[Research Highlight]

doi: 10.3866/PKU.WHXB202012009

www.whxb.pku.edu.cn

化学链钒氧载体及覆盖度效应研究

张涛

中国科学院大连化学物理研究所, 催化基础国家重点实验室, 辽宁 大连 116023

Vanadia Oxygen Carrier and Its Coverage Effect for Chemical Looping Processes

Tao Zhang

State Key Laboratory of Catalysis, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, Liaoning Province, China.

Email: taozhang@dicp.ac.cn

Published online: December 9, 2020.

丙烷化学链氧化脱氢钒氧载体及其覆盖度效应。

丙烯是化工行业重要的基础原料之一。在众多生产丙烯的工艺中, 丙烷无氧脱氢(PDH)以丙烯选择性强、技术成熟度高、投资成本低的特点, 成为目前最具竞争力的丙烯生产工艺^{1,2}。但商业化的Pt基和Cr基催化剂因其成本高昂、环境污染和丙烷转化率受热力学平衡限制等因素而影响了其应用和发展^{3,4}。因此, 开发新型、可替代的脱氢工艺及与之配套的催化剂体系具有重要的科学研究和工业应用价值。

化学链过程(chemical looping process)作为一种新型的过程强化技术, 重新设计反应路径, 将总反应分解为不同空间或时间内进行的两个或多个子反应, 通过固态氧载体(通常为金属氧化物)在系

统中传递物质和能量⁵。天津大学巩金龙教授研究组和俄亥俄州立大学范良士教授研究组指出化学链氧化脱氢(CL-ODH)是一种潜在的新型、可替代的脱氢工艺⁶。通过固态氧载体材料, 可以将丙烷脱氢分解为脱氢和再生两个子反应。氧载体在还原床反应器中被丙烷还原, 接着回流到再生床反应器中被再生, 完成氧化还原循环。2019年, 陈赛等人构建了Mo—V—O混合钒氧载体体系, 实现了Mo原子级别的掺杂⁷。在500 °C反应条件下, 获得了35%丙烷转化率和89%丙烯选择性, 并且在100次氧化再生循环中保持稳定, 打破了同等测试条件下丙烷无氧脱氢的热力学平衡收率。基于V—O晶格物种识别和扩散行为的探究, 进一步揭示

了动态晶格氧物种和产物选择性的相关性关系。

尽管研究者在化学链氧载体的开发设计中取得了一定进展,然而,由于V—O物种的多样性以及晶态氧化钒晶格氧体相扩散速率不均一,导致表面反应的活性位点不明晰。美国 **Lehigh University** 的 **Israel E. Wachs** 研究组早前研究表明,在有氧气参与的丙烷氧化脱氢反应中,V—O—载体位点(既不是V—O—V,也不是末端V=O位点)似乎是关键活性位点⁸。然而,在化学链氧化脱氢反应体系中,随着晶格氧的逐渐消耗与晶相结构的动态演变,氧化钒氧载体表面位点和反应活性的关系,目前尚不清楚。

为了明确化学链反应过程钒氧载体的活性位点,天津大学**巩金龙**教授课题组采用浸渍法,通过调节氧化钒负载量,在金红石TiO₂载体上构建了规整的亚单层或单层氧化钒纳米结构。基于拉曼光谱(Raman)和高倍透射电镜(HR-TEM)分析,氧化钒在TiO₂载体上以孤立、聚合和晶态形式存在,且其形式和负载量存在对应关系。当氧化钒负载量远远低于单层分散阈值时(~1% (w)),氧化钒物种主要由孤立的氧化钒通过界面的V—O—Ti键桥接到TiO₂载体表面。随着氧化钒负载量的进一步增加,孤立的氧化钒物种通过V—O—V键连接形成聚合态的氧化钒物种。而当氧化钒负载量超过单层分散的阈值时,晶态V₂O₅形成。

进一步,将其用于丙烷脱氢反应,亚单层或单层的氧化钒获得了近乎90%的丙烯选择性,高于晶态的V₂O₅氧载体,并且丙烯转换频率(TOF)随氧化钒负载量的增加而减小。进一步借助程序升温还原(H₂-TPR)、程序升温表面反应(C₃H₈-TPSR)和原位拉曼光谱(*in situ* Raman)分析,发现丙烷脱氢活性和氧化钒-氧化钛界面作用密切相关。具体来说,随着氧化钒负载量的增加,界面V—O—Ti与V—O—V键的比值降低,导致晶格氧反应活性降低,从而使反应TOF降低。而当氧化钒负载量高于

单层分散的阈值,晶态V₂O₅中晶格氧扩散到表面演变成亲电氧物种,导致了丙烯过度氧化和丙烯选择性的降低。其实验结果与密度泛函理论计算结果非常吻合。

上述研究工作近期在 *Angewandte Chemie International Edition* 上以热点论文形式在线发表⁹。此项工作建立了化学链氧载体覆盖度与表面反应的相关性关系,明确了氧载体表面氧物种与反应性能的构效关系,完善了晶格氧动态扩散机制,建立了晶格氧调控反应动力学的新方法,为高性能氧载体开发和烷烃脱氢奠定了理论基础和提供了新的研究思路。

References

- (1) Chen, S.; Pei, C.; Sun, G.; Zhao, Z.-J.; Gong, J. *Acc. Mater. Res.* **2020**, 1, 30. doi: 10.1021/accountsmr.0c00012
- (2) Otroshchenko, T.; Jiang, G.; Kondratenko, V. A.; Rodemerck, U.; Kondratenko, E. V. *Chem. Soc. Rev.* **2020**, doi: 10.1039/d0cs01140a
- (3) Chen, S.; Zhao, Z.-J.; Mu, R.; Chang, X.; Luo, J.; Purdy, S. C.; Kropf, J. A.; Sun, G.; Pei, C.; Miller, J. T.; *et al.* *Chem* **2020**, doi: 10.1016/j.chempr.2020.10.008
- (4) Sattler, J. J. H. B.; Ruiz-Martinez, J.; Santillan-Jimenez, E.; Weckhuysen, B. M. *Chem. Rev.* **2014**, 114, 10613. doi: 10.1021/cr5002436
- (5) Zhu, X.; Imtiaz, Q.; Donat, F.; Müller, C. R.; Li F. *Energy Environ. Sci.* **2020**, 13, 772. doi: 10.1039/C9EE03793D
- (6) Zeng, L.; Cheng, Z.; Fan, J. A.; Fan, L.-S.; Gong, J. *Nat. Rev. Chem.* **2018**, 2, 349. doi: 10.1038/s41570-018-0046-2
- (7) Chen, S.; Zeng, L.; Mu, R.; Xiong, C.; Zhao, Z.-J.; Zhao, C.; Pei, C.; Peng, L.; Luo, J.; Fan, L.-S.; Gong, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 18653. doi: 10.1021/jacs.9b09235
- (8) Wachs, I. E.; Weckhuysen, B. M. *Appl. Catal. A* **1997**, 157, 67. doi: 10.1016/S0926-860X(97)00021-5
- (9) Chen, S.; Pei, C.; Chang, X.; Zhao, Z.-J.; Mu, R.; Xu, Y.; Gong, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 22072. doi: 10.1002/anie.202005968