

异丁烷部分氧化 V-P-O/SiO₂ 催化剂的研究*

钟顺和**，王希涛，耿云峰

(天津大学化工学院, 天津 300072)

摘要: 采用溶胶-凝胶法制备了 V₂O₅/SiO₂ 和 V₂O₅-P₂O₅/SiO₂ 催化剂, 用 XRD、TPR、IR、TPD 和微反应等技术研究了催化剂的表面结构、晶格氧活性、化学吸附和异丁烷部分氧化反应性能。结果表明, 催化剂的活性组份在无定型的 SiO₂ 表面上呈超细粒子均匀分布, 表面活性位主要由 Lewis 碱位(V=O 键的端氧、V-O-V 键的桥氧)和 Lewis 酸位(Vⁿ⁺)构成, PO₄³⁻ 的引入可以降低表面 Lewis 碱位 V=O 键端氧的活泼性; 异丁烷分子主要通过两个甲基中 H 双位吸附在催化剂表面 Lewis 碱位 V=O 的端氧上, PO₄³⁻ 的引入使异丁烷的吸附强度略有下降; 异丁烷在 V₂O₅-P₂O₅/SiO₂ 催化剂上反应产物主要是 *i*-C₄H₈、MAL、MAA 和 CO_x, PO₄³⁻ 的引入可以明显的提高部分氧化产物的选择性。

关键词: 异丁烷; 部分氧化; 负载型 V-P-O 催化剂; 溶胶-凝胶技术

中图分类号: O643 文献标识码: A

Study on the V-P-O/SiO₂ Catalyst in the Partial Oxidation of *Iso*-butane*

Zhong Shunhe**, Wang Xitao, Geng Yunfeng

(College of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072)

Abstract The V₂O₅/SiO₂ and V₂O₅-P₂O₅/SiO₂ catalysts were prepared by the Sol-gel method. The surface composition, structure, chemisorption and reactivity of the catalysts were systematically studied by using the techniques of XRD, TPR, IR, TPD and micro-reactor. The results showed that the active component was dispersed uniformly on the surface of amorphous SiO₂. There existed Lewis base sites (V=O and V-O-V) and Lewis acid sites (Vⁿ⁺) on the surface of these catalysts. An addition of PO₄³⁻ could lower the activity of surface terminal oxygen of Lewis base sites V=O. *Iso*-butane could chemisorbed on surface terminal oxygen of Lewis base sites V=O by one or two H atoms in -CH₃ to form molecular adsorption states. Reaction products of *i*-C₄H₁₀ on the V-P-O/SiO₂ catalyst were mainly *i*-C₄H₈, MAL, MAA and CO_x. Conversion of *i*-C₄H₁₀ was 5% and selectivity of partial oxidation products is above 72% at 300°C. The addition of PO₄³⁻ could improve the selectivity of partial oxidation products on the VSiO catalyst because PO₄³⁻ could reduce the activity of lattice oxygen in V=O bond, and weaken the adsorption intensity of *i*-C₄H₁₀.

Keywords *Iso*-butane, Partial oxidation, Supported V-P-O catalyst, Sol-gel

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (29773031) and National Key Basic Research of China (2001CCA03600).

** Corresponding author, Tel: 022-87893574, E-mail: shzhong@public.tpt.tj.cn

Received 2 December 2002; in final form 2 April 2003.

1 引 言

PO_4^{3-} 及其盐类作为催化剂的助剂或活性组分已有很长历史. 加氢脱硫和加氢脱氮催化剂中引入 PO_4^{3-} 可明显改善催化剂的活性^[1], 丁烷部分氧化制顺酐催化剂 $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ 已成功地工业上使用^[2]. 磷酸盐作为烃类部分氧化催化剂活性组分的报道较多^[2-4], 但其在催化剂中的作用机理仍不太清楚. 本工作采用溶胶-凝胶法制备了 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ 和 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ 催化剂, 初步考察了 PO_4^{3-} 在异丁烷部分氧化反应催化剂中的作用.

2 实验方法

2.1 催化剂的制备

一定量的正硅酸乙酯溶于乙醇溶液中, 加入蒸馏水形成硅溶胶, 在室温和剧烈搅拌条件下, 缓慢加入相应量的偏钒酸铵溶液或偏钒酸铵和磷酸二氢铵的混合溶液, 使金属盐水解、聚集, 形成桔黄色凝胶. 将形成的凝胶在室温条件下老化 24 h, 再在 60°C 水浴中干燥 12 h, 接着在 120°C 干燥 4 h, 最后在空气气氛、 450°C 下煅烧 4 h, 得到含 V_2O_5 为 2% (摩尔比) 的 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ 和含 V_2O_5 为 2% (摩尔比)、V/P (摩尔比) 为 3 的 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ 催化剂, 分别记为 VSiO 和 VPSiO.

2.2 催化剂的表征

XRD 表征采用日本理学 2308 X 射线衍射仪. 辐射 $\text{CuK}\alpha$, 管电压 27.5 kV, 管电流 25 mA.

TPR 测定在常规 TPR 装置上进行. 以含相同摩尔数金属氧化物的催化剂为基准, 石英管反应器, 7.5% (体积比) 的 H_2/N_2 混和气, 流速 25 mL/min, 程序升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 热导池桥电流为 120 mA.

IR 光谱采用 HITACHI 270-30 型红外光谱仪进行测定. 具体测定催化剂及气体化学吸附红外光谱的步骤参考文献 [5].

TPD 实验在设有高真空、程序控温和质谱检测产物的化学吸附装置上进行. 500 mg 催化剂, U 型石英玻璃反应器内, 500°C 高真空条件下净化催化剂表面. 室温下超纯异丁烷静态吸附 4 h, 程序升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, LZ 四级质谱计检测产物.

2.3 催化反应性能评价

反应在常压下进行, 石英 U 型管反应器, 催化剂装填量 1 g, 原料气组成为 $i\text{-C}_4\text{H}_{10}:\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}:\text{N}_2 = 20.4:11.1:15.3:53.2$ (摩尔比), 原料气流速为

30 mL/min. 采用 103 气相色谱仪分析反应物和产物组成, 5A 分子筛和碳分子筛分析 O_2 、 N_2 、 CO_x 、异丁烷和异丁烯, 热导池检测; GDX-501 色谱柱分析含氧有机物, 采用氢火焰 (FID) 检测器, 岛津 C-EIB 型色谱处理机分析结果.

3 结果与讨论

3.1 催化剂的表面构造

图 1 是 VSiO 和 VPSiO 催化剂的 XRD 谱. 图 1a 显示载体 SiO_2 属无定型态, V_2O_5 是以极细颗粒分散在 SiO_2 表面上的, 以致 XRD 检测不到 V_2O_5 的存在. 在 VSiO 催化剂中引入 PO_4^{3-} 之后 (图 1b), 并没有发现钒氧化物或钒和磷形成化合物的特征衍射峰, 钒和磷氧化物在载体表面仍然分散良好.

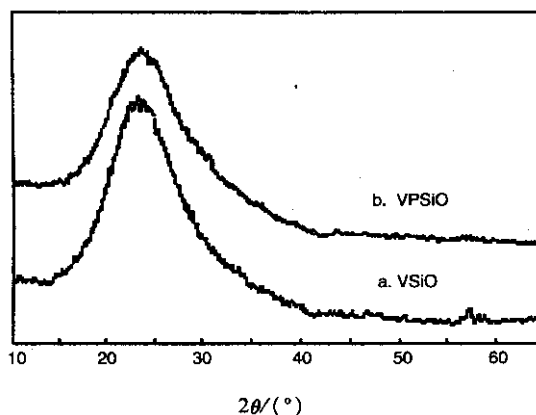


图 1 VSiO 和 VPSiO 催化剂的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of the VSiO and VPSiO

图 2 为 VSiO 和 VPSiO 催化剂的 IR 谱. 图 2b 在 1162 、 1060 、 1005 、 971 、 838 和 810 cm^{-1} 处出现了振动吸收峰, 其中峰值为 1162 、 1060 和 810 cm^{-1} 的谱峰是 SiO_2 中 Si-O 四面体键的伸缩振动谱带; 1005 、 971 和 838 cm^{-1} 处的吸收峰分别为 V=O 、 V-O-Si 和 V-O-V 键的振动吸收. 与 VSiO 相比, VPSiO 催化剂的红外谱 (图 2a) 在 1120 cm^{-1} 处形成一个新的吸收峰, 它对应于 P=O 的振动吸收; V=O 的红外吸收峰由 1005 cm^{-1} 变为 1002 cm^{-1} , V-O-Si 键的吸收峰由 971 cm^{-1} 偏移到 968 cm^{-1} , V-O-V 键的吸收峰几乎消失. 以上变化表明钒氧化物和磷氧化物间发生相互作用形成了某种化合物, V-O-P 键替代了 V-O-V 键.

图 3 是 VSiO 和 VPSiO 催化剂的 TPR 谱图. 由图 3 可知, 两种催化剂都只有一个耗氢峰, 峰顶温度分别为 522 和 556°C . 这说明 PO_4^{3-} 引入后, 与催化

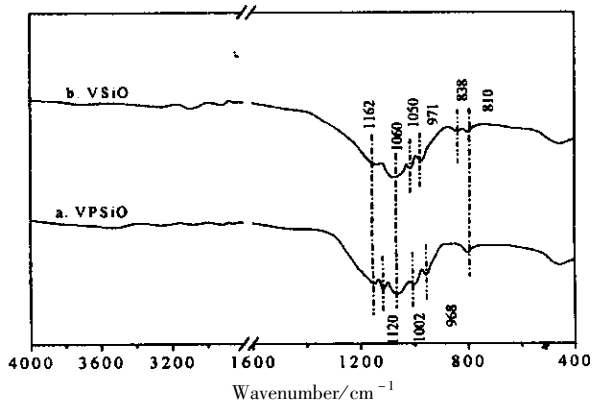


图 2 VSiO 和 VPSiO 催化剂的 IR 谱图
Fig. 2 IR spectra of the VPSiO and VSiO

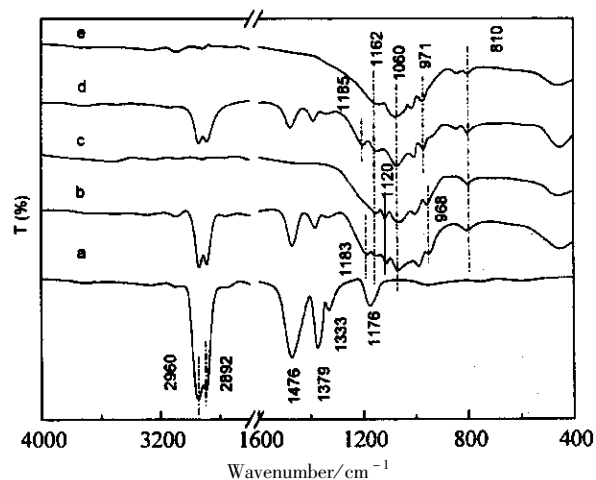


图 4 VPSiO 催化剂化学吸附 *i*-C₄H₁₀ 的 IR 谱图

Fig. 4 IR spectra of *i*-C₄H₁₀ chemisorbed on the VPSiO catalysts

a. *i*-C₄H₁₀(g), b. VPSiO + *i*-C₄H₁₀(ad.),
c. VPSiO, d. VSiO + *i*-C₄H₁₀(ad.), e. VSiO

收带分别变为 2949、2886 和 1185 cm⁻¹, 其它红外吸收带变化不大; VSiO 催化剂表面 V=O 的吸收带由 1005 cm⁻¹ 偏移到 998 cm⁻¹, V-O-Si 和 V-O-V 键的吸收峰变化很小. 异丁烷吸附在 VPSiO 催化剂表面后(图 4b), -CH₃ 中 C-H 和 C-C 键的伸缩振动吸收带分别变为 2951、2885 和 1183 cm⁻¹. 催化剂 V=O 键的吸收谱带由 1002 变为 995 cm⁻¹, P=O 键的吸收谱带变化很小. 由以上分析结果可知, 异丁烷在 VSiO 和 VPSiO 催化剂上吸附态相似. 异丁烷分子吸附位为甲基上的 H, 催化剂表面的主要吸附活性位为 V=O 双键上的端氧, P=O 双键的端氧几乎不吸附异丁烷. 由于异丁烷骨架 C-C 键红外吸收峰也发生较大变化, 说明异丁烷分子在催化剂表面可能形成了双位吸附态.

图 5 是 VSiO 和 VPSiO 催化剂吸附异丁烷后的程序升温脱附谱图. 由图 5 可知, VSiO 和 VPSiO 上都有两个异丁烷脱附峰, 表明异丁烷在两种催化剂表面都有两种吸附态. 结合化学吸附 IR 分析结果可知, 低温峰对应于单位吸附在 V=O 双键端氧的异丁烷, 高温峰则对应于双位吸附在 V=O 双键端氧的异丁烷. 对比 VSiO 和 VPSiO 催化剂上异丁烷的脱附温度和脱附峰面积可见, 引入 PO₄³⁻ 之后异丁烷脱附峰面积和脱附峰型相差不大, 但脱附温度有所降低, 这说明引入 PO₄³⁻ 没有改变异丁烷在催化剂表面的吸附活性位, 只是使异丁烷在催化剂表面吸附强度降低.

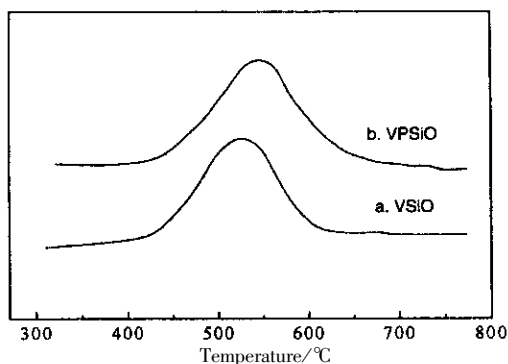


图 3 催化剂的 TPR 谱图

Fig. 3 TPR profiles of the catalysts

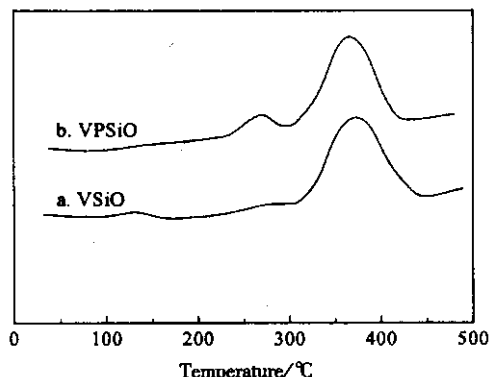
剂中钒氧化物发生作用, 导致催化剂中 V₂O₅ 的晶格氧活性降低.

由以上 XRD、IR 以及 TPR 表征结果, 可以推测 VSiO 和 VPSiO 催化剂的表面结构. 在 VSiO 催化剂中, 分散态氧化钒物种是由 V=O、V-O-Si 和 V-O-V 键组成的四配位活性基元; 而在 VPSiO 催化剂中, 分散态活性基元是由 V=O、P=O、V-O-Si 和 V-O-P 键组成的混合四配位体. V-O-P 键的形成降低了 V=O 键端氧的活性.

3.2 催化剂的化学吸附性能

图 4 是 VSiO 和 VPSiO 催化剂吸附异丁烷的红外谱图. 在图 4a 中, 2960 和 2892 cm⁻¹ 峰为 -CH₃ 中 C-H 键的伸缩振动吸收, 1476 cm⁻¹ 峰为 C-H 键的变角振动吸收, 1379 和 1333 cm⁻¹ 的峰为叔丁基的特征吸收, 1176 cm⁻¹ 峰为骨架 C-C 键的伸缩振动吸收^[6,7].

异丁烷吸附在 VSiO 催化剂表面后(图 4d), 异丁烷分子 -CH₃ 中 C-H 和 C-C 键的伸缩振动吸

图 5 催化剂吸附 $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ 的 TPD 谱图Fig. 5 TPD profiles of $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ chemisorbed on the catalysts

4 催化剂的反应性能

由表 1 可知, VPSiO 催化剂具有优良的异丁烷部分氧化性能. 在常压和 300°C 下, 其异丁烷转化率

已达 5%, 部分氧化产物 ($i\text{-C}_4\text{H}_8 + \text{MAL} + \text{MAA}$) 的选择性大于 72%, 深度氧化产物 CO_x 选择性小于 24%. 这一结果已具有潜在的工业应用价值.

通过对比 VSiO 和 VPSiO 两种催化剂的反应性能可知, PO_4^{3-} 的引入, 在 $300 \sim 500^\circ\text{C}$ 内, 异丁烷的转化率与 VSiO 催化剂的类似, 但部分氧化产物 ($i\text{-C}_4\text{H}_8 + \text{MAL} + \text{MAA}$) 的选择性提高了 6% 以上, 可见 PO_4^{3-} 是改善 VSiO 催化剂部分氧化选择性的有效助剂.

异丁烷在 VPSiO 催化剂表面上的部分氧化属晶格氧参与氧化反应的过程^[81], 催化剂晶格氧的活性直接影响到部分氧化产物的选择性. 本研究的 TPR、TPD 结果证明, PO_4^{3-} 的引入, 适当的降低了 $\text{V}=\text{O}$ 双键中氧的活性, 减弱了异丁烷的吸附强度, 从而使异丁烷部分氧化产物选择性明显提高.

表 1 VSiO 和 VPSiO 催化剂反应性能的评价

Table 1 The reactivity of VSiO and VPSiO catalysts

Catalyst	$T/^\circ\text{C}$	Conversion of $i\text{-C}_4\text{H}_{10}/\%$	Conversion of $\text{O}_2/\%$	Selectivity/%				
				$i\text{-C}_4\text{H}_8$	MAL	MAA	CO_x	Others
VSiO	300	4.8	8.6	46.4	6.5	12.6	29.2	5.3
	350	5.3	9.8	44.2	6.1	11.5	33.4	4.8
	400	8.6	16.5	40.7	5.6	10.8	38.4	4.5
	450	9.5	18.1	39.5	4.2	8.4	43.6	4.3
	500	11.8	24.5	32.6	3.8	5.2	53.7	4.7
VPSiO	300	4.9	8.9	49.6	7.1	15.7	23.3	4.3
	350	5.2	9.6	47.4	6.4	14.2	27.9	4.1
	400	7.6	14.5	43.8	6.2	12.8	32.6	4.6
	450	9.3	17.5	41.5	5.7	10.4	37.8	4.6
	500	12.1	23.2	38.7	4.9	7.3	44.7	4.4

参 考 文 献

- [1] Alanacova P, Halachev T. *Appl. Catal.*, 1989, **48**: 285
- [2] Gao Feng (高峰), Zhong Shunhe (钟顺和). *Chem. J. Chin. Univ.* (高等学校化学学报), 2001, **22**: 833
- [3] Satsuma A, Haturi A, Furuta A. *J. Phys. Chem.*, 1988, **92**: 2275
- [4] Martinez-Lara M, Moreno-Real L, Pozas-Tormo R. *J. Chem.*, 1992, **70**: 5
- [5] Gao Jian (高健), Zhong Shunhe (钟顺和). *Chem. J.*

Chin. Univ. (高等学校化学学报), 2001, **22**: 280

- [6] Ke Yikan (柯以侃), Dong Huiru (董慧茹). *Handbook of Analytical Chemistry* (分析化学手册第三分册). Beijing (北京): Press of Chemical Industry (化学工业出版社), 1998.
- [7] Tiao Yaowu (陶跃武), Zhong Shunhe (钟顺和). *Chin. J. Appl. Chem.* (应用化学), 2001, **18**: 16
- [8] Zhong Shunhe (钟顺和), Geng Yunfeng (耿云峰), Tiao Yaowu (陶跃武). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2000, **14**: 491