

文章编号:0427-7104(2004)04-0597-07

# 新型介孔钒氧化物催化剂上丙烷 高选择性氧化脱氢制丙烯研究

伊楠, 刘咏梅, 冯伟樑, 曹勇, 戴维林, 范康年

(复旦大学 化学系, 上海市分子催化与创新材料重点实验室, 上海 200433)

**摘要:** 采用醇溶液浸渍法制备了介孔 SBA-15、介孔 MCM-41 及无定形 SiO<sub>2</sub> 三种不同氧化硅载体负载的系列钒氧化物催化剂. 活性测试结果表明, SBA-15 为载体的钒氧化物催化剂具有优良的丙烷氧化脱氢反应性能. BET、SEM/TEM、UV-Vis DRS、TPR、UV Raman 和程序升温吡啶-FTIR 结果表明: 介孔 SBA-15 载体较大的比表面积及孔径、对钒物种较高的分散能力以及催化剂表面仅存在少量的弱酸性位等特点有利于丙烷的活化及产物丙烯的脱附, 使得催化剂在丙烷氧化脱氢反应中显示出高活性和高选择性.

**关键词:** 丙烷; 丙烯; 氧化脱氢; 介孔钒氧化物催化剂; SBA-15

中图分类号: O 634

文献标识码: A

低碳烷烃的临氧催化转化制取相应的烯烃和(或)含氧有机物是低碳烷烃开发中最有前途的方法之一<sup>1-4</sup>. 一般认为负载型钒氧化物催化剂在低碳烷烃选择氧化反应中具有较好的催化作用, 其催化性能与载体的选择和氧化钒的负载量密切相关<sup>5-7</sup>. 近年来, MCM-41 等具有高比表面和规整孔道结构等诱人特性的介孔催化材料的问世为开发新型介孔钒氧化物催化剂开辟了新的途径<sup>8-10</sup>. SBA-15 是新近开发出的另一种极有潜力的介孔材料, 它具有相对于 M41S 更大的孔径、更厚的孔壁以及更好的热稳定性<sup>11,12</sup>. 最近, 我们首次成功地将介孔 SBA-15 负载的钒氧化物催化剂应用于丙烷氧化脱氢制丙烯<sup>13,14</sup>. 研究表明, SBA-15 介孔钒氧化物催化剂在丙烷氧化脱氢反应中具有高活性和高选择性, 显示出良好的应用前景. 本文采用多种谱学手段对 SBA-15 介孔钒氧化物催化剂的表面及结构特性进行了详细的表征, 探讨了催化剂的孔结构及表面酸中心对表面钒氧化物状态及丙烷氧化脱氢催化性能的影响.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

正硅酸乙酯、EO<sub>20</sub>PO<sub>70</sub>EO<sub>20</sub> (相对分子质量为 5800, Aldrich)、浓盐酸、偏钒酸铵、甲醇均为分析纯.

### 1.2 催化剂的制备

介孔材料 SBA-15 的制备参见文献 12. 将一定量的 NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> 分散在甲醇中, 加热回流至全溶, 再将一定量的 SBA-15 分散在 NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> 的甲醇溶液中, 浸渍过夜, 搅拌蒸干, 然后在 120 ℃ 烘箱中烘干过夜, 空气中 600 ℃ 焙烧 4 h, 得到 *n*V-SBA 系列催化剂 (*n* 表示 V 原子在整个催化剂中的重量百分含量). 按同样方法制备以 MCM-41 和无定型 SiO<sub>2</sub> 为载体的催化剂作参比.

### 1.3 催化剂的表征

采用 Micromeritics ASAP 2000 自动吸附仪测定催化剂的比表面及孔径分布, 250 ℃ 预处理, 在低温

收稿日期: 2004-04-28

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20203003); 国家重点基础发展规划(2003CB615807)和上海市科技启明星计划(02QA14006)资助项目.

作者简介: 伊楠(1978—), 男, 硕士研究生; 通讯联系人曹勇副教授, 硕士生导师.

(77 K)下进行 $N_2$ 吸附.用荷兰 Philips XL30 SEM 和日本 Jeol JEM2010 TEM 电子显微镜观测样品微观结构.紫外可见漫反射光谱(UV-Vis DRS)在 JASCO V-550 型紫外/可见光谱仪上进行;紫外激光拉曼光谱在 Jobin Yvon LabRam Infinity 型拉曼光谱仪上进行.程序升温还原(TPR)在自制的多功能表征装置上进行.表面酸中心测定以吡啶(Py)作为探针分子,在德国 Bruker 公司的 Vector-22 FTIR 红外光谱仪上进行,用 DTGS 检测器,分辨率  $4\text{ cm}^{-1}$ ,扫描次数 32 次.吸附吡啶前催化剂在氧气气氛中  $500^\circ\text{C}$  恒温处理 1 h;抽真空( $0.0133\sim 0.133\text{ Pa}$ ) 10 min,在抽真空状态下降温并摄取不同温度的背景谱,降温至  $30^\circ\text{C}$  后再恒温抽真空 30 min,吸入吡啶,15 min 后抽真空,抽 30 min 后程序升温(升温速率  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ )至  $150^\circ\text{C}$ ,摄取该温度下的吡啶吸附谱.

#### 1.4 催化剂的活性评价

催化剂活性的评价是在连续流动固定床微型反应装置上完成的<sup>14,18</sup>.反应管内径为 4 mm,催化剂样品( $0.180\sim 0.280\text{ mm}$ ),装填量为 150 mg,然后通入反应气(含丙烷为 16.6%体积分数的空气)进行反应,反应条件如下:温度为  $450\sim 650^\circ\text{C}$ ,压力为常压,空速为  $4\ 800\text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ ,产物由 GC122 型色谱仪(上海分析仪器厂)在线分析,TCD 检测器用 Porapak-Q 和 TDX-01 色谱柱分离产物.

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的活性评价结果

催化剂活性评价结果见表 1,发现 SBA-15 介孔氧化硅具有一定的活性,但对烯烃产物的选择性非常低.负载了钒氧化物后,SBA-15 介孔钒氧化物催化剂上丙烷的转化和部分氧化产物的选择性均有显著提高.在钒含量较低时,可观察到有一定量的丙烯醛生成,这种现象在 MCM-41 及 HMS 为载体的钒氧化物催化剂上也会出现<sup>16-18</sup>.随着钒含量的增加,丙烷的转化及丙烯的选择性首先是迅速升高,然后逐渐降低.此外,在 SBA-15 介孔催化剂上不仅有较高的丙烯选择性,乙烯的选择性也相当高,表明伴随着丙烷氧化脱氢反应有相当量的氧化裂解反应发生.介孔催化剂 2.8V-SBA 显示出最佳的丙烷氧化脱氢催化性能:丙烷转化率可达 41.7%,与此同时烯烃的选择性则高达 79.8%,丙烯的产率为 23.8%,而烯烃的总收率则高达 33.3%.该结果远优于文献 15 中报道在 VMgO 催化剂上获得的最好结果.

表 1 钒氧化物催化剂的丙烷氧化脱氢活性数据(600 $^\circ\text{C}$ )

Tab. 1 Oxidative dehydrogenation of propane on the supported vanadia catalysts at 600

Catalyst	$(C_3H_8)/\%$ <sup>a</sup>	S/ %				$Y(C_3H_6)/\%$	$Y(\text{Light olefins})/\%$
		$C_3H_6$	$C_2H_4$	Oxygenates <sup>b</sup>	$CO_x$		
SBA-15	9.3	22.6	2.9	4.4	70.0	2.1	2.4
1.0V-SBA	34.2	46.5	9.3	6.8	30.5	15.9	19.1
1.8V-SBA	37.4	53.1	11.0	3.5	21.4	19.9	24.0
2.8V-SBA	41.7	57.0	22.8	—	9.4	23.8	33.3
4.5V-SBA	34.5	52.0	5.7	—	36.0	17.9	19.9
9.0V-SBA	33.8	48.4	4.3	—	33.8	16.3	17.8
2.8V-MCM	30.6	57.5	7.4	—	22.9	17.6	19.8
2.8V-SiO <sub>2</sub>	25.7	54.3	4.6	1.9	28.1	13.9	15.1

a. 反应条件:反应压力  $10^5\text{ Pa}$ ;催化剂质量 0.15 g,空速  $4\ 800\text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ .少量的  $CH_4$  和  $C_2H_6$ , $CO_x$  产物,如  $CO_2$  和  $CO$ ;低碳烯烃, $C_3H_6$  和  $C_2H_4$ . ;b. 部分氧化产物:丙烯醛和乙醛.

为了更好地比较氧化硅载体的结构对丙烷氧化脱氢催化性能的影响,测定了不同氧化硅载体负载的钒氧化物催化剂(V 含量 2.8 %)在丙烷氧化脱氢中生成丙烯选择性与丙烷转化率的关系(见图 1)。图 1 结果表明催化剂 2.8V-SBA 具有最佳的活性与选择性。比较 SBA-15, MCM-41 及无定型 SiO<sub>2</sub> 三种不同氧化硅为载体的钒氧化物催化剂,可以发现尽管样品 2.8V-SiO<sub>2</sub> 具有最大的平均孔径,但具有规整介孔结构的 2.8V-SBA 及 2.8V-MCM 介孔催化剂显示出更优越的活性及丙烯选择性,其主要原因可归结于介孔催化剂的大比表面积及规整的六方介孔结构等特性,这些特性均有利于活性钒物种在载体上的高度分散(见表 1)。此外,介孔催化剂 2.8V-SBA 上丙烷氧化脱氢催化性能优于 2.8V-MCM。结合图 1 中各催化剂的孔分布数据,介孔催化剂 2.8V-SBA 具有比 2.8V-MCM 更大的平均孔径,推测认为较大的介孔孔道将有利于目标产物丙烯分子从催化剂表面迅速逸走,从而可一定程度上进一步抑制丙烷氧化脱氢反应中深度氧化副反应的发生。

2.2 催化剂的表征结果

从表 2 可以看出,介孔 SBA-15 钒氧化物催化剂的比表面、孔径及孔容随着钒负载量的增加而逐渐减小,暗示催化剂中钒物种主要负载在介孔材料的内壁上。这一变化趋势与 Solsona 等人在介孔 MCM-41 载钒催化剂上观察到的现象类似<sup>16</sup>。值得一提的是即使在钒含量高达 9.0 % 时,SBA-15 催化剂仍显示出很高的比表面(>400 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)与极窄的孔分布(5~6 nm),表明 SBA-15 介孔氧化硅对钒物种有很高的分散容量。

表 2 不同负载钒催化剂的表征结果

Tab. 2 Characteristics of various supported vanadai catalyts

样品	S <sub>BET</sub> <sup>a</sup> / (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	V <sub>P</sub> <sup>a</sup> / (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	D <sub>BH</sub> <sup>a</sup> / nm	V-density (VO <sub>x</sub> per nm <sup>2</sup> )	T <sub>M</sub> <sup>b</sup> / K	X <sup>b</sup> / (μmol g <sup>-1</sup> )	AOS
SBA-15	715	1.25	7.7	—	—	—	—
1.0V-SBA	592	1.09	7.1	0.21	769	160	4.63
1.8V-SBA	559	0.99	7.0	0.39	769	255	4.44
2.8V-SBA	478	0.88	6.4	0.69	777	325	4.28
4.5V-SBA	458	0.73	6.0	1.16	799	440	4.00
9.0V-SBA	448	0.75	5.2	2.40	827	1413	3.16
2.8V-MCM	985	0.56	2.7	0.34	776	316	4.15
2.8V-SiO <sub>2</sub>	222	0.25	9.1	1.49	787	275	4.00

a. 孔分布(PSD)利用 BJH 方法测定;b. T<sub>M</sub>:氢消耗量最大的温度;H<sub>2</sub>消耗量单位 μmol H<sub>2</sub>/g 催化剂;AOS:平均氧化态。

图 2(见第 600 页)给出了样品的电镜测试结果。SEM 结果表明引入钒物种后 SBA-15 样品特有的绳状宏观有序结构被明显破坏,但能在微米级尺度上有效地保持其特有的米粒状形貌(~1 μm)<sup>12</sup>。TEM 结果显示 SBA-15 特征的六方堆积孔道结构在原子钒的引入量高达 9.0 % 的时候依然未发生明显改变,仅在孔道尺寸上略有轻微减小。这一结果表明负载钒的介孔 SBA-15 系列催化剂具有完好的六方堆积介孔骨架结构,这与表 2 中的孔容及孔径数据吻合得很好。

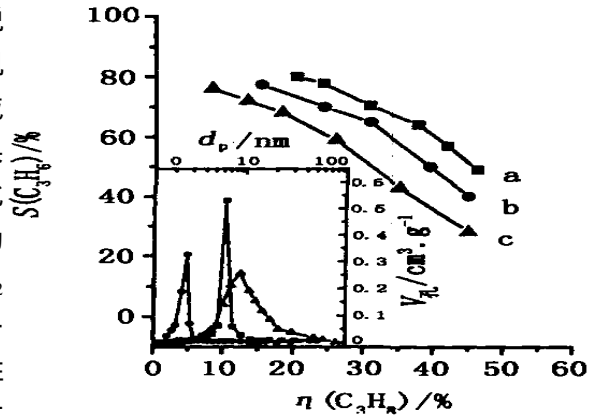


图 1 不同氧化硅载体负载的钒催化剂(600 ) 丙烷转化率与丙烯产率的关系

Fig. 1 Variadition of the selectivity to propylene with the propane conversion obtained at 600 on vanadia catalyts. Inset shows the pore size distribution (PSD) of the corresponding samples

a. 2.8V-SBA; b. 2.8V-MCM; c. 2.8V-SiO<sub>2</sub>

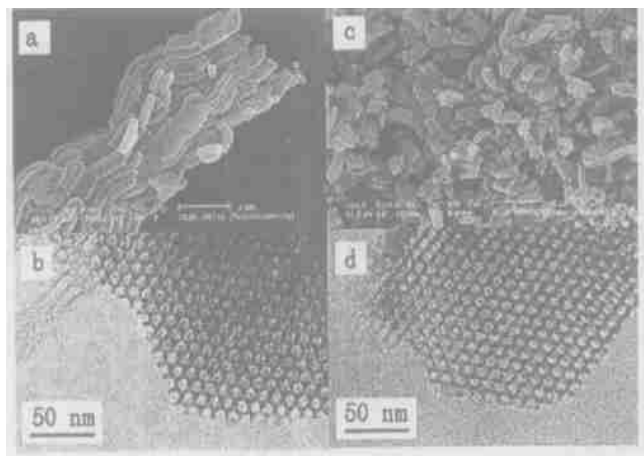


图 2 不同金属钒负载量的 V-SBA-15 催化剂 SEM 和 TEM 表征结果

Fig. 2 SEM(a, c) and TEM(b, d) images of various V-containing samples: (a, b) parent SBA-15; (c, d) 9.0V-SBA

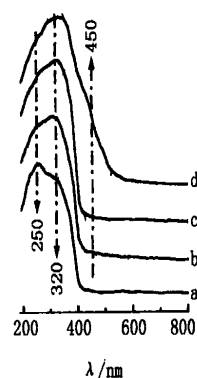


图 3 介孔催化剂的 UV-Vis 漫反射谱

Fig. 3 Diffuse reflectance UV-Vis spectra of calcined catalysts after dehydration at 450 °C in air for 2 h. a. 1.0V-SBA; b. 1.8V-SBA; c. 2.8V-SBA; d. 4.5V-SBA

为了解催化剂表面钒物种的配位环境,对处于脱水状态的 V-SBA 系列催化剂进行了 UV-Vis DRS 测试. 图 3 中随着表面钒负载量的增加,样品在紫外区 300 nm 左右的吸收峰逐渐增强,当钒含量增加到 2.8% 时紫外吸收达到最大. 进一步的分峰结果表明紫外区 300 nm 处的宽化吸收峰由位于 250 及 320 nm 的紫外吸收组成,前者对应于孤立钒氧四面体物种的特征吸收,后者归属为多聚物种  $V-O-V$  的特征吸收<sup>16</sup>. 然而随着负载量的继续增加,在 400 nm 以上的可见区逐渐出现吸收峰,相对应的样品颜色随之加深,从接近白色逐渐变为浅黄色. 450 nm 附近的吸收归属为晶相  $V_2O_5$  在可见区的吸收,证明了负载量超过单层分散容量 ( $1VO_x/nm^2$ ) 之后在催化剂表面形成了体相的  $V_2O_5$ ,掩盖了与载体相互作用的高分散表面钒物种,从而导致吸收峰从紫外区向可见区移动.

催化剂的  $H_2$ -TPR 实验结果见图 4. 从图中可以看出,在 500 ~ 550 °C 范围内有一较尖锐的还原峰,对应于易还原的孤立钒氧四面体物种<sup>16,17</sup>. 随钒含量增加,该还原峰温度逐渐上升,表明负载的孤立钒氧物种逐渐向多聚物种转变. 当钒含量达到 4.5% 时在 590

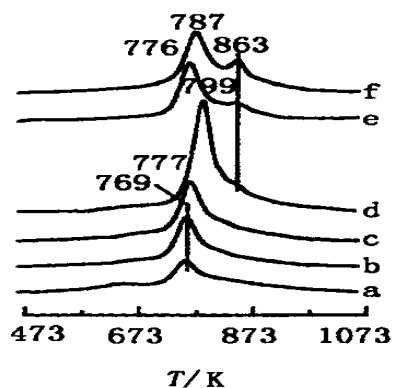


图 4 介孔钒氧化物催化剂的 TPR 谱

有一肩峰出现,表明进一步形成了还原难度较大的类体相  $V_2O_5$  多聚钒氧物种<sup>16</sup>. 比较 2.8V-SBA, 2.8V-MCM 及 2.8V-SiO<sub>2</sub> 三种催化剂,可以发现载体的结构对负载钒氧物种的还原性有着显著的影响.

在 2.8V-SBA 样品上只观察到对应于孤立钒氧四面体物种的低温还原峰 (~ 504 °C); 在 2.8V-MCM 和 2.8V-SiO<sub>2</sub> 中还观察到温度在 590 °C 处的对应于类体相  $V_2O_5$  多聚钒氧物种的还原峰,表明 MCM-41 及无定形 SiO<sub>2</sub> 对钒氧物种的分散能力较弱. 此外,表 2 中 SBA-15 负载钒氧化物催化剂的平均氧化态 (AOS) 数据显示出随着钒含量的增加则 AOS 从 4.00 迅速降至 9.0V-SBA 催化剂的 3.16. 这一现象表明相对于孤立钒氧四面体物种,类体相  $V_2O_5$  多聚钒氧物种可被  $H_2$  还原到更低的价态.

为进一步揭示钒含量及载体对催化剂表面钒氧物种结构及状态的影响,对催化剂进行了紫外拉曼研究. 图 5 是以 325 nm 为激发波长得到的不同氧化硅载体负载的钒氧化物样品的紫外激光拉曼光谱. 由于紫外共振增强效应,图 5 中的紫外拉曼光谱在 800 ~ 2 500  $cm^{-1}$  区域内给出了比传统的可见拉曼光谱更

为了解催化剂表面钒物种的配位环境,对处于脱水状态的 V-SBA 系列催化剂进行了 UV-Vis DRS 测试. 图 3 中随着表面钒负载量的增加,样品在紫外区 300 nm 左右的吸收峰逐渐增强,当钒含量增加到 2.8% 时紫外吸收达到最大. 进一步的分峰结果表明紫外区 300 nm 处的宽化吸收峰由位于 250 及 320 nm 的紫外吸收组成,前者对应于孤立钒氧四面体物种的特征吸收,后者归属为多聚物种  $V-O-V$  的特征吸收<sup>16</sup>. 然而随着负载量的继续增加,在 400 nm 以上的可见区逐渐出现吸收峰,相对应的样品颜色随之加深,从接近白色逐渐变为浅黄色. 450 nm 附近的吸收归属为晶相  $V_2O_5$  在可见区的吸收,证明了负载量超过单层分散容量 ( $1VO_x/nm^2$ ) 之后在催化剂表面形成了体相的  $V_2O_5$ ,掩盖了与载体相互作用的高分散表面钒物种,从而导致吸收峰从紫外区向可见区移动.

为丰富的信息<sup>19,20</sup>。对于 V-SBA 催化剂,在低波数拉曼位移一端存在比较尖锐的位于  $336\text{ cm}^{-1}$  的聚合态表面钒物种  $\text{V}-\text{O}-\text{V}$  弯曲振动峰,在  $800\sim 1\ 100\text{ cm}^{-1}$  的范围内  $920\text{ cm}^{-1}$  以及  $1\ 018\text{ cm}^{-1}$  左右出现了极为明显的肩峰及强度很大的尖峰,归属为聚合态的表面钒物种  $\text{O}-\text{V}-\text{O}$  对称伸缩振动特征峰以及孤立态表面钒物种  $\text{V}=\text{O}$  伸缩振动峰。此外,在高波数拉曼位移一端的  $2\ 036\text{ cm}^{-1}$  处还出现了相当尖锐的对应于孤立态表面钒物种  $\text{V}=\text{O}$  伸缩振动的倍频峰,这一特征拉曼位移从未被传统可见拉曼光谱报道过<sup>19</sup>。

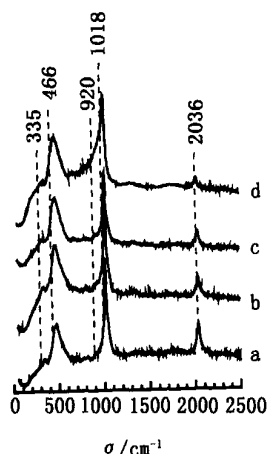


图5 负载钒催化剂的原位紫外拉曼光谱

Fig. 5 In situ UV-Raman spectra of supported vanadia catalysts

a. 1.0V-SBA ; b. 2.8V-SBA ; c. 2.5V - MCM ;  
d. 2.8V-SiO<sub>2</sub>

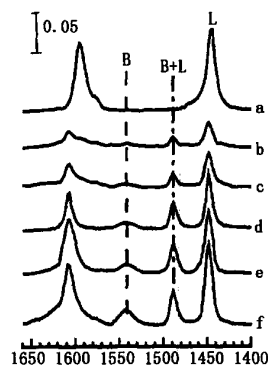


图6 吡啶吸附在催化剂表面的红外光谱

Fig. 6 FTIR spectra of pyridine adsorbed on the samples ; (a) SBA-15 ; (b) 1.1V-SBA ; (c) 1.8V-SBA ;  
(d) 2.8V-SBA ; (e) 2.8V-MCM

此外,还可观察到 V-SBA 催化剂上  $\text{V}=\text{O}$  振动倍频峰的相对强度(相对于  $1\ 018\text{ cm}^{-1}$  处的基频振动)随着钒含量的增加而迅速减小,推测是由于钒含量较多的催化剂对  $325\text{ nm}$  紫外激光较强的紫外吸收部分抵消了前面所述的紫外共振增强效应的缘故。值得一提的是,比较 2.8V-SBA、2.8V-MCM 及 2.8V-SiO<sub>2</sub> 三种催化剂的紫外拉曼光谱同样可观察到  $\text{V}=\text{O}$  振动倍频峰相对强度的逐渐减弱,进一步表明三种不同氧化硅载体对钒物种分散能力的差异。这一发现表明  $325\text{ nm}$  激发的紫外拉曼光谱可从另一个角度给出高分散或低聚合态表面钒物种的聚集程度信息。

为进一步了解催化剂表面的酸中心性质,测定了催化剂表面吸附吡啶的 IR 光谱(见图6)。从催化剂的 Py-IR 结果可以看出,SBA-15 介孔氧化硅仅在  $1\ 445\text{ cm}^{-1}$  处出现对应于由氧化硅表面及骨架缺陷形成的 L 酸性位的特征振动峰<sup>21</sup>。所有的钒氧化物催化剂除在  $1\ 445\text{ cm}^{-1}$  处出现对应于 L 酸性位的特征振动峰外,还在  $1\ 540\text{ cm}^{-1}$  处出现了对应于 V-OH 物种的 B 酸性位的特征振动峰<sup>22</sup>,其峰强度按高到低的顺序:  $2.8\text{V-SiO}_2 > 2.8\text{V-MCM} > 2.8\text{V-SBA} > 1.8\text{V-SBA} > 1.1\text{V-SBA}$ 。显然在 2.8V-SiO<sub>2</sub> 及 2.8V-MCM 催化剂表面含有较多量的 V-OH 酸性位。吡啶程序升温脱附实验表明对应于 B 酸性位及 L 酸性位的吡啶特征振动峰在样品温度达  $200\text{ }^\circ\text{C}$  时几乎完全消失,表明 V-SBA 催化剂上的酸性位为弱酸性位。一般认为深度氧化产物  $\text{CO}_x$  是由于在丙烷氧化脱氢反应过程中丙烯或者烯丙基中间体与钒氧化物催化剂表面中强酸性位间的相互作用引起的<sup>17</sup>。V-SBA 催化剂表面不存在中强酸性将有利于进一步抑制深度氧化副反应的发生,从而显著提高了催化剂对产物丙烯的选择性。

以上结果表明,介孔 SBA-15 钒氧化物催化剂上较高表面浓度的孤立钒物种、独特的规整大孔结构以及仅存在少量的弱酸性位等特点使得催化剂具有优良的丙烷氧化脱氢反应性能。

## 参考文献:

- 1 Zhang W D, Zhou X P, Tang D L, *et al.* Oxidative dehydrogenation of propane over fluorine promoted rare earth-based catalystsJ. *Catal Lett*, 1994, **23**: 103-106.
- 2 黄彦,王国甲,干剑峰,等. 异丁烷在钼酸锌上的催化氧化脱氢J. *高等学校化学学报*, 1998, **19**(1): 116-119.
- 3 张伟德,沙开清,万惠霖,等. 丙烷氧化脱氢催化剂  $V_2O_5/MPO_4$  ( $M = Al, Zr, Ca$ ) 的研究J. *高等学校化学学报*, 1999, **20**(4): 608-611.
- 4 张昕,翁维正,万惠霖. 丙烷选择氧化催化剂  $AgMoO_2PO_4 \cdot MoO_3$  活性表面结构研究J. *高等学校化学学报*, 2001, **22**(8): 1382-1384.
- 5 Albonetti S, Cavani F, Trifiro F. Key aspects of catalyst design for the selective oxidation of paraffinsJ. *Catal Rev*, 1996, **38**(4): 413-438.
- 6 Lopez-Nieto J M, Botella P, Solsona B, *et al.* The selective oxidation of propane on Mo-V-Te-Nb-O catalysts J. *Catal Today*, 2003, **81**: 87-94.
- 7 Eon J G, Oliver R, Volit J C. Oxidative dehydrogenation of propane on  $\gamma-Al_2O_3$  supported vanadium oxidesJ. *J Catal*, 1994, **145**: 318-326.
- 8 Tanev P T, Pinnavaia T J. A neutral templating route to mesoporous molecular sieves J. *Science*, 1995, **267**: 865-867.
- 9 Bagcbaw S A, Prouzel R, Pinnavaia T J, *et al.* Templating of mesoporous molecular sieves by nonionic polyethylene oxide surfactantsJ. *Science*, 1995, **269**: 1242-1244.
- 10 张雪峥,乐英红,高滋. PW/SBA-15 负载型催化剂的性能研究J. *高等学校化学学报*, 2001, **22**(7): 1169-1172.
- 11 孙锦玉,赵东元. “面包圈”状高有序度大孔径介孔分子筛 SBA-15 的合成J. *高等学校化学学报*, 2000, **21**(1): 21-23.
- 12 Zhao D Y, Feng J L, Huo Q S, *et al.* Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores J. *Science*, 1998, **279**: 548-552.
- 13 Liu Y M, Cao Y, Zhu K K, *et al.* Highly efficient  $VO_x/SBA-15$  mesoporous catalysts for oxidative dehydrogenation of propane J. *Chem Commun*, 2002: 2832-2833.
- 14 Liu Y M, Cao Y, Dai W L, *et al.* Highly effective oxidative dehydrogenation of propane over vanadia supported on mesoporous SBA-15 silicaJ. *Catal Lett*, 2003, **88**(1-2): 61-67.
- 15 Michalakos P M, Kung M C, Jahan I, *et al.* Selectivity patterns in alkane oxidation over  $Mg_3(VO_4)_2 \cdot MgO$ ,  $Mg_2V_2O_7$  and  $(VO)_2P_2O_7$ J. *J Catal*. 1993, **140**: 226-242.
- 16 Solsona B, Blasco T, Nieto J M L, *et al.* Vanadium oxide supported on mesoporous MCM-41 as selective catalysts in the oxidative dehydrogenation of alkanesJ. *J Catal*, 2001, **203**: 443-452.
- 17 Zhang Y, Wang Y, Ohishim T S, *et al.* Vanadium-containing MCM-41 for partial oxidation of lower alkanes J. *J Catal*, 2001, **202**: 308-318.
- 18 Zhou R, Cao Y, Deng J F, *et al.* Oxidative dehydrogenation of propane over mesoporous HMS silica supported vanadiaJ. *Catal Lett*, 2001, **75**: 107-112.
- 19 Chao K J, Wu C V, Chang H, *et al.* Incorporation of vanadium in mesoporous MCM-41 and microporous AFI zeolitesJ. *J Phys Chem B*, 1997, **101**: 6341-6349.
- 20 Xiong G, Li C, Li H Y, *et al.* Direct spectroscopic evidence for vanadium species in V-MCM-41 molecular sieve characterized by UV resonance Raman spectroscopyJ. *Chem Commu*, 2000: 677-678.
- 21 Kosslick H, Lischke G, Walther G, *et al.* Physico-chemical and catalytic properties of Al-, Ga- and Fe-substituted mesoporous materials related to MCM-41J. *Microporous Mater*, 1997, **9**: 13-33.
- 22 Berndt H, Martin A, Bruckner A, *et al.* Structure and catalytic properties of  $VO_x/MCM$  materials for the partial oxidation of methane to formaldehydeJ. *J Catal*, 2000, **191**: 384-400.

# Highly Selective Oxidative Dehydrogenation of Propane to Propylene over New Type of Mesoporous Vanadia Catalysts

YI Nan, LIU Yong-mei, FENG Wei-liang, CAO Yong, DAI Wei-lin, FAN Kang-nian

(Department of Chemistry & Shanghai Key Laboratory of Molecular Catalysis and Innovative Materials, Fudan University, Shanghai 200433, China)

**Abstract :** A series of vanadia catalysts supported on mesoporous SBA-15, MCM-41 and amorphous SiO<sub>2</sub> prepared by alcohol impregnation technique have been characterized by combined techniques of BET, SEM/TEM, UV-Vis DRS, UV-Raman, FTIR and H<sub>2</sub>-TPR. The results show that vanadium species anchored to the SBA-15 surface showed structural properties similar to those on mesoporous V-MCM and conventional V-SiO<sub>2</sub> catalysts, but a higher surface concentration of isolated or low polymeric VO<sub>x</sub> species could be achieved on the V-SBA samples. The superior performance of the mesoporous SBA-15 catalysts in the oxidative dehydrogenation of propane has been attributed to a higher dispersion of V species achieved on the SBA-15 support with large pore diameters as well as the low surface acidity of the catalyst.

**Key words :** propane; propylene; oxidative dehydrogenation (ODH); mesoporous vanadia catalyst; SBA-15

~~~~~  
(上接第 596 页)

## A Preliminary Study on the Provenance of Potteries from Erlitou Site

ZHU Jun-xiao<sup>1</sup>, LI Qing-lin<sup>1</sup>, WANG Chang-sui<sup>1</sup>, XU Hong<sup>2</sup>

(1. United Key Laboratory on Archaeometry, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China; 2. Institute of Archaeology, Chinese Academy of Social Sciences, Beijing 100710, China)

**Abstract :** Erlitou site was believed the ruined capital of either late Xia or early Shang dynasty in ancient China. It is relevant to take information by means of scientific methods from the pottery now that it accounts for a major part of the unearthed artifacts. Test on 63 pottery samples of their major and trace elements from the site indicated that the potteries could be divided into groups respectively of the excavation sections. The most distinctive cases were the pieces from the same ash pits clustered compactly. XRD observation showed a similar trend. These examples suggested that the provenance of potteries from different sections varied from one to the other. This might be an indication that in ancient times the people in Erlitou area had clustered kindred, and different clans managed their own pottery workshops and kilns.

**Key words :** Erlitou site; pottery provenance; ICP-AES; XRD; chemical composition; cluster analysis