



丙烷在 V/MgO 氧化物上氧化脱氢及氧分压 对乙烯生成量的调变作用

关乃佳 张建祥 云希勤 单学蕾

(南开大学化学系,天津,300071)

刘月霞 张明珠

(天津轻工业学院,天津,300222)

摘 要

本文研究了丙烷在钒镁复合氧化物上的氧化脱氢反应,探讨了不同 V_2O_5/MgO 比、不同温度、以及 K、Ca 阳离子改性对丙烷转化率和 $C_2^- - C_3^-$ 选择性的影响,并对氧分压对乙烯生成量的调变作用进行了讨论.

关键词: V/MgO; 丙烷脱氢; 丙烯; 乙烯; K、Ca 改性

低碳烷烃的催化转化是当前催化研究领域中的一个相当活跃的领域,它包含甲烷氧化偶联, C_3-C_6 的芳构化和 C_2-C_4 氧化脱氢制烯烃等多个重要反应. 众所周知, V/MgO 催化剂对丙烷、丁烷氧化脱氢有较好的活性及选择性^[1,2]. 前人对 Mg 和 V 在复合氧化物中存在的形态和催化活性组分已有较深入的探讨^[3,4], 但对催化体系中氧气分压对乙烯生成量的调变作用尚未提及. 本文研究了 V/MgO 体系中 V_2O_5/MgO 比及温度、不同阳离子(K、Ca)改性对催化活性的影响,着重探讨了改变氧分压对乙烯生成量的调变作用.

V/MgO 复合氧化物的合成是将一定比例的自制 MgO、市售 V_2O_5 (含量不少于 99%)、和少量的 $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ 加入同一容器中,加入约 15ml 水,完全溶解后静置 3~4h,产物在 80°C 烘干 16h,然后在 550°C 灼烧 3h. 制备 K、Ca 改性 V/MgO 复合氧化物时,在以上原料中加入适量 KNO_3 或 $Ca(NO_3)_2$,灼烧后得 K_2O 、 $CaO-V-MgO$,含 1%K 和 1%Ca(wt%).

反应是在常压连续流动固定床反应器上进行的,通过 SP-502 型气相色谱仪,3 米 $\gamma-Al_2O_3$ 填充柱,使用热导检测器在线分析产物,催化剂用量约为 0.5g,床高约 3cm. 使用的丙烷为分析纯,载气为氩气. 丙烷、氧气和氩气总流速为 120ml/min. 结果见表 1.

由表 1 可见 18V/MgO 的催化活性较高,在 863K 下可达 51.5%,选择性为 78.3%. 38V/MgO 的活性约为 18V/MgO 的二分之一,但选择性高于 18V/MgO 约 7~8 个百分点,说明在这个范围内,反应活性与 V 含量有一定关系. 该催化剂用 1%K 改性后,丙烷转化率明显降低,由原来的 51.5% 降至 32%,选择性有所提高,由改性前的 78.3% 升至 82.6%,总

收率由 40.3% 减少到 26.4%。相反, 1%Ca 的引入使转化率有所提高, 乙烯和丙烯的总选择性保持相同水平。我们发现, 在 $P_{O_2}/P_{C_3H_8}$ 为 0.6~2.5 范围内, 氧分压对乙烯的生成量有很大的调变作用。在 $P_{O_2}/P_{C_3H_8}$ 为 0.6~1.0 区间内, 丙烯选择性 > 乙烯选择性。而将 $P_{O_2}/P_{C_3H_8}$ 由 1.0 增至 2.5, 乙烯的选择性可从 33.32% 升至 46%, 超过了丙烯的选择性。关于 P_{O_2} 对乙烯生成量的调变作用目前尚不能作出圆满解释, 初步推论为, 在 O^{2-} 对 C_3H_8 活化过程中, 存在 C-C 键的断裂, 生成一定量 $C_2H_5^-$ 物种, 使 $C_3H_7^-$ 数目减少, $C_2H_5^-$ 物种进一步脱氢生成乙烯, 这种趋势随 P_{O_2} 的增大而增大, 造成乙烯量增多。

表 1 丙烷在不同催化剂上的转化率、乙烯及丙烯的选择性和收率

Table 1 Conversion of propane, selectivity to C_2^- - C_3^- and its yield over V-Mg-O

催化剂 catalysts	转化率(%) conversion(%)	乙烯和丙烯选择性(%) selectivity(%)	收率(%) yield(%)
18V/MgO	51.5	78.3	40.3
38V/MgO	26.8	85.7	22.9
K-18V/MgO	32.0	82.6	26.4
K-38V/MgO	13.9	83.5	11.6
Ca-38V/MgO	30.3	84.4	25.5

$P_{O_2}/P_{C_3H_8} = 1:1, T = 863K$

丙烷转化率随 $P_{O_2}/P_{C_3H_8}$ 增高而增大, 而选择性在 $P_{O_2}/P_{C_3H_8} = 0.6 \sim 2.0$ 之间变化不大, 但在 2.0~2.5 范围内选择性有明显下降趋势。权衡二者, $P_{O_2}/P_{C_3H_8} = 2.0$ 为较适宜的比例, 它既可得到较高转化率, 烯烃选择性也较高。随着温度从 823K 升至 883K, C_3H_8 转化率从 9% 左右上升到 39.5%, 但 $C_2^- - C_3^-$ 选择性由 92.9% (823K) 降至 81.8% (883K), 总的收率随着温度升高而上升, 可能是由于温度升高, 使 O^{2-} 在晶格内迁移速度加快, 便于丙烷活化吸附。但温度升高会导致 C-C 键断裂, 烯烃选择性降低。

参 考 文 献

- 1 Chaar M A *et al.* Selective oxidative dehydrogenation of butane over V-Mg-O catalysts, *J Catal*, 1987; **105**:483~498
- 2 Chaar M A *et al.* Selective oxidative dehydrogenation of propane over V-Mg-O catalysts, *J Catal*, 1988; **109**:463~467
- 3 Kung M C *et al.* The effect of potassium in the preparation of magnesium orthovanadate and pyrovandate on the oxidative dehydrogenation of propane and butane, *J Catal*, 1992; **134**:668~677
- 4 Gao X *et al.* Effect of coexistence of magnesium vanadate phases in the selective oxidation of propane to propene, *J Catal*, 1994; **148**:56~67

(下转第 112 页)