

丙烷氧化脱氢 M-Fe-O 催化剂的研究

徐爱菊^{1,2}, 照日格图^{2*}, 林 勤¹

(1. 北京科技大学 冶金与生态工程学院, 北京 100083;

2. 内蒙古师范大学 化学与环境科学学院, 内蒙古 呼和浩特 010022)

摘 要: 采用微波加热草酸盐共沉淀法制备了一系列 M-Fe-O (M = V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn) 催化剂, 考察了其对于丙烷氧化脱氢制丙烯反应的催化性能, 并对催化剂进行了 BET、XRD、H₂-TPR、电导测量等表征. 实验结果表明 V-Fe-O 和 Cr-Fe-O 催化剂表现出较好的丙烷氧化脱氢制丙烯催化性能. 反应温度为 873 K 时, 以 V-Fe-O 为催化剂时丙烷转化率 34.46%, 丙烯选择性 30.91%; 在 Cr-Fe-O 为催化剂上丙烷转化率 36.31%, 丙烯选择性 34.22%.

关 键 词: M-Fe-O 催化剂; 丙烷; 氧化脱氢; 微波加热

中图分类号: O643.32

文献标识码: A

丙烯是仅次于乙烯的一种重要石油化工基本原料, 目前全球丙烯需求的增长率已超过了乙烯, 并在未来可能面临丙烯短缺的问题^[1]. 而丙烷是一种化学性质不活泼的烷烃, 大量存在于天然气、油田轻烃、炼厂气中, 一般只能用于民用燃烧甚至放空. 因此由丙烷氧化脱氢制丙烯 (ODHP) 不仅可以减少丙烷的浪费, 并可以解决丙烯资源短缺的问题. 另外丙烷氧化脱氢制丙烯反应也因其较高的原子经济性和能源利用率被称为绿色化工过程, 引起人们的关注^[2]. 丙烷氧化脱氢制丙烯的催化剂, 一般都含有可变价的过渡金属元素, 如 V、Mo、Cr、Mn 等^[3~4], 它们和氧结合, 形成不同强度的金属氧键, 使晶格氧可以在一定程度上流动, 完成对丙烷分子的活化.

铁系催化剂对乙苯氧化脱氢^[5]和丁烯氧化脱氢^[6,7]反应表现出良好的催化性能, 但铁系催化剂在丙烷氧化脱氢制丙烯反应中的研究应用还未见报导. 另外, 近年来微波技术在催化研究领域中的应用获得了较快的发展^[8], 微波加热是电能直接转化为介质内的热能可在材料的不同深度同时产生热量^[9], 制备的催化剂表现出更好的催化性能. 本文采用微波加热草酸盐共沉淀法制备了一系列铁系催化剂, 研究了其对丙烷氧化脱氢制丙烯反应的催化性能.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

按摩尔比 Fe: M: (NH₄)₂C₂O₄ = 2: 1: 1 称取相应的硝酸盐 (M = V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn, 钒用偏钒酸铵), 分别加入适量蒸馏水溶解后混合, 将混合液置于微波仪中, 在 363 K, 600 W 条件下搅拌 20 min, 用超声波处理 20 min, 在 353 K 水浴中加热蒸干后, 于电热恒温干燥箱中 393 K 干燥 24 h, 冷却、研磨, 置于高温炉中在 873 K 焙烧 2 h, 升温速率 10 K/min.

1.2 催化剂的表征

BET 测试: 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 623 K 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.

XRD 分析: 催化剂的 XRD 在 PW1830 X 射线衍射仪上进行. Cu 靶, K α 辐射源 ($\lambda = 0.1540$ nm), 管压: 40 kV, 管流: 40 mA, 扫描速度为 0.050 deg/s.

H₂-TPR 分析: 实验在自组装程序升温仪器上测定催化剂的氧物种的还原能力. 反应管为石英管, 623 K 条件下, 纯 Ar 气吹扫 30 min 脱附样品表面吸附水, 冷却至室温. 然后, 进行程序升温还原

收稿日期: 2006-11-09; 修回日期: 2007-01-09.

基金项目: 国家教育部科学技术研究重点项目 204027; 内蒙古师范大学青年基金资助项目 (QN2005016).

作者简介: 徐爱菊, 女, 生于 1971 年, 副教授, 博士生.

* 通讯联系人, zrgt@imnu.edu.cn.

反应从室温开始到 1173 K, 样品装量 50 mg, $\text{H}_2 + \text{Ar}$ 混合气 ($\text{H}_2/\text{Ar} = 5/95$) 为还原气, 总流速 50 mL $\cdot \text{min}^{-1}$, 升温速率为 15 K $\cdot \text{min}^{-1}$, TCD 检测器.

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上, 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 8840A 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.

1.3 催化剂反应活性评价

催化剂的丙烷氧化脱氢制丙烯反应性能的测定在固定床石英反应管($\Phi = 8 \text{ mm}$)中进行, 催化剂装量 0.5 g, 两端填充石英砂以减少死体积. 在 423 ~ 873 K 范围内, 每隔 50 K 分析一次产品组成. 原料气的摩尔组成为 10% C_3H_8 、10% O_2 、80% N_2 , 流速为 50 mL $\cdot \text{min}^{-1}$. 采用 GC-14A 气相色谱仪对产物进行在线分析, OV-1 柱上分析 CH_4 、 H_2 、 C_2H_4 、 C_3H_6 、 C_3H_8 和 CO_2 , TDX-01 柱上分析 O_2 、 CO 、

CO_2 、 CH_4 , 用热导检测器检测.

2 结果与讨论

2.1 M-Fe-O 催化剂的表征

M-Fe-O 系催化剂的 XRD 测定结果见图 1, 各

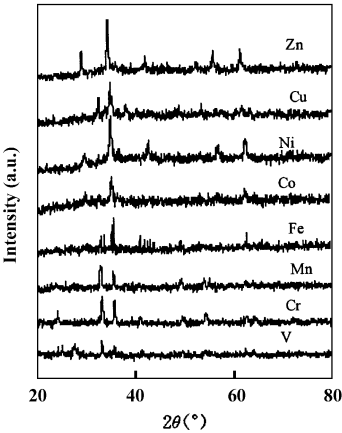


图 1 M-Fe-O 催化剂的 XRD 谱
Fig. 1 XRD patterns of M-Fe-O catalysts

晶相主要的 2θ 值列于表 1. 催化剂的粒径和比表面积见表 1. XRD 测定结果表明 M 为 Co、Ni、Cu、Zn

表 1 M-Fe-O 催化剂的 XRD、比表面积、晶粒粒径和电导结果

Table 1 The results of XRD, surface area and crystal particle size for M-Fe-O catalysts

Catalyst	XRD phase ($2\theta/^{\circ}$)	BET specific surface (m^2/g)	Crystal particle size (nm)	Semiconductor type
V-Fe-O	FeVO_4 (27.51, 32.65, 53.89)、 Fe_2O_3	13.82	13.02	n
Cr-Fe-O	$\text{Cr}_2(\text{FeO}_2)_6$ (33.41, 35.74, 54.58)、 Fe_2O_3	21.83	26.23	p
Mn-Fe-O	MnFeO_3 (32.93, 38.20, 49.31)、 Fe_2O_3	14.04	23.31	p
Fe-Fe-O	Fe_2O_3 (33.51, 35.92, 62.76)	20.03	19.65	p
Co-Fe-O	CoFe_2O_4 (30.08, 35.44, 62.58)	10.45	24.27	p
Ni-Fe-O	NiFe_2O_4 (30.29, 35.68, 63.00)	26.41	30.80	p
Cu-Fe-O	CuFe_2O_4 (35.64, 57.05, 62.77)	6.81	34.46	n
Zn-Fe-O	ZnFe_2O_4 (29.92, 35.26, 62.21)	20.03	37.80	n

时(分别对应 JCPDS 卡 221086、441485、250283、221012), M-Fe-O 催化剂由尖晶石铁酸盐 MFe_2O_4 组成, 这和这些金属的二价相对稳定有关. 而当 M 为 Cr 和 Mn 时, M-Fe-O 催化剂体系则分别由 $\text{Cr}_2(\text{FeO}_2)_6$ (JCPDS 021356) 和 Fe_2O_3 (JCPDS 050637), MnFeO_3 (JCPDS 240507) 和 Fe_2O_3 混合物组成, 这可能是因为 Cr、Mn 的二价不稳定, 经过焙烧后被其氧化到了三价有关. 当 M 为 V 时 FeVO_4 (JCPDS 300667) 和 Fe_2O_3 共存. 根据 Scherrer 公式, 计算了 M-Fe-O 催化剂晶粒大小, 发现晶粒的大小

和 M 离子半径大小有关, 如五价钒离子的半径最小, 而催化剂的晶粒径也最小. 同一过渡系的 d 区元素, 价态相同时的离子半径从左到右递减, 到 ds 区递增, 这恰好与 Cr、Mn、Fe 催化剂的半径递减, Ni、Cu、Zn 催化剂的半径递增结果一致. 而催化剂的比表面积变化并无一定的规律.

氧化物催化剂的半导体性不同, 所含的氧物种也不一样. n-型半导体是利用体相中电子迁移实现导电的, 而表面活性氧物种的形成是靠得到电子来实现, 因此, 体相中电子消耗的越多, 半导体的电导

越低,形成的表面活性氧物种越多;与此相反,p-型半导体是通过空穴导电 体相中空穴越多,半导体的电导越大,形成的表面活性氧物种越多. 通过电导测量实验,可以确定催化剂的半导体类型,对同

一类型半导体,通过比较电导率值大小,可间接反映可动氧的相对多少^[10],预测半导体的催化性能^[11]. M-Fe-O 催化剂的电导测定结果见图 2.

由图 2 可见,M-Fe-O 催化剂的 $\log\sigma$ 与 $\log P_{O_2}$ 有

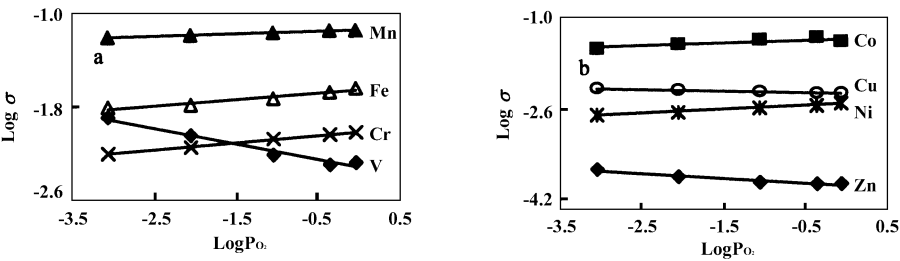


图 2 M-Fe-O 催化剂的电导率和氧分压图

Fig. 2 Relationship between conductivity and oxygen partial pressure

很好的线性关系. V、Cu、Zn 催化剂的 $d\sigma/dP_{O_2} < 0$ 为 n-型半导体,其他 M-Fe-O 催化剂的 $d\sigma/dP_{O_2} > 0$ 为 p-型半导体.

2.2 M-Fe-O 催化剂的催化性能

M-Fe-O 催化剂对丙烷氧化脱氢制丙烯反应的催化性能结果见图 3、图 4. 由反应结果发现,随着

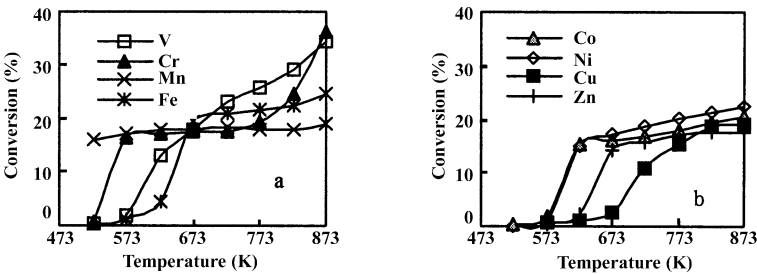


图 3 M-Fe-O 催化剂上丙烷氧化脱氢制丙烯的丙烷转化率

Fig. 3 C_3H_8 conversion of propane ODH to propene over M-Fe-O catalysts

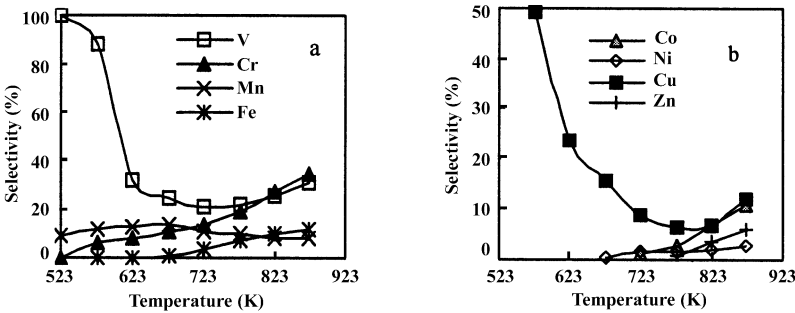


图 4 M-Fe-O 催化剂上丙烷氧化脱氢制丙烯的丙烯选择性

Fig. 4 C_3H_6 selectivity of propane ODH to propene over M-Fe-O catalysts

反应温度的升高,丙烷转化率增加,但增加的程度与 M-Fe-O 催化剂中的 M 有关. 结合表 1 的结果可以发现 M-Fe-O 催化剂体系中,当 M 不同时,催化剂结构不同,即使结构相同,不同的 M 也会使催化剂晶粒粒径、比表面积以及电导类型存在差别,这些结构、物理化学性质上的差别与其催化性能之间

有着密切关系. 当 M 为 V、Cr、Mn 时,得到的催化剂为 Fe_2O_3 和铁酸盐混合物相,由于 Fe_2O_3 和铁酸盐物相之间存在协同作用使他们具有好的催化活性. 催化剂的催化性能与他们在 $\log\sigma$ 与 $\log P_{O_2}$ 图的高低顺序和变化趋势有关,适中的位置较高斜率的催化剂具有较好的催化性能. 含 V、Cr 和 Mn 的铁

系催化剂由于协同作用使他们表现较好的电导性能见图 2a, 其中 V、Cr 催化剂的电导率适中, 斜率绝对值较高, 应该具有很好的催化性能; Mn 催化剂的电导率最高, 应该具有较高的低温催化活性. 在 V-Fe-O 和 Cr-Fe-O 催化剂上丙烷转化率随着反应温度的升高增加较多, 而 Mn-Fe-O 催化剂上丙烷转化率随着反应温度的升高变化虽然平稳, 但在低温时丙烷转化率最高, 这与 Mn-Fe-O 催化剂的高电导率和 MnFeO₃ 钙钛矿结构有关, 文献[12]报道了钙钛矿结构的催化剂电导值最高. Cr-Fe-O 和 V-Fe-O 催化剂上丙烷转化率随温度的关系曲线呈现斜的“8”字交叉, 673 K 以下 Cr-Fe-O 催化剂的转化率高, 673 K 以上 Cr-Fe-O 催化剂的转化率则低于 V-Fe-O. 由图 4a 可见, Cr-Fe-O 和 V-Fe-O 催化剂的丙烯选择性随温度的变化趋势也不相同, n-型 V-Fe-O 催化剂上随温度的升高, 选择性降低, p-型 Cr-Fe-O 催化剂上随温度的升高, 选择性也增加, 文献[10]中也报道了相同的规律. 图 3、图 4 显示在 873 K 时, V-Fe-O 催化剂上丙烷转化率达到 34.46%, 丙烯选择性达到 30.91%; Cr-Fe-O 催化剂上丙烷转化率达到 36.31%, 丙烯选择性达到 34.22%. 当丙烷转化率恒定在 10% 和 20% 时, V-Fe-O 催化剂上丙烯选择性分别为 41.24% 和 23.31%, 通过比较可以发现 V-Fe-O 和 Cr-Fe-O 催化剂均表现好的催化活性, 这可能与它们的协同作用、在 $\log\sigma$ - $\log P_{O_2}$ 图中的高斜率以及适当的电导率有关.

图 3b 和图 4b 尖晶石型铁酸盐 MFe_2O_4 ($M = Co, Ni, Cu, Zn$) 催化剂上丙烷转化率先随着反应温度的升高而迅速升高, 到达某温度后变化趋于平缓, 这个转折温度的变化顺序是按 Co、Ni、Zn、Cu 顺序增高的. 图 2b 尖晶石型铁酸盐 MFe_2O_4 ($M = Co, Ni, Cu, Zn$) 催化剂的电导性能差别较大, P 型半导体 Co、Ni 催化剂的活性最高, 文献[11]认为 P 型半导体电导越高催化活性越高, 因此 Co、Ni 催化剂的高活性与它们的高电导率有关. 在比较催化剂的选择性时发现, $CuFe_2O_4$ 催化剂的丙烯选择性随温度的升高而降低, 而其它尖晶石型催化剂的丙烯选择性则随温度升高而升高. 在所考察的温度范围内, $CuFe_2O_4$ 催化剂的丙烯选择性最高, 这可能与催化剂的高电导率有关. 由以上讨论可知, M-Fe-O 催化剂体系中, 当 M 不同时, 催化剂具有不同的结构, 其物理、化学性质差别较大, 将导致催

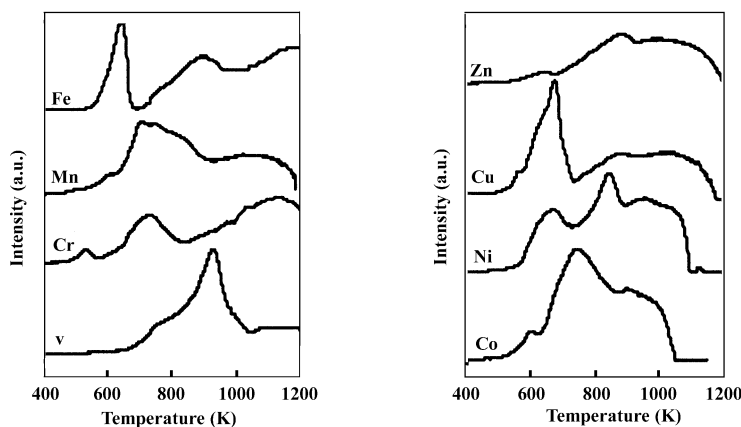
化性能迥然不同; 当其结构相同时, 不同的 M 也会使催化剂的物理、化学性质存在差别, 此时催化剂的晶粒粒径、比表面积以及电导类型的差别将主要影响其催化性能.

虽然 V、Cu、Zn 催化剂都为 n-型半导体, 他们的催化性能却很不同, 是由于它们的电导率差别较大, Cu、Zn 催化剂的电导率偏低, 因此丙烷转化率低, 其中 Cu 催化剂的位置比 Zn 催化剂高, 催化性能也比 Zn 催化剂好.

2.3 M-Fe-O 催化剂的活性氧物种

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[10]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^[13~14]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 873 K 以下的低温还原峰一般对应可动氧, 而 973 K 以上的高温还原所对应的是晶格氧. 由图 5 M-Fe-O 催化剂的 H_2 -TPR 谱图可以看出, 尖晶石型铁酸盐 MFe_2O_4 催化剂中当 $M = Mn, Co, Ni$ 时, 在较低温度就出现了一个还原峰, 表明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, 但这些催化剂低温还原峰的面积较小, T_{max} 温度偏低更接近可动氧之间, 又使得他们在高温催化性能较差. 结合电导测定图还发现, 催化剂电导率越高, H_2 -TPR 谱图中还原峰的温度越低, 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. 张春雷等^[15]研究发现往尖晶石铁酸盐 MFe_2O_4 中添加第二组分 Ni、Mn、Co 等金属可以起到稳定亚铁物相之作用, 即添加第二组分 Ni、Mn、Co 等使铁酸盐 MFe_2O_4 还原为 $MO-FeO$ 的能力增强, 但是 $MO-FeO$ 进一步还原为 Fe 的能力减弱. 这也解释了尖晶石型铁酸盐 MFe_2O_4 ($M = Co, Ni, Cu, Zn$) 催化剂上, 丙烷转化率先随着反应温度的升高而升高后变化趋于平缓. 在测定温度范围内 Cu-Fe-O 催化剂体系内虽然转化率较低, 但丙烯选择性较高, 这可能与 H_2 -TPR 实验中 Cu-Fe-O 催化剂在 680 K 有较大面积的还原峰有关.

V-Fe-O 催化剂的 H_2 -TPR 结果显示在 760 K 和 930 K 的还原峰重叠并且面积较大, 表明在此温度

图5 M-Fe-O 催化剂 H_2 -TPR 谱图Fig. 5 H_2 -TPR profiles of M-Fe-O catalysts

范围内的氧化物种多. 从催化活性结果可知, 催化剂在此测定温度范围内表现了较高丙烷转化活性和丙烯选择性, 这可能和活性氧化物之间容易转化有关. Cr-Fe-O 催化剂的 H_2 -TPR 结果显示, 在 480 K 就出现了低温还原峰, 这和催化剂在 623 K 以下表现了较高的丙烷转化率一致, 但由于低温还原峰面积较小, 不同氧化物之间转化困难, 其丙烯选择性较低; 而在 735 K 和 1130 K 出现了有较大面积的还原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 Cr-Fe-O 催化剂在高温表现出很好的催化性能, 在 873 K 时的丙烯收率达到 12.43%.

3 结 论

3.1 M-Fe-O 催化剂中, V-Fe-O 和 Cr-Fe-O 催化剂表现出较高的丙烷氧化脱氢制丙烯催化性能. 钙钛矿结构的 Mn-Fe-O 催化剂在低温具有最高的催化活性, 而尖晶石结构的 M-Fe-O 催化剂虽然低温具有较高的催化活性, 但是由于 $MO-FeO$ 进一步还原为 Fe 的能力减弱, 最终导致丙烷氧化脱氢制丙烯性能较差.

3.2 V-Fe-O 和 Cr-Fe-O 催化剂中氧化物种较多,而且不同氧化物之间容易转化, 所以具有较好的丙烷氧化脱氢催化性能.

3.3 M-Fe-O 铁系催化剂的催化性能与其半导体类型有关, 当催化剂为 n-型半导体时, 随着丙烷转化率的升高丙烯选择性降低; 而当催化剂为 p-型半导体随着丙烷转化率的升高丙烯选择性升高.

参考文献:

- [1] Li Yu-fang (李玉芳), Wu Xiao-ming (伍小明). *Chin. Petrol. Chem. Ind.* (中国石油和化工) [J], 2005, (5): 35 ~ 39
- [2] Arakawa H, Aresta M, Armor J N, *et al.* *Chem. Rev.* [J], 2001, **101**(4): 953 ~ 996
- [3] Jacques C. V, Jean M M. Mille, Jean-Claude V. *Catal. Today* [J], 1996, **32**(1 ~ 4): 115 ~ 123
- [4] Cavani F, Trifiro F. *Catal. Today.* [J], 1999, **51**: 561 ~ 580
- [5] Gao Zi-ming (高志明), Wu Tong-hao (吴通好), Wang Guo-jia (王国甲), *et al.* *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 1994, **8**(4): 293 ~ 298
- [6] Zhou Wang-yue (周望岳), Chen Xian-cheng (陈献诚), Li Qing-yi (李清沂). *Chin. J. Catal.* (催化学报) [J], 1983, **4**(3): 167 ~ 176
- [7] Xu Wen-Qing, Yuan-Gen Yin, Guo-Ying Li. *Appl. Catal. A* [J], 1992, **89**(2): 131 ~ 142
- [8] Liu Xue-fen (刘学芬), Zhang Yue (张 乐), Shi Ya-hua (石亚华), *et al.* *Chin. J. Catal.* (催化学报) [J], 2004, **25**(9): 748 ~ 752
- [9] Mingos D M P, Baghurst D R. *Chem. Soc. Rev.* [J], 1991, **20**(1): 1 ~ 47
- [10] Zhaorigetu Bao (照日格图), Li Wen-zhao (李文钊), Kieffer Roger. *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2002, **16**(4): 279 ~ 283
- [11] Zhaorigetu Bao (照日格图), Ge Qing-jie (葛庆杰), Li Wen-zhao (李文钊), *et al.* *Acta. Phys. Chim. Sin.* (物理化学学报) [J], 2000, **16**(9): 798 ~ 803
- [12] Lin Pei-yan (林培琰), Yu Min (于 敏), Shi Wen-jun (石文俊), *et al.* *J. Univer. Sci. Technol. Chin.*

- (中国科学技术大学学报) [J], 1985, **15**(4): 426 ~ 433
- [13] Chen Tong (陈 铜), Li Wen-zhao (李文钊), Yu Chen-ying (于春英). *Chin. J. Catal.* (催化学报) [J], 1998, **19**(1): 37 ~ 41
- [14] Chen Tong (陈 铜), Li Wen-zhao (李文钊), Guy A M. *Chin. J. Catal.* (催化学报) [J], 2000, **21**(3): 204 ~ 208
- [15] Zhang Chun-lei (张春雷), Li Shuang (李 爽), Wang Lijun (王力军), *et al.* *Acta. Phys. - Chim. Sin.* (物理化学学报) [J], 1999, **12**(2): 244 ~ 250

Study on M-Fe-O Catalysts for Oxidative Dehydrogenation of Propane to Propene

XU Ai-ju^{1,2}, ZHAORI GETU², LIN Qin¹

(1. *School of metallurgical and ecological engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China* ;

2. *College of Chemistry & Environmental Science, Inner Mongolia Normal University, Hohhot 010022, China*)

Abstract: A series of M-Fe-O (M = V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn) catalysts were prepared by oxalate co-precipitation method with microwave heating and characterized by X-ray diffraction (XRD), BET specific surface, H₂-TPR and conductivity measurement. Their catalytic performance for the oxidative dehydrogenation of propane to propene had been investigated. It was found that the M-Fe-O (M = V, Cr) catalysts showed higher catalytic activity for propene formation. At 873 K, 34.46% C₃H₈ conversion and 30.91% C₃H₆ selectivity over V-Fe-O catalyst, 36.31% C₃H₈ conversion and 34.22% C₃H₆ selectivity over Cr-Fe-O catalyst were obtained respectively.

Key words: M-Fe-O catalyst; propane; oxidative dehydrogenation; microwave heating