

## 羰基化石墨片催化丙烷氧化脱氢制丙烯

曹 磊, 代鹏程, 刘丹丹, 顾 鑫, 李良军, 赵学波

(中国石油大学(华东) 新能源研究院, 重质油国家重点实验室, 青岛 266580)

**摘 要:** 以资源丰富的石墨片为原材料, 通过简单的气相氧化处理制得羰基化石墨片, 并发现羰基化石墨片可以高选择性催化丙烷氧化脱氢制丙烯: 当丙烷转化率为 12.4% 时, 丙烯的选择性高达 73.9%, 且副产物乙烯的选择性为 13%。羰基化石墨片优良的烯烃选择性远超利用相同气相氧化处理的碳管, 并且可以媲美目前催化性能最优的六方氮化硼材料。催化剂具有良好的稳定性, 在 505 °C 的反应温度下, 经过 48 h 的氧化脱氢反应测试后, 催化剂性能无明显的衰减。多种表征技术表明: 气相氧化处理不会破坏石墨片的结构, 且保留了石墨自身的高温抗氧化性, 而经过气相氧化处理羰基官能团的比例大幅度提高, 羰基作为活性位与丙烷中的氢原子发生反应, 自身形成羟基而丙烷则转换为丙烯, 羟基在高温下与氧原子反应生成为羰基, 从而完成催化剂的重生, 继续下一个循环。这种发生在催化剂表面的可控催化方式, 保证了丙烷氧化脱氢过程中选择性生成丙烯, 避免了深度氧化。另外, 石墨材料的来源广泛, 成本低, 作为催化剂可以极大地推动丙烷氧化脱氢的工业化。

**关 键 词:** 羰基; 石墨片; 氧化脱氢; 丙烷; 丙烯

中图分类号: O643 文献标识码: A

## Carbonyl Groups Modified Graphite Sheets Catalyze Oxidative Dehydrogenation of Propane to Propene

CAO Lei, DAI Peng-Cheng, LIU Dan-Dan, GU Xin, LI Liang-Jun, ZHAO Xue-Bo

(State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, Institute of New Energy, China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580, China)

**Abstract:** Using earth abundant graphite sheets as raw material, carbonyl groups modified graphite sheets were prepared via a simple gaseous-phase oxidation strategy. As-prepared carbonyl groups modified graphite sheets catalyzed oxidative dehydrogenation of propane (ODHP) to propene with high target product selectivity: the product contains 73.9% propene and 13% ethene when the propane conversion is 12.4%. Its high target product selectivity was much better than carbon nanotube that treated by gaseous-phase oxidation, and could compare favorably with the state-of-the-art hexagonal boron nitride catalysts. After 48 h stability test at 505 °C, there was no obvious variation in the propane conversion and olefins selectivity, demonstrating the remarkable stability of the carbonyl groups modified graphite sheets catalysts. The characterization results revealed that gaseous-phase oxidation didn't destroy the structure of graphite sheets and inherit the nature of high thermal stability against oxidation. The content of carbonyl groups increased significantly after gaseous-phase oxidation treatment. As active sites, carbonyl groups

收稿日期: 2019-01-21; 收到修改稿日期: 2019-03-11

基金项目: 国家自然科学基金(51702365); 中央高校基本科研业务费专项资金资助(16CX05006A); 山东省泰山学者特聘计划(ts201511017)

National Natural Science Foundation of China (51702365); Fundamental Research Funds for the Central Universities (16CX05006A); Special Project Fund of "Taishan Scholars" of Shandong Province in China (ts201511017)

作者简介: 曹 磊(1988-), 男, 博士研究生. E-mail: caolei212@126.com

通讯作者: 代鹏程, 副教授. E-mail: dpcapple@hebut.edu.cn; 赵学波, 教授. E-mail: zhaoxuebo@upc.edu.cn

could abstract the hydrogen atoms from propane and form hydroxyl groups. Hydroxyl groups could react with oxygen atom and regenerate to carbonyl group. The high target product selectivity can be attributed to the controllable reaction style on catalyst surface. Furthermore, graphite sheets are rich in resource and low cost. As a catalyst, it would promote the industrialization of ODHP.

**Key words:** carbonyl group; graphite sheet; oxidative dehydrogenation; propane; propene

丙烯是全球最重要的化工原料之一,传统的丙烯生产工艺主要是利用石脑油作为原料通过热裂解和催化裂解来生产烯烃,整个过程的能耗较高且反应可控性差,目标产物收率低<sup>[1]</sup>。通过丙烷直接脱氢技术可以一步制取烯烃,实现廉价烷烃的高附加值利用,因而成为近几年推动丙烯产量提升的新型工艺<sup>[2]</sup>。虽然丙烷直接脱氢技术原子利用率高,但是从化学反应角度考虑,该过程受热力学平衡限制,反应强吸热,需要较高的能耗,增加了生产成本<sup>[3-4]</sup>。

在反应中引入氧化剂可以不受热力学限制,并且可以降低裂解产物的生成并消除积碳的影响,从而从根本上解决直接脱氢工艺中存在的问题<sup>[5]</sup>。但是,氧化脱氢过程中容易出现烯烃的过度氧化,降低目标产物的选择性。这一不利因素严重制约了氧化脱氢工艺的工业化,因此,研究和开发一种高烯烃选择性的催化剂至关重要<sup>[6-7]</sup>。

在现有的丙烷氧化脱氢制丙烯催化剂中,负载在二氧化硅、氧化锆和氧化铝等载体上的氧化钒是研究最多的催化剂<sup>[8]</sup>。但是作为金属氧化物,此类催化剂的活性较高,反应过程中容易出现深度氧化产物,降低了目标产物的选择性<sup>[9]</sup>。近年来,很多研究者把研究方向转移到非金属材料上。2016年, Hermans 课题组<sup>[10]</sup>首次利用六方氮化硼(h-BN)材料催化丙烷氧化脱氢制丙烯,当丙烷转化率为 14%时,丙烯的选择性依然维持在 79%,而且副产物主要是乙烯,深度氧化产物 CO<sub>2</sub> 很少。h-BN 催化过程主要是利用 B-OH 和 B-O 之间的相互转换来活化并脱去丙烷中的氢原子,正是利用发生在催化剂表面可控的氧化还原反应,实现烯烃选择性高的目标<sup>[11]</sup>。h-BN 活性位的构建以及催化机理的研究为发展全新的催化剂提供了一种新的思路。

石墨作为一种自然矿藏,在我国储量丰富,开采便利。相比较于氮化硼材料,石墨片价格低廉,更易大规模获取<sup>[12]</sup>。本工作将利用简单的气相氧化处理方法,对石墨片边缘位进行羰基化处理,并利用固定床微型反应器对催化剂在丙烷氧化脱氢反应中性能进行表征。对催化剂的结构进行表征并初步探讨了催化剂过程及原理,为后续设计新的催化剂,提高催化性能提供新的思路。

## 1 实验方法

### 1.1 催化剂的制备

将 2.0 g 石墨片(片径: 5~10 μm, 厚度: 30~60 nm, 南京先丰纳米材料公司)压片造粒,筛选 30~60 目(250~550 μm)的材料,放置于管式炉中,以 10 °C/min 的速率升温至 500 °C,在高纯空气气氛下(20 mL/min)处理 5 h,待降至室温后,即可得到富羰基的石墨片催化剂。

### 1.2 催化剂活性的评价

利用本实验室的固定床微型反应器进行活性评价。将上述 200 mg 催化剂置于内径 9 mm 的石英管中,为了减少气相反应,在催化剂床层的顶端和底部分别填充 10 mL 的石英砂(380~830 μm)。同时,将 K 型热电偶置于催化剂床层中间来精确监测催化剂床层温度的变化。反应原料气的组成为 He/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>/O<sub>2</sub>, 体积比为 4:3:1,气体的总流速为 16 mL/min。反应压力 0.1 MPa,反应温度控制在 465~535 °C。

经反应管出来的气体用气相色谱仪(7890A, 安捷伦科技有限公司,美国)在线分析。利用 PoraPlot-Q (25 m×0.53 mm×20 μm)毛细管柱,以 FID 为检测器来分析甲烷、乙烷、乙烯、丙烯和丙烷等烃类气体,利用 TDX-01 (3 m×3 mm)填充柱,以 TCD 检测器来分析一氧化碳、二氧化碳、氧气和甲烷等,并利用甲烷进行归一化计算。

## 2 结果与讨论

### 2.1 羰基化石墨片的高温抗氧化性考察

首先,为了筛选催化剂能够承受丙烷氧化脱氢反应的使用温度,实验在空气下对羰基化石墨片进行热稳定性考察。在热重测试过程中,高纯空气的流速控制在 20 mL/min,以 10 °C/min 的速率升温至 900 °C 观察羰基化石墨片失重情况,结果如图 1 所示。仔细观察可以发现,催化剂在 500 °C 以下的失重率为 0.7%;当温度升至 550 °C 时,失重率也仅为 1%,羰基化处理的石墨片表现出优异的抗氧化热稳定性。本实验中丙烷氧化脱氢反应的温度

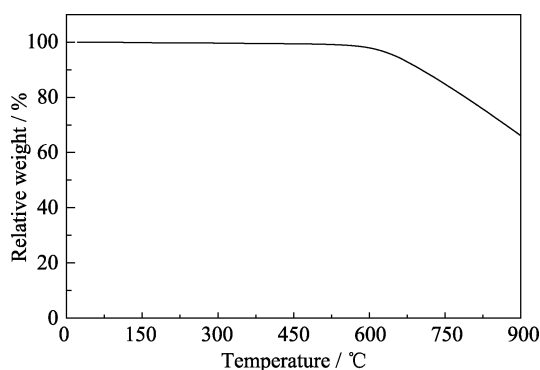


图 1 羰基化石墨片在高纯空气气氛下的 TGA 曲线

Fig. 1 TGA curve of carbonyl groups graphite sheets tested at high purity air

控制在 550 °C 以下。

## 2.2 羰基化石墨片催化丙烷氧化脱氢制烯烃的性能考察

丙烷转化率和产物选择性随反应温度的变化曲线, 如图 2(a)所示, 当反应温度升至 465 °C 时, 羰基化石墨片表现出催化丙烷氧化脱氢的性能, 丙烷的转化率为 2.5%, 产物中丙烯的选择性高达 81.6%, 副产物中的乙烯选择性为 4.8%, 深度氧化产物  $\text{CO}_x$  为 12.7%。随着温度的升高, 丙烷的转化率逐渐提升, 当温度升高到 505 °C 时, 丙烷转化率达到了

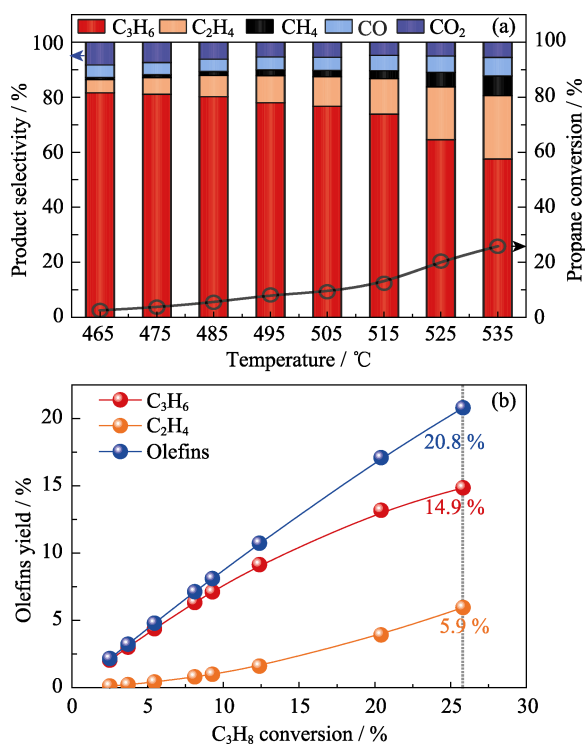


图 2 (a)丙烷转化率和产物选择性随反应温度的变化曲线和(b)烯烃的收率随丙烷转化率的变化曲线

Fig. 2 Catalytic performance of ODHP over the carbonyl groups graphite sheets as a function of reaction temperature (a), and olefins yield as a function of propane conversion (b)

12.4%, 丙烯的选择性依然高达 73.9%, 深度氧化产物  $\text{CO}_x$  为 10% 左右。羰基化石墨片的烯烃选择性, 远高于利用相同气相氧化处理得到的碳纳米管催化剂<sup>[13]</sup>, 十分接近现有报道中性能最优的氮化硼材料<sup>[10]</sup>。当反应温度继续升高时, 丙烷的转化率迅速提高。结合图 2(b)可以看到, 当丙烷的转化率为 26% 时(温度为 535 °C), 丙烯的选择性依然有 57.5%, 丙烯的收率为 15%, 而烯烃的总收率突破了 20%。以上数据充分体现了羰基化石墨材料催化丙烷氧化脱氢制烯烃的优异性能<sup>[14]</sup>。

除此之外, 图 3(a)给出了羰基石墨片在 505 °C 时催化丙烷氧化脱氢反应的稳定性, 当反应温度升至目标温度后, 稳定 2 h 并开始采集数据。结果表明, 在反应 48 h 内催化剂的性能稳定。同时, 从图 3(b)看出, 在整个反应过程中, 碳平衡维持在  $(100 \pm 2)\%$ , 表明整个反应过程中并没有出现积碳, 也没有出现明显的催化剂分解的现象, 这说明产物中的  $\text{CO}_x$  主要来自于丙烷氧化脱氢反应中的深度氧化而不是催化剂的分解<sup>[15]</sup>。

## 2.3 羰基化石墨片的结构表征

图 4 展示了催化反应前后羰基化石墨片的 SEM 形貌变化。从图 4(a, b)可以看出, 催化剂呈一种二维结构的片层结构, 每片厚度大约 50 nm, 石墨

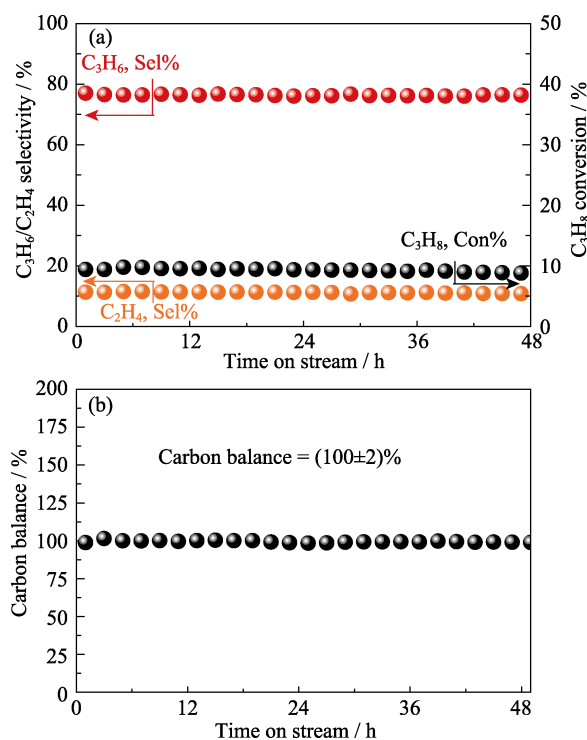


图 3 羰基化石墨片催化丙烷氧化脱氢制烯烃的稳定性(a)和碳平衡(b)

Fig. 3 Stability (a) and carbon balance during the catalytic test (b) of carbonyl groups graphite sheets for ODHP over 48 h

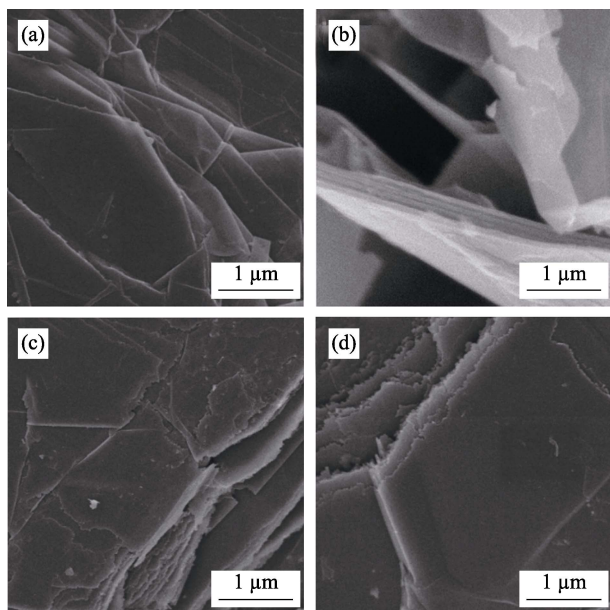


图 4 羰基化石墨片催化丙烷氧化脱氢制烯烃测试前后的 SEM 照片

Fig. 4 SEM images of carbonyl groups graphite sheets before (fresh) and after (spent) ODHP test  
(a, b) Fresh; (c, d) Spent

片厚度相对均一, 且片层致密, 边沿光滑。从图 4(c, d) 可以发现, 当丙烷氧化脱氢反应测试完成之后, 催化剂的整体结构变化不大, 厚度基本维持在 50 nm 左右, 说明石墨片在反应过程中保持了结构的稳定性。但是, 值得注意的是, 石墨片的边沿出现了粗糙不平的锯齿, 说明催化丙烷氧化脱氢的活性位点位于石墨片片层结构的边沿位, 而不是平面位置。而对于边沿位粗糙的原因, 可能是丙烷、氧气与羰基和羟基的相互作用, 在成键与断键的过程中, 造成了部分键的断裂, 进而导致边沿位的破损。

催化剂反应前后的 XRD 如图 5 所示, 从中可以发现, 催化剂 XRD 衍射峰位置分别出现在  $2\theta=26.3^\circ$  和  $54.5^\circ$ , 与石墨的标准卡片(PDF # 41-1487)相对应, 说明催化剂是一种结晶度非常高的石墨材料。同时,

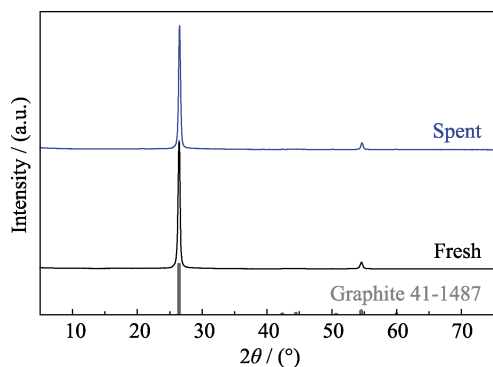


图 5 羰基化石墨片催化丙烷氧化脱氢反应前后的 XRD 图谱  
Fig. 5 XRD patterns of carbonyl groups graphite sheets before (fresh) and after (spent) ODHP test

经过稳定性测试后, 催化剂的衍射峰位置和强度并没有发生明显的变化, 表明催化剂的结构稳定, 有良好的高温抗氧化性。图 6 中的 TEM 照片显示出, 催化剂在稳定性测试之后依然保持了片层结构, 晶格间距为 0.331 nm, 与(001)晶面的晶格间距相吻合。这些结果证明羰基化石墨片具有优异的高温抗氧化性, 保证了催化性能的稳定。

由图 7(a)的  $N_2$  吸附-脱附等温曲线可以看出, 反应前后的样品均显示典型的 IV 型吸附/脱附等温线和 H4 型滞后环。相比于反应前的石墨片, 反应后

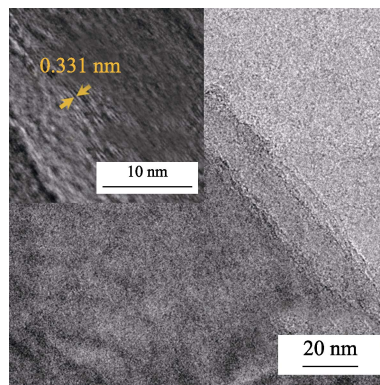


图 6 羰基化石墨片稳定性测试之后的 TEM 照片

Fig. 6 TEM images of carbonyl groups graphite sheets after ODHP stability test

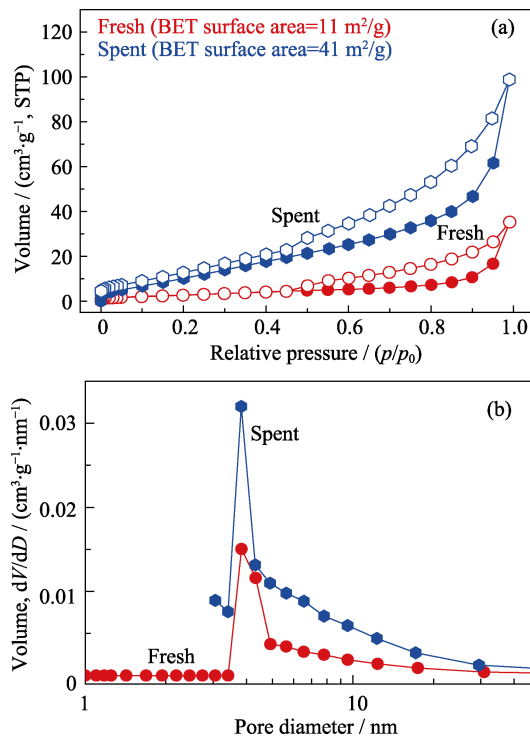


图 7 羰基化石墨片催化丙烷氧化脱氢反应前后  $N_2$  吸附-脱附等温线(a)和孔径分布图(b)

Fig. 7  $N_2$  adsorption/desorption isotherms (a) and DFT pore size distribution (b) of carbonyl groups graphite sheets before (fresh) and after (spent) ODHP test



比表面积有所增加, 结合图 7(b)中的孔径分布, 可以发现孔有所增加。这是由于在反应过程中, 氧气的缓慢侵蚀作用, 使得堆积孔增多, 从而使催化剂变得更加蓬松, 提高了比表面积。

反应前后的红外光谱图汇总于图 8 中, 通过气相氧化处理, 石墨片在  $1639\text{ cm}^{-1}$  附近出现对应羰基的特征峰<sup>[16]</sup>, 由此推测羰基化石墨片催化丙烷氧化脱氢的活性位点应该是石墨片边沿的羰基<sup>[17]</sup>。而测试完后石墨片的羰基含量明显增多, 且  $3450\text{ cm}^{-1}$  左右的羟基特征峰的面积也在增大<sup>[18]</sup>。前者主要由于氧气与石墨片的反应, 形成更多的羰基, 后者则主要来源于羰基与丙烷中的氢原子反应。

为了进一步了解催化剂的成分和活性位的状态, 采用 XPS 对催化剂进行表征, 结果汇总于图 9。由图 9(a)可以看到, 催化反应后, 氧的含量从 1.94% 增加到反应后的 2.47%, 说明氧气与边沿位的碳继续反应, 进而形成更多的羰基, 从而提高了氧含量。图 9(b)的 O1s 谱图中两个峰位分别为 533.0 和 531.8 eV, 分别对应着羟基和羰基两种官能团<sup>[19-20]</sup>。反应前羰基与羟基的面积比为 1.88, 而反应后面积比降到 1.50, 说明在反应过程中羟基有所增加, 提升了 C—O 官能团的含量。由此可以推测, 气相氧化处理过程中, 氧原子与边沿位不饱和碳形成羰基。在反应过程中, 丙烷在催化剂边沿位置发生物理吸附, 丙烷中的一个氢与羰基氧反应, 生成自由基  $\text{C}_3\text{H}_7^*$ , 羰基变成羟基。随后  $\text{C}_3\text{H}_7^*$  中的氢与另一个相邻的羰基继续反应形成  $\text{C}_3\text{H}_6^*$  以及另一个羟基, 自由基  $\text{C}_3\text{H}_6^*$  生成丙烯。而羟基上的氢与氧反应形成水, 羟基还原成羰基, 完成一个反应循环<sup>[21-22]</sup>。由于反应前羰基的含量相对较高, 保证了产物中烯烃的高选择性, 但相关文献也指出, 反应中存在较多的 C—O 活性位点时, 会造成深度氧化, 进而降低目标产物的选择性<sup>[15]</sup>。

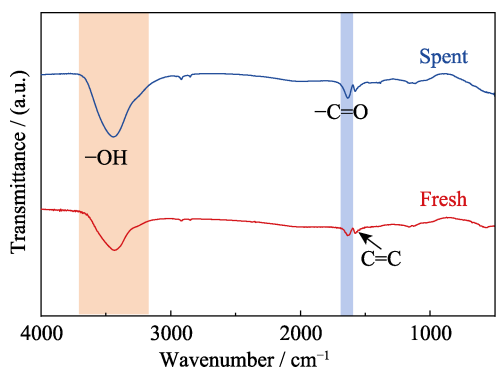


图 8 羰基化石墨片催化丙烷氧化脱氢反应前后的红外光谱图  
Fig. 8 FT-IR spectra of the carbonyl groups graphite sheets before (fresh) and after (spent) ODHP test

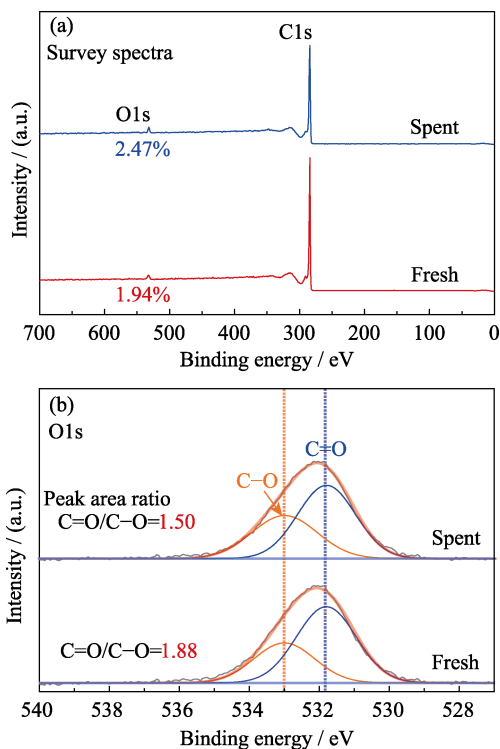


图 9 羰基化石墨片催化丙烷氧化脱氢反应前后的 XPS 谱图(a)和 O1s 谱图(b)

Fig. 9 XPS spectra (a) and fitting curves of O1s spectra (b) of carbonyl groups graphite sheets before (fresh) and after (spent) ODHP test

### 3 结论

通过对石墨片进行简单的气相氧化处理, 可以得到一种羰基化的石墨片催化剂。这种结构稳定且高温抗氧化性优异的材料表现出高效的催化丙烷氧化脱氢制取烯烃的性能。当反应温度为  $465\text{ }^{\circ}\text{C}$  时, 丙烷的转化率和丙烯的选择性分别为 2.5% 和 81.6%; 当反应温度升高到  $535\text{ }^{\circ}\text{C}$  时, 丙烷转化率提升到 26%, 烯烃的收率突破了 20%。各种表征结果表明, 羰基化处理并没有破坏石墨片自身的高温抗氧化性能。同时, 气相氧化处理之后, 石墨片边沿出现大量的羰基, 改善了石墨片的催化活性, 从而可以利用羰基与羟基的相互转化来催化丙烷选择性氧化脱氢, 避免了深度氧化, 保证了目标产物的选择性。

石墨片本身储量丰富, 仅需要在反应前进行简单的气相氧化处理就可以作为催化丙烷氧化脱氢的催化材料。如此廉价的催化剂及简便的羰基化工艺, 将进一步推动丙烷氧化脱氢制取烯烃的工业应用。

### 参考文献:

- [1] LI Z, PETERS A W, PLATERO-PRATS A E, *et al.* Fine-tuning the activity of metal-organic framework-supported cobalt catalysts for

- the oxidative dehydrogenation of propane. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, **139**(42): 15251–15258.
- [2] KAYLOR N, DAVIS R J. Propane dehydrogenation over supported Pt-Sn nanoparticles. *Journal of Catalysis*, 2018, **367**: 181–193.
- [3] MCFARLAND E. Unconventional chemistry for unconventional natural gas. *Science*, 2012, **338**(6105): 340–342.
- [4] SATTLER J J H B, RUIZ-MARTINEZ J, SANTILLAN-JIMENEZ E, *et al.* Catalytic dehydrogenation of light alkanes on metals and metal oxides. *Chemical Reviews*, 2014, **114**(20): 10613–10653.
- [5] GRANT J T, VENEGAS J M, MCDERMOTT W P, *et al.* Aerobic oxidations of light alkanes over solid metal oxide catalysts. *Chemical Reviews*, 2017, **118**(5): 2769–2815.
- [6] QI W, YAN P, SU D S. Oxidative dehydrogenation on nanocarbon: insights into the reaction mechanism and kinetics *via in situ* experimental methods. *Accounts of Chemical Research*, 2018, **51**(3): 640–648.
- [7] SHI L, WANG Y, YAN B, *et al.* Progress in selective oxidative dehydrogenation of light alkanes to olefins promoted by boron nitride catalysts. *Chemical Communications*, 2018, **54**(78): 10936–10946.
- [8] EVANS O R, BELL A T, TILLEY T D. Oxidative dehydrogenation of propane over vanadia-based catalysts supported on high-surface-area mesoporous  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ . *Journal of Catalysis*, 2004, **226**(2): 292–300.
- [9] LI Z, PETERS A W, BERNALES V, *et al.* Metal-organic framework supported cobalt catalysts for the oxidative dehydrogenation of propane at low temperature. *ACS Central Science*, 2016, **3**(1): 31–38.
- [10] GRANT J T, CARRERO C A, GOELTL F, *et al.* Selective oxidative dehydrogenation of propane to propene using boron nitride catalysts. *Science*, 2016, **354**(6319): 1570–1573.
- [11] ZHOU Y, LIN J, LI L, *et al.* Enhanced performance of boron nitride catalysts with induction period for the oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene. *Journal of Catalysis*, 2018, **365**: 14–23.
- [12] XIAO K Y, SUN L, LI S Y, *et al.* Geological characteristics and mineralization potential of graphite resource in China. *Acta Geoscientica Sinica*, 2016, **37**(5): 607–614.
- [13] LIU W, WANG C, SU D, *et al.* Oxidative dehydrogenation of ethylbenzene on nanocarbon: kinetics and reaction mechanism. *Journal of Catalysis*, 2018, **368**: 1–7.
- [14] SHI L, WANG D, LU A H. A viewpoint on catalytic origin of boron nitride in oxidative dehydrogenation of light alkanes. *Chinese Journal of Catalysis*, 2018, **39**(5): 908–913.
- [15] ZHANG J, LIU X, BLUME R, *et al.* Surface-modified carbon nanotubes catalyze oxidative dehydrogenation of *n*-butane. *Science*, 2008, **322**(5898): 73–77.
- [16] CHEN J, ZHANG Y, ZHANG M, *et al.* Water-enhanced oxidation of graphite to graphene oxide with controlled species of oxygenated groups. *Chemical Science*, 2016, **7**(3): 1874–1881.
- [17] QI W, LIU W, ZHANG B, *et al.* Oxidative dehydrogenation on nanocarbon: identification and quantification of active sites by chemical titration. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, **52**(52): 14224–14228.
- [18] MA F, CHEN S, ZHOU H, *et al.* Revealing the ameliorating effect of chromium oxide on a carbon nanotube catalyst in propane oxidative dehydrogenation. *RSC Advances*, 2014, **4**(77): 40776–40781.
- [19] NIE R, WANG J, WANG L, *et al.* Platinum supported on reduced graphene oxide as a catalyst for hydrogenation of nitroarenes. *Carbon*, 2012, **50**(2): 586–596.
- [20] QI W, LIU W, GUO X, *et al.* Oxidative dehydrogenation on nanocarbon: intrinsic catalytic activity and structure–function relationships. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, **127**(46): 13886–13889.
- [21] GUO X, QI W, LIU W, *et al.* Oxidative dehydrogenation on nanocarbon: revealing the catalytic mechanism using model catalysts. *ACS Catalysis*, 2017, **7**(2): 1424–1427.
- [22] WANG C, LIU W, WEI S, *et al.* Oxidative dehydrogenation on nanocarbon: revealing the reaction mechanism *via in situ* experimental strategies. *ChemCatChem*, 2019, **11**: 397–400.