

# 异丁烷脱氢 $V_2O_5/\gamma-Al_2O_3$ 催化剂的研究

马红超 刘子玉 王振旅 朱万春 王国甲\*

(吉林大学化学系 长春 130023)

**摘要** 考察了异丁烷在负载型催化剂  $V_2O_5/\gamma-Al_2O_3$  上的脱氢行为,在常压下,反应温度  $590^\circ C$ , GHSV 为  $1\ 000\ h^{-1}$  时,该催化剂表现出了良好的催化性能. 用 XRD UV-Vis BET 等手段对催化剂的结构进行了研究. 结果表明  $V_2O_5/\gamma-Al_2O_3$  催化剂催化脱氢活性与  $V_2O_5$  的分散和状态相关联;载体类型,活性组分的担载量及载体和催化剂的焙烧温度是影响活性组分表面化学和物理状态的重要因素.

**关键词** 异丁烷,脱氢,五氧化二钒

中图分类号: O643.2

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2002)03-0290-05

石油化工的发展及环保的要求,使人们对低碳烷烃的利用和开发越来越感兴趣. 我国有丰富的  $C_4$  资源,其开发和利用已成为催化研究的热点之一,异丁烯是一种重要的化工原料,具有广泛的工业用途. 异丁烷脱氢已经工业化,其催化剂主要有两类:一类为金属氧化物催化剂,如  $Cr_2O_3/\gamma-Al_2O_3$ <sup>[1]</sup> 体系;另一类为负载型贵金属催化剂,如  $Pt-Sn/\gamma-Al_2O_3$ <sup>[2]</sup>.  $Cr_2O_3/\gamma-Al_2O_3$  体系的特点是活性高,选择性好,但失活快,有毒,不符合环保的要求,而  $Pt-Sn/\gamma-Al_2O_3$  体系的优点是稳定性好,缺点是价格昂贵,活性和选择性仍需提高. 脱氢反应是吸热反应,需要高温,反应转化率受热力学平衡限制. 由于氧化脱氢无这方面的限制,所以近来受到广泛的关注,但产物选择性很差,目前离工业化还有很大的距离.

近年来,由于对异丁烯开发的要求,对异丁烷催化脱氢仍在继续研究,力图提高得率和改善稳定性. 除了对铬系和铂系进行较深入的研究外,还对一些新的催化剂体系进行了尝试,如焦磷酸盐<sup>[3]</sup>、铁<sup>[4]</sup>和硫化镍<sup>[5]</sup>催化剂.  $V_2O_5$  是烃类氧化的优良催化剂,但对脱氢研究报道很少<sup>[6]</sup>. 我们研究发现,  $V_2O_5$  不仅具有良好的催化氧化性能,而且对烷烃脱氢也有较好的催化性能. 本文深入探讨了载体的种类和预处理,催化剂的焙烧温度、溶液的 pH 值、担载量、反应温度、反应空速等对催化剂性能的影响.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

我们选用  $SiO_2$  (青岛海洋厂),  $\gamma-Al_2O_3$  (北京化工研究院), 活性炭 (北京光华木材厂),  $MgO$  (上海福中化工厂), H-MCM-22 分子筛 (自制) 作载体.  $NH_4VO_3$ ,  $HNO_3$  和  $NH_3 \cdot H_2O$  等试剂均为分析纯. 催化剂用浸渍法制备,将  $NH_4VO_3$  溶于热水中,浸渍载体,水浴上蒸干,  $120^\circ C$  烘干 24 h,在空气中  $550^\circ C$  焙烧 15 h (活性炭负载除外),压片,粉碎,筛选 0.42~0.25 mm 的颗粒. 脱氢反应在固定床流动体系上进行,反应器由长 14 cm 直径 7 mm 的不锈钢管和管式炉组成,催化剂床层中心插有铠装热电偶测温. 催化剂装量为 0.5 g,产物由配有氢火焰检测器的 2305 型气相色谱仪分析,进样量为  $50\ \mu L$ . 色谱柱为苯乙腈+硝酸银,数据分析采用 Shimadzu C-R6A 处理机.

### 1.2 催化剂的表征

Shimadzu XRD-3A 型 X 射线衍射仪,使用 Cu 靶 ( $CuK\alpha$ ,  $\lambda = 1.5418\ nm$ ), Ni 滤波片; Nicolet Impact 410FTIR 型红外光谱仪, KBr 压片. TPR 表征从  $20^\circ C$  以  $15^\circ C/min$  速率升温,升温到  $900^\circ C$ ,  $V(Ar)/V(H_2) = 19$  的混合气为载气,载气流量为  $25\ mL/min$ ,催化剂用量为 30 mg, Shimadzu GC-8A 检测氢消耗量. 采用日本岛津 UV 3100 型分光光度计做紫外漫反射,  $BaSO_4$  为本底进行测定. 在

2001-09-10 收稿, 2001-11-23 修回

国家自然科学基金资助项目 (29873019)

通讯联系人: 王国甲,男, 1939 年生, 博士生导师; E-mail: wguojia@mail.jlu.edu.cn; 主要从事多相催化方面的研究

Micromeritics ASAP2010比表面测定仪上进行比表面测定.

## 2 结果与讨论

### 2.1 载体的选择和预处理

表 1 列出了各种载体负载的  $V_2O_5$  催化剂和纯  $V_2O_5$  的催化性能. 从表 1 可见, 未负载的  $V_2O_5$  脱氢活性最低,  $V_2O_5/MCM-22$  脱氢活性最高, 选择性却最低,  $V-Al_2O_3$  和 AC 作载体比较接近,  $SiO_2$  作载体虽然活性稍差, 但其选择性很高. 产生这些差异的原因与载体的结构、比表面积和表面酸性及其与活性组分的相互作用有关, 它们对活性组分在载体上的分散影响很大, 从而影响脱氢活性. 我们选活性和选择性均较好的  $V-Al_2O_3$  作载体, 较系统的研究了  $V_2O_5$  催化剂.

表 1 不同载体催化剂的催化性能

Table 1 Behavior of catalysts

Catalyst	Conversion of isobutane %	Yield of isobutene %	Selectivity of isobutene %
$V_2O_5$	2.4	1.4	59.6
$V_2O_5/MgO$	24.7	22.0	89.1
$V_2O_5/AC$	38.4	33.5	87.2
$V_2O_5/V-Al_2O_3$	38.6	34.3	89.0
$V_2O_5/SiO_2$	32.7	31.5	96.3
$V_2O_5/MCM-22$	79.1	3.9	4.9

Reaction temperature  $590^\circ C$ , GHSV:  $1000\ h^{-1}$ , reaction time 30 min, atmospheric pressure; all of the supported catalysts contain 10%  $V_2O_5$ .

载体的预处理温度对催化剂活性有相当大的影响(如图 1), 以在  $750^\circ C$  焙烧的  $Al_2O_3$  为载体的催化剂无论是异丁烷的转化率, 还是异丁烯的单程收率均最高. 不同温度焙烧  $Al_2O_3$  的 X 射线衍射测试显示, 随着焙烧温度的升高,  $Al_2O_3$  的结构开始发生变化, 经  $750^\circ C$  焙烧的  $Al_2O_3$ , 它的  $33.4^\circ$  峰已开始变化, 但没有出现其他类型氧化铝的特征峰.  $850^\circ C$  焙烧的  $Al_2O_3$  在  $31.3^\circ$  出现了 1 个峰, 它是  $\theta-Al_2O_3$  的特征峰, 标志着  $\theta-Al_2O_3$  开始形成;  $950^\circ C$  焙烧后,  $31.3^\circ$  和  $32.8^\circ$  的特征峰加强, 表明形成了更多的  $\theta-Al_2O_3$ ; 经  $1050^\circ C$  焙烧后, 除了  $\theta$  相外, 还形成了  $TW_x$  相;  $1100^\circ C$  焙烧后,  $T-Al_2O_3$  占主要地位. 由表 2 结果可知, 焙烧温度对氧化铝的比表面积有很大影响. 随焙烧温度的升高, 氧化铝的比表面积逐渐减小. 高于  $750^\circ C$  处理的氧化铝负载的钒催化剂, 经同一温度焙烧后, 其活性随着焙烧温度升高而下降, 主要是表面积下降造成的, 也可能与氧化铝结构的变化有一定的关系. 低于  $750^\circ C$  处理的氧化铝负载的钒催化剂, 催化活性变化不大, 氧化铝晶相也没有明显变化, 活性与载体表面积没有对应关系.

从图 1 可以看出, 选择性随  $Al_2O_3$  焙烧温度的增加有明显的增加. 异丁烷脱氢主要的副反应是结炭和裂解, 已知这些反应主要是由酸催化引起的, 常与表面酸性有关. 焙烧温度的增加通常降低  $V-Al_2O_3$  的酸性, 从而降低副反应, 改善选择性. 关于焙烧温度对氧化铝酸性的影响, 前人已做了较详细的研究, 如从 Maciver 等<sup>[7]</sup> 的研究中可以看到, 当  $V-Al_2O_3$  焙烧温度从  $500^\circ C$  增加到  $900^\circ C$ , 总酸量下降. 这一结果支持了选择性变化与  $V-Al_2O_3$  的酸性变化有关的看法.

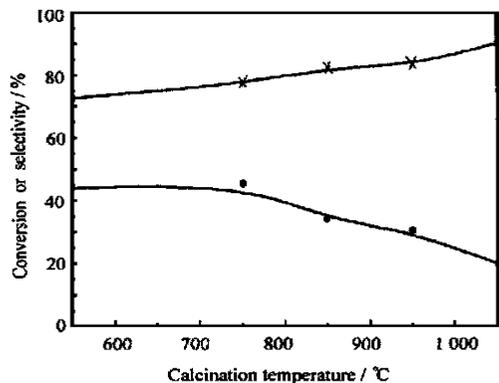


图 1 载体预处理温度对催化活性的影响

Fig. 1 Effect of calcination temperature of supports on the catalytic activity  
reaction time 30 min; reaction temperature  $590^\circ C$   
GHSV:  $1000\ h^{-1}$ ; atmospheric pressure; 10%  $V_2O_5/V-Al_2O_3$ ;  
× selectivity of isobutene;  
● conversion of isobutane

## 2.2 $V_2O_5$ 的负载量对 $V_2O_5/\gamma-Al_2O_3$ 催化剂的影响

图 2 为不同  $V_2O_5$  负载量催化剂的 XRD 谱图 (750 °C 焙烧过的  $V-Al_2O_3$  为载体). 图中可见, 在低负载量时只出现  $V-Al_2O_3$  的特征峰, 说明活性组分在载体上高度分散; 当  $V_2O_5$  负载量超过 10% 时, 就开始出现  $V_2O_5$  的晶相特征峰, 随着钒负载量的增加, 晶体  $V_2O_5$  峰强度也随之增加, 这个值接近理论单层分散量<sup>[8,9]</sup>. 图 3 给出了不同钒负载量催化剂的 TPR 谱图. 从 TPR 谱图可以看出, 低负载量时, 在 550 °C 附近只出现 1 个还原峰, 钒氧化物是以单层无定型的  $VO_x$  形式高分散在载体氧化铝的表面上, 这时的 TPR 还原温度低. 随着钒负载量的逐渐增加, 催化剂的还原温度也逐渐升高, 当钒质量分数高于 12% 时还原峰的右侧出现 1 个肩峰. 这是因为在载体表面上钒氧化物逐渐形成多聚的和晶体的钒物种, 造成 TPR 还原温度增加, 峰不对称性增加, 最后分离出 1 个肩峰. 催化剂脱氢的活性结果显示, 随着催化剂钒负载量的增加, 异丁烷的转化率和异丁烯的单程收率均呈先上升后下降的趋势, 异丁烯的选择性没有太大的变化. 这是因为钒是催化剂的活性组分, 当钒氧化物在载体表面未完全覆盖时, 钒物种分散很好, 活性位随着钒负载量的增加而增加. 当进一步增加  $V_2O_5$  负载量, 超过 10% 时,  $V_2O_5$  晶相出现, 致使催化活性下降, 催化活性变化与 XRD 结果相一致. 由上述讨论可以看出, 与载体相互作用高分散的  $VO_x$  的量及  $V_2O_5$  的形态直接影响催化活性.

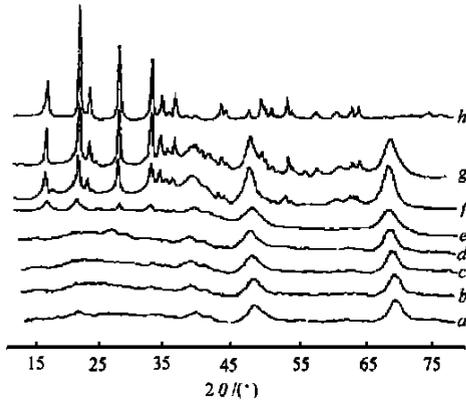


图 2 不同钒含量催化剂的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of catalysts with different  $V_2O_5$  loading

a.  $V-Al_2O_3$ ; b. 6%  $V_2O_5/\gamma-Al_2O_3$ ; c. 8%  $V_2O_5/\gamma-Al_2O_3$ ;  
d. 10%  $V_2O_5/\gamma-Al_2O_3$ ; e. 12%  $V_2O_5/\gamma-Al_2O_3$ ;  
f. 14%  $V_2O_5/\gamma-Al_2O_3$ ; g. 16%  $V_2O_5/\gamma-Al_2O_3$ ; h.  $V_2O_5$

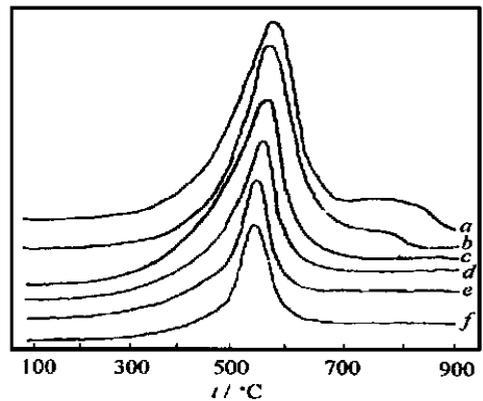


图 3 不同钒含量催化剂的 TPR 谱图

Fig. 3 TPR profiles of catalysts with different  $V_2O_5$  loading

a. 16%  $V_2O_5/\gamma-Al_2O_3$ ; b. 14%  $V_2O_5/\gamma-Al_2O_3$ ;  
c. 12%  $V_2O_5/\gamma-Al_2O_3$ ; d. 10%  $V_2O_5/\gamma-Al_2O_3$ ;  
e. 8%  $V_2O_5/\gamma-Al_2O_3$ ; f. 6%  $V_2O_5/\gamma-Al_2O_3$

## 2.3 催化剂焙烧温度的影响

在对载体焙烧温度考察的同时也对催化剂的焙烧处理进行了深入的探讨. 以 750 °C 焙烧过的  $V-Al_2O_3$  为载体, 制备的  $V_2O_5$  催化剂经不同温度焙烧, 发现焙烧温度对异丁烷的转化率有较明显影响, 而异丁烯选择性变化不大. 经 550 °C 焙烧的催化剂表现出较好的催化性能. 由于载体经过 750 °C 处理, 所以并非载体晶相结构发生变化对催化剂脱氢活性产生影响, 可能主要是因为焙烧温度影响催化剂的表

表 2 载体和催化剂焙烧后的比表面积

Table 2 Specific surface of  $\gamma-Al_2O_3$  and  $V_2O_5/\gamma-Al_2O_3$  after calcination

$V-Al_2O_3$	Temperature of calcination/°C	550	750	850	950	1 050	1 100
	Specific surface/( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	206.3	160	152.1	137.4	54.7	31
$V_2O_5/\gamma-Al_2O_3^a$	Temperature of calcination/°C	450	550	650	750		
	Specific surface/( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	135.8	126.8	127.1	53		

a. The support was precalcinated at 750 °C, 10%  $V_2O_5/\gamma-Al_2O_3$ .

面钒物种的分散、形态和催化剂的比表面,特别是  $750^\circ\text{C}$  焙烧后,由于超过了  $V_2O_5$  的熔点 ( $690^\circ\text{C}$ ),熔融致使催化剂的钒物种状态改变和比表面骤然下降(表 2),从而造成活性下降. 从这些实验事实我们推测,影响催化活性的主要因素是载体的比表面和活性组分的分散.

#### 2.4 溶液 pH 值的影响

在制备催化剂时我们用  $HNO_3$  和  $NH_3 \cdot H_2O$  来调节溶液 pH 值,制成不同 pH 值的浸渍液,经浸渍、烘干、焙烧后测试其催化性能. 测试结果发现焙烧后各催化剂性能并无差别,我们对浸渍液 pH 值分别为 4 和 10 的焙烧样品进行了 UV-Vis 测试,发现 2 个样品的谱图是一致的,均在  $300\sim 480\text{ nm}$ ,有高强度的电荷迁移. 在  $320\text{ nm}$  附近的吸收带归于  $V^{5+}$  的四面体环境,  $400\sim 450\text{ nm}$  的吸收带为  $V^{5+}$  的八面体环境<sup>[10]</sup>, UV-Vis 结果说明,钒的表面状态是四面体和八面体的  $V^{5+}$  共存的复杂环境.  $^{51}\text{V}$  NMR 研究<sup>[10]</sup>表明,对未焙烧的催化剂,溶液 pH 值影响  $V_2O_5$  的结构,浸渍液为酸性时钒物种以八面体形式存在,相反,当为碱性时钒物种以四面体形式存在,而焙烧后的催化剂表面钒物种的结构趋向相同.

#### 2.5 反应温度和空速的影响

在多相催化反应中,反应的温度和空速是影响反应的重要因素,选择适当的反应温度和空速可得到较好的产物选择性和保持较好的催化剂稳定性. 由于异丁烷脱氢是吸热反应,所以高温对反应是有利的. 温度与活性关系曲线(图 4)显示,异丁烷的转化率随反应温度升高而增加,相反,异丁烯的选择性却随反应温度升高而降低. 反应温度的提高虽有利于异丁烷的转化,但同时也使裂解产物随之增多,导致异丁烯选择性下降. 在该反应中,反应物驻留时间长短,影响反应物的转化率和产物的选择性. 从空速曲线(图 5)可看出,驻留时间越短对异丁烯的选择性越有利,相反,对异丁烷的转化率越不利. 驻留时间长会使未脱附的产物进一步反应,选择性随之下降. 而空速在  $1\ 000\text{ h}^{-1}$  至  $1\ 500\text{ h}^{-1}$  之间较为平稳,为适宜的反应条件.

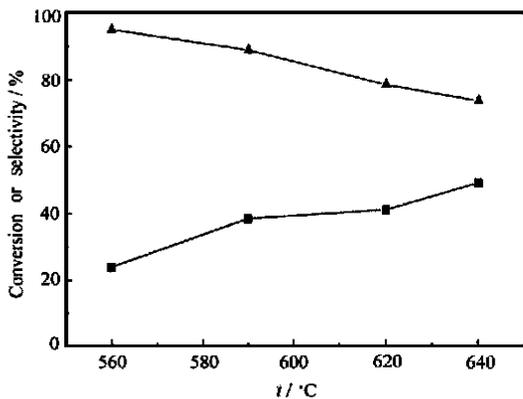


图 4 反应温度对催化活性的影响

Fig. 4 Effect of reaction temperature on catalytic activity

Reaction time  $30\text{ min}$ , GHSV:  $1\ 000\text{ h}^{-1}$ , atmospheric pressure;  $10\% V_2O_5/N-Al_2O_3$

▲ selectivity of isobutene;  
■ conversion of isobutane

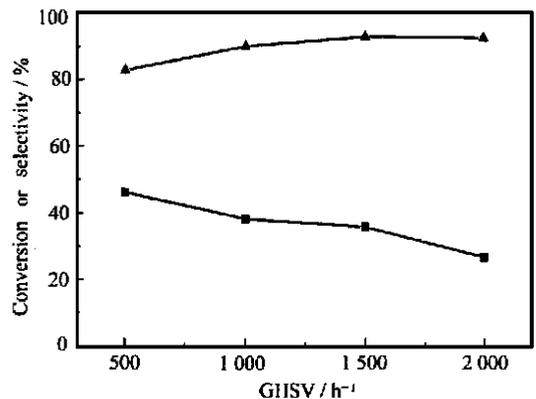


图 5 反应空速对催化活性的影响

Fig. 5 Effect of GHSV on catalytic activity

reaction time  $30\text{ min}$ , reaction temperature  $590^\circ\text{C}$ ;

atmospheric pressure;  $10\% V_2O_5/N-Al_2O_3$

▲ selectivity of isobutene;  
■ conversion of isobutane

### 参 考 文 献

- XIAO Jin-Tang(肖锦堂), WANG Kai-Yue(王开岳). *Chem Eng Oil and Gas* (石油与天然气化工) [J], 1994, 4 218
- Le P F, Robert S, Boitiaux J P. CN 1 097 652A, 1995
- Takita Y, Kurosaki K, Mizuhara Y, et al. *Chem Lett* [J], 1993 335
- Shinada H, Akazawa T, Ikenaga N O. *Appl Catal A General* [J], 1998, 168 243

- 5 Resasco D E, Marcus B K, Huang C S. *J Cat [J]*, 1994, **146** 40
- 6 Lee F M. USP 4 607 129, 1986; Clark D M, Tromp P J, Arnoldy P. USP 5 220 092A, 1993
- 7 Maciver D S, Tobin H H, Barth R T. *J Cat [J]*, 1963, **2** 485
- 8 Khader M M. *J Mol Cat [J]*, 1995, **104** 87
- 9 Nag N K, Chary K V R, Reddy B M, *et al.* *Appl Cat [J]*, 1984, **9** 225
- 10 Eon J G, Olier R, Volta J C, *et al.* *J Mol Cat [J]*, 1994, **145** 318

## Study of $V_2O_5/\gamma-Al_2O_3$ Catalyst for Dehydrogenation of Isobutane

MA Hong-Chao, LIU Zi-Yu, WANG Zen-lü, ZHU Wan-Chun, WANG Guo-Jia\*  
(Department of Chemistry, Jilin University, Changchun 130023)

**Abstract** The  $V_2O_5/\gamma-Al_2O_3$  for dehydrogenation of isobutane was found to have a high catalytic activity under reaction conditions of  $590\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $GHSV = 1\ 000\ \text{h}^{-1}$  and atmospheric pressure. The structure of the catalyst was characterized by means of XRD, UV-Vis and BET technique. The results indicated that the dehydrogenation behavior of the catalyst was in correlation with the dispersion and the state of vanadia on the catalyst surface. Chemical composition and physical state of vanadia on the catalyst surface are affected by the kind of support, the loading of vanadium and calcination temperature as well.

**Keywords** isobutane, dehydrogenation, vanadium pentoxide

---

### 《应用化学》上网登录通知

为了将本刊刊登的具有创新性的科研成果更快地传播,为使《应用化学》更好地满足读者和作者的查询需要,我刊自 2001年 9月 24日建立了上网服务项目,其中包括:本期导读、投稿简则、网上订阅、编委成员、科研动态、承揽广告等栏目,欢迎广大读者和作者上网查询并提出意见。

《应用化学》编辑部

网址: [http //www. ciac. jl. cn/yyhx](http://www.ciac.jl.cn/yyhx)