

钼基催化剂氧化还原性质对丙烷选择氧化制丙烯醛反应的影响

张 昕¹, 伊晓东², 毕 盈², 翁维正², 万惠霖²

(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 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: 制备了 $\text{Ag}_{0.3}\text{MoP}_{0.6}\text{O}_x$ 和 $\text{Ce}_{0.1}\text{Ag}_{0.3}\text{MoP}_{0.6}\text{O}_y$ 催化剂, 并用 XRD, TPR, LRS, XPS 和 EPR 对催化剂进行了表征, 考察了催化剂的氧化还原性质及其对丙烷选择氧化制丙烯醛反应的催化性能。结果表明, 由于 Ce 和 Mo 发生相互作用, 调变了催化剂的可还原性和配位不饱和 Mo 的量, 使 $\text{Ce}_{0.1}\text{Ag}_{0.3}\text{MoP}_{0.6}\text{O}_y$ 催化剂对反应中间产物丙烯和正丙醇转化为丙烯醛具有较高的能力, 从而提高了催化剂的活性。

关键词: 钼, 银, 钼, 磷, 复合氧化物, 丙烷, 选择氧化, 丙烯, 丙醇, 丙烯醛, 氧化-还原性

中图分类号: O643 文献标识码: A

Effect of Redox Properties on Selective Oxidation of Propane to Acrolein over Molybdate-Based Catalyst

ZHANG Xin^{1*}, YI Xiaodong², BI Ying², WENG Weizheng², WAN Huilin²

(1 State Key Laboratory of C1 Chemistry and Technology, Department of Chemistry, Tsinghua University,

Beijing 100084, China; 2 State Key Laboratory of Physical Chemistry for Solid Surfaces,

Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China)

Abstract: The $\text{Ag}_{0.3}\text{MoP}_{0.6}\text{O}_x$ and $\text{Ce}_{0.1}\text{Ag}_{0.3}\text{MoP}_{0.6}\text{O}_y$ catalysts were prepared and characterized by XRD, TPR, LRS, XPS and EPR techniques. And the catalytic performance of the catalysts for selective oxidation of propane to acrolein was studied. The results showed that the higher propane conversion with higher selectivity for acrolein was obtained on $\text{Ce}_{0.1}\text{Ag}_{0.3}\text{MoP}_{0.6}\text{O}_y$ catalyst. In addition, the possible intermediates, propene and propanol, were favorable for the transformation to acrolein on $\text{Ce}_{0.1}\text{Ag}_{0.3}\text{MoP}_{0.6}\text{O}_y$ catalyst. After Ce was doped in $\text{Ag}_{0.3}\text{MoP}_{0.6}\text{O}_x$, the CeO_2 and Ce_2MoO_6 could be measured. The addition of Ce to $\text{Ag}_{0.3}\text{MoP}_{0.6}\text{O}_x$ improved the reducibility and the concentration of Mo^{5+} owing to the formation of redox couple $\text{Mo}^{6+} + \text{Ce}^{3+} \rightleftharpoons \text{Mo}^{5+} + \text{Ce}^{4+}$, leading to the higher propane conversion and the higher selectivity for acrolein.

Key words: cerium, silver, molybdenum, phosphorus, composite oxide, propane, selective oxidation, propene, propanol, acrolein, redox property

丙烷选择氧化制丙烯醛是丙烷优化利用的重要途径之一。目前, 已经研制出如 BiMoV , K-Fe/SiO_2 和两段式催化剂, 并对相关催化剂上的反应机理进行了研究^[1-9]。但是, 在大多数催化剂上, 丙烯醛的选择性和收率较低。催化剂定向转化反应中间产物为丙烯醛的能力较低, 可能是反应中丙烯醛选择性较低的原因之一。本文制备了 $\text{Ag}_{0.3}\text{MoP}_{0.6}\text{O}_x$ 和 $\text{Ce}_{0.1}\text{Ag}_{0.3}\text{MoP}_{0.6}\text{O}_y$ 催化剂, 并用 XRD 表征了催化剂的结构, 考察了催化剂上丙烷选择氧化制丙烯醛反应的性能; 用 TPR, LRS, XPS 和 EPR 表征了催化剂的氧化-还原性质, 讨论了催化剂氧化-还原性

质对丙烷选择氧化制丙烯醛中间产物定向转化为目的产物的影响。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备 $\text{Ag}_{0.3}\text{MoP}_{0.6}\text{O}_x$ 和 $\text{Ce}_{0.1}\text{Ag}_{0.3}\text{MoP}_{0.6}\text{O}_y$ 催化剂用湿混合法制备。按照催化剂组成的原子比分别称取一定量的 Ag_2O , MoO_3 和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (以上均为分析纯试剂, 上海试剂厂) 及 CeO_2 (99.99%, 上海跃龙化工厂) 固体粉末, 混合后加入适量去离子水并充分研磨, 在 383 K 烘干, 在 623 K 焙烧 5 h, 再在 823 K 下焙烧 12 h, 所得的催

收稿日期: 2001-12-11. 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: zhang-xinzhang@263.net.

基金项目: 国家重点基础研究规划项目(G1999022408)。

化剂经过研磨、压片、碾碎后, 筛取 60~80 目的颗粒备用。

1.2 催化剂的表征 XRD 和原位 LRS 实验详见文献[10]。H₂-TPR 实验在自建的 TPR-MS 装置上进行。尾气用 Omistar 四极质谱在线检测。催化剂用量 100 mg。实验前催化剂先在 773 K 下通 O₂ (99.995%) 焙烧 30 min, 并在 O₂ 气流中降至室温。然后, 切入 He(99.995%) 吹扫系统中的 O₂ 直至基线平稳。再向系统中切入 5% H₂(99.9%)–95% N₂ (99.999%) 混合气(15 ml/min), 并以 10 K/min 的速率程序升温。XPS 实验在 VG ESCA LAB MK-II 型光电子能谱仪上进行, Al K_α(1486.6 eV), 工作电压 10.1 kV。以表面污染碳的 C 1s(284.7 eV) 为内标进行校正。EPR 实验在 Bruke ER-200D-RC 型顺磁共振仪上进行, 功率 20.4 mW, 调制频率 9.57 kHz, 调制幅度 67 mT, 粉末样品用量 200 mg。

1.3 催化剂的性能评价 丙烷和丙烯选择氧化反应评价详见文献[10]。正丙醇饱和蒸气用 He-O₂ 混合气通过带夹套的鼓泡装置带入催化剂床层。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征结果 由图 1 可以看出, Ag_{0.3}MoP_{0.6}O_x 催化剂主要由 AgMoO₂PO₄ 和 MoO₃ 两相组成; 在 Ce_{0.1}Ag_{0.3}MoP_{0.6}O_y 催化剂中, 除 AgMoO₂PO₄ 和 MoO₃ 两相外, 还有 Ce₂MoO₆ 和 CeO₂ 相。

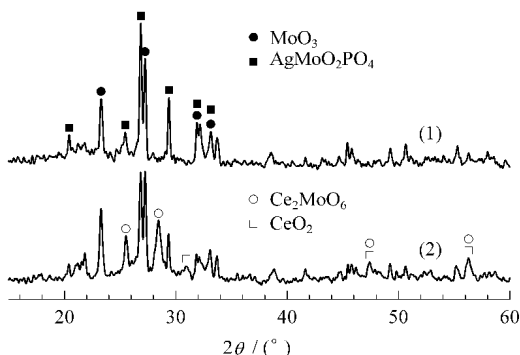


图 1 催化剂样品的 XRD 谱

Fig 1 XRD patterns of the catalyst samples

(1) Ag_{0.3}MoP_{0.6}O_x, (2) Ce_{0.1}Ag_{0.3}MoP_{0.6}O_y

由图 2 可以看出, Ag_{0.3}MoP_{0.6}O_x 主要有三个还原峰, 分别在 771, 879 和 962 K, 可能分别对应于 Mo⁶⁺ → Mo⁵⁺; Mo⁵⁺ → Mo⁴⁺ 和 Mo⁴⁺ → Mo⁰ 的还原过程^[11~13]; Ce_{0.1}Ag_{0.3}MoP_{0.6}O_y 也有三个还原峰, 分别在 747, 849 和 906 K, 它们除包含

上述三个 Mo 物种的还原过程外, 可能还有 Ce⁴⁺ → Ce³⁺ 和 Ce³⁺ → Ce⁰ 还原过程的贡献。后两个过程的还原峰出现在 808 和 1005 K 附近^[14]。Ce_{0.1}Ag_{0.3}MoP_{0.6}O_y 上三个还原峰的峰温比 Ag_{0.3}MoP_{0.6}O_x 上相应还原峰的峰温低, 并且单位质量样品上的耗 H₂ 量较大。这些结果表明, Ce_{0.1}Ag_{0.3}MoP_{0.6}O_y 催化剂的还原性较强。

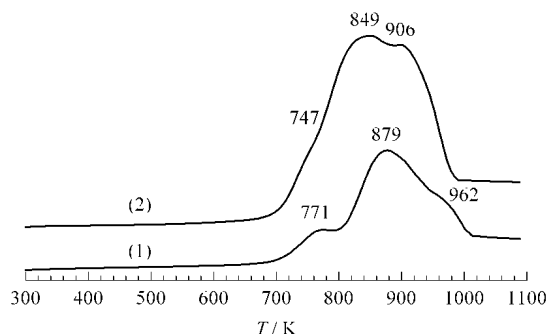


图 2 催化剂样品的 TPR 谱

Fig 2 TPR profiles of the catalyst samples

(1) Ag_{0.3}MoP_{0.6}O_x, (2) Ce_{0.1}Ag_{0.3}MoP_{0.6}O_y

图 3 是催化剂样品的原位共焦显微拉曼光谱。图中 992(990), 908(905), 883 和 843 cm⁻¹ 附近的

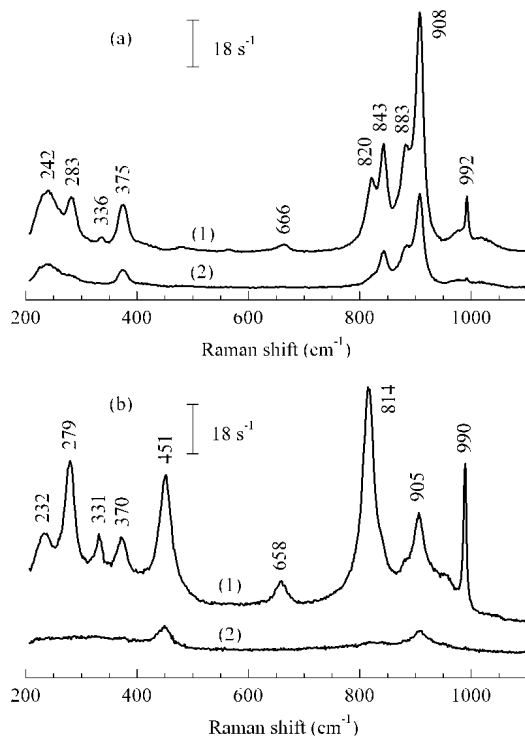


图 3 催化剂样品在不同条件下的原位共焦显微拉曼光谱

Fig 3 In-situ confocal microprobe Raman spectra of the catalyst samples under different conditions

(a) Ag_{0.3}MoP_{0.6}O_x, (b) Ce_{0.1}Ag_{0.3}MoP_{0.6}O_y

(1) In He flow, heating from RT to 773 K

(2) In 16% C₃H₈-84% N₂ flow at 773 K for 5 min

拉曼峰是 $\text{Mo}=\text{O}$ 的伸缩振动; $820(814)$ 和 $666(658)\text{ cm}^{-1}$ 处的拉曼峰分别是 $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$ 的反对称和对称伸缩振动; $375(370)$, $336(331)$, $283(279)$ 和 $242(232)\text{ cm}^{-1}$ 处的拉曼峰可能分别是 $\text{Mo}=\text{O}$ 的弯曲振动和 $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$ 的变形振动^[15, 16]. $\text{Ce}_{0.1}\text{Ag}_{0.3}\text{MoP}_{0.6}\text{O}_y$ 催化剂上 451 cm^{-1} 处峰是 $\text{Ce}-\text{O}$ 的伸缩振动^[17]. 与 $\text{Ag}_{0.3}\text{MoP}_{0.6}\text{O}_x$ 相比, $\text{Ce}_{0.1}\text{Ag}_{0.3}\text{MoP}_{0.6}\text{O}_y$ 中相应的钼-氧振动发生红移, 表明 Ce 的加入使钼-氧键的强度减弱. 由图 3(b) 可以看出, 升至 773 K 后, 此时由 He 气流切换成 $\text{C}_3\text{H}_8/\text{N}_2$ 体系, $\text{Ce}_{0.1}\text{Ag}_{0.3}\text{MoP}_{0.6}\text{O}_y$ 中钼-氧振动和 $\text{Ce}-\text{O}$ 振动拉曼峰消失或强度降低. 这表明 $\text{Ce}_{0.1}\text{Ag}_{0.3}\text{MoP}_{0.6}\text{O}_y$ 可能有较高的传递晶格氧给丙烷分子的能力.

图 4 是催化剂样品的 XPS 谱. 可以看出, 图 4(1) 中 $\text{Mo } 3d$ 的结合能比图 4(2) 中 $\text{Mo } 3d$ 的结合能低, 表明 $\text{Ce}_{0.1}\text{Ag}_{0.3}\text{MoP}_{0.6}\text{O}_y$ 催化剂表面 Mo 的核外电子密度及配位不饱和程度较大. 另外, 图 4(1) 中 233.7 和 230.5 eV 处的肩峰, 可能是 Mo^{5+} 的贡献^[18].

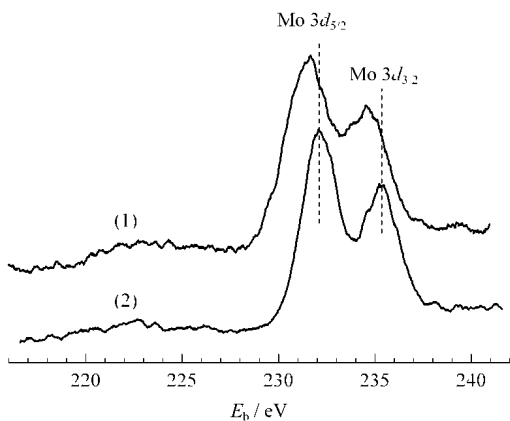


图 4 催化剂样品的 XPS 谱

Fig 4 XPS profiles of the catalyst samples (1) $\text{Ag}_{0.3}\text{MoP}_{0.6}\text{O}_x$, (2) $\text{Ce}_{0.1}\text{Ag}_{0.3}\text{MoP}_{0.6}\text{O}_y$

$\text{Ce } 3d$ 的结合能比较复杂. 图 5 表明, 在 Ce 的 XPS 谱中有三个能谱峰. $\text{Ce } 3d_{5/2}$ 和 $3d_{3/2}$ 中的旋轨耦合分别用 v 和 u 表示. 这三个 XPS 峰可分别归属为 Ce^{4+} (v_3 和 u_3) 和 Ce^{3+} (v_0) 的贡献^[19, 20].

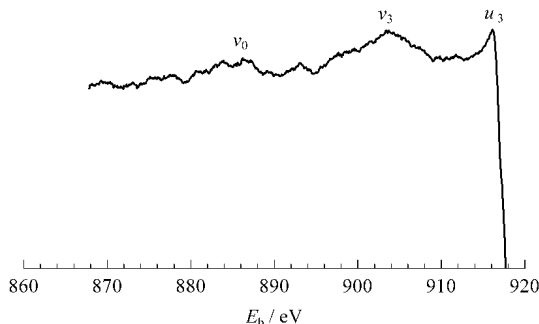


图 5 $\text{Ce}_{0.1}\text{Ag}_{0.3}\text{MoP}_{0.6}\text{O}_y$ 催化剂的 $\text{Ce } 3d$ -XPS 谱

Fig 5 $\text{Ce } 3d$ -XPS profile of $\text{Ce}_{0.1}\text{Ag}_{0.3}\text{MoP}_{0.6}\text{O}_y$ catalyst

图 6 是催化剂的 EPR 谱. 其中 $g_1=1.94$ 和 $g_2=1.89$ 可以归属为 Mo^{5+} ^[21], $g_3=1.98$ 可以归属为 Ce^{3+} ^[22]. 图 6(2) 中 Mo^{5+} 的 EPR 峰强度增大, 谱峰宽化, 表明 $\text{Ce}_{0.1}\text{Ag}_{0.3}\text{MoP}_{0.6}\text{O}_y$ 催化剂中 Mo^{5+} 的量增加. 这与 XPS 表征结果一致.

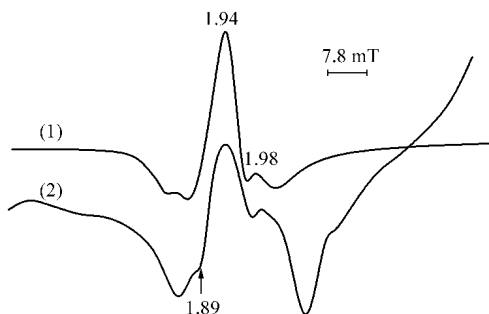


图 6 催化剂样品的 EPR 谱

Fig 6 EPR spectra of the catalyst samples (1) $\text{Ag}_{0.3}\text{MoP}_{0.6}\text{O}_x$, (2) $\text{Ce}_{0.1}\text{Ag}_{0.3}\text{MoP}_{0.6}\text{O}_y$

2.2 催化剂的催化性能 由表 1 可以看出, 与 $\text{Ag}_{0.3}\text{MoP}_{0.6}\text{O}_x$ 催化剂相比, $\text{Ce}_{0.1}\text{Ag}_{0.3}\text{MoP}_{0.6}\text{O}_y$ 催

表 1 催化剂样品上丙烷、丙烯和正丙醇的氧化反应性能

Table 1 Catalytic performance of the catalyst samples for selective oxidation of propane, propene and 1-propanol

Sample	Reactant	X / %	Selectivity (w / %)					
			C_3H_6	ACR	PA-AT	$\text{C}_7^{\text{O}}\text{C}_2^{\text{O}}$	OXY	CO_x
$\text{Ag}_{0.3}\text{MoP}_{0.6}\text{O}_x$	C_3H_8	10.9	67.9	5.6	4.8	trace	2.8	18.5
$\text{Ce}_{0.1}\text{Ag}_{0.3}\text{MoP}_{0.6}\text{O}_y$	C_3H_8	15.3	25.7	28.7	2.0	13.1	4.4	26.0
$\text{Ag}_{0.3}\text{MoP}_{0.6}\text{O}_x$	C_3H_6	16.6	—	24.9	11.2	12.8	18.6	32.5
$\text{Ce}_{0.1}\text{Ag}_{0.3}\text{MoP}_{0.6}\text{O}_y$	C_3H_6	34.3	—	34.8	3.6	2.0	4.4	55.2
$\text{Ag}_{0.3}\text{MoP}_{0.6}\text{O}_x$	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}(\text{g})$	100.0	45.8	12.0	14.8	4.5	8.9	14.0
$\text{Ce}_{0.1}\text{Ag}_{0.3}\text{MoP}_{0.6}\text{O}_y$	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}(\text{g})$	100.0	25.6	20.9	20.1	6.2	7.0	20.2

Reaction conditions: $V(\text{C}_3\text{H}_8): V(\text{O}_2): V(\text{N}_2) = V(\text{C}_3\text{H}_6): V(\text{O}_2): V(\text{N}_2) = 3:1:4$; $V(\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}): V(\text{O}_2): V(\text{He}) = 3:1:19$; $\text{SV} = 2400\text{ ml}/(\text{g}\cdot\text{h})$; $T = 773\text{ K}$. ACR — Acrolein, PA-AT — Propanal and acetone, OXY — C_7C_2 oxygenate, CO_x — CO and CO_2

化剂上丙烷的转化率和丙烯醛的选择性均升高. 这说明 $Ce_{0.1}Ag_{0.3}MoP_{0.6}O_y$ 对丙烷选择氧化制丙烯醛反应具有较好的催化性能.

丙烯 (π -烯基) 和正丙醇(正丙氧基) 可能是丙烷选择氧化制丙烯醛反应的中间产物^[1, 4, 8]. 表 1 中结果表明, 在相近的反应条件下, 丙烯在 $Ce_{0.1}Ag_{0.3}MoP_{0.6}O_y$ 和 $Ag_{0.3}MoP_{0.6}O_x$ 催化剂上的转化率及丙烯醛的选择性, 均高于丙烷在这两个催化剂上的转化率及丙烯醛的选择性. 正丙醇在所考察的反应温度下完全转化, 说明正丙醇在这两个催化剂上氧化反应活性很高. 在这两个催化剂上正丙醇都可以氧化生成丙烯醛. 由此可见, 在 $Ce_{0.1}Ag_{0.3}MoP_{0.6}O_y$ 和 $Ag_{0.3}MoP_{0.6}O_x$ 催化剂上, 丙烯和正丙醇可以成为丙烷选择氧化制丙烯醛反应的中间产物. 在相近的反应条件下, 无论是丙烯氧化反应还是正丙醇氧化反应, $Ce_{0.1}Ag_{0.3}MoP_{0.6}O_y$ 催化剂上丙烯醛的选择性均比 $Ag_{0.3}MoP_{0.6}O_x$ 催化剂上丙烯醛的选择性高. 因此, Ce 的加入有利于提高反应中间产物丙烯和正丙醇转化为丙烯醛的能力.

考虑到金属离子的氧化-还原潜能, 并且 Mo^{6+} / Mo^{4+} (Mo^{5+}) 和 Ce^{4+} / Ce^{3+} 均有较高的储存氧和释放氧的能力^[23], 故催化剂中 Mo 和 Ce 之间发生相互作用, 可以形成氧化-还原循环: $Mo^{6+} + Ce^{3+} \rightleftharpoons Mo^{4+} (Mo^{5+}) + Ce^{4+}$. 这一过程将促进催化剂中电子和氧物种的传递, 使催化剂的可还原性提高, 增加表面的还原态 Mo.

丙烯氧化生成丙烯醛的活性氧物种是晶格氧, 另外, 正丙醇氧化脱氢生成丙烯醛的活性位是表面晶格氧^[8]. $Ce_{0.1}Ag_{0.3}MoP_{0.6}O_y$ 催化剂的可还原性提高, 表明催化剂传递晶格氧的能力提高. 因此, Ce 的加入有利于丙烷选择氧化反应中间产物丙烯和正丙醇生成丙烯醛, 从而提高丙烯醛的选择性.

另外, 催化剂上配位不饱和 Mo(如 Mo^{5+}) 周围具有氧缺位, 不仅可与分子氧作用生成丙烷脱氢活化的活性氧物种, 而且可为吸附中间物种(如 C_3H_7 或 C_3H_7O) 提供活性位^[24]. 提高催化剂上 Mo^{5+} 的含量, 有利于丙烷活化, 提高丙烷转化率.

参 考 文 献

- Kim Y-C, Ueda W, Moro-oka Y. *Appl Catal A*, 1991, **70**(2): 175
- Kim Y-C, Ueda W, Moro-oka Y. *J Chem Soc, Chem Commun*, 1989, (10): 652
- Baerns M, Buyevskaya O V, Kubik M, Maiti G, Ovsitser O, Seel O. *Catal Today*, 1997, **33**(1-3): 85
- Teng Y, Kobayashi T. *Chem Lett*, 1998, (4): 327
- Teng Y, Kobayashi T. *Catal Lett*, 1998, **55**(1): 33
- 王宗祥, 匡洞庭, 毛国梁, 赵如松, 刘广舜. 石油学报(石油加工)(Wang Z X, Kuang D T, Mao G L, Zhao R S, Liu G Sh. *Acta Petrol Sin (Petrol Process Sect)*), 1996, **12**(1): 1
- Sinev M Yu, Udaloova O V, Tulenin Y P, Margolis L Ya, Vislovskii V P, Valenzuela R X, Corberan V C. *Catal Lett*, 2000, **69**(3/4): 203
- Bettahar M M, Costentin G, Savary L, Lavalley J C. *Appl Catal A*, 1996, **145**(1/2): 1
- Grasselli R K. *Catal Today*, 1999, **49**(1-3): 141
- 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**(2): 191
- 熊志涛. [博士学位论文]. 厦门: 厦门大学(Xiong Zh T. [PhD Dissertation]. Xiamen: Xiamen Univ), 1999
- Parmaliana A, Arena F, Frusteri F, Martra G, Coluccia S, Sakolovskii V. *Stud Surf Sci Catal*, 1997, **110**: 347
- Arena F, Parmaliana A. *J Phys Chem*, 1996, **100**(51): 19994
- Laachir A, Perrichon V, Badri A, Lamotte J, Catherine E, Lavalley J C, El Fallah J, Hilaire L, Le Normand F, Qu m r E, Sauvion G N, Touret O. *J Chem Soc, Faraday Trans*, 1991, **87**(10): 1601
- Olorunyolemi T, Kydd R A. *Catal Lett*, 2000, **65**(4): 185
- Mestl G, Srinivasan T K K. *Catal Rev-Sci Eng*, 1998, **40**(4): 451
- Brogan M S, Dines T J, Cairns J A. *J Chem Soc, Faraday Trans*, 1994, **90**(10): 1461
- Wagner C D, Riggs W M, Davis L E. *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. Minnesota: Perkin-Elmer Corp, 1980
- Wuilloud E, Delley B, Schneider W-D, Baer Y. *Phys Rev Lett*, 1984, **53**(2): 202
- Le Normand F, Hilaire L, Kili K, Krill G, Maire G. *J Phys Chem*, 1988, **92**(9): 2561
- Sancier K M, Dozono T, Wise H. *J Catal*, 1971, **23**(2): 270
- Fierro J L G, Soria J, Sanz J, Rojo J M. *J Solid State Chem*, 1987, **66**(1): 154
- Weast R C. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 64th Ed. Boca Raton: CRC Press, 1984. D156
- Li W, Oshihara K, Ueda W. *Appl Catal A*, 1999, **182**(2): 357

(Ed WGZh)