

MoPO/SiO₂ 催化剂上丙烷选择氧化制丙烯醛

伊晓东, 翁维正, 黄传敬, 何益明, 郭雯, 万惠霖

(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)

摘要: 研究了 MoPO/SiO₂ 催化剂对丙烷选择氧化制丙烯醛的催化性能. MoO/SiO₂ 催化剂主要表现出对丙烷氧化脱氢的催化性能, 在该催化剂中添加磷后, 丙烷转化率和选择氧化产物丙烯醛的选择性明显提高. 催化剂的 X 射线衍射、拉曼光谱、程序升温还原、吡啶吸附红外光谱和程序升温脱附等表征结果表明, MoO/SiO₂ 催化剂主要含有 MoO₃ 晶相, 添加磷后, 形成了表面多钼酸物种, 磷以 PO₄ 四面体结构存在于表面, 可能形成部分 Mo—O—P 键, 从而抑制了 MoO₃ 在 MoPO/SiO₂ 上的形成, 起到分隔活性中心的作用. 在 MoO/SiO₂ 催化剂中添加磷后, 催化剂的 B 酸和 L 酸酸性均增强, 有利于丙烷在 MoPO/SiO₂ 催化剂表面活性的提高. 由此可见, 催化剂表面结构和酸性的变化可能是导致 MoPO/SiO₂ 催化性能提高的原因.

关键词: 丙烷, 选择氧化, 丙烯醛, 氧化钼, 氧化磷, 负载型催化剂, 二氧化硅

中图分类号: O643 文献标识码: A

Selective Oxidation of Propane to Acrolein over MoPO/SiO₂ Catalyst

YI Xiaodong, WENG Weizheng*, HUANG Chuanjing, HE Yiming, GUO Wen, WAN Huilin*

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

Abstract: The selective oxidation of propane to acrolein over the MoPO/SiO₂ catalyst has been studied. MoO/SiO₂ exhibits only activity for the oxidative dehydrogenation of propane to propene. The propane conversion and acrolein selectivity are evidently increased by the addition of P to MoO/SiO₂. The catalysts were characterized by XRD, Raman spectroscopy, H₂-TPR, NH₃-TPD and FT-IR spectroscopy. The XRD and Raman results show that crystalline MoO₃ is dominant on the silica-supported molybdenum oxide catalyst, while polymolybdate species are present on P-doped catalysts. Compared to the P—O—P stretching vibration at 905 cm⁻¹ in PO/SiO₂, the P-doped sample exhibits the Raman band of the asymmetric PO₄ stretching mode at 1085 cm⁻¹. Therefore, Mo—O—P bonds are likely to be formed on the P-doped catalyst, and the active sites are isolated by the phosphorus in MoPO/SiO₂, preventing the growth of crystallized MoO₃. These changes in structure and thus the improvement in reducibility of the MoPO/SiO₂ catalyst may be responsible for the increase in propane conversion and acrolein selectivity. Furthermore, the results of FT-IR spectroscopy of pyridine adsorption and NH₃-TPD show that both Brønsted and Lewis acid sites on the surface of the P-doped sample are stronger than those on MoO/SiO₂. These suggest that the addition of phosphorus modifies the surface structure and enhances the surface acidity of the supported catalyst, thus improving the behavior of the catalyst.

Key words: propane, selective oxidation, acrolein, molybdenum oxide, phosphorus oxide, supported catalyst, silica

丙烷是天然气、煤层气、油田气及炼厂气的主要成分之一, 主要用作燃料. 为了更好地利用这一资源, 人们对丙烷临氧催化转化进行了深入的研究^[1]. 但是由于低碳烷烃较不活泼, 其选择氧化一

收稿日期: 2003-02-19. 第一作者: 伊晓东, 男, 1974 年生, 博士研究生.

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

基金项目: 国家重点基础研究发展规划项目(G1999022408).

般比相应烯烃的选择氧化难度大,需要较高的反应温度,这就容易导致较活泼的反应中间体和目的产物乃至烷烃本身的深度氧化,因此研制高活性和高选择性的催化剂具有重要意义^[2,3]。

催化剂的酸碱性和氧化还原性对丙烷选择氧化反应性能的影响较复杂。有人认为催化剂的中等碱性有利于低碳烷烃发生氧化脱氢反应,而提高酸性有利于生成含氧化合物^[2]。研究者们还发现,在用于丙烷氧化脱氢的负载型三氧化钼催化剂中添加碱金属后,催化剂的碱性增强,有利于催化剂表面丙烯的脱附,从而提高了丙烯的选择性和产率^[4,5]。而对于负载型钼基催化剂中酸性助剂的研究较少,文献报道酸性助剂除了能产生 B 酸中心、促进 L 酸中心的形成外,还可以起到分隔氧化中心、降低深度氧化程度的作用^[2,6]。

本文比较了 MoO/SiO₂ 催化剂在添加酸性助剂磷前后对丙烷选择氧化制丙烯醛催化性能的差异,研究并讨论了催化剂的结构、氧化还原性和酸碱性能对催化性能的影响。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

用浸制法制备催化剂。将钼酸铵和磷酸二氢铵按一定比例混合制成水溶液,用该水溶液浸渍二氧化硅载体,于 100 °C 烘 24 h, 550 °C 焙烧 6 h, 即得相应的 MoPO/SiO₂ 催化剂,其 Mo: P: Si 摩尔比为 3.5: 5: 100; MoO/SiO₂ 催化剂中 Mo: Si 摩尔比为 3.5: 100, PO/SiO₂ 中 P: Si 摩尔比为 5: 100。

1.2 催化剂的性能评价

催化剂性能评价在常压固定床微型反应装置上进行,原料气和产物用气相色谱仪(GG-950 型,上海海欣色谱仪器有限公司)在线分析,反应尾气在进入色谱取样阀前保持在 120 °C,以防止反应产物冷凝。C₃H₈, C₃H₆, C₂H₄, CH₄, CO 和 CO₂ 等组分经涂渍角鲨烷的 Al₂O₃ 柱(柱温: 室温)和碳分子筛柱(柱温 80 °C)分离后由 TCD 检测; 丙烯醛、丙醛、丙酮和乙醛等含氧有机产物经 GDX-103 柱(柱温 120 °C)分离后由 FID 检测。

1.3 催化剂的表征

XRD 测试在 Rigaku D/Max-C 型 X 射线粉末衍射仪上进行, X 射线的辐射源为 Cu K_α (λ = 0.15064 nm), 管压 40 kV, 管流 30 mA。

System 1000 型拉曼光谱仪上进行,光源为 He-Cd 激光器(325 nm), 激光输出功率为 30 mW, 采用 CCD 检测器。

程序升温还原(H₂-TPR)实验在自装的 TPR-色谱装置上进行,催化剂(40~60 目)用量 50 mg。实验前催化剂于 500 °C 的 25% O₂/He(20 ml/min)气流中处理 30 min 以净化其表面,待样品温度降至室温后切换成 5% H₂/Ar(20 ml/min)混合气,以 10 °C/min 的速率进行程序升温还原反应。

吡啶吸附原位红外光谱表征在美国 Perkin-Elmer 公司的 Spectrum 2000 型 FT-IR 光谱仪上进行,采用 MCT-B 检测器,谱图分辨率 4 cm⁻¹, 扫描 32 次。催化剂吸附吡啶前先在氧气氛中升温至 500 °C 并恒温处理 1 h, 抽真空后降至一定温度并摄催化剂背景谱,待降温至 100 °C 时吸入吡啶, 15 min 后抽真空,然后升温至特定温度并摄谱。

程序升温脱附(NH₃-TPD)在自装的 TPD-MS 装置上进行,尾气用 Balzers Omnistar QMS 200 型四极质谱仪在线检测,催化剂(40~60 目)用量 100 mg。实验前催化剂先在 500 °C 用 20% O₂/He(20 ml/min)气流处理 30 min,待样品温度降至 100 °C 后导入氨吸附至饱和,然后在该温度下切入 He 气(30 ml/min)吹扫,在基线平稳后进行氨脱附,以 10 °C/min 的速率由 100 °C 升温至 600 °C。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的丙烷选择氧化催化性能

表 1 列出了催化剂对丙烷选择氧化制丙烯醛的催化性能。可以看出, PO/SiO₂ 基本上没有活性; MoO/SiO₂ 对丙烷选择氧化的催化活性很低,反应主要生成丙烯和 CO_x; 添加磷后(即 MoPO/SiO₂), 丙烷转化率和丙烯醛选择性均显著提高,但丙烯选择性下降,同时还有少量丙醛、丙酮、乙醛和裂解产物(甲烷和乙烯)生成。

从表 1 还可以看出,反应温度可影响 MoPO/SiO₂ 对丙烷选择氧化制丙烯醛的催化活性和产物分布。随着反应温度的升高,丙烷的转化率逐渐增大,丙烯醛的选择性先升高后降低,丙烯的选择性逐渐降低,而裂解产物和深度氧化产物的选择性逐渐增加,在 500 °C 时, MoPO/SiO₂ 表现出较高的丙烯醛选择性。MoPO/SiO₂ 催化剂上丙烯选择性降低、丙烯醛选择性提高的实验结果表明,丙烯可能是 MoPO/SiO₂ 催化剂上丙烷选择氧化制丙烯醛的中

表 1 MoO/SiO₂, PO/SiO₂ 和 MoPO/SiO₂ 催化剂对丙烷选择氧化制丙烯醛的催化性能
Table 1 Selective oxidation of propane to acrolein over MoO/SiO₂, PO/SiO₂ and MoPO/SiO₂ catalysts

Catalyst	t/ °C	Conversion of C ₃ H ₈ (%)	Selectivity (%)					
			C ₃ H ₆	ACR	PA+ AT	CO _x	AD+ MT	Crack
MoO/SiO ₂	450	1.2	76.1	—	—	23.9	—	—
	500	3.3	69.3	—	3.4	25.2	—	2.1
	550	8.7	47.9	—	—	42.1	5.4	4.6
PO/SiO ₂	500	—	—	—	—	—	—	—
MoPO/SiO ₂	450	11.7	50.4	14.7	4.6	25.9	2.3	2.1
	500	30.2	30.3	19.8	7.0	32.1	4.8	6.0
	550	36.8	22.6	8.5	—	54.4	8.2	6.3

Reaction conditions: 500 °C, C₃H₈: O₂: N₂ molar ratio= 1:1:4, flow rate= 25 ml/min, catalyst 0.25 g.

ACR: acrolein, PA+ AT: propanal+ acetone, CO_x: CO+ CO₂, AD+ MT: acetaldehyde+ methanol, crack: C₂H₄+ CH₄.

间体之一. 当反应温度升高至 550 °C 时, 稳定性较差的丙烯和丙烯醛可能进一步深度氧化, 导致选择性降低, 而裂解产物和完全氧化产物的选择性增大.

反应气空速对 MoPO/SiO₂ 上丙烷选择氧化制丙烯醛反应的影响见图 1. 随着反应空速的增大, 丙

烯的选择性逐渐增加, 而丙烯醛的选择性先增大再减小, 在空速为 4 200~ 6 000 ml/(g·h) 时, 丙烯醛的选择性相对较高. 这些结果再次表明, 丙烯可能是丙烷选择氧化制丙烯醛反应的中间体, 作为初级产物, 丙烯的选择性随反应气空速的增大而提高.

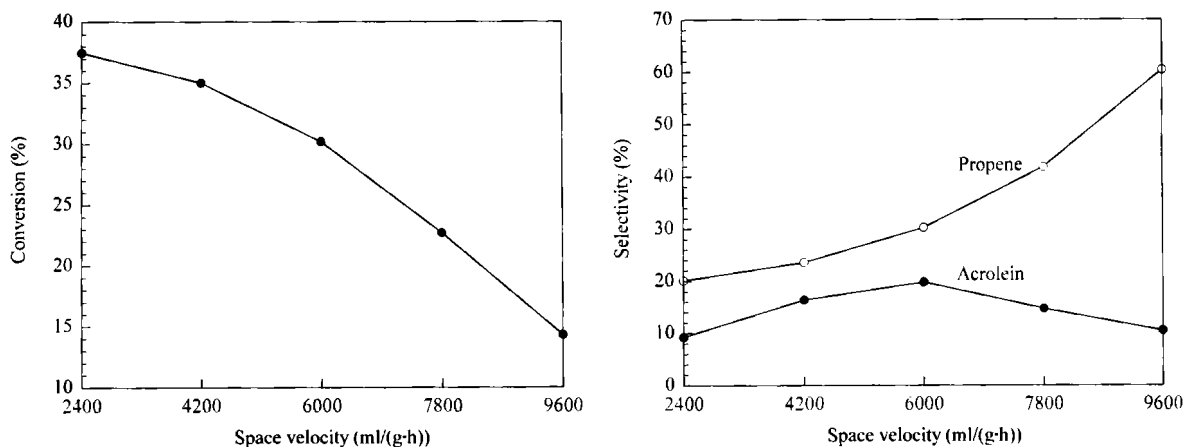


图 1 反应气空速对 MoPO/SiO₂ 催化剂上丙烷转化率和丙烯、丙烯醛选择性的影响

Fig 1 Effect of space velocity on the conversion of propane and selectivity for propene and acrolein over MoPO/SiO₂

Reaction conditions: 500 °C, C₃H₈: O₂: He molar ratio= 2:1:4, flow rate= 25 ml/min, catalyst 0.25 g.

2.2 催化剂的 XRD 表征

催化剂的 XRD 谱见图 2. MoO/SiO₂ 在 2θ= 23.3° 和 27.3° 处出现了对应于 MoO₃ 晶相的弱衍射峰, 而 PO/SiO₂ 和 MoPO/SiO₂ 只在 2θ= 20°~ 40° 出现了载体 SiO₂ 的特征衍射峰, 表明在 MoPO/SiO₂ 催化剂上钼氧物种可能以无定形或高分散形式存在.

2.3 催化剂的 Raman 光谱表征

图 3 是催化剂的 Raman 谱. PO/SiO₂ 只在 905 cm⁻¹ 处出现了 P—O—P 的伸缩振动峰. MoO/SiO₂ 中 998 和 822 cm⁻¹ 处的拉曼峰可分别归属为 α-MoO₃ 中 Mo=O 的伸缩振动和 Mo—O—Mo 的反

对称伸缩振动特征峰^[7]. MoPO/SiO₂ 在 1 085 cm⁻¹ 附近出现的较弱的谱峰对应于 PO₄ 四面体的 P—O 反对称伸缩振动, 在 975 (ν(Mo—O)) 和 850 (ν(Mo—O—Mo)) cm⁻¹ 处出现了多钼物种的特征峰^[7], 无 MoO₃ 谱峰出现. 这表明, 相对于 MoO/SiO₂ 和 PO/SiO₂ 催化剂, MoPO/SiO₂ 催化剂中钼和磷的配位环境发生了变化.

2.4 催化剂的还原性质

催化剂的 H₂-TPR 谱见图 4. MoO/SiO₂ 催化剂在 550 °C 处有一还原主峰. 添加磷后, MoPO/SiO₂ 催化剂的 H₂ 还原峰的形状和峰温都发生了变化, 在 450 和 720 °C 附近出现了两个还原峰. 与

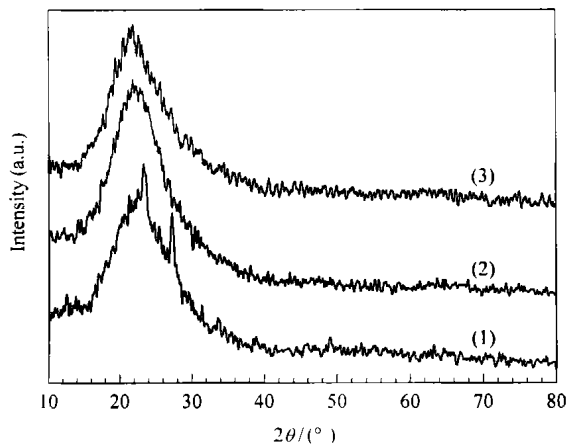


图 2 MoO/SiO₂, PO/SiO₂ 和 MoPO/SiO₂ 催化剂的 XRD 谱

Fig 2 XRD patterns of MoO/SiO₂, PO/SiO₂ and MoPO/SiO₂ catalysts

(1) MoO/SiO₂, (2) PO/SiO₂, (3) MoPO/SiO₂

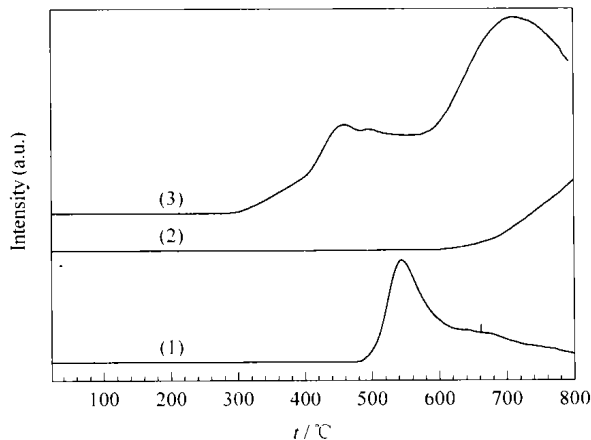


图 4 MoO/SiO₂, PO/SiO₂ 和 MoPO/SiO₂ 催化剂的 H₂ TPR 谱

Fig 4 H₂ TPR profiles of MoO/SiO₂, PO/SiO₂ and MoPO/SiO₂ catalysts

(1) MoO/SiO₂, (2) PO/SiO₂, (3) MoPO/SiO₂

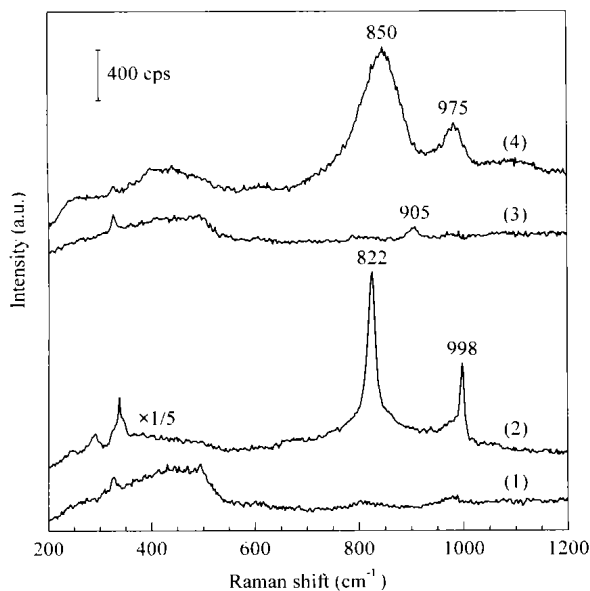


图 3 MoO/SiO₂, PO/SiO₂ 和 MoPO/SiO₂ 催化剂的 Raman 谱

Fig 3 Raman spectra of MoO/SiO₂, PO/SiO₂ and MoPO/SiO₂ catalysts

(1) SiO₂, (2) MoO/SiO₂, (3) PO/SiO₂, (4) MoPO/SiO₂

MoO/SiO₂ 催化剂相比, MoPO/SiO₂ 催化剂的低温还原峰温度明显下降, 说明催化剂的低温可还原性得到改善, 因而在接近反应温度的条件下可参与脱氢及插氧等基元反应的晶格氧数量将有所增加。

目前对于负载型三氧化钼催化剂的 H₂ TPR 谱峰的归属尚有争议。Arena 等^[8]应用氧化学吸附和 TPR 方法研究了二氧化硅负载的三氧化钼催化剂的氧化还原性, 他们认为表面的多钼酸物种容易被还原, 在低于 500 °C 时即被还原为低价的 MoO_x (2

< $x < 3$) 物种, 其进一步还原需要较高的温度; 晶相三氧化钼可在 500~ 800 °C 范围内被还原; 而分立的表面钼氧物种在温度高于 800 °C 才被还原。Seyedmonir 等^[9]用红外光谱进行研究也得出了类似的结果。这表明表面多钼酸物种中有一种钼-氧键是比较活泼的。MoO/SiO₂ 催化剂在 550 °C 处有一主还原峰, 参照有关文献并结合 Raman 和 XRD 表征结果, 我们将其归属为负载的晶相 MoO₃ 的还原; MoPO/SiO₂ 催化剂上的 450 °C 还原峰对应于表面多钼酸物种的还原, 较高温度的还原峰可能对应于钼物种被还原至更低的价态和磷物种的还原。

2.5 催化剂的 NH₃-TPD 和 FT-IR 光谱表征

催化剂的 NH₃-TPD 结果(图 5)表明, 在 MoO/

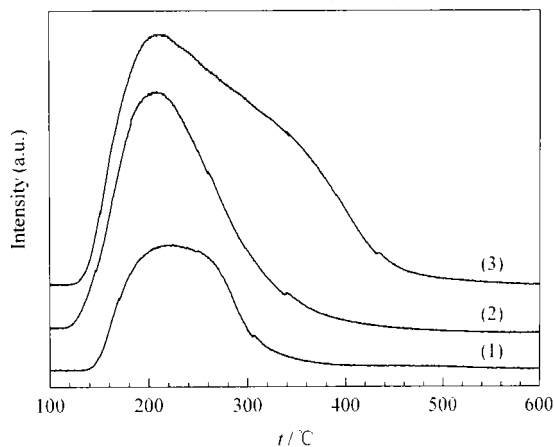


图 5 MoO/SiO₂, PO/SiO₂ 和 MoPO/SiO₂ 催化剂的 NH₃-TPD 谱

Fig 5 NH₃-TPD profiles of MoO/SiO₂, PO/SiO₂ and MoPO/SiO₂ catalysts

(1) MoO/SiO₂, (2) PO/SiO₂, (3) MoPO/SiO₂

SiO₂ 催化剂中添加磷后, 催化剂的酸量明显增加且酸性增强。

图 6 为催化剂吸附吡啶的原位 IR 谱。吡啶与催化剂的 B 酸位结合形成吡啶基离子, 而与 L 酸位则以配位键结合, 它们分别在 1 540 和 1 450 cm⁻¹ 附近出现特征 IR 谱带。由图 6 可知, MoO/SiO₂ 和 MoPO/SiO₂ 催化剂表面存在 B 酸位(对应于 1 540 cm⁻¹ 谱带)和 L 酸位(对应于 1 450 cm⁻¹ 谱带), 而

PO/SiO₂ 催化剂表面只存在 B 酸位。结合表 2 中有关红外吸收谱带的峰面积可以看出, 在 150 和 300 °C 吸附吡啶时, B 酸酸性均以 MoPO/SiO₂ 催化剂最强; 但其 L 酸酸性在 150 °C 时弱于 MoO/SiO₂, 而在 300 °C 时强于 MoO/SiO₂^[10]。由表 2 还可以看出, 在 300 °C 时, MoPO/SiO₂ 催化剂上的 L/B 比值较 150 °C 时低, 表明相对于 L 酸而言其 B 酸酸性显著增强, 它主要是由 P-OH 及 Mo-OH 位产生的^[11]。

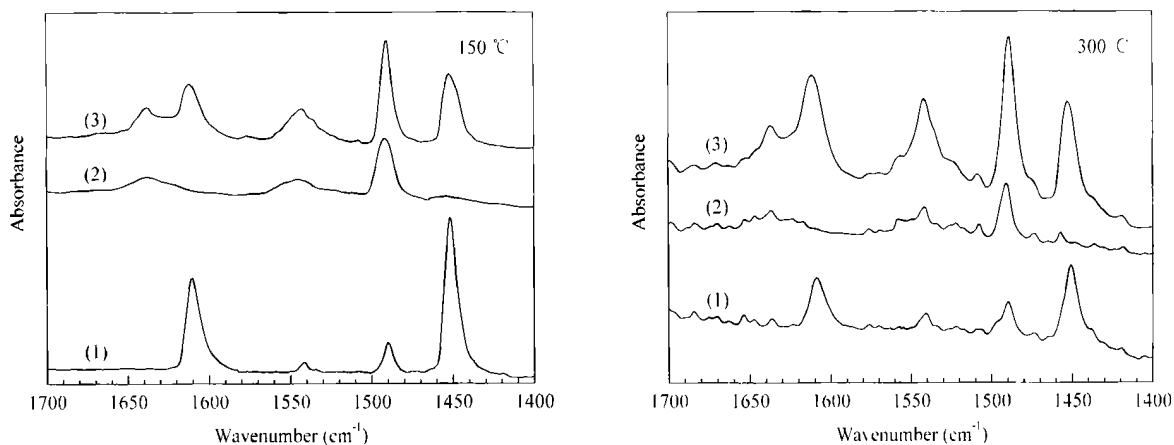


图 6 MoO/SiO₂, PO/SiO₂ 和 MoPO/SiO₂ 催化剂吸附吡啶的 FT-IR 谱

Fig 6 FT-IR spectra of pyridine adsorbed on MoO/SiO₂, PO/SiO₂ and MoPO/SiO₂ catalysts at 150 and 300 °C, respectively
(1) MoO/SiO₂, (2) PO/SiO₂, (3) MoPO/SiO₂

表 2 MoO/SiO₂, PO/SiO₂ 和 MoPO/SiO₂ 催化剂吸附吡啶的 FT-IR 谱峰峰位及峰面积

Table 2 IR bands and relative intensity of pyridine adsorbed on MoO/SiO₂, PO/SiO₂ and MoPO/SiO₂ catalysts

Catalyst	Position (cm ⁻¹)		Peak area				A ₃₀₀ /A ₁₅₀		L/B	
	LPy(V _{19b})		LPy(V _{19b})		BPy(V _{19b})					
	150 °C	300 °C	150 °C	300 °C	150 °C	300 °C	LPy(V _{19b})	BPy(V _{19b})	150 °C	300 °C
MoO/SiO ₂	1451	1451	2.18	0.26	0.09	0.02	0.12	0.22	28.1	15.1
PO/SiO ₂	—	—	—	—	0.50	0.08	—	0.16	—	—
MoPO/SiO ₂	1451	1453	1.12	0.36	0.86	0.41	0.32	0.48	1.5	1.0

LPy(V_{19b}): vibrational mode of Lewis site coordinated pyridine 19b; BPy(V_{19b}): vibrational mode of pyridinium ion bonded to Brønsted site 19b.

近年来, 通过 EXAFS 和 Raman 光谱表征, 研究者们发现负载的钼基催化剂表面主要存在分立的表面钼物种、表面多钼物种和晶相三氧化钼^[12]。本文 XRD 和 Raman 结果表明, MoO/SiO₂ 催化剂主要存在 MoO₃ 晶相, 其丙烷选择氧化活性很低, 主要生成丙烯和 CO_x; 添加磷后, 丙烷转化率和丙烯醛选择性均显著提高。这种情况表明, MoPO/SiO₂ 催化剂表面主要形成了多钼物种, 磷则以 PO₄ 四面体的结构存在, 磷氧化物与钼氧化物可能发生作用, 形成部分 Mo—O—P 键, 从而抑制了 MoPO/SiO₂ 催化剂中 MoO₃ 晶相的形成, 使活性中心分离。这些结构的变化是 MoPO/SiO₂ 催化剂低温可还原性

能改善的主要原因。如前所述, 催化剂低温可还原性的改善有利于催化剂氧化脱氢和晶格氧插入能力的提高, 即有利于丙烷活化和含氧化合物的生成。

NH₃-TPD 与吡啶吸附的原位 IR 光谱研究结果表明, 在 MoO/SiO₂ 催化剂中添加磷后, 催化剂的 B 酸和 L 酸酸性均增强, 因而有利于丙烷在 MoPO/SiO₂ 催化剂表面活性的提高。许多文献曾报道催化剂酸性的增强有利于提高丙烷氧化的活性^[13~15]。Kaddouri 等^[13]报道在用于丙烷选择氧化制丙烯醛反应的 N⁺Mo-Te-O 催化剂中添加磷后催化剂的酸性增强, 有利于丙烷在催化剂上的吸附, 从而提高了丙烷的转化率。另一方面, MoO/SiO₂ 催化剂在添加

磷后酸性增强还有利于可能的反应中间体丙烯在催化剂表面的吸附, 从而进一步转化为产物丙烯醛. 但B酸酸性过强易引起烃裂解和中间体丙烯及产物丙烯醛的深度氧化^[16]. 因此, 在MoPO/SiO₂催化剂上, 除生成较多的CO_x和烃类裂解产物外, 还检测到少量的乙醛.

参 考 文 献

- Grasselli R K. *Catal Today*, 1999, **49**(1-3): 141
- Batiot C, Hodnett B K. *Appl Catal A*, 1996, **137**(1): 179
- 张昕, 伊晓东, 毕盈, 翁维正, 万惠霖. 催化学报(*Zhang X, Yi X D, Bi Y, Weng W Zh, Wan H L. Chin J Catal*), 2002, **23**(3): 281
- Yoon Y S, Ueda W, Morooka Y. *Catal Lett*, 1995, **35**(1): 57
- Chen K D, Xie Sh B, Bell A T, Iglesia E. *J Catal*, 2000, **195**(2): 244
- 钟顺和, 王希涛, 耿云峰. 催化学报(*Zhong Sh H, Wang X T, Geng Y F. Chin J Catal*), 2002, **23**(4): 305
- Banares M A, Hu H C, Wachs I E. *J Catal*, 1994, **150**(2): 407
- Arena F, Parmaliana A. *J Phys Chem*, 1996, **100**(51): 19994
- Seyedmonir S R, Howe R F. *J Catal*, 1988, **110**(1): 216
- Keänen J, Auroux A, Ek S, Niinisto L. *Appl Catal A*, 2002, **228**(1-2): 213
- Ebner J R, Thompson M R. *Catal Today*, 1993, **16**(1): 51
- Mestl G, Srinivasan T K K. *Catal Rev-Sci Eng*, 1998, **40**(4): 451
- Kaddouri A, Mazzocchia C, Tempesti E. *Appl Catal A*, 1999, **180**(1-2): 271
- Bettahar M M, Costentin G, Savary L, Lavalley J C. *Appl Catal A*, 1996, **145**(1-2): 1
- Abello M C, Gomez M F, Ferretti O. *Appl Catal A*, 2001, **207**(1-2): 421
- Bandiera J, Dufaux M, Taâit Y B. *Appl Catal A*, 1997, **148**(2): 283

(Ed LYX)