

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn丙烷选择氧化制丙烯醛 MoBiTeO/SiO₂ 催化剂中 Te 组分的作用

何益明 伊晓东 黄传敬 应方 章小兵 翁维正* 万惠霖*

(厦门大学化学化工学院化学系, 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005)

摘要: 用浸渍法制备了一系列不同 Te 含量的 MoBiTeO/SiO₂ 催化剂, 并用 XRD、Raman、XPS、NH₃-TPD、吡啶吸附 FT-IR 和催化剂性能评价等方法考察了 Te 组分对催化剂的结构、酸性及其丙烷选择氧化制丙烯醛性能的影响。结果表明, 催化剂中 Mo 氧化物与 Te 氧化物之间发生了相互作用, 通过形成 Mo—O—Te 桥氧键生成了 Te 多钼酸盐物种, 在一定程度上分散了 Mo-O 活性中心, 同时 TeO_x 具有脱除丙烯 α-H、插氧并将其转化为丙烯醛的功能, 因此, 在 MoBiO/SiO₂ 催化剂中添加 Te 组分使丙烯醛选择性有显著的提高。但是 Te 的加入同时也使催化剂中 B 酸增强, 这不利于丙烯醛生成。因此, Te 添加量有一最佳范围, n_{Te}/n_{Mo} 为 0.05- 0.1 时催化剂具有较好的催化性能。

关键词: 丙烷; 丙烯醛; 选择氧化; Te; 酸性

中图分类号: O643

Role of Te on Selective Oxidation of Propane to Acrolein over MoBiTeO/SiO₂ CatalystsHE Yi-Ming YI Xiao-Dong HUANG Chuan-Jing YING Fang
ZHANG Xiao-Bing WENG Wei-Zheng* WAN Hui-Lin*

(State Key Laboratory for Physical Chemistry of the Solid Surfaces, Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian Province, P. R. China)

Abstract: A series of MoBiTeO/SiO₂ catalysts with different Te contents was prepared by impregnation method. Effect of Te on the catalysts structure, acidity and catalytic performance for selective oxidation of propane to acrolein was investigated by XRD, Raman, XPS, NH₃-TPD, FT-IR, and performance evaluation techniques. The results indicated that by forming Mo—O—Te bond with the Mo species, tellurium component in the catalyst improved the dispersion of Mo oxide species that would be favorable to the formation of isolate active sites on the catalysts. Besides, Te could be the centers for α-H abstraction of propene and O-insertion to allyl species. So, the addition of Te to MoBiO/SiO₂ catalyst promoted the acrolein selectivity greatly. However, the addition of tellurium also could contribute the formation of B acid sites in MoBiTeO/SiO₂ catalysts that had been proved to be harmful to the generation of acrolein. Therefore, there existed an optimal scale for the amount of Te-content in the MoBiTeO/SiO₂ catalysts. When the n_{Te}/n_{Mo} ratio was 0.05- 0.1, the catalyst showed the best catalytic performance.

Key Words: Propane; Acrolein; Selective oxidation; Te; Acidity

丙烷选择氧化制丙烯醛是低碳烷烃优化利用的一个重要反应, 因其潜在的应用前景和理论研究意义日益引起人们的重视。但是, 由于产物丙烯醛比较活泼, 在丙烷有氧转化的条件下, 容易导致活泼中间

体以及目标产物的深度氧化, 目前报道的丙烷氧化制丙烯醛催化剂的催化性能一般不高。因而, 阐明丙烷选择氧化催化剂的组成、结构与催化性能之间的关系, 对开发高选择性和高活性的催化剂具有重要

Received: November 6, 2006; Revised: December 26, 2006; Published on Web: April 26, 2007.

* Corresponding authors. Email: hlwan@xmu.edu.cn, wzwen@xmu.edu.cn; Tel/Fax: +86592-2183047.

国家重点基础研究发展规划项目(2005CB221408), 国家自然科学基金(20433030, 20021002, 20423002)和福建省科技重大专项(2005HZ01-3)资助

意义.

文献报道的丙烷选择氧化制丙烯醛催化剂大都是Mo基或/和V基氧化物. 如Moro-oka等^[1,2]报道的AgBiMoVO催化剂, Ag的加入明显提高了催化剂的丙烯醛选择性, 其原因可能是Ag⁺部分取代了Bi³⁺, 促进了体相中晶格氧的流动. 张昕等^[3]报道了CeAg-MoPO催化剂, 发现添加适量的Ce助剂能改善催化剂的可还原性, 并调变了催化剂中Mo⁶⁺/Mo⁵⁺比例, 有利于丙烷选择氧化生成丙烯醛. Te在烯烃的选择氧化反应中是一种常用的助剂^[4], 近年来也报道了一些高性能含Te丙烷选择氧化催化剂^[5-7], 但是对于Te组分作用的认识还不是很全面. 本文制备了一系列不同Te含量的MoBiTeO/SiO₂催化剂, 采用XRD、Raman、XPS、NH₃-TPD、吡啶吸附 FT-IR 技术研究了Te含量对催化剂结构和酸性的影响及其与催化剂性能之间的关系.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

MoBi_{0.05}Te_x/SiO₂(负载量: $(n_{\text{Mo}}+n_{\text{Bi}}+n_{\text{Te}})/n_{\text{S}}=6\%$, $n_{\text{Mo}} n_{\text{Bi}} n_{\text{Te}}=1.0.05 x$)催化剂采用分步浸渍法制备, 按比例称取定量的钼酸铵和硝酸铋, 溶于2 mol·L⁻¹的稀硝酸溶液中, 加入SiO₂浸渍5 h后在80 ℃烘干, 并在600 ℃焙烧2 h. 随后称取定量碲酸(以上药品均为分析纯, 上海试剂厂)溶于去离子水中, 加入已经负载有Mo、Bi的SiO₂浸渍5 h, 80 ℃烘干, 最后在600 ℃焙烧4 h即得催化剂. MoBi_x/SiO₂, MoO/SiO₂和TeO/SiO₂(负载量均为6%)催化剂同样采用浸渍法制备, 80 ℃烘干后在600 ℃焙烧4 h.

1.2 催化剂性能评价

催化剂性能评价在常压、连续流动固定床微型反应装置上进行. 石英直管反应器, 内径6 mm, 催化剂用量100 mg. 催化剂在反应气氛中程序升温至反应温度. 反应尾气在进入色谱取样阀前保持在120 ℃, 以防止反应产物冷凝. 原料气和反应尾气用气相色谱仪(GC-950型, 上海海欣色谱仪器有限公司)在线检测. 用涂覆了角鲨烷的Al₂O₃色谱柱和碳分子筛柱并联(TCD)检测C₃H₈、C₃H₆、C₂H₄、C₂H₆、CH₄、CO和CO₂, 用GDX-103色谱柱(FID)检测丙烯醛、丙醛、丙酮和乙醛等含氧有机产物. 反应30 min后采集反应数据.

1.3 催化剂的表征

BET实验在Tristar 3000吸附仪上进行, 催化

剂于300 ℃下抽空处理2 h, 然后在液氮温度下用N₂吸附法测定. XRD实验在PANalytical公司的X Pert Pro型X射线粉末衍射仪上进行, Cu K_α ($\lambda=0.15406$ nm), 管电压40 kV, 管电流30 mA, 扫描速率7 (°)·min⁻¹. Raman光谱实验在Renishaw UV-Vis Raman System 1000型拉曼光谱仪上进行, 光源为He-Cd激光器(λ 为315.5 nm), 激光输出功率为5 mW, CCD检测器. XPS实验在Physical Electronics Company Quantum-2000 Scanning ESCA Microprobe能谱仪上进行, 以表面污染碳的C 1s结合能284.6 eV为内标.

NH₃-TPD实验在自建TPD-MS装置上进行. 尾气用Omin-Star四极质谱在线检测. 催化剂用量200 mg. 实验前催化剂在300 ℃下处理2 h以除去吸附在催化剂表面的水分, 然后降至室温通氨气吸附饱和. 实验时在100 ℃下通Ar气(20 mL·min⁻¹)吹扫除去物理吸附的NH₃直至基线平稳, 再以10 ℃·min⁻¹的速率进行程序升温脱附实验.

吡啶吸附 FT-IR 光谱实验在美国PE公司的Spectrum 2000 FT-IR光谱仪上进行(MCT-B检测器, 谱图分辨率4 cm⁻¹, 扫描16次). 催化剂吸附吡啶前先在氧气氛中升温至400 ℃并恒温处理1 h, 抽真空后降温至一定温度并摄催化剂背景谱, 待降温至100 ℃, 吸入吡啶15 min后抽真空, 然后升温至一定温度并摄谱.

2 结果与讨论

2.1 Mo基和MoBi基氧化物催化剂的丙烷选择氧化制丙烯醛性能

Mo基和MoBi基氧化物催化剂的丙烷选择氧化制丙烯醛性能列于表1. 由表1可知, 在反应条件下可基本排除丙烷气相氧化脱氢反应的影响. 在MoO/SiO₂催化剂上丙烷氧化主要生成CO_x、丙烯和少量丙烯醛. 在MoO/SiO₂催化剂中添加Bi组分后, 随着Bi含量的增加, 丙烯醛选择性随之提高而丙烷转化率逐渐降低. 从产率看, 当Bi/Mo原子比为0.05时, 催化剂有较好的反应性能. 在MoBi_{0.05}/SiO₂催化剂的基础上进一步考察了Te的添加对催化剂性能的影响. 加入Te后丙烯醛选择性显著提高, 而丙烯和CO_x选择性降低, 表明Te的添加促进中间产物丙烯向丙烯醛转化. 但随着催化剂中Te组分含量的进一步增加, 丙烯醛和CO_x选择性分别逐渐降低和升高, Te/Mo原子比为0.1时得到丙烯醛选

表 1 Mo 基和 MoBi 基氧化物催化剂的丙烷选择氧化制丙烯醛性能

Table 1 Catalytic performance of Mo oxide and MoBi mixed oxide based catalysts in selective oxidation of propane to acrolein

Catalyst	Conv. (%)	Selectivity(%)					Y _{ACR} (%)
		ACR	C ₃ H ₆	CO _x	C ₁₋₂	Oxy.	
^a Quartz sand	trace	-	trace	-	trace	-	-
MoO/SiO ₂	19.7	9.8	20.8	56.4	8.6	4.4	1.9
MoBi _{0.05} /SiO ₂	17.4	19.6	16.0	54.1	8.9	1.4	3.4
MoBi _{0.1} /SiO ₂	16.0	19.8	18.4	53.5	7.6	0.7	3.1
MoBi _{0.2} /SiO ₂	14.2	21.6	17.8	49.8	9.2	1.6	3.0
MoBi _{1.0} /SiO ₂	9.5	26.4	13.2	44.7	13.2	2.5	2.5
MoBi _{0.05} Te _{0.05} /SiO ₂	13.1	32.9	13.7	42.4	10.5	0.5	4.3
MoBi _{0.05} Te _{0.07} /SiO ₂	12.9	39.6	10.4	34.3	13.9	1.8	5.1
MoBi _{0.05} Te _{0.1} /SiO ₂	12.3	40.1	9.3	36.0	13.5	1.1	4.9
MoBi _{0.05} Te _{0.2} /SiO ₂	11.7	35.2	8.6	43.0	12.0	1.2	4.1
MoBi _{0.05} Te _{0.5} /SiO ₂	10.2	34.5	4.6	46.8	12.8	1.3	3.5
MoBi _{0.05} Te _{1.0} /SiO ₂	9.6	32.5	4.3	49.3	13.3	0.6	3.1
TeO/SiO ₂	5.2	27.1	6.2	46.8	17.5	2.4	1.4

reaction conditions: V(C₃H₈)/V(O₂)/V(N₂)=1.2/1/4, 7200 mL · g⁻¹ · h⁻¹, T=550 °C; catalyst: 100 mg; ACR: acrolein; CO_x: CO+CO₂; C₁₋₂: CH₄+C₂H₆+C₂H₄; Oxy.: propanal+acetone+acetaldehyde; a: with the same volume of catalyst (about 0.2 mL)

择性的最大值. 与 Bi 一样, 随 Te 的添加及其含量增大, 丙烷转化率逐渐降低. 总体上看, 当 Te/Mo 为 0.05-0.1 时催化剂具有较好的性能.

反应温度对 MoBi_{0.05}Te_{0.05}/SiO₂ 催化剂性能的影响见表 2. 反应温度较低时丙烷转化率较低, 主要产物为丙烯和丙烯醛. 随着反应温度的升高, 丙烯和丙烯醛选择性逐渐降低, 而 CO_x 选择性增高, 但丙烷

表 2 反应温度对 MoBi_{0.05}Te_{0.05}/SiO₂ 催化剂性能的影响Table 2 Effect of reaction temperature on the catalytic performance of MoBi_{0.05}Te_{0.05}/SiO₂ catalyst

Catalyst	T/	Selectivity(%)					Conv. (%)	Y _{ACR} (%)
		ACR	C ₃ H ₆	CO _x	C ₁₋₂	Oxy.		
MoBi _{0.05} Te _{0.05} /SiO ₂	520	44.3	21.6	27.6	6.2	0.3	3.1	1.4
	530	42.7	17.3	31.3	7.9	0.8	5.2	2.2
	540	42.8	13.5	32.5	10.4	0.8	7.7	3.3
	550	39.6	10.4	34.3	13.9	1.8	12.9	5.1
	560	30.8	10.1	42.0	14.9	1.2	23.1	7.1
	570	29.8	5.6	46.2	18.0	0.4	28.9	8.6
	After 4 h	570	29.0	6.5	46.5	17.2	0.8	29.2
^a Quartz sand	570	3.8	51.5	10.8	7.0	26.9	13.2	0.5

reaction conditions: V(C₃H₈)/V(O₂)/V(N₂)=1.2/1/4, 7200 mL · g⁻¹ · h⁻¹; catalyst: 100 mg; a: with the same volume of catalyst (about 0.2 mL)

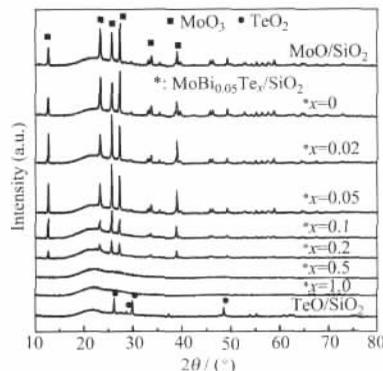
转化率的显著提高使丙烯醛收率增大. 570 °C 时丙烯醛收率为 8.6%, 在该温度下反应 4 h, 催化剂性能没有明显变化, 表明该反应条件下催化剂性能稳定. 但是, 从表 2 中的结果可以推论, 570 °C 时出现了较明显的气相反应. 这说明此时催化剂的性能是气相反应和催化剂表面催化反应的加合, 丙烷气相反应有效弥补了升温条件下催化剂上丙烯醛选择性的下降, 提高了丙烯醛收率.

2.2 催化剂 MoBi_{0.05}Te_x/SiO₂ 的 XRD 表征

图 1 是 MoBi_{0.05}Te_x/SiO₂、MoO/SiO₂ 和 TeO/SiO₂ 催化剂的 XRD 谱图. 所有催化剂在 15 °-30 ° 之间均出现一包峰, 对应于 SiO₂ 载体的衍射峰. TeO/SiO₂ 催化剂在 26.0 °; 29.9 °; 48.5 ° 等处出现了 α-TeO₂ 的衍射峰. MoO/SiO₂ 和 MoBi_{0.05}/SiO₂ 催化剂在 12.7 °; 23.2 °; 25.7 °; 27.3 °; 33.7 °; 38.7 ° 等处出现了 MoO₃ 晶体的衍射峰. 对于 MoBiTeO/SiO₂ 催化剂, 随着 Te 含量的增加, 可发现 MoO₃ 衍射峰强度逐渐减弱, 至 Te/Mo 原子比为 0.5 时, MoO₃ 的衍射峰消失, 表明 Te 的添加促进了钼氧化物在 SiO₂ 表面的分散. Te 物种的衍射峰一直未能观察到, 这可能是由于 MoBiTeO/SiO₂ 催化剂中的碲物种含量低且以高分散状态存在所致.

2.3 催化剂 MoBi_{0.05}Te_x/SiO₂ 的 Raman 表征

图 2 是 MoBi_{0.05}Te_x/SiO₂ 和 MoO/SiO₂ 催化剂的 Raman 光谱. MoO/SiO₂ 催化剂在 998, 824, 670 cm⁻¹ 出现了 MoO₃ 的拉曼峰^[8], 除 MoO₃ 外, MoBi_{0.05}/SiO₂ 催化剂还在 943 cm⁻¹ 处出现多钼酸盐物种的特征拉曼峰^[8]. 在 MoBi_{0.05}Te_x/SiO₂ 催化剂中, 随着 Te/Mo 原子比增大, 943 cm⁻¹ 附近的谱峰强度逐渐增强, 而 MoO₃ 的谱峰强度则逐渐减弱. Te/Mo 原子比为 0.5

图 1 催化剂 MoBi_{0.05}Te_x/SiO₂、MoO/SiO₂ 和 TeO/SiO₂ 的 XRD 谱Fig. 1 XRD patterns of MoBi_{0.05}Te_x/SiO₂, MoO/SiO₂ and TeO/SiO₂ catalysts

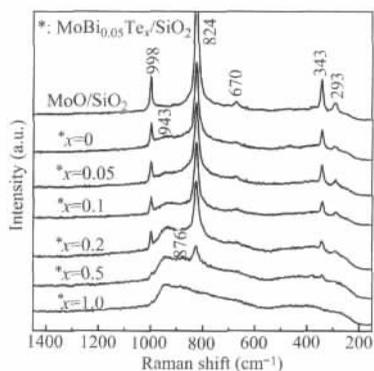


图2 催化剂 $\text{MoBi}_{0.05}\text{Te}_x/\text{SiO}_2$ 和 MoO/SiO_2 的 Raman 谱
Fig. 2 Raman spectra of $\text{MoBi}_{0.05}\text{Te}_x/\text{SiO}_2$ and MoO/SiO_2 catalysts

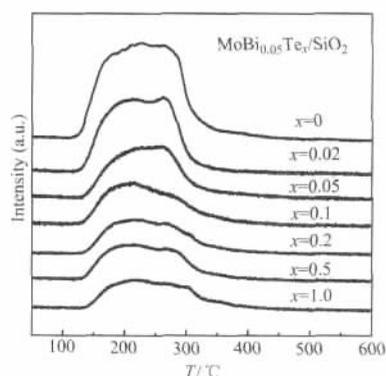


图3 催化剂 $\text{MoBi}_{0.05}\text{Te}_x/\text{SiO}_2$ 的 NH_3 -TPD 图
Fig. 3 NH_3 -TPD profiles of $\text{MoBi}_{0.05}\text{Te}_x/\text{SiO}_2$ catalysts

时, 876 cm^{-1} 附近出现新的多钼酸盐的拉曼峰^[9], MoO_3 的拉曼峰则在Te/Mo原子比为1.0时消失. 由此可以看出, 在 $\text{MoBi}_{0.05}/\text{SiO}_2$ 催化剂中添加定量的Te后, 钼氧化物和Te氧化物之间可能发生了相互作用, 形成了Mo—O—Te桥氧键导致 MoO_3 活性中心分离, 从而抑制了 MoO_3 的生成. 这个结果与XRD实验一致.

2.4 催化剂 $\text{MoBi}_{0.05}\text{Te}_x/\text{SiO}_2$ 的 BET 和 XPS 表征

催化剂 $\text{MoBi}_{0.05}\text{Te}_x/\text{SiO}_2$ 的比表面积和 XPS 结果见表 3. 由表可知在 $\text{MoBi}_{0.05}/\text{SiO}_2$ 催化剂中添加少量的 Te ($n_{\text{Te}}/n_{\text{Mo}}=0.05$), 催化剂的比表面积增大, 但是随着 Te 含量的进一步增加, 催化剂的比表面积显著下降. Mo $3d_{5/2}$ 的结合能在 $232.3\text{--}232.6\text{ eV}$ 之间, Bi $4f_{7/2}$ 的结合能在 $159.4\text{--}159.6\text{ eV}$ 之间, 根据文献可分别归属为 Mo^{6+} 和 Bi^{3+} ^[9,10]. Te $3d_{5/2}$ 的电子结合能在 $576.1\text{--}576.5\text{ eV}$ 之间, 由文献可知, Te^{4+} 和 Te^{6+} 的 $3d_{5/2}$ 结合能分别为 576.2 eV 和 577.3 eV ^[11]. 因此, 催化剂表面 Te 元素的价态应以 TeO_2 或 $[\text{—OTe}_2\text{O}_3\text{—}]$ 结构形式^[12] 存在的 +4 价为主. 表 3 也列出了催化剂表面各元素的原子比. 由表可见, 随着 Te 含量的增加, Mo/Si 以及 Bi/Si 原子比逐渐降

表 3 MoBi 基氧化物催化剂比表面积和 XPS 表征结果
Table 3 Binding energy of Bi, Mo, Te and surface atomic ratio of the MoBi oxide based catalysts

Catalyst	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	E_{B}/eV			Surface atomic ratio(%)		
		Mo $3d_{5/2}$	Bi $4f_{7/2}$	Te $3d_{5/2}$	Mo/Si	Bi/Si	Te/Si
$\text{MoBi}_{0.05}/\text{SiO}_2$	133	232.3	159.5	-	4.4	0.3	-
$\text{MoBi}_{0.05}\text{Te}_{0.05}/\text{SiO}_2$	158	232.4	159.3	576.5	3.6	0.18	0.6
$\text{MoBi}_{0.05}\text{Te}_{0.1}/\text{SiO}_2$	110	232.5	159.4	576.4	3.5	0.12	0.7
$\text{MoBi}_{0.05}\text{Te}_{0.2}/\text{SiO}_2$	95	232.5	159.4	576.3	3.2	0.12	1.2
$\text{MoBi}_{0.05}\text{Te}_{0.5}/\text{SiO}_2$	73	232.6	159.6	576.3	3.0	0.08	1.5
$\text{MoBi}_{0.05}\text{Te}_{1.0}/\text{SiO}_2$	64	232.5	159.5	576.1	3.0	0.05	2.1

低, Te/Si 原子比升高. 由于钼氧物种是该催化剂体系活化丙烷的活性中心, 而碲氧物种是中间体丙烯进一步转化活性中心的一部分(脱除丙烯 $\alpha\text{-H}$), 因此, 这可能是在 $\text{MoBiO}/\text{SiO}_2$ 催化剂中添加 Te 后催化剂活性下降、丙烯醛选择性提高的原因之一.

2.5 催化剂 $\text{MoBi}_{0.05}\text{Te}_x/\text{SiO}_2$ 的 NH_3 -TPD 和吡啶吸附红外光谱表征

酸性是影响催化剂丙烷选择氧化反应活性和产物分布的重要因素之一, 为此, 采用 NH_3 -TPD 和吡啶吸附红外光谱方法考察了催化剂的酸性. 图 3 是 $\text{MoBi}_{0.05}\text{Te}_x/\text{SiO}_2$ 催化剂的 NH_3 -TPD 图. 由图可知, 所有催化剂均在 $100\text{--}350$ 之间出现氨的脱附峰. 在 $\text{MoBi}_{0.05}/\text{SiO}_2$ 催化剂中加入 Te 后, NH_3 脱附峰强度有所降低, 而脱附峰位置向高温方向稍有位移, 随着 Te 含量的进一步增加, 这种趋势似更明显. 表明随着 Te 含量的增加, 催化剂的总酸量减小, 但是酸强度略微增强.

图 4 是 $\text{MoBi}_{0.05}\text{Te}_x/\text{SiO}_2$ 催化剂在 100 吸附吡啶后, 升温至 150 抽空处理的吡啶吸附红外光谱.

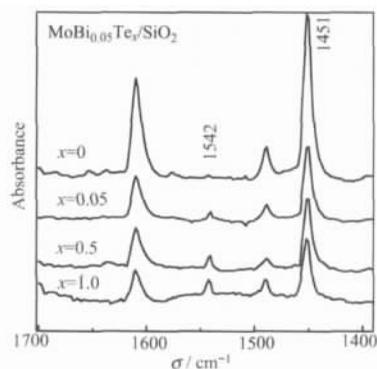


图 4 催化剂 $\text{MoBi}_{0.05}\text{Te}_x/\text{SiO}_2$ 的吡啶吸附红外光谱图
Fig. 4 FT-IR spectra of pyridine adsorbed on $\text{MoBi}_{0.05}\text{Te}_x/\text{SiO}_2$ catalysts

表 4 催化剂 MoBi_{0.05}Te_x/SiO₂ 吡啶吸附红外峰面积
Table 4 Peak areas of the IR peaks of the pyridine adsorbed on MoBi_{0.05}Te_x/SiO₂ catalysts

Catalyst	Peak area		Peak area ratio of L/B
	LPy	BPy	
MoBi _{0.05} /SiO ₂	2.13	0.02	106
MoBi _{0.05} Te _{0.05} /SiO ₂	0.96	0.03	32
MoBi _{0.05} Te _{0.25} /SiO ₂	0.88	0.09	9.7
MoBi _{0.05} Te _{1.0} /SiO ₂	0.71	0.10	7.1

从图可见在 MoBi_{0.05}/SiO₂ 催化剂上同时存在 L 酸 (1451 cm⁻¹) 和 B 酸 (1542 cm⁻¹)^[13]. 当添加少量的 Te 组分后, 可以观察到 1451 cm⁻¹ 处的吡啶吸附峰强度减弱, 而 1542 cm⁻¹ 处的吡啶吸附峰则有所增强. 且随着 Te 组分含量的增大, 这种趋势更为明显. 从表 4 所列 L 酸 (1451 cm⁻¹) 和 B 酸 (1542 cm⁻¹) 的吡啶吸附峰^[13]面积及其比值可以看出. 随着催化剂中 Te 含量增加, L/B 值逐渐降低, 这说明催化剂中 B 酸逐渐增加, L 酸减少.

NH₃-TPD 和吡啶吸附红外光谱研究表明, 在 MoBiO/SiO₂ 催化剂中添加 Te 组分, 催化剂的总酸量降低, 但 B 酸酸性有所增强. 增强的 B 酸容易引起烃类裂解和活泼中间体及产物的深度氧化反应^[14,15]. 因此, 当催化剂中 Te 含量较高时, 将导致丙烯醛选择性下降.

MoBiO 复合氧化物是一类高性能的丙烯选择氧化制丙烯醛催化剂, 对于 MoBiO 催化剂的组成、结构和催化性能之间的关系已进行了深入系统的研究. 一般认为 Bi 组分的作用在于脱除丙烯的 α-H 形成烯丙基物种, 而 Mo-O 中心的功能是吸附反应物丙烯并以其晶格氧物种插入烯丙基依次形成 σ-氧烯丙基和丙烯醛^[16,17]. 与 Bi³⁺-O 一样, Te⁴⁺-O 同样具有对丙烯 α-H 脱除的能力^[18]. 本文在 MoO/SiO₂ 催化剂中添加 Bi 组分后丙烯醛选择性显著增加, 其原因可能就是 Bi 具有脱除中间体丙烯 α-H 的功能. 在 MoBiO/SiO₂ 催化剂中添加 Te 组分后丙烯醛选择性进一步提高, 表明 Te 组分具有更好的脱除中间体丙烯 α-H 和将其进一步转化为丙烯醛的作用^[18,19]. 此外, 由 XRD 和 Raman 实验结果可知, MoBiTeO/SiO₂ 催化剂随着 Te 含量增加, MoO₃ 含量减小, Te 多钼酸盐物种增多, 表明 Mo 氧化物与 Te 氧化物之间发生了相互作用, 可能形成 Mo—O—Te 键, 减少了 MoO₃ 的形成. 钼氧活性位的分离可在一定程度上抑制深度氧化反应的进行, 同时通过桥氧连接的

TeO_x 还具有上述的脱丙烯 α-H 乃至插氧的双重功能, 从而改善了催化剂的选择氧化能力^[20].

3 结论

综上所述, 在 MoBiO/SiO₂ 催化剂中添加一定量的 Te, 形成了 Te 多钼酸盐物种, 使钼氧活性中心在一定程度上得以分离, 同时因 TeO_x 具有脱除丙烯 α-H、插氧并转化为丙烯醛的功能, 因此, 丙烯醛选择性显著提高. 但 Te 的加入同时也使催化剂中 B 酸增强, 尤其是当 Te 含量较高时, 这不利于丙烯醛的生成. 当 Te/Mo 原子比为 0.05-0.1 时催化剂具有较好的丙烷选择氧化制丙烯醛性能.

References

- Kim, Y. C.; Ueda, W.; Moro-oka, Y. *Appl. Catal.*, 1991, 70(1): 175
- Kim, Y. C.; Ueda, W.; Moro-oka, Y. *Catal. Today*, 1992, 13(4): 673
- Zhang, X.; Wan, H. L.; Weng, W. Z.; Yang, L. F.; Yi, X. D. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, 2003, 19(6): 492 [张 昕, 万惠霖, 翁维正, 杨乐夫, 伊晓东. *物理化学学报*, 2003, 19(6): 492]
- Grasselli, R. K.; Centi, G.; Trifiro, F. *Appl. Catal.*, 1990, 57(1): 149
- Ushikubo, T.; Oshima, K.; Kayou, A.; Vaarkamp, M.; Hatano, M. *J. Catal.*, 1997, 169(1): 394
- Jiang, H. C.; Lu, W. M.; Wan, H. L. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2004, 208(1-2): 213
- Chen, L. Q.; Liang, J.; Weng, W. Z.; Wang, Y.; Wan, H. L.; Vedrine, J. C. *Catal. Commun.*, 2004, 5(11): 697
- Williams, C. C.; Ekerdt, J. G.; Jehng, J. M.; Hardcastle, 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
- Kyame, A.; Uchida, K.; Iwataya, M.; Miyamoto, M. *Appl. Catal. A: Gen.*, 2002, 227(1-2): 7
- Bahl, M. K.; Watson, R. L.; Irgolic, K. J. *J. Chem. Phys.*, 1977, 66: 5526
- Bersani, D.; Antonioli, G.; Lottici, P. P.; Dimitriev, Y.; Dimitriov, V.; Kobourova, P. *J. Non-Cryst. Solids*, 1998, 232-234: 293
- Keränen, J.; Auroux, A.; EK, S.; Niinistö, L. *Appl. Catal. A: Gen.*, 2002, 228(1-2): 213
- Abello, M. C.; Gomez, M. F.; Ferretti, O. *Appl. Catal. A: Gen.*, 2001, 207(1-2): 421
- Grzybowska-Swiekosz, B. *Top. Catal.*, 2000, 11/12(1-4): 23
- Brazdil, J. F.; Glaeser, L. C.; Grasselli, R. K. *J. Catal.*, 1983, 81(1): 142
- Burrington, J. D.; Kartisek, C. T.; Grasselli, R. K. *J. Catal.*, 1984, 87(2): 363
- Grasselli, R. K.; Burrington, J. D.; Buttrey, D. J.; Desanto, Jr. P.; Lugmair, C. G.; Volpe, Jr. A. F.; Weingand, T. *Top. Catal.*, 2003, 23(1-4): 5
- Huang, C. 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