

丙烷选择氧化催化剂的研究

曹玉鑫 汪亮 石可文

阳煤集团淄博齐鲁第一化肥有限公司

[摘要] 丙烯和丙烯酸是现代化工中极为重要的基础有机原料和中间体。工业上从石油裂解气中获得丙烯，再经过两段气相氧化丙烯生产丙烯酸。由于煤炭和石油等传统能源的日渐匮乏，价格逐渐上涨，因而利用天然气储备相对较为丰富的丙烷资源，将其转化为附加值较高的烯烃或含氧有机物具有极其重要的意义。由于烷烃在温和条件下非常稳定，反应活性低，且产物或反应中间体一般带有活泼的官能团，和烷烃相比更易参与反应。因此开发可在相对温和条件下工作的低碳烷烃功能化反应的催化剂是一个重要的研究方向。鉴于此，本文主要分析探讨了丙烷选择氧化催化剂方面的内容，以供参阅。

[关键词] 丙烷选择氧化催化剂

[DOI] 10.12252/j.issn.2096-627X.2021.09.1938

引言

在丙烷选择氧化脱氢制丙烯的催化剂体系中，所研究的大多是复合金属氧化物。其中钒基催化剂是目前研究较多，同时选择氧化脱氢效果相对较好的一类催化剂，但丙烯得率均较低。这主要是反应过程中产生了大量的深度氧化产物 CO_x ，其中 CO_2 占比较大，使得丙烷资源利用率低，经济效益严重下降。根据Costive等研究人员对大量催化反应中实验数据的总结，丙烷要得到较高转化率下的高丙烯选择性的可能性是很困难的。因此，有必要研究出一种适合低碳烷烃选择氧化的新反应。如果在催化氧化制备丙烯的同时得到在工业领域应用广泛的CO，而不是 CO_2 。那么原料利用率大大增加，会产生可观的经济效益和更高的能源利用率。因此，我们有必要研制实现该反应的新型催化剂。

1 钒基催化剂

作为目前研究最多的钒基催化剂，也是一类催化丙烷选择氧化脱氢效果较好的催化剂。钒基催化剂大体上可分为V-Mg-O催化剂和负载型钒基催化剂。V-Mg-O催化剂具有较高的催化活性和选择性。人们较系统地研究了V/Mg比，制备方法和不同活性相的形成等对丙烷选择氧化脱氢反应催化性能的影响，并用各种手段对催化剂进行了表征。研究结果表明，当催化剂为单一物相时，催化性能均不如多种物相共存的体系，其中当钒含量较低时，V-Mg-O催化活性较好。同时MgO的存在在一定程度上调整了催化剂的氧化还原性能和表面酸性，促进了目标产物丙烯的生成。Kung认为活性相是正钒酸镁，V-Mg-O催化剂使得丙烷亚甲基上的C-H键断裂形成丙烷基，继续脱氢生成丙烯。反应中没有含氧有机产物生成的原因是 $Mg_3V_2O_8$ 中不存在V=O键，同时催化剂表面的碱性促进了丙烯分子的脱附。Volta认为焦钒酸镁 $Mg_2V_2O_7$ 是活性相，催化剂表面与氧空位形成有关的 V^{4+} 离子能稳定存在，活性位是共角 V_2O_4 四面体，而正钒酸镁中不存在 V^{4+} 离子，相比较促进了产物丙烯的深度氧化。而厦门大学方智敏等人则认为含有适量 V^{4+} 离子的正、焦钒酸镁可能是丙烷选择氧化脱氢制丙烯反应催化剂的活性相。可见，在V-Mg-O催化剂中，V-Mg物相及V离子价态在丙烷选择氧化脱氢反应中均可能起重要作用。同时，负载型钒基催化剂在烃类选择氧化中具有较好的催化作用，其催化性能在很大程度上依赖于载体的性质和钒元素的负载量。

2 铁基催化剂

复合氧化物中各氧化物可分为主活性相和助活性相。催化剂的主活性组分主要有钼、钒、铈和锡等氧化物，助催化剂有钴、镍、铁、锰和镁等氧化物。Ozkan等在研究钼酸盐系(Fe-Mo, Ni-Mo, Co-Mo, Mn-Mo, Cd-Mo)复合金属氧化物催化剂时，发现 MoO_3 与钼酸盐之间的协同作用能够促进丙烷选择氧化脱氢反应的进行。而工业采用Fe-Mo复合氧化物为催化剂催化甲醇制甲醛，认为高活性的催化剂中必须含有 $Fe_2(MoO_4)_3$ 和 MoO_3 。在丁烯氧化脱氢制丁二烯反应过程中，Gibson认为铁锌复合氧化物中尖晶石相 $ZnFe_2O_4$ 和少量的 Fe_2O_3 组成了催化剂的活性位； Fe_2O_3 能够稳定尖晶石相，其减少量与催化剂失活有关。

天津大学王希涛等人系统研究了复合氧化物(Fe-V-O, Fe-Mo-O, Fe-P-O和Fe-Al-P-O)催化剂的制备方法、表面结构、化学吸附特性及其在乙烷部分氧化反应中的性能影响。研究表明，Fe-V-O, Fe-Mo-O, Fe-P-O和Fe-Al-P-O催化剂表面活性基元都是由Lewis碱位(M=O键的端氧和M-O-Fe键的桥氧位)和Lewis酸位Mn+组成。同时，有研究者则在负载K-Fe/SBA-15系列催化剂性能评价和结构表征结果中得到，低Fe负载量时，隔离的四配位铁氧化物是丙烷选择氧化生成醛类化合物的活性物种，高Fe负载量时，聚合态和微晶态的铁氧化物是丙烷氧化脱氢或深度氧化的活性物种。

3 铜、锌掺杂催化剂

Cu和Zn均是重要的过渡金属元素，广泛应用于各种催化反应。不同含铜复合金属氧化物中，Cu物种的分布是不一样的；通过调变和修饰Cu物种在催化剂中的存在状态，一定程度上有利于控制丙烯与表面吸附氧的相互作用方式。Moonier等认为金属Cu在含氧反应气氛中很容易被氧化为 Cu^+ 或 Cu^{2+} ，能够促进催化剂表面氧物种的流动。同时，苏州大学王勇等人对铜氧化物选择性活化C-H键反应机理进行了理论研究，认为 CuO 和 Cu_2O 在CO及碳氢化合物的催化氧化过程中有一定的催化作用。天津大学邵怀启等采用等体积浸渍法制备了 $V_2O_5-SiO_2$ 负载的Pb-Cu双金属催化剂，相比于Pd/ $V_2O_5-SiO_2$ 催化剂，Cu元素的加入改变了V=O的活性，使其更容易被活化。而两性金属氧化物ZnO是一种多功能半导体材料，在电、磁、光、催化剂等方面均有着重要的作用。X. F. Chu等采用水热法制备纳米级 $ZnFe_2O_4$ ，并对反应时间、反应温度、pH值等做了详细研究，实验结果表明，一定条件下制备出的晶粒较小的 $ZnFe_2O_4$ 对乙烷的灵敏度相对较高。A. VKadu等制备的尖晶石结构的 $Zn_{0.6}Mn_{0.4}Fe_2O_4$ ；纳米材料对乙醇、汽油、甲烷、CO等均有一定的响应。同时，国内外学者对固定床合成甲醇的CuO/ZnO/ Al_2O_3 催化剂进行了大量的研究，认为催化剂中铜和锌组分是催化剂的主组分，合成甲醇的活性是铜锌组分相互作用的结果，两者共同构成了甲醇合成的活性中心。基于以上考虑，本论文开展了以 Fe_2O_3 为基体，V, Cu和Zn分别为掺杂组分，催化丙烷氧化脱氢制丙烯的研究工作。

结束语

总而言之，丙烷选择氧化对于开发非油基的化学产品生产的新途径具有重要意义。目前丙烷转化利用的研究主要包括丙烷选择氧化脱氢制丙烯，丙烷选择氧化制丙烯酸和丙稀酸，丙烷氧化制丙烯腈等。

参考文献

- [1] 裴素明. V-HMS的合成、表征及丙烷选择氧化[J]. 上海应用技术学院学报: 自然科学版. 2011(02): 116-122
- [2] 李荣春, 华玉山. 丙烷选择氧化制丙烯醛进展研究[J]. 科技信息. 2009(04): 57-57
- [3] 方雯. 组合催化剂上丙烷选择氧化制丙烯酸[J]. 催化学报. 2011(06):