

中文摘要

丙烷氧化脱氢制丙烯反应的核心问题是高活性、高丙烯选择性催化剂的设计和开发。本文首先制备表征了 MgO 、 CaO 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 La_2O_3 、 CeO_2 ；接着以这些氧化物为载体，浸渍法制备了① NiO /氧化物② V_2O_5 /氧化物③ $\text{Ni}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_Y$ /氧化物催化剂，用 BET、XRD、 H_2 -TPR、TEM、电导等技术对其进行表征。研究了不同氧化物载体与活性组分之间的相互作用对催化剂的结构和活性氧物种的形成以及对丙烷氧化脱氢制丙烯反应的影响。通过研究发现，氧化物载体的比表面积大小、半导体类型、酸碱性、氧化还原性能等对其与活性组分之间的相互作用有影响。所以，活性组分在载体表面上的分散状态，所制备出的负载型催化剂的比表面积、活性氧物种的量及其反应性能等物理、化学性质都不相同；这些负载型催化剂在丙烷氧化脱氢制丙烯反应中所表现的催化性能也不同。本文以 ZrO_2 载体，研究了 $\text{Ni}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_Y$ 负载量对丙烷氧化脱氢反应的影响。实验结果表明，高负载量催化剂的低温反应和低负载量催化剂的高温反应均有利于丙烯的形成。当负载量 1% 时， $\text{Ni}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_Y/\text{ZrO}_2$ 催化剂的催化性能为最好。

关键词 NiO /氧化物， V_2O_5 /氧化物， $\text{Ni}_{0.9}\text{V}_{0.1}$

氧化脱氢

ABSTRACT

The design and development of high-active and high propylene selectivity catalyst are vital for oxidative dehydrogenation (ODH) of propane to propylene. At first MgO, CaO, Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, ZrO₂, La₂O₃, CeO₂ were prepared and characterized. Then using these oxides as carriers, NiO/oxide, V₂O₅/oxide and Ni_{0.9}V_{0.1}O_Y/oxide catalysts were prepared by impregnation method and characterized with BET, XRD, H₂-TPR, TEM, Electric Conductivity techniques. The effect of interaction between different oxide carriers and active components on the structure and the formation of active oxygen species of the catalysts, their influence on ODH of propane to propylene were studied. It was found that the properties of oxide carriers such as BET surface area, semiconductor type, acid-base and redox, affect the interaction between the oxide carriers and active components. Therefore, the dispersion state of active components on the carriers, BET surface area, amount and reaction activity of active oxygen species of the obtained promoted catalysts, and their catalytic behavior for ODH of propane to propylene are different.

Using ZrO₂ as carrier, the influence of loading amount of Ni_{0.9}V_{0.1}O_Y on ODH of propane was also investigated. The results showed that high loading catalysts at low reaction temperature and low loading catalysts at high reaction temperature are beneficial to propylene formation. When

$\text{Ni}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_Y$ loading is 1%, the catalytic behavior of $\text{Ni}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_Y/\text{ZrO}_2$ catalyst is better.

KEY WORDS NiO/oxide , $\text{V}_2\text{O}_5/\text{oxide}$, $\text{Ni}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_Y/\text{oxide}$, propane, oxidation dehydrogenation

第一章 绪论

1.1 丙烯在现代化学工业中的应用及分布情况

丙烯是仅次于乙烯的一种重要石油化工基本原料,主要用于生产聚丙烯、苯酚、丙酮、丁醇、辛醇、丙烯腈、环氧丙烷、丙烯酸以及异丙醇等。近 10 年来,全球丙烯需求的增长率超过了乙烯,未来全球可能面临丙烯资源短缺的问题[1]。美国化学品市场公司(CMAI)研究报告指出[2],全球丙烯供应量将由 2003 年的 5760 万吨增至 2010 年的 8030 万吨,平均增速为 5%。2004 年[2],美国丙烯需求量比上年增长 4.4% 达 1650 万吨,产量为 1620 万吨;欧洲丙烯需求量增长 3.8% 达 1640 万吨,产量为 1620 万 t;亚洲丙烯需求量增长 4.5% 达 2200 万吨,产量为 2180 万吨;我国丙烯需求量增长 4.1% 达到 650 万吨,产量达 640 万吨。

世界丙烯的来源有蒸汽裂解制乙烯联产丙烯、炼厂催化裂化装置干气、丙烷脱氢、甲醇制烯烃以及近年所开发的烯烃转化、烯烃转移等工艺[3]。约 32%的丙烯来自炼油厂的 FCC 装置,63%来自乙烯裂解装置[2]。在世界各地,炼油厂都是最重要的丙烯来源,传统的丙烯生产路线已经不能满足需求的增长,有必要根据具体情况开发丙烯生产的其他技术,作为丙烯资源的补充,发展丙烯及下游产品的生产。今后通过丙烷脱氢(PHD)、异位反应、深度催化裂化(DCC)、重烯烃裂解、甲醇制丙烯(MTP)等专产丙烯工艺所产丙烯的份额将不断提高,传统的丙烯生产由“副产”逐渐向“联产”和“主产”转变[4]。

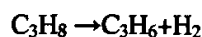
随着石化燃料等资源的日趋短缺,如何将资源相对丰富的 C_1-C_3 低碳烷烃转化为更有价值的化工原料是摆在所有催化工作者面前重要的研究课题之一。近年来,许多科学工作者致力于该领域的研究并取得了一定成果,如:乙烷、丙烷、丁烷氧化脱氢生成烯烃[5-7]或选择氧化制含氧化合物(乙酸、丙烯醛、丙烯酸)[8-10]等。到目前为止,除丁烷选择氧化制马来酸酐和乙酸外[11],其他反应均未能实现工业生产。丙烷是一种化学性质不活泼的轻烃,大量存在于天然气、油田轻烃、炼厂气,一般只能用于民用燃烧甚至放空。据报道油田气中丙烷约占 6%,湿天然气中约占 15%,液化石油气中可达 60%[12]。这对其开发应用提供了充足的原料来源。

1.2 丙烯生产及丙烷氧化脱氢反应技术

1.2.1 丙烷直接脱氢制丙烯

低碳烷烃脱氢过程早在 20 世纪 30 年代末就已实现了工业化。当时，该过程主要用于生产丁烯及丁二烯，其最终目的是合成烷基化汽油和聚丁烯橡胶。20 世纪 70 年代因石油危机，使低碳烷烃脱氢制烯烃的研究重新得到加强和发展。开发丙烷催化脱氢工艺成功的有 UOP 公司的 Oleflex 工艺和 ABB Lummus 公司的 Catofin 工艺，Snamprogetti 公司的流化床(FBD)工艺，Uhde 的蒸汽活化重整(STAR)工艺，林德公司的 PDH 工艺，其中 Oleflex 和 Catofin 工艺已商业化[13]。

传统的丙烷直接脱氢是热裂解反应，该反应方程式可表示为：



$$\Delta H(700\text{K}) = +128.8\text{kJ/mol}, \quad \Delta G(700\text{K}) = +32.1\text{kJ/mol}$$

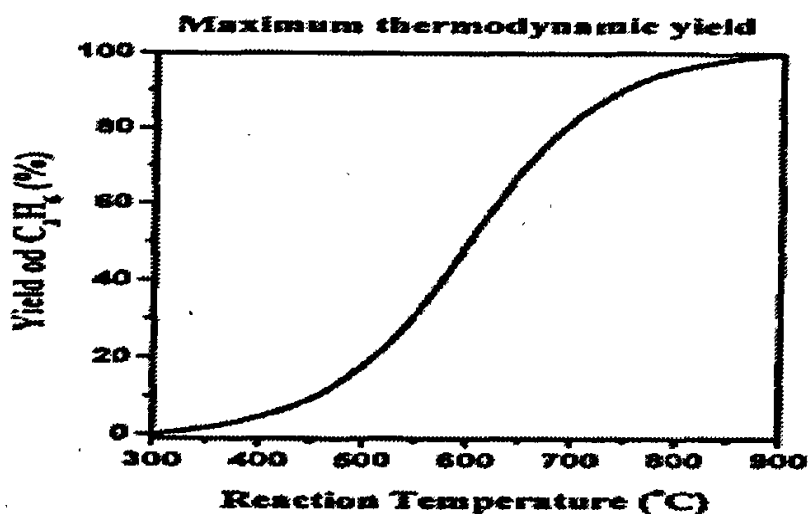


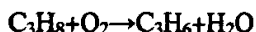
图 1-1 丙烷直接脱氢理论丙烯产率与温度关系

图 1-1 是根据 Gibbs 自由能计算得到的丙烯产率与温度关系图[11]。丙烷在无氧条件下直接脱氢是一个可逆、增分子的强吸热反应，受热力学平衡限制。常压下 500℃ 时平衡转化率为 18%，600℃ 时平衡转化率为 50% 左右。为了获得较高的丙烷转化率，反应温度一般控制在 700℃ 以上。但高温操作不易控制，而且在较高温度下，C-C 键

断裂的裂解反应在热力学上比 C-H 键断裂的脱氢反应有利, 丙烷更易裂解生成甲烷和乙烯。同时, 生成的丙烯会进一步脱氢聚合成多环芳烃等深度脱氢产物。而多环芳烃又恰恰是造成催化剂结焦失活的重要原因。

1.2.2 丙烷氧化脱氢制丙烯

丙烷氧化脱氢反应则提供了另外一条由丙烷和空气反应生成丙烯的路线。它也是现在广泛研究和运用的一种工艺方向。该反应可表示为:



$$\Delta H(700\text{K}) = -116.8\text{KJ/mol}, \quad \Delta G(700\text{K}) = -1452.7\text{KJ/mol}$$

此反应有水生成, 为强放热反应, 可以在 300~500℃温度范围内进行而不受热力学平衡限制。无需外界加热, 从而提高了整个过程热效率, 可节省大量能源。其次氧存在条件下, 催化剂表面的积炭容易被烧掉, 从而抑制催化剂结焦失活问题。

1.3 丙烷氧化脱氢反应催化剂体系

随着对丙烷氧化脱氢反应催化剂的研究的深入, 很多种催化剂在大量的文献当中出现。所研究体系大致集中在钒基催化剂、钼基催化剂、磷酸盐类催化剂、稀土催化剂。

1.3.1 钒基催化剂

钒基催化剂大体上可分为 V-Mg-O 和负载型钒基催化剂。钒基催化剂中 V-Mg-O 催化剂具有较高的活性和选择性, 是研究较多的一类含钒催化剂, 人们较系统地研究了 V/Mg 比、制备方法、不同活性相的形成、掺杂离子等对丙烷氧化脱氢反应催化性能的影响, 并用各种手段较详细地表征了催化剂[14-26], 研究结果表明, 当催化剂为单纯物质时, 催化性能均不如多种物相共存的体系, 其中当钒含量较低时, V-Mg-O 有良好的催化性能。Pantazidis 等[26]认为过量的 MgO 的存在不仅调整了催化剂的氧化还原(Redox)性能, 而且改变了表面酸碱性, 因而提高了丙烯产率。Kung 等人[27]认为 V-Mg-O 催化剂活性相是正钒酸镁, 在 VMgO 催化剂上, 丙烷首先断裂亚甲基上的一个 C-H 键形成丙烷基, 然后继续失掉甲基上的一个氢生成丙烯。反应中无含氧有机产物生成的原因是 $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$ 中没有 $\text{V}=\text{C}$ 键, 以及催化剂的碱性有利于丙烯分子的脱附。Sam 等人[28]认为焦钒酸镁是活性相, 催化剂中与氧缺位形成有关的 V^{4+} 离子能稳定存在, 活性位是共角 V_2O_7 四面体, 而正钒酸镁中不存在 V^{4+} 离子, 相对

有利于深度氧化。方智敏等人[22]则认为含有适量 V^{4+} 离子的正、焦钒酸镁才可能是丙烷氧化脱氢制丙烯催化剂的活性相。这主要是由于催化剂内各种价态钒之间易于进行氧化还原反应和形成氧空位。

由上述讨论可看出, 在 V-Mg-O 催化剂中, 由 V 和 Mg 形成的物相外, V^{4+} 离子在丙烷氧化脱氢反应中可能起着重要作用。

Ni-V-O 催化剂的丙烷氧化脱氢制丙烯实验结果表明, 在 425℃ 得到的丙烷转化率和丙烯选择性结果相当于文献中其他催化剂体系在 550℃ 时得到的结果, 脱氢反应温度比文献值降低了 100 多度。并对 Ni-V-O 催化剂做了原位电导分析, 得出 p-型半导体对丙烯选择性有利。丙烯选择性与 $Ni_3V_2O_8$ 有关, NiO 和 $Ni_3V_2O_8$ 在反应中起着协同作用[29-33]。另外还有 V-Mo-O、V-Nb-O [34,35] 等复合催化剂研究发现, 所形成的物相、化合物的空间结构, 催化剂表面酸碱性、钒离子的价态、氧化还原性的改变和 M-V-O 催化剂体系中 M 的不同等对丙烷氧化脱氢制丙烯反应, 均有影响。

V_2O_5 属 n 型半导体酸性氧化物, 其催化活性高, 但目的产物选择性低, 很少用纯 V_2O_5 为催化剂, 常见的是负载型 V_2O_5 催化剂。适当的载体可以抑制丙烷和丙烯的深度氧化, 因而改善催化剂活性的同时提高丙烯选择性。常用的载体有 TiO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 , MgO [36-40] 等单一氧化物载体, 以及混合氧化物 TiO_2/SiO_2 , TiO_2/Al_2O_3 , SiO_2/Al_2O_3 , 水合变白云石 (Mg-Al-O 混合氧化物), 海泡石 (Mg-Si-O 混合氧化物), 以及稀土氧化物载体, 如 Y_2O_3 , La_2O_3 , CeO_2 , Nd_2O_3 等[41]。在这些负载型催化剂中活性顺序的依次为 $V_2O_5/TiO_2 > V_2O_5/ZrO_2 > V_2O_5/Al_2O_3 > V_2O_5/MgO$ [37]。Arena 等人[42]和 Matra 等人[43]的研究也得到了相同的顺序。然而, 丙烯选择性的高低顺序依次为 $V_2O_5/Al_2O_3 > V_2O_5/ZrO_2 > V_2O_5/MgO > V_2O_5/TiO_2$ [37]。当使用强碱性的载体, 如 K, Ca, Ba 的氧化物时, 由于载体碱性过强, 反应条件下生成了稳定的碳酸盐, 因此钒物种很难被还原, 反应活性很差[44]。对负载型催化剂的另一研究方向为活性组分负载量对催化性能的影响。其中, 单层负载量的催化剂显示出了很高的烯烃选择性。当钒负载量较低时, VO_x 在载体上以高分散状态钒以孤立四面体 VO_4 存在。当钒的含量超过理论单分子层时, 出现各种聚合变形的八面体 VO_6 和 V_2O_5 晶相。其中, V-O-V 和 V=O 可能是选择氧化的活性物种, 在此活性位上同样发生丙烯的完全氧化。对于负载型钒基催化剂的活性物种研究, 张伟德等[44]认为, 载体的金属离子与钒氧化物形成了 V-O-M 桥键, 该桥键氧较易移动, 可能是丙烷氧化脱氢反应的活性物种。

种。同时,就象 V-Mg-O 催化剂中所讨论一样,一些研究者认为,在负载型钒基催化剂中 V^{4+} 物种的形成有利于丙烷氧化脱氢制丙烯的进行, V^{4+} 物种的形成与载体的酸碱性有关[45,46]。在碱性较强的载体上负载的活性物种的 V^{4+} ERS 信号较强, V^{4+} 也较稳定。因此其催化性能也较好;反之,在酸性较强载体上的活性物种 V^{4+} 的 ERS 信号较弱, V^{4+} 也较易被氧化,因此其催化性能较差[46]。为了进一步改善催化剂的性能,部分研究者,加入碱土金属(Li, Na, K, Rb) [47~49]和稀土元素(Y, La, Ce 等)[50],加强了钒与载体的相互作用,提高了丙烯选择性。

1.3.2 钼基催化剂

含钼催化剂是另一类广泛使用的烷烃氧化催化剂。 MoO_3 为八面体结构的酸性氧化物,Mo 在八面体中心,周围被 6 个氧原子包围。钼氧化物催化剂的活性和选择性取决于钼离子的价态,周围环境和暴露在催化剂表面的晶面。 MoO_3 很容易还原成 MoO_2 。在还原气氛中 MoO_3 表面先形成孤立的氧空位,电子流向 Mo^{6+} ,使其还原为 Mo^{4+} 。这些钼离子能够活化烷烃,使碳氢键断裂[51]。 MoO_3 为非严格化学计量的氧化物,它的内部结构中存在大量氧空穴。这些缺陷和气相氧之间保持动态的平衡,因此它的表面总存在亲电氧物种。正是这些亲电氧物种导致了烷烃的完全氧化。

多组分钼基催化剂也显示出较好的丙烷氧化脱氢反应活性。如 Ni-Mo-O[52-57]、Mg-Mo-O[58, 59]、Co-Mo-O[60, 61]等体系催化剂和担载在钼基催化剂[62,63]。钼酸镍是一个非常有效的氧化脱氢催化剂,尤其是对丙烷氧化脱氢制丙烯。钼酸镍有低温相 α -NiMoO₄ 和高温相 β -NiMoO₄。电导测定表明, α -NiMoO₄ 和 β -NiMoO₄ 均为 n-型半导体,表面 O^{2-} 参与了丙烷氧化脱氢反应[52]。在这些含钼催化剂中,一般含有 MoO_x 和其它混合相,其中 MoO_x 团簇被认为是丙烷氧化脱氢反应的活性位和选择相[60]。在 Co-Mo-O 催化剂体系中,当 Mo 稍过量时,催化剂的活性和选择性很好,认为是少量 MoO_3 存在覆盖了表面相对较强的酸位,提供了弱酸位[59]。在 Mg-Mo-O 催化剂体系中,含有过量 Mg 的 $MgMo_{0.99}O$ 催化剂反应活性很低。但用酸除去过量的 Mg 时,反应活性大大增加。当用碱除去 $MgMo_{1.05}O$ 催化剂中过量的 Mo 后,活性迅速下降[60]。

Meunier 等[61]把钼负载于各种氧化物(TiO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , ZrO_2)载体上后发现,其中 MoO_3/TiO_2 在相同转化率下,对丙烯有最好的选择性。研究者[59,64]认为催化剂表面的晶格氧化物离子是丙烷氧化脱氢制丙烯活性氧物种的源泉。Cadus

等人[65]通过 EPR 测量发现,对丙烷氧化脱氢反应具有活性的 Mg-Mo-O 催化剂中有 Mo^{5+} , 并认为这种配位未饱和状态的 Mo^{5+} 是活性位, 催化剂表面上它是丙烷的还原而生成的, MoO_3 存在有利于 Mo^{5+} 的形成, 所以 MoO_3 稍微过量时催化剂具有良好的催化活性。另有研究证明, 当碱金属/钼比小于 0.2 时, 碱金属的存在不会影响 MoO_x 的结构, 但会影响催化剂的电子性质和催化性能[66]。

1.3.3 磷酸盐催化剂

磷酸盐类催化剂可分为焦磷酸盐(如 $\text{M}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{M}=\text{Cu}^{2+}$, Ni^{2+} , Co^{2+} , 和 Mn^{2+} 等)[67], 具有 AFI 结构的钒取代磷酸铝(VAPO-5) [68-70] 和含钼磷酸盐(如 $\text{Cs}_{2.5}\text{Cu}_{0.08}\text{H}_{3.34}\text{PV}_3\text{MO}_{40}$ 和 $\text{AgMo}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$ 等)[71,72]。VAPO-5 催化剂对丙烷氧化脱氢具有良好的催化性能[73], 丙烯选择性均高于钒负载于非晶形 ALPO-5 上得到的结果[74], AFI 结构的钒取代磷酸铝骨架中 V^{5+} 物种是丙烷氧化脱氢制丙烯的活性选择中心, 骨架以外的钒物种的催化性能差。显然, 当 V^{5+} 加入到骨架中以后, 与骨架中的其它组分作用而减弱或消除了 $\text{V}=\text{O}$ 键, 抑制了丙烯的进一步氧化, 提高了丙烯选择性。

1.3.4 稀土复合氧化物催化剂

稀土复合氧化物主要包括稀土钒酸盐、稀土氧化-氟化物体系和掺杂过渡金属元素的复合氧化物。Fang 等人制备的稀土钒酸盐[75]催化剂表现出优良的低温氧化脱氢活性, 引起国内外的广泛关注, 这方面的研究目前有升温趋势。

稀土基氟化物对低碳烷烃的选择氧化具有很好的催化性能[76,77], 尤其在对丙烷氧化脱氢制丙烯反应[78]。反应温度为 500°C 时, 在 $3\%\text{Cs}_2\text{O}/2\text{CeO}_2/\text{CeF}_3$ 上得到的丙烷转化率为 53.4%, 丙烯选择性和产率分别为 67.5% 和 36.0%, 这一结果是目前为止最好的丙烯产率之一。这主要是由于 CeF_3 的加入使得稀土氧化物中的晶格 O^{2-} 被 F 交换, 形成氧缺位和表面 F 离子的存在可以分隔催化剂表面的活性氧物种, 避免深度氧化, 有利于提高催化剂的选择性[76]。

在不同的反应条件下, LnVO_4 (Ln 为镧系元素) 对丙烷氧化脱氢制丙烯反应具有良好的催化活性[79-81], 丙烯的选择性随丙烷转化率的增加而下降, 其催化性能也因制备方法的不同而变化[79,80]。在丙烷氧化脱氢 LnVO_4 催化剂中, 加入一定量的过渡金属, 过渡金属氧化物助催化剂与 LnVO_4 的相互作用抑制了氧化能力强的活性位, 提高丙烯选择性[82]。Zhang W D 等[81]研究证明, 在 LnVO_4 催化剂中与氧缺位形成

有关的 V^{4+} 离子是活化氧分子的活性中心。

刘永梅[83,84]等用草酸盐胶态共沉淀法制备了不同 Ce/Ni 摩尔比的 Ce_mNi_nO 系列催化剂。XRD, Laser Raman, H_2 -TPR、XPS 等表征手段研究发现: Ce_mNi_nO 样品中有三种镍物种存在; 团聚的 NiO 颗粒、高度分散在 CeO_2 表面的 NiO 颗粒及进入 CeO_2 晶格形成固融体的 Ni^{2+} 。 Ce_mNi_nO 系列催化剂具有良好的催化活性, 其中 $CeNi_2O$ 催化剂在 $275^\circ C$ 、 $V(C_3H_6)/V(O_2)=0.7$ 、空速 $5.5L/h$ 的条件下, 丙烷转化率为 12.8% 时, 丙烯选择性高达 82.7%。原位红外漫反射研究结果表明, 在 NiO, CeO_2 上丙烷氧化脱氢反应过程中没有检测到吸附态 $C=C$ 的信号, 而在 Ce_mNi_nO 催化剂上检测到了该信号, 因此可以认为铈镍相互作用固融体是该反应的活性位, 并提出了丙烷在 Ce_mNi_nO 催化剂上经由烯丙基生成丙烯的分子反应机理。稀土复合氧化物催化剂的研究一直得到人们的重视, 文献还报道了其它体系[85-89]等。

1.3.5 其他催化剂

丙烷氧化脱氢反应研究中, 有少量催化剂不含钼和钒, 而是以过渡金属铌, 钨, 锰, 或铬等作为催化剂的活性组分[90]。文献关于铬系催化剂有些报道[91-93]。李静等人[91]研究了钒元素在 Cr-Al-O 丙烷氧化脱氢催化剂中的助催化作用, 实验结果表明, 钒元素的添加, 使得催化剂表面产生 $O^\cdot$ 物种, 并且改变催化剂的表面组成, 提高催化剂表面 Cr^{3+} 的浓度, 从而提高了催化剂的催化性能。这些催化剂的催化性能比钼基催化剂和钒基催化剂低。

在 NiO-基硫酸化 ZrO_2 [94]和 $Ni_xMg_{1-x}Al_2O_4$ 尖晶石[95]上丙烷氧化脱氢制丙烯的研究显示, Ni-O 中心为活性位。

以传统的微孔硅铝分子筛为载体的催化剂对丙烷脱氢芳构化等反应有良好的催化效果, 但用于氧化脱氢反应, 由于催化剂表面过强的酸中心使得深度氧化十分严重[82], 造成丙烯选择性比较低。介孔材料负载钒氧化物催化剂用于丙烷氧化脱氢反应时, 高活性、高选择性的催化剂应该具有这样的特点, 较弱的酸性中心, 足够量的、高度分散的活性钒物种、单一孔径分布及较大的孔径。曹勇[96,97]等实验结果显示, 介孔分子筛催化剂中, 载体是 SBA 系列具有规整的两维或三维纳米孔道结构的孔径在 5~30 纳米的纯硅介孔分子筛。该类分子筛在活性组分过渡金属氧化物或其混合氧化物浸渍负载后, 可制得丙烯收率高达 32% 的丙烷氧化脱氢制丙烯催化剂, 若再用普通金属氧化物修饰上述催化剂掺杂、修饰, 则催化效果更好。

硼基催化剂用于丙烷氧化脱氢反应, 比较容易失活。刘永梅[98]等采用浸渍法制备了不同硼氧化物负载量的 B-SBA-15 系列催化剂, 活性测试结果表明, B-SBA-15 催化剂上丙烷转化率达到最高值超过 50%, 此时丙烯产率达到 25.7%, 而烯烃总收率超过 44%。研究表明介孔 SBA-15 为载体硼氧化物催化剂具有目前文献报道最高的催化活性。

膜催化剂是一个新型领域, 膜反应器具有分离和催化的作用, 在丙烷直接脱氢的反应中, 透氢膜对反应可以起到很高的促进作用。Raquel Ramos 等[99-102]研究了膜反应器用于丙烷氧化脱氢反应。方小敏[102]在透氧膜材料 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 和 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 氧化物催化剂上进行了丙烷氧化脱氢的反应尝试。但由于这两种催化剂表面有大量反应活性过高的亲电物种存在, 反应主要产物为完全氧化产物, 结果并不理想。葛善海等[103]比较了惰性膜反应器(IMR)与传统的固定床反应器(FBR)在丙烷氧化脱氢反应中的性能。结果表明 IMR 优于 FBR。

隋志军等[104-106]考察了纳米碳纤维在丙烷氧化脱氢反应中的催化性能, 结果表明, 纳米碳纤维表面的含氧基团可能是催化活性中心。纳米碳纤维不仅具有较好的催化性能, 而且在反应条件下具有较高的热稳定性。在 550℃ 下, 鱼骨式纳米碳纤维上丙烷转化率为 4.9% 时, 丙烯选择性为 33.0%, 其催化性能与 V-Mg-O 等金属氧化物催化剂相当[104]。

由于某些特定相的存在对反应起着极为重要的作用, 多组分金属氧化物催化剂在丙烷氧化脱氢制丙烯反应中应用最多[107]。

1.4 本论文的设计

高活性、高丙烯选择性催化剂的设计和开发是丙烷氧化脱氢制丙烯反应的核心问题之一。我研究室的前期研究结果表明, Ni-V-O 催化剂体系对丙烷氧化脱氢制丙烯反应具有良好的催化性能; 当 NiO 和 $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ 共存、Ni-V-O 催化剂体系中加入微量的其它过渡金属时均能提高丙烷氧化脱氢制丙烯反应的催化性能。本工作的目的是研究不同氧化物载体对 Ni-V-O 催化剂体系作用。制备 $\text{Ni}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_y$ /氧化物 ($x=0, 1$ 和 0.9) 系列催化剂, 运用 BET、XRD、TEM、 H_2 -TPR 等技术手段对催化剂进行表征, 研究不同氧化物载体与 $\text{Ni}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_y$ 催化剂活性组分之间的相互作用对催化剂的结构和活性物种的形成、Redox 以及对丙烷氧化脱氢制丙烯反应的影响。

参考文献:

- [1] 李玉芳,伍小明.丙烯需求旺盛供应仍紧 [J]. 中国石油和化工,2005(5):35-39.
- [2] 李建生.丙烯世界性紧俏依稀可见 [J]. 国际化工信息, 2005(9):10-13.
- [3] 胡玉梅.我国丙烯行业发展趋势及市场分析 [J]. 国际石油经济, 2005,13(3):20-27.
- [4] 饶兴鹤.丙烯供需现状及增产技术 [J]. 中国石油和化工, 2005(2):24-28.
- [5] E.V.Kondratenko,O.V.Buyevskaya,M.Baerns.Characterisation of vanadium -oxide -based catalysts for the oxidative dehydrogenation of propane to propene [J]. Topics in Catal, 2001, 15(2-4):175-180.
- [6] J. Le Bars, J. C. Vedrine, A. Auroux, et al. Calorimetric study of vanadium pentoxide catalysts used in the reaction of ethane oxidative dehydrogenation [J]. J. Phys. Chem., 1992, 96: 2217-2221.
- [7] M.C. Kung, H. H. Kung. The effect of potassium in the preparation of magnesium orthovanadate and pyrovanadate on the oxidative dehydrogenation of propane and butane [J]. J. Catal., 1992, 134: 668-677.
- [8] M. Roy, M. G. Bonneau, H. Ponceblanc, et al. Vanadium-molybdenum phosphates supported by TiO_2 -anatase as new catalysts for selective oxidation of ethane to acetic acid[J]. Catal. Lett., 1996, 42: 93-97.
- [9] Y. C. Kim, W. Ueda, Y. Moro-oka. Selective oxidation of propane to acrolein over Ag-doped bismuth vanadomolybdate catalysts [J]. J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1989: 652-653.
- [10] Mamoru Ai. Oxidation of propane to acrylic acid on V_2O_5 - P_2O_5 -based catalysts [J]. J. Catal., 1986, 101: 389-395.
- [11] B.S. Rick Bruce Watson. The Physical, Chemical, and Structural characteristics of molybdenum oxide catalysts supported over the binary oxide of silica/titania and relationships to their behavior in the oxidative dehydrogenation of propane and ethane [D]. School of the Ohio State University. 2001.
- [12] 张伟德,李基涛,傅锦坤等.丙烷在 Ni-Mg-Mo-O 催化剂上的氧化脱氢 [J]. 天然气化工(CI 化学与化工),2000,25(4):1-4.
- [13] 陈建九,史海英,汪泳.丙烷脱氢制丙烯工艺技术 [J]. 精细石油化工进展, 2000,1(12):23-28.
- [14] Nguyen Kimmai T., Kung Harold H. Analysis of the surface-enhanced homogeneous reaction during oxidative dehydrogenation of propane over a V-Mg-O catalyst [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1991,30(2): 352-361.
- [15] Xingtao Gao, Qin Xin, Xiexian Guo. Support effects on magnesium- vanadium mixed oxides in the oxidative dehydrogenation of propane [J]. Appl. Catal. A: General, 1994, 114: 197-205
- [16] Fang Zhimin, Weng Weizheng, Wan Huilin, et al. Biphasic synergy catalysis of the oxidative

- dehydrogenation of propane over VMgO catalysts[J]. Journal of Molecular Catalysis(China). 1995, 9(6): 401-410.
- [17] 方智敏, 翁维正. 丙烷氧化脱氢 VMgO 催化剂双相协同催化作用和活性位的研究 [J]. 科学通报, 1996, 41 (20): 1919-1920.
- [18] V. Soenen, J. M. Herrmann, J. C. Volta. In situ electrical characterization of magnesium vanadate reference phase (meta-MgV₂O₆, pyro-Mg₂V₂O₇ and ortho-Mg₃V₂O₈) used in oxidative dehydrogenation of propane to propene [J]. J. Catal., 1996, 159: 410-417.
- [19] S. R. G. Carrazán, C. Peres, J. P. Bernard, et al. catalytic synergy in the oxidative dehydrogenation of propane over MgVO catalysts [J]. J. Catal., 1996, 158: 452-476.
- [20] A. Pantazidis, S. A. Bucholz, H. W. Zanthoff, et al. ATAP reactor investigation of the oxidative dehydrogenation of propane over a V-Mg-O catalyst [J]. Catal. Today, 1998, 40: 207-214.
- [21] A. Pantazidis, A. Burrows, C. J. Kiely, et al. Direct evidence of active surface reconstruction during oxidative dehydrogenation of propane over VMgO catalyst [J]. J. Catal., 1998, 177: 325-334.
- [22] 方智敏, 翁维正, 万惠霖, 等. 丙烷氧化脱氢 VMgO 催化剂活性位的研究 [J]. 厦门大学学报(自然科学版), 1998, 37(4): 525-531.
- [23] 关乃佳, 刘月霞, 张建祥, 等. 丙烷在 V/MgO 氧化物上氧化脱氢及氧分压对乙烯生成 [J]. 南开大学学报 (自然科学版), 1997, 30(1): 105-106, 112.
- [24] Chao Zi-Sheng, Ruckenstein Eli. V-Mg-O prepared via a mesoporous pathway: A low-temperature catalyst for the oxidative dehydrogenation of propane to propene [J]. Catalysis Letters, 2004, 94(3-4): 217-221.
- [25] Sugiyama Shigeru, Hashimoto Takuya, Morishita Yuki. Effects of calcium cations incorporated into magnesium vanadates on the redox behaviors and the catalytic activities for the oxidative dehydrogenation of propane [J]. Applied Catalysis A: General, 2004, 270 (1-2): 253-260.
- [26] A. Pantazidis, A. Auroux, J. M. Herrmann, et al. Role of acid-base, redox and structural properties of VMgO catalysts in the oxidative dehydrogenation of propane [J]. Catal. Today, 1996, 32: 81-88.
- [27] M. A. Chaar, D. Patel, H. H. Kung. Selective oxidative dehydrogenation of propane over V-Mg-O catalysts [J]. J. Catal., 1988, 109: 463-467.
- [28] Sam D SH, V. Soenen, J. C. Volta, Oxidative dehydrogenation of propane over V-Mg-O catalysts [J]. J. Catal., 1990, 123: 417-435.
- [29] 照日格图, 葛庆杰, 李文钊, 等. 丙烷氧化脱氢 Ni-V-O 催化剂的原位电导 [J]. 物理化学学报, 2000, 16(9): 798-803.
- [30] 照日格图, 葛庆杰, 李文钊, 等. Ni-V-O 催化剂上丙烷氧化脱氢制丙烯的反应 [J]. 催化学报, 2000, 21(4): 332-336.
- [31] B. Zhaorigetu, Li Wenzhao, Kieffer Roger, et al. Synergetic effect between NiO and Ni₃V₂O₈ in

- propane oxidative dehydrogenation Dalian Inst [J]. Reaction Kinetics and Catalysis Letters, 2002,75(2): 275-287.
- [32] B. Zhaorigetu, Wenzhao Li, Hengyong Xu, et al.. Correlation between the characteristics and catalytic performance of Ni-V-O catalysts in oxidative dehydrogenation of propane Catalysis Letters, 2004, 94(1-2):125-129.
- [33] 照日格图, 葛庆杰, 李文钊, 等. 丙烷氧化脱氢 Ni-V-O 催化剂的原位电导 [J]. 物理化学学报, 2000,16(9):798-803.
- [34] S. Albonetti, F. Cavani, F. Trifirò, A Comparison of the Reactivity of "Nonequilibrated" and "Equilibrated" V-P-O Catalysts: Structural Evolution, Surface Characterization, and Reactivity in the Selective Oxidation of n-Butane and n-Pentane. Journal of Catalysis [J]. 1996,160(1):52-64.
- [35] T. Blasco, J.M.Lopez Nieto. Oxidative dehydrogenation of short chain alkanes on supported vanadium oxide catalysts [J]. Appl Catal. A, 1997, 157(1/2):117.
- [36] Kamalakanta Routray, K.R.S.K. Reddy, Goutam Deo, Oxidative dehydrogenation of propane on V_2O_5/Al_2O_3 and V_2O_5/TiO_2 catalysts: understanding the effect of support by parameter estimation [J]. Appl. Catal. A: General, 2004, 265:103-113.
- [37] J.B.Stelzer, J.Caro, M.Fait, Oxidative dehydrogenation of propane on TiO_2 supported antimony oxide/vanadia catalysts [J]. Catal. Comm, 2005, 6:1-5.
- [38] M. Ruszel, B. Grzybowska, M.Gaśior, K. Samson, et al., Effect of Au in V_2O_5/SiO_2 and MoO_3/SiO_2 catalysts on physicochemical and catalytic properties in oxidation of C_3 hydrocarbons and of CO [J]. Catal Today, 2005, 99:151-159.
- [39] C.Pak, A.T.Bell, T.D.Tilley, Oxidative Dehydrogenation of Propane over Vanadia-Magnesia Catalysts Prepared by Thermolysis of $OV(O^iBu)_3$ in the Presence of Nanocrystalline MgO [J]. J. Catal, 2002, 206:49-59.
- [40] Andrei Khodakov, Brian Olthof, Alexis T.Bell, Enriolle Iglesia, Nature of Vanadium Sites in V-a-Ti Phosphate Catalysts for the Oxidative Dehydrogenation of Ethane [J]. J. Catal, 1999, 181:205-216.
- [41] J.M.Lopez Nieto, A.Dejz, M.I.Vazquez, Preparation, characterization and catalytic properties of vanadium oxides supported on calcined Mg/Al-hydrotalcite [J]. Appl. Catal. A, 1995, 41-59.
- [42] F.Arena, F.Frusteri, A.Parmaliana, How oxide carriers affect the reactivity of V_2O_5 catalysts in the oxidative dehydrogenation of propane [J]. Catal. Lett. 1999, 60:59-63.
- [43] G. Marta, F. Arena, S. Clouccia, F. Frusteri, A. Parmaliana, Factors controlling the selectivity of V_2O_5 supported catalysts in the oxidative dehydrogenation of propane [J]. Catal. Today, 2000, 63:197-207.
- [44] 张伟德, 沙开清, 李基涛, 万惠霖. 负载型 $V_2O_5/AlPO_4$ 催化剂在丙烷氧化脱氢中的催化作用 [J]. 天然气化工, 1998, 23(5):21-24.

- [45] 张伟德,沙开清,李基涛,万惠霖.丙烷氧化脱氢催化剂 $V_2O_5/MPO_4(M=Al,Zr,Ca)$ 的研究 [J]. 高等学校化学学报, 1999, 20(4):608-611.
- [46] Lemonidou AA, Nalbandian L, Vasalos IA, Oxidative dehydrogenation of propane over vanadium oxide based catalysts. Effect of support and alkali promote [J]. Catal. Today, 2000, 61:333-341.
- [47] Sloczynski J, Kinetics and mechanism of reduction and reoxidation of the alkali metal promoted vanadia-titania catalysts [J]. Appl.Catal. A. General, 1996, 146:401-423.
- [48] 陈明树,翁维正,许翩翩等.酸碱性和氧化还原性对负载型钒基催化剂丙烷氧化脱氢性能的影响[J].天然气化工, 1998, 3(5):17-20.
- [49] Jerzy Haber, Erwin Lalik, Catalytic properties of MoO_3 revisite [J] .Catal.Today, 1997, 33, 119-137.
- [50] Rui Zhou, Yong Cao, Shi-run Yan, et al., Rare earth (La, Ce Y)-promoted V-HMS mesoporous catalysts for oxidative dehydrogenation of propane [J]. Appl. Catal.. A: General, 2002, 236:103-111.
- [51] C. Mazzocchia, C. Aboumrar, C. Diagne, et al. On the $NiMoO_4$ oxidative dehydrogenation of propane to propene: some physical correlatins with the catalytic activity [J]. Catal. Lett., 1991, 10: 181-192.
- [52] O. Lezla, E. Bordes, P. Courtine, et al. Synergetic effect in the Ni-Mo-O system. Influence of preparation on catalytic performance in the oxidative dehydrogenation of propane [J]. J. Catal., 1997, 170: 346-356.
- [53] R. Del Rosso, A. Kaddouri, A. Anouchinsky, et al. Oxidative dehydrogenation of propane by continuous and periodic operating flow reactor with a nickel molybdate catalyst[J]. J. Mol. Catal., A: Chemical, 1998, 135: 181-186.
- [54] Dury F, Centeno M.A., Gaigneaux E.M., et al. Interaction of N_2O (as gas dope) with nickel molybdate catalysts during the oxidative dehydrogenation of propane to propylene [J]. Applied Catalysis A: General, 2003, 247(2): 231-246.
- [55] D. Cauzzi, M. Deltritti, G. Predieri, et al. Synthesis of $MMoO_4/SiO_2$ catalysts ($M=Ni$ or Co) by a sol-gel route via silicon alkoxides stabilization of $\beta-NiMoO_4$ at room temperature[J]. Appl. Catal. A: General, 1999, 182: 125-135.
- [56] A. Kaddouri, C. Mazzocchia, E. Tempesti. Propane and isobutane oxidative dehydrogenation with K, Ca and P-doped α - and β -nicked molybdate catalysts [J]. Appl. Catal. A: General, 1998, 169: L3-L7.
- [57] Koc S.N., Gurdag G., Geissler S., et al. Effect of Nickel, Lanthanum, and Yttrium Addition to Magnesium Molybdate Catalyst on the Catalytic Activity for Oxidative Dehydrogenation of Propane [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2004, 43(10):2376-2381.
- [58] W. Ueda, K.H.Lee, Y.S.Yoon, et al. Selective oxidative dehydrogenation of propane over surface

- molybdenum-enriched MgMoO_4 catalyst [J]. *Catal. Today*, 1998, 44: 199-203.
- [59] Y.S.Yoon, W.Ueda, Y.Moro-oka, et al. Oxidative dehydrogenation of propane over magnesium molybdate catalysts [J]. *Catal. Lett.*, 1995, 35:57-64.
- [60] Palacio Luz Amparo, Echavarria Adriana, Sierra, Ligia, et al. Cu, Mn and Co molybdates derived from novel precursors catalyze the oxidative dehydrogenation of propane [J]. *Catalysis Today*, 2005, 107-108: 338-345.
- [61] F.C. Meunier, A. Yasmeen, J. R. H. Ross. Oxidative dehydrogenation of propane over molybdenum-containing catalysts [J]. *Catal. Today*, 1997, 37: 33-42.
- [62] V. Sokolovskii, F. Arena, N. Giordano, et al. Role of acid-base properties of SiO_2 -based catalysts in the selective oxidation of propane [J]. *J. Catal.*, 1997, 167: 296-299.
- [63] Y.S.Yoon, N.Fujikawa, W.Ueda, et al. Propane oxidation over various metal molybdate catalysts [J]. *Catal. Today*, 1995, 24:327-333.
- [64] Chen Kaidong, Xie Sshuibao, Alexis T.Bell, et al. Alkali effects on molybdenum oxide catalysts for the oxidative dehydrogenation of propane [J]. *J. Catal.*, 2000, 195:244-252.
- [65] Cadus E.Luis, Abello C.Maria, Gomez F.Manuel, et al.. Oxidative dehydrogenation of propane over Mg-Mo-O catalysts [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1996,35(1):14.
- [66] 韩智三,伊晓东,林洪,等. Mo-V-Co-O 催化剂的丙烷氧化脱氢性能研究 [J]. *厦门大学学报(自然科学版)*, 2005,44(1):67-70.
- [67] P.Concepcbin, J.M.Lopez Nieto, J. P.Pariente, Oxidative dehydrogenation of propane on VAPO-5, $\text{V}_2\text{O}_5/\text{ALPO}_4$ -5 and $\text{V}_2\text{O}_5/\text{MgO}$ catalysts. Nature of selective sites [J]. *J. Mole. Catal. A: Chemical*, 1995, 99:173-182.
- [68] T.Blasco, P.Concepcbin, J.M.Lopez Nieto, et al.. Preparation, characterization, and catalytic properties of VAPO-5 for the oxydehydrogenation of propane [J]. *J. Catal.*, 1995, 152:1-17.
- [69] M.Okamoto, L.Luo, J. A.Labinger, et al. Oxydehydrogenation of propane over vanadyl ion-containing VAPO-5 and CoAPO-5 [J]. *J. Catal.*, 2000, 192:128-136.
- [70] Noritaka Mizuno, Dong-Jin Suh, Selective oxidative by dehydrogenation of propane at 380°C $\text{Cs}_{2.5}\text{Cu}_{0.08}\text{H}_{3.34}\text{PV}_3\text{MO}_{40}$ catalyst precursor [J]. *Appl. Catal., A: General*, 1996, 146: L249-L254.
- [71] L.Savary, G.Costentin, F.Maugé, et al. Characterization of $\text{AgMo}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$ catalyst active in propane mild oxidation [J]. *J. Catal.*, 1997, 169:287-300.
- [72] P. Concepcbin, J.M. López Nieto, J. P.Pariente, The selective oxidative dehydrogenation of propane on vanadium aluminophosphate catalysts [J]. *Catal. Lett.*, 1993, 19:333-337.
- [73] T.Lindblad, B.Rebenstorf, Z. G.Yan, et al.. Characterization of vanadia supported on amorphous AlPO_4 and its properties for oxidative dehydrogenation of propane [J]. *Appl. Catal., A: General*, 1994, 112:187-208.
- [74] S. L. T.Andersson Kinetic study of the oxidative dehydrogenation of propane over vanadia

- supported on amorphous AlPO_4 [J]. Catal. A: General, 1994,112:209-218.
- [75] Fang Z M, Hong Q, Zhou Z H, et al.. Oxidative dehydrogenation of propane over a series of low-temperature rare earth orthovanadate catalysts prepared by the nitrate method [J]. Catal.Lett.1999, 61:39- 44.
- [76] 张伟德,洪碧凤,古萍英,等. 稀土氟氧化物在丙烷、异丁烷氧化脱氢中的催化作用 [J]. 应用化学, 1998,15 (3): 76-78.
- [77] Wan Hui Lin, Zhou Xiao Ping, Weng Wei Zheng, et al.. Catalytic performance structure surface properties and active oxygen species of the fluoride-containing rare earth (alkaline earth)-based catalysts for oxidative coupling of methane and oxidative dehydrogenation of light alkanes [J]. Catal.Today, 1999, 51:161-175.
- [78] 张伟德, 万惠霖, 蔡启瑞. 纯稀土基氟丙烷氧化脱氢制丙烯催化剂的研究 [J]. 高等学校化学学报, 1993,14 (4):566-567.
- [79] Zhang Weide, Zhou Xiaoping, Tang Dingliang, et al.. Oxidative dehydrogenation of propane over fluorine promoted rare earth-based catalysts [J]. Catal. Lett., 1994, 23:103-106.
- [80] Au C T, Zhang W D, Wan H L, Preparation and characterization of rare earth orthovanadates for propane oxidative dehydrogenation [J]. Catal.Lett., 1996,37:241- 246.
- [81] Zhang W D, Au C T, WanH L. The active sites and support effect on $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Y}_2\text{O}_3$ catalyst for propane oxidative dehydrogenation [J]. Appl.Catal. A: General, 1999, 181:63- 69.
- [82] A.Kubacka, E.Wloch, B.Sulikowski, et al., Oxidative dehydrogenation of propane on zeolite catalysts [J]. Catal. Today, 2000, 61:343-352.
- [83] 刘永梅. 丙烷氧化脱氢制丙烯纳米催化剂的制备、表征及应用 [D]. 上海: 复旦大学, 2004:
- [84] 曹勇,刘永梅,伊楠,戴维林,范康年.丙烷氧化脱氢制丙烯用的复合氧化物催化剂及其制备方法 [P]. 中国专利: 200410015895.2
- [85] 照日格图,李文钊,于春英,等.钼掺杂 LaVO_4 上丙烷氧化脱氢[J]. 物理化学学报, 2000, 18(1):1-5.
- [86] B.P.Barbero, R.P.Silvy, L.E.Cadus.Oxidative dehydrogenation of propane over (Mo)-Sm-V-O catalytic system. Role of the different phases [J] . Latin american applied research, 2005, 35(4):273-280.
- [87] M.Sarzi-Amade, S.Morselli, P.Moggi, et al.The effect of sol-gel promoters on the characteristics of mixed V-Nb oxides and their catalytic properties in propane oxidative dehydrogenation [J]. Appl. Catal. A: General, 2005,284(1-2):11-20.
- [88] E.Heracleous, M.Machli, A.Lemonidou et, al..Oxidative dehydrogenation of ethane and propane over vanadia and molybdena supported catalysts [J]. Journal of molecular catalysis A: chemical, 2005,232(1-2):29-39.
- [89] R.Grabowski, Kinetics of the oxidative dehydrogenation of propane on vanadia/titania catalysts,

- pure and doped with rubidium. Appl. Catal.,A:General, 2004,270(1-2):37-47.
- [90] D. L. Stern, R. K. Grasselli. Propane oxydehydrogenation over metal tungstates[J]. J. Catal., 1997, 167: 570-572.
- [91] 李静, 姜晓华, 窦伯生,等.钒元素在铬铝丙烷氧化脱氢催化剂中的助催化作用[J]. 燃料化学学报, 1997, 25(3):258-260.
- [92] S.M.Al-Zahrani, B.Y.Jibril, A.E.Abasaeed, Selection of optimum chromium oxide-based catalysts for propane oxidehydrogenation [J]. Catal.Today, 2003, 81(3):507-516.
- [93] Rao TVM, Deo G, Jehng JM, et al..In situ UV-Vis-NIR diffuse reflectance and Raman spectroscopy and catalytic activity studies of propane oxidative dehydrogenation over supported $\text{CrO}_3/\text{ZrO}_2$ [J]. Langmuir, 2004,20(17):7159-7165.
- [94] S.Wang, K.Murata, T.Hayakawa, et al. Propane oxidative dehydrogenation over nickel supported on sulfated zirconia [J]. Chem.Lett.1999, 25-26.
- [95] J.Sloczynski, J.Ziółkowski, B.Grzybowska, et al. Oxidative of propane on $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ and NiCr_2O_4 spinels [J]. J. Catal. 1999, 187: 410-418.
- [96] 曹勇,刘咏梅,戴维林,等.一种丙烷氧化脱氢制丙烯的纳米催化剂的制备方法[P]. 中国专利: 02136598.9
- [97]Yong-Mei Liu, Yong Cao, Shi-Run Yan, et al. Efficient oxidative dehydrogenation of propane over mesoporous SBA-15 silica [J]. Catal. Lett.2003,88(1-2):61.
- [98]Yong-Mie Liu, Yong Cao, Ka-Ke Zhu, et al. Highly efficient $\text{VO}_x/\text{SBA-15}$ mesoporous catalysts for oxidative dehydrogenation of propane to propene [J]. Chem. Commun. 2002,24:28-32.
- [99] Raquel Ramos, Miguel Menéndez, Jesús Santamaría. Oxidative dehydrogenation of propane in an inert membrane reactor [J]. Catalysis Today, 2000,56(1-3):239-245.
- [100] M.J. Alfonso, M. Menéndez, J. Santamaría. Vanadium-based catalytic membrane reactors for the oxidative dehydrogenation of propane [J]. Catalysis Today, 2000,56,1-3,247-252.
- [101] 方小敏,朱红娟. $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 透氧膜反应器在丙烷氧化脱氢反应中的应用 [J]. 催化学报, 2001,22(6):592-594.
- [102] 方小敏.丙烷在负载型金属氧化物催化剂上及致密透氧膜反应器中的氧化脱氢反应[D]. 大连: 中国科学院大连化学物理研究所, 2001.
- [103] 葛善海, 刘长厚. 惰性膜反应器用于丙烷氧化脱氢制丙烯 [J]. 石油学报(石油加工), 2001,(S1):89-94.
- [104] 隋志军,赵铁均,周静红,等.纳米碳纤维的微观结构及对丙烷氧化脱氢反应的催化性能[J]. 催化学报, 2005,26(6):521-526.
- [105] 隋志军,李平,赵铁均,等.纳米碳纤维负载磷氧化物催化剂催化丙烷氧化脱氢研究 [J]. 天然气化工, 2005, 30(6):1-5,10.

- [106] 隋志军,张文军,周静红,等.纳米碳纤维催化丙烷氧化脱氢性能的研究 [J]. 石油化工,2005,34(7): 612-616.
- [107] 贾云刚,王鉴,张海燕,等. 丙烷选择氧化金属氧化物催化剂的研究进展 [J]. 化学工程师,2004,110(11):43-44,53.

第二章 实验

2.1 载体的制备

MgO[1]:称一定量 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于去离子水, 配成 1mol/L 溶液, 再按摩尔比 1: 4.5 称取 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 溶于上述溶液中。加入少量溶解好的表面活性剂十二烷基硫酸钠。加热沸腾, 回流 4-5h, 离心分离。将所得沉淀物用无水乙醇洗涤数次, 60℃下真空烘干 5h。然后置于马弗炉中, 于 600℃ 焙烧 2h 制得。

CaO: 称取 11g 左右 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 7g 左右丙二酸分别溶于去离子水中, 然后混合这两种溶液, 再取 2g 聚乙二醇, 加入到上述混合溶液中溶解, 超声波分散, 不断搅拌, 缓慢滴加稀氨水, 使溶液 pH 控制在 7~8 范围, 出现白色沉淀, 抽滤, 洗涤 (无泡沫为止), 所得固体在 120℃烘干 2h, 800℃焙烧 1h, 制得。

Al_2O_3 [2]: 先配制 0.1 mol/L 的 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液, 在其中加入 6.0g 尿素, 搅拌溶解, 将把混合溶液移到 250 mL 的三口圆底烧瓶中, 在搅拌状态下加热沸腾回流 2h, 得白色胶体, 过滤, 洗涤, 120℃干燥, 研磨, 在 600℃焙烧 2h, 制得。

SiO_2 [3]: 以分析纯无水乙醇作溶剂, 加入少量去离子水, 称取一定量 CATB, 搅拌均匀; 逐滴滴加 TEOS (其中 CTAB 与 TEOS 摩尔比为 1: 10), 继续搅拌 30min 后, 加入适量氨水 (0.05mol/L), 反应 1h; 陈化 24h, 抽滤, 用无水乙醇洗涤, 120℃干燥, 600℃焙烧 2h, 制得。

TiO_2 : 分别量取 23.00ml TiCl_4 和 250.00ml 氨水 (质量分数为 28%) 分别倒入盛有 190ml 和 500ml 去离子水烧杯中, 然后迅速混合这两种溶液, 搅拌, 完全沉淀, 抽滤, 洗涤, 再抽滤, 将沉淀转入三口烧瓶, 加去离子水 300ml, 回馏 24h, 每隔 30min 加入氨水保证其 pH 值为 10, 抽滤, 120℃烘干, 600℃焙烧 2h, 制得。

ZrO_2 : 称取 19.61g $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, 溶于 400ml 无水乙醇, 70℃加热使其完全溶解, 超声波分散并缓慢滴入 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 控制溶液 pH 值为 8 左右, 完全沉淀, 抽滤, 洗涤, 120℃烘干, 600℃焙烧 2h, 制得。

La_2O_3 : 按 1: 1 摩尔比称取计算量的硝酸镧和柠檬酸铵分别溶于去离子水, 然后迅速混合这两种溶液并搅拌, 陈化, 抽滤, 120℃烘干, 850℃焙烧 1h, 制得。

CeO₂: 按 1: 1 摩尔比称取计算量的硝酸铈和柠檬酸铵分别溶于去离子水, 然后迅速混合这两种溶液并搅拌, 陈化, 抽滤, 120℃烘干, 850℃焙烧 1h, 制得。

2.2 催化剂的制备

2.2.1 NiO/氧化物催化剂

浸渍法制备, 先称取计算量的 Ni(NO₃)₂·6H₂O 置于蒸发皿中, 加入少量去离子水微热使之溶解, 加入定量氧化物搅拌均匀浸渍 24h, 在 120℃下烘干 2h, 研磨, 在 350℃焙烧 2h, 自然冷却至室温, 研磨, 600℃焙烧 2h, 冷却, 制得。

2.2.2 V₂O₅/氧化物催化剂

浸渍法制备, 先称取计算量的 NH₄VO₃ 置于蒸发皿中, 加入少量去离子水微热使之溶解, 加入定量氧化物搅拌均匀浸渍 24h, 在 120℃下烘干 2h, 研磨, 在 350℃焙烧 2h, 自然冷却至室温, 研磨, 600℃焙烧 2h, 冷却, 制得。

2.2.3 Ni_{0.9}V_{0.1}O_y/氧化物催化剂

分步浸渍法制备, 先称计算量的 Ni(NO₃)₂·6H₂O 置于蒸发皿中, 加入少量去离子水微热使之溶解, 加入定量氧化物, 搅拌, 浸渍 24h, 120℃烘干 2h, 研磨; 另取蒸发皿加入计算量的 NH₄VO₃ 溶于去离子水, 加入到浸渍固体粉末, 浸渍 24h, 350℃焙烧 2h, 冷却至室温, 研磨, 600℃焙烧 2h, 冷却, 制得。

2.3 催化剂催化性能评价

催化剂丙烷氧化脱氢制丙烯反应催化性能的测定是固定床石英管 (f=8mm) 中进行, 催化剂装量 0.5g, 催化剂床层高度约为 10mm, 一个精密热电偶紧贴于催化剂床层中部管外控温, 另一个热电偶插入反应器内测反应温度。反应器的剩余部分用石英砂填满以减小死体积。在 300~550℃范围内, 每隔 50℃分析一次产品组成。原料气组成为 10%C₃H₈+10%O₂+80%N₂, 原料气总流速为 50ml/min, 产物分析采用 GC-14A 气相色谱仪热导检测器对产物进行在线分析, TDX-01 柱上分析 O₂、CO、CH₄ 和 CO₂, OV-1 柱上分析 CO₂、C₂H₄、C₂H₆, C₃H₆ 和 C₃H₈。

2.4 催化剂物化性质表征

2.4.1 BET 比表面积测定

催化剂的比表面积由美国麦克公司 ASAP2020 孔结构比表面积测定仪测得。首先将样品以 200℃ 经 2 h 抽真空预处理, 然后在 77.35 K (液氮) 下进行静态氮吸附, 以 BET 公式计算求得。

2.4.2 XRD 表征

催化剂的 XRD 在 PW1830 X 射线衍射仪上进行。Cu 靶, Ka 辐射源($\lambda=0.1506 \text{ \AA}$), 管压: 40 kV, 管流: 40 mA, 扫描速度为 0.050 deg/s。

2.4.3 H₂-TPR 研究

实验在自组装程序升温仪上测定催化剂的还原能力。反应管为石英管, 350℃ 条件下, 纯 Ar 气吹扫 30min 脱附样品表面吸附水, 冷却至室温。然后, 进行程序升温还原反应从室温开始到 900℃, 样品装量 50 mg, H₂+Ar 混合气(H₂/Ar=5/95)为还原气, 总流速 50 mL·min⁻¹, 升温速率为 15℃·min⁻¹, TCD 检测器。

2.4.4 TEM 表征

形貌测试在日本电子株式会社的 JEM-2010 型透射电镜上进行。先将样品瓶中的样品溶于乙醇并超声波分散均匀, 然后取几滴到微栅上, 待乙醇挥发后, 将微栅装入侧插式样品架中, 装入电镜进行观察。

2.4.5 电导测量:

取 300 mg 催化剂样品在 5 MPa 压力下压成直径为 13 mm 左右的圆片, 放置在连有铂导线的两个铂片电极架中间, 并使两铂片与样品片的两个面紧密相连, 放入外套加热炉的石英管中。催化剂样品的电阻由 Fluke 8845A 多功能仪测定, 然后在按下式换算成电导率 $\sigma (\text{s} \cdot \text{m}^{-1})$, $\sigma = L/(R \cdot S)$, 式中 R 指测量电阻(Ω), S 代表样品的截面积(m^2), L 为样品圆片的厚度(m), 可通过游标卡尺准确测定。

参考文献:

- [1] 鞠剑峰,李澄俊,徐铭.纳米MgO的制备及对赤磷安定性研究 [J]. 火工品,2002,4:10-12.
- [2] 霍彩霞,何丽君.以尿素为沉淀剂制备纳米 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉体 [J]. 甘肃联合大学学报,2004,18:4.
- [3] 沈新璋,金名惠,孟厦兰.纳米二氧化硅的制备及表征 [J]. 涂料工业,2002,9:15-17.

第三章 丙烷氧化脱氢制丙烯 NiO/氧化物催化剂的研究

引言

开发高活性、高丙烯选择性催化剂是在丙烷氧化脱氢制丙烯反应中非常重要的研究之一,尤其是氧化物、复合氧化物催化剂体系的研究日益活跃,随着研究的不断深入,其丙烷氧化脱氢制丙烯反应催化性能不断提高。NiO 是典型的氧化反应催化剂,对乙烷、丙烷氧化脱氢反应,具有良好的催化性能,研究结果表明,其非化学计量氧化物种是活性氧化物种[1-4]。当反应温度较高时, NiO 易于还原成 Ni,促使完全氧化反应,丙烯选择性急剧下降。当 NiO 中加入 V,形成不同结构的 V-Ni-O 复合氧化物并与 NiO 共存时,提高其丙烷氧化脱氢制丙烯反应催化性能[5][6]。未见丙烷氧化脱氢制丙烯 NiO/氧化物催化剂的研究报导。

本章主要以 MgO、CaO、Al₂O₃、SiO₂、TiO₂、ZrO₂、La₂O₃、CeO₂ 为载体,浸渍法制备 NiO/氧化物(NiO 负载 5% 物质的量)系列催化剂,用 BET、XRD、H₂-TPR、TEM、电导等技术表征催化剂,并研究了其对丙烷氧化脱氢制丙烯的催化性能。

3.1 BET、XRD、TEM、电导结果

氧化物与负载型催化剂的比表面积数据列于表 3-1。当把 NiO 负载于 CeO₂ 时,催化剂比表面积略有增大,这可能与催化剂的制备过程中产生新的物相有关。其余 NiO/氧化物催化剂的比表面积较载体比表面积均下降,这可能是活性组分分散在载体表面填充了氧化物的表面空隙所致[7]。

表 3-1 催化剂的比表面积

催化剂	NiO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	MgO	ZrO ₂	La ₂ O ₃	CaO	CeO ₂
BET m ² /g	3.30	643.08	273.90	84.19	74.85	40.87	13.44	10.00	4.60
催化剂		NiO/ SiO ₂	NiO/ Al ₂ O ₃	NiO/ TiO ₂	NiO/ MgO	NiO/ ZrO ₂	NiO/ La ₂ O ₃	NiO/ CaO	NiO/ CeO ₂
BET m ² /g		520.26	245.40	71.83	52.16	29.79	8.62	2.86	5.40

图 3-1 为载体和负载型催化剂的 XRD 衍射图。实验结果表明, 图 1 中编号为 1、7、9、11、13、15 的衍射峰分别对应是 MgO 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 La_2O_3 、 CeO_2 、 CaO 氧化物的特征峰, 说明这些氧化物都形成了晶相。没有发现 Al_2O_3 、 SiO_2 的衍射峰 (图中编号为 3 和 5), Al_2O_3 、 SiO_2 可能以非晶形存在。用浸渍法把 Ni 负载于上述氧化物上后, 没有发现新物相的形成和 NiO , 这可能是 Ni 量少与载体作用形成化合物或 NiO 在载体表面高度分散的缘故。

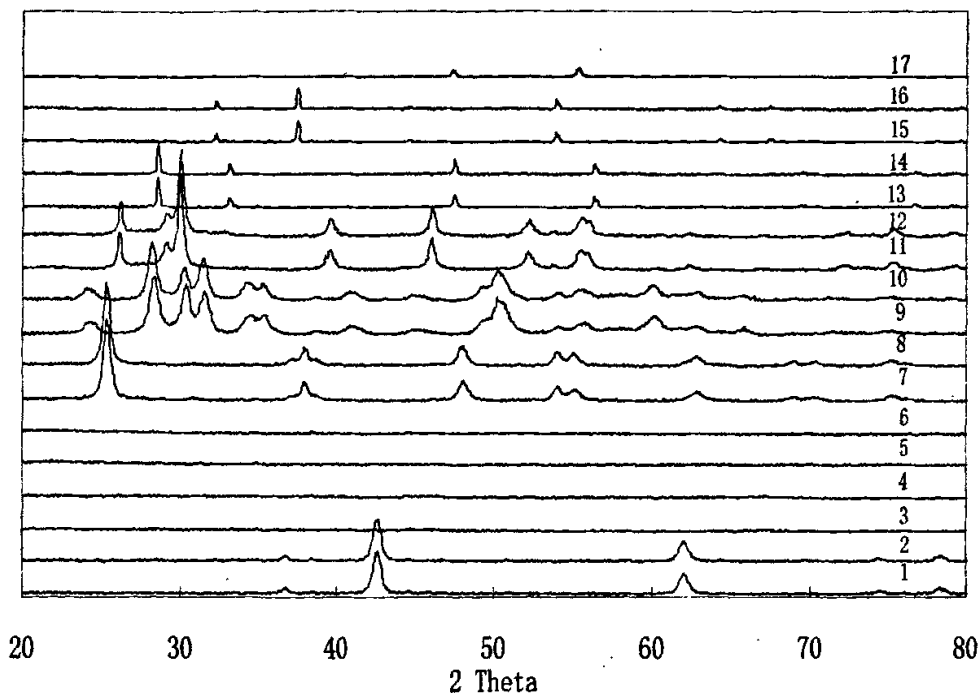


图 3-1 催化剂 XRD 图

1 MgO	2 NiO/MgO	3 Al_2O_3	4 $\text{NiO/Al}_2\text{O}_3$	5 SiO_2	6 NiO/SiO_2
7 TiO_2	8 NiO/TiO_2	9 ZrO_2	10 NiO/ZrO_2	11 La_2O_3	12 $\text{NiO/La}_2\text{O}_3$
13 CeO_2	14 NiO/CeO_2	15 CaO	16 NiO/CaO	17 NiO	

由图 3-2 可以看出, 其倍数为 100K, SiO_2 为无定形粉体, Al_2O_3 则形成针状颗粒, 但没有成晶体并颗粒均小于 20nm, ZrO_2 则为晶体其颗粒均小于 50nm; 这结果与 XRD 分析结果一致。当把 NiO 负载于上述载体上后, NiO/SiO_2 仍为非晶形, 而在 $\text{NiO/Al}_2\text{O}_3$ 、 NiO/ZrO_2 有明显的晶相。由图 3-3, 其倍数为 500K 的图中, 可以发现 Al_2O_3 没有形成晶体, ZrO_2 则形成晶体, 当把 NiO 负载于上述载体上后, 在图中可以明显看出氧化镍的颗粒。表明, 在大比表面积的载体上活性组分分散均匀, 较小比表面积载体上

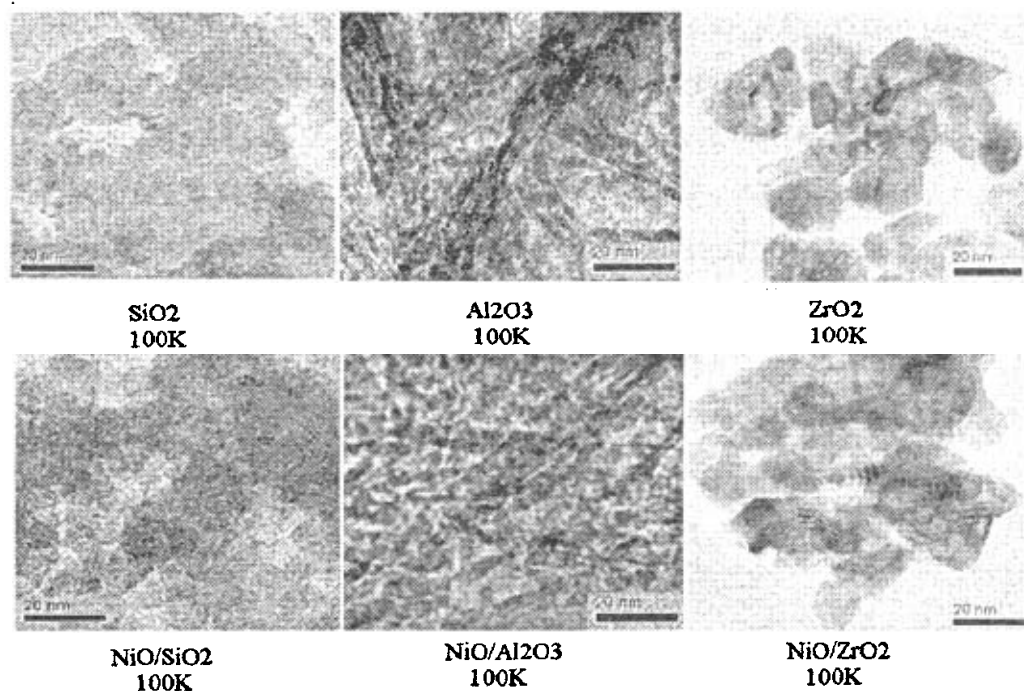


图 3-2 SiO₂、NiO/SiO₂、Al₂O₃、NiO/Al₂O₃、ZrO₂、NiO/ZrO₂100K 的 TEM 图

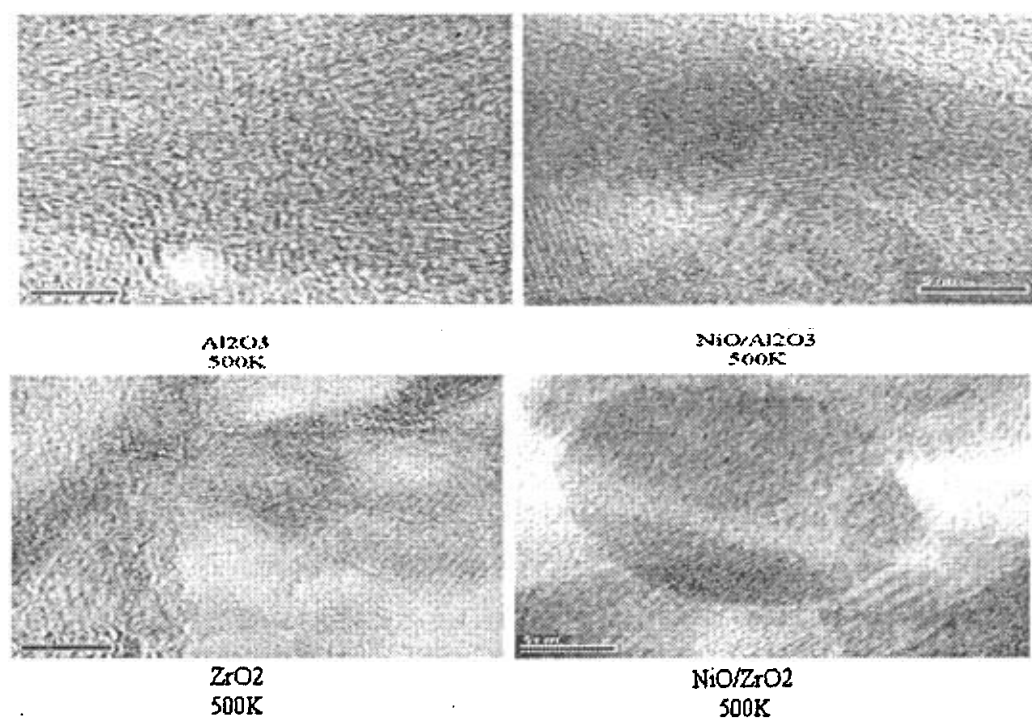


图 3-3 Al₂O₃、NiO/Al₂O₃ 和 ZrO₂、NiO/ZrO₂ 500K 的 TEM 图

出现聚合现象。

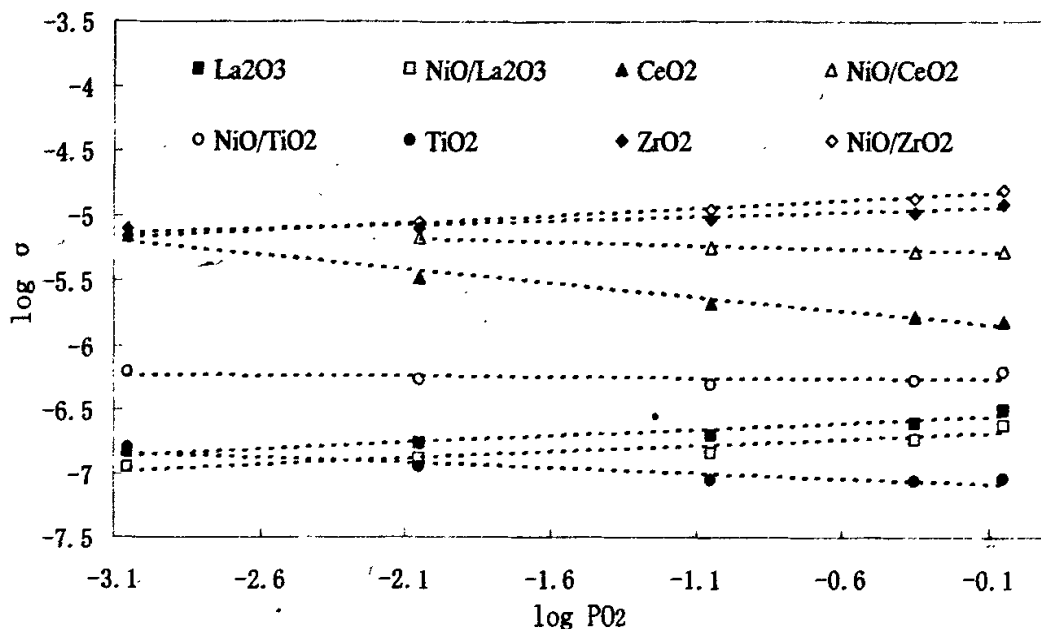


图 3-4 TiO_2 、 NiO/TiO_2 、 ZrO_2 、 NiO/ZrO_2 、 La_2O_3 、 $\text{NiO/La}_2\text{O}_3$ 、 CeO_2 、 NiO/CeO_2 催化剂的电导率和氧分压图

电导测定发现, MgO 、 CaO 、 Al_2O_3 、 SiO_2 为绝缘体, 当把 NiO 负载于 MgO 、 CaO 、 Al_2O_3 、 SiO_2 时, NiO/MgO 、 NiO/CaO 、 $\text{NiO/Al}_2\text{O}_3$ 、 NiO/SiO_2 仍为绝缘体。图 3-4 中, 各催化剂的 $\log \sigma$ 与 $\log P_{\text{O}_2}$ 有很好的线性关系。 TiO_2 、 CeO_2 的 $\text{ds}/\text{d}P_{\text{O}_2} < 0$ 为 n-型半导体, ZrO_2 、 La_2O_3 的 $\text{ds}/\text{d}P_{\text{O}_2} > 0$ 为 p-型半导体。当把 p-型半导体 NiO 负载于上述氧化物时, NiO/TiO_2 、 NiO/CeO_2 仍为 n-型半导体但其斜率增大, NiO/ZrO_2 、 $\text{NiO/La}_2\text{O}_3$ 仍为 p-型半导体并且斜率增大。

3.2 催化剂的催化性能

3.2.1 载体对丙烷氧化脱氢制丙烯 NiO 催化剂的影响

由图 3-5 可看出, 随着丙烷转化率的增加 Al_2O_3 , $\text{NiO/Al}_2\text{O}_3$ 上丙烯选择性呈下降趋势, 而 NiO 催化剂上则丙烯选择性上升。当丙烷转化率分别为 10% 和 20% 时, NiO ,

Al_2O_3 , $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 上丙烯的选择性分别为 14.5%、22.2%、50.4% 和 17.2%、21.54%、44.2%。 $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的催化性能明显好于 Al_2O_3 , NiO ; 表明, 当把 NiO 负载于 Al_2O_3 上后, 可提高丙烷氧化脱氢反应的活性和丙烯选择性。

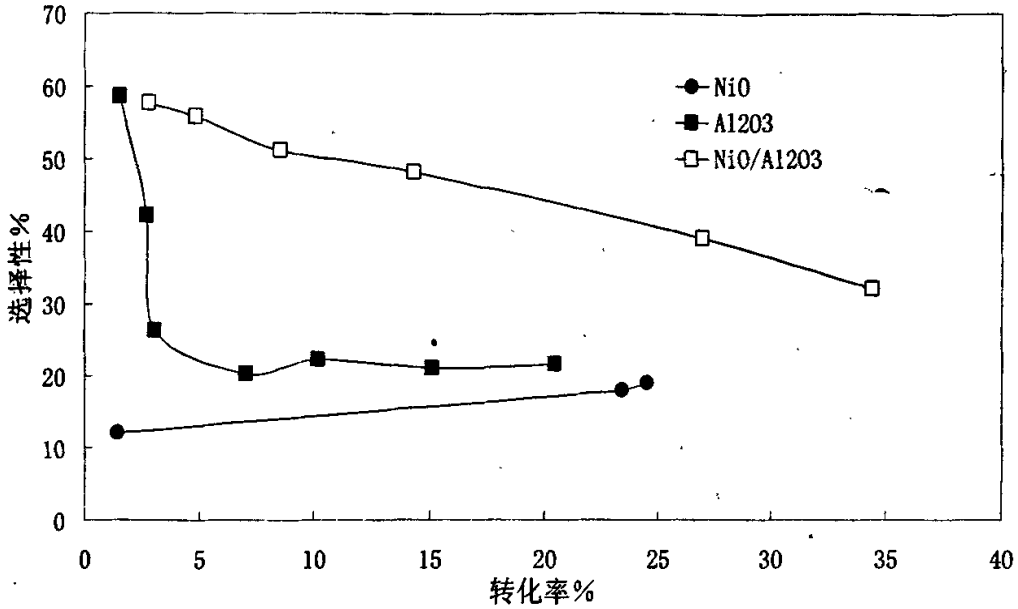


图 3-5 NiO , Al_2O_3 , $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂对丙烷氧化脱氢制丙烯催化性能

3.2.2 不同载体对丙烷氧化脱氢制丙烯 NiO 催化剂的影响

实验结果表明, 在所选定的反应温度范围内, 载体和 $\text{NiO}/\text{氧化物}$ 催化剂上丙烷氧化脱氢反应的主要产物为 C_3H_6 、 CO 、 CO_2 , 没有出现裂解产物。由表 3-1 可知, MgO 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 具有较大比表面积, 而 La_2O_3 、 CeO_2 、 CaO 比表面积较小。以大比表面积氧化物为载体的催化剂对丙烷氧化脱氢反应催化性能结果示于图 3-6、3-7 中。图 3-8 和 3-9 为载体和 $\text{NiO}/\text{氧化物}$ 催化剂的 H_2 -TPR 图。当 MgO 和 NiO/MgO 为催化剂时, 在反应温度范围内, 在 MgO 上丙烷转化率小于 10%, 丙烯选择性为 20%, 基本保持不变; NiO/MgO 为催化剂时, 丙烷转化率从 3.03% 到 15.05%, 丙烯选择性从 3.78% 缓慢增加到 12.85%。在 H_2 -TPR 图中, 对 MgO 在 580℃ 左右有一个较小的耗 H_2 峰, 对 NiO/MgO 耗 H_2 量很少, 没有耗 H_2 峰, 表明 MgO 和 NiO/MgO 难还原, 所以在丙烷氧化脱氢反应中所提供的氧物种少, 这可能是对丙烷氧化脱氢反应的催化性能弱的主要原因。

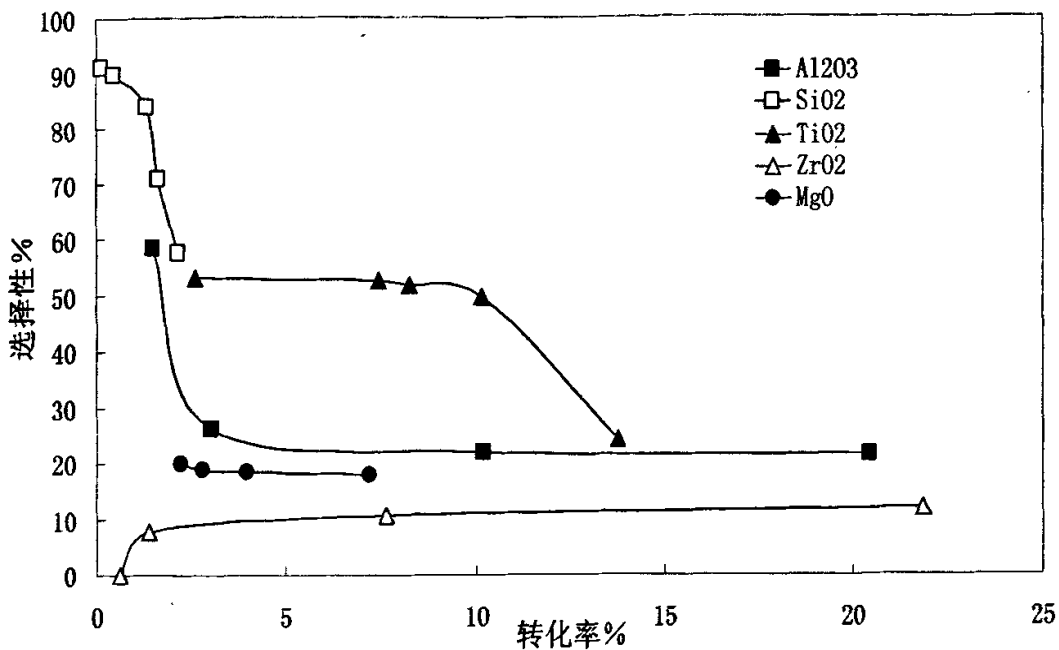


图 3-6 Al₂O₃、SiO₂、TiO₂、ZrO₂、MgO 的丙烷氧化脱氢制丙烯催化性能

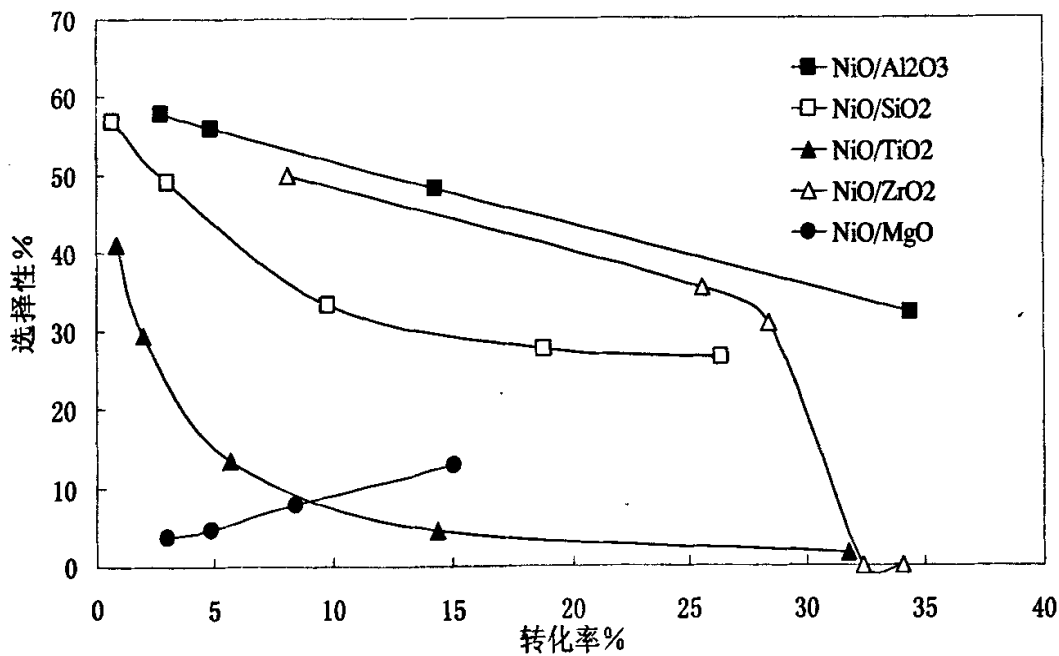


图 3-7 NiO/Al₂O₃、NiO/SiO₂、NiO/TiO₂、NiO/ZrO₂、NiO/MgO 催化剂

上丙烷氧化脱氢制丙烯

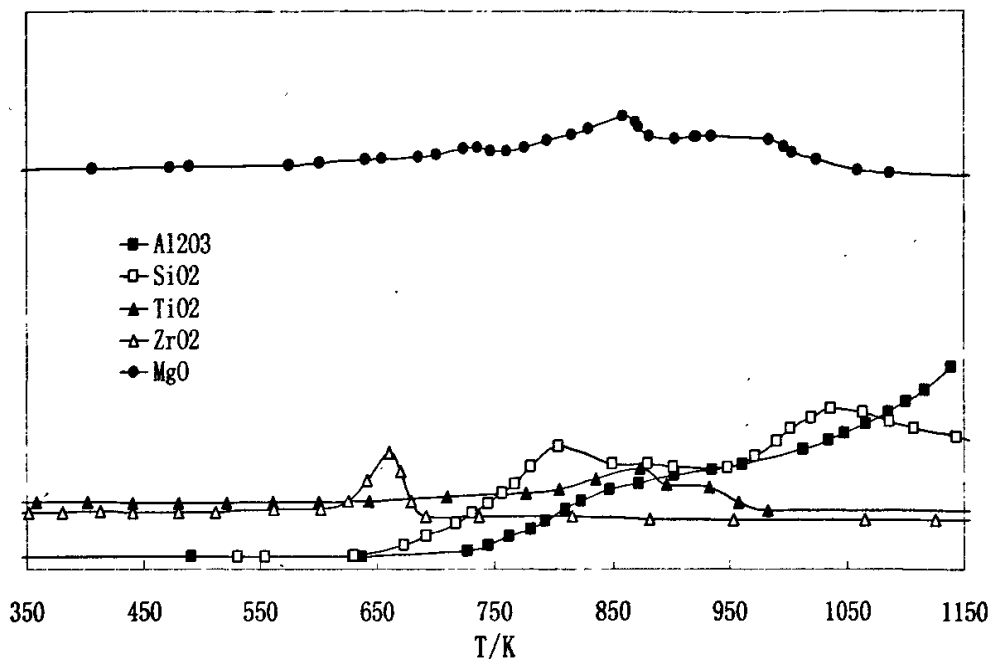


图 3-8 Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 MgO 催化剂 H_2 -TPR 图谱

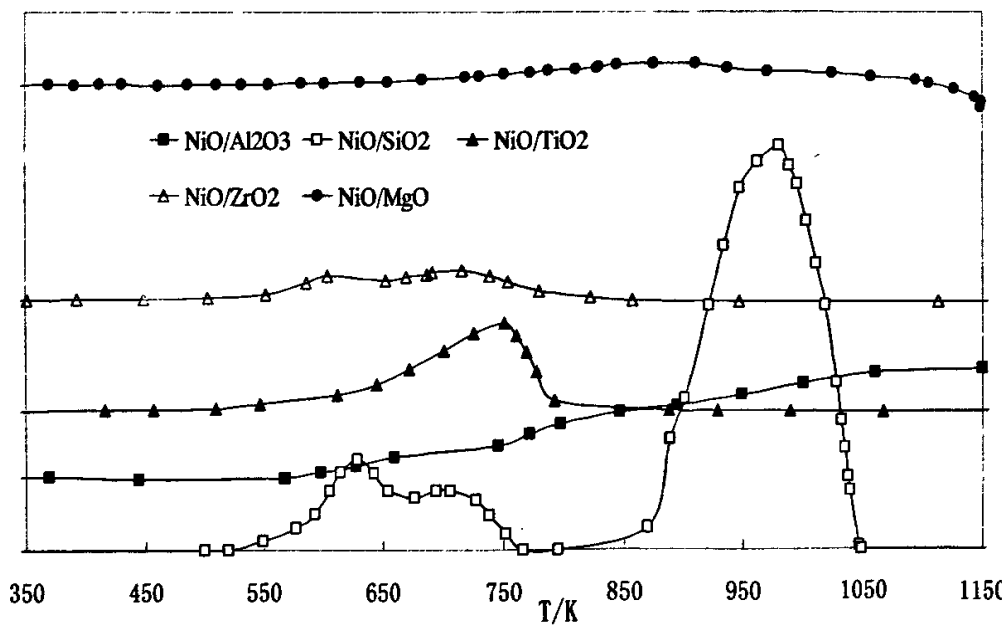


图 3-9 $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 NiO/SiO_2 、 NiO/TiO_2 、 NiO/ZrO_2 、 NiO/MgO 催化剂 H_2 -TPR 图谱

当 Al_2O_3 和 $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为催化剂时, 在 Al_2O_3 上丙烷转化率从 1.48% 到 3.04% 时, 丙烯选择性从 58.63% 迅速下降到 26.42%, 之后丙烷转化率增加到 20.44%, 丙烯选择性为 21.61%, 基本保持不变; $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为催化剂时, 丙烷转化率从 2.76% 到 34.4%, 丙烯选择性从 57.79% 降低到 32.18%。在 H_2 -TPR 图中, 对 Al_2O_3 从 454℃ 开始还原, 没有明显的耗 H_2 峰, 而 $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 从 294℃ 开始还原, 也没有明显的耗 H_2 峰出现, 催化剂开始被还原的温度降低。表明, $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 更易被还原, 这可能是 $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 对丙烷氧化脱氢反应的催化性能优于 Al_2O_3 的主要原因, 也有可能是活性组分负载于大比表面积载体上时, 活性组分能够高度分散使催化性能提高。当 SiO_2 和 NiO/SiO_2 为催化剂时, 在反应温度范围内, 在 SiO_2 上丙烷转化率小于 3%, 丙烯选择性从 91.22% 迅速下降到 57.72%; 在 NiO/SiO_2 上丙烷转化率从 0.65% 到 26.35% 时, 丙烯选择性从 56.89% 下降到 26.5%。在 H_2 -TPR 图中, SiO_2 分别在 530℃ 和 763℃ 左右有两个耗 H_2 峰, 对于 NiO/SiO_2 分别在 255℃、533℃、980℃ 左右有三个耗 H_2 峰, 与 SiO_2 的耗 H_2 峰相比较其高温耗 H_2 峰位置向低温偏移, 且低温耗 H_2 峰面积增大。表明, 当 NiO 负载于 SiO_2 时, NiO 与 SiO_2 相互作用所形成的氧物种, 对丙烯生成有利; 另一方面, 大比表面积载体上 NiO 高度分散, 活性中心数目增多, 这些是丙烷氧化脱氢反应的催化性能增强的主要原因。当 TiO_2 和 NiO/TiO_2 为催化剂时, 在 TiO_2 上丙烷转化率从 2.63% 到 10.16% 时, 丙烯选择性为 50% 左右, 基本保持不变, 当丙烷转化率增加到 13.73% 时, 丙烯选择性下降到 24.49%; NiO/TiO_2 为催化剂时, 丙烷转化率从 0.85% 到 31.77% 时, 丙烯选择性从 41.07% 到 1.69%。在 H_2 -TPR 图中, TiO_2 在 600℃ 有一个较小的耗 H_2 峰, 当 NiO 负载于 TiO_2 时, NiO/TiO_2 的耗 H_2 峰提前至 480℃ 左右, 这与 NiO 与 TiO_2 相互作用产生了 $\text{Ti-Ni-O}[8][9]$ 键有关, 这可能是 NiO/TiO_2 对丙烷氧化脱氢反应的催化活性提高的原因。结合电导测定图可以发现 NiO 的负载提高了 $ds/dP_{\text{O}_2} < 0$ 值, 说明 NiO 的负载增加了氧物种活泼性, 这一点也说明了 NiO 与 TiO_2 有较强的相互作用。另一方面大比表面积的载体对丙烷氧化脱氢反应的催化活性的提高起到作用。当 ZrO_2 和 NiO/ZrO_2 为催化剂时, 在 ZrO_2 上随丙烷转化率增加而丙烯选择性增加, 当丙烷转化率从 1.39% 到 21.84% 时, 丙烯选择性基本保持在 10% 左右; NiO/ZrO_2 为催化剂时, 丙烷转化率从 8.09% 到 28.40% 时, 丙烯选择性从 49.96% 逐渐下降到 30.89%, 丙烷转化率到 32.38% 时, 丙烯选择性迅速下降到 0%。在 H_2 -TPR 图

中, ZrO_2 在 390°C 左右有一个较小的耗 H_2 峰, 而 NiO/ZrO_2 在 330°C 和 545°C 左右有两个耗 H_2 峰, 并且 ZrO_2 的耗 H_2 峰位置正好对应于 NiO/ZrO_2 的两个耗 H_2 峰峰谷位置, 这可能 NiO 与 ZrO_2 相互作用形成 Zr-Ni-O [9] 有关。形成 Zr-Ni-O 键有利于丙烯生成, 当反应温度较高时, NiO 易于还原为 Ni , 加快完全氧化反应的进行, 所以, 丙烷转化率到 32.38% 时, 丙烯选择性迅速下降为 0%; 结合电导测定图还发现, 催化剂 $\text{ds}/\text{dP}_{\text{O}_2} > 0$ 越高, H_2 -TPR 谱图中还原峰的温度越低, 这说明氧化物越活泼, 催化剂低温丙烷转化率越高, 这与催化性能测定结果一致。XRD 的分析证明, 反应后的 NiO/ZrO_2 中确有金属镍存在。另一方面, 也说明了 Ti-Ni-O 和 Zr-Ni-O 中 M-O 键强度的不同。产生这种情况的原因是 ZrO_2 和 TiO_2 的比表面积大小不一样外, 半导体类型、酸度、氧化还原性质不同有关。

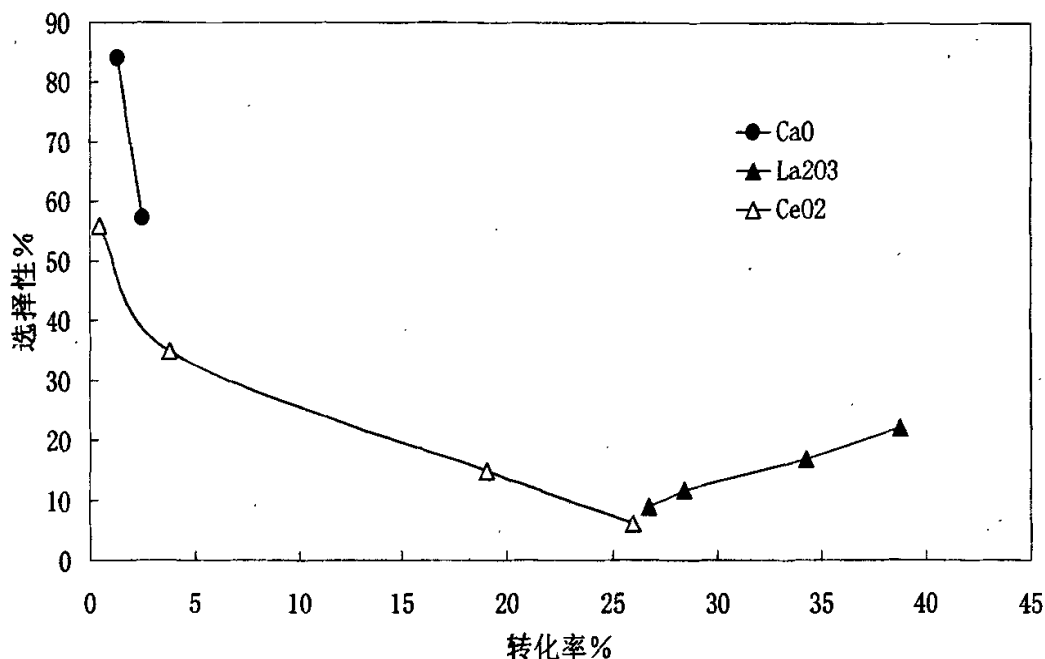


图 3-10 CaO 、 La_2O_3 、 CeO_2 的丙烷氧化脱氢反应性能

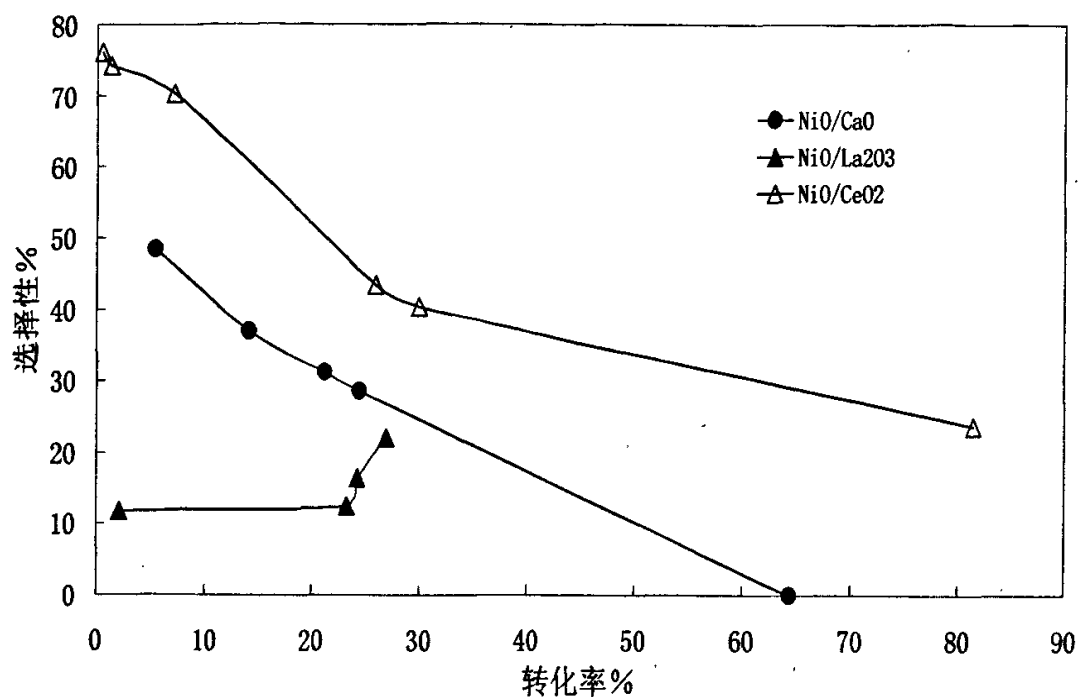


图 3-11 NiO/CaO、NiO/La₂O₃、NiO/CeO₂ 催化剂上丙烷氧化脱氢制丙烯

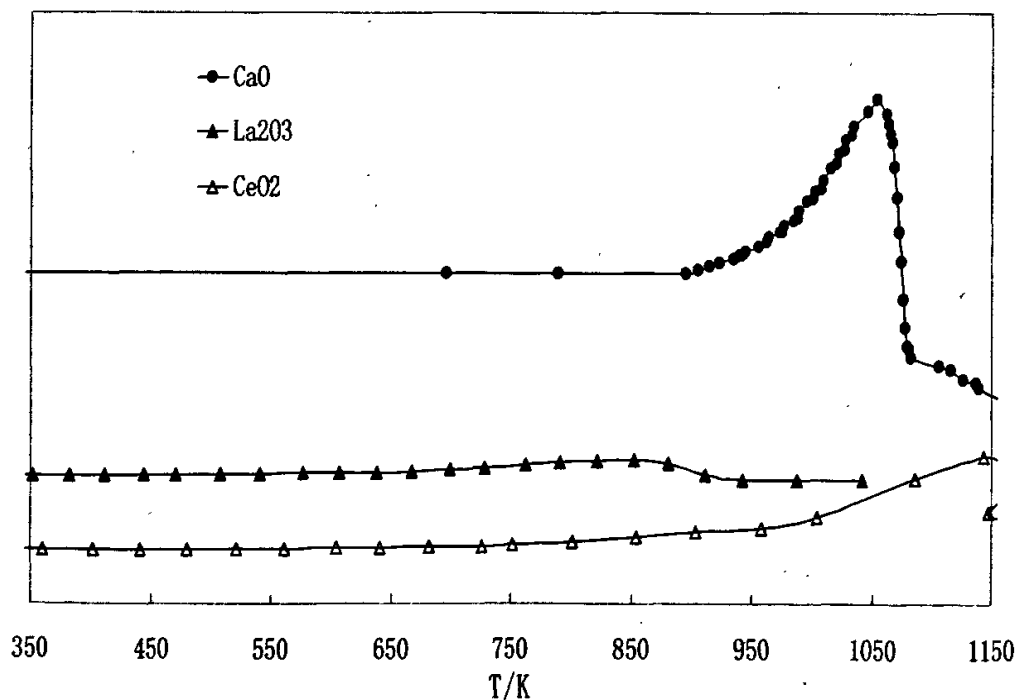
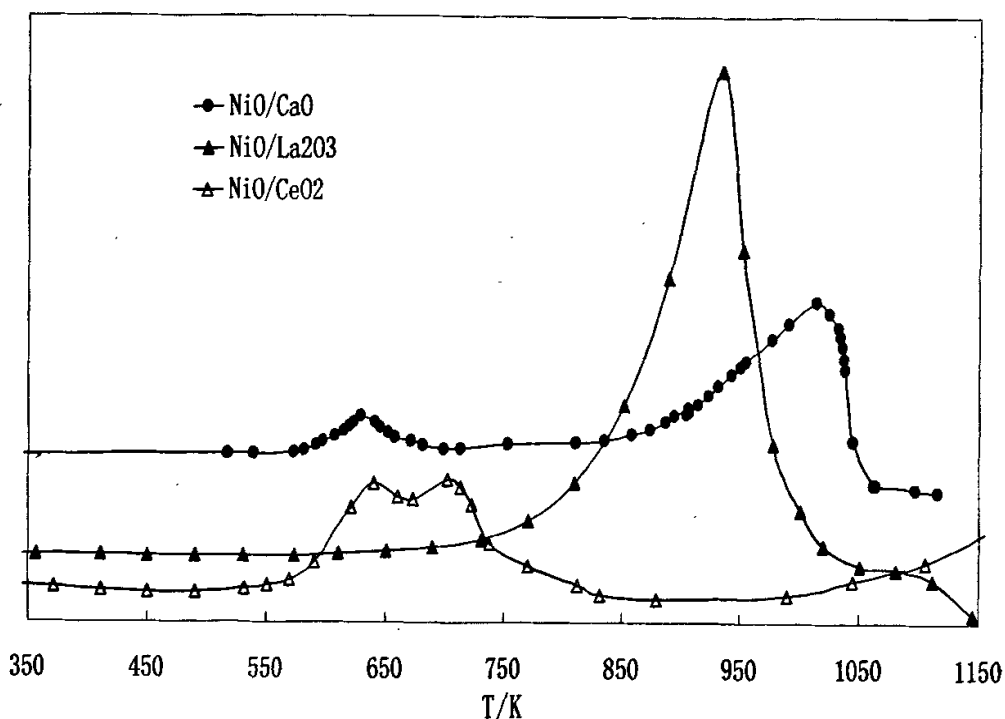


图 3-12 CaO、La₂O₃、CeO₂ 催化剂 H₂-TPR 图谱

图 3-13 NiO/CaO、NiO/La₂O₃、NiO/CeO₂ 催化剂 H₂-TPR 图谱

以小比表面积氧化物为载体的催化剂对丙烷氧化脱氢反应催化性能结果示于图 3-10、3-11 中。图 3-12 和 3-13 为载体和 NiO/氧化物催化剂的 H₂-TPR 图。当 CaO 为催化剂时，丙烷转化率小于 3%，丙烯选择性从 84.02% 下降到 57.33%；NiO/CaO 为催化剂时，丙烷转化率从 5.31% 到 64.39% 时，丙烯选择性从 48.60% 下降到 0。在 H₂-TPR 图中，CaO 在 781℃ 出现一个耗 H₂ 峰，NiO/CaO 分别在 356℃ 和 840℃ 出现两个耗 H₂ 峰，与 CaO 的耗 H₂ 峰相比较其高温耗 H₂ 峰位置低温偏移，且低温出现一个耗 H₂ 峰。表明，当 NiO 负载于 CaO 时，NiO 与 CaO 发生相互作用释放对丙烷氧化脱氢反应有益的氧物种，这可能是对丙烷氧化脱氢反应的催化性能增强的主要原因。当 La₂O₃ 和 NiO/La₂O₃ 为催化剂时，在 La₂O₃ 上丙烷转化率从 26.68% 到 38.76% 时，丙烯选择性从 8.9% 增加到 22.34%；NiO/La₂O₃ 上丙烷转化率从 2.04% 到 23.22% 时，丙烯选择性基本保持在 12% 左右，当丙烷转化率增加到 26.90% 时，丙烯选择性迅速增加到 22.09%。由 H₂-TPR 图可知，La₂O₃ 还原性很弱，耗 H₂ 量很少，而对 NiO/La₂O₃ 来说，在 660℃ 出现一个非常大的耗 H₂ 峰，这可能是 NiO 与 La₂O₃ 相互作用产生尖晶石结

构的 LaNiO_3 [10] 有关, 这也是 $\text{NiO}/\text{La}_2\text{O}_3$ 在高温时对丙烷氧化脱氢反应具有良好的催化性能的原故, 从电导测定图可以发现, p -型半导体 NiO 与 p -型半导体 La_2O_3 的 p - p 调变使 $ds/dP_{\text{O}_2} > 0$ 值降低, 这也说明了这一点。图 3-14 显示, 当丙烷转化率 10% 和 20% 时, NiO /氧化物中, NiO/CeO_2 的催化性能最好, 其丙烯选择性分别为 66.40% 和 52.30%。在 H_2 -TPR 图中, NiO/CeO_2 从 277℃ 开始还原在 367℃ 和 429℃ 出现驼峰式的双峰。另一方面, 在电导测定图中, p -型半导体 NiO 与 n -型半导体 CeO_2 之间的相互调变增加了 $ds/dP_{\text{O}_2} < 0$ 值, 增加了氧物种的活泼性。表明, NiO 与 CeO_2 相互作用形成固融体释放出对丙烷氧化脱氢反应有利的氧物种, 这可能是对丙烷氧化脱氢反应的催化性能强的主要原因。文献报道 [11], 该固融体为丙烷氧化脱氢反应的活性位, 但其催化性能随在 Ce/Ni 比例发生变化。在 $\text{Ce}_m\text{Ni}_n\text{O}$ 系列催化剂中 CeNi_2O 催化剂在 275℃、 $V(\text{C}_3\text{H}_6)/V(\text{O}_2)=0.7$ 、空速 5.5L/h 的条件下, 丙烷转化率为 12.8% 时, 丙烯选择性高达 82.7%。由以上讨论可知, NiO /氧化物催化剂体系中, 当载体的比表面积、酸碱性、氧化还原性、以及电导类型不同时, 负载型催化剂具有不同的结构, 其物理、化学性质差别也较大。对丙烷氧化脱氢反应的催化性能不同。

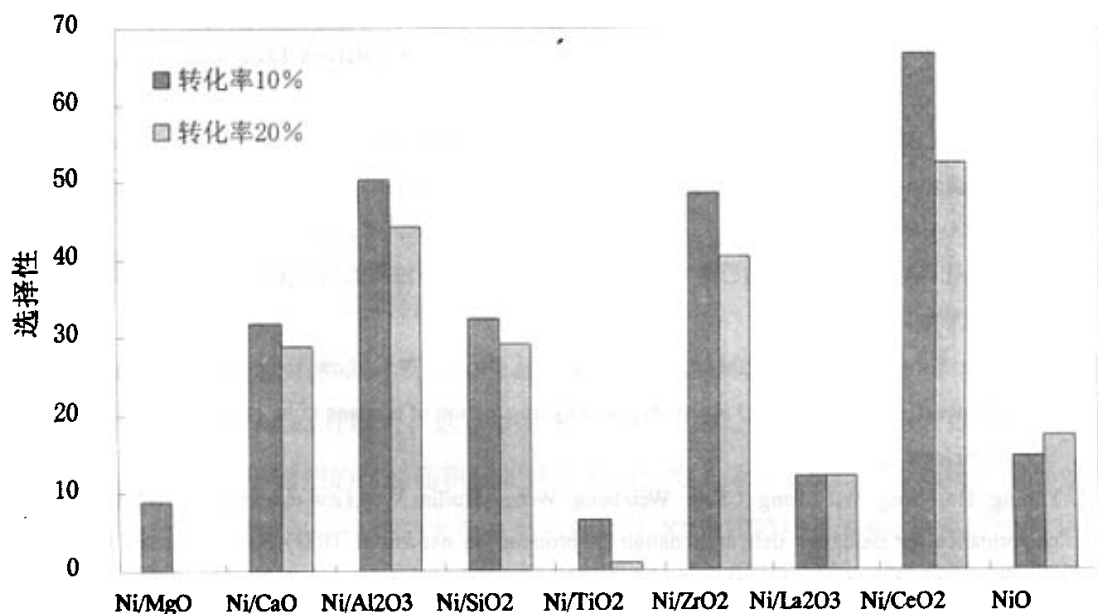


图 3-14 转化率一定时 NiO /氧化物催化剂上丙烯选择性

3.3 小结

当 NiO 负载于氧化物载体上后,与载体作用产生对丙烷氧化脱氢制丙烯反应有利的氧物种,增加活性中心数目,提高丙烷氧化脱氢反应的活性和丙烯选择性。载体的半导体类型、酸性、氧化还原性、比表面积等性质对所形成 NiO/氧化物催化剂的氧物种的生成及其反应性能有影响。

参考文献:

- [1] G.A.Martin,V.Ducarme. Oxidative Conversion of Methane and C₂ Hydrocarbons on Oxides: Homogeneous versus Heterogeneous Process [J]. *Applied Catalysis*,1989,47: 287-297
- [2] 陈铜,李文钊,于春英.氧化镍与载体相互作用对乙烷氧化脱氢的影响 [J]. *物理化学学报*,1999,15,7,613-619
- [3] 陈铜,李文钊,于春英.乙烷在氧化镍上催化氧化脱氢的反应机理研究. *化学学报* [J]. 1999,57,986-991
- [4] Y.Schuurman,V. Ducarme, Chen Tong, Low temperature oxidative dehydrogenation of ethane over catalysts based on group VIII metals [J], *Appl.Catal.*,1997,,227-235
- [5] B. Zhaorigetu, Li Wenzhao,Kieffer Roger, et al. Synergetic effect between NiO and Ni₃V₂O₈ in propane oxidative dehydrogenation [J]. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 2002,75(2): 275-287.
- [6] B. Zhaorigetu, Wenzhao Li, Hengyong Xu, et al.. Correlation between the characteristics and catalytic performance of Ni-V-O catalysts in oxidative dehydrogenation of propane [J]. *Catalysis Letters*, 2004, 94(1-2):125-129.
- [7] 杨宏.二氧化碳氧化乙烷脱氢制乙烯-低温 Cr 系催化剂和反应过程的研究[D]. 大连:中国科学院大连化学物理研究所,2001.
- [8] Ying Wu, Yiming He, Tong Chen, Weizheng Weng, Huilin Wan. Low temperature catalytic performance of nanosized TiNiO for oxidative dehydrogenation of propane to propene[J]. *Applied Surface Science*, 2005.
- [9] Yiming He, Ying Wu, Tong Chen, Weizheng Weng, Huilin Wan,Low-temperature catalytic performance for oxidative dehydrogenation of propane on nanosized Ti(Zr)-Ni-O prepared by modified sol-gel method [J]. *Catalysis Communications* 2006,7:268-271.
- [10] 照日格图.丙烷氧化脱氢制丙烯研究[D]. 大连:中国科学院大连化学物理研究所,2001.
- [11] 刘永梅. 丙烷氧化脱氢制丙烯纳米催化剂的制备、表征及应用[D].上海:复旦大学,2004.

第四章 丙烷氧化脱氢制丙烯 V_2O_5 /氧化物催化剂的研究

引言

随着对丙烷氧化脱氢制丙烯反应的研究不断深入,越来越多的催化剂体系被人们所熟知。所研究体系大致集中在钒基催化剂、钼基催化剂、磷酸盐类催化剂、稀土催化剂。尤其是以钒基催化剂的研究更为显著,其种类繁多,合成,表征方法也不断完善[1-7]。H.H. Kung 等人曾经报道 V-Mg-O 催化剂上达到 20%的丙烯收率[8, 9]。并且人们较系统地研究了 V/Mg 比、制备方法、不同活性相的形成、掺杂离子等对丙烷氧化脱氢反应催化性能的影响,并用各种手段较详细地表征了催化剂[10-21]。表明, VO_x 是催化剂的活性位。配位数高的钒导致丙烯的深度氧化。高度分散孤立四面体 VO_4 能提供有限的活性氧物种和吸附的烷烃反应,丙烯选择性较高。Mamedov 等[22]总结了传统的钒基催化剂对烷烃氧化脱氢反应也得到了相同的结果。 V_2O_5 属酸性氧化物,催化活性高选择性低,所以常用负载型 V_2O_5 为催化剂,与非负载型催化剂相比,具有更高的机械强度,更好的热稳定性,并且载体的使用可以抑制深度氧化,提高活性和选择性。

本章以 MgO 、 CaO 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 La_2O_3 、 CeO_2 为载体,浸渍法制备 V_2O_5 /氧化物 (V_2O_5 负载 5% 物质的量) 系列催化剂,用 BET、XRD、 H_2 -TPR、电导等技术表征催化剂,并研究了其对丙烷氧化脱氢制丙烯的催化性能。

4.1 BET、XRD、电导结果

氧化物与负载型催化剂的比表面积数据列于表 4-1。当把 V_2O_5 负载于 CeO_2 时,催化剂比表面积略有增大,这可能与催化剂的制备过程中产生新的物相有关。其余 V_2O_5 /氧化物催化剂的比表面积较载体比表面积均下降,其原因可能是活性组分分散在载体表面填充了氧化物的表面空隙所致[23]。XRD 实验结果表明,用浸渍法把 V_2O_5 负载于 MgO 、 CaO 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 La_2O_3 、 CeO_2 上后,没有发现新物相的形成和 V_2O_5 ,这可能是少量 V_2O_5 与载体作用形成化合物或 V_2O_5 在载体表面高度分散的缘故。

表 4-1 催化剂的比表面积

催化剂	V ₂ O ₅	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	MgO	ZrO ₂	La ₂ O ₃	CaO	CeO ₂
BET m ² /g	4.20	643.08	273.90	84.19	74.85	40.87	13.44	10.00	4.60
催化 剂		V ₂ O ₅ / SiO ₂	V ₂ O ₅ / Al ₂ O ₃	V ₂ O ₅ / TiO ₂	V ₂ O ₅ / MgO	V ₂ O ₅ / ZrO ₂	V ₂ O ₅ / La ₂ O ₃	V ₂ O ₅ / CaO	V ₂ O ₅ / CeO ₂
BET m ² /g		384.13	257.80	48.44	66.78	39.79	11.94	8.14	6.00

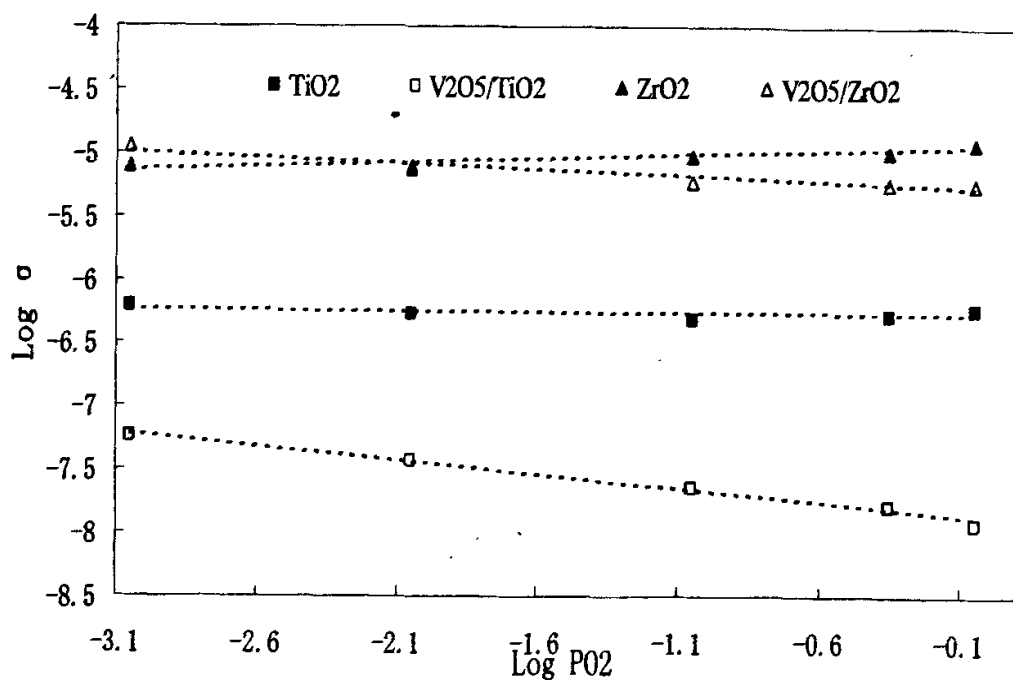
图 4-1 TiO₂、V₂O₅/TiO₂、ZrO₂、V₂O₅/ZrO₂ 催化剂的电导率和氧分压图

图 4-1 中, 各催化剂的 $\log \sigma$ 与 $\log P_{O_2}$ 有很好的线性关系。TiO₂ 的 $ds/dP_{O_2} < 0$ 为 n-型半导体, ZrO₂ 的 $ds/dP_{O_2} > 0$ 为 p-型半导体。当把 n-型半导体 V₂O₅ 负载于上述氧化物时, V₂O₅/TiO₂ 仍为 n-型半导体但其斜率降低, V₂O₅/ZrO₂ 仍为 p-型半导体并且斜率降低。

4.2 催化剂的催化性能

4.2.1 载体对丙烷氧化脱氢制丙烯 V_2O_5 催化剂的影响

由图 4-2 可看出,随着丙烷转化率的增加 Al_2O_3 、 V_2O_5 、 V_2O_5/Al_2O_3 上丙烯选择性均呈下降趋势。当丙烷转化率分别为 10%、20%时, Al_2O_3 、 V_2O_5 、 V_2O_5/Al_2O_3 上丙烯选择性分别为 22.20%、49.50%、66.00%和 21.54%、28.50%、48.70%。 V_2O_5/Al_2O_3 上丙烷氧化脱氢催化性能明显好于 Al_2O_3 、 V_2O_5 ; 表明,当把 V_2O_5 负载于 Al_2O_3 上后,可提高丙烷氧化脱氢反应的活性和丙烯选择性。

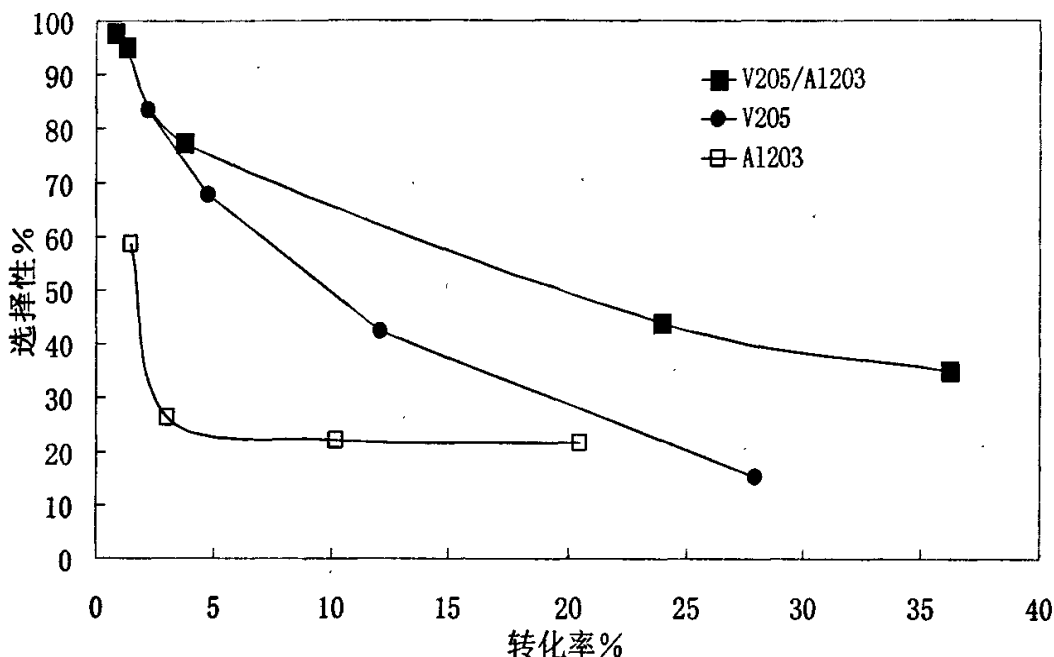


图 4-2 V_2O_5 、 Al_2O_3 、 V_2O_5/Al_2O_3 催化剂对丙烷氧化脱氢制丙烯催化性能

4.2.2 不同载体对丙烷氧化脱氢制丙烯 V_2O_5 催化剂的影响

实验结果表明,在所选定的反应温度范围内,载体和 V_2O_5 /氧化物催化剂上丙烷氧化脱氢反应的主要产物为 C_3H_6 、 CO 、 CO_2 , 没有出现裂解产物。由表 4-1 可知, Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 MgO 具有较大比表面积,而 CaO 、 La_2O_3 、 CeO_2 比表面积较小。以大比表面积氧化物为载体的催化剂对丙烷氧化脱氢反应催化性能结果示于图 4-3。随着反应温度的升高, V_2O_5/Al_2O_3 、 V_2O_5/SiO_2 、 V_2O_5/ZrO_2 、 V_2O_5/MgO 上丙烷转化率增加,丙烯选择性降低。但是 V_2O_5/TiO_2 上随丙烷转化率的增加而丙烯选择

性增加。在 V_2O_5 /氧化物催化剂中, 载体不同时, 催化剂对丙烷氧化脱氢性能不同。以 V_2O_5/Al_2O_3 为催化剂时, 丙烷转化率从 0.78% 缓慢增加到 3.78% 而后迅速增加到 36.21%, 丙烯选择性从 97.78% 迅速降低到 35.50%。与乙烷氧化脱氢反应结果[24]比较发现, V_2O_5/Al_2O_3 对乙烷氧化脱氢反应高温时有较高的乙烷转化率, 但乙烯选择性较低, 如 600℃, 乙烷转化率 95% 时, 乙烯选择性为 6%, 并且乙烯选择性随乙烷转化率增加而乙烯选择性降低, 这种现象与丙烷氧化脱氢制丙烯反应中情况基本相同。这可能与乙烷和丙烷被活化机理类似有关。以 V_2O_5/SiO_2 为催化剂时, 丙烷转化率从 4.04% 到 28.48%, 丙烯选择性从 53.70% 缓慢降低到 28.60%。A. Klisin'ska 等人[25]报道, V_2O_5/SiO_2 上丙烷转化率从 3.80% 到 16.32%, 丙烯选择性从 43.34% 缓慢降低到 12%, 这种现象与所制备催化剂的比表面积有关, 本工作制备的 V_2O_5/SiO_2 比表面积为 $384.13 \text{ m}^2/\text{g}$, 而 A. Klisin'ska 等[25]制备的 V_2O_5/SiO_2 比表面积为 $116.60 \text{ m}^2/\text{g}$ 。以 V_2O_5/TiO_2 为催化剂时, 丙烷转化率从 12.02% 迅速增加到 27.86% 之后缓慢增加到 29.92%, 丙烯选择性从 14.33% 缓慢增加到 28.81%。以 V_2O_5/ZrO_2 为催化剂时, 丙烷转化率从 0.9% 迅速增加到 31.80% 之后缓慢增加到 32.90%, 丙烯选择性从 46.20% 到 40.15%, 之后缓慢降低到 27.80%。Mahuya De 等人[26]报道, 在 385℃–400℃ 范围内, V_2O_5/ZrO_2 上丙烷转化率从 8.90% 到 15.40% 时, 丙烯选择性从 27.34% 到 21.44%, 丙烷转化率增加到 21.48% 时丙烯选择性为 19.22%。以 V_2O_5/MgO 为催化剂时, 丙烷转化率从 1.46% 到 29.98%, 丙烯选择性从 51.35% 降低到 35.50%。A. Klisin'ska 等人[25]报道, V_2O_5/MgO 上丙烷转化率从 10.11% 到 22.42% 时, 丙烯选择性从 31.26% 缓慢降低到 23.62%。这种现象可能是载体来源的选择不同而导致。本工作所用的 MgO 为溶胶凝胶法制备而 A. Klisin'ska 等人所用为商业所用 MgO 。当丙烷转化率为 20% 时, V_2O_5/Al_2O_3 、 V_2O_5/MgO 、 V_2O_5/ZrO_2 、 V_2O_5/SiO_2 、 V_2O_5/TiO_2 上丙烯选择性分别为 49.80%、39.10%、36.80%、34.20%、15.40%。这与 T. Blasco 等人[27]报道的催化性能顺序相同。表明, 酸性氧化物 V_2O_5 与碱性氧化物作用生成稳定的化合物, 使催化剂催化性能明显提高。

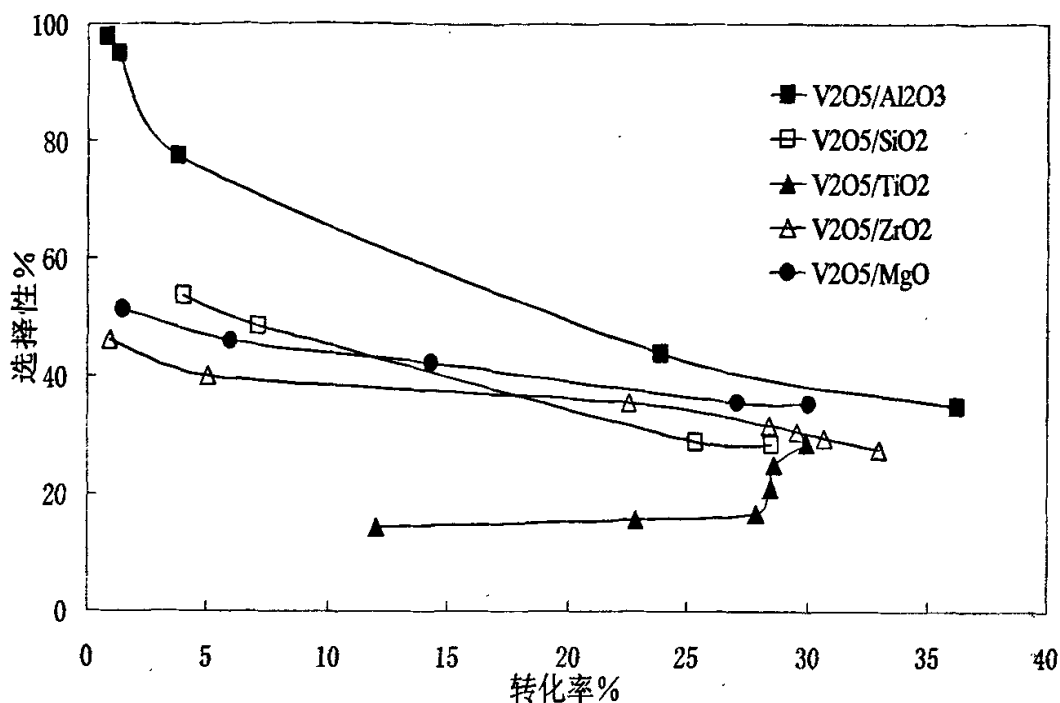


图 4-3 V_2O_5/Al_2O_3 、 V_2O_5/SiO_2 、 V_2O_5/TiO_2 、 V_2O_5/ZrO_2 、 V_2O_5/MgO 上
丙烷氧化脱氢反应性能

以小比表面积氧化物为载体的催化剂对丙烷氧化脱氢反应催化性能结果示于图 4-4 中。以 V_2O_5/CaO 为催化剂时，在 V_2O_5/CaO 上丙烷转化率小于 5%，丙烯选择性从 47.99% 下降到 32.81%。R.X.Valenzuela[28] 等人报道，单位比表面积上 $V-Ca-O(V_2O_5 24wt\%)$ 有很高的丙烷转化率，但其对丙烷氧化脱氢反应活性较弱，丙烷转化率低于 5%，丙烯选择性从 78% 迅速降低到 43%。这结果可能与活性组分负载量不同有关。以 V_2O_5/La_2O_3 为催化剂时， V_2O_5/La_2O_3 上丙烷转化率从 3.81% 到 23.17% 时，丙烯选择性为 10% 左右，基本保持不变，当丙烷转化率增加到 34.06% 时，丙烯选择性迅速增加到 30.81%。这结果与阿古拉[29]所报道的相比较，在高温时， V_2O_5/La_2O_3 上有较高的丙烷转化率和丙烯选择性。这可能碱性较强的 La_2O_3 上 V 的加入不仅调整了催化剂的氧化还原性能而且覆盖了表面相对较强的碱性位而提高了对丙烷氧化脱氢催化性能。在以 V_2O_5/CeO_2 为催化剂时， V_2O_5/CeO_2 上丙烷转化率从 0.52% 到 12.11%，丙烯选择性从 95.55% 迅速降到 26.64%。C.T. Au[30] 等人以柠檬酸盐法制备了 $CeVO_4$ (atomic ratio 1:

1), CeVO_4 上丙烷转化率从2.51%到7.88%, 丙烯选择性从71.70%迅速降低到43.62%。并推测 $\text{V}^{4+}/\text{V}^{3+}$ 和 $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$ 价电子对的氧化还原有利于丙烷氧化脱氢反应。

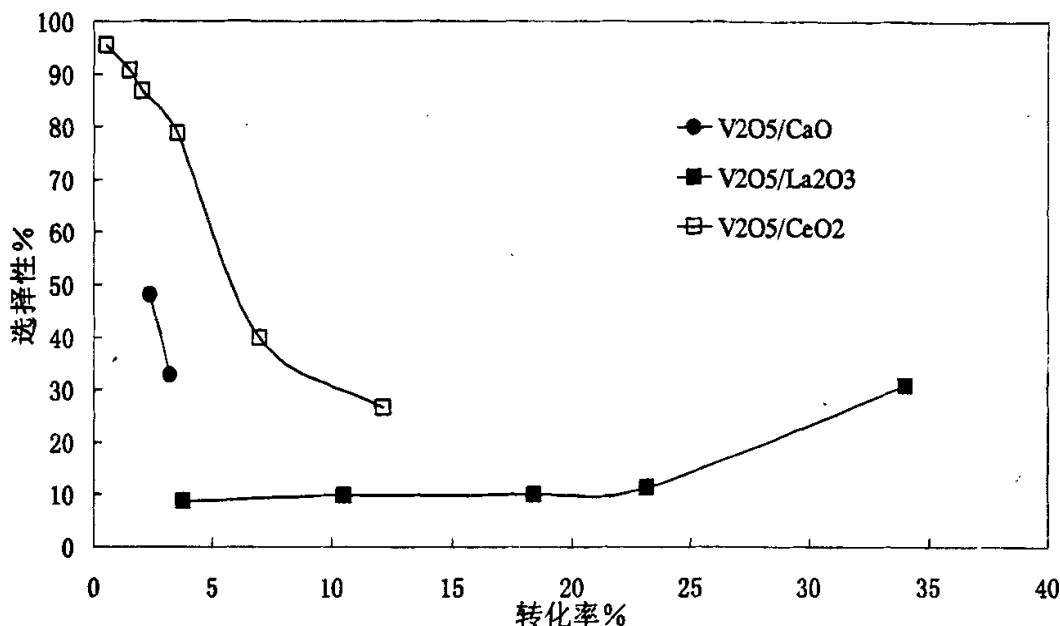


图 4-4 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{CaO}$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{CeO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{La}_2\text{O}_3$ 上丙烷氧化脱氢反应性能

4.3 催化剂氧化还原性与催化性能

不同氧化物的还原程度和释放氧物种的难易程度是不同的。在 H_2 -TPR 实验中被还原的氧物种包括部分可动氧和部分或全部晶格氧。文献[31]报道, 一般认为可动氧为活性氧物种时丙烯的选择性增加, 晶格氧为活性氧物种时反应温度高, 产物易被深度氧化。陈铜[32, 33]等认为非化学计量氧是烷烃选择氧化反应的活性氧物种, 而晶格氧是完全氧化反应的活性氧物种, 并提出 600°C 以下的低温耗 H_2 峰一般对应可动氧, 而 700°C 以上的高温还原所对应的是晶格氧。以大比表面积氧化物为载体的催化剂 H_2 -TPR 实验结果示于图 4-5, 以小比表面积氧化物为载体的催化剂 H_2 -TPR 实验结果示于图 4-6。在图 4-5 中, 在 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{ZrO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{MgO}$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ 上耗 H_2 峰位置为别对应于 322°C 、 338°C 、 397°C 、 430°C 、 438°C , 其被还原温度都低于 600°C 。表明, 活性氧物种为可动氧并且低温时这些催化剂容易释放氧物种, 因此这些催化剂在低温表现出较其它催化剂高的丙烷催化活性, 结合 H_2 -TPR

实验结果,耗 H_2 峰的温度越低,这说明氧物种越活泼,催化剂低温丙烷转化率越高,丙烯选择性越低,这与催化性能测定结果一致。在图 4-5 中,耗 H_2 峰面积大小的依次为 V_2O_5/ZrO_2 、 V_2O_5/MgO 、 V_2O_5/SiO_2 、 V_2O_5/Al_2O_3 、 V_2O_5/TiO_2 , 表明 V_2O_5/ZrO_2 、 V_2O_5/MgO 、 V_2O_5/SiO_2 、 V_2O_5/Al_2O_3 、 V_2O_5/TiO_2 其可动氧含量逐渐减少,这与活性测试结果基本一致。400℃时, V_2O_5/ZrO_2 、 V_2O_5/MgO 、 V_2O_5/SiO_2 、 V_2O_5/Al_2O_3 、 V_2O_5/TiO_2 上丙烷转化率分别为 28.39%、5.95%、2.86%、1.27%、27.86%。这种现象可能与 V_2O_5/TiO_2 的表面氧物种易被还原有关。在图 4-6 中, V_2O_5/CaO 在 767℃左右有一个较大耗 H_2 峰, V_2O_5/CeO_2 分别在 747℃和 878℃有两个耗 H_2 峰, V_2O_5/La_2O_3 基本上没有耗 H_2 峰。其耗 H_2 峰都高于 700℃,表明,丙烷氧化脱氢反应中催化剂提供活性氧物种的量小、活性低。由此可以推测,这些催化剂在丙烷氧化脱氢反应中表现的催化性能低,活性测试结果证明了这一点。

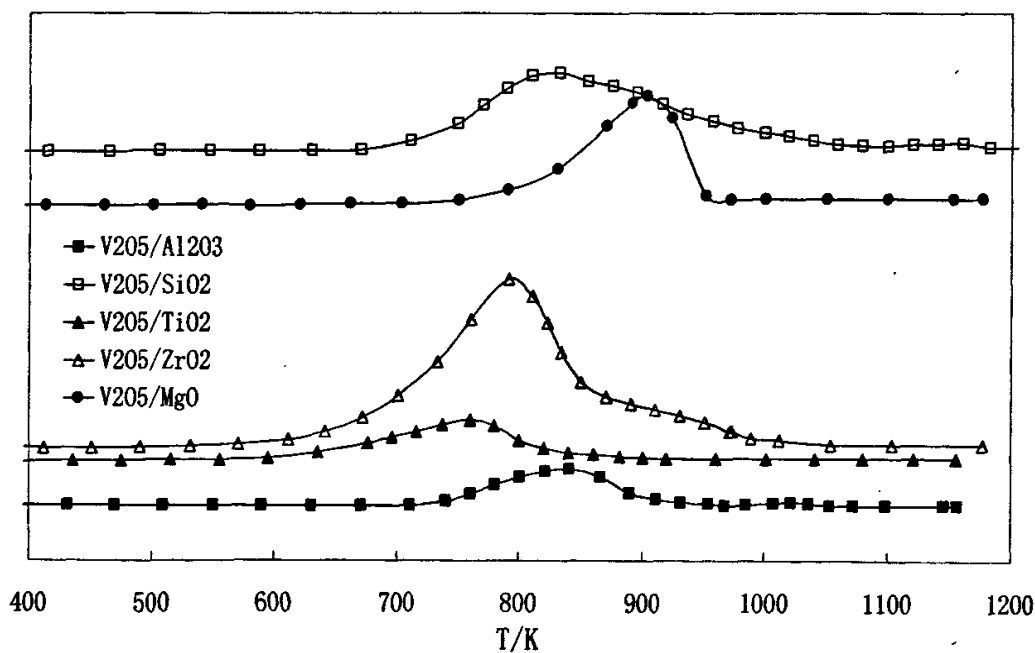
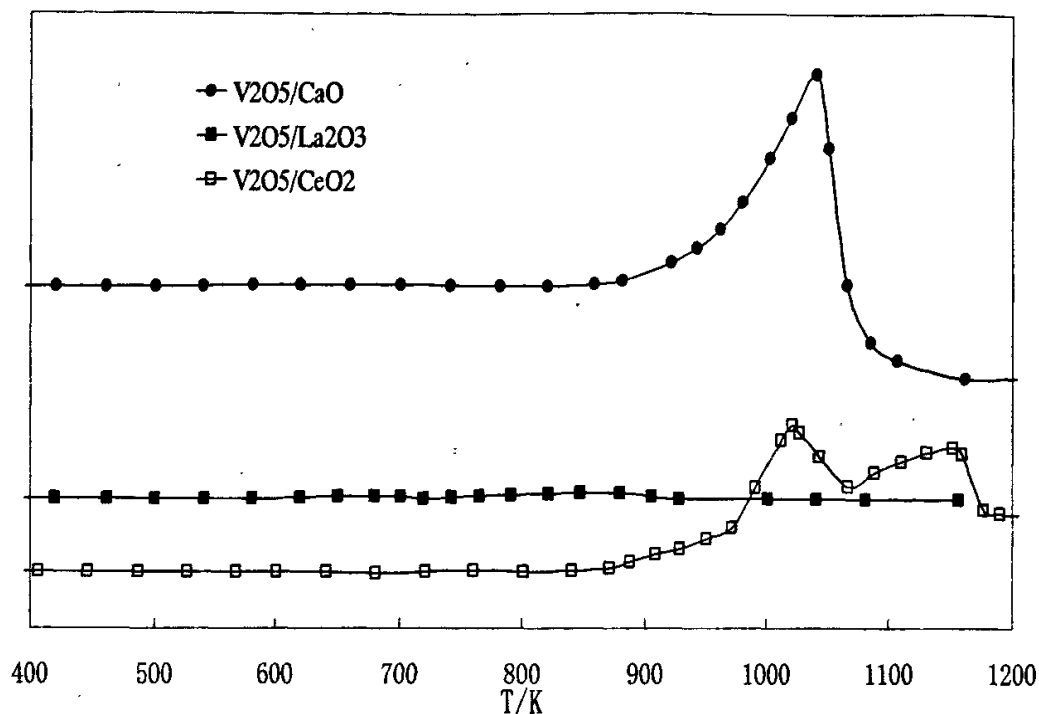


图 4-5 V_2O_5/Al_2O_3 、 V_2O_5/SiO_2 、 V_2O_5/TiO_2 、 V_2O_5/ZrO_2 、 V_2O_5/MgO

催化剂 H_2 -TPR 图谱

图 4-6 V₂O₅/CaO、V₂O₅/CeO₂、V₂O₅/La₂O₃ 催化剂 H₂-TPR 图谱

4.4 小结

当把活性组分 V₂O₅ 负载于大比表面积的氧化物载体上时, 其催化性能明显提高, 负载于较小比表面积的载体上时, 催化性能基本没有变化。当把活性组分负载于载体上时, 活性组分分散较均匀, XRD 测试没有发现新物相和 V₂O₅ 的特征衍射峰。通过 H₂-TPR 研究, 发现载体性质的不同, 使所形成负载型催化剂具有的活性氧物种的量和反应性能均不同。

参考文献:

- [1] Seshan K, Swaan H M, Smits R H H, et al., Oxidative Dehydrogenation of alkanes over alkali and alkaline earth orthovanadates, New Developments in Selective Oxidation[J], Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 1990:505-512.
- [2] Castiglioni j, Piox P, Kieffer R, Oxidative dehydrogenation of propane in the presence of rare earth vanadates [J]. Stud. Surf. Sci. Catal. 1992, 75:2309-2312.
- [3] Corma A, Lopez Nieto J M, Parades N, Influence of the preparation methods of V-Mg-O catalysts on their catalytic properties for the oxidative dehydrogenation of propane[J]. J. Catal., 1993, 144:425-438.

- [4] Andersson S L T. Kinetic study of the oxidative dehydrogenation of propane over vanadia supported on amorphous AlPO_4 [J]. *Catal., A: General*, 1994, 112: 209-218.
- [5] Eon J G, Olier R, Volta J C, Oxidative dehydrogenation of propane on Al_2O_3 supported vanadium oxides[J]. *J. Catal.*, 1994, 145: 318-326.
- [6] Blasco T, Concepcin P, Lpez Nieto J M, et al. Preparation, characterization, and catalytic properties of VAPO-5 for the oxydehydrogenation of propane[J]. *J. Catal.*, 1995, 152: 1-17.
- [7] Lindblad T, Rebenstorf B, Yan Z G, et al. Characterization of vanadia supported on amorphous AlPO_4 and its properties for oxidative dehydrogenation of propane, *Appl. Catal., A: General*, 1994, 112: 187-208.
- [8] Kimmai T, Nguyen, H. H. Kung. Analysis of the surface-enhanced homogeneous reaction during oxidative dehydrogenation of propane over a V-Mg-O catalyst[J]. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1991, 30: 352-361.
- [9] K. T. Nguyen, H. H. Kung. Generation of Gaseous radical by a V-Mg-O catalyst during oxidative dehydrogenation of propane[J]. *J. Catal.*, 1990, 122: 415-428.
- [10] Cadus Luis E., Abello Maria C., Gomez Manuel F, et al.. Oxidative dehydrogenation of propane over Mg-Mo-O catalysts [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1996, 35(1): 14.
- [11] Gao.Xingtao, Xin Qin, Guo.Xie xian, Support effects on magnesium- vanadium mixed oxides in the oxidative dehydrogenation of propane [J]. *Appl. Catal. A: General*, 1994, 114: 197-205.
- [12] Fang Zhimin, Weng Weizheng, Wan Huilin, et al. Biphasic synergy catalysis of the oxidative dehydrogenation of propane over VMgO catalysts[J]. *Journal of Molecular Catalysis(China)*. 1995, 9(6): 401-410.
- [13] 方智敏,翁维正. 丙烷氧化脱氢 VMgO 催化剂双相协同催化作用和活性位的研究[J]. *科学通报*, 1996, 41 (20): 1919-1920.
- [14] V. Soenen, J. M. Herrmann, J. C. Volta. In situ electrical characterization of magnesium vanadate reference phase (meta- MgV_2O_6 , pyro- $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ and ortho- $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$) used in oxidative dehydrogenation of propane to propene[J]. *J. Catal.*, 1996, 159: 410-417.
- [15] S. R. G. Carrazán, C. Peres, J. P. Bernard, et al. catalytic synergy in the oxidative dehydrogenation of propane over MgVO catalysts[J]. *J. Catal.*, 1996, 158: 452-476.
- [16] A. Pantazidis, S. A. Bucholz, H. W. Zanthoff, et al. ATAP reactor investigation of the oxidative dehydrogenation of propane over a V-Mg-O catalyst[J]. *Catal. Today*, 1998, 40: 207-214.
- [17] A. Pantazidis, A. Burrows, C. J. Kiely, et al. Direct evidence of active surface reconstruction during oxidative dehydrogenation of propane over VMgO catalyst[J]. *J. Catal.*, 1998, 177: 325-334.
- [18] 方智敏,翁维正,万惠霖,等. 丙烷氧化脱氢 VMgO 催化剂活性位的研究[J]. *厦门大学学报(自然科学版)*, 1998, 37(4): 525-531.
- [19] 关乃佳,刘月霞,张建祥,等. 丙烷在 VMgO 氧化物上氧化脱氢及氧分压对乙烯生成. *南开大学学报: 自然科学版*. 1997, 30(1). 105-106, 112.

- [20] Chao Zi-Sheng, Ruckenstein Eli. V-Mg-O prepared via a mesoporous pathway: A low-temperature catalyst for the oxidative dehydrogenation of propane to propene[J]. *Catalysis Letters*, 2004, 94(3-4): 217-221.
- [21] Sugiyama Shigeru, Hashimoto Takuya, Morishita Yuki. Effects of calcium cations incorporated into magnesium vanadates on the redox behaviors and the catalytic activities for the oxidative dehydrogenation of propane[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2004, 270(1-2): 253-260.
- [22] Mamedov E A, Corberón V C. Oxidative dehydrogenation of lower alkanes on vanadium oxide-based catalysts.: the present state of the art and outlooks[J]. *Appl. Catal., A: General*, 1995, 127: 1-40.
- [23] 杨宏. 二氧化碳氧化乙烷脱氢制乙烯-低温 Cr 系催化剂和反应过程的研究[D]. 大连: 中国科学院化学物理研究所, 2001.
- [24] Frank Klose, Milind Joshi, Christof Hamela, Andreas Seidel-Morgenstern. Selective oxidation of ethane over a VOx/Al₂O₃ catalyst – investigation of the reaction network[J]. *Applied Catalysis A: General* 260 (2004) 101–110.
- [25] A. Klisińska, K. Samson, I. Gressel, B. Grzybowska. Effect of additives on properties of V₂O₅/SiO₂ and V₂O₅/MgO catalysts. I. Oxidative dehydrogenation of propane and ethane[J]. *Applied Catalysis A: General* 309 (2006) 10–16.
- [26] Mahuya De and Deepak Kunzru. Effect of calcium and potassium on V₂O₅/ZrO₂ catalyst for oxidative dehydrogenation of propane: a comparative study[J]. *Catalysis Letters* 2005, 102(3-4): 237-246.
- [27] T. Blasco, J. M. López Nieto. Oxidative dehydrogenation of short alkanes on supported vanadium oxide catalysts[J]. *Appl. Catal. A: General*, 1997, 157: 117-142.
- [28] R.X. Valenzuela and V. Cortés Corberán. On the intrinsic activity of vanadium centres in the oxidative dehydrogenation of propane over V–Ca–O and V–Mg–O catalysts. *Topics in Catalysis*, 2000, 11-12(1-4): 153-160.
- [29] 阿古拉. 负载型 La-V-O 催化剂上丙烷氧化脱氢制丙烯的研究[D]. 呼和浩特: 内蒙古大学, 2004.
- [30] C.T. Au, W.D. Zhang, H.L. Wan, Preparation and characterization of rare earth orthovanadates for propane oxidative dehydrogenation [J]. *Catalysis Letters* 1996, 37: 241 – 246.
- [31] 照日格图, 李文钊, Kieffer Roger. 丙烷氧化脱氢氧化物催化剂的活性氧物种. *分子催化* [J], 2002, 16(4): 279-283.
- [32] 陈铜, 李文钊, Guy A. Martin, 陈国平, 万惠霖. 可动氧与载体对钴基催化剂的乙烷氧化脱氢性能的影响. *催化学报* [J], 2000, 21 (3): 204-208.
- [33] Zhang Chun-lei, Li Shuang, Wang Lijun, *et al.* Studies on the decomposition of carbon dioxide into carbon with oxygen-deficient magnetite: I. Preparation, characterization of magnetite, and its activity of decomposing carbon dioxide. *Materials Chemistry and Physics* [J], 2000, 62 (1): 44-51.

第五章 丙烷氧化脱氢制丙烯 $\text{Ni}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_Y$ /氧化物 催化剂的研究

引言

氧化镍是一个良好的低温乙烷氧化脱氢制乙烯催化剂[1,2]。氧化镍基二组份复合氧化物的丙烷氧化脱氢研究[3]表明,与高价金属形成的复合氧化物的氧物种的活性低,丙烯选择性高。 NiO 催化剂中加入 V 时显著地提高了丙烷氧化脱氢制丙烯反应的活性和丙烯选择性,并指出 Ni/V 比为 9:1 时,催化性能最好。 425°C 时,丙烷转化率和丙烯选择性分别为 18.6% 和 49.90%[4,5]。并对 Ni-V-O 催化剂体系做了原位电导[6]分析,得出 p-型半导体 $\text{Ni}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_Y$ 催化剂表面上非化学计量氧多,其丙烷转化率和丙烯选择性较好。进一步的研究表明, NiO 和 $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ 在反应中具有协同效应对丙烷氧化脱氢反应起着重要作用。本章在此基础上研究,以 MgO 、 CaO 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 La_2O_3 、 CeO_2 为载体,浸渍法制备 $\text{Ni}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_Y$ /氧化物 ($\text{Ni}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_Y$ 负载 5% 物质的量) 系列催化剂,用 BET、XRD、 H_2 -TPR、TEM、电导等技术表征催化剂,并研究了其对丙烷氧化脱氢制丙烯的催化性能。

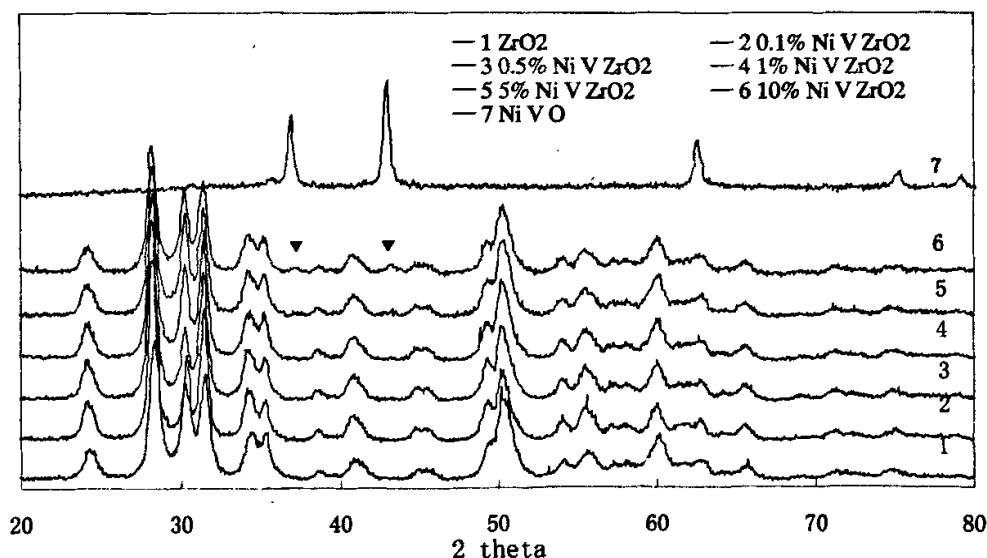
5.1 BET、XRD、TEM、电导结果

氧化物与负载型催化剂的比表面积数据列于表 5-1。当把 $\text{Ni}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_Y$ 负载于 CeO_2 时,催化剂比表面积略有增大。而其余氧化物的比表面积均大于负载型催化剂的比表面积。在 ZrO_2 上活性组分 $\text{Ni}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_Y$ 随负载量从 0.1%—0.5% 时,其比表面积降低到 $31.78\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $31.44\text{ m}^2/\text{g}$,当负载量达 1%、5%、10% 时,其比表面积分别为 $35.62\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $33.97\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $32.42\text{ m}^2/\text{g}$ 。

表 5-1 催化剂的比表面积

催化剂	Ni-V-O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	MgO	ZrO ₂	La ₂ O ₃	CaO	CeO ₂
BET m ² /g	11.20	643.08	273.90	84.19	74.85	40.87	13.44	10.00	4.60
催化剂	Ni-V-O/SiO ₂	Ni-V-O/Al ₂ O ₃	Ni-V-O/TiO ₂	Ni-V-O/MgO	Ni-V-O/ZrO ₂	Ni-V-O/La ₂ O ₃	Ni-V-O/CaO	Ni-V-O/CeO ₂	
BET m ² /g	422.87	239.90	69.34	65.40	33.97	14.86	2.47	6.40	
催化剂	0.1% Ni-V-O/ZrO ₂	0.5% Ni-V-O/ZrO ₂	1% Ni-V-O/ZrO ₂	5% Ni-V-O/ZrO ₂	10% Ni-V-O/ZrO ₂				
BET m ² /g	31.78	31.44	35.62	33.97	32.42				

载体的 XRD 实验结果示于图 3-1 可知, MgO、TiO₂、ZrO₂、La₂O₃、CeO₂、CaO 等氧化物形成了晶相。而对 Al₂O₃、SiO₂ 没有发现其特征衍射峰, 以非晶形存在。当把活性组分 Ni_{0.9}V_{0.1}O_y 负载于上述载体上时没有发现新物相的形成、NiO 和 Ni₃V₂O₈ 等的衍射峰。不同负载量的 Ni_{0.9}V_{0.1}O_y/ZrO₂ 催化剂 XRD 图示于 5-1。从图 5-1 中可以发现, 当 Ni_{0.9}V_{0.1}O_y 的负载量从 0.1% 增加到 5% 时, 没有发现新的物相的形成, 只有 ZrO₂ 的特征峰, 说明负载量在 0.1% 到 5% 范围内, 活性组分在载体表面以分散地形式存在。当负载量 10% 时, 其 2θ 在 36.95° 和 43° 处晶格衍射强度逐渐增强, 表明 NiO 相在载体表面上形成, 并且随负载量的增加 NiO 衍射强度增强。

图 5-1 不同负载量 Ni_{0.9}V_{0.1}O_y/ZrO₂ 催化剂 XRD 图

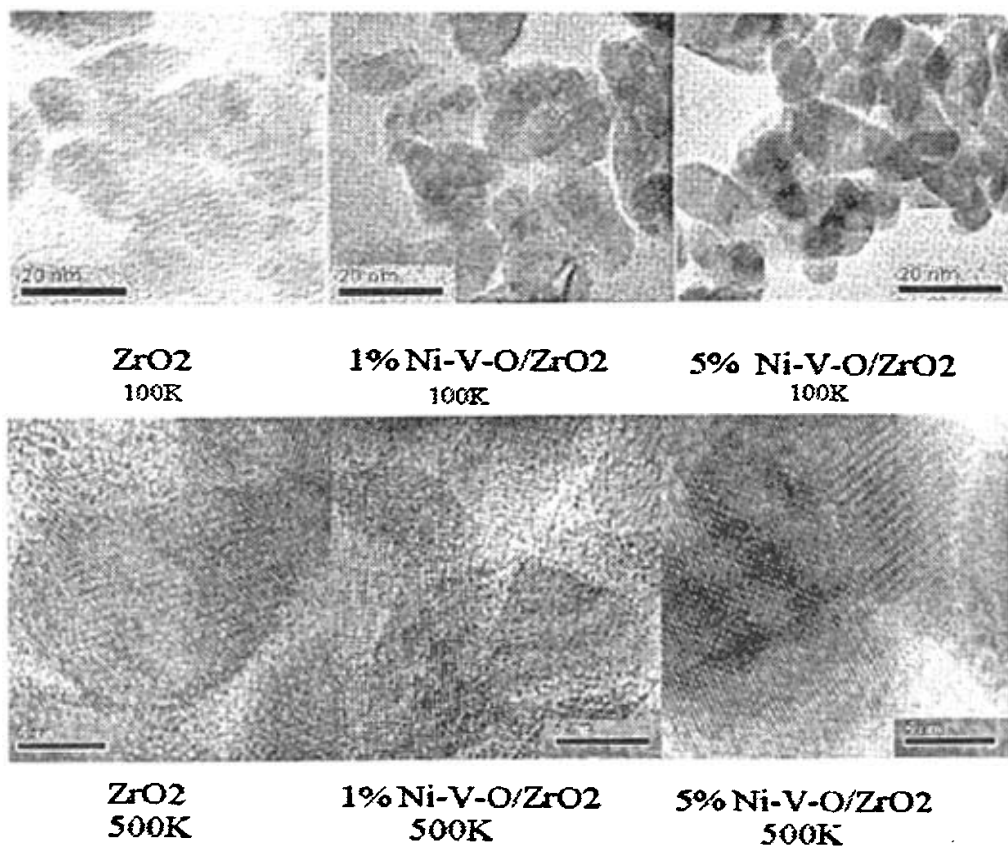


图 5-2 ZrO₂、1% Ni_{0.9}V_{0.1}O_y/ZrO₂、5% Ni_{0.9}V_{0.1}O_y/ZrO₂ TEM 图

由图 5-2 中可以看出, 大部分 ZrO₂、1% Ni_{0.9}V_{0.1}O_y/ZrO₂、5% Ni_{0.9}V_{0.1}O_y/ZrO₂, 催化剂颗粒小于 20nm。在倍数为 100K 的图中, 随着 Ni_{0.9}V_{0.1}O_y 负载量的增大, 活性组分在 ZrO₂ 载体上的覆盖度逐渐增加, 衬度逐渐明显。表明, 在载体表面活性组分含量逐渐增加, 可能出现聚合或者团聚现象。在倍数为 500K 的图中, 随负载量的逐渐增加, 活性组分晶面间距, 越来越明显。表明, 活性组分在载体表面浓度逐渐增加。

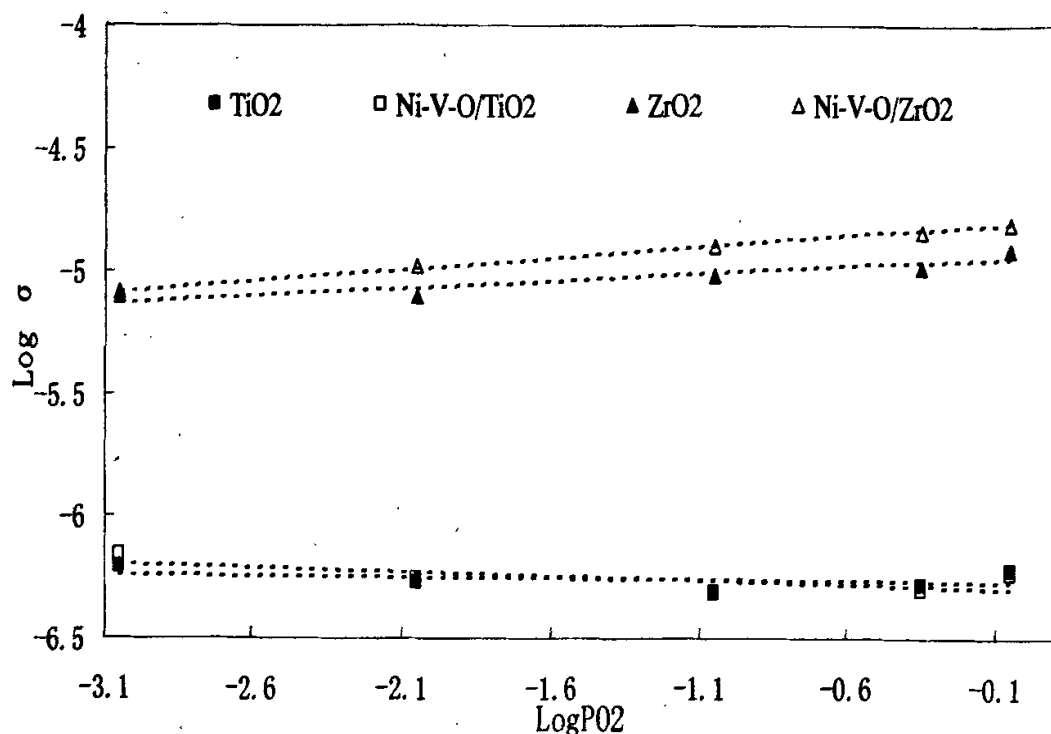


图 5-3 TiO₂、Ni_{0.9}V_{0.1}O_Y/TiO₂、ZrO₂、Ni_{0.9}V_{0.1}O_Y/ZrO₂ 催化剂的电导率和氧分压图

图 5-3 中, 各催化剂的 $\log \sigma$ 与 $\log P_{O_2}$ 有很好的线性关系。TiO₂ 的 $ds/dP_{O_2} < 0$ 为 n-型半导体, ZrO₂ 的 $ds/dP_{O_2} > 0$ 为 p-型半导体。电导测定表明, Ni_{0.9}V_{0.1}O_Y 为 p-型半导体, 当把 p-型半导体 Ni_{0.9}V_{0.1}O_Y 负载于上述氧化物时, Ni_{0.9}V_{0.1}O_Y/TiO₂ 仍为 n-型半导体但其斜率增大, Ni_{0.9}V_{0.1}O_Y/ZrO₂ 仍为 p-型半导体并且斜率增大。

5.2 催化剂的催化性能

5.2.1 载体对丙烷氧化脱氢制丙烯 Ni_{0.9}V_{0.1}O_Y 催化剂的影响

图 5-4 为 Ni_{0.9}V_{0.1}O_Y, SiO₂, Ni_{0.9}V_{0.1}O_Y/SiO₂ 催化剂对丙烷氧化脱氢制丙烯催化性能图。从图中可看出, 随着反应温度的升高, 在 Ni_{0.9}V_{0.1}O_Y、SiO₂, Ni_{0.9}V_{0.1}O_Y/SiO₂ 上丙烷转化率逐渐增加, 丙烯选择性呈下降趋势。在 350℃-450℃ 的反应温度范围内, Ni_{0.9}V_{0.1}O_Y 的催化活性要好于 SiO₂, Ni_{0.9}V_{0.1}O_Y/SiO₂, 其活性顺序为 Ni_{0.9}V_{0.1}O_Y、

$\text{Ni}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_Y/\text{SiO}_2$ 、 SiO_2 。 SiO_2 上丙烯选择性基本保持不变（除 500°C 外），并好于 $\text{Ni}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_Y$ 、 $\text{Ni}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_Y/\text{SiO}_2$ 上的结果。对丙烷氧化脱氢制丙烯反应其催化性能顺序为 $\text{Ni}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_Y/\text{SiO}_2$ 、 $\text{Ni}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_Y$ 、 SiO_2 。 500°C 时， $\text{Ni}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_Y/\text{SiO}_2$ 上丙烯产率可达到 15.31%。

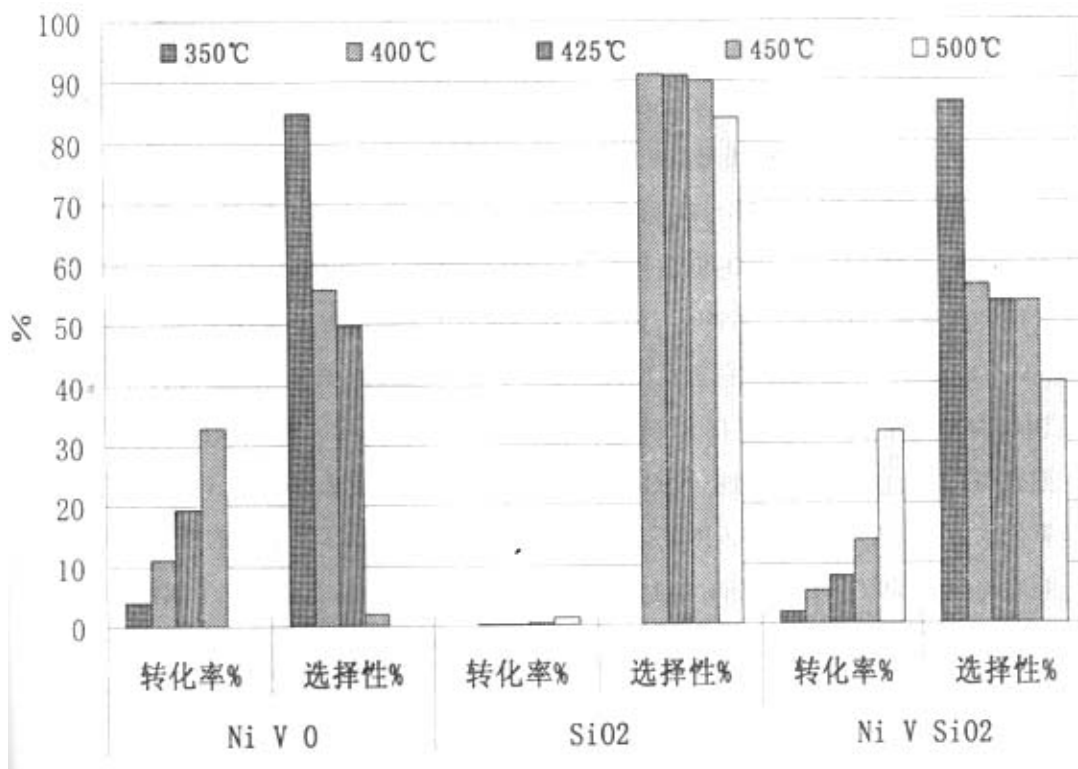


图 5-4 $\text{Ni}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_Y$ 、 SiO_2 、 $\text{Ni}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_Y/\text{SiO}_2$ 催化剂对丙烷氧化脱氢制丙烯催化性能

5.2.2 不同载体对丙烷氧化脱氢制丙烯 $\text{Ni}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_Y$ 催化剂的影响

实验结果表明，在选定的反应温度范围内，载体和 $\text{Ni}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_Y$ /氧化物催化剂上丙烷氧化脱氢反应的主要产物为 C_3H_6 、 CO 、 CO_2 ，没有出现裂解产物。由实验结果可知不同的载体对丙烷氧化脱氢 $\text{Ni}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_Y$ 催化剂的影响不同。以大比表面积氧化物为载体的催化剂对丙烷氧化脱氢反应性能结果示于图 5-5 中，其对应的 H_2 -TPR 图谱示于 5-6。以 Al_2O_3 、 SiO_2 为载体时，催化剂的比表面积起决定性作用， $\text{Ni}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_Y/\text{SiO}_2$

的催化性能明显好于 $\text{Ni}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_Y/\text{Al}_2\text{O}_3$ 。在 H_2 -TPR 图中, $\text{Ni}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_Y/\text{SiO}_2$ 分别在 407℃ 和 613℃ 左右有两个耗 H_2 峰; $\text{Ni}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_Y/\text{Al}_2\text{O}_3$ 分别在 448℃ 和 674℃ 有两个耗 H_2 峰。表明 $\text{Ni}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_Y/\text{SiO}_2$ 和 $\text{Ni}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_Y/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂有大量的可动氧存在。但是 $\text{Ni}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_Y/\text{SiO}_2$ 耗 H_2 峰位置较 $\text{Ni}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_Y/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的耗 H_2 峰位置更偏向低温, 并且低温区的峰面积大, 这可能是这两个催化剂之间催化性能出现差别的主要原因。以 TiO_2 、 ZrO_2 为载体时, 在相对比表面积较小载体的 $\text{Ni}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_Y/\text{ZrO}_2$ 催化剂的催化性能好于 $\text{Ni}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_Y/\text{TiO}_2$ 。这可能是 $\text{Ni}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_Y$ 与 ZrO_2 之间的相互作用比 $\text{Ni}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_Y$ 与 TiO_2 之间的相互作用更有利于丙烯形成氧物种的生成。在 H_2 -TPR 图中, $\text{Ni}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_Y/\text{TiO}_2$ 和 $\text{Ni}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_Y/\text{ZrO}_2$ 均有两个耗 H_2 峰且位置基本相同, 但 $\text{Ni}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_Y/\text{ZrO}_2$ 的低温耗 H_2 峰面积大于 $\text{Ni}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_Y/\text{TiO}_2$ 低温耗 H_2 峰面积。以 MgO 为载体时, $\text{Ni}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_Y/\text{MgO}$ 上丙烷转化率从 2.03% 到 7.39% 时, 丙烯选择性从 7.61% 缓慢增加到 10.36%。表明, $\text{Ni}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_Y/\text{MgO}$ 对丙烷氧化脱氢反应性能较弱。在 H_2 -TPR 图中, $\text{Ni}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_Y/\text{MgO}$ 在 300℃-900℃ 范围内, 只有在 817℃ 左右有一个较小耗 H_2 峰。Busca[7]等人的表征结果表明, NiO 为碱性氧化物, V_2O_5 为酸性氧化物。由此推断 $\text{Ni}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_Y$ 为碱性复合氧化物。另有 T. Blasco 等人[8]汇总了文献中催化剂并总结了文献中的常用载体酸性顺序为: $\text{V}_2\text{O}_5 > \text{SiO}_2 > \text{TiO}_2 = \text{ZrO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{MgO}$ 。当把 $\text{Ni}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_Y$ 负载这几个载体上时, 其丙烷氧化脱氢反应催化性能顺序应为 $\text{Ni}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_Y/\text{SiO}_2 > \text{Ni}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_Y/\text{TiO}_2 > \text{Ni}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_Y/\text{ZrO}_2 > \text{Ni}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_Y/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Ni}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_Y/\text{MgO}$, 但是在本实验条件下, 得到 $\text{Ni}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_Y/\text{SiO}_2 > \text{Ni}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_Y/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Ni}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_Y/\text{ZrO}_2 > \text{Ni}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_Y/\text{TiO}_2 > \text{Ni}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_Y/\text{MgO}$ 。这里 $\text{Ni}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_Y/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的催化性能好于 $\text{Ni}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_Y/\text{ZrO}_2$, 主要跟载体的比表面积大小有关。当丙烷转化率为 20% 时, 以 SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 TiO_2 为载体催化剂其丙烯选择性分别为 48.90%、42.00%、26.00%、4.2%。其对应反应温度分别为 468℃、512℃、413℃、442℃。这顺序与 H_2 -TPR 图中的低温耗 H_2 峰位置顺序一致。表明, 在 H_2 -TPR 谱图中耗 H_2 峰的温度越低, 这说明氧物种越活泼, 催化剂低温丙烷转化率越高, 丙烯选择性越低, 这与催化性能测定结果一致。当反应温度为 450℃ 时, $\text{Ni}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_Y/\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Ni}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_Y/\text{TiO}_2$ 、 $\text{Ni}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_Y/\text{SiO}_2$ 、 $\text{Ni}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_Y/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ni}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_Y/\text{MgO}$ 上丙烷转化率分别对应于 25.02%、21.84%、13.96%、4.01%。

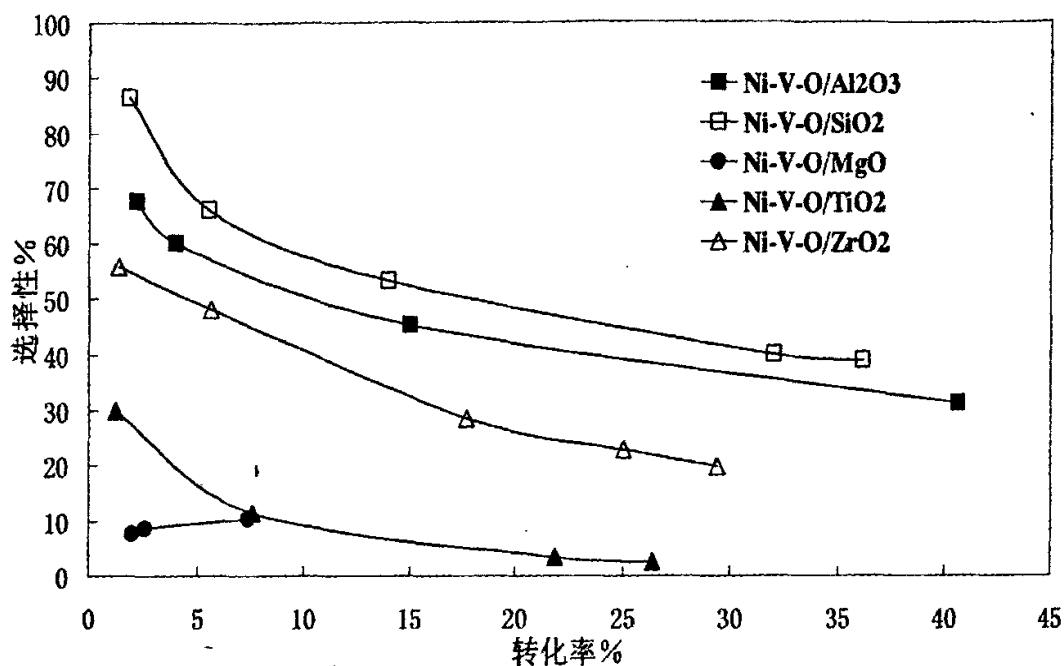


图 5-5 $\text{Ni}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_\gamma$ /氧化物催化剂的丙烷氧化脱氢制丙烯催化性能

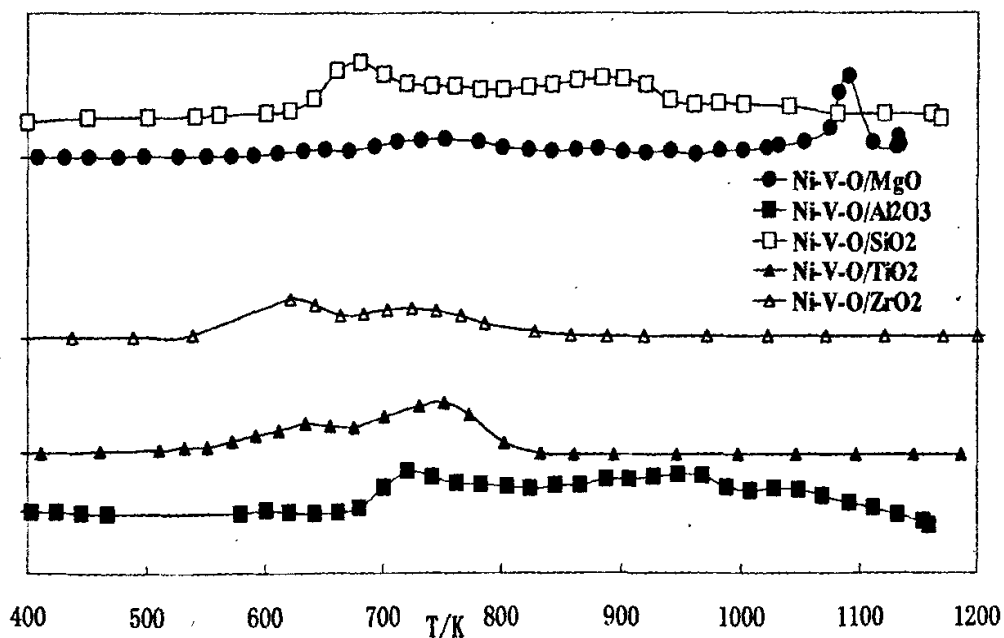


图 5-6 $\text{Ni}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_\gamma/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ni}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_\gamma/\text{SiO}_2$ 、 $\text{Ni}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_\gamma/\text{TiO}_2$ 、 $\text{Ni}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_\gamma/\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Ni}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_\gamma/\text{MgO}$ 催化剂 H_2 -TPR 图谱

以小比表面积氧化物为载体的催化剂对丙烷氧化脱氢反应性能结果示于图 5-7 中, 其对应的 H_2 -TPR 图谱示于 5-8。以 CaO 为载体时, $Ni_{0.9}V_{0.1}O_Y/CaO$ 上丙烷转化率从 1.56% 到 40.63%, 丙烯选择性从 51.66% 缓慢降低到 31.30%。在 H_2 -TPR 图中, $Ni_{0.9}V_{0.1}O_Y/CaO$ 分别在 352℃ 和 854℃ 左右有两个耗 H_2 峰且低温耗 H_2 峰面积较大。以 La_2O_3 为载体时, $Ni_{0.9}V_{0.1}O_Y/La_2O_3$ 上丙烷转化率从 2.07% 到 24.52%, 丙烯选择性从 8.34% 缓慢增加到 19.68%, 当丙烷转化率到 31.93% 时丙烯选择性增加到 19.68%。以 CeO_2 为载体时, $Ni_{0.9}V_{0.1}O_Y/CeO_2$ 上丙烷转化率从 0.73% 到 21.84%, 丙烯选择性从 89.72% 降低到 22.20%。在 H_2 -TPR 图中, $Ni_{0.9}V_{0.1}O_Y/CeO_2$ 在 426℃ 左右有一个耗 H_2 峰, 表明, $Ni_{0.9}V_{0.1}O_Y/CeO_2$ 较易被还原。对 $Ni_{0.9}V_{0.1}O_Y/La_2O_3$ 在 300℃-900℃ 范围内耗 H_2 量很少, 没有耗 H_2 峰, 表明, $Ni_{0.9}V_{0.1}O_Y/La_2O_3$ 难还原, 所以在丙烷氧化脱氢反应中所提供的活性氧物种少, 这可能是对丙烷氧化脱氢反应的催化性能弱于 $Ni_{0.9}V_{0.1}O_Y/CeO_2$ 的主要原因。

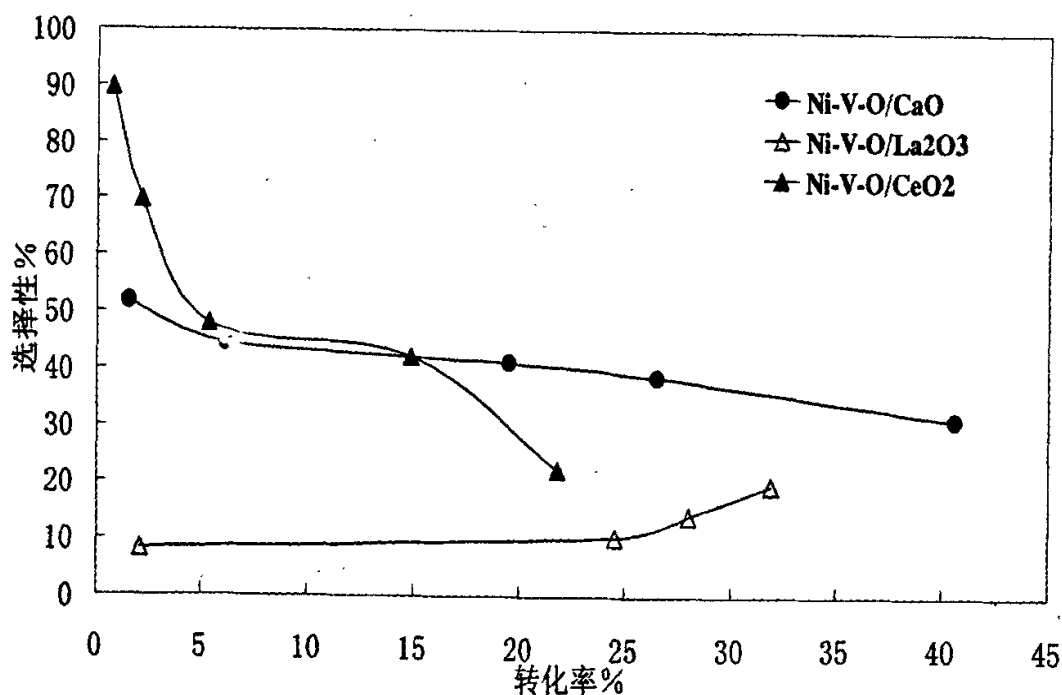
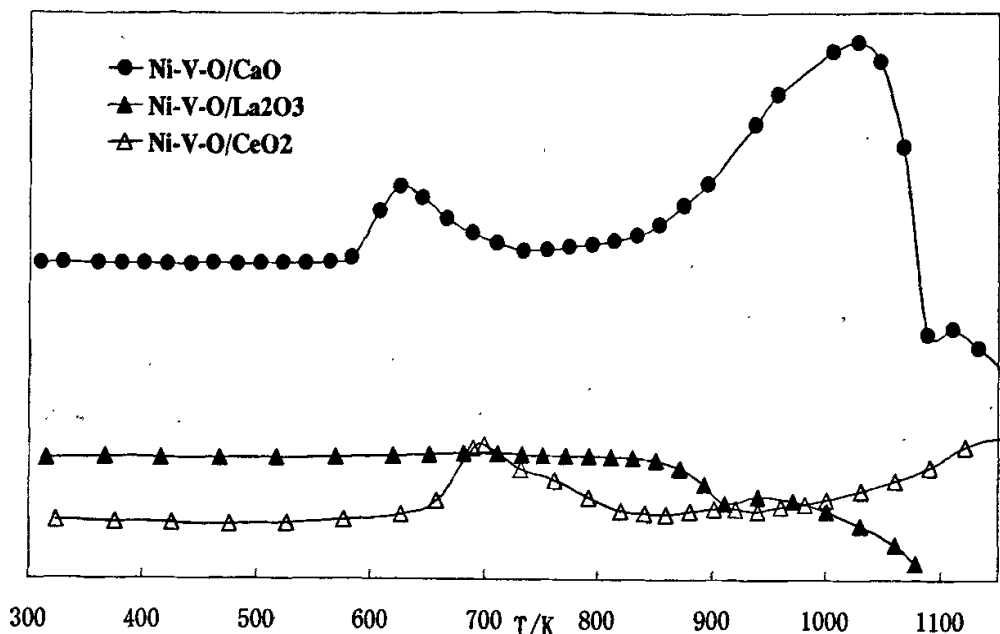


图 5-7 $Ni_{0.9}V_{0.1}O_Y$ /氧化物催化剂的丙烷氧化脱氢制丙烯催化性能


 图 5-8 $\text{Ni}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_y/\text{CaO}$ 、 $\text{Ni}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_y/\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ni}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_y/\text{CeO}_2$

 催化剂 H_2 -TPR 图谱

5.2.3 $\text{Ni}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_y$ 负载量对丙烷氧化脱氢制丙烯催化性能的影响

不同负载量 (0.1%—10%) 的 $\text{Ni}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_y/\text{ZrO}_2$ 催化剂的催化性能评价结果示于图 5-9, 5-10 中。其对应的 H_2 -TPR 图谱示于 5-11。随着反应温度的升高, 丙烷转化率在增加, 但是丙烯选择性却降低。这说明随反应温度的升高丙烯的深度氧化在加快。250℃—400℃时, 负载量较大催化剂催化性能好于负载量较小的催化剂, 400℃—550℃时, 负载量较小催化剂催化性能明显好于负载量较大的催化剂, 从图中可以发现, 负载量为 1% 时, 丙烷的转化率和丙烯的选择性达到最大值。负载量小于 1% 时, 活性组分没有完全覆盖载体 ZrO_2 表面, ZrO_2 裸露的部分是催化剂选择性低的直接原因 [8]。另一方面活性组分的量少也不利于丙烷的转化。当负载量大于 1% 时, 活性组分在催化剂表面出现堆积和聚集现象, 降低了活性组分与 ZrO_2 之间的相互作用, 丙烷转化率和丙烯选择性都降低。从比表面积数据和 TEM 图可以看出, 随着负载量的增加比表面积减小并活性组分出现聚集现象。在 H_2 -TPR 图中, 不同负载量催化剂均有二个耗 H_2 峰。低温耗 H_2 峰对应的可还原氧一般是非化学计量氧, 高温耗 H_2 峰对应的是晶格氧。 ZrO_2 的耗 H_2 峰的位置正好在低温耗 H_2 峰位置。当催化剂的负载量变化

时两个峰的位置随负载量的增加向低温偏移,但是峰谷高低有显著的变化,表明低温还原物种增加,也就是说非化学计量氧的数量增加。负载量 0.1% 时,耗 H_2 峰面积最小,峰谷位置最低。表明 $Ni_{0.9}V_{0.1}O_y$ 与 ZrO_2 形成相互作用,但作用较弱,这可能是与负载量小有关。负载量 0.5% 时,耗 H_2 峰的面积变大,峰谷位置也在升高,说明随活性组分含量的增加载体与活性组分相互作用增强。负载量增加超过 1% 时 (5%、10%),虽然低温耗 H_2 峰的面积较大并且峰谷较高,但是低温耗 H_2 峰至高温耗 H_2 峰的温度范围变窄。这可能是负载量超过一定量后,活性组分在载体表面出现团聚所致。这一结果与丙烷氧化脱氢反应结果相吻合。负载量 1% 时,在 368°C 和 608°C 左右出现了两个耗 H_2 峰并且两峰之间重叠较大,从而能使可动氧和晶格氧可以相互转化并有协同作用,增加了催化剂的可动氧,因此 1% $Ni_{0.9}V_{0.1}O_y/ZrO_2$ 催化剂表现出很好的催化性能,在 500°C 时的丙烯收率达到 11.23%。

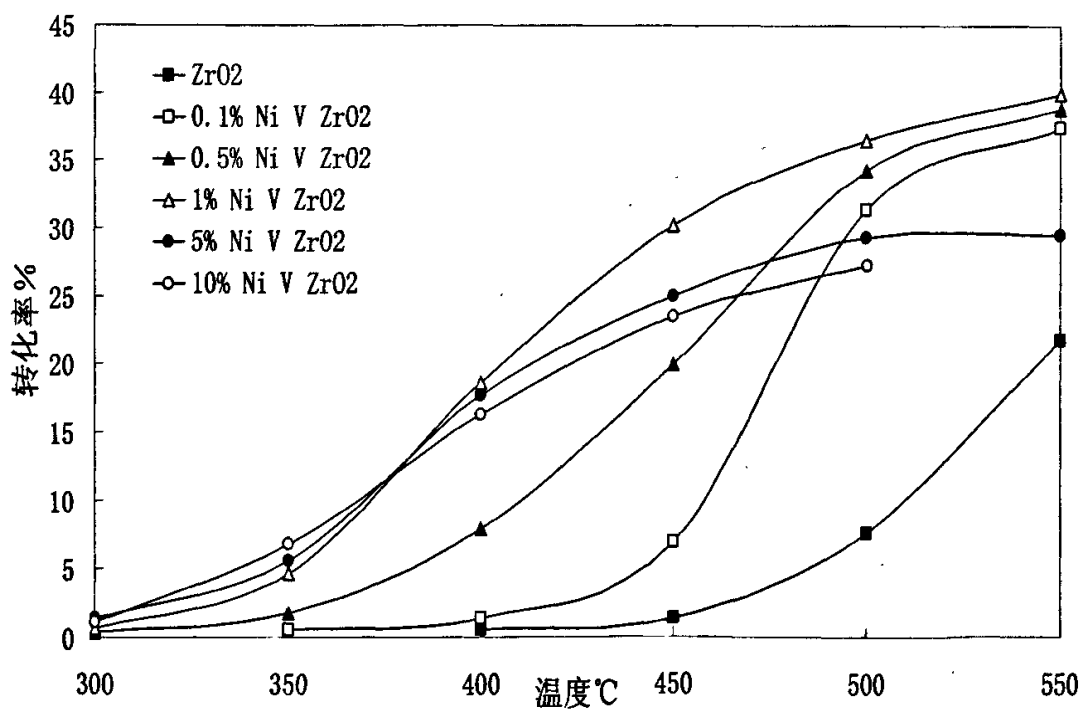


图 5-9 温度对不同负载量 $Ni_{0.9}V_{0.1}O_y/ZrO_2$ 上丙烷转化率的影响

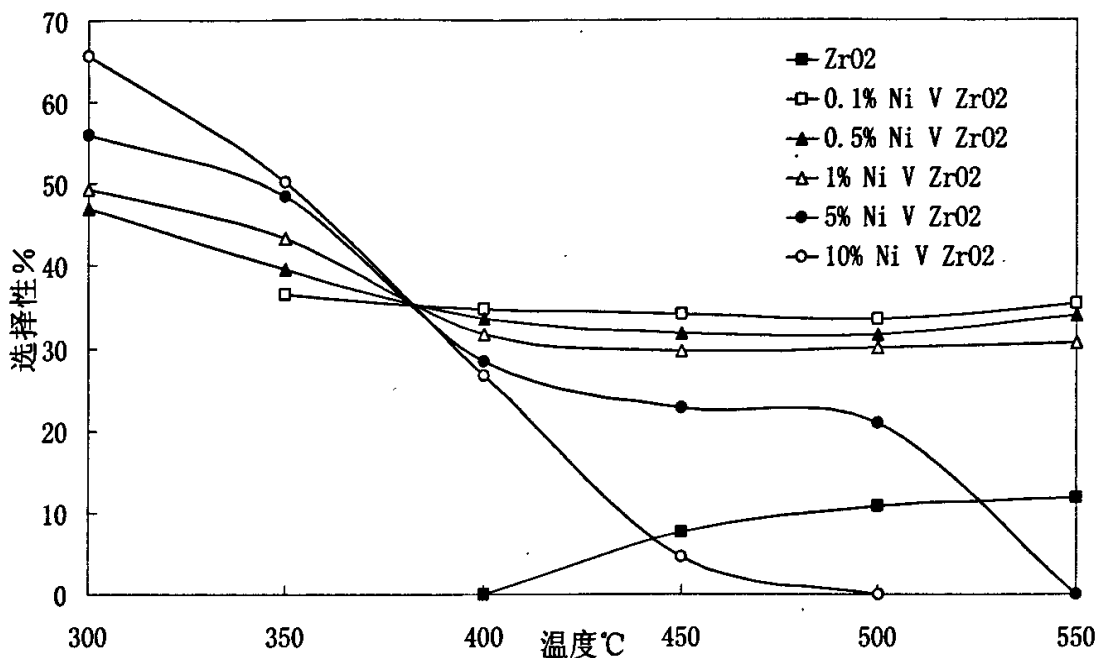


图 5-10 温度对不同负载量 $\text{Ni}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_y/\text{ZrO}_2$ 上丙烯选择性的影响

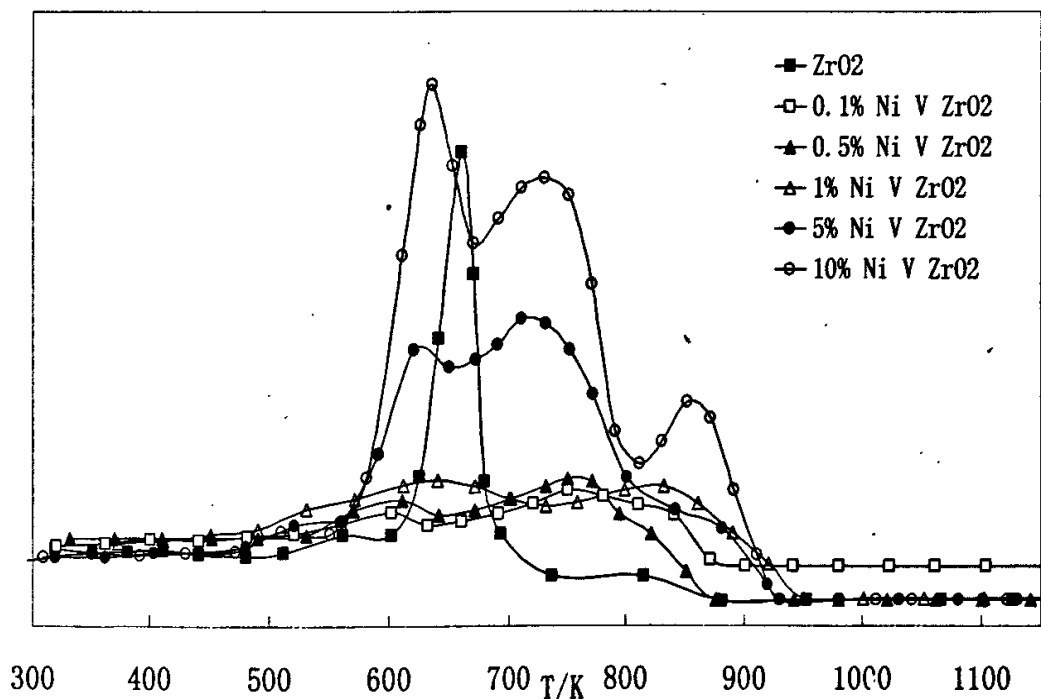


图 5-11 不同负载量 $\text{Ni}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_y/\text{ZrO}_2$ 催化剂 H_2 -TPR 图谱

5.3 小结

当把活性组分 $\text{Ni}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_Y$ 负载于氧化物载体上时, 活性组分分散较均匀, 当载体的比表面积较大时更有利于活性组分的均匀分散, 从而提高丙烷氧化脱氢催化性能。载体酸性较强时, 所得负载型催化剂的丙烷氧化脱氢反应的催化性能更好。通过 H_2 -TPR 研究, 发现催化剂越易还原, 即还原温度越低, 其氧物种越活泼, 催化剂的低温丙烷转化率越高。XRD 分析表明, 当 $\text{Ni}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_Y$ 负载量为 5% 时所用氧化物载体上没有发现新物相的特征衍射峰。在 ZrO_2 上 $\text{Ni}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_Y$ 负载量达 10% 时有 NiO 的衍射峰。在 1% 负载量的 $\text{Ni}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_Y/\text{ZrO}_2$ 催化剂上丙烷氧化脱氢反应催化性能最好。活性组分的负载量过高或过低, 都不利于丙烷氧化脱氢反应, TEM 测试结果表明活性组分 1% 负载量时, $\text{Ni}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_Y$ 在载体表面达到很好的分散。

参考文献:

- [1] 陈铜, 李文钊, 于春英, [J]. 乙烷在氧化镍上催化氧化脱氢的反应机理研究. 化学学报, 1999, 57: 986-991.
- [2] Y.Schuurman, V. Ducarme, Chen Tong, Low temperature oxidative dehydrogenation of ethane over catalysts based on group VIII metals, Appl. Catal., 1997, 227-235.
- [3] 照日格图, 李文钊, 徐恒泳, [J]. 低温丙烷氧化脱氢制丙烯 Ni-V-O 催化剂的研究, 中国化工学会 2001 年石油化工学术年会, 石油化工, 2001, 30 (增刊).
- [4] 照日格图, 葛庆杰, 李文钊, 等. Ni-V-O 催化剂上丙烷氧化脱氢制丙烯的反应. 催化学报. 2000, 21(4): 332-336.
- [5] B.Zhaorigetu, Wenzhao Li, Hengyong Xu, et al.. Correlation between the characteristics and catalytic performance of Ni-V-O catalysts in oxidative dehydrogenation of propane Catalysis Letters, 2004, 94(1-2): 125-129.
- [6] 照日格图, 葛庆杰, 李文钊, 等. 丙烷氧化脱氢 Ni-V-O 催化剂的原位电导. 物理化学学报, 2000, 16(9): 798-803.
- [7] Busca G, Finocchio E, Ramis G, et al. [J]. On the role of acidity in catalytic oxidation. Catal. Today, 1996, 32: 133-143.
- [8] T. Blasco, J.M. López Nieto. Oxidative dehydrogenation of short alkanes on supported vanadium oxide catalysts, Appl. Catal. A: General, 1997, 157: 117-142.

第六章 结 论

- 1 当把活性组分 (NiO 、 V_2O_5 、 $\text{Ni}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_Y$) 以浸渍法负载于氧化物载体 (MgO 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 La_2O_3 、 CeO_2 、 CaO) 时, 活性组分分散较均匀。当活性组分负载于大比表面载体 (MgO 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2) 时, 增加活性中心数目和有利于丙烯形成的氧物种, 提高丙烷氧化脱氢反应的活性和丙烯选择性。载体的半导体类型、酸碱性、氧化还原性、比表面积等性质对所形成负载型氧化物催化剂的氧物种的生成及其反应性能有影响。
- 2 BET、XRD 实验结果表明, 当活性组分负载于载体后, 在 ZrO_2 上 $\text{Ni}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_Y$ 负载量达 10% 时有 NiO 的衍射峰外, 其它情况下, 载体和负载型催化剂的 X 射线衍射峰完全相同, 没有形成新的物相; 负载型催化剂的比表面积小于载体的比表面积。
- 3 氧化物载体对丙烷氧化脱氢反应催化性能较弱。当把活性组分 NiO 、 V_2O_5 、 $\text{Ni}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_Y$ 负载于氧化物载体后对丙烷氧化脱氢反应催化性能明显提高。① NiO 的负载有利于提高丙烷转化率, V_2O_5 的负载有利于提高低温丙烯选择性② $\text{Ni}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_Y$ 的负载对丙烷转化率和丙烯的选择性均有所提高。如, 450°C 时, NiO/SiO_2 上, 丙烷转化率 9.76%, 丙烯选择性 33.32%, $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ 上, 丙烷转化率 7.1%, 丙烯选择性 48.85%, $\text{Ni}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_Y/\text{SiO}_2$ 上, 丙烷转化率 13.96%, 丙烯选择性 53.33%。在不同负载量 $\text{Ni}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_Y/\text{ZrO}_2$ 系列催化剂中, 1% $\text{Ni}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_Y/\text{ZrO}_2$ 的丙烷氧化脱氢制丙烯催化性能为最好。
- 4 通过 H_2 -TPR 研究, 发现载体性质的不同, 使所形成负载型催化剂具有的活性氧物种的量和反应性能均不同。催化剂越易还原, 其氧物种越活泼, 催化剂的低温丙烷转化率越高。
- 5 对半导体催化剂的丙烷氧化脱氢制丙烯催化性能进行了研究, 发现 p-型半导体催化剂有低温催化性能; n-型半导体催化剂有高温催化性能。并且发现半导体催化剂通过双金属氧化物的 n-p 型的相互调变有利于丙烷氧化脱氢反应催化性能的提高。

致 谢

本论文是在照日格图教授的精心指导下完成的，导师活跃的思想。丰富的科研经验，严谨的治学态度，和对科学的执着不断进取精神，使我受益匪浅。三年的硕士研究生学习，让我深刻体会到书山有路、学海无涯的道理。

在硕士研究生学习期间，导师照日格图教授言传身教、诲人不倦，在学习和生活等方面给予我很多勉励和启示；让我在宽松的气氛中改正自身的缺点，不断进步。三年的学习生活，恩师不仅教会了我如何做学问，更教会了我如何做人，这些都会使我终身受益。值此毕业之际，学生谨向他致以最诚挚的感谢和最崇高的敬意。

我在攻读硕士学位期间，天然气化工与材料科学实验室的贾美林教授、嘎日迪教授、萨嘎拉老师、阿古拉老师、徐爱菊等老师诲人不倦的教诲，又得到本专业其他几位老师和学长们的指导和帮助。在做实验的过程中，得到了师弟师妹的帮助，在大家的共同协助下完成了硕士学位论文，在此一并向他们表示衷心的感谢。

感谢物理与电子信息学院、化学与环境科学学院和研究生处的老师们在我学习和生活上所付出的辛勤的劳动和无微不至的帮助。

感谢我的舍友和同学们，谢谢你们给了我真诚、关爱、帮助和鼓励，让我度过了难忘的三年时间，这将是我一生中最珍贵的回忆。

最后，感谢国家教育部科学技术研究重点项目，批准号：地方 204027，内蒙古自治区高等学校科学研究项目，批准号：NJ02037，内蒙古师范大学自然科学基金项目，批准号：YJS005003 等项目的资助。

论文发表情况

一，已发表论文

- 1 召日格，照日格图. 丙烷氧化脱氢 $\text{NiO}/\text{氧化物}$ 催化剂的研究. 第十三届全国催化学术会议论文集，兰州，2006 年 9 月

二，已投论文

- 2 召日格，董国良，照日格图. 丙烷氧化脱氢制丙烯 $\text{NiO}/\text{氧化物}$ 催化剂的研究. 天然气化工
- 3 召日格，照日格图等. $\text{V}_2\text{O}_5/\text{氧化物}$ 催化剂的丙烷氧化脱氢制丙烯催化性能与氧化还原性能，内蒙古师范大学学报（自然科学汉文版）
- 4 Zhaorig,B. Zhaorigetu et al. Oxidative dehydrogenation of propane on $\text{Ni}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_Y/\text{oxide}$ catalysts, Catalysis Letters (submitted)