

丙烷选择氧化用 VPO/SiO₂ 催化剂的研究

张 昕¹, 李华明², 万惠霖³, 翁维正³, 伊晓东³

(1 清华大学化学系一碳化学与化工国家重点实验室, 北京 100084; 2 海南师范学院化学系, 海南海口 570003;

3 厦门大学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: 对比研究了 VPO 和 VPO/SiO₂ 催化剂的结构、表面元素氧化态、还原性及其对丙烷选择氧化反应的催化性能。与 VPO 催化剂相比, VPO/SiO₂ 催化剂具有较大的比表面积; VPO 主要以 (VO)₂P₂O₇ 的形式高度分散于 SiO₂ 表面; VPO/SiO₂ 催化剂的还原温度较低; VPO/SiO₂ 催化剂与丙烷的相互作用较强; 在反应条件下, VPO/SiO₂ 催化剂的活性较高, 但产物丙烯的选择性较低, 并有丙烯醛等 C₃ 含氧化合物生成。这可能是由于 VPO/SiO₂ 催化剂表面的 V 与 Si 发生了相互作用之故。随着 VPO 负载量的增加, VPO/SiO₂ 催化剂的比表面积减小; 催化剂的还原温度略有升高, 可还原的晶格氧量增加; 催化剂表面与丙烷的相互作用增强; 丙烷转化率升高而丙烯选择性降低, 丙烯醛选择性在 5% VPO/SiO₂ 催化剂上最高。这可能是由于随着 VPO 负载量的增加, 催化剂表面晶格氧的密度增大所致。

关键词: 丙烷, 选择氧化, 丙烯, 丙烯醛, 氧化钒, 氧化磷, 氧化硅

中图分类号: O643 **文献标识码:** A

Studies on VPO/SiO₂ Catalyst for Selective Oxidation of Propane

ZHANG Xin^{1*}, LI Huaming², WAN Huilin³, WENG Weizheng³, YI Xiaodong³

(1 State Key Laboratory of CI Chemistry and Technology, Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2 Department of Chemistry, Hainan Normal College, Haikou 570003, Hainan, China;

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

Abstract: VPO catalyst is one of promising catalysts for selective oxidation of C₄H₁₀ and C₃H₈. The catalysts VPO and VPO/SiO₂ with different VPO loading were prepared. Using BET, XRD, LRS, XPS, H₂-TPR and C₃H₈-TPD techniques, the physicochemical properties of the catalysts, such as structure, reducibility, vanadium oxidation states and V-O bond, as well as the interaction between C₃H₈ and the catalysts, were comparatively investigated. The catalytic performance of the catalysts in selective oxidation of C₃H₈ was also tested. VPO/SiO₂ had higher specific surface area and reducibility than VPO. In addition, the binding energy of V 2p_{3/2} on VPO/SiO₂ was higher than that on VPO, which indicated that the coordination environment of V changed and V⁺ (4 < < 5) might exist on VPO/SiO₂. Compared with VPO, the stronger interaction between C₃H₈ and VPO/SiO₂ was observed. The interaction between Si and V occurred on VPO/SiO₂, which modified its physicochemical properties and in return changed its catalytic performance. In the case of VPO/SiO₂, (VO)₂P₂O₇ was the main phase (oxidation state) and highly dispersed on SiO₂. With the increase of VPO loading, the reduction temperature of the catalyst and binding energy of V 2p_{3/2} changed slightly, and the intensity of V-O bond and the H₂ consumption in TPR increased, indicating that the amount of V-O species increased on the surface. On the other hand, with the increase of VPO loading, the C₃H₈ conversion increased while the C₃H₆ selectivity reduced, and the acrolein selectivity appeared the maximum value on 5% VPO/SiO₂ catalyst.

Key words: propane, selective oxidation, propene, acrolein, vanadium oxide, phosphorus oxide, silica

收稿日期: 2002-04-08. 第一作者: 张 昕, 男, 1972 年生, 博士后.

联系人: 张 昕. Tel: (010) 62772592; Fax: (010) 62792122; E-mail: zhangxinzhangan@yahoo.com.cn.

基金项目: 国家重点基础研究规划项目 (G1999022408).

VPO 催化剂是性能优良的丁烷选择氧化制马来酸酐和丙烷选择氧化制丙烯酸的催化剂^[1~6]。VPO 催化剂的催化性能与其相组成、表面元素的氧化态以及表面端基 $V=O$ 的性质等密切相关^[7~10]。研究表明, $n(V)/n(P) = 1.15$ 的 VPO 催化剂对丙烷选择氧化为丙烯酸反应具有较高的催化活性^[4,5]。VPO 催化剂主要含有 $(VO_2)_2P_2O_7(V^{4+})$ 相和一定量的 $VOPO_4(V^{5+})$ 相,而两相之间的比例直接决定催化剂对丙烷选择氧化反应的催化性能^[3,4]。但是, Han 等^[11]报道,无定形 VPO 可能是丙烷选择氧化制丙烯酸反应的活性相。在 VPO 催化剂中添加 Te, Co, Ce, Fe 和 Zr 等助剂可以改变催化剂的结构和性质,改善催化剂的性能^[5,8,9,12,13]。程桦等^[12]报道,在 0.01% Ce-VPO 催化剂上可获得 18.8% 的丙烯酸收率,是迄今为止报道的具有最高的丙烯酸收率的 VPO 催化剂。把 VPO 担载在载体(如 TiO_2 , SiO_2-TiO_2 和 SiO_2) 上,不但可以改变催化剂的性质和性能,而且可以提高催化剂活性相的热稳定性^[14~16]。我们制备了 VPO 催化剂 ($n(V)/n(P) = 1.15$), 并将其担载在 SiO_2 上制成一系列担载量不同的 VPO/ SiO_2 催化剂。采用 BET 比表面积测定、X 射线衍射 (XRD)、激光拉曼光谱 (LRS)、X 射线光电子能谱 (XPS)、程序升温还原 (H_2 -TPR)、丙烷程序升温脱附 (C_3H_8 -TPD) 和催化剂性能评价等技术对比研究了这些催化剂的结构、氧化还原性质及其对丙烷选择氧化反应的催化性能,讨论了催化剂性能与催化剂结构之间的关系。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

VPO 催化剂采用有机溶剂还原法制备^[5,6]。把 V_2O_5 (分析纯,上海试剂厂) 移入三颈烧瓶中,加入一定量的苯甲醇和异丁醇(分析纯,天津化学试剂厂),在 100 °C 下搅拌并回流 3 h,得到暗蓝色悬浮液。再加入一定比例 85% 的 H_3PO_4 (分析纯,上海试剂厂),继续搅拌和回流 2 h,得到蓝绿色悬浮液,然后蒸发除去溶剂。混合物在 120 °C 下干燥 12 h,在 440 °C 下焙烧 10 h,即制成 $n(V)/n(P) = 1.15$ 的 VPO 催化剂。VPO/ SiO_2 催化剂采用浸渍法制备。用异丁醇分散一定量的 VPO 催化剂,加入到 SiO_2 (福建三明化工厂) 粉末中,充分研磨。然后,混合物在 120 °C 下干燥 10 h,在 500 °C 下焙烧 12 h,即制成 VPO/ SiO_2 催化剂。催化剂经研磨、压片和粉碎,筛

取 60~80 目的颗粒备用。

1.2 催化剂的表征

催化剂的比表面积在北京分析仪器厂生产的 ST-03 型比表面积测定仪上测定。XRD 实验在日本理学公司 Rotflex D/max-C 型 X 射线粉末衍射仪上进行, $Cu K\alpha$ ($\lambda = 0.15406$ nm), 扫描速度 $5^\circ/\text{min}$, 管电压 30 kV, 管电流 20 mA。LRS 在 Lab Raman 型共焦显微拉曼光谱仪(法国 Dilor 公司)上进行。光源为 Ar^+ 激光 ($\lambda = 632.8$ nm), 输出功率 5 mW, CCD 检测器, 分辨率 1 cm^{-1} 。XPS 实验在 VG ESCLAB MK- 型光电子能谱仪(英国 VG 公司)上进行, $Al K\alpha$ (1486.6 eV, 10.1 kV), 测量误差 ± 0.2 eV。以表面污染碳的 $C 1s$ 结合能 284.6 eV 为内标校正其它元素的结合能。 H_2 -TPR 和 C_3H_8 -TPD 实验在自建的程序升温反应-质谱 (TPR-MS) 装置上进行。尾气用 Omnistar GSD 3000 型四极杆质谱仪在线检测。催化剂用量 100 mg。 H_2 -TPR 实验前切入 $He(99.995\%)$ 吹扫系统中的 O_2 直至基线平稳。然后向系统中切入 5% H_2 ($> 99.9\%$)-95% N_2 (99.999%) 混合气, $q_v = 20\text{ ml/min}$, 并以 $10^\circ/\text{min}$ 的速率进行程序升温还原。 C_3H_8 -TPD 实验前, 催化剂在反应器中吸附 C_3H_8 (99.9%) 30 min, 然后切入 $He(99.995\%)$ 吹扫系统中的丙烷直至基线平稳, 在 He 气流中以 $10^\circ/\text{min}$ 的速率进行程序升温脱附。

1.3 催化剂的性能评价

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, 反应器内径 6 mm。催化剂用量 500 mg。在催化剂床层上下部填充石英棉以减小反应器的死体积。带夹套的热电偶直接插入催化剂床层, 用以检测催化剂床层的温度。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。原料气和反应尾气用气相色谱仪 (102-GC, 103-GC, 上海分析仪器设备厂) 在线检测。用涂覆角鲨烷的 Al_2O_3 色谱柱和碳分子筛柱并联检测 (TCD) C_3H_8 , C_3H_6 , C_2H_4 , C_2H_6 , CH_4 , CO 和 CO_2 , 用 GDX-103 色谱柱检测 (FID) 丙烯醛、丙醛、丙酮和乙醛等含氧有机产物。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的比表面积和结构

催化剂的比表面积如表 1 所列。可以看出, VPO 催化剂的比表面积较小, VPO/ SiO_2 催化剂具

表 1 不同催化剂的比表面积和表面元素结合能

Table 1 Specific surface area and binding energy of surface atoms of different catalysts

Catalyst	$A_{\text{BET}}/(\text{g}/\text{m}^2)$	E_{p}/eV				
		V $2p_{3/2}$	O $1s$	P $2p$	Si $2p$	$=\text{O } 1s - \text{V } 2p_{3/2}$
SiO ₂	268.5	—	532.0	—	104.3	—
2 % VPO/ SiO ₂	260.4	517.8	531.8	134.5	103.7	14.0
5 % VPO/ SiO ₂	254.3	517.6	531.7	134.5	103.8	14.1
10 % VPO/ SiO ₂	244.5	517.8	531.8	134.4	103.8	14.0
15 % VPO/ SiO ₂	239.6	517.7	531.8	134.4	103.8	14.1
VPO	19.6	517.2	531.6	134.5	—	14.4

有较大的比表面积. 随着 VPO 负载量的增加, VPO/ SiO₂ 催化剂的比表面积逐渐减小.

催化剂的 XRD 谱如图 1 所示. 可以看出, VPO 催化剂在 $2\theta = 22.8^\circ, 28.2^\circ$ 和 30.2° 处出现很强的衍射峰, 它们是 (VO)₂P₂O₇ 的衍射峰^[9,10,17,18]. 没有检测到可归属为 VOPO₄ (V⁵⁺) 的衍射峰. 因此, 在 VPO 催化剂中主要是 (VO)₂P₂O₇ 相. 在 2% ~ 15% VPO/ SiO₂ 催化剂上, 没有检测到可归属为 VPO 氧化物的衍射峰, 仅检测到 SiO₂ 的包峰.

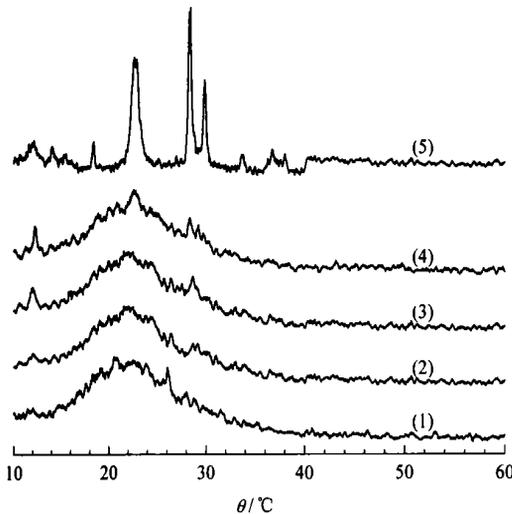


图 1 不同催化剂的 XRD 谱

Fig 1 XRD patterns of different catalysts

(1) 2 % VPO/ SiO₂, (2) 5 % VPO/ SiO₂, (3) 10 % VPO/ SiO₂,
(4) 15 % VPO/ SiO₂, (5) VPO

LRS 是检测 VPO 催化剂结构和 V 的价态的有效手段之一^[7,9,10,17~20]. 催化剂的 LRS 谱如图 2 所示. 可以看出, VPO 和 VPO/ SiO₂ 催化剂均在 543, 575, 927, 1035 和 1179 cm⁻¹ 附近出现拉曼峰. 其中, 927 cm⁻¹ 处的强峰是 (VO)₂P₂O₇ 中端基 V = O 振动的特征峰, 1035 cm⁻¹ 处峰是 (VO)₂P₂O₇ 中 P-O 振动的特征峰, 1179 cm⁻¹ 处峰是扭曲的 PO₄ 产生的特征峰, 543 和 575 cm⁻¹ 处峰可能是 V-O-V

振动的拉曼峰^[7,9,10,17~20]. 结合比表面积和 XRD 测定结果, 可以认为, 在 VPO/ SiO₂ 催化剂上, VPO 主要以 (VO)₂P₂O₇ 的形式高度分散在 SiO₂ 表面. 随着 VPO 负载量的增加, 对应于 V = O 振动 (927 cm⁻¹) 和 V-O-V 振动 (543 和 575 cm⁻¹) 的拉曼峰位置基本不变, 但相应的拉曼峰强度及峰面积增大, 表明催化剂上 V = O 和 V-O-V 物种增多, 即晶格氧物种增多. 在 VPO/ SiO₂ 催化剂上主要存在 (VO)₂P₂O₇ 物种, 没有检测到 VOPO₄ 物种. 因此, 在 VPO/ SiO₂ 催化剂上, V 主要以 +4 价态存在.

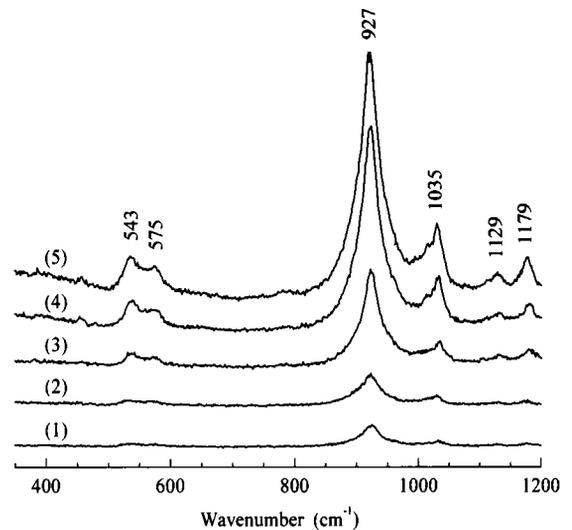


图 2 不同催化剂的 LRS 谱

Fig 2 LRS spectra of different catalysts

(1) 2 % VPO/ SiO₂, (2) 5 % VPO/ SiO₂, (3) 10 % VPO/ SiO₂,
(4) 15 % VPO/ SiO₂, (5) VPO

2.2 催化剂表面元素的氧化态

采用 XPS 考察了催化剂表面各元素的氧化态. 各元素的结合能见表 1 所列. VPO 催化剂表面 V $2p_{3/2}$ 的结合能为 517.2 eV, 结合催化剂结构研究结果和文献^[9,10,15,20] 报道可知, 在 VPO 催化剂表面主要是 (VO)₂P₂O₇. VPO 催化剂表面 O $1s$ 和 V $2p_{3/2}$ 结合能的差值 ($=\text{O } 1s - \text{V } 2p_{3/2}$) 也可以作

为判断表面 V 氧化态的判据. 研究表明, $(VO)_2P_2O_7$ 中 O $1s$ 和 V $2p_{3/2}$ 结合能的差值约为 14.5 eV, 而 $VOPO_4$ 中 O $1s$ 和 V $2p_{3/2}$ 结合能的差值约为 12.9 eV^[9,10]. 在我们制备的 VPO 催化剂上, O $1s$ 和 V $2p_{3/2}$ 结合能的差值为 14.4 eV, 进一步表明在 VPO 催化剂表面主要是 $(VO)_2P_2O_7$.

VPO/SiO₂ 催化剂表面 V $2p_{3/2}$ 的结合能为 517.7 ± 0.1 eV, O $1s$ 和 V $2p_{3/2}$ 结合能的差值约为 14.1 eV, 所以在 VPO/SiO₂ 催化剂表面主要是 $(VO)_2P_2O_7$. VPO/SiO₂ 催化剂表面 V 的结合能高于 VPO 上 V 的结合能, 表明其核外电子云密度降低, 氧化数升高. 因为在 VPO/SiO₂ 催化剂上没有检测到 $VOPO_4$ 的信号, 所以催化剂表面可能存在 V^{+} ($4 < < 5$). 随着 VPO 负载量的变化, VPO/SiO₂ 催化剂上 V $2p_{3/2}$, O $1s$, P $2p$ 与 Si $2p$ 的结合能略有波动. 在 VPO/SiO₂ 催化剂上, Si $2p$ 结合能低于 SiO₂ 上 Si $2p$ 的结合能, 表明 VPO/SiO₂ 催化剂上 Si 核外电子云密度升高.

2.3 催化剂的还原性

采用 H₂-TPR 考察了催化剂的可还原性. 催化剂的 H₂-TPR 谱如图 3 所示. VPO 催化剂在 743 附近有一个还原峰, 而 VPO/SiO₂ 催化剂在 700 附近有一个明显的还原峰, 其峰面积小于 VPO 催化剂还原峰的面积. 随着 VPO 负载量的增加, VPO/SiO₂ 催化剂还原峰的温度略有变化, 而还原峰面积逐渐增大. 还原峰面积的大小, 表明催化剂可还原的晶格氧量的多少. 这与 LRS 的结果相似.

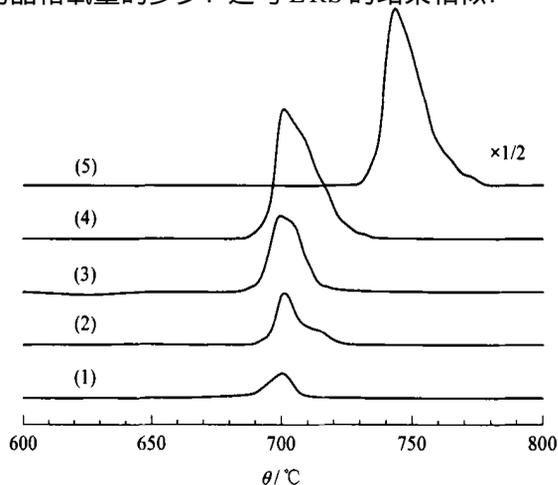


图 3 不同催化剂的 H₂-TPR 谱

Fig 3 H₂-TPR profiles of different catalysts

(1) 2% VPO/SiO₂, (2) 5% VPO/SiO₂, (3) 10% VPO/SiO₂, (4) 15% VPO/SiO₂, (5) VPO

2.4 催化剂与丙烷的相互作用

利用 C₃H₈-TPD 考察了 VPO 及 VPO/SiO₂ 催化剂与反应物丙烷的相互作用. 图 4 是不同催化剂的 C₃H₈-TPD 谱. 可以看出, 无论是在 VPO 催化剂上, 还是在 VPO/SiO₂ 催化剂上, 丙烷只有一个低温脱附峰. 这表明 VPO 催化剂和 VPO/SiO₂ 催化剂上可能都只存在一种活化丙烷的活性中心, VPO 负载量不影响催化剂活化丙烷活性中心的种类. VPO 催化剂上丙烷脱附峰的温度低于 VPO/SiO₂ 催化剂上丙烷脱附峰的温度, 表明 VPO/SiO₂ 催化剂与丙烷的相互作用较强. 随着 VPO 负载量的增加, VPO/SiO₂ 催化剂上丙烷脱附峰向高温方向位移, 说明高 VPO 负载量的 VPO/SiO₂ 催化剂与丙烷的相互作用较强. 以上结果表明, VPO 负载于 SiO₂ 上后, 改变了催化剂与丙烷相互作用的强度, 且 VPO 负载量对催化剂与丙烷相互作用的强度稍有影响.

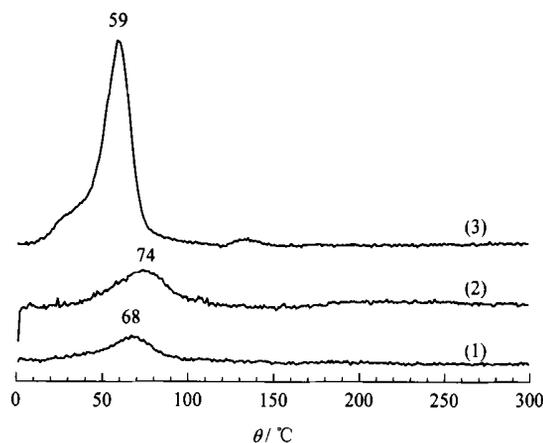


图 4 不同催化剂的 C₃H₈-TPD 谱

Fig 4 C₃H₈-TPD profiles of different catalysts

(1) 5% VPO/SiO₂, (2) 15% VPO/SiO₂, (3) VPO

2.5 催化剂对丙烷选择氧化反应的催化性能

催化剂对丙烷选择氧化反应的催化性能如表 2 所列. 在反应条件下, 空石英反应管和 SiO₂ 没有催化丙烷氧化的性能. 在 VPO 催化剂上, 丙烷的转化率较低, 反应主要生成丙烯和 CO_x, 以及少量 C₂ 烃. 在 VPO/SiO₂ 催化剂上, 除生成丙烯、CO_x 和 C₂ 烃外, 还生成 C₃ 含氧化合物如丙烯醛、丙醛和丙酮等. 与 VPO 催化剂相比, VPO/SiO₂ 催化剂上具有较高的丙烷转化率, 但对丙烯的选择性较低. 随着 VPO 负载量的增加, VPO/SiO₂ 催化剂上丙烷的转化率逐渐升高, 而产物丙烯的选择性逐渐降低, 丙烯醛的选择性是先升高后降低, CO_x 的选择性是单调升

高. 在 VPO 和 VPO/ SiO₂ 催化剂上都没有检测到丙烯酸生成. 这可能是由于反应气中未添加水蒸气, 催化剂表面的羟基和 B 酸中心较少, 故不利于反应中间体和/ 或中间产物 (如烯丙基和丙烯) 转化为丙烯酸^[4,7].

表 2 不同催化剂对丙烷选择氧化反应的催化性能

Table 2 Catalytic performance of different catalysts for selective oxidation of propane

Catalyst	X (C ₃ H ₈)		S/ %			
	%	C ₃ H ₆	ACR	PA + AT	C ₂	CO _x
Blank	—	—	—	—	—	—
SiO ₂	—	—	—	—	—	—
2 % VPO/ SiO ₂	2.5	56.0	11.3	5.6	5.1	22.0
5 % VPO/ SiO ₂	3.9	44.5	20.2	2.8	2.8	29.7
10 % VPO/ SiO ₂	6.2	32.6	16.0	2.0	5.3	44.3
15 % VPO/ SiO ₂	7.8	29.0	8.8	tr	8.4	52.8
VPO	1.2	75.2	—	—	1.2	23.6

Reaction conditions: $n(\text{C}_3\text{H}_8) : n(\text{O}_2) : n(\text{N}_2) = 3 : 1 : 4$,
 $SV = 2\,400 \text{ ml}/(\text{g} \cdot \text{h})$, $m(\text{cat}) = 0.5 \text{ g}$
 ACR — acrolein, PA — propanal, AT — acetone, C₂ —
 C₂H₆ and acetaldehyde, CO_x — CO and CO₂

在所考察的 VPO/ SiO₂ 催化剂上, 由于 VPO 高度分散在 SiO₂ 上, 所以反应中丙烷的比转化率 (丙烷转化率与催化剂比表面积之比) 和产物的比选择性 (产物选择性与催化剂比表面积之比) 更能直接反映 VPO/ SiO₂ 催化剂上 VPO 担载量或表面 VPO 密度 (VPO 的担载量与催化剂比表面积之比) 对催化剂性能的影响. 图 5 是 VPO/ SiO₂ 催化剂上 VPO 担载量与丙烷比转化率及产物比选择性之间的关系. 可以看出, 随着 VPO 担载量的增加, 催化剂表面 VPO 的密度增加, 丙烷比转化率逐渐升高, 丙烯比选择性逐渐降低; CO_x 比选择性不断升高, 丙烯醛比选择性先升高后降低, 在 5 % VPO/ SiO₂ (VPO 表面密度为 0.60 μmol/(g·m²)) 催化剂上丙烯醛的比选择性最高.

从以上实验结果可以看出, VPO 担载在 SiO₂ 上以后, VPO 高度分散在 SiO₂ 上, 虽然 VPO 氧化物的结构未发生改变, 但 VPO/ SiO₂ 催化剂的性质发生了变化. VPO/ SiO₂ 催化剂表面 V 的氧化数高于 VPO 催化剂表面 V 的氧化数; VPO/ SiO₂ 催化剂还原峰的温度低于 VPO 催化剂还原峰的温度; VPO/ SiO₂ 催化剂与丙烷的相互作用强于 VPO 催化剂与丙烷的相互作用. 这可能是由于 VPO/ SiO₂ 催化剂上的 V 与 Si 之间发生了相互作用. V 的电负性是 1.7, Si 的电负性是 1.8^[18]. 当 VPO 高度分

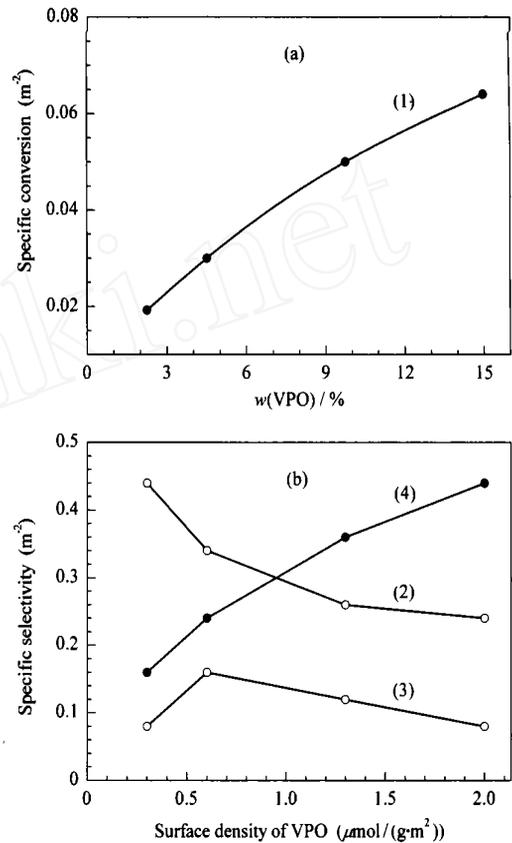


图 5 VPO 担载量对 VPO/ SiO₂ 催化剂上丙烷选择氧化反应的影响

Fig 5 Effect of VPO loading on catalytic performance of VPO/ SiO₂ for selective oxidation of propane

(a) Specific conversion, (b) Specific selectivity
 (1) C₃H₈, (2) C₃H₆, (3) ACR, (4) CO_x

散在 SiO₂ 上时, Si 可能与 V 发生相互作用, Si 吸引 V 核外的电子, 导致 V 核外电子云密度降低, Si 核外电子云密度升高, 所以在 VPO/ SiO₂ 催化剂表面存在 V⁺ (4 < < 5). Bosman 等^[22]的研究表明, 在 ZrO₂/ SiO₂ 催化剂上, 由于 Zr 的电负性低于 Si 的电负性, 催化剂表面的 Zr 和 Si 发生了相互作用, 使得 Zr 核外电子云密度降低, Si 核外电子云密度升高. 由于 VPO/ SiO₂ 催化剂表面存在一定量的 V⁺, 可以组成 V⁺/ V⁴⁺ 氧化还原偶, 并且 VPO 在 SiO₂ 上是高度分散的, 所以 VPO/ SiO₂ 催化剂还原峰的温度较低. 前人的研究表明, 把 V 高度分散担载在 SiO₂ 或 Al₂O₃ 等载体上制成的 VO_x/ SiO₂ 或 VO_x/ Al₂O₃ 催化剂, 其还原峰的温度低于 V₂O₅ 还原峰的温度^[20,21].

VPO/ SiO₂ 催化剂还原峰的温度比 VPO 催化剂的低, 并且在 VPO/ SiO₂ 催化剂表面存在 V⁺/

V^{4+} 氧化还原偶, 这有利于 VPO/SiO₂ 催化剂在丙烷选择氧化反应中进行 Mars van Krevelen 氧化还原循环, 使催化剂表面与丙烷的相互作用增强, 易于丙烷活化, 也易于晶格氧插入反应中间体和/或中间产物(如烯丙基、丙烯)中进一步与其反应生成丙烯醛。同时, 也可能导致丙烯和丙烯醛进一步氧化生成 CO_x。因此, 与 VPO 催化剂相比, 在 VPO/SiO₂ 催化剂上进行丙烷氧化反应时, 丙烷的转化率较高, 丙烯的选择性较低, CO_x 的选择性较高, 反应中生成丙烯醛。由此可见, VPO 催化剂中 V^{+}/V^{4+} 的比例在丙烷氧化反应中起着重要作用。文献[10, 20]指出, VPO 催化剂中 V^{+}/V^{4+} 比的变化影响催化剂的氧化还原性质以及酸碱性质, 从而使 VPO 催化剂选择氧化丙烷和丁烷的性能发生变化。不同 VPO 担载量的 VPO/SiO₂ 催化剂其表面 V 元素的氧化态及催化剂的可还原性差别不大。但是, 随着 VPO 担载量的增加, 催化剂表面 V=O 和 V-O-V 的拉曼峰强度增强, 还原峰面积增大, 表明催化剂表面钒物种的量增加, 钒物种的密度增大, 表面晶格氧的密度增大。晶格氧是催化剂表面吸附和活化低碳烷烃的活性氧物种^[1~4], 故表面晶格氧密度的增大有利于丙烷在催化剂表面的吸附和活化。另外, 需要催化剂表面存在一定量的晶格氧, 以完成把晶格氧插入到反应中间体和/或中间产物中生成丙烯醛的过程。但是, 表面晶格氧密度过高有可能导致选择氧化产物丙烯和丙烯醛进一步氧化为 CO_x。因此, 随着 VPO 担载量的增加, VPO/SiO₂ 催化剂上丙烷(比)转化率升高, 丙烯(比)选择性降低, CO_x(比)选择性升高, 丙烯醛(比)选择性先升高后降低, 在 5% VPO/SiO₂ 催化剂上丙烯醛(比)选择性最高。

参 考 文 献

- Hodnett B K. *Catal Rev-Sci Eng*, 1985, **27**(3): 373
- Centi G, Trifiro F. *Chem Rev*, 1988, **88**(1): 55
- Centi G. *Catal Today*, 1993, **16**(1): 5
- Lin M M. *Appl Catal A*, 2001, **207**(1): 1
- Ai M. *J Catal*, 1986, **101**(2): 389
- Ai M. *Catal Today*, 1992, **13**(4): 679
- Volta J-C. *Catal Today*, 1996, **32**(1): 29
- Ye D, Satsuma A, Hattori A, Hattori T, Murakami Y. *Catal Today*, 1993, **16**(1): 113
- Cornaglia L M, Carrara C R, Petunchi J O, Lombardo E A. *Appl Catal A*, 1999, **183**(1): 177
- Irusta S, Boix A, Pierini B, Caspani C, Petunchi J. *J Catal*, 1999, **187**(2): 298
- Han Y F, Wang H M, Cheng H, Deng J F. *Chem Commun*, 1999, (6): 521
- 程桦, 韩一帆, 王怀明. 石油化工 (Cheng H, Han Y F, Wang H M. *Petrochem Technol*), 1999, **28**(12): 803
- 王鉴, 赵如松. 催化学报 (Wang J, Zhao R S. *Chin J Catal*), 2001, **22**(5): 484
- 刘加庚, 楼辉, 徐端钧, 马福泰, 徐元植. 催化学报 (Liu J G, Lou H, Xu D J, Ma F T, Xu Y Zh. *Chin J Catal*), 2000, **21**(1): 35
- 程桦, 韩一帆, 王怀明. 化学学报 (Cheng H, Han Y F, Wang H M. *Acta Chim Sin*), 2000, **58**(2): 214
- Savary L, Saussey J, Costentin G, Bettahar M M, Lavalley J C. *Catal Lett*, 1996, **38**(3/4): 197
- Abdelouhab F B, Olier R, Guilhaume N, Lefebvre F, Volta J C. *J Catal*, 1992, **134**(1): 151
- Sananes-Sehulz M T, Tuel A, Hutchings G J, Volta J C. *J Catal*, 1997, **166**(2): 388
- Xue Z Y, Schrader G L. *J Phys Chem B*, 1999, **103**(44): 9459
- Cornaglia L M, Lombardo E A. *Appl Catal A*, 1995, **127**(1/2): 125
- Gordy W, Thomas W J O. *J Chem Phys*, 1956, **24**(2): 439
- Bosman H J M, Pijpers A P, Jaspers A W M A. *J Catal*, 1996, **161**(2): 551
- Blasco T, Lopez Nieto J M. *Appl Catal A*, 1997, **157**(1/2): 117
- Grzybowska-Swierkosz B. *Appl Catal A*, 1997, **157**(1/2): 409

(Ed WGZh)