

丙烷选择氧化制丙烯醛 V TeO/ SiO₂ 催化剂的 反应性能与结构表征

金燕仙, 黄传敬*, 应方, 翁维正, 万惠霖*

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

摘要: 运用浸渍法制备了一系列不同组成的 V TeO/ SiO₂ 催化剂, 并采用 XRD、TPR、Raman 等技术, 研究了 V TeO/ SiO₂ 催化剂的结构及其对丙烷选择氧化制丙烯醛反应的催化性能。结果表明, 在 VO_x/ SiO₂ 催化剂中添加适量 Te, 丙烯醛选择性和收率显著提高。V TeO/ SiO₂ 催化剂与单组分催化剂结构明显不同。由于 V、Te 之间的相互作用, 在 V TeO/ SiO₂ 催化剂表面由 [TeO₄]、[Te₂O₅] 和多钒酸盐类物种形成一种高分散的无定形结构。这种结构可能由于催化活性中心的高度分散而有利于丙烷选择氧化生成丙烯醛。

关键词: 丙烷; 选择氧化; 丙烯醛; V TeO/ SiO₂ 催化剂

中图分类号: O 643

文献标识码: A

文章编号: 0438-0479(2005)06-0796-05

丙烷选择氧化制取丙烯醛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。在该反应中, 丙烷是比较稳定的小分子烷烃, 而反应中间体及目标产物却相当活泼, 后者在丙烷临氧活化转化条件下容易深度氧化。因此, 如何控制丙烷的定向转化、提高丙烯醛的选择性是一个颇具挑战性的研究课题。目前该反应大多采用非负载型多组份催化剂, Mo、V 一般作为催化剂的主要组分, 同时添加少量 Bi^[1]、Te^[2] 等以改善催化剂性能, 但由于组成复杂, 催化剂构效关系的研究较为困难。本文选择组成相对简单的负载型 V TeO/ SiO₂ 催化剂为研究对象, 考察了催化剂对丙烷选择氧化制丙烯醛反应的催化性能, 结合 XRD、Raman 光谱等表征结果, 初步研究了催化剂结构与性能之间的关系。

1 实验部分

1.1 催化剂样品制备

载体 SiO₂ 系青岛海洋化工厂产微球硅胶 ($S_{\text{BET}} = 325 \text{ m}^2/\text{g}$, 40 ~ 60 目), 采用共浸渍法制备催化剂, 浸渍液为偏钒酸铵和硝酸的水溶液。催化剂浸渍 4 h 后, 于 80 °C 下烘干, 600 °C 空气氛中焙烧 5 h。催化剂以 $x\text{V}y\text{Te}/\text{SiO}_2$ 表示, x 、 y 分别代表 V 和 Te 的原子百分含量。

收稿日期: 2005-05-25

基金项目: 国家重点基础研究规划项目(G1999022408)资助

作者简介: 金燕仙(1972-), 女, 硕士研究生。

*通讯作者: hlwan@xmu.edu.cn

1.2 催化剂活性评价

催化剂活性评价在连续流动固定床微型反应器中进行, 石英管内径 $\varnothing 5 \text{ mm}$, 催化剂用量 270 mg。反应气为 C₃H₈/O₂ 混合气, He 为平衡气。除非注明, 反应均在 500 °C 条件下进行, 原料气组成 C₃H₈/O₂/He = 1.2/1/1.2 (摩尔比), 空速为 3 900 mL · g⁻¹ · h⁻¹。反应尾气在 120 °C 保温条件下进入色谱取样阀, 两台气相色谱仪在线检测。用涂覆角鲨烷的 Al₂O₃ 柱和碳分子筛柱并联检测 (TCD) C₃H₈, C₃H₆, C₂H₄, C₂H₆, CH₄, CO 和 CO₂; 用 GDX-103 柱检测 (FID) 丙烯醛, 丙醛, 丙酮和乙醛等含氧有机物。采用色谱保留参数定性分析, 发现在本文所研究的反应条件下, 各催化剂上均无丙烯酸生成。

丙烷转化率和产物的选择性采用归一法计算:

$$A_i = \sum f_r \times C_n \times A_i$$

$$\text{产物}(i)\text{选择性}(\%) = A_i / (\sum A_i) \times 100\%$$

$$\text{丙烷转化率}(\%) = A_i / (A_i + A_{\text{丙烷}}) \times 100\%$$

式中, A_i 和 A_i 分别为反应后混合气中组分 i 的色谱峰面积和校正峰面积; C_n 和 f_r 分别为组分 i 的含碳数和以丙烷为基准的相对校正因子; $A_{\text{丙烷}}$ 为色谱柱之间峰面积关联值。

1.3 催化剂表征

XRD 所用仪器为 Rigaku Rotflex D/Max-C 型 X 射线粉末衍射仪, Cu K 射线, 30 kV \times 20 mA, 扫描速度 8 °/min。TPR 用内径 $\varnothing 4 \text{ mm}$ 石英管, 样品用量 50 mg, 5% H₂/Ar 混合气, 流速 30 mL/min, 升温速率 10 °/min, 尾气经 5A 分子筛除水后, 热导检测器检

表 1 不同催化剂体系的反应活性

Tab. 1 Catalytic performance of different catalysts

催化剂	丙烷转化率 / %	选择性/ %				丙烯醛产率 / %
		丙烯	CO _x	丙烯醛	其它 ^a	
3V/ SiO ₂	30.2	32.6	55.6	8.1	3.7	2.4
3V0.1Te/ SiO ₂	18.8	35.4	44.6	17.3	2.7	3.3
3V0.5Te/ SiO ₂	17.1	27.7	40.0	29.5	2.8	5.0
3V1.5Te/ SiO ₂	12.8	23.4	42.9	32.3	1.4	4.1
3V3Te/ SiO ₂	9.8	19.1	43.2	35.9	1.8	3.5
3Te/ SiO ₂	~0					

a. C₂H₄ + C₂H₄O + C₃H₆O + CH₄, 下同.

表 2 反应温度对 3V0.5Te/ SiO₂ 催化剂反应性能的影响Tab. 2 Effect of reaction temperature on catalytic performance of 3V0.5Te/ SiO₂ catalyst

温度/	丙烷转化率 / %	选择性/ %				丙烯醛产率 / %
		丙烯	CO _x	丙烯醛	其它 ^a	
450	6.5	44.1	31.2	21.4	3.3	1.4
480	9.7	35.1	28.2	33.0	3.7	3.2
500	17.1	27.7	40.0	29.5	2.8	5.0
520	25.7	18.5	53.4	25.5	2.6	6.6
550	33.1	35.8	58.6	0.5	5.1	0.2

测. Raman 光谱实验采用 Renishaw 公司 UV-Vis Raman System 1000 型激光拉曼光谱仪, 光源为 Ar⁺ 激光 (514.5 nm), 输出功率 5 mW. XPS 表征在 Physical Electronics 公司 Quantum 2000 Scanning Esca Microprobe 光电子能谱仪上进行, 采用 Al K 射线激发源, 电子结合能以样品表面污染碳 (C1s = 284.6 eV) 为内标进行校正.

2 结果与讨论

2.1 Te 含量对 V TeO/ SiO₂ 催化剂反应活性的影响

不同催化剂的反应活性比较于表 1. 由表 1 看出, 单组分 V 催化剂对丙烷的氧化转化表现出较高的催化活性, 但转化产物主要为丙烯、CO 和 CO₂, 丙烯醛选择性很低. 单组分 Te 催化剂几乎没有催化活性, 但在 3V/ SiO₂ 催化剂中添加 Te 却导致催化性能的显著变化. 少量 Te 的加入即导致 CO_x 选择性大幅度下降, 随着 Te 含量的增加, 丙烷转化率和丙烯选择性逐渐降低, 而丙烯醛选择性明显提高. 在表中所列催化剂体系中, 3V0.5Te/ SiO₂ 催化剂上丙烯醛产率最高.

2.2 反应条件对 3V0.5Te/ SiO₂ 催化剂反应性能的影响

由表 2 看出, 随着反应温度的升高, 丙烷转化率和 CO_x 选择性增加, 丙烯和丙烯醛选择性呈相反的变化趋势, 二者分别在 520 和 480 有一最低和最高点, 而丙烯醛的产率在 520 时获得最大值. 在较低温度范围内, 丙烷在催化剂表面氧化脱氢生成丙烯, 后者插氧生成丙烯醛. 升高反应温度, 催化剂插氧活性增强, 故丙烯选择性下降, 丙烯醛选择性提高. 但温度过高时, 丙烯醛易于深度氧化生成 CO_x, 而丙烯选择性在 550 时明显增加可能是由于丙烷在高温下发生气相脱氢反应所致.

从图 1 看出, 随着原料气空速的增加, 丙烷转化率和 CO_x 选择性逐渐降低, 丙烯醛选择性逐渐提高, 而丙烯的选择性先降低后增加, 在空速为 3 900 mL · g⁻¹ · h⁻¹ 时有一最低点. 在 520 反应温度下, 提高空速, 对丙烯醛的生成有利, 较低的空速, 将导致丙烯醛的深度氧化. 图 2 表明, 烷氧比在 0.2 ~ 1.2 范围内增加时, 丙烷转化率和丙烯选择性基本不变, 此后继续提高烷氧比, 二者分别降低和增加. 在整个考察范围内, 随烷氧比的增加, CO_x 的选择性逐渐降低, 丙烯醛的选择性先增加后降低, 当烷氧比为 1.2 时获得最高值.

2.3 催化剂表征

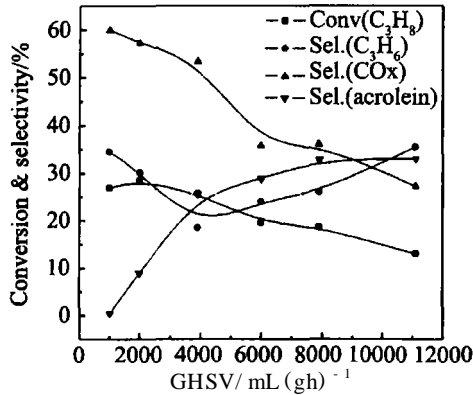


图 1 空速对催化剂活性的影响

520 °C, $n(\text{C}_3\text{H}_8) / n(\text{O}_2) = 1.2$

Fig. 1 Effect of space velocity on the performance of 3V0.5Te/SiO₂ catalyst

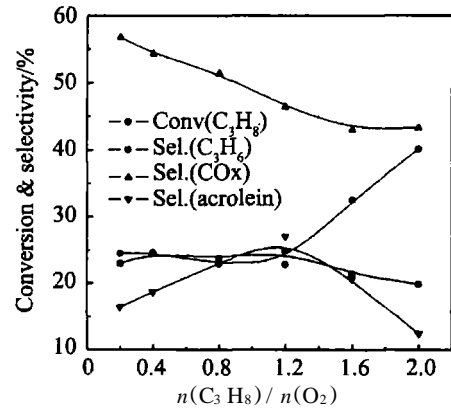


图 2 原料气组成对催化剂活性的影响

520 °C, GHSV = 3 900 mL · g-cat⁻¹ · h⁻¹

Fig. 2 Effect of feed-gas composition on the performance of 3V0.5Te/SiO₂ catalyst

分别采用 XPS、XRD、TPR 和 Raman 光谱等技术,对不同组成的 VTeO/SiO₂ 催化剂进行了表征. XPS 结果(图略)表明,各催化剂表面 V、Te 元素的电子结合能分别为 V 2p_{3/2} = 517.1 ± 0.1 eV 和 Te 3d_{5/2} = 576.4 ± 0.1 eV,分别对应着 V⁵⁺ 和 Te⁴⁺ 氧化态,且分别与相应单组分催化剂的元素氧化态相同,说明在 VTeO/SiO₂ 催化剂体系中各元素的氧化态并未因组分之间的相互作用而变化.

图 3 为不同催化剂的 XRD 图谱.在 3V/SiO₂ 催化剂中添加 Te,其 XRD 图谱没有变化.当 Te 添加量增至 3% 时,催化剂上仍只检测到 SiO₂ 的包峰,而 3Te/SiO₂ 催化剂却在 2θ = 23.5°, 26.1°, 29.8°, 37.3° 和 48.6° 处出现很强的 TeO₂ 晶相衍射峰,说明在 VTeO/SiO₂ 催化剂中 V 对 Te 有分散作用.由催化剂的 TPR 图谱看出(图 4),VTeO/SiO₂ 双组分催化剂均在 460 °C 附近和 570 °C 出现两个还原峰,其峰温分别与 3Te/SiO₂ 和 3V/SiO₂ 催化剂的还原峰温相对应.将 3Te/SiO₂ 和 3V/SiO₂ 催化剂的 TPR 图谱进行叠加(曲线 f),并与 3V3Te/SiO₂ 催化剂的 TPR 谱比较发现,后者高温还原峰面积较小而低温还原峰面积较大,说明该催化剂中由于 Te 的存在,相当一部分 V 物种在较低温度下被还原.文献^[3-5]报道,负载 V 催化剂的可还原性能与 V 物种的分散程度有关,较为分散的 V 物种在较低温度下被还原.因而,结合 XRD 和 TPR 结果推测,在 VTeO/SiO₂ 催化剂中 V、Te 之间存在着相互作用,这种相互作用导致彼此分散度的提高.

图 5 为不同催化剂的 Raman 谱.3V/SiO₂ 催化剂分别在 270、500、695 和 1 035 cm⁻¹ 处出现 4 个拉曼峰,除 500 cm⁻¹ 处谱峰可能与载体 SiO₂ 有关外,其余

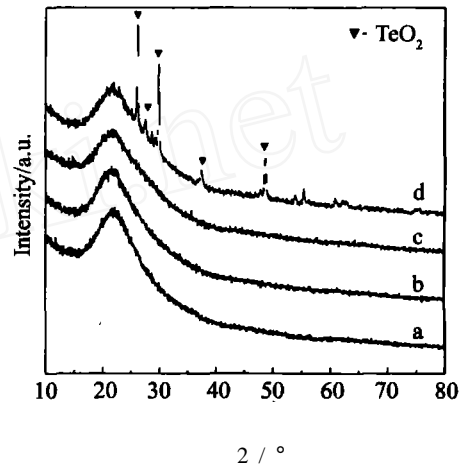
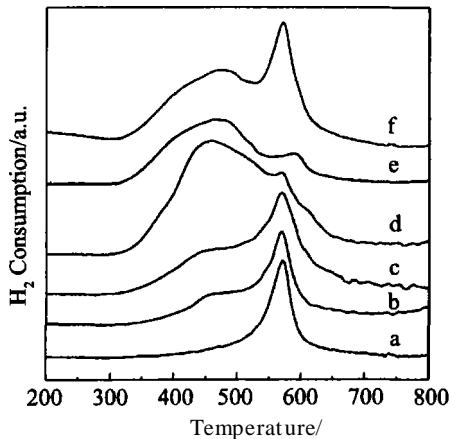


图 3 VTeO/SiO₂ 催化剂的 XRD 谱

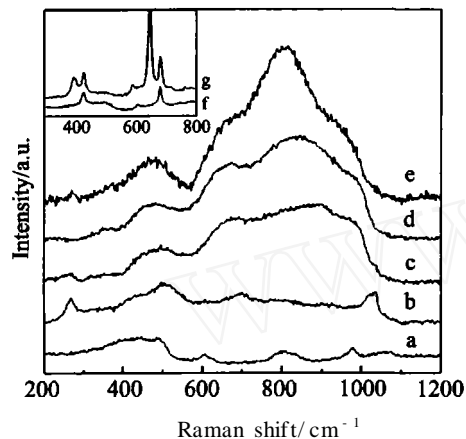
(a) 3V/SiO₂, (b) 3V1.5Te/SiO₂, (c) 3V3Te/SiO₂, (d) 3Te/SiO₂

Fig. 3 XRD patterns of VTeO/SiO₂ catalysts

3 个拉曼峰分别对应着 V=O 键(1 035 cm⁻¹)和 V-O-V 键(270 和 695 cm⁻¹)的伸缩振动峰.根据 Miyata 等人的实验结果^[6],这些谱峰归属为表面小簇钒酸盐物种.在 3V/SiO₂ 中引入第 2 组分 Te,270 和 1 035 cm⁻¹ 处的谱峰消失,同时在 600 ~ 1 000 cm⁻¹ 范围内形成一较宽的谱带,该谱带对应着催化剂表面的无定形结构.此时可能由于 Te-O-V 键的形成或 Te 的分散隔离作用,表面 V 物种以多种钒酸盐和/或多钒酸盐形态高分散存在.随着 Te 含量的提高,逐渐在 470、~ 660 和 810 cm⁻¹ 处形成新的拉曼峰.其中,470 和 660 cm⁻¹ 附近的拉曼峰为 [TeO₄] 三角双锥结构单元中 Te-O-Te 的伸缩振动峰^[7];810 cm⁻¹ 处的拉曼峰归属为由两个 [TeO₃] 畸变四面体通过一个共用氧原子联结而成的 [Te₂O₅] 结构^[8],该峰的相对强度随 Te 含量提高而增加,说明 [TeO₄] 结构随 Te 含量增加逐渐

图 4 V TeO/SiO₂ 催化剂的 TPR 谱

(a) 3V/SiO₂, (b) 3V0.5Te/SiO₂, (c) 3V1.5Te/SiO₂, (d) 3V3Te/SiO₂, (e) 3Te/SiO₂, (f) a + e

Fig. 4 TPR profiles of V TeO/SiO₂ catalysts图 5 V TeO/SiO₂ 催化剂的 Raman 谱

(a) SiO₂, (b) 3V/SiO₂, (c) 3V0.5Te/SiO₂, (d) 3V1.5Te/SiO₂, (e) 3V3Te/SiO₂, (f) 0.5Te/SiO₂, (g) 3Te/SiO₂

Fig. 5 Raman spectra of V TeO/SiO₂ catalysts

向 [Te₂O₅] 结构转变. 为了比较, 图中还示出 SiO₂ 负载的单组分 Te 催化剂的 Raman 谱, 其中 390, 590 和 645 cm⁻¹ 处的拉曼峰归属为晶相 -TeO₂; 420 和 683 cm⁻¹ 处的拉曼峰归属为晶相 -TeO₂^[9]. 当 Te 负载量仅为 0.5% 时, 催化剂上已明显观察到晶相 -TeO₂ 尖锐的拉曼峰; Te 负载量为 3% 时, 催化剂表面 -TeO₂ 和 -TeO₂ 两种晶相共存. 与单组分 Te 催化剂的 Raman 谱比较看出, V TeO/SiO₂ 催化剂中 Te 的分散度明显提高, 后者当 Te 含量增至 3% 时仍无晶相 TeO₂ 的拉曼峰出现. 上述现象意味着 V、Te 物种由于相互作用破坏了各自的原有结构, 表面钒酸盐或多钒酸盐物种可能与 [Te₂O₅]、[TeO₄] 单元借 V-O-Te 键结合^[9], 使得彼此隔离而形成一种高度分散的无定形结构.

V 基催化剂是低碳烷烃选择氧化反应的一类重要催化剂, 大量研究表明, 该类催化剂的催化性能与 V 物种的分散程度密切相关, 彼此分立的活性中心有利于选择性氧化产物的生成^[10]. 另一方面, 在许多丙烷选择氧化和氨氧化多组分催化剂中, Te 常作为一种有效助剂用以提高目标产物的选择性. Te⁴⁺ 有助于丙烷选择氧化反应中间物种丙烯的活化, 使其脱去一个 -H 生成烯丙基, 后者进一步插氧生成丙烯醛^[11]. 在 3V/SiO₂ 中添加 Te 导致丙烯选择性降低和丙烯醛选择性提高的实验现象(表 1), 说明 Te 组分促进了丙烯向丙烯醛的转化. 但根据催化剂表征结果认为, 在 V TeO/SiO₂ 催化剂中由于不同组分之间的相互作用导致催化活性中心的高度分散, 亦是影响该催化剂反应性能的一个不可忽视的因素.

参考文献:

- [1] Bettahar M M. On the partial oxidation of propane and propylene on mixed metal oxide catalysts[J]. Appl. Catal. A, 1996, 145: 1 - 48.
- [2] 黄传敬, 郭雯, 金燕仙, 等. 丙烷选择氧化制丙烯醛 MoV-TeO/SiO₂ 催化剂结构与性能研究[J]. 化学学报, 2004, 62(18): 1701 - 1705.
- [3] Arena F, Frusteri F, Parmaliana A. Structure and dispersion of supported vanadia catalysts Influence of the oxide carrier[J]. Appl. Catal. A, 1999, 176: 189.
- [4] Chary V, Kishan G, Bhaskar T, et al. Structure and reactivity of vanadium oxide catalysts supported on anatase TiO₂[J]. J. Phys. Chem., 1998, 102: 6792.
- [5] Koranne M, Goodwin J, Marcelin G. Characterization of silica- and alumina-supported vanadia catalysts using temperature programmed reduction[J]. J. Catal., 1994, 148: 369.
- [6] Miyata H, Tokuda S, Yoshida T. Quantitative characterization of raman spectra of vanadium oxides layered on SiO₂[J]. Appl. Spectrosc, 1989, 43(3): 522.
- [7] Himei Y, Osaka A, Nanba T, et al. Coordination changes of Te atoms in binary tellurite glasses[J]. J. Non-Crystalline Solids, 1994, 177: 164.
- [8] Bersani D, Antonioli G, Lottici P P, et al. Coordination changes in tellurovanadate glasses containing ZnO or CdO[J]. J. Non-Crystalline Solids, 1998, 232 ~ 234: 293.
- [9] Champarnaud-Mesjard J C, Blanchandin S, Thomas P, et al. Crystal structure, raman spectrum and lattice dynamic of a new metastable form of tellurium dioxide -TeO₂[J]. J. Phys. Chem. Solids, 2000, 61: 1499.
- [10] Grasselli R K. Genesis of site isolation and phase cooperation in selective oxidation catalysis [J]. Topics in Catal., 2001, 15(2 - 4): 93 - 101.

- [11] Grasselli R K, Burrington J D, Buttrey D J, et al. Multi-functionality of active centers in (amm) Oxidation catalysts: from Bi-Mo-Ox to Mo-V-Nb-(Te, Sb)-Ox [J]. Topic Catal., 2003, 23(1-4): 5-22.

Catalytic Performance and Characterization of VTeO/SiO₂ Catalysts for Selective Oxidation of Propane to Acrolein

JIN Yan-xian, HUANG Chuan-jing*, YING Fang, WENG Wei-zheng, WAN Hui-lin*

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

Abstract: The structures and catalytic performances of VTeO/SiO₂ catalysts for selective oxidation of propane to acrolein were studied by XRD, TPR, Raman and XPS techniques. Under the reaction conditions studied, 3V/SiO₂ catalyst showed a high activity for propane conversion, but the products were mainly C₃H₆ and CO_x. With addition of Te to the catalyst, conversion of propane and selectivities to C₃H₆ and CO_x were decreased, whereas the selectivity to acrolein was notably increased. The maximal yield of acrolein of 6.6% was obtained on 3V0.5Te/SiO₂ catalyst under 520 °C. XPS results indicated that the VTeO/SiO₂, VO_x/SiO₂ and TeO_x/SiO₂ catalysts were identical in oxidation states of V⁵⁺ and Te⁴⁺, but the catalysts were distinctly different in their structures, as demonstrated by the results of XRD, TPR and Raman. Due to the interaction between V and Te, VTeO/SiO₂ catalysts presented higher dispersion of both V and Te oxides. On the catalysts, amorphous structures were formed by highly dispersed [TeO₄] structural units, [Te₂O₅] groups, as well as vanadate⁻ and/or polyvanadate-like species. Considering the high dispersion of the active sites in the disorder structures, the structures were assumed to be beneficial to the formation of acrolein from propane oxidation.

Key words: propane; selective oxidation; acrolein; VTeO/SiO₂ catalysts

· 简 讯 ·

2004 年度厦门大学获专利权项目一览表(II)

序号	专利类型	发明创造名称	学院	发明人
14	发明	熔融碳酸盐燃料电池中多孔镍基阴极材料的表面改性方法	化学化工	林昌健, 陈丽江, 左娟
15	实用新型	物料挤出成形构件	化学化工	方维平, 李一农, 宋建华, 严兴国, 郑泉兴, 王琪, 杨意泉
16	实用新型	鉴别水体浮油采样器	化学化工	何鹰, 王丽, 田福生, 王小如
17	实用新型	可编程硅片微区加热控制器	化学化工	林水潮
18	发明	生化需氧量生物传感微生物固定化膜的制造方法	化学化工	陈曦, 钟振明, 戴媛静, 王小如
19	发明	电极电解室一体化的电化学离子色谱抑制柱	化学化工	胡荣宗, 胡浩
20	发明	分子筛为载体的合成柴油的催化剂	化学化工	王野, 汤清虎, 万惠霖
21	发明	一种活性氧化铝的制备方法	化学化工	方维平, 盛景云, 王跃敏
22	发明	丙一谷二肽合成方法	化学化工	赵玉芬, 唐果, 周宁
23	实用新型	工作波长可调的偏振无关光纤隔离器	信息科学与技术	董小鹏, 陈勇
24	实用新型	用于密集波分复用系统的超窄线宽可调光纤激光器	信息科学与技术	董小鹏, 陈勇
25	发明	用于均相荧光 PCR 检测的孪生引物	生命科学	李庆阁, 郭秋平, 奕国彦, 梁基选
26	发明	具有荧光共振能量转移特征的成对蛋白及其用途	生命科学	夏宁邵, 罗文新, 张军, 谢小燕, 李少伟

厦门大学科技处