

## 丙烷选择氧化制丙烯醛 MoVTeO/SiO<sub>2</sub> 催化剂结构与性能研究

黄传敬 郭雯 金燕仙 伊晓东 翁维正 万惠霖<sup>\*,\*</sup>

(厦门大学化学系 固体表面物理化学国家重点实验室 厦门 361005)

**摘要** 考察了 MoVTeO/SiO<sub>2</sub> 系列催化剂对丙烷选择氧化制丙烯醛反应的催化性能,结合 XRD, Raman 和 TPD 等表征结果研究了催化剂结构、表面性质与催化性能之间的关系. 结果表明,以 Mo 为主要活性组分的催化剂 (MoV<sub>0.2</sub>Te<sub>0.1</sub>/SiO<sub>2</sub>) 具有较好的催化性能. 在 V, Te 组分存在下,Mo 物种的分散度和 MoO<sub>3</sub> 的可还原性能提高. 以表面钼酸盐和多钼酸盐类形态存在的高分散 Mo 物种有助于提高催化活性,而催化剂较弱的表面酸性对丙烯醛的生成有利.

**关键词** 丙烷, 选择氧化, 丙烯醛, MoVTeO/SiO<sub>2</sub> 催化剂

## Study on Structures and Performances of MoVTeO/SiO<sub>2</sub> Catalysts for Selective Oxidation of Propane to Acrolein

HUANG, Chuan-Jing GUO, Wen JIN, Yan-Xian  
YI, Xiao-Dong WENG, Wei-Zheng WAN, Hui-Lin<sup>\*</sup>

(State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005)

**Abstract** MoVTeO/SiO<sub>2</sub> catalysts were prepared and tested for selective oxidation of propane to acrolein. The relationship among the structures, surface properties and catalytic performances of the catalysts was investigated by XRD, Raman and NH<sub>3</sub>-TPD. It was found that the catalyst with Mo as a main component MoV<sub>0.2</sub>Te<sub>0.1</sub>/SiO<sub>2</sub> showed a better performance than other catalysts for the reaction. In the presence of V and Te, the dispersion of Mo species and the reducibility of MoO<sub>3</sub> were improved to a certain extent. The highly dispersed Mo species, which existed as surface molybdate- and polymolybdate-like species, and the relatively weak acidity of MoVTeO/SiO<sub>2</sub> catalyst were beneficial to activity and selectivity for propane oxidation to acrolein, respectively.

**Keywords** propane, selective oxidation, acrolein, MoVTeO/SiO<sub>2</sub> catalyst

低碳烷烃转化为烯烃和含氧有机化合物等重要化工原料方面的研究,因其潜在的应用前景而日益引起人们的重视. 丙烷选择氧化制取丙烯醛作为该研究的重要组成部分,是一个颇具挑战性的研究课题. 目前该反应大多采用非负载型多组分催化剂,主要为钼钒酸铋系和磷酸盐系等<sup>[1]</sup>. MoO<sub>3</sub>-TeO<sub>2</sub> 体系是丙烯选择氧化制丙烯醛反应的催化剂<sup>[2]</sup>, MoVTeO<sup>[3]</sup>和 MoVTePO<sup>[4,5]</sup>体系分别用于丙烷选择氧化制丙烯酸和丙烷选择氧化制丙烯醛反应的研究近期亦有报道,但负载型 MoVTeO 催化剂的研究文献中还很少见. Taylor 等<sup>[6]</sup>分别采用 SiO<sub>2</sub>, BN 为载体制备负载型单组分 V, Mo 催化

剂,考察了载体对催化剂丙烷选择氧化反应性能的影响. 结果表明,采用 BN 为催化剂载体可明显改善生成丙烯醛的选择性,但其丙烯醛产率 (< 1%) 相对文献报道的其它催化剂体系较低. 最近我们对负载型 MoV<sub>0.2</sub>Te<sub>0.1</sub>O<sub>x</sub> 催化剂上丙烷选择氧化制丙烯醛反应进行研究<sup>[7]</sup>,发现该类催化剂表现出明显的载体效应,在所考察的一系列氧化物载体中, SiO<sub>2</sub> 为最佳载体. 本文进一步考察了不同组成的 MoVTeO/SiO<sub>2</sub> 催化剂对丙烷选择氧化制丙烯醛反应的催化性能,结合 XRD, Raman 和 TPD 等表征结果,研究了催化剂结构与性能之间的关系.

\* E-mail: hlwan@xmu.edu.cn

Received April 14, 2004; revised and accepted July 10, 2004.

国家重点基础研究规划 (No. G1999022408) 资助项目.

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂样品制备

载体  $\text{SiO}_2$  系青岛海洋化工厂产微球硅胶 ( $S_{\text{BET}} = 325 \text{ m}^2/\text{g}$ , 40~60 目), 采用共浸渍法制备催化剂, 浸渍液为钼酸铵、偏钒酸铵和硝酸的水溶液. 负载量以  $(\text{Mo} + \text{V} + \text{Te})/\text{Si}$  原子百分比计, 除非注明, 负载量均为 6%. 催化剂浸渍 4 h 后, 于 80 °C 下烘干, 600 °C 空气中焙烧 5 h.

### 1.2 催化剂表征

样品的比表面积测定为 BET 法,  $\text{N}_2$  吸附. 所用仪器为 Titar 3000 全自动吸附分析仪, 样品预先在 250 °C 经 3 h 抽空处理. X 射线粉末衍射法 (XRD) 分析所用仪器为 Rigaku Rotflex D/Max-C 型 X 射线粉末衍射仪, Cu K 射线, 30 kV  $\times$  20 mA, 扫描速度 8 (°)/min. 激光拉曼光谱 (LRS) 在英国 Renishaw 公司产 UV-Vis Raman System 1000 型激光拉曼光谱仪上进行,  $\text{Ar}^+$  激光器, 激光波长 514.5 nm.  $\text{NH}_3$  程序升温脱附 ( $\text{NH}_3$ -TPD) 在自建 TPD-MS 装置上进行. 200 mg 催化剂, 先经 500 °C 空气预处理后, 置入真空干燥器中, 室温饱和和吸附  $\text{NH}_3$  约 10 h, 装入内径 4 mm 的石英管进行 TPD 实验. 样品在  $\text{He}$  气 (20 mL/min) 中升温至 100 °C, 吹扫至基线平稳后, 以 10 °C/min 的速率升温至 700 °C, 尾气用 Omin-Star 四极质谱仪在线检测.

### 1.3 催化剂性能评价

催化剂性能评价在连续流动固定床微型反应器中进行, 石英管内径 5 mm, 催化剂用量 270 mg. 反应气为  $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2$  混和气,  $\text{He}$  为平衡气. 反应尾气在 120 °C 保温条件下进入色谱取样阀, 两台气相色谱仪在线检测, 载气流速 30 mL/min. 用涂覆角鲨烷的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  柱 (柱温为室温) 和碳分子筛柱 (柱温 90 °C) 并联检测 (TCD)  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$  和  $\text{CO}_2$ ; 用 GDX-01 柱 (柱温 110 °C) 检测 (FID) 丙烯醛、丙醛、丙酮和乙醛等含氧有机物.

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂对丙烷选择氧化制丙烯醛反应的催化性能

表 1 为不同组成催化剂上丙烷选择氧化反应的结果. 在反应条件下,  $\text{Te}/\text{SiO}_2$  催化剂几乎没有催化活性;  $\text{Mo}/\text{SiO}_2$  上丙烷转化率很低, 且主要转化为丙烯;  $\text{V}/\text{SiO}_2$  的催化活性最高, 产物主要为丙烯、 $\text{CO}$  和  $\text{CO}_2$ . 与  $\text{V}/\text{SiO}_2$  相比,  $\text{VTe}_{0.5}/\text{SiO}_2$  具有较高的丙烯醛选择性, 但催化活性较低. 在该催化剂中添加  $\text{Mo}$ , 催化活性明显提高. 随  $\text{Mo}/\text{V}$  原子比的增加, 丙烯选择性逐渐降低,  $\text{CO}_x$  选择性逐渐提高, 至  $\text{Mo}/\text{V} = 1.0$  时, 前者 and 后者分别达到最低和最高点. 丙烯醛选择性在  $\text{Mo}/\text{V}$  在 0.2~1.0 范围内基本不变, 当  $\text{Mo}/\text{V}$  原子比增至 2.0 后才开始明显提高. 在表中所列催化剂体系中,  $\text{MoV}_{0.2}\text{Te}_{0.1}/\text{SiO}_2$  催化剂对丙烷选择氧化制丙烯醛反应的催化性能最佳.

表 1 同时列出催化剂的比表面积. 由表 1 看出, 在  $\text{VTe}_{0.5}/\text{SiO}_2$  中添加  $\text{Mo}$  导致催化剂比表面积减小, 至  $\text{Mo}/\text{V} =$

1.0 时比表面积降至最低点, 继续增加  $\text{Mo}$  含量, 比表面积又复增大. 这一现象说明, 随化学组成的改变催化剂表面结构发生了变化. 为更好地揭示表面结构对催化性能的影响, 进一步考察了催化剂比活性与化学组成之间的关系, 结果见图 1. 图 1 中  $r$  为催化剂单位表面上丙烷的转化速率,

$$r = X(\text{C}_3\text{H}_8) \cdot F(\text{C}_3\text{H}_8) / W \cdot S_{\text{BET}}$$

式中,  $X(\text{C}_3\text{H}_8)$  为丙烷转化率;  $F(\text{C}_3\text{H}_8)$  为丙烷的流速 ( $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$ ), 由反应气空速和原料气配比算得  $F(\text{C}_3\text{H}_8) = 4.214 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$ ;  $S_{\text{BET}}$  为催化剂比表面积;  $W$  为催化剂用量. 图 1 表明,  $\text{Mo}/\text{V}$  原子比在 0~1.0 范围内增加时, 催化剂比活性提高, 继续增加  $\text{Mo}$  含量, 比活性下降.

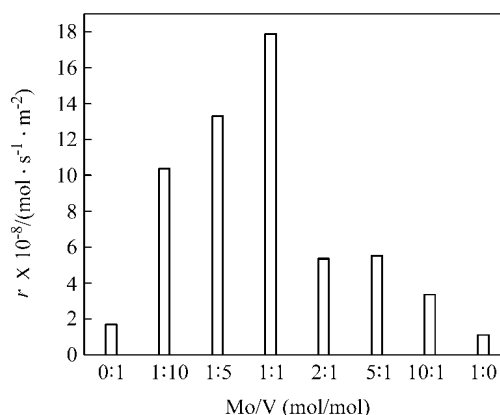


图 1  $\text{Mo}/\text{V}$  比对  $\text{MoVTeO}/\text{SiO}_2$  催化剂 ( $\text{V}/\text{Te} = 2.0$ ) 比活性的影响  
Figure 1 Effect of  $\text{Mo}/\text{V}$  ratio on specific activity of  $\text{MoVTeO}/\text{SiO}_2$  catalysts ( $\text{V}/\text{Te} = 2.0$ )

500 °C,  $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2/\text{He}$  (molar ratio) = 1.2/1/2, 3900 mL  $\text{g}^{-1} \text{h}^{-1}$

### 2.2 催化剂表征

#### 2.2.1 体相和表面结构表征

XRD 表征结果示于图 2. 图中  $\text{Mo}/\text{SiO}_2$  催化剂的  $\text{Mo}/\text{Si}$  原子比为 4.61%, 与  $\text{MoV}_{0.2}\text{Te}_{0.1}/\text{SiO}_2$  催化剂的  $\text{Mo}$  含量相同.

由图 2 看出, 当  $\text{Mo}/\text{V}$  原子比在 0~1.0 范围内时, 只检测到催化剂的  $\text{SiO}_2$  的包峰, 说明活性组分呈高分散状态.  $\text{Mo}/\text{V}$  比增至 2.0 时, 开始出现  $\text{MoO}_3$  的微弱衍射峰.  $\text{Mo}/\text{V}$  比为 5.0 的  $\text{MoV}_{0.2}\text{Te}_{0.1}/\text{SiO}_2$  催化剂,  $\text{MoO}_3$  衍射峰渐趋明显, 但与  $\text{Mo}/\text{SiO}_2$  催化剂相比, 前者谱峰较弱, 且其 (040) 晶面的特征衍射峰相对强度较低. 说明在  $\text{MoV}_{0.2}\text{Te}_{0.1}/\text{SiO}_2$  催化剂中, 由于组分之间的相互作用  $\text{Mo}$  物种分散度较高,  $\text{MoO}_3$  晶面可能部分重构. 催化剂  $\text{Mo}/\text{V}$  比提高至 10.0 时,  $\text{MoO}_3$  衍射峰在增强的同时, (040) 晶面特征峰的相对强度提高, 意味着不同活性组分之间的相互作用减弱. Delmon 等<sup>[8]</sup> 发现, 在  $\text{MoO}_3\text{-Sb}_2\text{O}_4$  体系中  $\text{MoO}_3$  的 (010) 晶面部分重构为 (100) 晶面, 后者有利于异丁烷的选择氧化. ShiShido 等<sup>[9]</sup> 报道,  $\text{Mo}_1\text{V}_1\text{Sb}_{10}\text{O}_x$  催化剂对异丁烷催化氧化生成马来酸酐反应有较好的选择

表 1 活性组份对催化剂性能的影响

Table 1 The effect of active components on catalyst performance<sup>a</sup>

Sample	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Conv. ( $\text{C}_3\text{H}_8$ )/ %	Sel. / %			
			$\text{C}_3\text{H}_6$	$\text{CO}_x$	Acrolein	Others <sup>b</sup>
V/ $\text{SiO}_2$	289.18	31.1	34.2	61.5	0.1	3.9
Te/ $\text{SiO}_2$	48.36	~ 0	—	—	—	—
$\text{VTe}_{0.5}/\text{SiO}_2$	116.56	12.5	30.8	51.5	17.0	0.7
$\text{Mo}_{0.1}\text{VTe}_{0.5}/\text{SiO}_2$	24.41	16.2	24.5	55.9	18.8	0.8
$\text{Mo}_{0.2}\text{VTe}_{0.5}/\text{SiO}_2$	20.31	17.3	21.8	57.9	19.3	1.0
$\text{MoVTe}_{0.5}/\text{SiO}_2$	18.01	20.6	13.8	66.4	19.1	0.6
$\text{MoV}_{0.5}\text{Te}_{0.25}/\text{SiO}_2$	61.95	21.3	13.8	59.5	25.5	1.2
$\text{MoV}_{0.2}\text{Te}_{0.1}/\text{SiO}_2$	62.7	22.1	25.6	42.2	30.1	2.1
$\text{MoV}_{0.1}\text{Te}_{0.05}/\text{SiO}_2$	85.6	18.4	40.3	38.5	18.6	2.5
Mo/ $\text{SiO}_2$	47.79	3.4	75.3	20.0	1.1	3.5

<sup>a</sup> 500 , 3900 mL  $\cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$  ,  $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2/\text{He}$  (molar ratio) = 1.2/1.0/1.2 ; <sup>b</sup>  $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_4\text{O} + \text{C}_3\text{H}_6\text{O} + \text{CH}_4$ .

性,其原因之一可能为高分散的  $\text{MoO}_3$  发生了晶面部分重构.在本文研究的  $\text{MoVTeO}/\text{SiO}_2$  催化剂体系中, $\text{MoO}_3$  晶面的部分重构可能也有利于丙烷选择氧化生成丙烯醛.

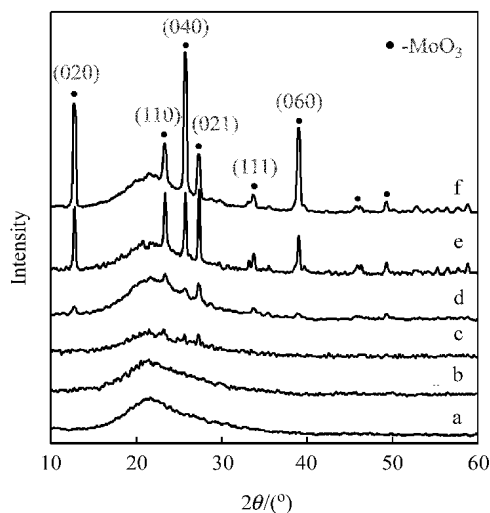


图 2 不同组成催化剂的 XRD 图谱

Figure 2 XRD patterns of the catalysts with different compositions

(a)  $\text{VTe}_{0.5}/\text{SiO}_2$  , (b)  $\text{MoVTe}_{0.5}/\text{SiO}_2$  , (c)  $\text{MoV}_{0.5}\text{Te}_{0.25}/\text{SiO}_2$  , (d)  $\text{MoV}_{0.2}\text{Te}_{0.1}/\text{SiO}_2$  , (e)  $\text{MoV}_{0.1}\text{Te}_{0.05}/\text{SiO}_2$  , (f) Mo/  $\text{SiO}_2$

LRS 表征结果见图 3 和图 4.

由图 3 看出, $\text{Te}/\text{SiO}_2$  在 390, 590 和  $647 \text{ cm}^{-1}$  处出现较为尖锐的拉曼峰,它们可归属于晶相  $-\text{TeO}_2$ <sup>[10]</sup>.  $\text{V}/\text{SiO}_2$  在 282, 489, 523, 702 和  $998 \text{ cm}^{-1}$  处的拉曼峰为  $\text{V}_2\text{O}_5$  微晶的特征峰<sup>[11]</sup>. 与单组分催化剂比较, $\text{VTe}_{0.5}/\text{SiO}_2$  的谱峰明显宽化. 该催化剂分别在 485, ~ 650, 818 和 ~ 970  $\text{cm}^{-1}$  处出现 4 个拉曼峰. 其中,485 和  $650 \text{ cm}^{-1}$  处的谱峰分别与  $\text{V}_2\text{O}_5$  和  $\text{TeO}_2$  的谱峰对应;818 和  $970 \text{ cm}^{-1}$  处的拉曼峰,可能分别为四面体配位的  $\text{VO}_4$  物种和表面 V 物种的多聚结构的特征峰<sup>[11]</sup>. 已有

报道<sup>[12]</sup>,对于丙烷选择氧化反应,分立的  $\text{VO}_4$  物种较晶相  $\text{V}_2\text{O}_5$  有更高的选择性.在  $\text{VTe}_{0.5}/\text{SiO}_2$  催化剂表面上,由于 Te 的存在,部分  $\text{V}_2\text{O}_5$  转化为分立的  $\text{VO}_4$  物种,这可能是导致该催化剂与  $\text{V}/\text{SiO}_2$  催化剂性能差别的原因之一.

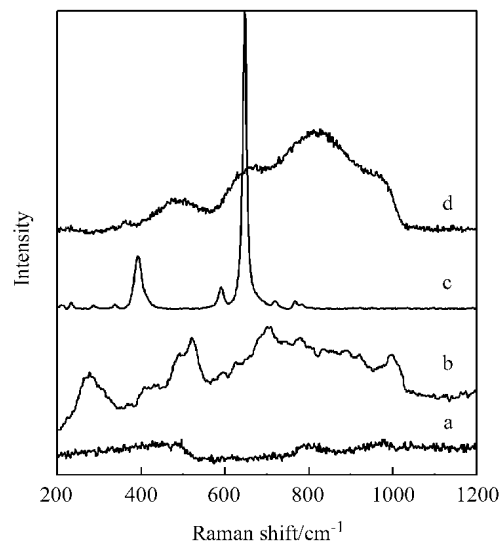


图 3  $\text{VTeO}/\text{SiO}_2$  催化剂的拉曼光谱

Figure 3 Raman spectra of  $\text{VTeO}/\text{SiO}_2$  catalysts: (a)  $\text{SiO}_2$  , (b)  $\text{V}/\text{SiO}_2$  , (c)  $\text{Te}/\text{SiO}_2$  and (d)  $\text{VTe}_{0.5}/\text{SiO}_2$

由图 4 看出, $\text{VTe}_{0.5}/\text{SiO}_2$  中添加少量 Mo 后,在约 800 ~ 1000  $\text{cm}^{-1}$  范围内形成一较宽的谱带.  $\text{Mo}/\text{V} = 1.0$  时,在 236, 895 和  $960 \text{ cm}^{-1}$  处出现 3 个拉曼峰. 其中,895  $\text{cm}^{-1}$  处的拉曼峰与溶液中  $\text{MoO}_4^{2-}$  的特征拉曼峰一致<sup>[13]</sup>,归属为四配位的表面钼酸盐物种,236 和  $960 \text{ cm}^{-1}$  处的拉曼峰则可指认为表面多钼酸盐物种<sup>[14]</sup>. 多钼酸盐阴离子与  $\text{SiO}_2$  载体发生化学作用<sup>[15]</sup>,形成类似硅钼酸的表面簇<sup>[16]</sup>. 可能正是由于这种作用,使得  $\text{SiO}_2$  微孔结构破坏,从而导致催化剂比表面积明显

下降.  $\text{Mo}/\text{V}$  比为 2.0 时, 表面钼酸盐和多钼酸盐谱峰强度减小, 同时在  $244, 284, 338, 376, 666, 818$  和  $994\text{ cm}^{-1}$  处开始出现晶相  $\text{MoO}_3$  的特征峰<sup>[17,18]</sup>.  $\text{Mo}/\text{V}$  比增至 5.0 时,  $\text{MoO}_3$  谱峰增强,  $895\text{ cm}^{-1}$  处的拉曼峰消失, 同时在  $875\text{ cm}^{-1}$  处出现新的拉曼峰, 该峰与  $960\text{ cm}^{-1}$  处的拉曼峰被许多作者指认为表面七(或八)钼酸盐物种的拉曼峰<sup>[19]</sup>, 分别对应着多聚结构中  $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$  和  $\text{Mo}=\text{O}$  的伸缩振动<sup>[20]</sup>. 晶相  $\text{MoO}_3$  的拉曼活性远高于表面多钼酸盐的拉曼活性<sup>[21]</sup>, 前者的拉曼活性约为后者的 17 倍<sup>[22]</sup>. 因而可以认为此时  $\text{Mo}$  物种除  $\text{MoO}_3$  存在外, 尚有相当部分是以表面钼酸盐和多钼酸盐类物种存在. 当  $\text{Mo}/\text{V}$  比进一步增至 10.0 时, 表面钼酸盐和多钼酸盐物种的谱峰消失, 只检测到  $\text{MoO}_3$  尖锐的拉曼峰, 说明此时催化剂表面主要为晶体  $\text{MoO}_3$  所覆盖.

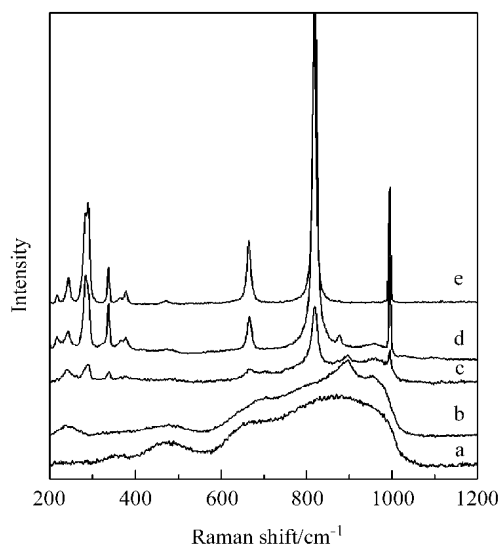


图4  $\text{MoVTeO}_x/\text{SiO}_2$  催化剂的拉曼光谱

**Figure 4** Raman spectra of  $\text{MoVTeO}_x/\text{SiO}_2$  catalysts: (a)  $\text{Mo}_{0.2}\text{VTe}_{0.5}/\text{SiO}_2$ , (b)  $\text{MoVTe}_{0.5}/\text{SiO}_2$ , (c)  $\text{MoV}_{0.5}\text{Te}_{0.25}/\text{SiO}_2$ , (d)  $\text{MoV}_{0.2}\text{Te}_{0.1}/\text{SiO}_2$ , (e)  $\text{MoV}_{0.1}\text{Te}_{0.05}/\text{SiO}_2$

结合 XRD 和 Raman 结果看出, 随  $\text{Mo}/\text{V}$  原子比的不同,  $\text{MoVTeO}_x/\text{SiO}_2$  催化剂中  $\text{Mo}$  物种以晶体  $\text{MoO}_3$ 、表面钼酸盐和多钼酸盐类物种存在.  $\text{Mo}/\text{V}$  比为 1.0 时,  $895$  和  $960\text{ cm}^{-1}$  的谱峰最强, 催化剂的比活性最高, 说明表面钼酸盐和多钼酸盐类物种有较高的催化活性. 这一结果与  $\text{Mo}/\text{SiO}_2$  催化剂上乙醇氧化脱氢的研究结果相类似<sup>[21]</sup>.

### 2.2.2 可还原性能的 Raman 表征

进一步采用原位拉曼光谱技术, 比较考察了  $\text{MoV}_{0.2}\text{Te}_{0.1}/\text{SiO}_2$  和  $\text{Mo}/\text{SiO}_2$  催化剂表面  $\text{Mo}$  物种的可还原性能, 结果如图 5. 催化剂在  $\text{O}_2/\text{He}$  气氛中升温到  $400^\circ\text{C}$ , Ar 吹扫 30 min 后, 切换至  $\text{H}_2/\text{Ar}$  混合气. 随着还原时间的延长,  $\text{MoV}_{0.2}\text{Te}_{0.1}/\text{SiO}_2$  催化剂上  $\text{MoO}_3$  谱峰强度逐渐下降, 而  $874$  和  $955\text{ cm}^{-1}$  处的拉曼峰变化不大, 意味着与  $\text{MoO}_3$  相比, 表面钼酸盐和多钼酸盐物种的可还原性较低. 该催化剂经  $\text{H}_2/\text{Ar}$  于  $400^\circ\text{C}$

处理 1 h 后, 其  $\text{MoO}_3$  谱峰已大为减弱, 但可能由于还原态  $\text{Mo}$  物种的拉曼活性远低于  $\text{MoO}_3$  的拉曼活性<sup>[23]</sup>, 此时仍无任何还原态  $\text{Mo}$  物种的拉曼谱峰检出.  $\text{Mo}/\text{SiO}_2$  催化剂上只观察到  $\text{MoO}_3$  的特征拉曼峰, 其谱峰强度随  $\text{H}_2/\text{Ar}$  气氛处理时间的延长变化不大. 上述两种催化剂在  $820\text{ cm}^{-1}$  处的谱峰强度随时间的变化比较于图 6, 图中峰强下降百分数可近似视为表面  $\text{MoO}_3$  的还原度. 还原 1 h 后,  $\text{MoV}_{0.2}\text{Te}_{0.1}/\text{SiO}_2$  催化剂上表面  $\text{MoO}_3$  的还原度约为 61%, 而  $\text{Mo}/\text{SiO}_2$  催化剂上仅为 28%, 说明前者因 V, Te 物种的存在, 分散较好的表面  $\text{MoO}_3$  的可还原性提高.

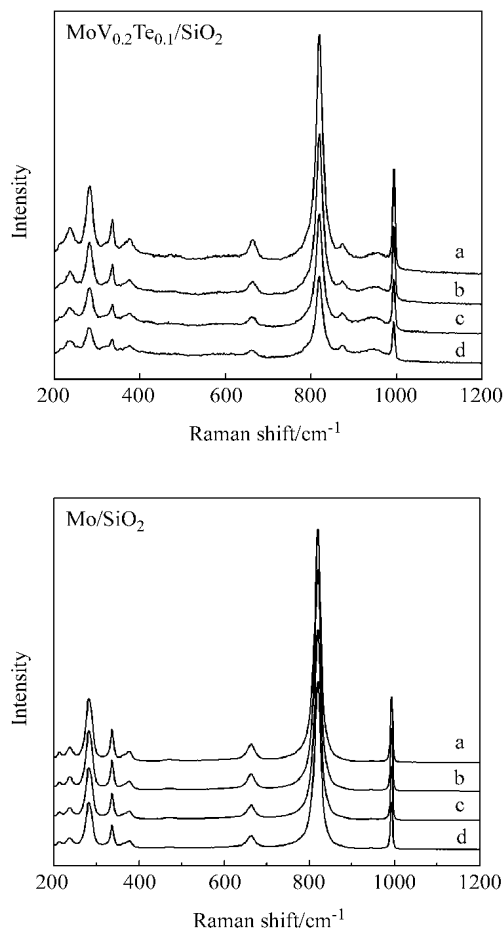


图5  $\text{MoV}_{0.2}\text{Te}_{0.1}/\text{SiO}_2$  和  $\text{Mo}/\text{SiO}_2$  催化剂的原位拉曼光谱

**Figure 5** *In situ* Raman spectra of  $\text{MoV}_{0.2}\text{Te}_{0.1}/\text{SiO}_2$  and  $\text{Mo}/\text{SiO}_2$  catalysts (a) heated to  $400^\circ\text{C}$  under  $\text{O}_2/\text{He}$  followed by Ar purge for 30 min and (b) ~ (d) reduced in  $\text{H}_2/\text{Ar}$  for 10, 30, 60 min

### 2.2.3 表面酸性的 $\text{NH}_3$ -TPD 考察

采用  $\text{NH}_3$ -TPD 技术考察催化剂的表面酸性, 单位表面积上的实验结果示于图 7. 由图看出, 各催化剂均在约  $150 \sim 500^\circ\text{C}$  范围内出现一个很宽的  $\text{NH}_3$  脱附峰, 其峰面积大小顺序 (表面酸性顺序) 为:  $\text{MoVTe}_{0.5}/\text{SiO}_2 > \text{Mo}_{0.1}\text{VTe}_{0.5}/\text{SiO}_2 > \text{MoV}_{0.2}\text{Te}_{0.1}/\text{SiO}_2 > \text{MoV}_{0.1}\text{Te}_{0.05}/\text{SiO}_2$ . 上述顺序与催化剂单位表面上丙烷的转化速率和  $\text{CO}_x$  选择性的变化趋势相一致, 即表面酸性越强, 催化活性越高, 反应中的深度氧化也愈严重.

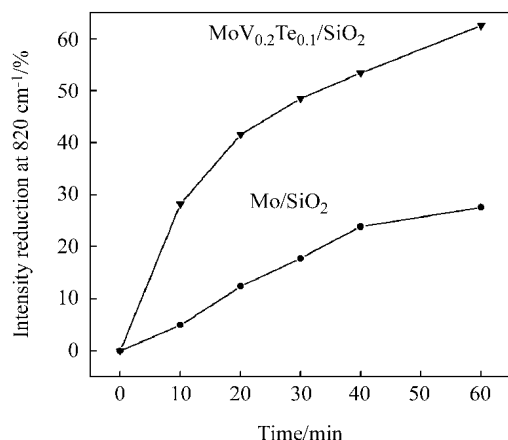


图6 MoV<sub>0.2</sub>Te<sub>0.1</sub>/SiO<sub>2</sub> 和 Mo/SiO<sub>2</sub> 催化剂上拉曼峰强度随 H<sub>2</sub>/Ar 处理时间的变化

Figure 6 Intensity variation of Raman band at 820 cm<sup>-1</sup> with time during H<sub>2</sub>/Ar treatment at 400

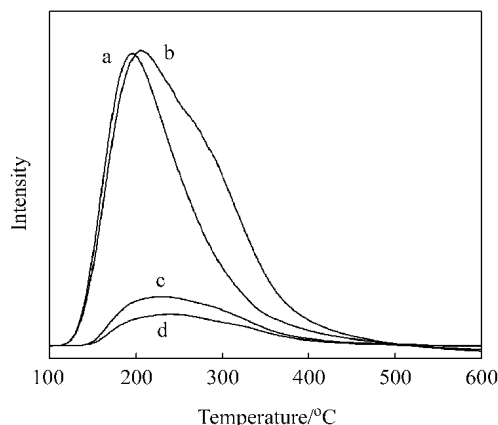


图7 不同催化剂的 NH<sub>3</sub>-TPD 谱

Figure 7 NH<sub>3</sub>-TPD profiles of (a) Mo<sub>0.1</sub>VTe<sub>0.5</sub>/SiO<sub>2</sub>, (b) MoVTe<sub>0.5</sub>/SiO<sub>2</sub>, (c) MoV<sub>0.2</sub>Te<sub>0.1</sub>/SiO<sub>2</sub> and (d) MoV<sub>0.1</sub>Te<sub>0.05</sub>/SiO<sub>2</sub>

催化剂的表面酸性对丙烷选择氧化反应活性和产物选择性有影响<sup>[24]</sup>. 酸中心有助于烷烃 C—H 键的活化和解离, 但若酸性过强, 亦可导致 C—C 键的断裂<sup>[24,25]</sup>. 另外, 丙烯和丙烯醛均为含  $\pi$  键的 Lewis 碱性分子, 两者均易于在酸性表面上吸附, 如催化剂表面酸性太强, 将导致它们在表面的停留时间过长而被深度氧化. 但丙烯在催化剂表面上适度的吸附, 对其活化转化生成丙烯醛是有利的, 这可能也是具有较弱酸性的 MoV<sub>0.2</sub>Te<sub>0.1</sub>/SiO<sub>2</sub> 催化剂上丙烯醛选择性最高的原因之一.

### 3 结论

与 VTeO/SiO<sub>2</sub> 催化剂相比, MoVTeO/SiO<sub>2</sub> 催化剂对丙烷选择氧化制丙烯醛反应有较好的催化性能. 其中 MoV<sub>0.2</sub>Te<sub>0.1</sub>/SiO<sub>2</sub> 催化剂的性能最佳. 在 MoVTeO/SiO<sub>2</sub> 催化剂中, 随 Mo 含量的不同 Mo 物种以表面钼酸盐、多钼酸盐类物种及晶

相 MoO<sub>3</sub> 存在. 高分散的表面钼酸盐和多钼酸盐类物种有助于催化活性的提高, 但可能由于其表面酸性较强导致 CO<sub>x</sub> 的选择性增加. 晶相 MoO<sub>3</sub> 由于 V, Te 组分之间的相互作用, 其可还原性有所改善, 且其部分晶面可能发生重构. 在适量 V, Te 组分的存在下, 催化剂表面较弱的表面酸性有利于丙烷的活化和丙烯醛选择性的提高.

本文为“庆贺蔡启瑞教授九十华诞暨执教五十八年”征文

### References

- Bettahar, M. M.; Costentin, G.; Savary, L.; Lavalley, J. C. *Appl. Catal. A* **1996**, 145, 1.
- Bart, J. C. J.; Gordano, N. J. *Catal.* **1980**, 64, 356.
- Oshihara, K.; Hisano, T.; Ueda, W. *Topics Catal.* **2001**, 15, 153.
- Jiang, H.-C.; Lu, W.-M.; Wan, H.-L. *Catal. Commun.* **2004**, 5, 29.
- Jiang, H.-C.; Lu, W.-M.; Wan, H.-L. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, 208, 213.
- Taylor, S. H.; Pollard, A. J. J. *Catal. Today* **2003**, 81, 179.
- Huang, C.-J.; Guo, W.; Yi, X.-D.; Weng, W.-Z.; Wan, H.-L. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2004**, 147, 661.
- Gaigneaux, E. M.; Dieterie, M.; Ruiz, P.; Mestl, G.; Delmon, B. J. *Phys. Chem. B* **1998**, 102, 10542.
- Shishido, T.; Inoue, A.; Konishi, T.; Matsuura, I.; Takehira, K. *Catal. Lett.* **2000**, 68, 215.
- Haoudi, A.; Dhamelincourt, P.; Mazzah, A.; Drache, M.; Conflant, P. *Int. J. Inorg. Mater.* **2001**, 3, 357.
- Deo, G.; Wachs, I. E. J. *Phys. Chem.* **1991**, 95, 5889.
- Blasco, T.; Nieto, J. M. L. *Appl. Catal. A* **1997**, 157, 117.
- Giffith, W. P. J. *Chem. Soc. A* **1970**, 1970, 286.
- Williams, C. C.; Ekerdt, J. G. J. *Phys. Chem.* **1991**, 95, 8781.
- Jezirowski, H.; Knozinger, H.; Grange, P.; Gajardo, P. J. *Phys. Chem.* **1980**, 84, 1825.
- Barbeaux, Y.; Elamrani, A. R.; Payen, E. *Appl. Catal. A* **1988**, 44, 117.
- Desikan, A. N.; Huang, L.; Oyama, S. T. J. *Phys. Chem.* **1991**, 95, 10050.
- Chang, S. C.; Leugers, M. A.; Bare, S. R. J. *Phys. Chem.* **1992**, 96, 10358.
- Mestl, G. *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **1998**, 40, 451.
- Hu, H.; Wachs, I. E.; Bare, S. R. J. *Phys. Chem.* **1995**, 99, 10897.
- Ono, T.; Anpo, M.; Kubokawa, Y. J. *Phys. Chem.* **1986**, 90, 4780.
- Baltrus, J. P.; Makovsky, L. E.; Stencel, J. M.; Hercules, D. M. *Anal. Chem.* **1985**, 57, 2500.
- Spevack, P. A.; McIntyre, N. S. J. *Phys. Chem.* **1992**, 96, 9029.
- Bandiera, J.; Dufaux, M.; Taarit, Y. B. *Appl. Catal. A* **1997**, 148, 283.
- Abello, M. C.; Gomez, M. F.; Ferretti, O. *Appl. Catal. A* **2001**, 207, 42.

(A0404141 ZHAO, X. J.; FAN, Y. Y.)