

SBA-15 介孔分子筛负载的钒基氧化物催化剂对乙烷选择氧化性能

刘 坚 赵 震* 张 哲 徐春明 段爱军 姜桂元

(中国石油大学重质油国家重点实验室, 北京 102249)

摘要: 用等体积浸渍法制备了 SBA-15 负载的钒基(V/SBA-15)和钾修饰的钒基氧化物(K-V/SBA-15)催化剂, 使用氮气吸附、小角 X 射线衍射(XRD)、紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis DRS)和紫外激光拉曼光谱对这些催化剂的结构进行表征, 并评价了这些催化剂对乙烷选择氧化的活性与选择性. 实验结果表明介孔结构 SBA-15 对乙烷选择氧化的活性优于常规的 SiO₂; 对于 SBA-15 负载的 V/SBA-15 和 K-V/SBA-15 催化剂, 极低钒负载量($n_V:n_{Si} \leq 0.1:100$)时隔离的四配位钒氧化物是乙烷选择氧化生成醛类化合物的活性物种, 高钒负载量($n_V:n_{Si} \geq 2.5:100$)时聚合的和微晶态的钒氧化物是乙烷氧化脱氢或深度氧化的活性物种.

关键词: 催化剂; 乙烷; 选择氧化; SBA-15; 负载钒基氧化物; 钾修饰

中图分类号: O643; O614

Selective Oxidation of Ethane over SBA-15 Mesoporous Zeolite Supported Vanadium-Based Oxide Catalysts

LIU Jian ZHAO Zhen* ZHANG Zhe XU Chun-Ming DUAN Ai-Jun JIANG Gui-Yuan

(State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum, Beijing 102249, P. R. China)

Abstract: A series of SBA-15 supported vanadium oxide (V/SBA-15) and K-modified vanadium oxide (K-V/SBA-15) catalysts with different active components were prepared by incipient-wetness impregnation. The structures of the catalysts were characterized using N₂ adsorption, low angle X-ray diffraction (XRD), UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy (UV-Vis DRS) and UV-Raman spectroscopy techniques. Their catalytic performances for the selective oxidation of ethane were also investigated. The results showed that SBA-15 was a better support for the catalyst system than SiO₂ for the selective oxidation of ethane to aldehydes. The SBA-15-supported low loading catalyst was a highly dispersed catalyst system and the SBA-15 supported K-V samples with low loading ($n_V:n_{Si} \leq 5.0:100$) had ordered hexagonal mesostructures. For the V/SBA-15 and K-V/SBA-15 catalysts, isolated vanadyl species with tetrahedral coordination are determined to be the active sites for aldehyde formation at very low vanadium loading ($n_V:n_{Si} \leq 0.1:100$). The polymeric vanadyl species with octahedral coordination and the microcrystalline vanadium oxide constitute the active sites for the oxidative dehydrogenation or deep oxidation of ethane when the loading of vanadium is higher than 2.5:100.

Key Words: Catalyst; Ethane; Selective oxidation; SBA-15; Supported-vanadium oxide; K-modification

负载钒氧化物催化剂作为一类典型的表面物种与载体相互作用的模型催化体系已经引起了人们极大的兴趣, 这类催化剂对于许多反应有很好的催化

活性和选择性, 例如氮氧化物的选择性催化还原^[1], 低碳烷烃选择氧化^[2-4]和柴油碳烟催化燃烧反应^[5,6]等. 这些负载的钒氧化物催化剂的催化属性与钒氧

Received: July 1, 2009; Revised: August 30, 2009; Published on Web: September 25, 2009.

*Corresponding author. Email: zhenzhao@cup.edu.cn; Tel: +86-10-89731586.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (20773163, 20833011, 20803093), Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education of China (200804251016), and Beijing Outstanding Ph. D. Thesis Foundation, China (YB20091141401).

国家自然科学基金(20773163, 20833011, 20803093)、高等学校博士学科点专项科研基金(200804251016)及北京市优秀博士学位论文专项基金(YB20091141401)资助项目

物种的结构、钒的担载量等因素有关^[7,8]。对于不同状态的钒氧物种, 它们的催化性能也各不相同。钒基催化剂表面物种结构复杂, 钒氧物种在低碳烷烃选择氧化反应中如何起作用, 何种结构的钒氧物种对反应起关键作用, 这些问题都需要进行深入研究。介孔分子筛材料具有高度有序的孔道和大比表面积, 活性组分的存在状态及与载体的结合都发生在其纳米尺寸的空间内, 介孔 SBA-15 具有高比表面积($600\text{--}1000\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$), 且孔径较大($5\text{--}30\text{ nm}$), 孔壁厚($3.1\text{--}6.4\text{ nm}$), 水热稳定性高的特点。SBA-15 具有高度有序的六角二维结构, 其一维孔道呈同心圆柱状, SBA-15 用作催化剂载体, 已经引起了化学研究者的广泛关注^[9,10]。目前已有的研究成果^[11]表明, 采用与普通二氧化硅担载氧化物的催化剂体系相同的活性组分, 以 SBA-15 为载体的催化剂, 对于乙烷选择氧化生成醛类含氧化合物反应具有更高的催化活性。本文以 SBA-15 为载体, 以钒作为活性组分, 评价 SBA-15 担载不同钒载量催化剂的乙烷氧化性能, 并选择其中部分样品以钾修饰, 评价钾修饰的 SBA-15 担载低载量钒催化剂的乙烷氧化性能, 获得了对乙烷选择氧化生成醛类产物选择性高的钒基催化剂和对乙烷选择氧化反应的规律性认识。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

根据文献报道的方法^[12]合成纯硅分子筛 SBA-15。取 1.7 g P123(三嵌段共聚物 PEO-PPO-PEO, 即聚环氧乙烷-聚环氧丙烷-聚环氧乙烷, 美国 SIGMA-ALDRICH 公司, 纯度 99.9%)溶于 50 mL 的稀盐酸(浓度为 $2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)中, 使用常温磁力搅拌器搅拌约 1 h , 使 P123 完全溶解在稀盐酸中。用移液管取 3.4 mL 正硅酸乙酯(TEOS, SiO_2 含量不小于 28.5%), 缓慢滴入 P123 的稀盐酸溶液中, 并在 313 K 搅拌 20 h 。搅拌好溶液后, 倒入有聚四氟乙烯内胆的不锈钢晶化釜中, 在烘箱中于 373 K 晶化 48 h 。晶化后将釜中样品移入抽滤漏斗中反复冲洗干净, 然后取出样品放在干燥箱中于 373 K 烘干 12 h 左右。烘干后的样品放入坩锅中在 773 K 下焙烧 6 h 即可以得到分子筛 SBA-15。在用过的晶化釜中加入 NaOH 溶液, 于干燥箱中在 373 K 处理约 24 h , 然后取出以蒸馏水洗净晾干以备再次合成样品时使用。SBA-15 担载钒基催化剂的制备以纯硅分子筛 SBA-15 为载体, 以偏钒酸铵为前体, 采用等体积浸渍法制备不同载

量的钒基催化剂(V/SBA-15); 以硝酸钾为前体, 两次浸渍制备碱金属钾为修饰组分的 SBA-15 担载不同载量钒的催化剂(K-V/SBA-15)。制备担载催化剂时, 以计量的活性组分的盐溶液浸渍载体, 并利用超声波使之进一步均匀分散 30 min 后, 于 353 K 干燥 14 h , 再移入马弗炉在空气气氛中焙烧 5 h , 焙烧温度为 873 K 。实验中所用试剂除非特别注明, 其纯度都为分析纯。

1.2 催化剂的表征

SBA-15 担载的钒催化剂的 BET 比表面积采用 N_2 吸附测定方法, 同时测定介孔分子筛或分子筛担载活性组分的样品的孔径分布、孔体积等。 N_2 吸附在 Micromeritics ASAP 2010 全自动物理吸附仪上进行。小角度 XRD 表征在 Rigaku-D/Max-C 型 X 射线粉末衍射仪进行, 条件为: $\text{Cu K}\alpha$ 辐射, 管电压 40 kV , 管电流 40 mA , 扫描速率为 $4\text{ (}^\circ\text{)}\cdot\text{min}^{-1}$ 。SBA-15 担载低载量过渡金属催化剂的紫外激光拉曼光谱在 $200\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ 范围内记录, 采用 Model-164 型 Ar^+ 激光器(美国 Spectra Physics)为光源, 激发光源波长为 325 nm 。紫外-可见漫反射光谱表征在紫外可见光谱仪(U-4100, HITACHI)上进行, 扫描范围为 $200\text{--}800\text{ nm}$, 以 BaSO_4 为参比标准物。

1.3 催化剂的活性评价

催化剂的乙烷选择氧化反应性能评价在微型固定床反应装置上进行, 反应器采用常压固定床石英反应管, 管内径为 6 mm , 反应管中催化剂置于加热炉恒温段位置, 并以石英棉固定。加热炉的温度控制采用精密温度控制仪, 原料气总流量为 $15\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ($\text{V}(\text{C}_2\text{H}_6):\text{V}(\text{O}_2)=3:1$), 催化剂填装量为 300 mg 。并以气相色谱仪(SP-3420, 北京分析仪器厂)对反应前后的气体组成进行在线定性定量分析, 双氢火焰离子化检测器(FID)分析反应器出口气体组成。气相色谱检测条件为汽化室温度 413 K , 检测器温度 653 K , 色谱柱箱温度采用程序升温, 升温速率为 $30\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ 。以 50 m 的 PONA 柱用于分离乙烯、乙烷、乙醛和丙烯醛, 并以 FID 检测; 以 1 m 的 TDX-01 填充柱用于分离一氧化碳、甲烷、二氧化碳、甲醛、乙烯和乙烷, 并经甲烷转化器后以 FID 检测。

2 结果与讨论

2.1 SBA-15 和 SiO_2 乙烷氧化性能对比

与硅胶(SiO_2)相比, SBA-15 具有较好的乙烷氧化活性。图 1 为不同反应温度下在 SiO_2 和 SBA-15

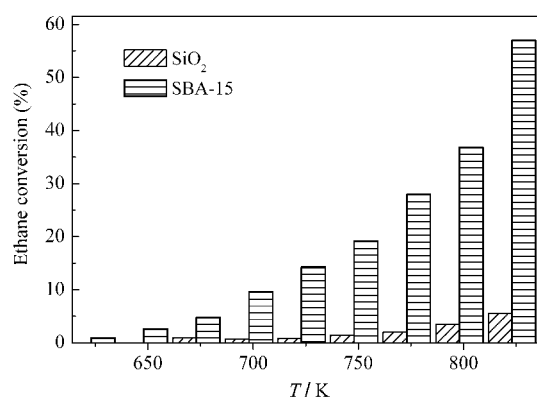


图 1 不同反应温度下在 SiO₂ 和 SBA-15 上乙烷的转化率比较

Fig.1 Comparison of ethane conversion over pure silica gel and SBA-15 as a function of reaction temperature

上乙烷的转化率比较. 由图 1 可见, 在 SiO₂ 上乙烷氧化的活性很低, 在反应温度为 823 K 时, 乙烷的转化率为 5.5%; 而在 SBA-15 上, 823 K 时乙烷的转化率达到 57%, 即使在 673 K 下反应, 乙烷的转化率也有 4.8%. 详细反应结果见表 1 和表 2. 在 SBA-15 和 SiO₂ 上乙烷氧化的含氧化合物的产物分布有较大差异. SBA-15 对 CO 和 CO₂ 的选择性(摩尔选择性, 下同)大于 SiO₂, 而 SiO₂ 对乙烯的选择性大于 SBA-15.

通常情况下, 二氧化硅本身的乙烷氧化活性是非常低的, 但是纯硅分子筛 SBA-15 表现出了较好

的乙烷氧化活性. 在 SiO₂ 上, 乙烷氧化的醛类产物中只有甲醛, 而在 SBA-15 分子筛上, 乙烷氧化的醛类产物中生成了甲醛和乙醛, 而且, 当温度较高时, 还可以检测到少量的丙烯醛(表 2). 在二氧化硅负载低载量过渡金属的催化剂上, 乙烷氧化的醛类产物中, 只有甲醛生成, 只有在碱金属修饰的二氧化硅负载低载量过渡金属催化剂上乙烷的选择氧化反应产物中有丙烯醛生成, 且认为丙烯醛的生成是由于碱金属作用下发生了甲醛和乙醛的缩合反应所致. 当反应温度大于 748 K 时, 少量丙烯醛的生成说明, 在纯硅分子筛 SBA-15 的二维有序介孔结构上, 发生了促进大分子含氧有机化合物生成的反应.

与二氧化硅相比, SBA-15 介孔分子筛具有更大的比表面积, 高度有序的介孔结构. 对比硅胶的 BET 比表面积(317 m²·g⁻¹)和 SBA-15 的 BET 比表面积(578 m²·g⁻¹)可知, SBA-15 的 BET 比表面积约为硅胶的一倍, 而在 SBA-15 上, 乙烷的转化率是在硅胶上的十倍(表 1 和表 2), 尤其是 SBA-15 对醛类产物分布的影响说明, 这一结果一方面可能由于 SBA-15 特殊的孔道结构和纳米特性使得其具有乙烷氧化活性和对醛类产物的择形性; 另一方面, 由于 SBA-15 活化吸附分子氧的能力强于硅胶, 因而也导致了 SBA-15 对乙烷的催化氧化活性高于硅胶^[3,13,14].

在硅胶和 SBA-15 催化剂上的乙烷氧化反应,

表 1 在硅胶上乙烷选择氧化性能

Table 1 Performance of ethane selective oxidation over pure silica gel

T/K	Ethane conversion (%)	Product selectivity (%)						
		CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	HCHO	CH ₃ CHO	CH ₂ CHCHO
698	0.7	21.0	45.9	0.0	0.0	33.1	0.0	0.0
723	0.8	26.7	37.7	0.0	10.2	25.4	0.0	0.0
748	1.4	22.2	25.4	0.0	20.4	31.9	0.0	0.0
773	2.0	26.6	20.4	0.0	28.9	24.0	0.0	0.0
798	3.5	28.2	17.8	0.2	32.4	21.4	0.0	0.0
823	5.5	25.8	13.6	0.3	40.3	20.1	0.0	0.0

表 2 在 SBA-15 上的乙烷选择氧化性能

Table 2 Performance of ethane selective oxidation over pure silica SBA-15

T/K	Ethane conversion (%)	Product selectivity (%)						
		CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	HCHO	CH ₃ CHO	CH ₂ CHCHO
673	2.6	22.7	40.7	0.0	3.4	18.4	14.8	0.0
698	4.8	29.2	45.6	0.0	3.6	14.6	7.0	0.0
723	9.6	32.6	45.5	0.0	4.1	12.9	4.9	0.0
748	14.3	38.1	47.3	0.1	4.7	8.4	1.4	0.0
773	19.2	39.6	42.4	0.1	6.2	5.5	5.6	0.6
798	27.9	39.3	33.0	0.3	10.2	14.2	2.7	0.4
823	36.8	44.4	30.6	0.5	13.0	6.7	4.3	0.6
848	57.0	45.3	25.0	1.1	17.8	6.6	3.9	0.3

除了醛类产物分布不同, CO、CO₂ 和乙烯的产物分布也不同. 乙烷在硅胶载体上的氧化反应中, 对乙烯的选择性高于在 SBA-15 上的反应结果, 对 CO 和 CO₂ 的选择性低于在 SBA-15 上的反应结果. SBA-15 对于乙烷的氧化是有利的.

2.2 V/SBA-15 和 K-V/SBA-15 催化剂乙烷选择氧化活性评价结果

图 2 示出了不同钒载量的 V/SBA-15 催化剂在不同反应温度下乙烷的转化率. 同纯 SBA-15 相比, 当在 SBA-15 上引入了钒以后, 大部分样品的乙烷氧化反应的转化率降低了, 这可能主要是因为乙烷转化为无用的 CO 和 CO₂ 副产物的比例减少了. 乙烷氧化活性随着钒载量($n_V:n_{Si}$)由 0.06:100 增至 10.0:100 而逐渐提高. 但更值得注意的是乙烷转化为醛类含氧化合物的选择性变化情况. 图 3 是不同的乙烷转化率下不同钒载量的 V/SBA-15 催化剂对总醛的选择性的变化. 随着转化率逐渐升高, 催化剂对醛类产物的选择性下降. 在同一转化率下, 不同钒载量催化剂对醛类的选择性不同, 随着钒载量的增加, 催化剂对醛类产物的选择性逐渐减少. 当钒载量低于 0.25:100(即极低载量的 V/SBA-15 催化剂)时, 总醛选择性高于纯硅 SBA-15 上的总醛选择性; 当钒载量大于 0.25:100 时, V/SBA-15 催化剂上的总醛选择性低于纯硅 SBA-15 上的总醛选择性.

在乙烷选择氧化反应中最希望获得的产品是丙烯醛, 为了调节醛类产物的产品分布, 提高催化剂对生成丙烯醛的选择性, 在担载钒催化剂中添加了碱

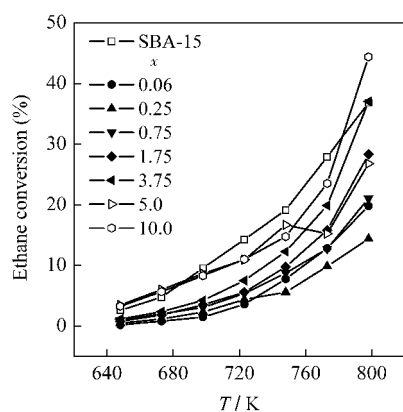


图 2 不同钒载量的 V/SBA-15 催化剂上乙烷的转化率与反应温度的关系

Fig.2 Ethane conversion over the catalysts of SBA-15 supported vanadium with different loading amounts as a function of reaction temperature

$$n_V:n_{Si}=x:100$$

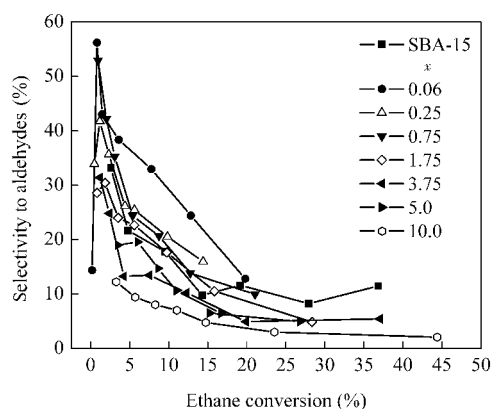


图 3 不同钒载量 V/SBA-15 催化剂上不同乙烷转化率下总醛选择性

Fig.3 Selectivity to aldehydes over the catalysts of SBA-15 supported vanadium with different loading amounts as a function of ethane conversion

$$n_V:n_{Si}=x:100$$

金属钾进行改性. 图 4 是钾修饰的不同钒担载量的 K-V/SBA-15($n_K:n_V:n_{Si}=1:x:100$)催化剂在不同反应温度下的乙烷的转化率变化趋势图, K 的载量保持不变, 改变钒的载量 $n_V:n_{Si}$. 与 SBA-15 相比较, K-V/SBA-15 催化剂乙烷氧化活性有所下降, 钒载量为 10.0:100 样品的乙烷氧化活性与 SBA-15 相近, 随着钒载量由 10.0:100 减少至 0.06:100, 样品的乙烷氧化活性逐渐降低. 图 5 是不同的乙烷转化率下不同钒载量的 K-V/SBA-15 催化剂对总醛的选择性的变化. 随着转化率逐渐升高, 催化剂对醛类产物的选择性下降. 在同一转化率下, 不同钒载量 K-V/SBA-

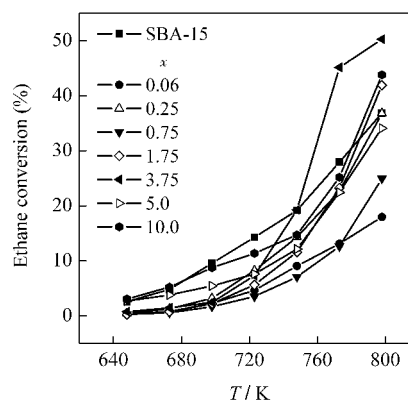


图 4 钾修饰的不同钒载量 V/SBA-15 催化剂上不同反应温度下的乙烷转化率

Fig.4 Ethane conversion over the catalysts of potassium modified SBA-15 supported vanadium with different loading amounts as a function of reaction temperature

$$n_K:n_V:n_{Si}=1:x:100$$

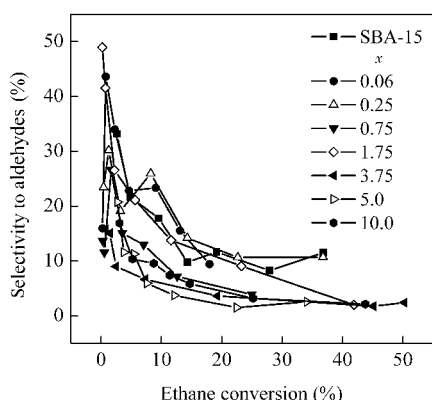


图 5 钾修饰的不同钒载量 V/SBA-15 催化剂上不同乙烷转化率下总醛的选择性

Fig.5 Total selectivities to aldehydes over the catalysts of SBA-15 supported vanadium with different loadings as a function of ethane conversion $n_K:n_V:n_{Si}=1:x:100$

15 催化剂对醛类的选择性不同,随着钒载量的增加,催化剂对醛类产物的选择性逐渐降低.纯硅分子筛 SBA-15 对醛类产物的选择性低于钒载量 $n_V:n_{Si}$ 为 0.06:100 和 0.25:100 的 K-V/SBA-15 催化剂,高于高钒载量(例如 $n_V:n_{Si}$ 为 5.0:100)的 V/SBA-15 催化剂.

对比图 2 和图 4 可知,引入钾并没有显著提高 V/SBA-15 催化剂的乙烷氧化活性.对比图 3 和图 5 可知,虽然引入钾使得催化剂对总醛的选择性有所降低,但是醛类的产物分布在钾修饰前后变化较明显.图 6 详细说明了不同钒载量 V/SBA-15 和钾修饰的不同钒载量的 K-V/SBA-15 催化剂上不同反应温度下对醛类产物选择性的变化.对低钒担载量 (0.25:100 和 1.75:100) 的 V/SBA-15 催化剂,钾修饰后对甲醛和乙醛产物的选择性由于钾的引入有所减少,但是引入钾后丙烯醛的选择性提高了.对于钒载量为 $n_V:n_{Si}=5.0:100$ 和 $n_V:n_{Si}=10.0:100$ 的 V/SBA-15 样品,无论是否以钾修饰,醛类产物中均只有甲醛和乙醛,而未生成丙烯醛.

2.3 钒载量对 V/SBA-15 和 K-V/SBA-15 催化剂乙烷氧化性能的影响

在不含有钾的催化剂中, SBA-15 上钒载量即使只有 0.06:100 也使得催化剂的活性明显下降,当反应温度为 723 K 时,钒载量为 0.06:100 的 V/SBA-15 上乙烷的转化率为 3.6%,远低于纯 SBA-15 上乙烷的转化率(14.28%).与 SBA-15 相比,担载少量钒以

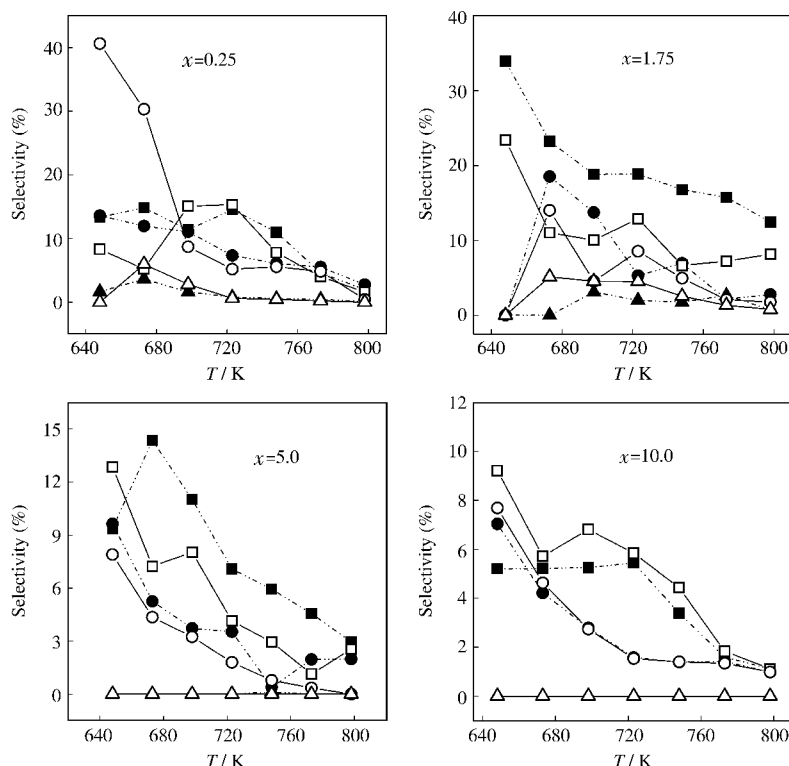


图 6 不同钒载量 V/SBA-15 和钾修饰的不同钒载量的 K-V/SBA-15 催化剂上不同反应温度下对醛类产物选择性的对比
Fig.6 Comparison of aldehydes selectivity between V/SBA-15 and K-V/SBA-15 catalysts with different V loadings as a function of reaction temperature

selectivity to formaldehyde (■), acetaldehyde (●), and acrolein (▲) over V/SBA-15; selectivity to formaldehyde (□), acetaldehyde (○), and acrolein (△) over K-V/SBA-15; $n_K:n_V:n_{Si}=1:x:100$

后虽然催化剂活性下降了,但是催化剂对 CO 和 CO₂ 的选择性明显下降了,对醛类的选择性明显增加了,而在纯 SBA-15 上乙烷氧化反应产物主要是 CO 和 CO₂,说明 SBA-15 负载少量钒以后,有利于控制乙烷氧化反应的氧化深度.随着钒载量的增加,样品对 CO、CO₂ 和乙烯的选择性增加,但是对醛类的选择性降低,说明在 SBA-15 上负载的钒载量增加, V/SBA-15 催化剂的氧化脱氢的能力和深度氧化能力增强了.当钒载量达到 10.0:100 时, V/SBA-15 样品上的乙烷转化率与在纯 SBA-15 上接近,但是主要产物为 CO、CO₂ 和乙烯.由催化剂活性评价可知,无论是否用钾修饰,当钒载量极低(如 $n_V:n_{Si}=0.06:100$ 和 $n_V:n_{Si}=0.25:100$) 时, V/SBA-15 和 K-V/SBA-15 催化剂对醛类产物的选择性相对较好,低载量的 V/SBA-15 和 K-V/SBA-15 催化剂有利于控制氧化反应深度,增加钒载量有利于乙烷氧化脱氢反应的进行,催化剂对乙烯的选择性逐渐提高.

2.4 催化剂表征

图 7 是 SBA-15 和钾修饰的 SBA-15 负载不同载量钒样品的小角度 XRD 衍射图.根据小角度 XRD 的衍射峰位置和强度可以判断产物是否具有 SBA-15 型介孔结构,介孔结构的有序度增强,则衍射峰强度强.从图 7 可见,对于 K-V/SBA-15 样品,当钒负载量为 5.0:100 时, SBA-15 的特征衍射峰的强度已经减弱了许多,表明介孔结构遭到了破坏.

图 8 和图 9 分别是无钾和有钾修饰的 SBA-15 样品的 UV-Vis 谱图.从图中可以观测到两个吸收光谱带:在 400–600 nm 波长范围的吸收光谱带和大约以 300 nm 为中心的吸收光谱带.对于未用钾

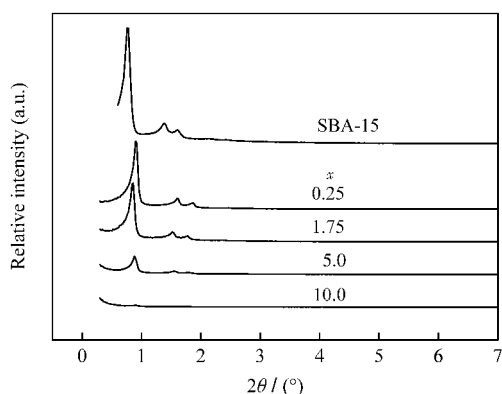


图 7 SBA-15 和钾修饰的不同钒载量 K-V/SBA-15 催化剂的小角度 XRD 图

Fig.7 Low angle XRD patterns of SBA-15 and K-V/SBA-15 catalysts with different V loadings
 $n_K:n_V:n_{Si}=1:x:100$

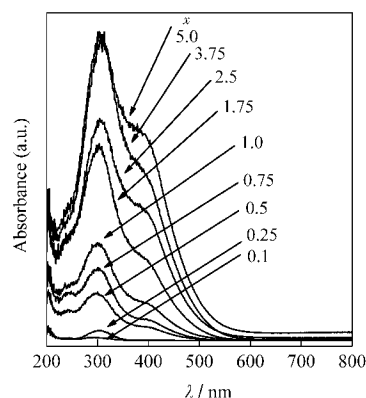


图 8 不同钒载量的 V/SBA-15 催化剂的 UV-Vis DRS 谱图

Fig.8 UV-Vis DRS of V/SBA-15 catalysts with different V loadings
 $n_V:n_{Si}=x:100$

修饰的 V/SBA-15 样品,在钒载量极低(小于 0.25:100) 时,只有 300 nm 的吸收谱带,随着钒载量的增加,400–600 nm 的吸收强度逐渐增强.对于钾修饰的 K-V/SBA-15 样品,在钒载量不大于 1.0:100 时,只有以 300 nm 为中心的吸收谱带,随着钒载量的增加出现了 400–600 nm 的吸收谱带,强度也逐渐增大.当钒载量为 10.0:100 时, V/SBA-15 催化剂在 400–600 nm 的吸收迅速增强了.300 nm 的吸收带归属于隔离的四配位 VO₄ 物种,而 400–600 nm 的吸收带则归属于六配位聚合的八面体(钒氧物种)_n 的吸收带.

图 10 和图 11 分别是钾修饰前后 SBA-15 负载钒样品的紫外拉曼光谱图.没有钾修饰时, SBA-15 负载钒催化剂在常温时的紫外拉曼光谱表现出了典型的 SiO₂ 的振动吸收,分别在 500、606、808 和 976

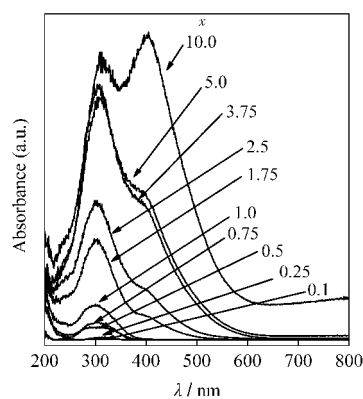


图 9 钾修饰的不同钒载量的 K-V/SBA-15 催化剂的 UV-Vis DRS 谱图

Fig.9 UV-Vis DRS of K-V/SBA-15 catalysts with different V loadings
 $n_K:n_V:n_{Si}=1:x:100$

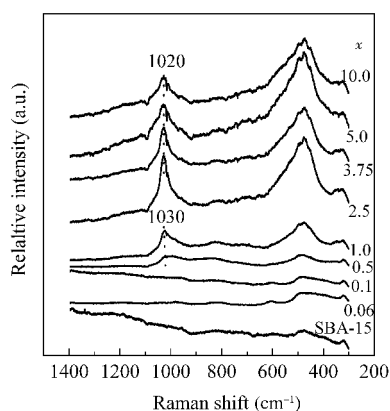


图 10 不同钒载量 V/SBA-15 催化剂的紫外拉曼光谱
Fig.10 UV Raman spectra of V/SBA-15 catalysts with different V loadings

$$n_V:n_S=x:100$$

cm^{-1} 附近, 976 cm^{-1} 附近的振动吸收归属于表面硅羟基的伸缩振动. 低钒载量($<1.0:100$)时, 在 1030 cm^{-1} 附近的振动吸收带则归属于隔离的钒氧双键的伸缩振动, 证明 V 以隔离的钒氧化物形式存在. 在钒载量为 $2.5:100$ 以上时, 在约 1020 cm^{-1} 出现了强的振动吸收带且在 990 cm^{-1} 出现肩峰. 根据文献[15,16]报道, 在 1020 cm^{-1} 附近的振动吸收带归属于在 SiO_2 表面聚合钒氧化物中 $\text{V}=\text{O}$ 双键的振动吸收, 而在 990 cm^{-1} 附近的振动吸收带归属于 V_2O_5 微晶体中的 $\text{V}=\text{O}$ 双键伸缩振动. 说明在钒载量超过 $2.5:100$ 时 V/SBA-15 样品上存在大量表面的钒氧化物和少量 V_2O_5 微晶. 对于钾修饰的钒载量为 $2.5:100$ 和 $5.0:100$ 的 K-V/SBA-15 样品, 在 1020 、 950 、 840 和 485 cm^{-1} 存在吸收振动带. 其中 1020 和 950 cm^{-1} 分别归属于 SiO_2 表面聚合钒氧化物的振动吸收和偏钒酸钾盐晶体中的 $\text{V}=\text{O}$ 伸缩振动, 840 cm^{-1} 归属于 $\text{V}-\text{O}-\text{V}$ 桥键中的 $\text{V}-\text{O}$ 单键伸缩振动, 485 cm^{-1} 的吸收振动归属于 $\text{V}-\text{O}$ 单键的弯曲振动. 说明以 $1.0:100$ 的钾修饰后催化剂表面生成了类似偏钒酸钾盐的化合物.

2.5 V/SBA-15 催化剂表面物种结构与乙烷氧化性能的关系

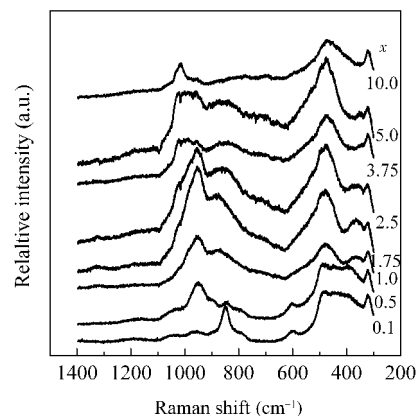


图 11 钾修饰的不同钒载量 K-V/SBA-15 催化剂的紫外拉曼光谱

Fig.11 UV Raman spectra of K-V/SBA-15 catalysts with different V loadings

$$n_K:n_V:n_S=1:x:100$$

乙烷选择氧化反应中, SBA-15、V/SBA-15 和 K-V/SBA-15 体系中存在三种不同催化性能的催化剂种类: 分别具有有利于形成醛类含氧化合物、有利于氧化脱氢(ODH)以及有利于深度氧化, 即燃烧的催化性能的活性氧物种. 在讨论活性和选择性的时候, 应考虑 V/SBA-15 和 K-V/SBA-15 催化剂上主要的表面物种为何种状态.

使用紫外-可见光谱和紫外拉曼光谱是确认 V/SBA-15 和 K-V/SBA-15 样品表面钒氧化物的有效手段. 表 3 列出了文献[17-22]报道的紫外-可见光谱上钒氧化物归属情况. 对于钒载量不大于 $0.25:100$ 的 V/SBA-15 催化剂和钒载量不大于 $1.0:100$ 的 K-V/SBA-15 催化剂, 其 UV-Vis 光谱只表现出 300 nm 的吸收峰, 吸收带的范围在 $275-330 \text{ nm}$ 之间, 是由隔离分布的 VO_4 中 O^{2-} 与 V^{5+} 之间的电子转移造成的, 应归属于四面体结构中隔离的 VO_4 钒氧化物. 对于钒载量大于 $0.25:100$ 的 V/SBA-15 催化剂和钒载量大于 $1.0:100$ 的 K-V/SBA-15 催化剂, 其 UV-Vis 光谱不但表现出 300 nm 的吸收峰, 还在 $400-600 \text{ nm}$ 出现吸收带, 这一部分吸收应归属于类似于 V_2O_5 能带结构的聚合的钒氧化物以及具有八

表 3 在紫外-可见区钒氧化物吸收光谱的归属

Table 3 Assignment of the absorption by vanadium oxide species in the UV-Vis region

λ/nm	Assignment	Reference
600-800	$d-d$ transition of V^{3+} in a distorted octahedral symmetry	[17]
400-600	polymeric vanadate with an energy band structure similar to V_2O_5	[18]
	V^{5+} in octahedral environment	[19]
330	V^{5+} in a tetrahedral environment, isolated vanadyl species	[18,20-22]
380-420	polymeric vanadate, V^{5+} in tetrahedral environment	[20-22]

面体结构的 V^{5+} 离子, 在 380–420 nm 的吸收带则归属于聚合的四面体结构的钒氧化物. 表明催化剂中既有隔离的四面体配位结构, 又有聚合的钒氧化物和四面体配位结构的钒氧晶相结构, 同时还可能存在这两种主要钒氧化物之间的过渡状态, 即有八面体配位结构的二聚合钒的物种. 紫外拉曼光谱也证明, 钒负载量为 0.1:100 的 SBA-15 负载的钒基催化剂表面的钒氧化物是高度分散隔离的, 钒载量增加以后钒氧化物由隔离转变为聚合的钒氧化物, 甚至出现了类似 V_2O_5 的晶相结构.

钒的负载量极低(0.06:100)时, V/SBA-15 和 K-V/SBA-15 催化剂上对醛类的选择性较高, 说明高度分散的隔离的钒氧化物是乙烷选择氧化生成醛类的活性物种.

从催化剂乙烷选择氧化催化性能评价的结果来看, 钒的负载量较低时, 以钾修饰后 K-V/SBA-15 催化剂对丙烯醛的选择性提高, 说明碱催化仍然起作用, 但是无论是否以钾修饰, 钒的负载量较低时, 醛类产物中均包括甲醛、乙醛和丙烯醛, 说明隔离的钒氧化物在高度有序的纯硅介孔分子筛表面发挥了抑制深度氧化、促进大分子含氧有机化合物生成的作用. 乙烷选择性随着钒的负载量的变化说明乙烷选择性随着钒在表面的载量的增加而线性增加. 在乙烷氧化脱氢反应中, V—O—V 结构比隔离的钒物种更重要. 这是因为在只具有隔离的钒物种的低载量 V/SBA-15($n_V:n_{Si}=0.06:100$) 催化剂上, 乙烷氧化反应中对乙烷的选择性与在纯 SBA-15 上相近. 然而, 在具有聚合结构的 V/SBA-15($n_V:n_{Si}=5:100$) 催化剂上, 乙烷选择氧化反应中对乙烷的选择性比纯 SBA-15 上提高了很多.

3 结 论

(1) 不同钒载量的 V/SBA-15 催化剂对乙烷的选择氧化反应中, 极低钒载量($n_V/n_{Si} \leq 0.1:100$) 的催化剂载体表面形成了高度分散的隔离活性位结构, 因此对醛类产物的选择性较高,

(2) 钾修饰的不同钒载量的 K-V/SBA-15 催化剂对乙烷的分子氧选择氧化反应中, 对低钒负载量(小于 0.25:100)的 V/SBA-15 催化剂, 钾修饰后, K-V/SBA-15 催化剂的乙烷氧化活性提高; 在较低钒负载量(0.06:100–0.75:100)的 V/SBA-15 催化剂上, 加入钾后丙烯醛的选择性提高.

(3) 探讨了 V/SBA-15 和 K-V/SBA-15 催化剂活性物种的结构与其乙烷选择氧化性能的关系. SBA-15 负载极低载量钒氧化物催化剂上钒氧化物主要以高分散的状态存在, SBA-15 载体的介孔结构仍然得以保持. 催化剂表面高度分散的隔离活性位结构在高度有序的纯硅介孔分子筛表面发挥了抑制深度氧化、促进大分子含氧有机化合物生成的作用, 而聚合的钒氧化物不利于乙烷选择氧化生成醛类含氧化合物.

References

- 1 Giakoumelou, I.; Fountzoula, C.; Kordulis, C.; Boghosian, S. *J. Catal.*, **2006**, *239*: 1
- 2 Zhao, Z.; Gao, X.; Wachs, I. E. *J. Phys. Chem. B*, **2003**, *107*: 6333
- 3 Lou, Y.; Tang, Q.; Wang, H.; Chia, B.; Wang, Y.; Yang, Y. *Appl. Catal. A*, **2008**, *350*: 118
- 4 Liu, J.; Wang, F.; Gu, Z.; Xu, X. *Chem. Engin. J.*, **2009**, *350*: 319
- 5 Liu, J.; Zhao, Z.; Xu, C. M. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2005**, *21*: 156 [刘 坚, 赵 震, 徐春明. 物理化学学报, **2005**, *21*: 156]
- 6 Liu, J.; Zhao, Z.; Xu, C.; Duan, A.; Zhu, L.; Wang, X. *Appl. Catal. B*, **2005**, *61*: 39
- 7 Klose, F.; Wolff, T.; Lorenz, H.; Seidel-Morgenstern, A.; Suchorski, Y.; Piórkowska, M.; Weiss, H. *J. Catal.*, **2007**, *247*: 176
- 8 Olthof, B.; Khodakov, A.; Bell, A. T.; Iglesia, E. *J. Phys. Chem. B*, **2000**, *104*: 1516
- 9 Lou, Y.; Zhang, Q.; Wang, H.; Wang, Y. *J. Catal.*, **2007**, *250*: 365
- 10 Jiang, D. M.; Gao, J. S.; Yang, Q. H.; Li, C. *Studies Surf. Sci. Catal.*, **2007**, *170*: 1252
- 11 Zhang, Z.; Zhao, Z.; Xu, C.; Duan, A.; Sha, S.; Zhang, Z.; Dou, T. *Chem. Lett.*, **2005**, *34*: 1080
- 12 Zhao, D.; Feng, J.; Hou, Q.; Melosh, N.; Fredrickson, G.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. *Science*, **1998**, *279*: 548
- 13 Liu, W.; Lai, S. Y.; Dai, H.; Wang, S.; Sun, H.; Au, C. T. *Catal. Today*, **2008**, *131*: 450
- 14 Zhang, Q.; Li, Y.; An, D.; Wang, Y. *Appl. Catal. A*, **2009**, *356*: 103
- 15 Gao, X.; Bare, S. R.; Weckhuysen, B. M.; Wachs, I. E. *J. Phys. Chem. B*, **1998**, *102*: 10842
- 16 Zhao, Z.; Liu, J.; Xu, C.; Duan, A.; Kobayashi, T.; Wachs, I. E. *Topics Catal.*, **2006**, *38*: 309
- 17 Deo, G.; Wachs, I. E.; Haber, J. *Appl. Catal. A*, **1994**, *4*: 141
- 18 Lischke, G.; Hanke, W.; Jerschke, H. G.; Öhlmann, G. *J. Catal.*, **1985**, *91*: 54
- 19 Wachs, I. E.; Weckhuysen, B. M. *Appl. Catal. A*, **1997**, *157*: 67
- 20 Tanaka, T.; Nishimura, Y.; Kawasaki, S.; Ooe, M.; Funabiki, T.; Yoshida, S. *J. Catal.*, **1989**, *118*: 327
- 21 Corma, A.; Lopez, J. M. *Appl. Catal. A*, **1993**, *104*: 161
- 22 Blasco, T. C.; Lopez, N.; Perez-Pariente, J. *J. Catal.*, **1995**, *152*: 1