

# 高分散隔离活性位催化剂中过渡金属离子结构 对丙烷选择氧化反应性能的影响

韩丽艳<sup>a</sup> 范晓强<sup>b</sup> 张哲<sup>b</sup> 王宏宣<sup>b</sup> 刘坚<sup>b\*</sup>

(<sup>a</sup>吉林工业职业技术学院应用化工系 吉林 132013; <sup>b</sup>中国石油大学重质油国家重点实验室 北京 102249)

**摘 要** 考察了碱金属 K 修饰的 SiO<sub>2</sub> 负载极低含量过渡金属的高分散隔离活性位系列催化剂 (K-M/SiO<sub>2</sub>,  $n(\text{K}):n(\text{M}):n(\text{Si}) = 10:1:1000$ ), M = V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) 的丙烷选择氧化催化性能, 并运用 UV-Raman 和 CO<sub>2</sub>-TPD 等方法, 对该系列催化剂进行了结构和物化性能表征, 探讨了催化剂的表面离子结构与催化反应性能之间的关系。发现钾修饰的 SiO<sub>2</sub> 负载过渡金属高分散隔离活性位催化剂上过渡金属离子的组态结构, 对丙烷选择氧化反应性能有重要影响。相对稳定的全充满或无 d 电子的表面离子结构有利于选择氧化反应进行, 而存在多种价态的相对不稳定的离子结构有利于深度氧化的进行。这一离子结构与丙烷选择氧化催化性能的关系与前期乙烷选择氧化规律相似, 进一步说明在高分散隔离活性位催化剂中, 过渡金属离子的电子组态结构是影响低碳烷烃选择氧化反应性能的最重要因素。

**关键词** 高分散隔离活性位, 过渡金属离子, 催化剂, 金属离子的组态结构, 丙烷, 选择氧化

中图分类号: O647

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2013)05-0516-07

DOI: 10.3724/SP.J.1095.2013.20536

低碳烷烃选择氧化不仅对烷烃活化及定向选择氧化具有重大的基础理论意义, 而且在石化工业中天然气取代石油为原料的新化工路线的实现, 具有广阔的实用前景及潜在的经济效益。在低碳烷烃选择氧化反应中, 产物中最弱的 C—C 键比反应物中最弱的 C—H 键要弱得多<sup>[1]</sup>。在转化过程中, 一方面要使用高活性的催化剂和相对苛刻的反应条件活化低碳烷烃分子的 C—H 键; 另一方面, 选择氧化的目的产物(醇、醛、酸及烯烃)不稳定, 它们比反应物(低碳烷烃分子)更容易深度氧化为 CO 和 CO<sub>2</sub>。因此, 如何提高低碳烷烃选择氧化反应的活性和目的产物的选择性是关键问题。目前, 解决这一问题主要有以下 4 种方法: 弱氧化剂<sup>[2-3]</sup>、晶格氧氧化<sup>[4]</sup>、膜分离技术<sup>[5]</sup>和采用高分散隔离活性位催化剂<sup>[6-8]</sup>。由于低含量高分散隔离活性位催化剂活性组份含量很低( $\leq 0.5\%$ ), 对于很多常见反应活性低, 所以这类催化剂长期以来被忽视。但是对于低碳烷烃选择氧化反应, 它恰恰是一类适宜的催化体系。由于高分散隔离活性位催化剂通过提供适量的催化剂表面活性氧, 来控制产物的深度氧化, 从而提高了选择氧化反应的选择性。近年来的研究报道结果, 也说明此类催化剂在低碳烷烃选择氧化等反应中具有良好的催化性能。一方面, 高分散隔离活性位催化剂对于保持选择氧化所得产物分子的稳定, 防止其深度氧化即在催化选择转化过程中提高选择性具有重要作用; 另一方面, 高分散隔离活性位的结构易于确定, 这类催化剂是研究烃类选择氧化反应催化剂设计的一类最有效模型化合物。要设计出高选择性的高分散隔离活性位催化剂, 如下 2 个问题必须解决: 一是高选择性分散母体材料的选择, 即载体的选择; 二是活性离子种类的选择, 即要回答“何种元素有利于烃类选择氧化反应的进行, 何种元素有利于烃类深度氧化反应”的催化剂设计等热点问题。

由于纯硅氧化物材料具有弱酸性和弱氧化-还原能力是选择氧化反应的良好载体。因此, 本实验选

2012-11-20 收稿, 2012-12-14 修回

国家自然科学基金资助项目(21173270); 新世纪优秀人才支持计划(NCET-10-0811); 中国石油资助项目(2011D-4604-0101, 2010D-5006-0402); 中国石油大学基金(LLYJ-2011-39, KYJJ2012-06-31)资助项目

通讯联系人: 刘坚, 教授; Tel: 010-89732326; Fax: 010-69724721; E-mail: liujian@cup.edu.cn; 研究方向: 石油化工、环境催化

用  $\text{SiO}_2$  作为载体。同时在前期乙烷选择氧化反应<sup>[8-9]</sup>相关工作的基础上,本文考察了碱金属 K 修饰的  $\text{SiO}_2$  负载低含量过渡金属的高分散隔离活性位催化剂  $\text{K-M/SiO}_2$  ( $n(\text{K}):n(\text{M}):n(\text{Si}) = 10:1:1000$ ,  $\text{M} = \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$ ) 对丙烷选择氧化催化性能,并探讨了催化剂的表面离子结构与催化反应性能之间的关系。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

$\text{SiO}_2$  载体为试剂级,购自青岛海洋化工有限公司;其余试剂均为分析纯,购自北京化学试剂公司;所有溶液均用三次蒸馏水配制。

催化剂的 BET 比表面积采用  $\text{N}_2$  吸附法,  $\text{N}_2$  吸附在麦克公司 Micromeritics ASAP-2010 型全自动物理吸附仪进行。激光拉曼光谱在  $200 \sim 1400 \text{ cm}^{-1}$  范围内记录。采用 Model-164 型  $\text{Ar}^+$  激光器(美国 Spectra Physics)为光源,激发光源采用 325 nm 激光,OMA-III 型检测器(美国 Princefin Applied Research)检测。紫外光谱采用对紫外线敏感的液氮冷却 CCD 检测器(Jobin Yvon CCD-3000V)检测,光谱仪的分辨率为  $2 \text{ cm}^{-1}$ 。

### 1.2 催化剂制备

碱金属 K 修饰的  $\text{SiO}_2$  负载低含量过渡金属的高分散隔离活性位系列催化剂  $\text{K-M/SiO}_2$  ( $n(\text{K}):n(\text{M}):n(\text{Si}) = 10:1:1000$ ,  $\text{M} = \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$ ) 采用两步初湿浸渍法制备<sup>[8-9]</sup>。具体过程为:第一步浸渍:以化学计量的过渡金属盐溶液为前驱体溶液,  $\text{SiO}_2$  为载体,采用等体积浸渍法进行浸渍,超声 30 min 后,于 353 K 下干燥 12 h 后 873 K 下焙烧 5 h,第二步浸渍:以化学计量的硝酸钾溶液为前驱体溶液浸渍上述担载过渡金属的  $\text{SiO}_2$ ,步骤同第一步浸渍。

### 1.3 二氧化碳程序升温脱附( $\text{CO}_2$ -TPD)

$\text{CO}_2$ -TPD 在化学吸附实验装置上进行。步骤如下:

将 300 mg 样品置于样品管中,以  $30 \text{ mL/min}$  通入混合气( $V(\text{O}_2):V(\text{He}) = 1:3$ ),于  $600^\circ\text{C}$  气氛中预处理 1 h;将气氛切换为 He,冷却至  $50^\circ\text{C}$ ;当系统温度于  $50^\circ\text{C}$  稳定后,以  $30 \text{ mL/min}$  通入吸附气氛混合气体( $V(\text{CO}_2):V(\text{He}) = 1:3$ )约 60 min,使样品在混合气氛完全吸附饱和;将气氛切换为 He,并完全置换;升温至  $600^\circ\text{C}$ ,升温速率为  $10^\circ\text{C/min}$ ;  $\text{CO}_2$  信号以四级质谱仪(Quantachrome autosorb-1 mass spectroscopy)测试记录。

### 1.4 催化剂活性评价

催化剂活性评价在固定床微型石英管反应器中进行,原料气总流量为  $20 \text{ mL/min}$  ( $V(\text{C}_3\text{H}_8):V(\text{O}_2):V(\text{N}_2) = 1.6:1.35:17$ ),催化剂填装量为 300 mg。以气相色谱(SP-3420,北京分析仪器厂)检测产物。利用 FID 检测器分析反应器出口气体组成。采用 3 m 长的 Porapak-Q 填充柱对产物进行分离。在 FID 之前安装了镍催化剂在  $380^\circ\text{C}$  将  $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$  及相应的含氧化物转化为相应的烷烃以氢火焰离子化检测器检测。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{K-M/SiO}_2$ 系列催化剂上丙烷选择氧化反应的催化性能

图 1 示出了  $\text{K-M/SiO}_2$  系列催化剂上丙烷转化率与反应温度之间的关系。由图 1 可以看出,随着反应温度的增加丙烷转化率逐渐增大。在较低反应温度条件下( $< 400^\circ\text{C}$ ),该系列催化剂丙烷转化率大小的顺序为:  $\text{Mn} > \text{Cr} > \text{Ni} > \text{Fe} > \text{Co} \gg \text{Zn} > \text{SiO}_2 > \text{V} > \text{Cu}$ 。

图 2 示出了  $\text{K-M/SiO}_2$  系列催化剂上生成的含氧化合物的选择性与丙烷转化率的关系曲线。从图 2 可以看出,在丙烷转化率大于 2% 时,多数样品的含氧化物选择性随着丙烷转化率的增加而降低,这符合正常选择氧化反应选择性与转化率的变化关系规律。

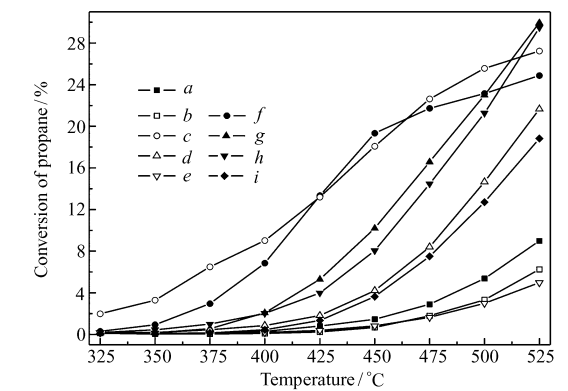


图 1 K-M/SiO<sub>2</sub>系列催化剂上不同反应温度下丙烷的转化率

Fig. 1 Conversion of propane over K-M/SiO<sub>2</sub> as a function of reaction temperature

K-M/SiO<sub>2</sub> ( $n(\text{K}):n(\text{M}):n(\text{Si}) = 10:1:1000$ ); a. SiO<sub>2</sub>; b. V; c. Mn; d. Co; e. Cu; f. Cr; g. Fe; h. Ni; i. Zn

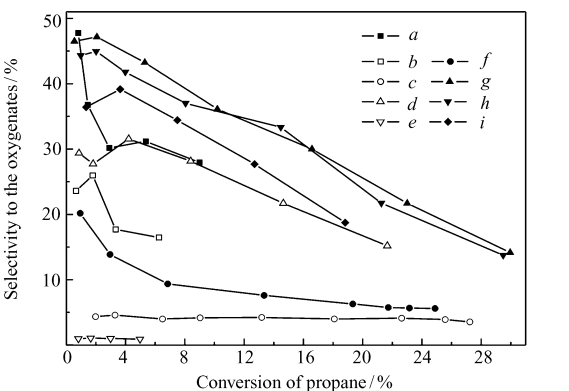


图 2 K-M/SiO<sub>2</sub>系列催化剂上生成的含氧化合物的选择性与丙烷转化率的关系

Fig. 2 The selectivity to the oxygenates as a function of the conversion of propane over K-M/SiO<sub>2</sub>

K-M/SiO<sub>2</sub> ( $n(\text{K}):n(\text{M}):n(\text{Si}) = 10:1:1000$ ); a. SiO<sub>2</sub>; b. V; c. Mn; d. Co; e. Cu; f. Cr; g. Fe; h. Ni; i. Zn

表 1 列出了在 500 °C 反应条件下 K-M/SiO<sub>2</sub>系列催化剂上丙烷选择氧化反应的催化性能。

表 1 500 °C 时 K-M/SiO<sub>2</sub>催化剂上丙烷选择氧化反应的催化性能

Table 1 Catalytic performances of K-M/SiO<sub>2</sub> catalyst for the selective oxidation of propane at 500 °C

$M_t$	Propane conversion/%	Selectivity/%							
		Total	C1	Oxygenates <sup>a</sup>		Olefins <sup>b</sup>		Oxygenates + Olefin	CO <sub>x</sub> <sup>c</sup>
				C2	C3a	C3b			
Fe	23.0	21.7	1.21	5.56	9.25	5.67	14.1	35.8	62.4
Ni	21.3	21.7	0.28	6.97	6.29	8.20	18.9	40.6	45.9
Zn	12.7	27.7	0.68	8.79	10.70	7.49	27.3	55.0	43.4
Co	14.6	21.7	0.34	6.37	7.12	7.86	23.8	45.5	52.7
Cr	23.1	5.7	0	1.67	0.95	3.04	12.0	17.7	80.6
Mn	25.6	3.9	0	1.03	0.75	2.13	11.0	14.9	82.1
V	3.3	17.7	0	2.90	12.20	2.65	30.4	48.1	51.7
Cu	3.0	1.0	0	0	1.02	0	42.1	43.1	56.9

Note: a. C1: formaldehyde, C2: acetaldehyde, C3a: acrolein, C3b: acetone; b. olefins: propene and ethene; c. CO<sub>x</sub>: CO and CO<sub>2</sub>.

2.2 K-M/SiO<sub>2</sub>系列催化剂的 BET 比表面积

表 2 列出了 K-M/SiO<sub>2</sub>系列催化剂的 BET 比表面积数据。为了对比,表中还包括 M/SiO<sub>2</sub>系列催化

表 2 M/SiO<sub>2</sub>和 K-M/SiO<sub>2</sub>催化剂的 BET 比表面积 ( $n(\text{M}):n(\text{Si}) = 0.1:100$ ,  $n(\text{K}):n(\text{M}):n(\text{Si}) = 10:1:1000$ )

Table 2 BET surface area of M/SiO<sub>2</sub> and K-M/SiO<sub>2</sub> catalysts

M/SiO <sub>2</sub>	BET surface area/(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	K-M/SiO <sub>2</sub>	BET surface area/(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )
SiO <sub>2</sub>	317	K/SiO <sub>2</sub>	286
V/SiO <sub>2</sub>	297	K-V/SiO <sub>2</sub>	241
Cr/SiO <sub>2</sub>	310	K-Cr/SiO <sub>2</sub>	249
Mn/SiO <sub>2</sub>	307	K-Mn/SiO <sub>2</sub>	231
Fe/SiO <sub>2</sub>	325	K-Fe/SiO <sub>2</sub>	244
Co/SiO <sub>2</sub>	300	K-Co/SiO <sub>2</sub>	230
Ni/SiO <sub>2</sub>	300	K-Ni/SiO <sub>2</sub>	231
Cu/SiO <sub>2</sub>	305	K-Cu/SiO <sub>2</sub>	239
Zn/SiO <sub>2</sub>	313	K-Zn/SiO <sub>2</sub>	233

剂的 BET 比表面积数据。从表 2 数据可以看出,在 SiO<sub>2</sub> 上分散担载极少量的过渡金属离子, SiO<sub>2</sub> 的比表面积略有降低。进一步引入碱金属 K 使催化剂的比表面积进一步降低。但是,所有样品仍能保持较大的比表面积,且 K-M/SiO<sub>2</sub> 系列催化剂的 BET 比表面积相差不大,均在 230 m<sup>2</sup>/g 之上。

2.3 K-M/SiO<sub>2</sub>系列催化剂的紫外激光拉曼光谱研究

激光拉曼光谱是确定担载氧化物催化剂表面活性位结构的最有效的测试手段之一,它比 XRD 灵敏;同时又可以避开一些常见的载体红外吸收峰的干扰,特别是对于 SiO<sub>2</sub> 基载体的红外干扰。图 3 示出了二氧化硅负载极低载量(千分之一)过渡金属的催化剂的紫外激光拉曼光谱,即 M/SiO<sub>2</sub> 系列催化剂的紫外激光拉曼光谱。图中 976、808、606 和 500 cm<sup>-1</sup> 振动吸收带为 SiO<sub>2</sub> 载体的特征峰,其中 976 cm<sup>-1</sup> 的振动吸收归属于表面 Si—OH 的伸缩振动<sup>[10]</sup>。从图 3 可以看出,所有样品的紫外拉曼光谱没有检测到聚合的 (MO<sub>x</sub>)<sub>n</sub> 物种及微晶,证明这些极低载量的过渡金属在 SiO<sub>2</sub> 表面是高度分散的隔离结构。V/SiO<sub>2</sub> 样品在约 1020 cm<sup>-1</sup> 和 Cr/SiO<sub>2</sub> 样品在 980 cm<sup>-1</sup> 附近的峰分别归属于隔离 VO<sub>x</sub> 物种中 V=O<sup>[10]</sup> 和 CrO<sub>x</sub> 中 Cr=O 双键的伸缩振动<sup>[11]</sup>。其它的 M/SiO<sub>2</sub> 催化剂则未检测到可以归属于 M=O 键的振动峰。

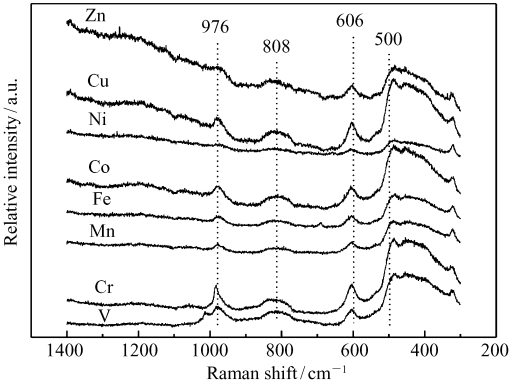


图3 极低载量的 M/SiO<sub>2</sub> 催化剂的紫外激光拉曼光谱

Fig. 3 Raman spectra (excited at λ = 325 nm) of M/SiO<sub>2</sub> catalysts

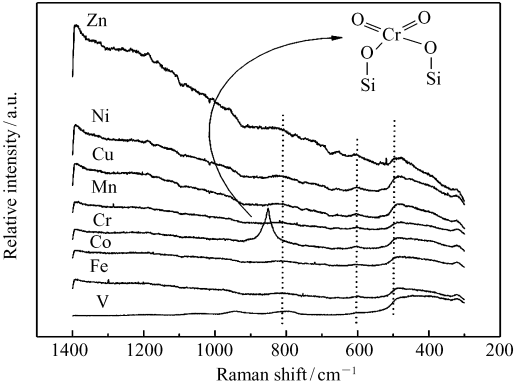


图4 钾修饰的极低载量的 K-M/SiO<sub>2</sub> 系列催化剂的紫外拉曼光谱

Fig. 4 Raman spectra (excited at λ = 325 nm) of K-M/SiO<sub>2</sub> catalysts

图 4 为钾修饰的二氧化硅负载极低载量过渡金属的催化剂的紫外拉曼光谱,即 K-M/SiO<sub>2</sub> 系列催化剂的紫外激光拉曼光谱。从图 4 可以看出,加入碱金属 K 以后,归属于 SiO<sub>2</sub> 本身的拉曼位移峰大大变弱;当活性组份为铬时,在 849 cm<sup>-1</sup> 附近检测到较强的振动峰,应归属于双氧物种中 Cr=O 双键的伸缩振动<sup>[11]</sup>,其它的样品未检测到可以归属于 M=O 键的振动。紫外拉曼光谱没有检测到聚合的 (MO<sub>x</sub>)<sub>n</sub> 物种及微晶,证明这些极低载量的过渡金属在 SiO<sub>2</sub> 表面是高度分散的隔离结构。

结合我们前期有关乙烷选择氧化反应研究中对 K-M/SiO<sub>2</sub> 系列催化剂的紫外-可见漫反射光谱<sup>[12]</sup> 的系统分析,对于该系列催化剂中过渡金属离子的组态结构和价态相关结果如表 3<sup>[12]</sup> 所示,这里需要说明的是 Co<sup>2+</sup> 在催化剂焙烧过程中很容易氧化为 Co<sup>3+</sup>。

表3 高分散的 K-M/SiO<sub>2</sub> 催化剂中过渡金属离子组态结构

Table 3 Configuration structures of transition metal ions in highly dispersed catalysts (K-M/SiO<sub>2</sub>:n(K):n(M):n(Si)=10:1:1000; M=V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn)

	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Possible ion valence	V <sup>5+</sup>	Cr <sup>6+</sup> , Cr <sup>3+</sup>	Mn <sup>3+</sup> , Mn <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Co <sup>3+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>
3d electron number	3d <sup>0</sup>	3d <sup>0</sup> , 3d <sup>3</sup>	3d <sup>4</sup> , 3d <sup>5</sup>	3d <sup>5</sup>	3d <sup>6</sup>	3d <sup>8</sup>	3d <sup>9</sup>	3d <sup>10</sup>

2.4 K-M/SiO<sub>2</sub>系列催化剂的 CO<sub>2</sub>-TPD

表 4 列出了 K-M/SiO<sub>2</sub> 系列催化剂的 CO<sub>2</sub>-TPD 中 CO<sub>2</sub> 脱附峰的峰温和相应脱附峰的峰面积。由表 4 数据可以看出,不同催化剂的 CO<sub>2</sub> 脱附峰个数和峰面积不同,说明由于不同过渡金属离子的酸碱性不同,虽然加入碱金属 K 的含量相同,但是不同催化剂的碱性有所不同。

表 4 K-M/SiO<sub>2</sub> 系列催化剂 CO<sub>2</sub>-TPD 曲线的峰值温度和 CO<sub>2</sub>-TPD 曲线峰面积  
Table 4 Peak temperature, peak area of CO<sub>2</sub>-TPD curves for K-M/SiO<sub>2</sub> catalysts (M = V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn)

Catalysts	Peak temperature/℃			Area/a. u.
K-Si	181	266	—	7.12
K-V/Si	131	237	—	5.39
K-Cr/Si	147	202	—	3.44
K-Mn/Si	205	—	—	10.5
K-Fe/Si	250	165	238	3.16
K-Co/Si	117	154	226	3.33
K-Ni/Si	136	276	—	8.70
K-Cu/Si	109	145	224	2.36
K-Zn/Si	225	—	—	13.5

2.5 K-M/SiO<sub>2</sub> 系列催化剂中过渡金属离子的结构与丙烷选择氧化反应催化性能之间的关系

通常,催化剂的比表面积越大,表面活性位数量越多,因此,催化活性越高。将 K-M/SiO<sub>2</sub> 系列催化剂的催化活性数据(表 1 中的丙烷转化率)与该系列催化剂的比表面积数据(表 2)相关联可以得出,该系列催化剂的丙烷转化率与催化剂的比表面积不呈顺变关系,说明比表面积对催化性能的影响不是最主要因素。将 K-M/SiO<sub>2</sub> 系列催化剂的活性和选择性数据(表 1 中的丙烷转化率和总醛选择性)与该系列催化剂的碱性表征结果(表 4 中的 CO<sub>2</sub>-TPD 数据)相关联可以看出,该系列催化剂对丙烷选择氧化的催化性能与其表面碱性能不呈顺变关系,说明至少除碱性外,存在其它重要因素对反应催化性能具有决定性的影响。

由表 1 可以看出,在 K-M/SiO<sub>2</sub> 系列催化剂中,当 M = Mn, Cr 时, K-Mn/SiO<sub>2</sub> 和 K-Cr/SiO<sub>2</sub> 具有很高的丙烷转化率,但对含氧化物的选择性和含氧化物与烯烃之和的总选择性均很低。说明 K-Mn/SiO<sub>2</sub> 和 K-Cr/SiO<sub>2</sub> 是丙烷深度氧化的活性催化剂, Mn 和 Cr 离子是深度氧化的活性位离子。关联表 3 中由 UV-Vis 方法确定的催化剂表面过渡金属离子的结构和价态可知,这 2 种金属离子均具有 2 种价态。因此,存在多种价态的相对不稳定离子结构有利于深度氧化反应。

当 M = V, Zn 时, K-V/SiO<sub>2</sub> 和 K-Zn/SiO<sub>2</sub> 具有低的或较低的丙烷转化率,但对含氧化物的选择性和含氧化物与烯烃之和的总选择性均很高。如在 K-M/SiO<sub>2</sub> 系列催化剂中, K-Zn/SiO<sub>2</sub> 具有最高的含氧化物的选择性和含氧化物与烯烃之和的总选择性; K-V/SiO<sub>2</sub> 催化剂具有第二高的含氧化物与烯烃之和的总选择性。由表 3 可知,这 2 种催化剂中的过渡金属离子具有特殊的 d 电子组态结构。Zn<sup>2+</sup> 为 3d<sup>10</sup> 的全充满的 d 电子结构,而 V<sup>5+</sup> 为 3d<sup>0</sup> 的全空结构。因此,我们认为:具有相对稳定的全充满或全空状态的离子结构有利与选择氧化反应。具有相对稳定的全充满或全空状态的离子结构有利与选择氧化反应,这与我们前期工作<sup>[13]</sup>的结果相一致。

当 M = Fe, Co, Ni 时, K-Fe/SiO<sub>2</sub>、K-Co/SiO<sub>2</sub> 和 K-Ni/SiO<sub>2</sub> 催化剂具有较高的丙烷转化率,同时对含氧化物的选择性和含氧化物与烯烃之和的总选择性均较高。说明这些离子构成的高分散隔离活性位催化剂是低碳烷烃选择氧化反应的有效催化剂。同时,由于其活性较高,有这些离子构成的聚合活性位催化剂也可能是深度氧化的活性催化剂。前期研究结果表明<sup>[7,10-11]</sup>:选择氧化反应和深度氧化反应所需要的活性位结构不同,高分散隔离活性位是选择氧化催化剂的活性位,而聚合金属氧化物是深度氧化的活性位:如常见的 Co 系、Mn 系复合氧化物催化剂是性能优异的汽车尾气净化用的深度氧化催化体系。由表 3 可知,在 K-M/SiO<sub>2</sub> 系列高分散隔离活性位催化剂中, Fe、Co 和 Ni 离子分别以 Fe<sup>3+</sup>、Co<sup>3+</sup> 和 Ni<sup>2+</sup> 形式

存在( $\text{Co}^{2+}$ 在催化剂制备焙烧过程中很容易氧化为 $\text{Co}^{3+}$ ),它们的 $d$ 电子组态结构分别为 $3d^5$ 、 $3d^6$ 和 $3d^8$ 。因此,认为对于过渡金属离子具有较多的 $d$ 电子数( $\geq 5$ )的离子结构既有利于选择氧化反应,也有利于深度氧化反应。

当 $M = \text{Cu}$ 时,比较特殊,其丙烷转化率很低,对含氧化合物的选择性也很低,但是对烯烃的选择性较高。可能是由于高分散状态下铜原子簇的形成<sup>[14]</sup>,即 $d$ 轨道重叠后形成的 $\text{Cu}-\text{Cu}$ 键的存在,使得 $\text{K}-\text{Cu}/\text{SiO}_2$ 催化剂表面形成了聚合的结构,不利于隔离的高分散活性位结构的形成,因此, $\text{K}-\text{Cu}/\text{SiO}_2$ 催化剂上丙烷转化率低,醛类的选择性也很低。

上述结构与丙烷选择氧化催化性能的关系与前期乙烷选择氧化<sup>[8-9]</sup>的规律相似,进一步说明高分散隔离活性位催化剂中过渡金属离子的电子组态结构是影响低碳烷烃选择氧化反应性能的最重要因素。

### 3 结 论

钾修饰的 $\text{SiO}_2$ 负载过渡金属高分散隔离活性位催化剂上,过渡金属离子的组态结构对丙烷选择氧化反应催化性能有重要影响。相对稳定的全充满或无 $d$ 电子的表面离子结构有利于选择氧化反应进行,而存在多种价态的相对不稳定的离子结构有利于深度氧化的进行,说明高分散隔离活性位催化剂中过渡金属离子的电子组态结构是影响低碳烷烃选择氧化反应性能的最重要因素。

### 参 考 文 献

- [1] Lou Y, Wang H, Zhang Q, *et al.* SBA-15-Supported Molybdenum Oxides as Efficient Catalysts for Selective Oxidation of Ethane to Formaldehyde and Acetaldehyde by Oxygen[J]. *J Catal*, 2007, **247**:245-255.
- [2] Erdöhelyi A, Solymosi F. Oxidation of Ethane over Silica-supported Alkali Metal Vanadate Catalysts[J]. *J Catal*, 1991, **129**:497-510.
- [3] Wang X X, Wang Y, Tang Q, *et al.* MCM-41-Supported Iron Phosphate Catalyst for Partial Oxidation of Methane to Oxygenates with Oxygen and Nitrous Oxide[J]. *J Catal*, 2003, **217**:457-467.
- [4] WANG Jian, ZHAO Rusong, XU Zhude. A Tentative Study on Selective Oxidation of Propane to Acrylic Acid and Acetic Acid by Lattice Oxygen[J]. *Petrochem Ind*, 2000, **29**(6):409-412 (in Chinese).  
王鉴, 赵如松, 徐铸德. 丙烷晶格氧选择氧化制丙烯酸和乙酸[J]. 石油化工, 2000, **29**(6):409-412.
- [5] Zhu B C, Li H B, Yang W S. AgBiVMo Oxide Catalytic Membrane for Selective Oxidation of Propane to Acrolein[J]. *Catal Today*, 2003, **82**:91-98.
- [6] LIU Jian, ZHAO Zhen, WANG Hongxuan, *et al.* Selective Oxidation Performance of Propane over Supported Vanadium Oxide Catalysts[J]. *Acta Phys-Chim Sin*, 2011, **27**(11):2659-2664 (in Chinese).  
刘坚, 赵震, 王宏宣, 等. 担载钒氧化物催化剂对丙烷选择氧化性能[J]. 物理化学学报, 2011, **27**(11):2659-2664.
- [7] Zhao Z, Yusuke Y, Teng Y H, *et al.* Selective Oxidation of Ethane to Acetaldehyde and Acrolein over Silica-Supported Vanadium Catalysts Using Oxygen as Oxidant[J]. *J Catal*, 2000, **190**:215-227.
- [8] Zhao Z, Yusuke Y, Ueda A, *et al.* Oxidation of Ethane into Acetaldehyde and Acrolein over Silica Containing Cesium and a Very Small Amount of Additives[J]. *Appl Catal A*, 2000, **196**:37-42.
- [9] LIU Jian, ZHAO Zhen, WANG Honxuan, *et al.* Selective Oxidation of Ethane over SBA-15 Mesoporous Zeolite Supported Vanadium-Based Oxide Catalysts[J]. *Acta Phys-Chim Sin*, 2009, **25**(12):2467-2474 (in Chinese).  
刘坚, 赵震, 王宏宣, 等. SBA-15 介孔分子筛担载的钒基氧化物催化剂对乙烷选择氧化性能[J]. 物理化学学报, 2009, **25**(12):2467-2474.
- [10] Gao X T, Bare S R, Weckhuysen B, *et al.* In Situ Spectroscopic Investigation of Molecular Structures of Highly Dispersed Vanadium Oxide on Silica under Various Conditions[J]. *J Phys Chem B*, 1998, **102**:10842-10852.
- [11] Cherian M, Rao M S, Hirt A M, *et al.* Oxidative Dehydrogenation of Propane over Supported Chromia Catalysts: Influence of Oxide Supports and Chromia Loading[J]. *J Catal*, 2002, **211**:482-495.
- [12] ZHANG Zhe, ZHAO Zhen, XU Chunming, *et al.* Selective Oxidation of Ethane over the Potassium-modified Silica-supported Super Low Loading Transition Metal Catalysts[J]. *J Mol Catal*, 2006, **20**(1):17-22 (in Chinese).  
张哲, 赵震, 徐春明, 等. 钾修饰 $\text{SiO}_2$ 负载超低含量过渡金属催化剂上乙烷选择氧化反应[J]. 分子催化, 2006, **20**(1):17-22.
- [13] HAN Liyan, LUO Yan, LIU Jian, *et al.* Study on Selective Oxidation of Propane over Supported Oxide Catalysts with Ultra-low Loading of Active Component[J]. *Ind Catal*, 2011, **19**(11):41-45 (in Chinese).

韩丽艳,罗燕,刘坚,等. 极低负载量活性组分催化剂对丙烷选择氧化性能的影响[J]. 工业催化,2011,**19**(11): 41-45.

[14] Chary K V R, Seela K K, Sagar G V, *et al.* Characterization and Reactivity of Niobia Supported Copper Oxide Catalysts[J]. *J Phys Chem B*, 2004, **108**: 658-663.

## Catalytic Effect of Configuration Structures of Transition Metal Ions in Catalysts with Highly Dispersed and Isolated Active Sites on the Selective Oxidation of Propane

HAN Liyan<sup>a</sup>, FAN Xiaoqiang<sup>b</sup>, ZHANG Zhe<sup>b</sup>, WANG Hongxuan<sup>b</sup>, LIU Jian<sup>b\*</sup>

(<sup>a</sup>Department of Chemical Engineering, Jilin Vocational College of Industry and Technology, Jilin 132013, China;

<sup>b</sup>State Key Laboratory of Heavy Oil, China University of Petroleum, Beijing 102249, China)

**Abstract** The catalytic performances of the potassium-modified silica-supported catalysts with highly dispersed and isolated active sites containing a tiny amount of transition metal oxide (*i. e.*, K-M/SiO<sub>2</sub> ( $n(\text{K}):n(\text{M}):n(\text{Si}) = 10:1:1000$ ); M = V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) for the selective oxidation of propane were evaluated. The structures and physico-chemical properties of these catalysts were characterized by means of UV-Raman, CO<sub>2</sub>-TPD. The relationships among the catalytic performances of this series of catalysts for the selective oxidation of propane and their configuration structures of the transition metal cations were studied. The results indicate that the configuration structures of transition metal cations have large effect on the catalytic performances of the catalysts for the selective oxidation of propane. The stable cation structures with *d*-orbitals, which are fully occupied or empty, are good for the selective oxygenation of propane. But the cations, which have the relatively unstable *d*-electron structures with mixed valences, are good for the deep oxidation of propane. This relation between the cation structures of highly dispersed and isolated active sites of the catalysts and their catalytic performances is very similar to that found in the selective oxidation of ethane, which further demonstrates that the configuration structures of transition metal cations in the catalysts with highly dispersed and isolated active sites is the most important controlling factor to affect the catalytic performances of this kind of catalysts for the selective oxidation of low alkanes.

**Keywords** highly dispersed and isolated active sites, transition metal cations, catalysts, configuration structure of metal cations, propane, selective oxidation