然后转入附有聚四氟乙烯内衬的不锈钢水热釜中, 于 100°C 密封恒温反应 24 h. 所得溶液在 60°C 旋蒸出多余溶剂, 于室温干燥后在流动空气中以 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率程序升温到 550°C , 并恒温焙烧 6 h.

采用钒-镁-柠檬酸方法制备 $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 前驱体溶液^[16]. 首先将一定量偏钒酸铵 (NH_4VO_3) 和柠檬酸 ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 溶于适量水中, 在 80°C 充分反应至无气泡生成. 然后降至室温, 加入计量的 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 保持 $\text{NH}_4\text{VO}_3\text{:Mg}(\text{NO}_3)_2\text{:C}_6\text{H}_8\text{O}_7=1:1:2$, V 浓度为 0.5 mol/L .

以 1 g 的 5% MgO/SBA-15 为载体, 加入计量的 $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 前驱体溶液和 30 ml 无水甲醇, 搅拌下超声分散 1 h, 在 60°C 旋蒸至干, 然后在流动空气中以 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温到 550°C 后, 恒温焙烧 6 h. 所得 $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7/5\%\text{MgO/SBA-15}$ 催化剂样品简记为 $x\text{MgVO}$, 其中 x 代表催化剂 V 物种的表面密度 (nm^{-2}).

将上述 $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 前驱体溶液旋蒸至干, 于 120°C 干燥, 然后在流动空气中以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温到 600°C 后恒温焙烧 6 h 制得纯相 $\alpha\text{-Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 样品. 将该样品再于 800°C 空气中焙烧 2 h, 即得纯相 $\beta\text{-Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 样品.

1.2 催化剂的表征

样品的比表面积在 Micromeritics ASAP 2010 型分析仪上测量. 样品首先在 160°C 真空 ($<1.3 \text{ Pa}$) 脱气 4 h, 然后在液氮温度 (-196°C) 下进行 N_2 物理吸附. X 射线衍射 (XRD) 谱在 Rigaku D/Max-2000 型 X 射线衍射仪上获得. 采用 Ni 过滤的 $\text{Cu } K_\alpha$ ($\lambda=0.15418 \text{ nm}$) 射线, 工作电压 40 kV, 工作电流 100 mA, 狭缝宽度 0.5° , 扫描速率 $2^\circ/\text{min}$, 扫描范围 $2\theta=10^\circ\sim 50^\circ$. H_2 程序升温还原 ($\text{H}_2\text{-TPR}$) 实验在 Quantachrome 公司 Pulsar TPR 型多功能动态吸附仪上进行. 取含钒量约 3 mg 的样品用 0.3 g 石英砂稀释后装入内径为 4 mm 的石英反应管中, 在 10% H_2 -90%Ar 混合气流 (50 ml/min) 中以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率进行程序升温. 尾气经 P_2O_5 干燥后采用 TCD 检测 H_2 浓度的变化, TCD 响应值通过相同条件下 CuO 的完全还原进行校正. 催化剂的初始 H_2 还原速率采用文献[20]的方法计算得到.

拉曼 (Raman) 光谱在配有 He-Ne (325 nm) 激发

光源和 CCD 检测器的 Labram HR 800 (UV) 型共聚焦紫外拉曼光谱仪上测定. 紫外-可见漫反射光谱 (UV-Vis DRS) 在配有 60 mm 积分球的 Perkin 650S 型光谱仪上测定. 首先将样品压成厚度为 1 mm、直径为 15 mm 的圆片, 在 20%O₂-80%N₂ 混合气流 (25 ml/min) 中于 450 °C 原位预处理 1 h, 然后在 He 中降至室温, 并以标准空白为参比收集 200~800 nm 激发光源下的漫反射数据. 漫反射数据通过 Kubelka-Munk 方程转化为吸收谱, 并计算相关吸收边界能^[21].

1.3 催化剂的评价

丙烷 ODH 反应在常压微型固定床反应装置上进行. 将 0.03~0.1 g 催化剂 (60~80 目) 用 1.5 g 石英砂 (40~60 目) 稀释, 混合均匀后装入内径为 6 mm 的石英管中, 反应温度采用 K 系热电偶进行控制. 催化剂在反应前首先在 20%O₂-80%N₂ 混合气流 (25 ml/min) 中于 550 °C 预处理 1 h, 然后降温到 520 °C, 常压下进行丙烷 ODH 反应. 反应气组成为: C₃H₈ 9.12 kPa, O₂ 1.52 kPa, N₂ 平衡气. 通过控制总流量 (75~200 ml/min) 来调节反应气体的床层停留时间, 以控制丙烷和 O₂ 的转化率分别小于 2.5% 和 10%. 尾气在进入色谱仪之前保持在 100 °C, 以防止部分含氧有机物发生冷凝. 反应产物采用 Shimadzu GC 2014 型气相色谱仪进行在线分析, 其中 CO 和 CO₂ 经 Porapak Q 和 5A 分子筛填充柱分离后以 TCD 检测; C₃H₈, C₃H₆ 以及少量的 C₂H₄, CH₄ 和其它含氧有机物经 HP-PLOT/Q 毛细管柱分离后以 FID 检测. 空白反应结果表明, 在相同实验条件下, 只有石英砂或载体存在时, 单纯丙烷气相反应转化率均低于 0.05%, 故其影响可以忽略.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的结构

图 1 为体相和负载 Mg₂V₂O₇ 催化剂的 XRD 谱. 由图可见, 体相 α -Mg₂V₂O₇ 和 β -Mg₂V₂O₇ 的衍射峰与相应的标准图谱 (JCPDS 31-0816, 70-1163) 吻合. 负载 Mg₂V₂O₇ 催化剂在 $2\theta = 28.1^\circ$ 处出现了 β -Mg₂V₂O₇ 晶相的特征衍射峰, 并随着 V 表观表面密度的增加而增强. 但未观察到对应于 α -Mg₂V₂O₇ 晶相的衍射峰, 说明负载催化剂表面形成了 β -Mg₂V₂O₇, 未形成预期的 α -Mg₂V₂O₇.

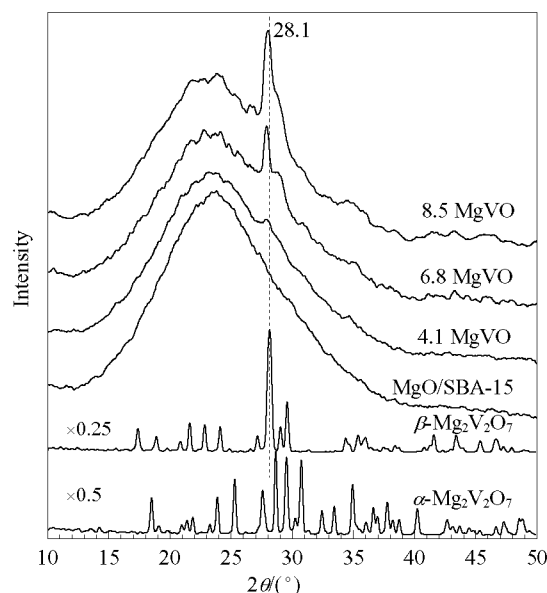


图 1 体相和 SBA-15 负载 Mg₂V₂O₇ 催化剂的 XRD 谱
Fig. 1. XRD patterns of bulk and SBA-15-supported Mg₂V₂O₇ catalyst samples (denoted MgVO) with apparent V surface density of 4.1, 6.8, and 8.5 nm⁻².

由表 1 可以看出, 随着 V 表面密度从 4.1 nm⁻² 增大到 8.5 nm⁻², β -Mg₂V₂O₇ 的平均粒径从 8.1 nm 增至 27.3 nm. 相应地, 催化剂比表面积从 272.3 m²/g 降至 177.0 m²/g, 但仍远高于纯相 α -Mg₂V₂O₇ (7.5 m²/g) 和 β -Mg₂V₂O₇ (2.4 m²/g).

表 1 体相和 SBA-15 负载 Mg₂V₂O₇ 催化剂的比表面积、吸收边界能和平均粒径

Table 1 Surface area, apparent V surface density, adsorption edge energy, and average crystallite size for bulk and SBA-15-supported Mg₂V₂O₇ catalyst samples

Sample	V content (%)	A_{BET} (m ² /g)	Adsorption edge energy (eV)	Average size ^a (nm)
MgO/SBA-15	0.0	799.2	—	—
4.1 MgVO	9.5	272.3	2.99	8.1
6.8 MgVO	11.6	199.6	3.03	21.8
8.5 MgVO	12.7	177.0	3.05	27.3
β -Mg ₂ V ₂ O ₇	38.8	2.4	2.74	63.1
α -Mg ₂ V ₂ O ₇	38.8	7.5	3.30	73.5

^aCalculated from XRD patterns by the Scherrer equation.

图 2 为体相和负载 Mg₂V₂O₇ 催化剂的 Raman 谱. 由图可见, 负载的催化剂只在 881 和 1 013 cm⁻¹ 处出现 β -Mg₂V₂O₇ 的特征振动峰, 在 949 和 902 cm⁻¹ 处没有出现 α -Mg₂V₂O₇ 的振动峰^[16]. 这与 XRD 结果一致, 表明负载催化剂表面形成了 β -Mg₂V₂O₇. 负载 Mg₂V₂O₇ 催化剂在 944 cm⁻¹ 处出

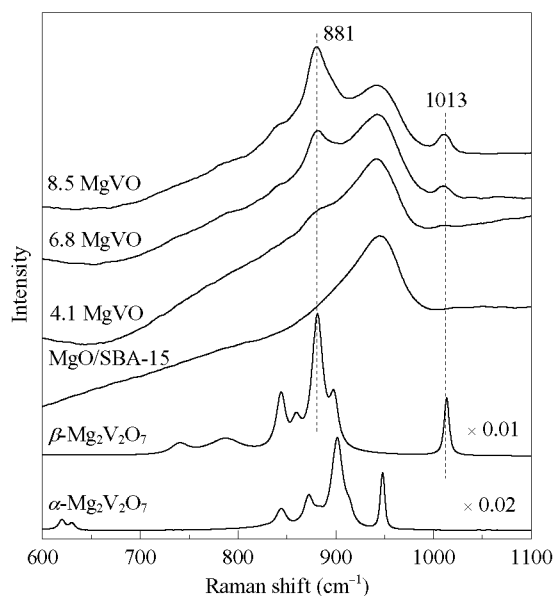


图2 体相和负载 $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 催化剂的 Raman 谱

Fig. 2. Raman spectra of bulk and SBA-15-supported $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ catalyst samples.

现的包峰归属于 SBA-15 的 Si-OH 振动^[21,22]. 并且, 负载 $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 催化剂的 Raman 谱在 995 cm^{-1} 处也未出现对应于 V_2O_5 中 V=O 键的特征振动峰, 表明催化剂焙烧后没有 V_2O_5 晶相的偏析. 这也暗示表面 V 物种主要形成了 V-O-Mg 键, 没有直接与 SBA-15 相连. 因为 SiO_2 不能有效地分散 VO_x 物种, 当 V 表面密度约为 2.0 nm^{-2} 时, SiO_2 表面上可明显观察到晶相 V_2O_5 的生成^[23]. 另外, 负载催化剂上也未在 1037 cm^{-1} 处附近出现对应于孤立 V 物种的振动峰. 尽管目前采集的 Raman 谱还不能完全排除负载催化剂上少量孤立 V 物种甚至 $\alpha\text{-Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 物种的存在, 但其表面主要形成了 $\beta\text{-Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 晶相结构.

另外, 钒-镁-柠檬酸前驱体经直接焙烧往往转化为单斜晶相 $\alpha\text{-Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$, 它在 $773\text{ }^\circ\text{C}$ 才能进一步发生相变转化为三斜晶相 $\beta\text{-Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ ^[16]. 然而, MgO/SBA-15 负载的钒-镁-柠檬酸前驱体在 $550\text{ }^\circ\text{C}$ (或更低温度) 下焙烧后便获得了 $\beta\text{-Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$. 对比实验发现, 在相同焙烧条件下, 常规 SiO_2 表面上也能一定程度地形成 $\beta\text{-Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$, 而在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 TiO_2 载体上却不能观察到 $\beta\text{-Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$. 已有研究表明, 在其它焦钒酸盐体系中通过某种诱导也能够发生 $\alpha \rightarrow \beta$ 的相变^[24,25]. 我们推测, 钒-镁-柠檬酸前驱体在 MgO/SBA-15 上分解形成三斜晶相 $\beta\text{-Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 可能与

SBA-15 的性质或高温焙烧时它与 MgO 作用形成的 Si-O-Mg 结构有关.

由于 O-V 中心之间的电荷转移 (CT) 所需的能量对 V^{5+} 中心的配位状态非常敏感^[26,27], UV-Vis DRS 谱可有效提供 V 中心配位状态等方面的信息. 图 3 给出了体相和负载的 $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 催化剂的 UV-Vis 谱. 体相 $\beta\text{-Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 的吸收带主要位于 285 和 360 nm 附近, 归属于聚合的钒氧四面体结构^[22]. 负载 $\beta\text{-Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 催化剂的最强吸收带随着 V 表面密度从 4.1 nm^{-2} 增大到 8.5 nm^{-2} 而逐渐向 280 nm 红移; 吸收边界能同时从 2.99 eV 增加至 3.05 eV (见表 1). 研究表明, 随着表面 V 物种从分散的 $\text{V}=\text{O}(\text{OMe})_3$ 结构转变为二维聚合结构, 其吸收边界能一般从 3.40 eV 逐步下降到 2.80 eV ^[22,26,28]. UV-Vis DRS 谱表征结果表明, V 表面密度为 $4.1\sim 8.5\text{ nm}^{-2}$ 的负载 $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 催化剂表面主要存在二聚的 $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$ 结构.

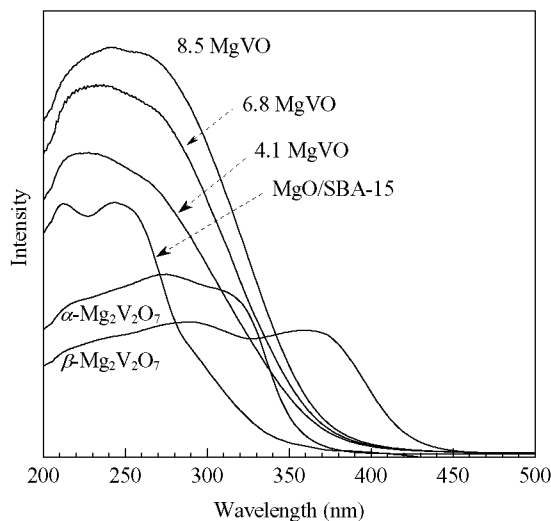


图3 体相和负载 $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 催化剂的 UV-Vis DRS 谱

Fig. 3. UV-Vis DRS spectra of bulk and supported $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ catalyst samples.

图 4 为体相和负载 $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 催化剂的 H_2 -TPR 谱; 相应的初始还原温度和接近丙烷 ODH 反应温度 ($500\sim 550\text{ }^\circ\text{C}$) 时计算得到的 H_2 还原速率列于表 2. 由图 4 可以看出, 随着负载 $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 催化剂中 V 表面密度从 4.1 nm^{-2} 增大至 8.5 nm^{-2} , $\text{V}^{5+} \rightarrow \text{V}^{3+}$ 的还原峰温度从 $681\text{ }^\circ\text{C}$ 增至 $690\text{ }^\circ\text{C}$. 由表 2 可以看出, 催化剂的初始还原温度也从 $453\text{ }^\circ\text{C}$ 增至 $465\text{ }^\circ\text{C}$; 相应地, $525\text{ }^\circ\text{C}$ 时 V 物种的 H_2 还原速率也从 0.30 降低到

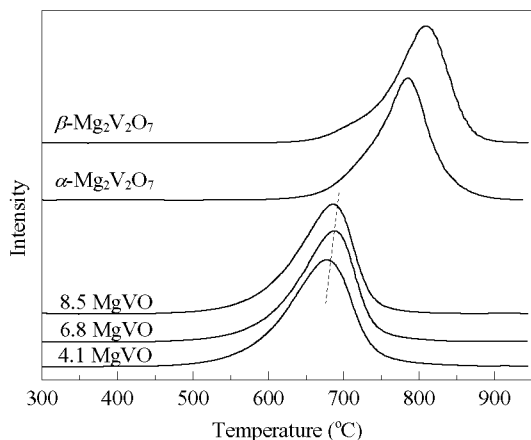


图 4 体相和负载 $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 催化剂的 H_2 -TPR 谱

Fig. 4. H_2 -TPR profiles of bulk and SBA-15-supported $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ catalyst samples.

表 2 体相和负载 $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 催化剂的初始 H_2 还原温度和还原速率

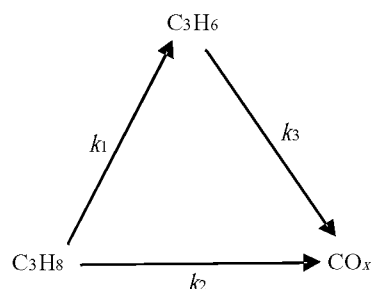
Table 2 Initial H_2 reduction temperature and reduction rates for bulk and SBA-15-supported $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ catalyst samples

Sample	$T_{\text{onset}}/\text{°C}$	H_2 reduction rate ($\text{mol}/(\text{mol}\cdot\text{h})$)		
		500 °C	525 °C	550 °C
$\alpha\text{-Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$	555	0.00	0.00	0.00
$\beta\text{-Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$	564	0.00	0.00	0.00
4.1 MgVO	453	0.14	0.30	0.58
6.8 MgVO	462	0.10	0.22	0.42
8.5 MgVO	465	0.12	0.24	0.45

0.24 $\text{mol}/(\text{mol}\cdot\text{h})$. 这表明 V 中心的氧化还原性能随着表面 V 密度的增加而逐渐降低. 尽管如此, 负载催化剂的初始还原温度仍然比体相 $\beta\text{-Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 低约 100 °C, 说明负载的 $\beta\text{-Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 结构具有更高的还原性. 还可以看出, $\beta\text{-Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 的还原峰温度 (815 °C) 也高于 $\alpha\text{-Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 的还原峰温度 (790 °C). 这表明 $\alpha\text{-Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 比 $\beta\text{-Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 具有更高的还原性. 二者氧化还原性能的差异可能与它们各自二聚 $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$ 单元的结构和电子特性有关. 在单斜晶相 $\alpha\text{-Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 中 V-O-V 的 V-O 键长分别为 0.193 和 0.182 nm^[29], 而三斜晶相 $\beta\text{-Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 中相应的键长分别为 0.182 和 0.178 nm^[30]. 这表明在 $\beta\text{-Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 中 V-O 间的作用更强. 因此, V-O-V 桥键 O 在 $\beta\text{-Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 中比在 $\alpha\text{-Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 中更难在 V 中心还原过程中移除.

2.2 催化剂上丙烷 ODH 的反应活性和选择性

丙烷 ODH 反应的路径示于图式 1. 可以看出, 该反应包括丙烷初级 ODH 反应、燃烧反应以及次



图式 1 丙烷 ODH 反应路径示意图

Scheme 1. Reaction network for oxidative dehydrogenation (ODH) of propane.

级丙烯的燃烧反应^[28,31]. 丙烷 ODH 反应的活性可表示为每个 V 原子上的表观丙烯生成速率 (s^{-1}). 在较低的丙烷和 O_2 转化率时, 这三个反应遵循准一级反应动力学^[28]. 丙烷 ODH 反应速率和直接燃烧反应速率, 以及相应的速率常数 k_1 和 k_2 , 可以通过将初级丙烷 ODH 反应速率和丙烯选择性反推至接触时间为 0, 即 O_2 和丙烷转化率为 0 时的数值来获得; 次级丙烯燃烧反应的速率和速率常数 k_3 也可以通过将丙烯收率反推至接触时间为 0 时获得^[28].

图 5 为 9.6 MgVO 催化剂上丙烷 ODH 反应中丙烷转化率和丙烯选择性随接触时间的变化. 丙烷转化率随接触时间的缩短线性降低, 并且在外推至接触时间为 0 时, 转化率也基本为 0. 这说明该反应条件下可以忽略扩散的影响. 缩短接触时间, CO 和 CO_2 (CO_x) 的选择性明显下降, 而丙烯选择性线性上升. 这反映了图式 1 所示的丙烷 ODH 反应路径.

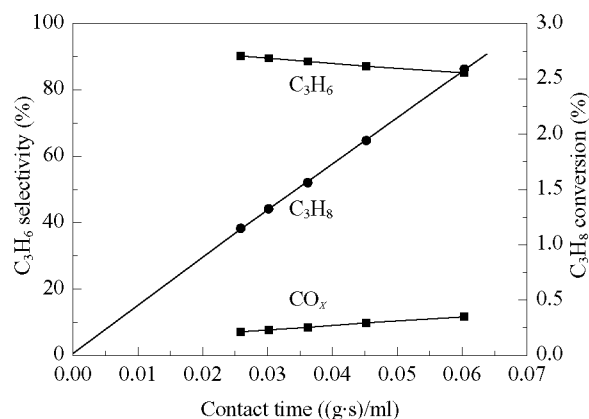


图 5 接触时间对 9.6 MgVO 催化剂上丙烷转化率和产物选择性的影响

Fig. 5. Effects of contact time on propane conversion and product selectivity over 9.6 MgVO catalyst. Reaction conditions: 0.0754 g catalyst, 520 °C, $p(\text{C}_3\text{H}_8) = 9.12 \text{ kPa}$, $p(\text{O}_2) = 1.52 \text{ kPa}$.

表 3 为体相和负载 $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 催化剂上丙烷 ODH 反应的初始活性和初始丙烯选择性。可以看出,在相同反应条件下,纯相 α - $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 上单位 V 原子初始活性为 $175.7 \mu\text{mol}/(\text{mol}\cdot\text{s})$,明显高于 β - $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ ($31.7 \mu\text{mol}/(\text{mol}\cdot\text{s})$)。负载 β - $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 催化剂的初始活性随 V 表面密度从 8.5 nm^{-2} 减小到 4.1 nm^{-2} 而从 $556.8 \mu\text{mol}/(\text{mol}\cdot\text{s})$ 增大到 $673.0 \mu\text{mol}/(\text{mol}\cdot\text{s})$,明显高于纯相上的数值,特别是与体相 β - $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 相比,提高了约 20 倍。这可能是由于 V 中心利用率的提高和催化剂还原性能的改善所致。从表 2 可知,在接近反应温度 ($500\sim 550^\circ\text{C}$) 时,负载 β - $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 催化剂 V 中心的 H_2 还原速率远高于体相 $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 的数值,催化剂 V 中心的氧化还原性对其丙烷 ODH 反应活性的影响规律与文献^[11,31]中结论一致,反映了丙烷 ODH 反应遵循晶格氧参与的 Mars-van Krevelen 氧化还原机理。这些结果表明, β - $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 晶相分散度的增加有利于提高 V 中心的还原程度和相应的催化活性。

表 3 体相和负载 $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 催化剂上丙烷 ODH 反应的初始活性和丙烯选择性

Table 3 Initial rates, initial propene selectivity of propane ODH reactions over bulk and supported $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ catalyst samples

Sample	Initial rate ^a (10^{-6} s^{-1})	Initial C_3H_6 selectivity (%)	k_1/k_2	k_3/k_1
α - $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$	175.7	94.6	18.2	5.4
β - $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$	31.7	88.3	7.5	18.2
4.1 MgVO	673.0	93.7	14.8	8.8
6.8 MgVO	631.1	94.0	15.6	7.6
8.5 MgVO	556.8	94.1	15.8	7.5

Reaction conditions: 520°C , $p(\text{C}_3\text{H}_8) = 9.12 \text{ kPa}$, $p(\text{O}_2) = 1.52 \text{ kPa}$.

^a Assuming that all vanadium atoms are available in propane ODH reactions. k_1 : the rate constant for primary propane ODH; k_2 : the rate constant for propane combustion; k_3 : the rate constant for secondary propene combustion.

由表 3 亦可知,负载后,丙烯的初始选择性由体相 β - $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 上的 88.3% 提高至约 94.0%,且在 V 表面密度为 $4.1\sim 8.5 \text{ nm}^{-2}$ 范围内基本保持恒定,接近体相 α - $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 的结果 (94.6%)。表 1 显示 V 中心吸收边界能在体相和负载 β - $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 以及 α - $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 上也依次增加,分别为 2.74, 3.03 和 3.30 eV。这说明各催化剂上丙烯初始选择性的变化趋势与其相应的 V 物种吸收边界能的变化规律一致。Chen 等^[31,32]的研究表明,丙烷 ODH 反应和电子从

O 到 V 中心的 CT 跃迁具有相似的机理,前者涉及丙烷活化过程中亚甲基 C-H 键上的电子向 V^{5+} 的转移,致使 C-H 键弱化而易于活化或深度氧化,而后者则代表配体 O 上的电子向 V^{5+} 跃迁所需要克服的能垒。

为了进一步比较这些催化剂的选择性,表 3 还列出了反应速率常数的比值,即 k_1/k_2 和 k_3/k_1 。Kholdakov 等^[28]的研究表明, k_1/k_2 反映催化剂活性中心催化丙烷 ODH 反应的本征选择性,而 k_3/k_1 则决定给定转化率下丙烯选择性。由表 3 可见,负载 β - $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 催化剂的 k_1/k_2 值明显高于体相 β - $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 的数值,并且随着 V 表面密度的增加而略有提高,趋近于 α - $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 的结果。相反,负载的 β - $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 催化剂的 k_3/k_1 值则明显低于体相 β - $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 的数值,并且随着 V 表面密度的增加而下降,逐渐接近 α - $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 的数值。 k_1/k_2 和 k_3/k_1 值的分析结果表明,体相 α - $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 比 β - $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 更有利于初级丙烷 ODH 反应生成丙烯, β - $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 上更利于发生丙烯的深度氧化反应,而负载 β - $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 催化剂则能够明显降低丙烯燃烧速率,进而获得较高的丙烯选择性和收率。

图 6 显示了体相和负载 $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 催化剂上丙烯选择性随丙烷转化率的变化结果。可以看出,在丙烷转化率 ($1.0\%\sim 2.5\%$) 较低时,丙烯选择性在 β - $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 上远低于 α - $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$,而负载 β - $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$

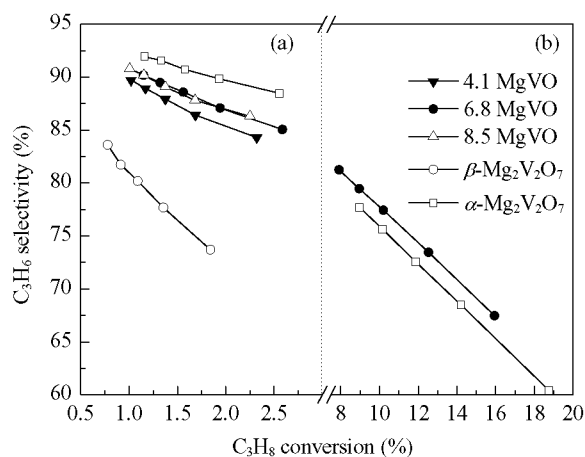


图 6 体相和负载 $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 催化剂上丙烯选择性随丙烷转化率的变化

Fig. 6. Changes in the propene selectivity with propane conversion over bulk and supported $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ catalyst samples. Reaction conditions: (a) 520°C , $p(\text{C}_3\text{H}_8) = 9.12 \text{ kPa}$, $p(\text{O}_2) = 1.52 \text{ kPa}$; (b) 550°C , $p(\text{C}_3\text{H}_8) = 8.11 \text{ kPa}$, $p(\text{O}_2) = 4.05 \text{ kPa}$.

催化剂上丙烯选择性比体相 $\beta\text{-Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 显著提高, 并随着 V 表面密度的增加而接近 $\alpha\text{-Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 上的结果. 在丙烷转化率提高到 10%~20% 时, 8.5 MgVO 上丙烯选择性仍与 $\alpha\text{-Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 上的接近. 这些给定丙烷转化率下的丙烯选择性的变化与 k_1/k_2 及 k_3/k_1 反映出的规律一致, 再次证实本征动力学参数 k_1/k_2 和 k_3/k_1 可有效预测丙烷 ODH 反应中的丙烯选择性.

3 结论

以 5% MgO 修饰的 SBA-15 为载体, 制备了具有二聚 $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$ 结构的负载 $\beta\text{-Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 催化剂. 与体相 $\beta\text{-Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 相比, 负载 $\beta\text{-Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 催化剂在丙烷 ODH 反应中具有较高的 V 中心利用率, 520 °C 时丙烷 ODH 反应的初始活性提高了约 20 倍, 丙烯的初始选择性也从 88.3% 提高到 94.1%, 接近于 $\alpha\text{-Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 的水平 (94.6%). 并且, 在给定较高丙烷转化率时也表现出了相似的结果. 显然, 负载 $\beta\text{-Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 催化剂不仅显著提高了 V 中心的分散度和催化活性, 而且在丙烷 ODH 反应中具有较高的丙烯选择性. 因此, 若能够成功制备分散的 $\alpha\text{-Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 催化剂, 将有利于实现高效的丙烷 ODH 反应.

参 考 文 献

- 1 Kung H H. *Adv Catal*, 1994, **40**: 1
- 2 Blasco T, Nieto J M L. *Appl Catal A*, 1997, **157**: 117
- 3 Bhasin M M, McCain J H, Vora B V, Imai T, Pujad P R. *Appl Catal A*, 2001, **221**: 397
- 4 Cavani F, Ballarini N, Cericola A. *Catal Today*, 2007, **127**: 113
- 5 Chaar M A, Patel D, Kung H H. *J Catal*, 1988, **109**: 463
- 6 Corma A, Lopez Nieto J M, Paredes N. *Appl Catal A*, 1993, **104**: 161
- 7 Carrazan S R G, Peres C, Bernard J P, Ruwet M, Ruiz P, Delmon B. *J Catal*, 1996, **158**: 452
- 8 Gao X T, Ruiz P, Xin Q, Guo X X, Delmon B. *J Catal*, 1994, **148**: 56
- 9 Gao X T, Xin Q, Guo X X. *Appl Catal A*, 1994, **114**: 197
- 10 Pak C, Bell A T, Tilley T D. *J Catal*, 2002, **206**: 49
- 11 Rybarczyk P, Berndt H, Radnik J, Pohl M M, Buyevskaya O, Baerns M, Bruckner A. *J Catal*, 2001, **202**: 45
- 12 Sugiyama S, Hirata Y, Nakagawa K, Sotowa K I, Maehara K, Himeno Y, Ninomiya W. *J Catal*, 2008, **260**: 157
- 13 Evans O R, Bell A T, Tilley T D. *J Catal*, 2004, **226**: 292
- 14 计宝峰, 汪纪波, 楚文玲, 朱雪峰, 杨维慎, 林励吾. 催化学报 (Ji B F, Wang J B, Chu W L, Zhu X F, Yang W Sh, Lin L W. *Chin J Catal*), 2009, **30**: 375
- 15 Sam D S H, Soenen V, Volta J C. *J Catal*, 1990, **123**: 417
- 16 Gao X T, Ruiz P, Xin Q, Guo X X, Delmon B. *Catal Lett*, 1994, **23**: 321
- 17 Solsona B, Dejoz A, Vaquez M I, Maquez F, Loez Nieto J M. *Appl Catal A*, 2001, **208**: 99
- 18 Chao Z S, Ruckenstein E. *J Catal*, 2004, **222**: 17
- 19 Wei Y L, Wang Y M, Zhu J H, Wu Z Y. *Adv Mater*, 2003, **15**: 1943
- 20 Chen K D, Xie S B, Bell A T, Iglesia E. *J Catal*, 2001, **198**: 232
- 21 Gao X T, Wachs I E. *J Phys Chem B*, 2000, **104**: 1261
- 22 Hess C, Hoefelmeyer J D, Tilley T D. *J Phys Chem B*, 2004, **108**: 9703
- 23 Khodakov A, Olthof B, Bell A T, Iglesia E. *J Catal*, 1999, **181**: 205
- 24 Rao N S, Palanna O G. *Bull Mater Sci*, 1993, **16**: 37
- 25 Krasnenko T I, Dobosh V G, Svetlakov S V, Mizin V G, Vasyutinskaya E F. *Zh Neorg Khim*, 1999, **44**: 485
- 26 Gao X T, Bare S R, Weckhuysen B M, Wachs I E. *J Phys Chem B*, 1998, **102**: 10842
- 27 Chen K D, Bell A T, Iglesia E. *J Catal*, 2002, **209**: 35
- 28 Khodakov A, Yang J, Su S, Iglesia E, Bell A T. *J Catal*, 1998, **177**: 343
- 29 Clark G M, Morley R. *J Solid State Chem*, 1976, **16**: 429
- 30 Gopal R, Calvo C. *Acta Crystallogr Sect B*, 1974, **30**: 2491
- 31 Chen K D, Khodakov A, Yang J, Bell A T, Iglesia E. *J Catal*, 1999, **186**: 325
- 32 Argyle M D, Chen K D, Resini C, Krebs C, Bell A T, Iglesia E. *J Phys Chem B*, 2004, **108**: 2345