



引用格式:顾建峰,臧云浩,高峰. 钒氧化物修饰杂原子 B-Beta 分子筛催化剂的制备及其对丙烷脱氢的催化性能研究[J]. 轻工学报,2020,35(1):35-46.

中图分类号:TB324 文献标识码:A

DOI:10.12187/2020.01.005

文章编号:2096-1553(2020)01-0035-12

钒氧化物修饰杂原子 B-Beta 分子筛催化剂的制备及其对丙烷脱氢的催化性能研究

Study on preparation of vanadium oxide modified heteroatom B-Beta molecular sieve catalyst and its catalytic performance on propane dehydrogenation

顾建峰,臧云浩,高峰

GU Jianfeng, ZANG Yunhao, GAO Feng

东莞理工学院 生态环境与建筑工程学院,广东 东莞 523808

School of Environment and Civil Engineering, Dongguan University of Technology, Dongguan 523808, China

关键词:

杂原子 B-Beta 分子筛;
钒氧化物;丙烷脱氢
反应;负载

Key words:

heteroatom B-Beta
molecular sieve;
vanadium oxide;
propane dehydrogena-
tion; loading

摘要:以工业柱层硅胶、硼酸等为主要原料,采用水热法合成了 NaB-Beta, NaB-ZSM-5, Si-Beta, HB-Beta 和 HB-ZSM-5 5 种形式的杂原子分子筛;以其为载体,采用浸渍法负载钒氧化物 VO_x 制备了一系列丙烷脱氢催化剂样品,并对其丙烷脱氢催化性能和结构进行分析和表征。结果表明:以 HB-Beta 分子筛为载体、负载 8% (质量分数)的 VO_x 制得的样品(8 VO_x /HB-Beta)丙烷脱氢的催化活性最好,在 600 °C 条件下反应 30 min,丙烷转化率为 43%,丙烯选择性为 78%,丙烯收率为 34%;HB-Beta 分子筛更有利于钒氧化物 VO_x 的分散,进而形成单分散的钒氧化物 VO_x 。这些高分散的钒氧化物和载体一定的酸量,是该类丙烷脱氢催化剂具有高活性的关键因素。

收稿日期:2019-12-03

基金项目:东莞理工学院博士科研启动专项项目(GC300501-069)

作者简介:顾建峰(1982—),男,河南省商丘市人,东莞理工学院高级工程师,博士,主要研究方向为分子筛催化剂的制备与应用。

Abstract: Using columnar silica gel and boric acid as the main raw materials, five types of heteroatom molecular sieves, NaB-Beta, NaB-ZSM-5, Si-Beta, HB-Beta and HB-ZSM-5 were synthesized by hydrothermal method. As a carrier, a series of propane dehydrogenation catalyst samples were prepared by impregnating VO_x , and their propane dehydrogenation catalytic performance and structure were analyzed and characterized. The results showed that the sample (8 VO_x /HB-Beta) prepared with HB-Beta molecular sieve as the carrier and 8% (mass fraction) of VO_x had the best catalytic activity for propane dehydrogenation. The reaction was carried out at 600 °C for 30 min, the conversion rate was 43%, the propylene selectivity was 78%, and the propylene yield was 34%. HB-Beta molecular sieve was more conducive to the dispersion of vanadium oxide VO_x , and then monodispersed vanadium oxide VO_x was formed. These highly dispersed vanadium species and a certain amount of acid on the carrier were the key factors for the high activity of this type of propane dehydrogenation catalyst.

0 引言

丙烷脱氢制丙烯不仅可以实现炼厂气和油田伴生气中低碳烯烃资源的优化利用,还可以缓解丙烯供求日趋加剧的矛盾,具有重要的研究意义.当前,丙烷脱氢制丙烯的工艺主要有丙烷直接脱氢(PDH)和丙烷氧化脱氢^[1-2]两种. PDH的催化剂主要为负载型Pt催化剂^[1-4]和负载型Cr催化剂^[1,5],丙烷氧化脱氢的催化剂主要为V负载催化剂^[1,6]. B. Schimmoeller等^[7]研究发现,烷烃氧化脱氢的催化活性受活性物种钒氧化物 VO_x 的影响,其在载体上表现出的单体、低聚体和高聚体形式对应的催化活性也不同. H. Y. Kim等^[8]研究发现,当 VO_x 的负载量超过单层覆盖率(8~9 V/nm²)时,丙烷脱氢的催化活性将会显著降低.为了获得更高的催化活性,很多学者都在寻找一种有利于钒氧化物 VO_x 更好分散的载体结构,目前研究主要围绕具有均一孔径的高比表面积的材料展开,如MCM-41, SBA-15, Al_2O_3 , ZrO_2 等^[9-12],这些材料作为载体制备的丙烷脱氢催化剂,展示出相对优异的催化活性.

分子筛材料以其独特的性质在丙烷脱氢催化剂中显示出较好的发展前景.其中,载体分子筛多为拓扑结构,骨架基本由硅和氧原子或硅、金属和氧原子组成.这些以非 Al_2O_3 为载体的新型脱氢催化剂具有良好的脱氢活性和稳定

性.姜健准等^[13]研究开发了ZSM-5负载Pt基丙烷脱氢催化剂,在反应温度600 °C,丙烷的重时空速3 h⁻¹和常压条件下,反应40 h,丙烷转化率约为40%,丙烯选择性约为94%. P. L. D. Cola等^[14]在NaZSM-5, NaZSM-11, Na-Beta, Na-MOR, K-L, Na-Y等含Zn的沸石上,通过浸渍法负载质量分数0.5%的Pt,将所制得的脱氢催化剂用于丙烷脱氢反应,发现不同的载体对丙烷脱氢反应性能影响明显,其中,0.5Pt/2.6Zn-Beta催化剂在反应温度550 °C条件下,丙烷转化率接近热力学平衡值(29%),丙烯选择性大于90%. C. Chen等^[15]以脱铝后的Beta分子筛(SiBeta)作为V催化剂载体制备了丙烷脱氢催化剂,并将其用于丙烷脱氢反应,在反应温度600 °C的条件下,丙烷转化率接近40%,丙烯选择性约90%,这表明Beta分子筛作为载体具有优异的丙烷脱氢催化性能.

一般的硅铝酸盐分子筛的酸性太强,以其为载体制备的丙烷脱氢催化剂芳构化严重,丙烯选择性太差,需要添加助剂等进行酸性调变.而纯硅分子筛酸性又太弱,一般不利于丙烷脱氢的进行.因此,开发一种酸性适中的分子筛催化剂就显得很有意义.鉴于此,本文拟采用水热法一步合成新型低酸量的杂原子硼硅酸盐B-Beta分子筛,以其为载体,通过浸渍法负载钒氧化物 VO_x 制得一系列催化剂样品,通过对样品丙烷脱氢催化性能的分析 and 结构表征,为

丙烷脱氢催化剂的开发提供一种新的思路。

1 材料与amp;方法

1.1 主要试剂与仪器

主要试剂:工业柱层硅胶(工业级, SiO_2 质量分数为 93%), 青岛美高化工有限公司产; NaOH (分析纯), 天津化学试剂三厂产; NH_4NO_3 (分析纯), 天津科威有限公司产; 四乙基氢氧化铵(分析纯), 天津光复精细化工研究所产; 硼酸(分析纯), 偏钒酸铵(分析纯), 国药集团化学试剂有限公司产; H-Beta 分子筛, 南开大学催化剂有限公司产; 丙烷(高纯), 比欧西气体(天津)有限公司产; N_2 (高纯), 天津六方高科气体有限公司产。实验用水均为去离子水。

主要仪器: 不锈钢反应釜(120 mL), 南开大学精工厂产; JJ-1 型电动搅拌器, 江苏金坛市环宇科学仪器厂产; SK2-2-12 型管式电炉, 天津中环实验电炉有限公司产; DG-204 型电热恒温鼓风干燥箱, 天津天宇实验仪器有限公司产; AK-1140 型电子天平, 梅特勒-托利多仪器有限公司产; Rigaku D/max-2500 型 X 射线衍射仪, 日本理学株式会社产; QuantachromeNOVA-2000e 型氮气吸附仪, CHEM BET-3000 型氨气程序升温脱附仪和氢气程序升温还原仪, 美国康塔公司产; Perkin-Elmer PHI-5600 型 X 射线光电子能谱仪, 美国珀金埃尔默公司产; JASCO V-570 型紫外可见漫反射仪, 日本日立仪器公司产; Q600 型同步 DSC/TGA 分析仪, 德国耐驰公司产。

1.2 分子筛的制备

NaB-Beta 分子筛的合成: 采用水热合成法, 以四乙基氢氧化铵为模板剂, 分别以硼酸和柱层硅胶为硼源和硅源, 合成物料比为 $n(\text{Na}_2\text{O}) : n(\text{SiO}_2) : n(\text{B}_2\text{O}_3) : n(\text{TEAOH}) : n(\text{H}_2\text{O}) = 1.9 : 30 : 1.0 : 3.5 : 300$ 。常温下, 将一定量的 NaOH 加入盛有一定量水的烧杯

中, 一边搅拌一边依次加入一定量的硼酸、柱层硅胶和四乙基氢氧化铵, 搅拌陈化 2 h 得到凝胶。将该凝胶转移至带有聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中, 于 150 °C 温度下晶化 72 h。所得产物经抽滤、洗涤、干燥, 再置于 550 °C 电炉中焙烧 5 h 脱除模板剂, 即得 Na 型 B-Beta 分子筛原粉, 记为 NaB-Beta 分子筛。

NaB-ZSM-5 分子筛的合成: 以四乙基氢氧化铵为模板剂, 分别以硼酸和柱层硅胶为硼源和硅源, 合成物料比为 $n(\text{Na}_2\text{O}) : n(\text{SiO}_2) : n(\text{B}_2\text{O}_3) : n(\text{TEAOH}) : n(\text{H}_2\text{O}) = 3.0 : 30 : 1.0 : 3.5 : 300$ 。其他合成步骤和条件同 NaB-Beta 分子筛的合成方法, 所得产物记为 NaB-ZSM-5 分子筛。

纯 Si-Beta 分子筛的合成: 以四乙基氢氧化铵为模板剂, 柱层硅胶为硅源, 合成物料比为 $n(\text{Na}_2\text{O}) : n(\text{SiO}_2) : n(\text{TEA}) : n(\text{H}_2\text{O}) = 2.3 : 30 : 6 : 300$ 。其他合成步骤和条件同 NaB-Beta 分子筛的合成方法, 所得产物记为 Si-Beta 分子筛。

氢型 B-Beta 和氢型 B-ZSM-5 分子筛的制备: 称取一定量的 NaB-Beta 和 NaB-ZSM-5 分子筛原粉置于烧杯中, 分别用 1.0 mol/L 的 NH_4NO_3 溶液按照分子筛和溶液质量比 1 : 10 搅拌混合, 80 ~ 90 °C 下重复离子交换 3—4 次。所得产物经抽滤, 干燥, 再置于 500 °C 电炉中焙烧 3 h, 即得氢型 B-Beta 和氢型 B-ZSM-5 分子筛, 分别记为 HB-Beta 和 HB-ZSM-5。

1.3 VO_x 负载催化剂的制备

$n\text{VO}_x$ /分子筛的制备: 分别以 HB-Beta, H-Beta, Si-Beta 和 HB-ZSM-5 分子筛为载体, 以 NH_4VO_3 为 VO_x 的前驱体, 在 80 °C 条件下, 采用浸渍法将不同质量浓度的 NH_4VO_3 负载到各载体上, 磁力搅拌 3 h, 然后将所得产物置于 100 °C 的烘箱中干燥 24 h, 最后置于 600 °C 管式电炉中焙烧 3 h。根据需要制备不同 V_2O_5 负

载量的催化剂,命名为 $n\text{VO}_x/\text{分子筛}$,其中 n 代表钒氧化物 VO_x 的质量分数/%。

$n\text{VO}_x/\text{HB-Beta}$ 系列催化剂的制备:在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下,将一定量的 HB-Beta 分子筛加入到不同质量浓度的 NH_4VO_3 溶液中,共浸 12 h 后,干燥,置于 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 马弗炉中焙烧 3 h。根据需要制备不同 VO_x 负载量的催化剂,命名为 $n\text{VO}_x/\text{HB-Beta}$,其中 n 代表钒氧化物 VO_x 的质量分数/%。

1.4 催化剂样品的表征和测试方法

采用 X-射线衍射仪进行样品的物相分析:辐射源 $\text{Cu K}\alpha$,管电流 100 mA,管电压 40 kV,扫描速度 $2^\circ/\text{min}$,扫描范围 $3^\circ \sim 50^\circ$ 。

采用吸附仪进行样品的比表面积和孔结构比表面积测定:样品在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下抽真空预处理 4 h,然后在液氮 ($-196\text{ }^\circ\text{C}$) 中进行静态氮吸附,以 BET 公式计算求得相应的比表面积。

采用紫外-可见 (UV-Vis) 漫反射光谱仪对样品存在价态进行分析:将一定量的样品粉末置于石英管中,经 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 空气焙烧 1 h 后冷却至室温,在干燥空气气氛中测定样品的 UV-Vis 谱,波长范围 $190 \sim 800\text{ nm}$,波长精度 0.1 nm 。

采用傅立叶变换红外光谱仪对样品的结构进行分析:将样品与 KBr 混合压成 20 mm 厚的薄片,在 $400 \sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 范围内扫描,记录红外光谱图。

采用 H_2 -程序升温还原法 ($\text{H}_2\text{-TPR}$) 测试样品的还原性能:取 200 mg 样品,在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下,通高纯 He 吹扫 1 h 后冷却至室温,切换通入体积分数分别为 5% 和 95% 的 H_2 和 Ar 混合气。待仪器基线平稳后,以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温,用 TCD 热导检测耗氢量。

采用 NH_3 -程序升温脱附法 ($\text{NH}_3\text{-TPD}$) 测试样品的酸强度:准确称量 200 mg,40 ~ 80 目的样品置于样品管中,以 He 为载气,以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 $600\text{ }^\circ\text{C}$,吹扫 1 h 后降温至 $80\text{ }^\circ\text{C}$,通入体积分数分别为 5% 和 95% 的 NH_3

和 Ar 混合气,直至吸附饱和约 30 min,然后转至纯 Ar 吹扫,除去物理吸附的 NH_3 ,以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 $700\text{ }^\circ\text{C}$,用 TCD 热导检测脱附氨信号,通过脉冲滴定测得样品的酸性。

采用光电子能谱仪 (XPS) 进行负载元素结合能分析:以 $\text{Mg K}\alpha$ 作为 X 射线源,操作电压为 13 kV,功率 250 W,真空度优于 10^{-7} Pa ,样品结合能以 C1s ($E_b = 284.6\text{ eV}$) 为内标进行荷电校正。

采用热重-差热分析仪对样品的重量变化进行测定:准确称量 50 mg 样品置于样品管中,在 N_2 氛围下,升温速率 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$,采集温度区间为常温 $\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$,用 TCD 热导连续检测。

1.5 催化剂的活性分析方法

采用固定床微反装置进行丙烷脱氢反应催化剂的活性分析:反应管内径 6 mm,长 400 mm,催化剂装填量 400 mg,反应前将反应器升温至 $35\text{ }^\circ\text{C}$, N_2 吹扫 2 h,然后将反应器温度降至常温开始反应。反应条件设置为反应温度 $450 \sim 600\text{ }^\circ\text{C}$,原料气体组成为 $V(\text{N}_2) : V(\text{C}_3\text{H}_8) = 40 : 2$,空速 $3600\text{ mL}/(\text{h} \cdot \text{g})$ 。通过气相色谱仪 (HP-Plot 型毛细光柱, FID 检测) 对反应产物进行在线分析,利用面积归一法进行计算。

丙烷转化率、丙烯选择性和丙烯收率的具体计算方法分别如下:

$$\text{丙烷转化率} = \frac{\text{丙烷反应物质的量}}{\text{反应器中丙烷物质的量}} \times 100\%$$

$$\text{丙烯选择性} = \frac{\text{丙烯生成物质的量}}{\text{丙烷反应物质的量}} \times 100\%$$

$$\text{丙烯收率} = \text{丙烷转化率} \times \text{丙烯选择性} =$$

$$\frac{\text{丙烯生成物质的量}}{\text{反应器中丙烷物质的量}} \times 100\%$$

2 结果与讨论

2.1 不同催化剂样品对丙烷脱氢反应性能的影响分析

2.1.1 不同分子筛基催化剂样品 不同分子

筛载体负载相同量的 VO_x 制备的催化剂对丙烷脱氢反应性能的影响如图 1 和图 2 所示. 从图 1 可以看出,在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下反应 30 min,各催化剂的丙烷转化率从高至低依次为 $8VO_x/\text{HB-Beta} > 8VO_x/\text{H-Beta} > 8VO_x/\text{Si-Beta} > 8VO_x/\text{HB-ZSM-5}$. 从图 2 可以看出,在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下反应 30 min,各催化剂的丙烯选择性从高至低依次为 $8VO_x/\text{HB-ZSM-5} > 8VO_x/\text{Si-Beta} >$

$8VO_x/\text{HB-Beta} > 8VO_x/\text{H-Beta}$. 由此可得出,丙烯收率从高至低依次为 $8VO_x/\text{HB-Beta} > 8VO_x/\text{Si-Beta} > 8VO_x/\text{H-Beta} > 8VO_x/\text{HB-ZSM-5}$. 以 HB-Beta 分子筛为载体制备的丙烷脱氢催化剂 $8VO_x/\text{HB-Beta}$,其丙烷转化率为 43%,丙烯选择性为 78%,丙烯收率为 34%,表明其具有良好的催化性能. 这是由于丙烷脱氢反应是一个酸催化反应,催化剂中适当酸量的存在对脱氢反应的进行极为重要. 但是,催化剂中过量酸性中心的存在,在促进丙烷脱氢反应的同时,也加速了丙烷裂解、氢解等副反应的发生,降低了催化反应的产物选择性. 通过丙烷脱氢反应的数据可知,HB-Beta 分子筛是制备丙烷脱氢催化剂的一个优异载体.

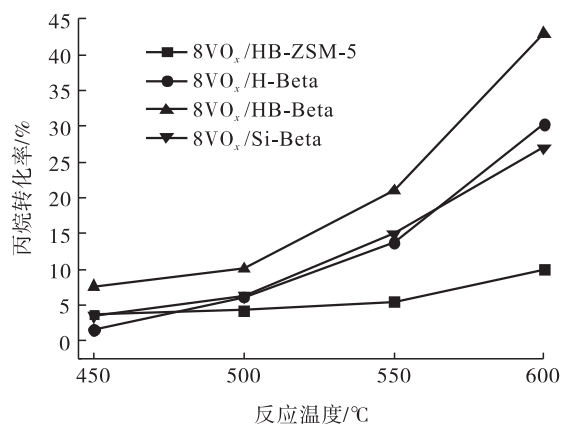


图 1 不同载体制备的催化剂丙烷转化率随温度变化图

Fig. 1 Graph of propane conversion of catalysts prepared with different supports as a function of temperature

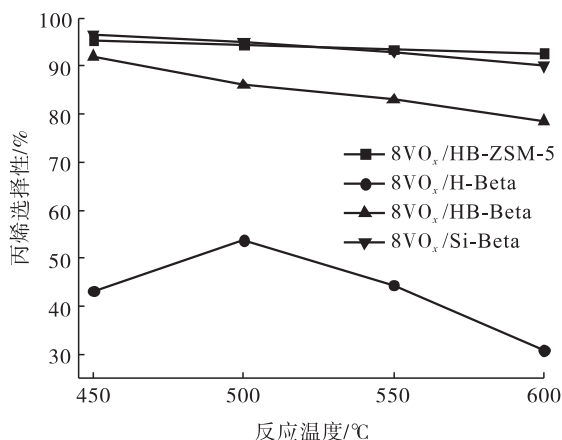


图 2 不同载体制备的催化剂丙烯选择性随温度变化图

Fig. 2 Graph of propylene selectivity of catalysts prepared with different supports as a function of temperature

2.1.2 $nVO_x/\text{HB-Beta}$ 催化剂样品 $nVO_x/\text{HB-Beta}$ 催化剂对丙烷脱氢反应性能的影响如图 3 所示. 从图 3 可以看出,各催化剂的丙烷转化率均随反应温度的升高而升高,丙烯选择性则呈现相反的变化趋势,即随着反应温度的升高、反应速率的加快,致丙烯选择性降低. 随着 VO_x 负载量的增加,丙烯转化率呈现先升高后降低的趋势,当 VO_x 负载量为 8% 时,丙烷转化率达到最高,为 43%,丙烯选择性也高达 78%,

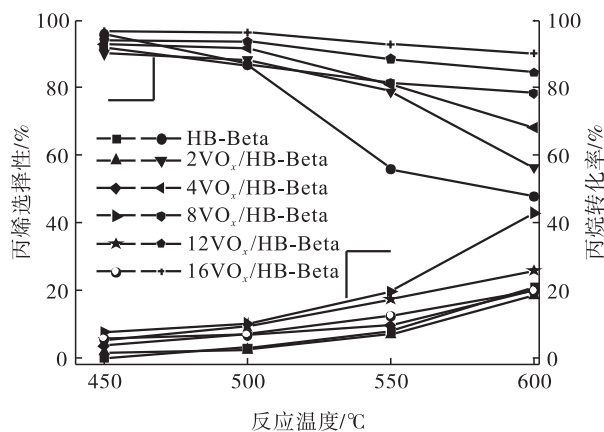


图 3 $nVO_x/\text{HB-Beta}$ 催化剂对丙烷脱氢反应性能的影响

Fig. 3 Effect of $nVO_x/\text{HB-Beta}$ catalyst on the performance of propane dehydrogenation

显示了对丙烷脱氢优异的催化活性. 这可能是由于 VO_x 是 $\text{VO}_x/\text{HB-Beta}$ 催化剂的主要活性中心, 丙烷脱氢反应主要发生在 VO_x 表面, 其负载量越大则催化活性越高. 但是, VO_x 负载量的增加, 在有利于丙烷脱氢反应的同时, 也降低了催化剂的比表面积, 还加速了催化剂表面氢解副反应的发生, 降低了丙烯选择性. 值得注意的是, 当 VO_x 负载量高达 16% 时, $\text{VO}_x/\text{HB-Beta}$ 催化剂的丙烷转化率明显降低, 只有 19.8%. 这可能是由于高负载量的 VO_x 堵塞了载体的孔道, 降低了催化剂的比表面积, 使 VO_x 物种活性位与催化剂载体之间没能产生良好的构效关系. 同时, 高负载量的 VO_x 会形成 V_2O_5 , 不利于丙烷转化为丙烯, 并增加了反应过程中积碳前驱体的产生, 导致催化剂表面积碳量增加, 所有这些都不利于丙烷脱氢反应的进行. 因此, 在本实验中, 最佳的丙烷脱氢催化剂的 VO_x 负载量为 8.0%.

图 4 为 $8\text{VO}_x/\text{HB-Beta}$ 催化剂样品对丙烷脱氢反应活性的影响. 从图 4 可以看出, 虽然 $8\text{VO}_x/\text{HB-Beta}$ 催化剂的初始活性比较高, 但反应的稳定性相对较差, 反应 12 h 后, 丙烷的转化率从 43% 降至 17%, 其丙烯的选择性由 76.4% 增至近 95%. 这可能是由于反应过程中产生的积碳将催化剂表面活性中心覆盖, 尤其是载体的酸性位, 使得一系列副反应受到抑制, 从而提高了催化反应的选择性. 从这种意义来讲, 积碳类似一种助剂, 可以提高催化剂的脱氢选择性^[13].

2.2 催化剂样品的表征结果分析

2.2.1 样品的物相分析

图 5 为 $n\text{VO}_x/\text{HB-Beta}$ 催化剂样品的 XRD 图. 从图 5 可以看出, 当 VO_x 的负载量小于 16% 时, 催化剂样品在 2θ 为 $10^\circ \sim 70^\circ$ 范围内没有出现 V_2O_5 的特征衍射峰, 说明钒能够在 HB-Beta 载体表面高度分散. 当 VO_x 的负载量达到 16% 时, 出现了 V_2O_5 的

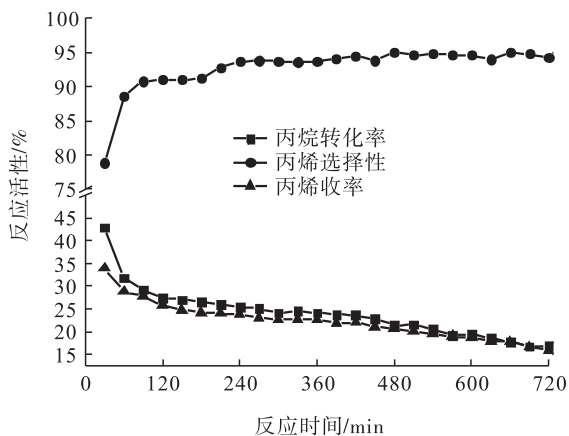


图 4 $8\text{VO}_x/\text{HB-Beta}$ 催化剂样品对丙烷脱氢反应活性的影响

Fig. 4 Effect of $8\text{VO}_x/\text{HB-Beta}$ catalyst samples on the activity of propane dehydrogenation

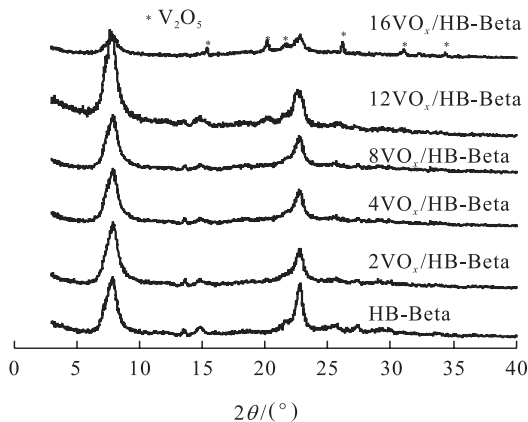


图 5 $n\text{VO}_x/\text{HB-Beta}$ 催化剂样品的 XRD 图

Fig. 5 XRD pattern of $n\text{VO}_x/\text{HB-Beta}$ catalyst samples

特征衍射峰, 同时载体结晶度明显降低. 这表明, 在具有较高催化活性的 $8\text{VO}_x/\text{HB-Beta}$ 催化剂上, 存在着高度分散的较高浓度的钒物种, 这可能是其表现出较好催化活性的原因.

2.2.2 样品的 BET 结果分析

表 1 为 $n\text{VO}_x/\text{HB-Beta}$ 催化剂样品的 BET 表征结果. 从表 1 可知, HB-Beta 作为一种孔道有序的微孔分子筛, 比表面积高达 $559 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. 催化剂样品的比表面积随着 VO_x 负载量的增加而降低. 这可能是由于钒物种的增加覆盖了分子筛表面、堵塞了分子筛孔道的缘故.

2.2.3 样品的价态分析 为了研究负载量对钒配位环境的影响,测定了不同催化剂样品的 UV-Vis 漫反射光谱,结果如图 6 和图 7 所示. 根据文献[16]的研究结果,265 nm 处的峰可归属为高度单分散四配位 V^{5+} 物种 (VO_4), 340 nm 处的峰可归属为低聚的四配位 V^{5+} 物种, 378 nm 处的谱带可归属为聚合的四配位 V^{5+} 物种, 450 nm 处的谱带可归属为 V_2O_5 微晶.

基于此,由图 6 可以看出, $8VO_x/HB$ -Beta 催化剂上的钒氧物种,主要以高度分散的四配位 V^{5+} 物种和低聚的四配位 V^{5+} 物种的形式存在,

表 1 nVO_x/HB -Beta 催化剂样品的 BET 表征结果

Table 1 BET characterization results of nVO_x/HB -Beta catalyst samples

样品	VO_x 质量分数/%	比表面积(S_{BET})/ ($m^2 \cdot g^{-1}$)
HB-Beta	0	559
$2VO_x/HB$ -Beta	2.1	369
$4VO_x/HB$ -Beta	3.8	247
$8VO_x/HB$ -Beta	8.5	226
$16VO_x/HB$ -Beta	16.4	205
$20VO_x/HB$ -Beta	19.2	187

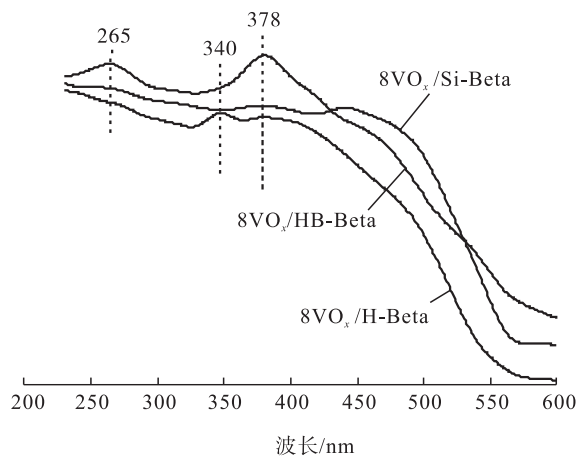


图 6 不同载体制备的催化剂样品的 UV-Vis 漫反射光谱图

Fig. 6 UV-Vis diffuse reflectance spectra of catalyst samples prepared with different supports

而基本上无高度聚合的 V^{5+} 物种或 V_2O_5 微晶. 但 $8VO_x/HB$ -Beta 催化剂在 265 nm 处的谱带强度大为减弱,其谱带主要出现在 300 nm 以上,这表明 $8VO_x/HB$ -Beta 催化剂的钒氧物种主要以高聚的四配位 V^{5+} 物种形式存在. 对于 $8VO_x/Si$ -Beta 来说,UV-Vis 光谱上没有体现出所设想的四配位 V^{5+} 物种的明显存在,原因可能是过多的水覆盖了信号峰.

由图 7 可以看出, VO_x/HB -Beta 系列催化剂在 265 nm, 340 nm, 375 nm 和 440 nm 附近都出现了紫外吸收峰,分别归属为高度分散的钒氧四面体和多聚 $V-O-V$ 中氧与配位钒之间的电荷转移^[17-20]. 当 VO_x 负载量小于 8% 时,催化剂样品只在 265 nm 和 375 nm 附近出现紫外吸收峰,说明当催化剂中钒含量较低时,钒主要以高分散的低四配位的钒氧四面体形式存在. 375 nm 处的峰一般归属为准六配位的孤立态 V^{5+} ,这一物种与四配位的 V^{5+} 物种之间通过吸水、脱水相互转化^[21]. 当催化剂中 VO_x 负载量增加到 16% 时,在 440 nm 附近出现了新的吸收峰,归于类似晶体的 V_2O_5 结构,这说明随着 VO_x 负载量的增加,钒物种的聚合度增大. 对于 VO_x/HB -Beta 催化剂样品在丙烷脱氢

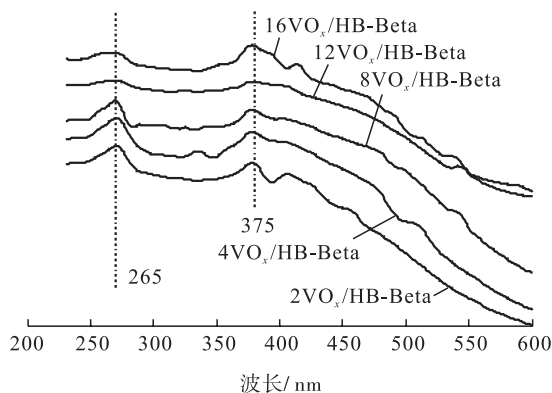


图 7 不同负载量催化剂样品的 UV-Vis 漫反射光谱图

Fig. 7 UV-Vis diffuse reflectance spectra of catalyst samples with different loadings

反应中的催化活性,8VO_x/HB-Beta 表现出了最高的丙烷转化率和很好的丙烯选择性,说明高分散的、四配位的钒氧四面体比多聚钒氧物种的丙烷脱氢的催化性能好. 这种高分散的四配位钒氧物种可能是负载过程中 B-Beta 分子筛骨架脱硼产生的空位被钒占据产生的,这种缺陷较多的 Beta 分子筛更有利于形成四配位的钒氧化物,而这些物种对丙烷脱氢反应是有利的.

2.2.4 样品的结构分析 图 8 为 *n*VO_x/HB-Beta 催化剂样品的 FT-IR 谱图. 随着 VO_x 负载量的增加,在 960 cm⁻¹[22-23] 处存在的有争议的红外振动峰,其强度随钒负载量的升高先减弱后增强,并向低波数移动. 在 940 cm⁻¹ 附近处出现一个较大的吸收峰,归于 Si—O—V 键的振动吸收峰[24]. 诱发此畸变的原因可能有两个:一是外来客体分子如金属离子等与载体间产生的键合作用;二是晶体本身结构发生变化,导致硅氧四面体的畸变. 负载 VO_x 的催化剂样品中,此处的谱峰向低波数发生位移(蓝移),并且强度增强,联系前面的表征进行推测,在负载 VO_x 的催化剂样品中,一部分钒进入了分子筛的骨架中,即使对 16VO_x/HB-Beta 催化剂样品,在 1017 cm⁻¹ 和 831 cm⁻¹ 处也没有发现归属于晶态 V₂O₅ 中的 V=O 伸缩振动峰和 V—O—V 的弯曲振动峰[25]. 另外,起 Lewis 酸作用的骨架三配位 B^[3] 在 1385 cm⁻¹ 处的吸收峰随着钒负载量的增加,其强度发生了变化,说明分子筛的骨架振动发生了改变.

2.2.5 样品的酸度分析 对于 VO_x 负载分子筛

制备的丙烷脱氢催化剂,不同分子筛载体的 NH₃-TPD 谱图见图 9. 由图 9 可以看出,不同的分子筛载体因其孔道和酸性存在差异,在丙烷脱氢反应中的活性表现不同,具体数据见表 2. 从表 2 可知,分子筛酸量大小依次为 H-Beta >

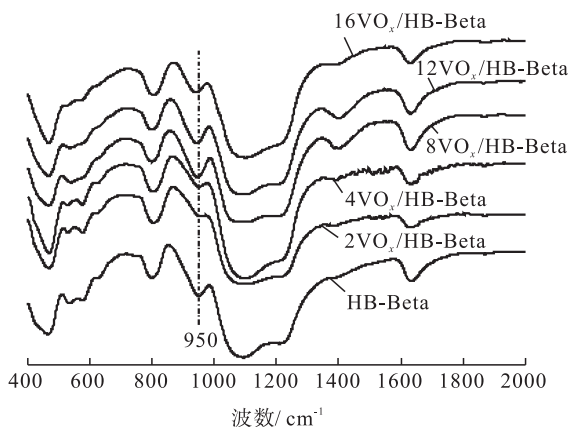


图 8 *n*VO_x/HB-Beta 催化剂样品的 FT-IR 谱图

Fig. 8 FT-IR spectrum of *n*VO_x/HB-Beta catalyst samples

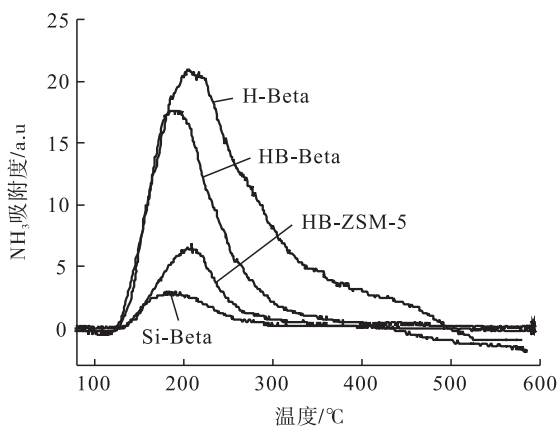


图 9 不同分子筛载体的 NH₃-TPD 图

Fig. 9 NH₃-TPD patterns of different molecular sieve carriers

表 2 不同分子筛载体的比表面积和 NH₃-TPD 实验结果表

Table 2 Specific surface area of different molecular sieve carriers and NH₃-TPD experimental result table

样品	$S_{BET}/(m^2 \cdot g^{-1})$	峰 I		峰 II		总 NH ₃ 吸附量 / (mmol · g ⁻¹)
		$T_1/°C$	NH ₃ 吸附量 / (mmol · g ⁻¹)	$T_2/°C$	NH ₃ 吸附量 / (mmol · g ⁻¹)	
HB-Beta	658	187	0.230	385	0.010	0.240
HB-ZSM-5	465	205	0.055	—	—	0.055
H-Beta	695	226	0.298	375	0.092	0.390
Si-Beta	630	180	0.028	—	—	0.028

HB-Beta > HB-ZSM-5 > Si-Beta.

$n\text{VO}_x/\text{HB-Beta}$ 催化剂样品的 $\text{NH}_3\text{-TPD}$ 曲线见图 10. 从图 10 可以看出,负载 VO_x 之前的 HB-Beta 分子筛分别在 187 °C 和 385 °C 处出现较大的脱附峰和微小的脱附峰,分别对应其表面的弱酸 (Acidw) 脱附峰和强酸 (Acids) 脱附峰,可分别归属为骨架内 $\text{B}^{[3]}$ 和杂质产生的吸收峰. 负载 VO_x 之后,分子筛表面酸量发生了很大的变化,对 $4\text{VO}_x/\text{HB-Beta}$ 催化剂样品而言,其 NH_3 脱附峰面积发生了很大的变化,在 220 °C 左右处出现了一个宽峰,说明分子筛负载钒物种后覆盖了其酸中心,并导致低温脱附峰向高温偏移. 增大钒负载量分别至 8% 和 12% 时,发现催化剂样品的脱附峰发生了变化,除了在 180 ~ 220 °C 之间出现较大的脱附峰外,还在 265 °C 左右出现了一个新的中强酸脱附峰,可归属于钒占据缺陷位与分子筛形成的四面体结构的 $(\text{SiO})_3\text{V}=\text{O}^{[26]}$,这说明钒的引入调变了分子筛的酸强度和酸量.

2.2.6 样品的还原性能分析 表 3 为不同催化剂样品的理化性质表征结果. 从表 3 可知,随着钒的引入,分子筛表面的总酸量由 0.24 mmol/g (HB-Beta) 降低至 0.052 mmol/g ($16\text{VO}_x/\text{HB-Beta}$),新出现的中强酸中心的 NH_3 吸附量呈现先增大后降低的趋势. 综上可

见,钒的引入调变了分子筛表面的酸强度和酸中心数,并且在其表面产生了部分中强酸度的酸中心,对丙烷脱氢反应是有利的. 将丙烷脱氢在 600 °C 条件下反应 3 h 的催化剂 $8\text{VO}_x/\text{HB-Beta}$, $8\text{VO}_x/\text{H-Beta}$ 和 $8\text{VO}_x/\text{Si-Beta}$ 进行了 TG-DSC 积碳分析,结果显示,积碳和载体的酸性呈正比关系,酸性大的载体积碳更为严重,这种积碳导致了催化剂活性的下降.

图 11 为 $n\text{VO}_x/\text{HB-Beta}$ 催化剂样品的 $\text{H}_2\text{-TPR}$ 谱图. 从图 11 可以看出, $2\text{VO}_x/\text{HB-Beta}$ 样品在 565 °C 处出现了一个宽的 $\text{H}_2\text{-TPR}$ 峰,归属于 V^{5+} 还原为 V^{4+} 消耗的 H_2 峰. 增加 VO_x 的

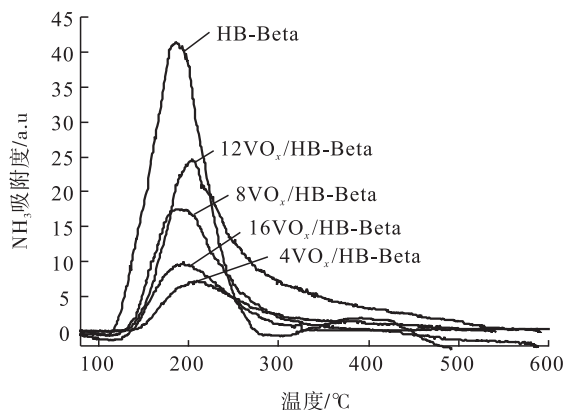


图 10 $n\text{VO}_x/\text{HB-Beta}$ 催化剂样品的 $\text{NH}_3\text{-TPD}$ 图

Fig. 10 $\text{NH}_3\text{-TPD}$ curves of $n\text{VO}_x/\text{HB-Beta}$ catalyst samples

表 3 不同催化剂样品的理化性质表征结果

Table 3 Characterization results of physical and chemical properties of different catalyst samples

样品	总酸量 ^a /(mmol · g ⁻¹)	$T_{\text{max}}^{\text{b}}/\text{°C}$	H/V	n(Si) : n(B) (ICP)	积碳量 ^c /%
HB-Beta	0.240	—	—	8.8	3.3
$2\text{VO}_x/\text{HB-Beta}$	—	569	0.2	22.6	—
$4\text{VO}_x/\text{HB-Beta}$	0.062	578	0.5	26.8	—
$8\text{VO}_x/\text{HB-Beta}$	0.081	564	0.8	—	4.0
$12\text{VO}_x/\text{HB-Beta}$	0.100	636	0.9	12.3	—
$16\text{VO}_x/\text{HB-Beta}$	0.052	649	1.2	10.8	—
$20\text{VO}_x/\text{HB-Beta}$	—	—	1.3	26.4	—
$8\text{VO}_x/\text{H-Beta}$	—	—	—	—	5.8
$8\text{VO}_x/\text{Si-Beta}$	—	—	—	—	3.1

注:^a表示通过 $\text{NH}_3\text{-TPD}$ 计算所得;^b表示该值为通过 $\text{H}_2\text{-TPR}$ 得到的最大耗氢温度;^c表示该值为丙烷脱氢反应 3 h 后样品的热重分析结果

负载量, $4\text{VO}_x/\text{HB-Beta}$ 样品的 H_2 还原峰向高温 $590\text{ }^\circ\text{C}$ 方向发生偏移, 同时有一个较小的低温 ($530\text{ }^\circ\text{C}$) 还原峰出现. 继续增加 VO_x 的负载量可以发现, $8\text{VO}_x/\text{HB-Beta}$ 样品在 $564\text{ }^\circ\text{C}$ 处出现一个较大的 H_2 还原峰, $12\text{VO}_x/\text{HB-Beta}$ 样品分别在 $554\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $665\text{ }^\circ\text{C}$ 出现还原峰, $16\text{VO}_x/\text{HB-Beta}$ 样品的 H_2 还原峰面积变大, 还原温度变高. 而 V_2O_5 粉末的两个 H_2 -TPR 峰分别位于 $675\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $708\text{ }^\circ\text{C}$ [29], 可见, $n\text{VO}_x/\text{HB-Beta}$ 催化剂中 V_2O_5 的还原温度比纯 V_2O_5 粉末要低得多, 表明 VO_x 负载到 HB-Beta 分子筛后更容易被还原. 笔者将 $568\sim 590\text{ }^\circ\text{C}$ 处的 H_2 还原峰归属于分子筛表面高分散的四配位的 V^{5+} 的还原, 将 $665\text{ }^\circ\text{C}$ 附近的 H_2 还原峰归属于聚合的或类晶态的钒氧物种的还原 [27-30]. 这说明, 高分散的准四配位的钒氧四面体比多聚的钒氧物种更容易被还原, 在丙烷氧化脱氢反应中表现了优异的催化性能.

随着 VO_x 负载量的增加, H_2 消耗量也呈递增趋势但并不呈线性关系. 这是由于 VO_x 负载量较高时, 钒氧化物的状态不是单纯的一种物种, 其中存在少量的更易于还原的钒氧物种, 如 $16\text{VO}_x/\text{HB-Beta}$, 最高的还原峰温度向低温偏移, 预示着消耗更多的 H_2 [31]. 通过 H_2 -TPR 的耗 H_2 量, 可以计算 H/V 值来获得催化剂上钒氧物种确切的存在价态. 一般 $H/V = 2$ 代表钒氧化物的 V^{5+} 完全还原为 V^{3+} . 结合表 3 可知, 所有样品的 H/V 值都小于 2, 这归属于四配位的 V^{5+} 还原 ($\text{V}^{5+} \rightarrow \text{V}^{4+}$). 对活性较好的 $8\text{VO}_x/\text{HB-Beta}$ 样品, 其 $H/V = 0.8$, 可推测出其表面绝大部分为高分散的四配位 V^{5+} 物种, 这种高分散的四配位 V^{5+} 物种归为丙烷脱氢的活性位.

2.2.7 样品负载元素结合能分析 用 X-射线电子能谱 (XPS) 对 $8\text{VO}_x/\text{HB-Beta}$ 样品的表面 VO_x 的价态进行分析, 结果见图 12. 从图 12 可以看出, 该催化剂样品的 $\text{O}1s$ 和 $\text{V}2p_{3/2}$ 峰

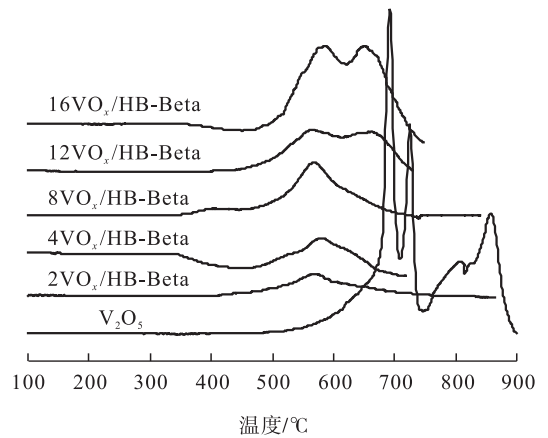


图 11 $n\text{VO}_x/\text{HB-Beta}$ 催化剂样品的 H_2 -TPR 谱图

Fig. 11 H_2 -TPR spectrum of $n\text{VO}_x/\text{HB-Beta}$ catalyst samples

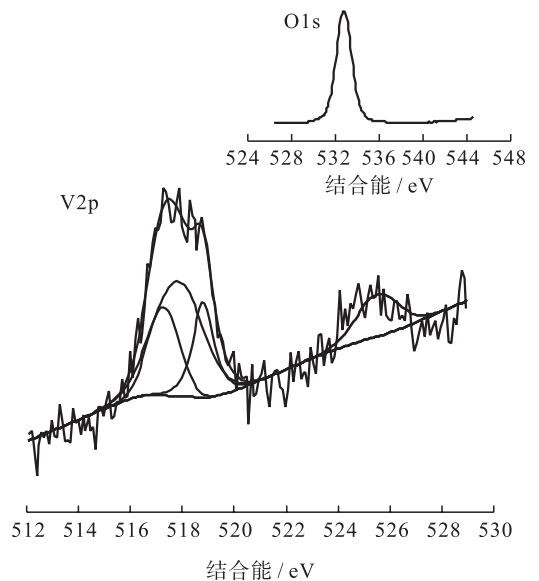


图 12 $8\text{VO}_x/\text{HB-Beta}$ 催化剂样品的 XPS 谱图

Fig. 12 XPS spectrum of $8\text{VO}_x/\text{HB-Beta}$ catalyst samples

分别位于 532.7 eV 和 517.6 eV , 分别归属为 $\text{V}=\text{O}$ 键和 V^{5+} 物种 [32-35]. 说明该催化剂表面为高分散的进入分子筛骨架的四配位 V^{5+} 物种.

3 结论

本文采用水热法合成了 NaB-Beta, NaB-ZSM-5, Si-Beta, HB-Beta 和 HB-ZSM-5 5 种形式的杂原子分子筛, 以其为载体, 采用浸渍法负载 VO_x , 制备了一系列丙烷脱氢催化剂样品. 将

催化剂样品用于丙烷脱氢反应,并对其催化活性进行分析,结果表明,弱酸性的杂原子 B-Beta 分子筛 HB-Beta 负载 VO_x 后所得催化剂样品 $8\text{VO}_x/\text{HB-Beta}$ 具有相对优异的催化性能,在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下反应 30 min ,其丙烷转化率为 43% ,丙烯选择性为 78% . 对催化剂样品的表征结果显示,弱酸性的、较多缺陷的 HB-Beta 分子筛更有利于 VO_x 的负载,形成单分散的钒氧化物 VO_x ,这是催化剂高活性的关键. 以此杂原子 HB-Beta 分子筛为载体制备的钒基丙烷脱氢催化剂,有望成为新型丙烷脱氢催化剂一个更好的研究方向.

参考文献:

- [1] HUZ P, YANG D D, WANG Z, et al. State-of-the-art catalysts for direct dehydrogenation of propane to propylene [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2019, 40(9):1233.
- [2] 李思漩,张惠民,夏蕾,等. 丙烷脱氢制丙烯催化剂研究进展[J]. 现代化工, 2018, 38(2):14.
- [3] BENDNAROVA L, LYMAN C E, RYTTER E, et al. Effect of support on the size and composition of highly dispersed Pt-Sn particles [J]. Journal of Catalysis, 2002, 211(2):335.
- [4] BARIAS O A, HOLMEN A, BLEKKAN E A. Propane dehydrogenation over supported Pt and Pt-Sn catalysts: Catalyst preparation, characterization, and activity measurements [J]. Journal of Catalysis, 1996, 158(1):1.
- [5] SANTHOSH K M, HAMMER N, RØNING M, et al. The nature of active chromium species in Cr-catalysts for dehydrogenation of propane: New insights by a comprehensive spectroscopic study [J]. Journal of Catalysis, 2009, 261(1):116.
- [6] LIU G, ZHAO Z J, WU T, et al. Nature of the active sites of $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts for propane dehydrogenation [J]. ACS Catalysis, 2016, 6(8):5207.
- [7] SCHIMMOELLER B, JIANG Y, PRATSINIS S E, et al. Structure of flame-made vanadia/silica and catalytic in the oxidative dehydrogenation of propane [J]. Journal of Catalysis, 2010, 274(1):64.
- [8] KIM H Y, LEE H M, PALA R G, et al. Oxidative dehydrogenation of methanol to formaldehyde by isolated vanadium, molybdenum, and chromium oxide clusters supported on rutile $\text{TiO}_2(110)$ [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2009, 113(36):16083.
- [9] PIECK C L, BAÑARES M A, FIERRO J L G. Propane oxidative dehydrogenation on VO_x/ZrO_2 catalysts [J]. Journal of Catalysis, 2004, 224(1):1.
- [10] LIU Y M, CAO Y, YI N, et al. Vanadium oxide supported on mesoporous SBA-15 as highly selective catalysts in the oxidative dehydrogenation of propane [J]. Journal of Catalysis, 2004, 224(2):417.
- [11] KONDRATENKO E, CHERIAN M, BAERNS M, et al. Oxidative dehydrogenation of propane over V/MCM-41 catalysts: Comparison of O_2 and N_2O as oxidants [J]. Journal of Catalysis, 2005, 234(1):131.
- [12] HARLIN M E, NIEMI V M, KRAUSE A O I, et al. Effect of Mg and Zr modification on the activity of $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts in the dehydrogenation of butanes [J]. Journal of Catalysis, 2001, 203(1):242.
- [13] 姜健准,冯静,刘晓玲,等. 纳米薄片 PtSnNa/MFI 催化剂的制备及其丙烷脱氢性能研究 [J]. 石油化工, 2019, 48(4):327.
- [14] COLA P L D, GLASER R, WEITKAMP J. Non-oxidative propane dehydrogenation over Pt-Zn-containing zeolites [J]. Applied Catalyst A, 2006, 306(1):85.
- [15] CHEN C, SUN M L, HU ZP, et al. Nature of active phase of VO_x catalysts supported on SiBeta for direct dehydrogenation of propane to pro-

- pylene[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2020, 41(2):276.
- [16] LUO Q X, ZHANG X K, HOU B L, et al. Catalytic function of $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ for oxidative dehydrogenation of propane support microstructure-dependent mass transfer and diffusion [J]. Catal Sci Technol, 2018, 8(19):4864.
- [17] ZHANG S G, HIGASHIMOTO S, YAMASHITA H, et al. Characterization of vanadium Oxide/ZSM-5 zeolite catalysts prepared by the solid-state reaction and their photocatalytic reactivity: In situ photoluminescence, XAFS, ESR, FT-IR, and UV-vis investigations [J]. Journal of Physical Chemistry B, 1998, 102(29):5590.
- [18] CHAO K J, WU C N, CHANG H, et al. Incorporation of Vanadium in mesoporous MCM-41 and microporous AFI zeolites [J]. Journal of Physical Chemistry B, 1997, 101(33):6341.
- [19] KOMATOWSKI J, WICHTERLOVA B, ROZWADOWSKI M, et al. Simultaneous occurrence of differently coordinated framework heteroatoms in one zeolite: MFI type vanadium silicalite, KVS-5 [J]. Studies in Surface Science and Catalysis, 1994, 84(1):117.
- [20] AMOLD A B J, NIEDERER J P M, NIESSEN T E W, et al. The influence of synthesis parameters on the vanadium content and pore size of [V]-MCM-41 materials [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 1999, 28(1):353.
- [21] KHODAKOV A, OLTHOF B, BELL A T, et al. Structure and catalytic properties of supported vanadium oxides: Support effects on oxidation dehydrogenation reactions [J]. Journal of Catalysis, 1999, 181(2):205.
- [22] BOCCUTI M R, RAO K M, ZECCHINA A, et al. Spectroscopic characterization of silicalite and titanium-silicalite [J]. Studies in Surface Science and Catalysis, 1989(48):133.
- [23] CAMBLOR M A, CORMA A, PEREZ-PARIENTE J. Infrared spectroscopic investigation of titanium in zeolites: A new assignment of 960 cm^{-1} band [J]. Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 1993(6):557.
- [24] LIU Y M, CAO Y, YI N, et al. Vanadium oxide supported on mesoporous SBA-15 as highly selective catalysts in the oxidative dehydrogenation of propane [J]. Journal of Catalysis, 2004, 224(2):417.
- [25] CENTI G, TRIFIRO F. Catalytic behavior of V-containing zeolites in the transformation of propane in the presence of oxygen [J]. Applied Catalyst A, 1996, 143(1):3.
- [26] MOREY M, DAVIDSON A, ECKERT H, et al. Pseudotetrahedral $\text{O}_{3/2}\text{V}=\text{O}$ centers immobilized on the walls of a mesoporous, cubic MCM-48 support: Preparation, characterization, and reactivity toward water as investigated by 51V NMR and UV-Vis spectroscopies [J]. Chemistry of Materials, 1996, 8(2):486.
- [27] HU P, LANG W Z, YAN X, et al. Vanadium-doped porous silica materials with high catalytic activity and stability for propane dehydrogenation reaction [J]. Applied Catalyst A, 2018, 553:65.
- [28] BERNDT H, MARTIN A, BRUCKNER A, et al. Structure and catalytic properties of VO_x/MCM materials for the partial oxidation of methane to formaldehyde [J]. Journal of Catalysis, 2000, 191(2):384.
- [29] KERANEN J, AUROUX A, EK S, et al. Preparation, characterization and activity testing of vanadia catalysts deposited onto silica and alumina supports by atomic layer deposition [J]. Applied Catalyst A, 2002, 228(1):213.
- [30] KORANNE M M, GOODWIN J G, MARCELIN G. Characterization of silica- and alumina-supported vanadia catalysts using temperature programmed reduction [J]. Journal of Catalysis, 1994, 148:369.

- Macromolecules,2019,126:620.
- [14] NAM K, KIMURA T, KISHIDA A. Controlling coupling reaction of EDC and NHS for preparation of collagen gels using ethanol/water co-solvents [J]. *Macromolecular Bioscience*, 2008, 8 (1):32.
- [15] 刘玲秀,胡帼颖,刘欣,等. 温敏型可注射水凝胶的制备研究[J]. *中国生物医学工程学报*, 2010,29(6):901.
- [16] HE Q, HUANG Y, WANG S. Hofmeister effect-assisted one step fabrication of ductile and strong gelatin hydrogels [J]. *Advanced Functional Materials*,2018,28(5):1705059.
- [17] ANDERSEN T, MELVIK J E, GASERED O, et al. Ionically gelled alginate foams: Physical properties controlled by operational and macromolecular parameters [J]. *Biomacromolecules*, 2012, 13 (11):3703.
- [18] LI C P, MU C D, LIN W, et al. Gelatin effects on the physicochemical and hemocompatible properties of gelatin/PAAm/laponite nanocomposite hydrogels [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(33):18732.
-
- (上接第 46 页)
- [31] SHIJU N R, ANILKUMAR M, MIRAJKAR S P, et al. Oxidative dehydrogenation of ethylbenzene over vanadia-alumina catalysts in the presence of nitrous oxide: Structure-activity relationship [J]. *Journal of Catalysis*, 2005, 230(2):484.
- [32] HARLIN M E, NIEMI V M, KRAUSE A O I. Alumina-supported vanadium oxide in the dehydrogenation of butanes [J]. *Journal of Catalysis*, 2000, 195(1):67.
- [33] MOSER T P, SCHRADER G L. Stability of model V-P-O catalysts for maleic anhydride synthesis [J]. *Journal of Catalysis*, 1987, 104(1):99.
- [34] BAI P, MA Z, LI T, et al. Relationship between surface chemistry and catalytic performance of mesoporous γ -Al₂O₃ supported VO_x catalyst in catalytic dehydrogenation of propane [J]. *ACS Applied Materials Interfaces*, 2016, 8:25979.
- [35] FUKUDOME K, SUZUKI T. Highly selective oxidative dehydrogenation of propane to propylene over VO_x-SiO₂ catalysts [J]. *Catalysis Surveys from Asia*, 2015, 19(3):172