

## BiMo 基复合氧化物催化剂丙烷直接氧化至丙烯醛研究

吴俊明<sup>1</sup> 杨汉培<sup>\*1</sup> 范以宁<sup>2</sup> 许波连<sup>2</sup> 陈 懿<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> 河海大学水文水资源与水利工程科学国家重点实验室, 河海大学环境科学与工程学院,

“浅水湖泊综合治理与资源开发”教育部重点实验室, 南京 210098)

(<sup>2</sup> 南京大学化学化工学院, 介观化学教育部重点实验室, 南京 210093)

关键词: 丙烷脱氢; BiMo 基复合氧化物; 选择氧化; 丙烯醛

中图分类号: O614.61+1; O643

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)08-1469-08

### Direct Oxidation of Propane to Acrolein over BiMo Based Catalysts

WU Jun-Ming<sup>1</sup> YANG Han-Pei<sup>\*1</sup> FAN Yin-Nng<sup>2</sup> XU Bo-Lian<sup>2</sup> CHEN Yi<sup>2</sup>

(<sup>1</sup>State Key Laboratory of Hydrology-Water Resources and Hydraulic Engineering,

College of Environment Science and Engineering, Key Laboratory of Integrated Regulation and Resource

Development on Shallow Lakes, Ministry of Education, Hohai University, Nanjing 210098)

(<sup>2</sup>Department of Chemistry, Key Laboratory of Mesoscopic Chemistry of Ministry of Education, Nanjing University, Nanjing 210093)

**Abstract:** The effects of the available zoon above the catalyst bed on the performance of the catalyst were investigated. It has been suggested that propylene is an intermediate species in the reaction of propane to acrolein, and a two-step reaction scheme is proposed, the first step is oxidative dehydrogenation of propane to propylene in the gas phase then followed by the second step, the selective oxidation of propylene to acrolein on the surface of the catalyst. The performance of the catalyst depends on both the oxidative dehydrogenation of propane to propylene in the gas phase and the selective oxidation of propylene to acrolein on the catalyst surface. The thermal cracking, homogeneous oxidative dehydrogenation and heterogeneous catalytic dehydrogenation of propane as well as the selective catalytic oxidation of propane to acrolein over BiMoO based mixed oxides catalysts were studied. Under the optimum reaction conditions of propane dehydrogenation and selective oxidation of propylene, the selectivity and the yield of acrolein approached to 45mol% and 14mol%, respectively under about 30mol% propane conversion.

**Key words:** propane dehydrogenation; BiMo based composite oxides; selective oxidation; acrolein

一直以来, 丙烷替代丙烯直接一步选择氧化至丙烯醛获得了广泛关注<sup>[1-4]</sup>, 但迄今为止所报道的各类催化剂上丙烷氧化至丙烯醛的选择性及收率都还很低。钼酸铋作为丙烯氧化(氨氧化)制备丙烯醛(丙烯腈)的主要活性相获得了广泛研究, 对于其组成、结构及其丙烯氧化过程进行了深入探讨<sup>[5-8]</sup>。与丙烯相比, 丙烷的选择氧化过程较为复杂, 对 BiMo 基复合氧化物催化剂的丙烷选择氧化生成丙烯醛反应机

理目前尚没有统一的认识。一部分研究者认为, 丙烷选择氧化生成丙烯醛的反应是由丙烷先经气相氧化脱氢生成丙烯中间物, 再经丙烯催化氧化转化为丙烯醛<sup>[3,4,9]</sup>, 而 Komatsu 等<sup>[10]</sup>认为丙烷并不经由丙烯而是直接转化为丙烯醛。Kim 等<sup>[4]</sup>研究了多组分金属氧化物催化剂的丙烷选择氧化, 发现气相空间对丙烷选择氧化反应的进行至关重要, 催化剂床层上方无自由空间或空间不足时丙烷不能转化, 而无催化剂

收稿日期: 2007-03-25。收修改稿日期: 2007-05-28。

国家重点基础研究发展规划(No. 2005CB221408)资助项目。

\*通讯联系人。E-mail: yanghanpei@hhu.edu.cn

第一作者: 吴俊明, 女, 44 岁, 副教授; 研究方向: 多相催化。

的空管条件下丙烷可发生非催化氧化脱氢生成丙烯。

为探讨 Bi-Mo 基复合氧化物催化剂上丙烷直接选择氧化转化为丙烯醛可能的反应历程, 从而为反应工艺参数的优化和催化剂的丙烷直接氧化性能的改进提供参考依据, 本工作研究了丙烷直接氧化至丙烯醛反应的丙烷脱氢的优化条件和优化了的丙烷脱氢条件下不同组成、结构的 BiMo 基复合氧化物催化剂的丙烷选择氧化性能。

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂制备

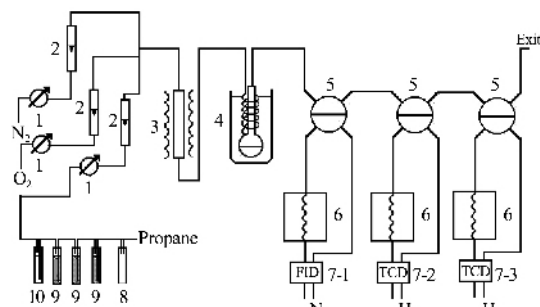
VMgO 催化剂采用柠檬酸盐法制备。将浓度为  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ 、和浓度为  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  溶液按  $\text{V}/(\text{V}+\text{Mg})$  原子比为 0.50 混合, 以  $0.1 \text{ mL HNO}_3/250 \text{ mL}$  混合溶液的比例加入 65% 的浓  $\text{HNO}_3$  以防止蒸发过程中生成沉淀, 再加入柠檬酸 ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 柠檬酸物质的量为金属离子物质的量的  $1/3$ ),  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  旋转蒸发, 接近蒸干时将水温升至  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  蒸干得凝胶, 该凝胶于  $110 \text{ }^\circ\text{C}$  空气中干燥 12 h, 所得样品于  $380 \text{ }^\circ\text{C}$  空气气氛焙烧 18 h,  $560 \text{ }^\circ\text{C}$  空气气氛焙烧 6 h。

运用共沉淀法制备  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  和  $\alpha\text{-Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$  催化剂。( $\text{NH}_4$ ) $_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  以  $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  氨水溶解形成  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  钼酸铵溶液,  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  以  $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{HNO}_3$  溶解制得  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  硝酸铋溶液, 分别按  $\text{Mo}/(\text{Mo}+\text{Bi})=0.60$  和  $0.33$  (原子比) 混合两种溶液, 以  $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  氨水和  $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  硝酸调节混合液的最终 pH 值为 10 以充分沉淀, 沉淀物于  $110 \text{ }^\circ\text{C}$  干燥 24 h,  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  空气焙烧 6 h。运用溶胶-凝胶法在  $\alpha\text{-Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$  催化剂中引入组分 V 制备  $\text{Bi}_{0.85}\text{V}_{0.55}\text{Mo}_{0.45}\text{O}_4$  催化剂 (催化剂组成按照  $\text{Bi}_{1-x/3}\phi_{x/3}\text{V}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_4$  表示配比,  $\phi$  为  $\text{Mo}$  取代 V 后形成的离子空位,  $x=\text{Mo}/(\text{Mo}+\text{V})$  原子比)。(NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O 溶于  $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  氨水形成  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  溶液, 加入柠檬酸 ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $n(\text{柠檬酸})/n(\text{Mo}^{6+})=1:1$ ), 硝酸铋 ( $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) 以  $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{HNO}_3$  溶解制得  $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  硝酸铋溶液, 再加入柠檬酸 ( $n(\text{柠檬酸})/n(\text{Bi}^{3+})=1:1$ ), 将上述钼酸铵的柠檬酸溶液按  $\text{Mo}/(\text{Mo}+\text{Bi})=0.60$  (原子比) 边搅拌边逐步滴加到该溶液中, 得一浅黄色均匀透明溶液。偏钒酸铵 ( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ), 加入柠檬酸 ( $n(\text{柠檬酸})/n(\text{V}^{5+})=1:1$ ), 再以  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  草酸 ( $\text{HOCCOOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $n(\text{草酸})/n(\text{V}^{5+})=1:1$ ) 溶液微热溶

解, 得一深蓝色均匀溶液。将此溶液剧烈搅拌下按  $\text{Mo}/(\text{Mo}+\text{V})$  原子比为 0.45 缓慢滴加到上述硝酸铋和钼酸铵混合溶液中,  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  水浴蒸干,  $110 \text{ }^\circ\text{C}$  干燥 24 h,  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  空气焙烧 6 h。运用上述类似方法制备  $\text{Bi}_{0.72}\text{Ce}_{0.13}\text{V}_{0.55}\text{Mo}_{0.45}\text{O}_4$  催化剂 ( $(\text{Ce}+\text{Bi})/\text{V}/\text{Mo}=0.85/0.55/0.45$  原子比)。

### 1.2 丙烷均相和多相脱氢及催化剂丙烷选择氧化活性评价

丙烷热裂解、均相氧化脱氢、催化氧化脱氢及丙烷选择性催化氧化所用微反装置如图 1 所示。原料丙烷经三级浓硫酸脱除少量杂质丙烯, 再经碳酸钙吸附酸气后连续流经不锈钢反应器, 反应器长 300 mm, 内径 20 mm。于上述装置上由浮子流量计控制给定比例的丙烷/氧气/氮气混合反应气进入反应器, 反应后流出物经六通阀取样以气相色谱在线分析。 $\text{C}_3\text{H}_8$ 、 $\text{C}_3\text{H}_6$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_6$ 、 $\text{C}_2\text{H}_4$  和  $\text{CO}_2$  的分析采用浙江温岭分析仪器厂 WLFX 9790 气相色谱仪, Porapak Q<sub>s</sub> 填充柱 (长 2 m, 内径 3 mm), 热导池检测器 (TCD), 氢气载气, 载气流速  $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ , 柱箱温度  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  (恒定), 检测器温度  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $\text{CH}_4$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{O}_2$  和  $\text{N}_2$  的分析采用上海分析仪器厂 102G 型气相色谱仪, (5A+13X) 分子筛填充柱 (长 4 m, 内径 3 mm), TCD 检测器, 柱箱温度  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  (恒温), 检测器温度  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ , 氢气载气, 载气流速  $40 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ; 含氧有机物分析采用日本 Shimadzu GC-14A 型气相色谱仪, Porapak Q 填充柱 (长 2 m, 内径 3 mm), 离子化火焰检测器 (FID), 氮气载气, 载气流速  $60 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ , 柱箱  $240 \text{ }^\circ\text{C}$  (恒温), 检测器温度  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ 。采用碳数归一化求得反应混合物中各物种的浓度。



1: flux regulator; 2: flow meter; 3: reactor; 4: cold trap;  
5: six way valve; 6: gas chromatograph; 7: detector; 8: buffer;  
9: sulfuric acid; 10: absorber for acid gas

图1 丙烷热裂解、非催化氧化脱氢、催化氧化脱氢及选择氧化实验装置

Fig.1 Experimental setup for the dehydrogenation and oxidation of propane

VMgO 催化剂的丙烷催化氧化脱氢和 BiMoO 基复合氧化物催化剂的丙烷选择氧化催化性能测试时,将催化剂粉末研磨、压片及过筛,称取一定量(0.5 g)841~420  $\mu\text{m}$  的催化剂样品并以等体积的 841~420  $\mu\text{m}$  石英沙稀释。

微反装置上催化剂床层上方空间对丙烷选择氧化活性影响测试反应器如图 2 所示。运用在催化剂上方空间(available zoon)填充石英沙来考察预留空间对反应的影响。

### 1.3 催化剂表征

X 射线衍射 (XRD): 用 X 射线粉末衍射测定 VMgO 及 BiMo 基复合氧化物催化剂物相组成,所用仪器为 Shimadzu-3A 型 X 光衍射仪,Cu  $K\alpha$  辐射( $\lambda=0.15418\text{ nm}$ ),Ni 滤波片,管压 40 kV,管流 30 mA,接受狭缝宽 0.3 mm。

比表面积测试:用 BET 法测定催化剂的比表面积;所用仪器为 ASAP-2000 型孔径/比表面吸附测试仪,-196  $^{\circ}\text{C}$ , $\text{N}_2$  吸附。

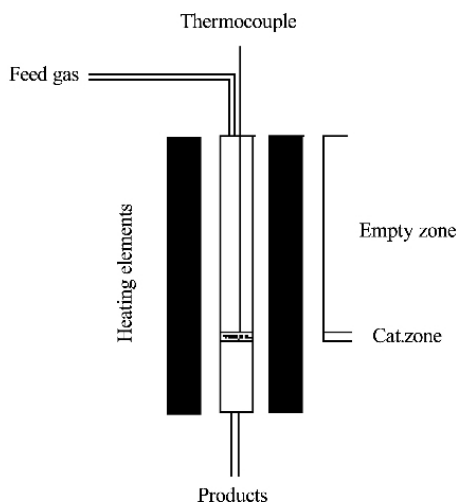


图 2 微反应器示意图

Fig. 2 A sketch for the micro reactor

## 2 结果与讨论

### 2.1 丙烷气相氧化空间对丙烷选择氧化活性的影响

为探讨丙烷在 Bi-Mo 基复合氧化物催化剂上转化为丙烯醛的可能途径,我们在图 2 所示的不锈钢反应器中,将催化剂床层置于反应器下部(距下端 100 mm 处),通过在床层上方填充石英沙来改变反应气相空间的有无,考察丙烷均相氧化空间对反应产物可能的影响。结果如表 1 所示。空管条件下,丙烷在气相空间内发生均相氧化脱氢生成丙烯(实验条件下未检测到含氧有机物生成,有裂解产物  $\text{C}_1$  和  $\text{C}_2$  及完全氧化产物  $\text{CO}_x$  产生)。当反应器中填满石英沙时丙烷的均相氧化脱氢反应不能发生,这可能是由于丙烷均相氧化生成丙烯需在气相产生自由基中间物种<sup>[49]</sup>进而转化为丙烯。从表 1 可以看出, $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  催化剂床层上端无气相空间时,几乎检测不到丙烷的转化和目标产物丙烯醛的生成,而当催化剂上端留有空间时,相同反应条件下丙烷转化率和生成丙烯醛的选择性分别达到 28.8% 和 15.8%。已有的工作表明 BiMo 基氧化物催化剂上丙烯是丙烷选择氧化至丙烯醛的可能中间物<sup>[9,11,12]</sup>,而表 1 的结果进一步表明丙烯中间物由丙烷在气相空间内均相氧化产生,BiMo 基复合氧化物的丙烷选择氧化为丙烯醛可能经历如下历程:丙烷先经气相氧化脱氢生成丙烯,丙烯中间物再在催化剂表面催化氧化转化为丙烯醛。这给了我们一个重要启示,丙烷直接选择氧化为丙烯醛的选择性是由丙烷气相氧化脱氢生成丙烯的选择性和丙烯在催化剂表面催化氧化选择性两者共同决定的。因此,提高丙烷氧化转化为丙烯醛的选择性就必须选择丙烷脱氢适宜的反应条件和优化丙烯催化氧化催化剂的性能。因此本工作着重探讨丙烷脱氢生成丙烯反应的适宜条件和通过调变催化剂组成、结构优化催化剂的丙烯选择氧化为丙烯醛的性能。

表 1 丙烷均相氧化空间对催化剂丙烷选择氧化性能的影响

Table 1 Effects of the space above the catalyst bed on the performance of catalyst

Reactor zoon	Propane Conv. / mol%	Selectivity / mol%		Reaction conditions
		Propylene	Acrolein	
Empty	22.1	57.1	0	500 $^{\circ}\text{C}$ $n(\text{C}_3\text{H}_8)/n(\text{O}_2)=0.8$ flow rate=22 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$
filled with quartz	0	0	0	500 $^{\circ}\text{C}$ $n(\text{C}_3\text{H}_8)/n(\text{O}_2)=0.8$ flow rate=22 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$
$\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ only	28.8	33.5	15.8	500 $^{\circ}\text{C}$ $n(\text{C}_3\text{H}_8)/n(\text{O}_2)=0.8$ GHSV*=1800 $\text{h}^{-1}$
quartz + $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$	trace	trace	trace	500 $^{\circ}\text{C}$ $n(\text{C}_3\text{H}_8)/n(\text{O}_2)=0.8$ GHSV=1800 $\text{h}^{-1}$

\*GHSV=Gas Hourly Space Velocity.

## 2.2 丙烷脱氢至丙烯条件的优化

### 2.2.1 丙烷的热裂解

丙烷的热裂解产物分布如表2所示。反应温度低于600℃时,丙烷的转化率很低,产物主要为甲烷和C<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>+C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>)。600℃时丙烷开始裂解生成丙烯,但转化率很低,不到5%。随裂解温度升高,丙烷转化率增加,但产物丙烯的选择性有所下降,这是因为丙烯产物在高温下进一步裂解形成积炭。尽管高温有利于丙烯收率,但实验中发现,反应温度高于650℃时,反应器壁上有明显积炭形成。

### 2.2.2 丙烷的均相氧化脱氢

丙烷热裂解至丙烯需要较高的裂解温度,而高温下裂解积炭严重,因此隔绝氧气气氛下的丙烷裂解显然不是形成丙烯的合适条件。表3所示为氧气氛下丙烷的均相氧化反应产物分布。可见与丙烷热裂解相比,由于氧气的存在,丙烷可在较低温度下(380℃)即开始转化为丙烯。随反应温度的升高,丙烷转化率逐渐增加,但丙烯选择性显著下降,完全氧化产物CO<sub>x</sub>增多,且有少量裂解产物甲烷和C<sub>2</sub>烃产生。丙烯收率在反应温度为520℃左右时达到最大。随反应温度进一步升高,由于丙烷和生成的丙烯易

于发生过度氧化,丙烷转化率增加但丙烯选择性下降,完全氧化产物增加。综合丙烯选择性和收率,丙烷均相氧化生成丙烯适宜的反应温度约为500~520℃,在此实验条件下检测不到含氧有机物丙烯醛或丙烯酸生成。

在500℃的反应温度下,考察了反应原料组成和流速对丙烷均相氧化反应产物分布的影响,结果示于表4。从表4可以看出,反应气氛中氧含量对反应产物分布的影响不如温度的影响明显。随反应气氛中氧浓度的降低,丙烷转化率略有降低,而丙烯选择性增加,说明反应气氛中较高的氧浓度有利于丙烷的转化,但易导致其完全氧化。从表4中还可以看到随原料中丙烷/氧物质的量的比例增加,丙烷裂解形成的C<sub>2</sub>产物有所增加。从丙烯收率大小来看,丙烷均相氧化生成丙烯适宜的丙烷/氧物质的量的比为0.8左右。

表5为原料气流速对丙烷均相氧化脱氢的影响,由表5可以看出,流经反应器的原料气流速对产物分布影响较大。随着原料气流速增加,丙烷转化率降低,而丙烯选择性增加。这是因为随原料气流速增加,丙烷分子在反应器高温区停留时间缩短,故其

表2 丙烷热裂解产物选择性

Table 2 Products selectivity of propane cracking

T / °C	Propane conv. / mol%	Product selectivity / mol%			Yield of C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> / mol%
		CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	
500	0	0	0	0	0.0
550	0.2	32.5	67.6	0	0.0
580	2.6	15.3	64.7	0	0.0
600	4.8	15.6	35.3	49.1	2.4
650	8.3	14.3	37.8	47.9	4.0
700	21.4	15.4	41.3	43.3	9.3

Total flow rate (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>+N<sub>2</sub>) = 22 mL min<sup>-1</sup>, n(C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>)/n(N<sub>2</sub>)=45/10.

表3 不同温度下丙烷的均相氧化脱氢反应产物分布

Table 3 Effect of temperature on the homogenous oxi-dehydrogenation of propane

T / °C	Propane conv. / mol%	Product selectivity / mol%				Yield / mol%	
		CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	CO <sub>x</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	CO <sub>x</sub>
380	1.4	0	0	91	9	1.3	0.1
420	5.7	0	3.5	75.4	21.4	4.3	1.2
480	14.8	0	4.7	65.3	30	9.7	4.4
500	22.1	2.6	5.3	57.1	34.9	12.6	7.7
520	35.2	4.7	8.4	40.8	43.1	14.4	15.2
550	47.4	8.9	12	27	51.8	12.8	24.6

n(C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>)/n(O<sub>2</sub>)/n(N<sub>2</sub>) = 0.8/1/10; flow rate (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>+O<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>) = 22 mL·min<sup>-1</sup>.

转化率下降,而反应产物丙烯分子能迅速离开高温区,故其选择性增加。在反应温度为 500~520 °C,原料气中丙烷/氧气物质的量的比为 0.8,原料气流速(线速率)为 0.07 m·min<sup>-1</sup>时,产物丙烯收率最高。

综合表 3~5 所示结果,丙烷均相氧化脱氢适宜反应条件为:反应温度 500 °C,丙烷、氧气物质的量的比 0.8~1.0 (mol·mol<sup>-1</sup>),原料气体线速率 0.07 m·min<sup>-1</sup>。

### 2.2.3 丙烷的催化氧化脱氢

代表未来发展方向的是丙烷的催化氧化脱氢。科技工作者尝试了一系列催化剂,大多是 V 基氧化物,但由于在催化剂活性相结构、氧物种状态以及催化性能优化方面尚有许多问题值得探讨,尤其是催化剂上丙烷氧化脱氢机制尚不明确,因此丙烷的催化氧化脱氢还未有较大突破。已有的研究结果表

明各类用于丙烷催化氧化脱氢催化剂中 VMgO 催化剂具有较为优良的丙烷氧化脱氢性能<sup>[13-16]</sup>。表 6 为不同温度下 VMgO 催化剂(组成为 V/(V+Mg)原子比为 0.5,物相为  $\alpha$ -Mg<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>,BET 表面积为 29m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>)的丙烷催化氧化脱氢催化性能。从表 6 所示不同温度下催化剂的丙烷转化率和产物选择性的变化可以看出,实验条件下 VMgO 催化剂上丙烷从 400 °C 开始有少量转化,主要产物为丙烯及完全氧化产物 CO<sub>x</sub>,随着反应温度的逐渐升高,丙烷转化率显著增加,而丙烯选择性急剧降低,相应地完全氧化产物明显增多。从丙烯收率大小来看,VMgO 催化剂上丙烷催化氧化适宜的反应温度为 500~550 °C。

表 7 为原料组成(烷氧比)对 VMgO 催化剂的丙烷转化率和产物选择性的影响。从中可以看出,丙烷/氧气物质的量的比对丙烷转化率和产物选择性有

表 4 原料组成对丙烷均相氧化脱氢反应产物分布的影响

Table 4 Product selectivity at different Propane/O<sub>2</sub> molar ratios

Propane / O <sub>2</sub> molar ratio	Propane conv. / mol%	Product selectivity / mol%				Yield of C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> / mol%
		CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	CO <sub>x</sub>	
0.5	24.2	2.7	4.6	51.8	35.0	12.5
0.8	22.1	2.6	5.3	57.1	34.9	12.7
1.0	19.6	2.8	6.8	56.5	26.6	11.1
1.2	17.3	2.0	7.9	58.4	24.2	10.1

500 °C, Total flow rate (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>+O<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>)=22 mL·min<sup>-1</sup>, N<sub>2</sub> as balance gas.

表 5 原料气流速对丙烷均相氧化反应产物分布的影响

Table 5 Effect of linear velocity of feed gas on the oxi-dehydrogenation of propane

Flow rate / (mL·min <sup>-1</sup> )	Linear velocity / (m·min <sup>-1</sup> )	Propane conv. / mol%	Product selectivity / mol%				Yield of C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> / mol%
			CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	CO <sub>x</sub>	
11	0.035	29	3.5	8.4	43.7	44.3	12.5
22	0.070	22.1	2.6	5.3	57.1	34.9	12.7
33	0.106	16.2	0	3.5	70.2	26.3	11.3
44	0.140	11.7	0	3.1	74	23	8.6

500°C, n(C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>)/n(O<sub>2</sub>)/n(N<sub>2</sub>)=0.8/1/10.

表 6 不同反应温度下 VMgO 催化剂的丙烷氧化脱氢催化性能

Table 6 Catalytic dehydrogenation of propane over VMgO at different temperatures

T / °C	Propane conv. / mol%	Product selectivity / mol%				Yield of C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> / mol%
		CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	CO <sub>x</sub>	
400	5.9	0	0	67.2	45.1	4
450	10.3	0	0	59.5	65.6	6.1
500	15.8	0	2.3	53.6	72.9	8.5
550	18.3	1.1	3.7	45.3	82.5	8.3
600	32.2	3.8	5.2	27.1	97.5	7.1

n(C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>)/n(O<sub>2</sub>)/n(N<sub>2</sub>)=1/1/10, GHSV=18 000 h<sup>-1</sup>.

一定的影响,随着丙烷/氧物质的量的比增加,丙烷转化率缓慢下降,丙烯选择性逐渐增加,而丙烯收率先逐渐增加,在丙烷/氧物质的量的比为 1.0 时达到极大,随丙烷/氧物质的量的比进一步增加,丙烯收率下降。由此可见,在 500 °C 的反应温度和

18 000 h<sup>-1</sup> 原料空速下,最适宜的丙烷/氧物质的量的比为 1.0 左右。

气相空速对 VMgO 催化剂的丙烷氧化脱氢性能的影响结果示于表 8。随着空速的增加,丙烷转化率逐渐下降,尽管丙烯选择性提高,但丙烯收率下降。

表 7 原料组成对 VMgO 催化剂的丙烷氧化脱氢性能的影响

Table 7 Catalytic dehydrogenation of propane over VMgO at different Propane/O<sub>2</sub> molar ratios

$n(\text{C}_3\text{H}_8)/n(\text{O}_2)$	Propane conv. / mol%	Product selectivity / mol%				Yield of C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> / mol%
		CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	CO <sub>x</sub>	
0.5	19.4	0	2.2	33.3	64.6	6.5
0.8	17.3	0	2.8	47.5	49.8	8.2
1	15.9	0	2.3	53.6	44.2	8.5
1.2	13.3	0	0	58.7	45.4	7.8
1.5	10.1	0	0	62.4	37.5	6.3

500 °C, GHSV=18 000 h<sup>-1</sup>, N<sub>2</sub> as balance gas.

表 8 原料空速对 VMgO 催化剂丙烷氧化脱氢的影响

Table 8 Catalytic dehydrogenation of propane over VMgO at different GHSV

GHSV / h <sup>-1</sup>	Propane conv. / mol%	Product selectivity / mol%				Yield of C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> / mol%
		CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	CO <sub>x</sub>	
8 000	28.9	3.8	5.2	38.6	52.5	11.2
12 000	22.3	1.1	3.9	45.2	49.6	10.1
18 000	15.9	0	2.3	53.6	44.2	8.5
24 000	12.3	0	0	57.7	42.4	7.1
36 000	8.6	0	0	61.2	38	5.3

500 °C,  $n(\text{C}_3\text{H}_8)/n(\text{O}_2)/n(\text{N}_2)=1/1/10$ .

以上结果可见,丙烷的热裂解、均相氧化和多相催化氧化均可以使丙烷转化为丙烯,但所需的反应条件和产物选择性有较大差异。丙烷热裂解需要较高的裂解温度,600 °C 以上才有少量的丙烷分解(约 5%),且丙烯选择性不高,反应器壁上积炭严重。与此相比,在丙烷均相氧化反应中,由于氧对丙烷的活化作用,丙烷发生转化的温度相比丙烷热裂解要低得多,并且由于反应气氛中的氧与产物氢反应,促使丙烷脱氢平衡向生成丙烯的方向转移,产物丙烯收率显著提高。在适宜的反应条件下,丙烯收率可以达到 12% 以上,远高于实验条件下丙烷热裂解的丙烯收率。对于丙烷的催化氧化,VMgO 催化剂在优化的操作条件下丙烯收率仅 8.5%,低于丙烷的均相氧化的丙烯收率。鉴于此,我们选择丙烷的均相氧化脱氢并在优化了的丙烷均相氧化脱氢条件下通过调变丙烷选择氧化至丙烯醛催化剂的组成、结构来优化丙烷脱氢生成的丙烯进一步选择性转化为目标产物丙烯醛性能。

### 2.3 不同组成、结构的 BiMo 基氧化物催化剂的丙烷经由丙烯的选择氧化

优化了的丙烷脱氢至丙烯反应条件下,考察了 BiMo 基复合氧化物催化剂上丙烷直接选择氧化至丙烯醛的性能(反应温度 500 °C, 0.1 MPa, 原料组成  $n(\text{C}_3\text{H}_8)/n(\text{O}_2)/n(\text{N}_2)=0.8:1:10$ , 气相空速 1 800 h<sup>-1</sup>), 结果示于表 9 (目标产物丙烯醛的选择性和收率示于图 3)。二元 BiMo 复合氧化物可以形成 3 种丙烯选择氧化活性物相,分别是  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ 、 $\alpha\text{-Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$  和  $\beta\text{-Bi}_2(\text{MoO}_3)_2$  (一般认为  $\beta$ -相系共存的  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  和  $\alpha\text{-Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$ <sup>[17-19]</sup>)。我们合成了两种纯相  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  和  $\alpha\text{-Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$ (XRD 结果如图 4 所示)。表 9 所示的结果表明  $\alpha\text{-Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$  催化剂的丙烷选择氧化至丙烯醛结果优于  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ , 但由于丙烷分子远较丙烯稳定,需要较高的活化温度氧化脱氢,而高温下  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  和  $\alpha\text{-Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$  易于导致选择性产物过度氧化,对于丙烷直接氧化目标产物丙烯醛的选择性和收率都较低。

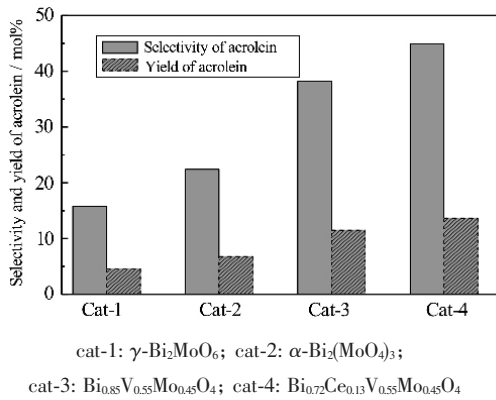
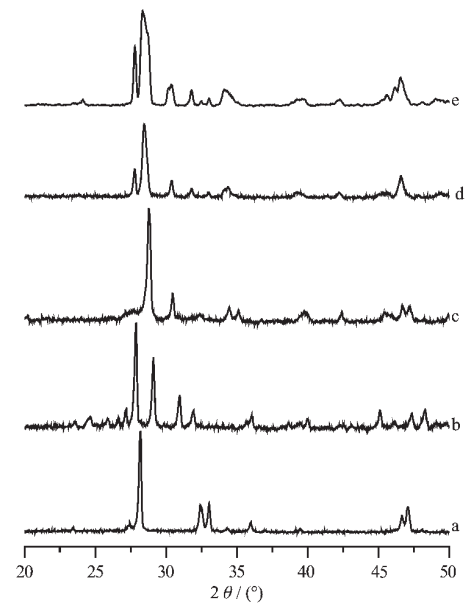


图 3 不同组成、结构的 BiMo 基复合氧化物催化剂的丙烯醛选择性和收率

Fig.3 Selectivity and yield of acrolein over BiMo based catalysts

Bi-Mo-O 催化剂的氧化-还原性能对丙烷(丙烯)的选择氧化至关重要,能够改善 Bi-Mo-O 氧化-还原性能的第三组分可显著提高催化剂的选择氧化性能,V 经常作为这种组分引入催化剂以促进催化剂上丙烷经由丙烯选择氧化到丙烯醛<sup>[3,4,9,20]</sup>。我们在  $\alpha\text{-Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$  中引入第三组分 V,用 V 逐步取代 Mo 以期调配催化剂的组成、结构来改善丙烷的选择氧化性能。图 3 所示的组成表示为  $\text{Bi}_{0.85}\text{V}_{0.55}\text{Mo}_{0.45}\text{O}_4$  的催化剂的丙烷选择氧化结果显著优于二元复合氧化物  $\alpha\text{-Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$ ,实验条件下目标产物丙烯醛的选择性和收率分别提高到 38.2%和 12.6%。由图 4 所示的 XRD 结果可知该组成的三元 BiVMoO 催化剂的结构类似于二元复合氧化物  $\text{BiVO}_4$  (另有少量  $\alpha\text{-Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$  物相存在)。在  $\text{BiVO}_4$  中 V 处于氧的四面体配位环境<sup>[21,22]</sup>,可以推测  $\text{Bi}_{0.85}\text{V}_{0.55}\text{Mo}_{0.45}\text{O}_4$  催化剂中 Mo 处于 V 的晶格位置,即四面体配位环境。而在畸变的白钨矿结构的  $\alpha\text{-Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$  中 Mo 处于氧的八面体配位<sup>[21]</sup>,可以推测三元  $\text{Bi}_{0.85}\text{V}_{0.55}\text{Mo}_{0.45}\text{O}_4$  催化剂上丙烷选择氧化性能的提高应当与 Mo 配位环境由八面体配位到四面体配位的转变关联。

组成表示为  $\text{ABO}_4$  的白钨矿结构中,A 为氧八



a:  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ ; b:  $\alpha\text{-Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$ ; c:  $\text{BiVO}_4$ ,  
d:  $\text{Bi}_{0.85}\text{V}_{0.55}\text{Mo}_{0.45}\text{O}_4$ ; e:  $\text{Bi}_{0.72}\text{Ce}_{0.13}\text{V}_{0.55}\text{Mo}_{0.45}\text{O}_4$

图 4 不同组成的催化剂的 XRD 图

Fig.4 XRD patterns of catalysts with different composition

面体配位,B 为氧四面体配位,类白钨矿结构的  $\text{Bi}_{0.85}\text{V}_{0.55}\text{Mo}_{0.45}\text{O}_4$  中,Bi 为 A 位离子,V 和 Mo 处于 B 离子晶格位<sup>[21]</sup>。Ce 组分因其较强的携氧功能而被广泛运用于多种催化体系中<sup>[23]</sup>,少量 Ce 的引入可以加速催化剂的氧化-还原循环<sup>[24]</sup>。Sleight 认为 Ce 可以引入白钨矿结构的  $\text{ABO}_4$  中且占据 A 离子的晶格位<sup>[21]</sup>,可以推断催化剂中引入 Ce 组分将会导致催化剂具有不同的丙烷选择氧化性能。我们在  $\text{Bi}_{0.85}\text{V}_{0.55}\text{Mo}_{0.45}\text{O}_4$  催化剂中又尝试引入了第四组分 Ce 来进一步调变催化剂的氧化还原性能。由图 3 结果可知,组成表示为  $\text{Bi}_{0.72}\text{Ce}_{0.13}\text{V}_{0.55}\text{Mo}_{0.45}\text{O}_4$  的四元复合氧化物催化剂的丙烷选择氧化性能得到进一步改善,相同实验条件下目标产物丙烯醛选择性和收率进一步提高,分别达到 44.9%和 13.7%,优于目前所报道的各类催化剂上丙烷选择氧化到丙烯醛的结果。图 4 所示的催化剂的 XRD 结果表明,组成为

表 9 不同组成、结构的 BiMo 基复合氧化物催化剂丙烷选择氧化性能  
Table 9 Direct oxidation of propane to acrolein over BiMo based catalysts

Catalyst	Propane conv. / mol%	Product selectivity / mol%					
		$\text{C}_3\text{H}_6$	Acrolein	$\text{CO}_x$	$\text{CH}_4$	$\text{C}_2$	HCHO
$\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$	28.8	33.5	15.8	37.0	2.6	7.1	4.1
$\alpha\text{-Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$	29.3	19.9	22.4	44.9	2.3	6.3	4.3
$\text{Bi}_{0.85}\text{V}_{0.55}\text{Mo}_{0.45}\text{O}_4$	30.1	11.3	38.2	38.2	2.0	6.0	4.4
$\text{Bi}_{0.72}\text{Ce}_{0.13}\text{V}_{0.55}\text{Mo}_{0.45}\text{O}_4$	30.4	9.2	44.9	32.7	1.7	4.1	7.5

$\text{Bi}_{0.72}\text{Ce}_{0.13}\text{V}_{0.55}\text{Mo}_{0.45}\text{O}_4$  四元复合氧化物的晶相结构与不加 Ce 的三元复合氧化物  $\text{Bi}_{0.85}\text{V}_{0.55}\text{Mo}_{0.45}\text{O}_4$  类似, 检测条件下未观察到其他有关 Ce 的 XRD 信息。对于  $\text{Bi}_{0.72}\text{Ce}_{0.13}\text{V}_{0.55}\text{Mo}_{0.45}\text{O}_4$  中引入的少量 Ce 的存在状态以及其在丙烷选择氧化至丙烯醛过程中的作用将在另文中探讨。

### 3 结 论

$\text{BiMo}$  基复合氧化物催化剂上丙烷经由丙烯中间物选择氧化至丙烯醛, 丙烯系由丙烷气相氧化脱氢生成, 生成的中间物丙烯进一步在催化剂表面选择氧化生成丙烯醛。丙烷直接氧化生成丙烯醛的收率由丙烷气相氧化脱氢和丙烯的催化剂选择氧化共同决定。在丙烷氧化脱氢优选条件下, 通过调变  $\text{BiMo}$  基复合氧化物催化剂的组成、结构, 逐步提高了催化剂的选择氧化性能, 丙烯醛选择性和收率在丙烷转化率约 30% 时分别可约达 45% 和 14%。研究表明, 为提高丙烷直接氧化至丙烯醛选择性及收率, 进一步的研究应着重于两方面工作, 一方面是丙烯选择氧化至丙烯醛条件下如何尽可能提高丙烷氧化脱氢至丙烯的选择性和收率, 另一方面是进一步调变催化剂组成、结构, 调整选择氧化活性物种状态和改善催化剂的氧化-还原性能来促进优化的丙烷脱氢条件下丙烯选择氧化至丙烯醛。

#### 参考文献:

- [1] Zhu Y H, Lu W M, Li H, et al. *J. Catal.*, **2007**, **246**(2):382~389
- [2] Tu X L, Furuta N, Sumida Y, et al. *Catal. Today*, **2006**, **117**(1~3):259~264
- [3] Bettahar M M, Costentin G, Savary L, et al. *Appl. Catal., A: General*, **1996**, **145**(1-2):1~48
- [4] Kim Y C, Ueda W, Moro-oka Y. *Appl. Catal. A: General*, **1991**, **70**(1):175~187
- [5] Haber J, Grzybowska B. *J. Catal.*, **1973**, **28**(3):489~492
- [6] Grzybowska B, Haber J, Janas J. *J. Catal.*, **1977**, **49**(1):150~163
- [7] Grasselli R K, Burrington J D. *Adv. Catal.*, **1981**, **30**:133~168
- [8] Vedrine J C. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1997**, **110**:61~76
- [9] Kim Y C, Weda W, Moro-oka Y. *Catal. Today*, **1992**, **13**(4):673~678
- [10] Komatsu T, Uragami Y, Otsuka K. *Chem. Lett.*, **1988**, **17**(11):1903~1906
- [11] Baerns M, Buyevskaya O V, Kubik M, et al. *Catal. Today*, **1997**, **33**(1-3):85~96
- [12] Burch R, Crabb E M. *Appl. Catal. A: General*, **1993**, **100**(1):111~130
- [13] Charr M A, Patel D, Kung H H. *J. Catal.*, **1988**, **109**(2):463~467
- [14] Nguyen K T, Kung H H. *J. Catal.*, **1990**, **122**(2):415~428
- [15] Owen O S, Kung M C, Kung H H. *Catal. Lett.*, **1992**, **12**(1~3):145~149
- [16] Kung M C, Kung H H. *J. Catal.*, **1992**, **134**(2):668~677
- [17] Callahan J L, Grasselli R K, Milberger E C, et al. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **1970**, **9**:134~142
- [18] Bleijenberc A C A M, Lippens B C, Schuit G C A. *J. Catal.*, **1965**, **4**(5):581~585
- [19] Batist Ph A, Der Kinderen A H W M, Francien A M G, et al. *J. Catal.*, **1968**, **12**(1):45~60
- [20] Cavani F, Trifiro F. *Basic Principles in Applied Catalysis*. Berlin: Springer, **2004**. 1~172
- [21] Sleight A W. *Advanced Materials in Catalysis*. New York: Academic Press, **1977**. 1~208
- [22] Hardcastle F D, Wachs I E. *J. Phys. Chem.*, **1991**, **95**(13):5031~5041
- [23] Oh S H, Eickel C C. *J. Catal.*, **1988**, **112**(2):543~555
- [24] Han Y H, Ueda W, Moro-oka Y. *J. Catal.*, **1999**, **186**(1):75~80