

# MoVBiTeO/SiO<sub>2</sub> 对丙烷选择氧化制丙烯醛反应的催化性能

何益明<sup>1,2</sup>, 伊晓东<sup>1</sup>, 黄传敬<sup>1</sup>, 翁维正<sup>1</sup>, 万惠霖<sup>1</sup>

(1 厦门大学化学系固体表面物理化学国家重点实验室, 物理化学研究所, 福建厦门 361005;

2 中国科学院福建物质结构研究所结构化学国家重点实验室, 福建福州 350002)

**摘要:** 用浸渍法制备了一系列不同 Mo/V 比的 MoVBiTeO/SiO<sub>2</sub> 催化剂, 并用 X 射线衍射、拉曼光谱、X 射线光电子能谱、程序升温还原和红外光谱等方法对催化剂的结构、氧化还原性质和酸性进行了表征, 考察了催化剂对丙烷选择氧化制丙烯醛反应的催化性能。结果表明, Mo 与 V 组分之间存在较强的相互作用, 调变了催化剂的结构, 并形成了氧化还原循环( $V^{5+} + Mo^{5+} \rightarrow V^{4+} + Mo^{6+}$ ), 促进了催化剂中电子和 O 物种的传递, 使催化剂的低温可还原性增强, 催化活性提高。Mo 组分有利于形成 L 酸位, 而 V 组分有利于形成 B 酸位。这可能是丙烯醛选择性随 Mo/V 比增大而逐渐提高的原因之一。当 Mo/V 摩尔比为 6 时, 催化剂具有最高的丙烯醛收率(9.7%)。

**关键词:** 钼; 钒; 铋; 碲; 复合氧化物; 氧化硅; 负载型催化剂; 丙烷; 选择氧化; 丙烯醛

**中图分类号:** O643      **文献标识码:** A

## Catalytic Performance of MoVBiTeO/SiO<sub>2</sub> for Selective Oxidation of Propane to Acrolein

HE Yiming<sup>1,2</sup>, YI Xiaodong<sup>1</sup>, HUANG Chuanjing<sup>1</sup>, WENG Weizheng<sup>1\*</sup>, WAN Huilin<sup>1\*</sup>

(1 State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry and Institute of Physical Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China; 2 State Key Laboratory of Structure Chemistry, Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, The Chinese Academy of Sciences, Fuzhou 350002, Fujian, China)

**Abstract:** A series of MoVBiTeO/SiO<sub>2</sub> catalyst samples with different Mo/V ratios were prepared by the impregnation method. The catalyst structure, reducibility, and acidity were characterized by XRD, Raman, XPS, TPR, and FT-IR techniques, and the catalytic performance of the catalyst for selective oxidation of propane to acrolein was evaluated. The results indicated that the interaction between Mo and V components modified the catalyst structure, and the redox cycle of  $V^{5+} + Mo^{5+} \rightarrow V^{4+} + Mo^{6+}$  was formed. The improvement in the reducibility of the catalyst might be responsible for the increase in propane conversion. The V and Mo components were responsible for B acid and L acid, respectively. When the Mo/V ratio increased, the amount of B acid decreased, and the catalyst selectivity for acrolein increased. Among the investigated catalyst samples, the sample with a Mo/V molar ratio of 6 exhibited the best catalytic performance.

**Key words:** molybdenum; vanadium; bismuth; tellurium; composite oxide; silica; supported catalyst; propane; selective oxidation; acrolein

丙烯醛是一种重要的有机化工原料, 其工业制备方法目前主要为丙烯催化氧化法。丙烷广泛存在

于油田气、煤层气、石油液化气及炼厂气中, 除主要用作燃料外迄今尚未得到合理的利用。采用价廉易

收稿日期: 2007-10-15。第一作者: 何益明, 男, 1978 年生, 博士后。

联系人: 万惠霖。Tel/Fax: (0592) 2183047; E-mail: hlwan@xmu.edu.cn。

翁维正。Tel/Fax: (0592) 2183047; E-mail: wzweng@xmu.edu.cn。

基金来源: 国家重点基础研究发展计划(2005CB221408); 国家自然科学基金(20433030, 20021002, 20423002); 福建省科技重大专项(2005HZ01-3)。

得的丙烷取代丙烯一步催化氧化制取丙烯醛,无疑具有重要的工业应用价值和理论研究意义.自 20 世纪 80 年代以来,有关丙烷选择氧化制丙烯醛反应的研究日益引起人们的重视.丙烷是比较稳定的小分子烷烃,而丙烯醛却相当活泼,在丙烷临氧活化转化的反应条件下,容易发生目标产物的深度氧化.因此,对丙烷选择氧化高活性、高选择性催化剂的研制是一个颇具挑战性的课题.目前,催化剂大都为非负载型的多组分复合氧化物体系,主要为钼钒酸铋体系和磷酸盐体系<sup>[1]</sup>.本课题组研制的 Mo-BiTeO/SiO<sub>2</sub> 催化剂对丙烯醛选择性较高,但活性较低,要获得较好的催化性能需丙烷气相反应的协助<sup>[2,3]</sup>.本文在 MoBiTeO/SiO<sub>2</sub> 的基础上添加 V 组分进行调变,制备了一系列不同 Mo/V 比的 MoVBiTeO/SiO<sub>2</sub> 催化剂,考察了催化剂对丙烷选择氧化制丙烯醛反应的催化性能,并采用 XRD, Raman, XPS, TPR 和 FT-IR 技术对催化剂的结构、还原性能和酸性进行了表征,讨论了催化剂的氧化还原性能及酸性与其催化性能之间的关系.

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备

MoBiO/SiO<sub>2</sub> 催化剂 ( $n(\text{Bi})/n(\text{Mo}) = 5\%$ ) 的制备参照文献[3],负载量(以  $n(\text{Mo} + \text{Bi})/n(\text{Si})$  计算)为 6%. MoVBiTeO/SiO<sub>2</sub> 催化剂采用分步浸渍法制备.按照  $n(\text{Mo} + \text{V}):n(\text{Te}):n(\text{Bi}) = 1:0.05:0.05$  的比例称取适量的钼酸铵、偏钒酸铵和硝酸铋(AR, 上海试剂厂),溶于 2 mol/L 稀硝酸溶液中,加入 SiO<sub>2</sub>(青岛海洋化工厂)浸渍 5 h, 80 °C 烘干, 600 °C 焙烧 2 h, 即得到 MoVBiO/SiO<sub>2</sub> 样品.随后称取适量碲酸(AR, 上海试剂厂)溶于去离子水中,再加入 MoVBiO/SiO<sub>2</sub> 样品浸渍 5 h, 80 °C 烘干, 600 °C 焙烧 4 h, 即制得 MoVBiTeO/SiO<sub>2</sub> 催化剂.催化剂的负载量(以  $n(\text{Mo} + \text{V} + \text{Bi} + \text{Te})/n(\text{Si})$  计算)为 6%. MoO/SiO<sub>2</sub> 和 VO/SiO<sub>2</sub> 催化剂同样采用浸渍法制备, 80 °C 烘干, 600 °C 焙烧 4 h, 催化剂的负载量(分别以  $n(\text{Mo})/n(\text{Si})$  和  $n(\text{V})/n(\text{Si})$  计算)均为 6%.

### 1.2 催化剂的性能评价

丙烷选择氧化制丙烯醛反应在常压、连续流动固定床微型装置石英管反应器( $\phi 6$  mm)中进行,催化剂用量 100 mg. 反应气组成为  $n(\text{C}_3\text{H}_8):n(\text{O}_2):n(\text{N}_2) = 1:2:1:4$ . 空速 7 200 ml/(g·h). 原料气和

反应尾气用 GC-950 型气相色谱仪(上海海欣色谱仪器有限公司)在线检测. 用涂覆有角鲨烷的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 色谱柱和碳分子筛柱并联检测 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, CH<sub>4</sub>, CO 和 CO<sub>2</sub>, TCD 检测器; 用 GDX-103 色谱柱检测丙烯醛、丙醛、丙酮和乙醛等含氧有机产物, FID 检测器. 反应尾气在进入色谱取样阀前保持为 120 °C, 以防止反应产物冷凝.

### 1.3 催化剂的表征

BET 实验在 Tristar 3000 型吸附仪上进行, 用 -196 °C 下 N<sub>2</sub> 吸附法测定. 催化剂预先在 300 °C 下抽空处理 2 h. XRD 实验在 Rigaku Rotflex D/max-C 型 X 射线衍射仪上进行, Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 0.15406$  nm) 射线源, 管压 40 kV, 管流 30 mA, 扫描速率  $^\circ/\text{min}$ . Raman 光谱用 Renishaw UV-Vis Raman System 1000 型拉曼光谱仪测定. 光源为 He-Cd 激光器 ( $\lambda = 325$  nm), 激光功率 5 mW, CCD 检测器. XPS 实验在美国 Physical Electronics 公司 PHI Quantumr 2000 型 ESCA 能谱仪上进行, 以表面污染碳的 C 1s ( $E_b = 284.6$  eV) 为内标. 程序升温还原实验在自建的 TPR-色谱(TCD 检测器)装置上进行. 催化剂(20 mg)预先在 100 °C 下用 20% O<sub>2</sub>-80% N<sub>2</sub> 混合气(20 ml/min)处理 30 min, 然后切换成 5% H<sub>2</sub>-95% Ar 混合气(20 ml/min)吹扫至基线平稳, 进行程序升温还原反应(10 °C/min). 红外光谱用美国 PE 公司 Spectrum 2000 型 FT-IR 光谱仪(MCT-B 检测器)测定. 仪器分辨率 4 cm<sup>-1</sup>, 扫描累加 16 次. 催化剂预先在 O<sub>2</sub> 气氛中升温至 400 °C, 并恒温处理 1 h, 抽真空后降至 150 °C 并摄催化剂的背景谱. 待降至 100 °C 时吸附吡啶 15 min 后抽真空, 然后升至 150 °C 并摄谱.

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的催化性能

表 1 为不同催化剂样品对丙烷选择氧化制丙烯醛反应的催化性能. 丙烷气相反应的程度很低, 可忽略不计. 由表 1 可以看出, MoO/SiO<sub>2</sub> 催化剂上主要生成 CO<sub>x</sub> 和丙烯, 丙烯醛的选择性较低. 添加 Bi 组分可提高丙烯醛的选择性, 添加 Te 组分则可进一步提高丙烯醛的选择性. 这可能是由于 Te 组分比 Bi 组分具有更好的对丙烯脱  $\alpha$ H 的能力; 此外, TeO 物种被认为是丙烯进一步转化的活性中心的一部分<sup>[2,5]</sup>. VO/SiO<sub>2</sub> 催化剂具有很高的丙烷转化率, 在 Mo 基催化剂中添加 V 组分能显著提高丙

烷转化率. 随着 Mo/V 比的降低, MoVBiTeO/SiO<sub>2</sub> 催化剂上的丙烷转化率呈逐渐升高的趋势, 当  $n(\text{Mo})/n(\text{V}) < 6$  时丙烷转化率变化不大. 但是, 添加 V 组分在一定程度上降低了丙烯醛选择性. 总

体上看, 合适的 Mo/V 比可以使催化剂在具有较高活性的条件下获得较高的丙烯醛选择性. 当  $n(\text{Mo})/n(\text{V}) = 6$  时, MoVBiTeO/SiO<sub>2</sub> 催化剂具有最佳的催化性能(丙烯醛收率为 9.7%).

表 1 不同催化剂样品对丙烷选择氧化制丙烯醛反应的催化性能

Table 1 Catalytic performance of different catalyst samples for selective oxidation of propane to acrolein

Sample	$n(\text{Mo})/n(\text{V})$	$A/(\text{m}^2/\text{g})$	$X(\text{C}_3\text{H}_8)/\%$	Selectivity ( $x/\%$ )					$Y(\text{Acr})/\%$	SA ( $\mu\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ )
				Acr	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	CO <sub>x</sub>	C <sub>1-2</sub>	Oxy		
VO/SiO <sub>2</sub>	—	240	34.0	0.3	30.4	61.9	8.6	1.0	0.2	—
MoO/SiO <sub>2</sub>	—	150	19.7	9.8	20.8	56.4	11.4	4.4	1.9	—
MoBiO/SiO <sub>2</sub>	—	133	17.4	19.6	16.0	54.1	8.9	1.4	3.4	—
MoBiTeO/SiO <sub>2</sub>	∞	158	12.9	39.6	10.4	34.3	6.4	1.8	5.1	0.32
MoVBiTeO/SiO <sub>2</sub>	8	137	26.7	28.4	9.4	49.4	13.9	0.4	7.6	0.75
	6	93	33.9	28.5	11.4	44.6	12.4	0.7	9.7	1.41
	4	89	35.6	24.8	10.8	47.1	14.8	0.8	8.8	1.55
	2	117	34.9	16.7	14.9	51.8	16.5	1.2	5.8	1.16
VBiTeO/SiO <sub>2</sub>	0	240	34.6	10.4	25.9	51.7	15.4	0.6	3.6	0.56

Reaction conditions: feed composition  $n(\text{C}_3\text{H}_8):n(\text{O}_2):n(\text{N}_2) = 1:2:14$ , GHSV = 7200 ml/(g·h),  $m(\text{cat}) = 100$  mg,  $\theta = 550$  °C.

Acr — acrolein; CO<sub>x</sub> — CO, CO<sub>2</sub>; C<sub>1-2</sub> — CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>; Oxy — PrOH, Me<sub>2</sub>CO, MeCHO; SA — specific activity.

由表 1 还可以看出, 在 MoBiTeO/SiO<sub>2</sub> 催化剂中添加 V 组分后催化剂比表面积减小. 当  $n(\text{Mo})/n(\text{V}) = 4$  时, 样品的比表面积最小; 继续增加 V 组分, 样品的比表面积又增大. 这说明随着化学组成的改变催化剂表面结构发生了变化.

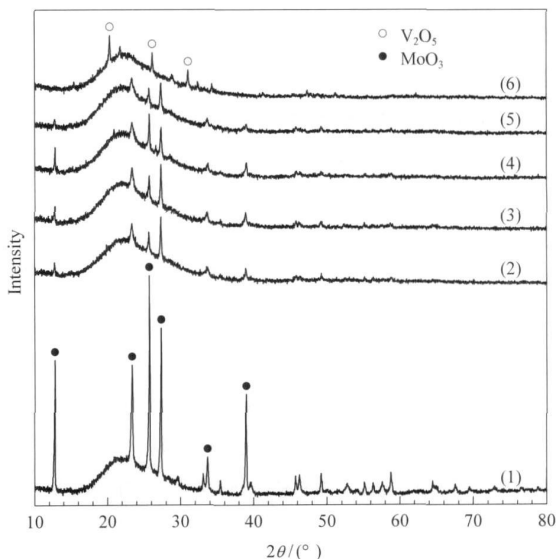
为了更好地揭示表面结构对催化性能的影响, 我们进一步考察了催化剂比活性与化学组成之间的关系, 结果列于表 1. 随着 Mo/V 比降低, 催化剂的比活性(丙烷反应速率, 即单位面积催化剂上单位时间内丙烷转化的摩尔量)先逐渐增大后逐渐减小, 当  $n(\text{Mo})/n(\text{V}) = 4$  时催化剂的比活性最高.

## 2.2 催化剂的 XRD 结果

图 1 为不同 MoVBiTeO/SiO<sub>2</sub> 催化剂样品的 XRD 谱. 可以看出, MoBiTeO/SiO<sub>2</sub> 样品在  $2\theta = 12.7^\circ, 23.3^\circ, 25.7^\circ, 27.3^\circ, 33.7^\circ$  和  $38.9^\circ$  处有较强的 MoO<sub>3</sub> 晶相(JCPDS 005-0508)衍射峰. 与此类似, 在其他 MoVBiTeO/SiO<sub>2</sub> 样品中也只观察到 MoO<sub>3</sub> 物种, 但其衍射峰强度显著减弱. 这表明添加 V 组分可促进 MoO<sub>3</sub> 分散. 随着 Mo/V 比的减小, MoO<sub>3</sub> 晶相的衍射峰强度逐渐降低. VBiTeO/SiO<sub>2</sub> 催化剂样品在  $2\theta = 20.3^\circ, 26.1^\circ$  和  $31.1^\circ$  处有尖锐的峰, 可归属为 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 晶相(JCPDS 041-1426). 图中未观察到含 Bi 或 Te 氧化物的衍射峰, 可能是 Bi 或 Te 组分含量太少的缘故.

## 2.3 催化剂的 Raman 结果

图 2 为不同 MoVBiTeO/SiO<sub>2</sub> 催化剂样品的

图 1 不同 MoVBiTeO/SiO<sub>2</sub> 催化剂样品的 XRD 谱Fig 1 XRD patterns of different MoVBiTeO/SiO<sub>2</sub> samples  $n(\text{Mo})/n(\text{V})$ : (1) ∞, (2) 8, (3) 6, (4) 4, (5) 2, (6) 0

Raman 光谱. 可以看出, VBiTeO/SiO<sub>2</sub> 样品在 1033 和 1002  $\text{cm}^{-1}$  处有 2 个 Raman 峰, 可分别归属为表面分离的四配位钒氧物种中  $\text{V}=\text{O}$  和  $\text{V}_2\text{O}_5$  中  $\text{V}=\text{O}$  的振动峰<sup>[6]</sup>. 这表明样品除有  $\text{V}_2\text{O}_5$  晶相外还有与载体直接键合的  $\text{O}=\text{V}(\text{O}-\text{Si})_3$  物种, 而该物种对丙烷氧化脱氢具有活性<sup>[7]</sup>. 在 MoVBiTeO/SiO<sub>2</sub> 中有 MoO<sub>3</sub> 和多钼酸盐的 Raman 谱峰<sup>[8]</sup> 而四配位钒氧物种则仅能在 V 含量较高的

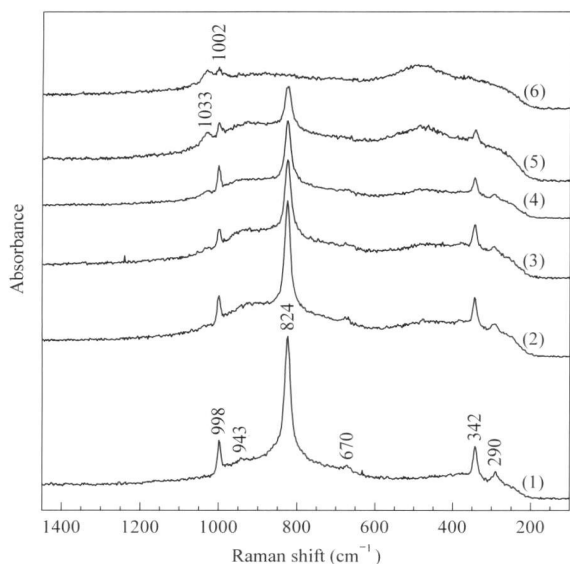


图 2 不同 MoVBiTeO/SiO<sub>2</sub> 催化剂样品的 Raman 谱

Fig 2 Raman spectra of different MoVBiTeO/SiO<sub>2</sub> samples  
 $n(\text{Mo})/n(\text{V})$ : (1)  $\infty$ , (2) 8, (3) 6, (4) 4, (5) 2, (6) 0

样品中观察到. 当  $n(\text{Mo})/n(\text{V}) \geq 6$  时, 样品中只检测到 MoO<sub>3</sub> 和多钼酸盐物种.

## 2.4 催化剂的 XPS 结果

表 2 为不同 MoVBiTeO/SiO<sub>2</sub> 催化剂样品的 XPS 结果. 可以看出, Mo 3d<sub>5/2</sub> 的  $E_b = 232.2 \sim 232.4$  eV. 但是, MoO<sub>2</sub> 中 Mo 3d<sub>5/2</sub> 的  $E_b = 229.6$  eV, 而 Mo<sup>5+</sup> 和 Mo<sup>6+</sup> 中 Mo 3d<sub>5/2</sub> 的  $E_b$  值分别为 232.0 和 232.6 eV<sup>[9]</sup>. 这说明样品中的 Mo 尽管主要以 MoO<sub>3</sub> 形式存在, 但由于各元素之间相互作用或配位环境不同, Mo 3d<sub>5/2</sub> 的  $E_b$  值向低结合能方向位移. Bi 4f<sub>7/2</sub> 的  $E_b = 159.4 \sim 159.1$  eV, 可归属为 Bi<sup>3+</sup><sup>[10]</sup>. Te 3d<sub>5/2</sub> 的  $E_b = 576.0 \sim 576.5$  eV, 可归属为 Te<sup>4+</sup><sup>[11]</sup>. V 2p<sub>3/2</sub> 的  $E_b = 516.6 \sim 516.9$  eV. 但是, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 和 VO<sub>2</sub> 中 V 2p<sub>3/2</sub> 的  $E_b$  值分别为 517.1 和 516.0 eV<sup>[12]</sup>. 这说明样品中的 V 主要以 V<sup>5+</sup> 存在, 与 XRD 及 Raman 表征结果相符合.

表 2 不同 MoVBiTeO/SiO<sub>2</sub> 催化剂样品的 XPS 结果

Table 2 XPS results of different MoVBiTeO/SiO<sub>2</sub> samples

$n(\text{Mo})/n(\text{V})$	$E_b/\text{eV}$			
	Mo 3d <sub>5/2</sub>	V 2p <sub>3/2</sub>	Bi 4f <sub>7/2</sub>	Te 3d <sub>5/2</sub>
$\infty$	232.4	—	159.4	576.5
8	232.2	516.8	159.2	576.1
6	232.2	516.6	159.2	576.2
4	232.3	516.6	159.1	576.0
2	232.2	516.8	159.2	576.4
0	—	516.9	159.3	576.3

图 3 为不同 MoVBiTeO/SiO<sub>2</sub> 催化剂样品的 XPS 谱. 可以看出, 当  $n(\text{Mo})/n(\text{V}) = 4$  时, 样品除有 516.6 eV 处的主峰外, 还在 515.9 eV 处有肩峰, 可归属为 V<sup>4+</sup> 中的 V 2p<sub>3/2</sub>, 表明此时样品中同时存在 V<sup>4+</sup> 和 V<sup>5+</sup>. 随着 Mo/V 比的增大, V<sup>4+</sup> 肩峰强度逐渐减弱, 同时主峰向高结合能方向位移. 当  $n(\text{Mo})/n(\text{V}) = 8$  时, 已无明显的 V<sup>4+</sup> 峰. 可见, 催化剂中 V<sup>4+</sup> 的含量会随 Mo/V 比的不同而改变.

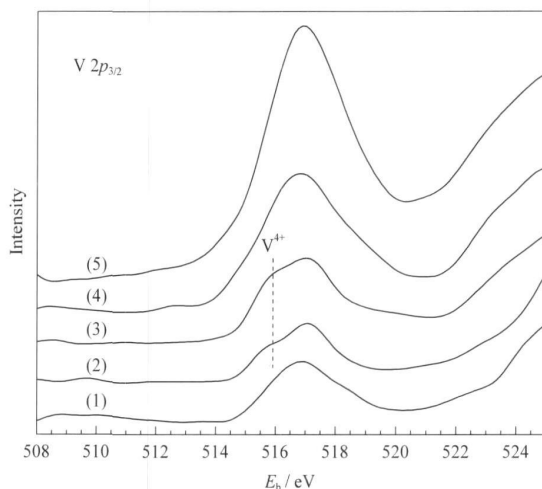


图 3 不同 MoVBiTeO/SiO<sub>2</sub> 催化剂样品的 XPS 谱

Fig 3 XPS profiles of different MoVBiTeO/SiO<sub>2</sub> samples  
 $n(\text{Mo})/n(\text{V})$ : (1) 8, (2) 6, (3) 4, (4) 2, (5) 0

通过对各催化剂样品中 V 2p<sub>3/2</sub> 峰进行拟合, 可得到 V<sup>4+</sup> 的相对浓度(摩尔分数). 从表 3 可以看出, 随着 Mo/V 比的增大, 样品中 V<sup>4+</sup> 的摩尔分数先增大后减小. 当  $n(\text{Mo})/n(\text{V}) = 4$  时, V<sup>4+</sup> 的摩尔分数有最大值.

表 3 不同 MoVBiTeO/SiO<sub>2</sub> 催化剂样品中 V<sup>4+</sup> 的相对浓度

Table 3 Relative concentration of V<sup>4+</sup> in different MoVBiTeO/SiO<sub>2</sub> samples

$n(\text{Mo})/n(\text{V})$	8	6	4	2	0
$x(\text{V}^{4+})/\%$	0.18	0.31	0.40	0.25	0.17

## 2.5 催化剂的还原性质

图 4 为不同 MoVBiTeO/SiO<sub>2</sub> 催化剂样品的 H<sub>2</sub>TPR 谱. 可以看出, MoO/SiO<sub>2</sub> 催化剂在 590, 662 和 741 °C 处有 3 个还原峰. 可将前 2 个峰归属为 MoO<sub>3</sub> → MoO<sub>2</sub>, 后 1 个峰属为 MoO<sub>2</sub> → Mo<sup>[13]</sup>. VO/SiO<sub>2</sub> 催化剂在 590 °C 处有 1 个还原峰, 可归属为 V<sup>5+</sup> → V<sup>3+</sup><sup>[14]</sup>. VBiTeO/SiO<sub>2</sub> 催化剂在 539 °C 处出现新还原峰, 同时 590 °C 左右处还原峰强度减弱.

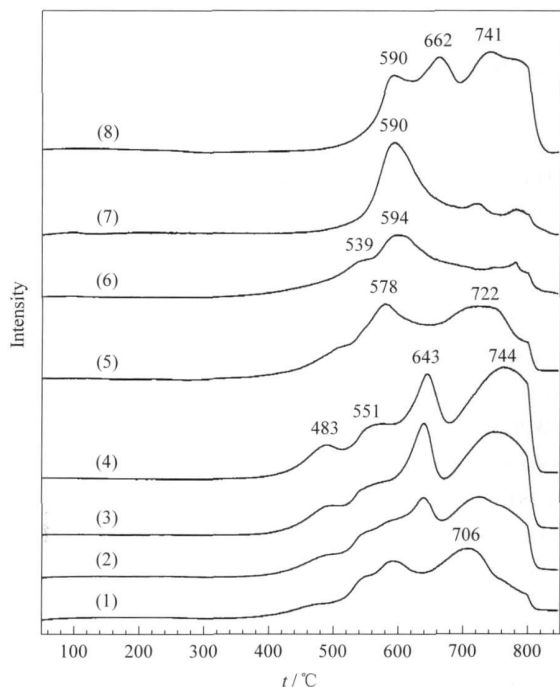


图 4 不同 MoVBiTeO/SiO<sub>2</sub> 催化剂样品的 H<sub>2</sub>-TPR 谱  
 Fig 4 H<sub>2</sub>-TPR profiles of different MoVBiTeO/SiO<sub>2</sub> samples  
 n(Mo)/n(V): (1) ∞, (2) 8, (3) 6, (4) 4, (5) 2,  
 (6) 0, (7) VO/SiO<sub>2</sub>, (8) MoO/SiO<sub>2</sub>

这表明催化剂中添加 Bi 和 Te 助剂后, 出现易还原物种, 同时难还原物种的量有所减少. 对于 MoVBiTeO/SiO<sub>2</sub> 样品, 其还原峰峰形及峰温与 VBiT eO/SiO<sub>2</sub> 样品有较大的差别. 当 n(Mo)/n(V) = 2 时, 催化剂样品的还原峰向低温方向位移. 这表明催化剂的低温可还原性增强. 同时, 在 722 °C 左右出现 MoO<sub>3</sub> 物种的还原峰. 当 n(Mo)/n(V) = 4 时, 样品在 483, 551, 643 和 744 °C 处出现 4 个还原峰. 随着 Mo/V 比的进一步增大, 还原峰峰温变化不大, 但低温还原峰(483 °C) 强度明显减弱, 表明催化剂的低温可还原性降低.

### 2.6 催化剂的 FT-IR 结果

图 5 为不同 MoVBiT eO/SiO<sub>2</sub> 催化剂样品吸附吡啶的红外光谱. 可以看出, 在 VBiT eO/SiO<sub>2</sub> 催化剂上同时具有 L 酸(1451, 1612 cm<sup>-1</sup>) 和 B 酸(1542 cm<sup>-1</sup>)<sup>[15]</sup>. 随着 Mo/V 比的增大, 催化剂样品在 1542 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰变化不大, 但 1451 和 1612 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰逐渐增强, 表明样品中 L 酸逐渐增多.

我们分别计算了对应于 L 酸位(1451 cm<sup>-1</sup>) 和 B 酸位(1542 cm<sup>-1</sup>) 吸附的吡啶的峰面积, 结果列于表 4. 可以看出, 随着 Mo/V 比的增大, L/B 值逐

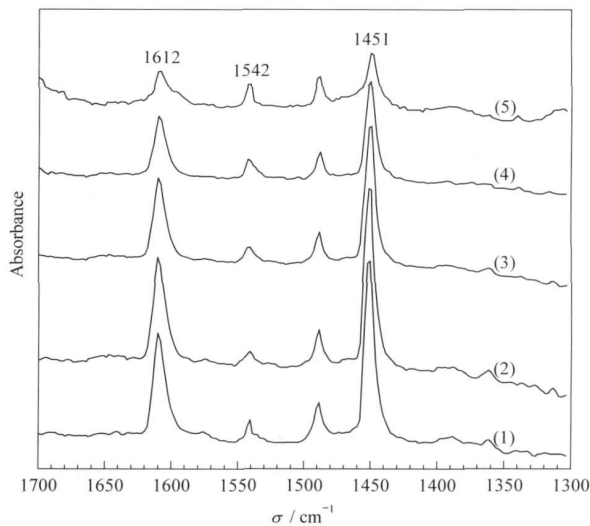


图 5 不同 MoVBiT eO/SiO<sub>2</sub> 催化剂样品吸附吡啶的红外光谱  
 Fig 5 FT-IR spectra of pyridine adsorbed on different MoVBiT eO/SiO<sub>2</sub> samples at 150 °C  
 n(Mo)/n(V): (1) ∞, (2) 6, (3) 4, (4) 2, (5) 0

渐增大. 这说明样品中 B 酸位的比重逐渐减小, 而 L 酸位的比重逐渐增加. 显然, Mo 组分更易形成 L 酸, 而 V 组分与 B 酸关联更多.

表 4 不同 MoVBiT eO/SiO<sub>2</sub> 催化剂样品吸附吡啶的红外峰面积  
 Table 4 IR peak area of pyridine adsorbed on different MoVBiT eO/SiO<sub>2</sub> samples

n(Mo)/n(V)	Peak area		L/B
	1542 cm <sup>-1</sup> (B)	1451 cm <sup>-1</sup> (L)	
0	0.08	0.29	3.63
2	0.08	0.51	6.38
4	0.07	0.71	10.0
6	0.06	0.92	15.3
∞	0.03	0.96	32.0

以上 XRD, XPS 和 H<sub>2</sub>-TPR 结果表明, MoVBiT eO/SiO<sub>2</sub> 催化剂中添加 V 后, 催化剂的还原峰峰形和峰温都有较大的变化. 这说明催化剂中的 Mo 和 V 之间可能存在相互作用, 并因此影响了它们的存在形态. 这些结构形态的变化可能是导致 MoVBiT eO/SiO<sub>2</sub> 对丙烷选择氧化制丙烯醛反应催化性能提高的主要原因.

考虑到 Mo 和 V 均具有较强的氧化还原能力 (Mo<sup>6+</sup>/Mo<sup>5+</sup> 的氧化还原电位约为 0.3 eV, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/VO<sub>2</sub><sup>+</sup> 的氧化还原电位约为 0.96 eV), 而且两者都具有较高的储氧和释氧能力. 因此, 作为 MoVBiT eO/SiO<sub>2</sub> 催化剂中的两种主要组分, Mo 和 V 之间发生相互作用, 并在反应过程中可能形成氧

化还原循环( $V^{5+} + Mo^{5+} \leftrightarrow V^{4+} + Mo^{6+}$ )<sup>[16,17]</sup>. 这一过程将促进催化剂中的电子和 O 物种的传递, 使催化剂的低温可还原性增大, 催化活性提高. 此结果与  $H_2$ TPR 及 XPS 表征结果相符. 当  $n(Mo)/n(V) = 4$  时, 催化剂中  $V^{4+}$  的相对浓度最大, 低温可还原性最高, 同时具有最高的丙烷反应速率.

催化剂的表面酸性是影响催化剂催化活性和产物选择性的一个重要因素之一. Mo 组分有利于形成 L 酸, 而 V 组分有利于形成 B 酸. 随着 Mo/V 比的增大, 催化剂中的 L 酸逐渐增加. 研究表明, L 酸主要负责对弱 L 碱丙烯等在催化剂表面的吸附<sup>[18]</sup>. 中等强度的 L 酸可以使中间体丙烯在催化剂表面停留合适的时间, 既可保证被及时氧化为丙烯醛, 又可避免被深度氧化. 因此, 中等强度的 L 酸是获得高丙烯醛选择性的前提. 目前, 一般认为 B 酸与烷烃中 C-H 键的活化有关, 容易引起烃裂解和中间体丙烯及产物丙烯醛的深度氧化, 不利于丙烯醛的生成<sup>[19,20]</sup>. V 组分可促进 B 酸位的形成, 因此低 Mo/V 比的催化剂上丙烯醛的选择性较低.

### 3 结论

在 MoBiTeO/SiO<sub>2</sub> 催化剂中添加 V 组分时, 催化剂的低温可还原性和催化活性明显提高. 由于 V 组分具有较强的氧化性, Mo 与 V 之间具有较强的相互作用, 从而形成氧化还原循环( $V^{5+} + Mo^{5+} \leftrightarrow V^{4+} + Mo^{6+}$ ), 导致催化剂具有较高的催化活性. 添加 V 组分会使催化剂中 B 酸增多, 降低丙烯醛选择性. 因此, 适宜的 Mo/V 比才能使催化剂具有最佳的催化性能.

### 参 考 文 献

- Bettahar M M, Costentin G, Savary L, Lavalley J C. *Appl Catal A*, 1996, **145**(1/2): 1
- 何益明, 伊晓东, 章小兵, 应方, 黄传敬, 翁维正, 万惠霖. 催化学报(He Y M, Yi X D, Zhang X B, Ying F, Huang Ch J, Weng W Zh, Wan H L. *Chin J Catal*), 2007, **28**(2): 112
- 何益明, 伊晓东, 黄传敬, 应方, 章小兵, 翁维正, 万惠霖. 物理化学学报(He Y M, Yi X D, Huang Ch J, Ying F, Zhang X B, Weng W Zh, Wan H L. *Acta Phys Chim Sin*), 2007, **23**(6): 851
- Huang Ch J, Jin Y X, Ying F, Wan H L. *Chem Lett*, 2006, **35**(6): 606
- Grasselli R K. *Top Catal*, 2001, **15**(2-4): 93
- Luan Z H, Meloni P A, Czernuszewicz R S, Kevan L. *J Phys Chem B*, 1997, **101**(44): 9046
- Blasco T, Nieto J M L. *Appl Catal A*, 1997, **157**(1/2): 117
- Williams C C, Ekerdt J G, Jehng J M, Harcastle F D, Turek A M, Wachs I E. *J Phys Chem*, 1991, **95**(22): 8781
- Asakura K, Nakatani K, Kubota T, Iwasawa Y. *J Catal*, 2000, **194**(2): 309
- Ayame A, Uchida K, Iwataya M, Miyamoto M. *Appl Catal A*, 2002, **227**(1/2): 7
- Bahl M K, Watson R L, Irgolic K J. *J Chem Phys*, 1977, **66**(12): 5526
- Asakura K, Nakatani K, Kubota T, Iwasawa Y. *J Catal*, 2000, **194**(2): 309
- Arena F, Parmaliana A. *J Phys Chem*, 1996, **100**(51): 19994
- Liu Y M, Cao Y, Yi N, Feng W L, Dai W L, Yan Sh R, He H Y, Fan K N. *J Catal*, 2004, **224**(2): 417
- Keänen J, Auroux A, Ek S, Niinisö L. *Appl Catal A*, 2002, **228**(1/2): 213
- Jiang H C, Lu W M, Wan H L. *J Mol Catal A*, 2004, **208**(1/2): 213
- Jiang H C, Lu W M, Wan H L. *Catal Commun*, 2004, **5**(1): 29
- Grzybowska Swierkosz B. *Top Catal*, 2000, **11/12**(1-4): 23
- Abello M C, Gomez M F, Ferretti O. *Appl Catal A*, 2001, **207**(1/2): 421
- Bandiera J, Dufaux M, Taarit Y B. *Appl Catal A*, 1997, **148**(2): 283

(Ed WGZh)