

FeVO₄ 催化剂的原位电导研究

徐爱菊¹, 照日格图^{1*}, 贾美林¹, 林 勤²

(1. 内蒙古师范大学 化学与环境科学学院, 呼和浩特 010022;

2. 北京科技大学 冶金与生态工程学院, 北京 100083)

摘 要: 采用盐类固体研磨法制备了 FeVO₄ 催化剂, 用原位电导方法测定了 FeVO₄ 催化剂在氧气 + 丙烷 → 氧气 → 丙烷连续变化气氛下的电导变化, 确定其导电类型. 以 BET、XRD、H₂-TPR 等技术对催化剂进行表征, 研究了其对丙烷氧化脱氢制丙烯反应的催化性能.

关 键 词: FeVO₄ 催化剂; 氧化脱氢; 电导

中图分类号: O643.3 O623.121 O621.251

文献标识码: A

低碳烷烃的选择氧化在石油化工中极其重要, 得到了世界范围内的极大重视^[1~5], 所以一直是人们关注的热点. 2006 ~ 2015 年间中国丙烯需求预计年均增长达到 6.3%^[6], 传统的丙烯生产路线已经不能满足需求^[7], 以丙烷为原料脱氢生产丙烯工艺得到重视. 很多研究者开展以丙烷为原料生产丙烯酸、丙烯醛的研究后发现, 丙烷到丙烯为最关键的步骤^[8], 所以如果能将丙烷直接转化成丙烯, 无疑具有十分重要的经济价值和工业应用前景. 丙烷氧化脱氢制丙烯反应的焓变小于零, 为放热反应, 相对于丙烷催化脱氢反应, 丙烷氧化脱氢具有无需外界加热, 不必向过程提供热能, 可节省能源, 同时反应不受热力学平衡的限制等优势, 因此更具有诱人的前景. 迄今, 人们已广泛研究了各种金属氧化物特别是钒氧化物催化剂体系的丙烷氧化脱氢性能^[9,10]. 从氧化物的导电类型考虑, V-Mg-O 催化剂为 n 型半导体^[11~13], 在还原性反应物气氛中, 它们具有良好的氧化还原性, 而在纯氧气气氛中, 由于它们的阴离子缺陷得到补充, 使其 n 型半导性趋于减弱, 一般认为这类丙烷氧化脱氢催化剂的活性氧物种是表面 O²⁻ 阴离子. V-Ni-O 催化剂当 V/Ni > 1 时表现 n 型半导性, 当 V/Ni < 1 时表现 p 型半导性^[14~16], 易还原的 n 型半导体催化剂对丙烷氧化脱氢制丙烯有良好的选择性. V-Fe-O 催化剂的研究未见报道, 我们采用盐类固体研磨法制备了 Fe-

VO₄ 催化剂, 应用原位电导方法测定了 FeVO₄ 催化剂在氧气 + 丙烷 → 氧气 → 丙烷连续变化气氛下的电导变化, 并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

称量等摩尔的硝酸亚铁和偏钒酸铵固体充分混合, 在玛瑙研钵中研磨 1 h, 80 °C 烘干, 冷却、研磨后置于高温炉中 350 °C 焙烧 2 h, 冷却研磨后, 600 °C 再焙烧 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, 进行程序升温还原反应从室温开始到 1173 K, 样品装量 50 mg, H₂ +

收稿日期: 2007-08-17; 修回日期: 2007-10-10.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (20663004).

作者简介: 徐爱菊, 女, 生于 1971 年, 副教授, 博士生.

* 通讯联系人, e-mail: zrgt@immu.edu.cn.

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 K · 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 $\sigma(s \cdot m^{-1})$, $\sigma = L/(R \cdot S)$,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($\Phi = 8mm$)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% C₃H₈、10% O₂、80% N₂,流速为 50 mL · 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 CH₄、H₂、C₂H₄、C₃H₆、C₃H₈ 和 CO₂,TDX-01 柱上分析 O₂、CO、CO₂、CH₄,用热导检测器检测.

2 结果与讨论

2.1 FeVO₄催化剂的表征

FeVO₄催化剂的 XRD 谱图见图 1,由图 1 可见,

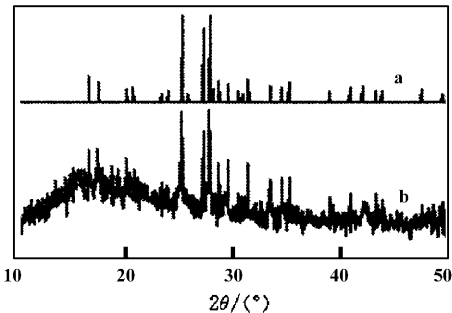


图 1 FeVO₄ 催化剂的 XRD 谱
Fig.1 XRD patterns of FeVO₄ catalyst

- a. FeVO₄ pattern from PDF;
- b. FeVO₄ catalyst

873 K 焙烧的 FeVO₄ 催化剂 XRD 谱的特征衍射峰(25.208°、27.769°、27.165°、16.619°、31.361°)与标准 PDF 卡(D240541)基本对应,表明已经得到组分单一,结构完整的 FeVO₄ 催化剂. 根据 Scherrer 公式,计算 FeVO₄ 的晶粒为 27.64 nm,我们还测定

了 FeVO₄ 催化剂的 BET 比表面积为 9.55 m²/g.

2.2 FeVO₄催化剂的电导类型

图 2 是 FeVO₄ 催化剂在不同氧分压下的电导率

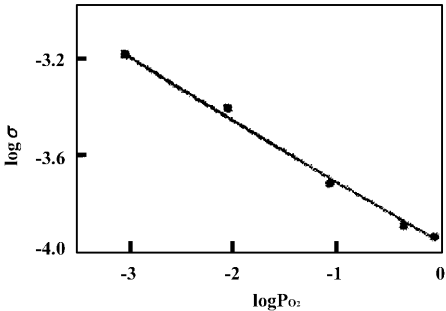


图 2 FeVO₄ 催化剂的电导与氧分压的关系图
Fig.2 Relationship between conductivity and oxygen partial pressure for FeVO₄ catalyst

(σ),与环境氧分压(P_{O_2})的 $\log \sigma \sim \log P_{O_2}$ 图,从图中可以看出, $\log \sigma$ 与 $\log P_{O_2}$ 有很好的线性关系,催化剂的电导率与氧分压均有 $d\sigma/dP_{O_2} < 0$ 的关系,说明这个催化剂在此氧分压范围内为 n-型半导体^[12~17].

图 3 是 n 型半导体 FeVO₄ 电导随温度变化的曲

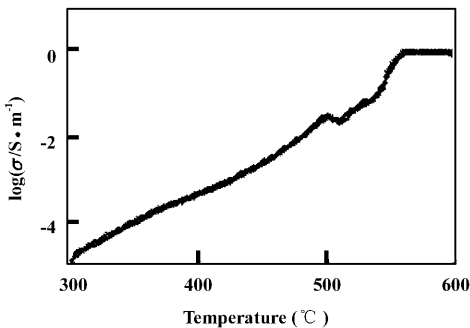


图 3 FeVO₄ 催化剂的 $\log \sigma-t$ 的关系图
Fig.3 Relationship between conductivity and temperature for FeVO₄ catalyst

线,可以看出,在一定温度范围内, $\log \sigma$ 与 T 呈线性关系. 随温度升高,在反应气氛中 n 型半导体电导增加. 但在 773 K 和 823 K 时出现两个拐点,而后变化趋于平稳,表明 823 K 以后温度的增加对电导的影响较小.

2.3 FeVO₄催化剂的原位电导

图 4 和图 5 是 FeVO₄ 催化剂在不同气氛下的电导. 比较 773 和 823 K 时 FeVO₄ 催化剂的电导变化发现,在 O₂ 气氛下催化剂被氧化, σ 值下降;而在 C₃H₈ 气氛下催化剂被还原, σ 值上升. 在不同气氛

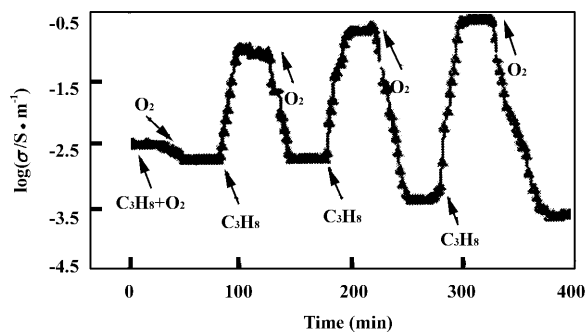


图 4 不同气氛下 FeVO_4 催化剂的电导率变化
Fig. 4 Electrical conductivity of FeVO_4 catalyst under different sequential gaseous atmospheres ($T = 773 \text{ K}$)

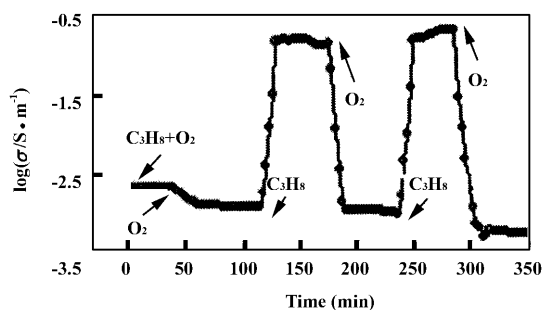


图 5 不同气氛下催化剂的电导率变化
Fig. 5 Electrical conductivity of FeVO_4 catalyst under different sequential gaseous atmospheres ($T = 823 \text{ K}$)

中电导有升、有降,显示了 FeVO_4 催化剂在一定气氛和温度下其本身的氧化还原速率较高,即其氧化还原可逆性较好. 在 823 K 时,同一种气氛中,其电导几乎恒定,说明催化剂氧化还原可逆性较好,而 773 K 时,同一种气氛中其电导稍有偏差,说明催化剂氧化还原可逆性稍差.

2.4 FeVO_4 催化剂的原位电导与催化性能的关系

图 6 是催化剂的电导率与催化性能的关系. 在丙烷氧化脱氢反应条件下,当反应温度升高时催化剂的电导率增加(图 3),也即 C_3H_8 转化率随着 $\log\sigma$ 的增加而增高, C_3H_6 选择性则随着 $\log\sigma$ 的增加先下降,而后在高电导率处变化趋于平缓,出现一平台,与图 3 电导随温度变化曲线大致相吻合,这更直观的说明 FeVO_4 催化剂的催化性能与其电导变化密切相关. 873 K 时丙烷转化率为 34.4% ,丙烯选择性为 36.1% ,丙烯收率为 12.4% .

2.5 FeVO_4 催化剂的 H_2 -TPR 分析

图 7 为不同方法制备的 FeVO_4 催化剂 H_2 -TPR

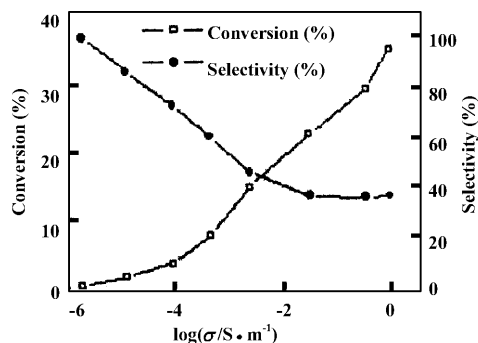


图 6 FeVO_4 催化剂的电导率与催化性能的关系
Fig. 6 Relationship between conductivity and catalytic behavior for FeVO_4 catalysts

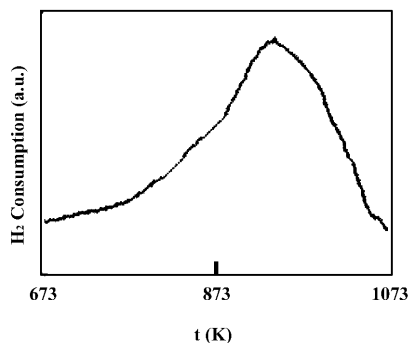


图 7 FeVO_4 催化剂的 H_2 -TPR 谱图

Fig. 7 H_2 -TPR profile of FeVO_4 catalyst

谱图. 一般来讲 873 K 以下的低温还原峰一般对应非化学计量氧(或可动氧), 973 K 以上的高温还原所对应的是晶格氧^[13]. FeVO_4 催化剂为不对称的还原峰在 $673 \sim 1123 \text{ K}$ 之间,说明 FeVO_4 催化剂既包括非化学计量氧也包括晶格氧. 从图 7 可以看出 FeVO_4 催化剂的最大还原峰位于 963 K ,且峰宽和峰面积都较大,而位于 818 和 878 K 有两个不明显的肩峰,肩峰与最大还原峰紧密关联,由此可以推断 FeVO_4 催化剂的非化学计量氧和晶格氧之间的流动性很好,因而使其表现了较好的丙烷氧化脱氢制丙烯催化性能.

3 结 论

用盐固体研磨制备的 FeVO_4 催化剂是 n 型半导体,在氧气 + 丙烷 $\rightarrow$ 氧气 $\rightarrow$ 丙烷连续变化气氛下显示了良好的可逆氧化还原性. 由于 FeVO_4 催化剂的非化学计量氧和晶格氧之间的流动性很好,因而使其表现了较好的丙烷氧化脱氢制丙烯催化性能,随着电导增加, C_3H_8 的转化率增加, C_3H_6 选择性下

降, FeVO₄催化剂在 600 °C 时丙烷转化率为 34.4%, 丙烯选择性为 36.1%.

参考文献:

- [1] a Liu Hai-chao (刘海超). *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2006, **20**(5): 470 ~ 472
- [2] Wei Yong-gang (魏永刚), Wang Hua (王 华), Liu Ming-chun (刘明春), *et al. J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2008, **22**(1): 27 ~ 32
- [3] Yu Lin (余 林), Sun Jian (孙 键), Sun Ming (孙明), *et al. J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2007, **21**(6): 344 ~ 350
- [4] Song Huan-ling (宋焕玲), Chen Ge-xin (陈革新), Luo Shu-wen (罗叔文), *et al. J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2007, **21**(1): 1 ~ 7
- [5] Zhao Xin-hong (赵新红), Li Shun-qing (李顺清), Yang Ke-li (杨柯得), *et al. J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2007, **21**(2): 132 ~ 138
- [6] Yao Xing-he (饶兴鹤). *World Plastics* (国外塑料) [J], 2007, **25**(1 ~ 2): 12 ~ 13
- [7] Yang Kang-zhen (杨抗震), Zhou Yu-ming (周钰明), Zhang Yi-wei (张一卫), *et al. J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2007, **21**(3): 220 ~ 223
- [8] a. Zhaori Getu (照日格图), Li Wen-zhao (李文钊), Yu Chen-ying (于春英), *et al. Acta. Phys. - Chim. Sin.* (物理化学学报) [J], 2002, **18**(1): 1 ~ 5
- b. Xu Ai-ju (徐爱菊), Zhaori Getu (照日格图), Lin Qin (林 勤). *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2007, **21**(5): 446 ~ 452
- [9] Mamedov E A, Corberán V C. *Appl. Catal. A: General* [J], 1995, **127**(1 ~ 2): 1 ~ 40
- [10] a. Blasco T, Nieto J M L. *Appl. Catal. A: General* [J], 1997, **157**(1 ~ 2): 117 ~ 142
- b. Shao Huai-qi (邵怀启), Zhong Shun-he (钟顺和). *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2004, **18**(2): 87 ~ 92
- [11] Soenen V, Herrmann J M, Volta J C. *J. Catal.* [J], 1996, **159**(1 ~ 2): 410 ~ 417
- [12] Viparelli P, Ciambelli P, Volta J C, *et al. Appl. Catal. A: General* [J], 1999, **182**(1): 165 ~ 173
- [13] Pantazidis A, Auroux A, Herrmann J M, *et al. Catal. Today* [J], 1996, **32**(1 ~ 4): 81 ~ 88
- [14] 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
- [15] Zhaori Getu (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
- [16] Zhaorigetu B, Li W Z, Xu H Y. *et al. Catal. Lett.* [J], 2004, **94**(1 ~ 2): 125 ~ 129
- [17] 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

In Situ Electrical Conductivity Study of FeVO₄ Catalyst

XU Ai-ju^{1, 2}, ZHAORIGETU Bao^{1*}, JIA Mei-lin¹, LIN Qin²

(1. College of Chemistry & Environmental Science, Inner Mongolia Normal University, Hohhot 010022, China;

2. School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: The FeVO₄ catalyst was prepared by solid state salt grinding method. Electrical conductivity of FeVO₄ catalyst was measured under different sequential gaseous atmospheres and at different temperatures to determine its conductivity type. The FeVO₄ catalyst was characterized by x-ray diffraction (XRD), BET and H₂-TPR. Its catalytic behavior for the oxidative dehydrogenation (ODH) of propane to propene was also investigated. The results show that FeVO₄ catalyst is n-type semiconductor and has a good catalytic performance for ODH of propane. 34.4% conversion of C₃H₈ and 36.1% selectivity of C₃H₆ were obtained over the catalyst under 873 K.

Key words: FeVO₄ catalyst; Oxidative dehydrogenation; Conductivity