

# MoVTeO/SiO<sub>2</sub> 催化剂上丙烷选择氧化制丙烯醛

郭雯, 黄传敬, 金燕仙, 伊晓东, 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:** 用浸渍法制备了一系列不同组成的 MoVTeO/SiO<sub>2</sub> 催化剂, 并用 XRD、TPR 和催化剂性能评价等方法考察了催化剂的物相结构、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, 由于组份之间的相互作用, MoO<sub>3</sub> 的分散度提高, 还原温度降低, 且其某些晶面可能部分重构或被其它组份覆盖, 因而有利于催化活性的提高和丙烯醛的生成. 在考察的不同催化剂组成中, (Mo + V + Te) / Si 原子比为 6% 的 MoV<sub>0.2</sub>Te<sub>0.1</sub>/SiO<sub>2</sub> 催化剂具有最佳的反应性能. 反应条件对催化剂性能的影响说明, 在丙烷选择氧化制丙烯醛反应中, 丙烯为反应的中间物种.

**关键词:** 丙烷; 选择氧化; 丙烯醛; MoVTeO/SiO<sub>2</sub> 催化剂

**中图分类号:** O 643

**文献标识码:** A

丙烯醛是一种重要的有机化工原料, 其工业制备方法目前主要为丙烯催化氧化法. 丙烷广泛存在于油田气、煤层气、石油液化气及炼厂气中, 除主要用作燃料外迄今尚未得到合理的利用. 采用价廉易得的丙烷取代丙烯一步催化氧化制取丙烯醛, 无疑具有重要的工业应用价值和理论研究意义. 丙烷是比较稳定的小分子烷烃, 而丙烯醛却相当活泼, 在丙烷临氧活化转化的反应条件下, 容易发生活泼中间体和目标产物的深度氧化. 因此, 丙烷选择氧化制丙烯醛高活性、高选择性催化剂的研制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, 主要为钼钒酸铋系和磷酸盐系等<sup>[1]</sup>. MoO<sub>3</sub>-TeO<sub>2</sub> 和 MoVNbTeO<sub>x</sub> 体系分别是丙烯选择氧化制丙烯醛和丙烷氨氧化制丙烯腈的有效催化剂<sup>[2,3]</sup>, MoVTeO 复合氧化物体系用作丙烷选择氧化制丙烯酸催化剂的研究近期亦有报道<sup>[4]</sup>, 但负载型 MoVTeO 催化剂上丙烷选择氧化制丙烯醛反应的研究, 迄今文献中还很少见. 本文考察了 MoVTeO/SiO<sub>2</sub> 催化剂对丙烷选择氧化制丙烯醛反

应的催化性能, 结合 XRD、TPR 表征结果, 研究了催化剂结构与性能之间的关系. 同时考察了反应条件的影响, 对该催化剂上丙烷选择氧化制丙烯醛反应的机理进行了初步探索.

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂制备及表征

载体 SiO<sub>2</sub> 系青岛海洋化工厂产微球硅胶 ( $S_{BET} = 325 \text{ m}^2/\text{g}$ , 40 ~ 60 目), 采用共浸渍法制备催化剂, 浸渍液为钼酸铵、偏钒酸铵和硝酸的水溶液. 负载量以 (Mo + V + Te) / Si 原子百分比计, 除非注明, 负载量均为 6%. 催化剂浸渍 4 h 后, 80 °C 下烘干, 于 600 °C 空气氛中焙烧 5 h.

XRD 测试在 Rigaku Rotflex D/Max-C 型 X 射线粉末衍射仪上进行, Cu K 光源, 30 kV × 20 mA, 扫描速度 8 °/min. TPR (Temperature-programmed reduction) 用内径 4 mm 石英管, 样品用量 50 mg. 5% H<sub>2</sub>/Ar 混合气, 流速 30 mL/min, 升温速率 10 °/min, 热导检测器检测.

### 1.2 催化剂性能评价

催化剂性能评价在连续流动固定床微型反应器中进行, 石英管内径 5 mm, 催化剂用量 270 mg. 反应气为 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>/O<sub>2</sub> 混和气, He 为平衡气. 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 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 柱和碳分子筛

收稿日期: 2003-07-28

基金项目: 国家重点基础研究规划项目 (G1999022408) 资助

作者简介: 郭雯 (1979 -), 女, 硕士研究生.

\* Corresponding author

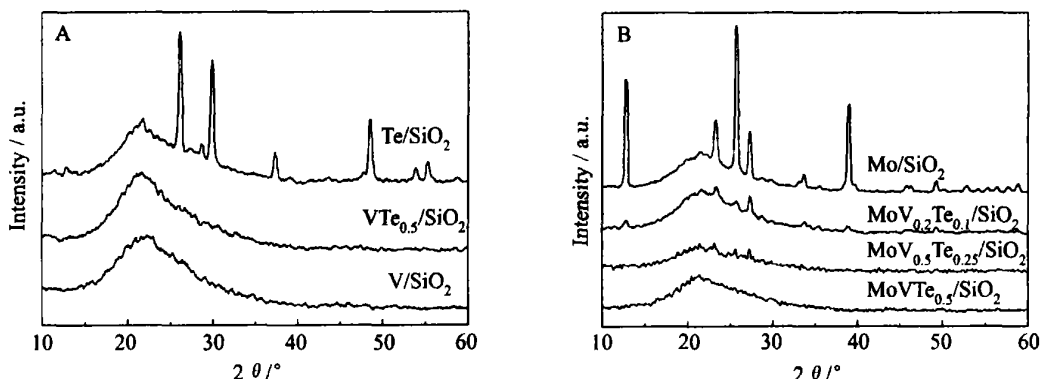


图 1 催化剂的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of different catalysts

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-01 柱检测 (FID) 丙烯醛, 丙醛, 丙酮和乙醛等含氧有机物.

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂表征

1) XRD 分析 图 1 给出不同组成催化剂的 XRD 图谱. 从图 1(A) 中看出,  $Te/SiO_2$  在  $2\theta = 26.0^\circ, 29.8^\circ, 37.4^\circ$  和  $48.5^\circ$  处出现  $TeO_2$  的强衍射峰, 说明该催化剂在焙烧过程中  $Te(IV)$  物种发生了还原;  $V/SiO_2$  和  $VTe_{0.5}/SiO_2$  上只观察到  $SiO_2$  的包峰, 说明二者的活性组份均呈高分散状态. 在  $VTe_{0.5}/SiO_2$  中添加  $Mo$ , 其 XRD 谱图示于图 1(B). 图中  $Mo/SiO_2$  的  $Mo/Si$  原子比为 4.61%, 与  $MoV_{0.2}Te_{0.1}/SiO_2$  中  $Mo$  的含量相同. 由图看出,  $Mo/V$  原子比为 2.0 时, 开始出现  $MoO_3$  微弱的衍射峰;  $Mo/V$  比增至 5.0,  $MoO_3$  衍射峰渐趋明显. 但与  $Mo/SiO_2$  催化剂相比,  $MoV_{0.2}Te_{0.1}/SiO_2$  催化剂因  $V$ 、 $Te$  组份的存在, 其  $MoO_3$  衍射峰明显削弱、宽化, 且  $2\theta = 25.6^\circ$  处特征峰的相对强度较低, 说明后者不同活性组份之间发生了相互作用使  $MoO_3$  分散度提高, 其对应晶面可能被部分覆盖或部分重构.

图 2 为不同负载量的  $MoV_{0.2}Te_{0.1}/SiO_2$  催化剂的 XRD 图谱. 从图中看出, 负载量为 3% 的催化剂只检测到  $SiO_2$  的包峰; 负载量增至 6% 时开始出现  $MoO_3$  的衍射峰; 增加负载量,  $MoO_3$  衍射峰增强. 在考察的负载量范围内, 无其它物相检出. 同时发现, 随着负载量提高,  $MoO_3$  在  $2\theta = 25.6^\circ$  处特征峰的相对强度逐渐增强, 说明  $MoO_3$  中与该特征峰对应的

晶面覆盖或重构随负载量提高而减弱.

2) TPR 结果 图 3 为部分催化剂的 TPR 图谱.

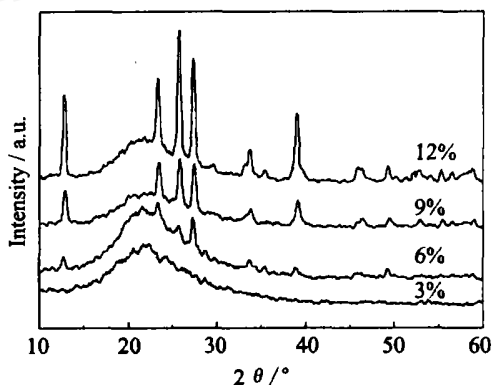


图 2 不同负载量的  $MoV_{0.2}Te_{0.1}/SiO_2$  的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of  $MoV_{0.2}Te_{0.1}/SiO_2$  catalysts with different loadings

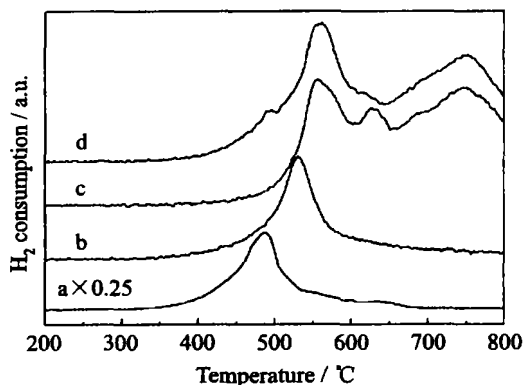


图 3 不同催化剂的 TPR 图谱

- a.  $Te/SiO_2$ ; b.  $V/SiO_2$ ; c.  $Mo/SiO_2$ ;
- d.  $MoV_{0.2}Te_{0.1}/SiO_2$ .

Fig. 3 TPR spectra of different catalysts

Te/SiO<sub>2</sub> 和 V/SiO<sub>2</sub> 的还原峰分别位于 486 和 532 ,前者可归属于 Te<sup>0</sup> 的还原,后者对应着 V<sup>5+</sup> → V<sup>3+</sup> 的还原过程<sup>[5]</sup>. Mo/SiO<sub>2</sub> 在 557, 630, ~ 690(肩峰) 和 748 出现共 4 个还原峰(分别记为 , , 和 峰),结合 XRD 表征结果和文献<sup>[6]</sup>, 和 峰分别归属为小颗粒和大颗粒 MoO<sub>3</sub> 由 Mo( ) 到 Mo( ) 的还原, 和 峰对应着 Mo( ) 到更低价态的还原. MoV<sub>0.2</sub>Te<sub>0.1</sub>/SiO<sub>2</sub> 的 TPR 谱图与 Mo/SiO<sub>2</sub> 相似,其 490 附近的肩峰与 Te/SiO<sub>2</sub> 的还原峰相近,归属于 Te 物种的还原峰,其余几个还原峰指认为 Mo 物种的还原峰,其中,MoO<sub>3</sub> 的低温还原峰(峰) 与 V 物种的还原峰在 530 附近近似重合. 与 Mo/SiO<sub>2</sub> 相比,MoV<sub>0.2</sub>Te<sub>0.1</sub>/SiO<sub>2</sub> 上对应于大颗粒 MoO<sub>3</sub> 的还原峰(峰) 面积较小,且向低温移动,说明 V、Te 组分促进了 MoO<sub>3</sub> 的分散,使其还原温度降低. 这与 XRD 结果相一致.

## 2.2 不同催化剂的反应性能

表 1 列出不同组成催化剂上丙烷选择氧化反应的结果. 空白试验表明,在反应条件下,无气相反应发生. 从表中看出, V/SiO<sub>2</sub> 上丙烷转化率最高,产物主要为丙烯、CO 和 CO<sub>2</sub>; Te/SiO<sub>2</sub> 几乎没有催化活性. 在 V/SiO<sub>2</sub> 或 Mo/SiO<sub>2</sub> 中添加 Te, 丙烯选择性下降, 丙烯醛选择性提高. 在 VTe<sub>0.5</sub>/SiO<sub>2</sub> 中再引入第 3 组分 Mo, 催化剂性能明显改善. 随 Mo/V 原子比的增加, 丙烷转化率逐渐提高, 而丙烯醛选择性在 Mo/V 原子比为 0.2 ~ 1.0 范围内基本不变, 当 Mo/V 原子比增至 2.0 时才开始明显提高. 在表中

所列催化剂体系中, MoV<sub>0.2</sub>Te<sub>0.1</sub>/SiO<sub>2</sub> 催化剂上丙烯醛产率最高.

对 MoV<sub>0.2</sub>Te<sub>0.1</sub>/SiO<sub>2</sub> 催化剂, 进一步考察了负载量对催化性能的影响. 由图 4 看出, 负载量为 3% 的催化剂活性很低. 负载量提高至 6%, 丙烷转化率和丙烯醛选择性同时增至最高点, 此后, 二者均随负载量的提高而下降. 与此相反, 丙烯选择性随负载量增加先降低后升高, 在负载量为 6% 时有一最低点. 丙烯和丙烯醛选择性此消彼长的实验结果, 意味着丙烯可能为目标产物丙烯醛的前驱体. 这一推测, 将在后文考察反应条件影响时得到进一步证实.

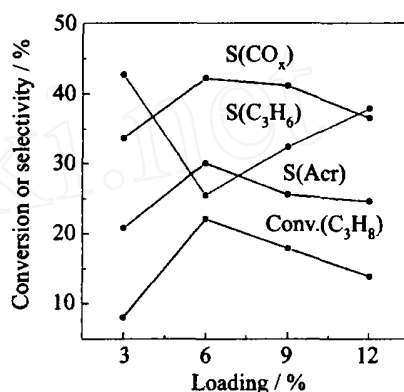


图 4 负载量对 MoV<sub>0.2</sub>Te<sub>0.1</sub>/SiO<sub>2</sub> 催化剂反应性能的影响 (500 , V(C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>) V(O<sub>2</sub>) = 1.2, 3 900 mL · g<sup>-1</sup> · h<sup>-1</sup>)

Fig. 4 Effect of loading on the performance of MoV<sub>0.2</sub>Te<sub>0.1</sub>/SiO<sub>2</sub> catalyst

表 1 活性组分对催化剂性能的影响<sup>a</sup>

Tab. 1 The effect of active components on catalyst performance<sup>a</sup>

Sample	Conv. (C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> ) / %	Selectivity / %				Acrolein / %
		C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	CO <sub>x</sub>	Acrolein	Others <sup>b</sup>	
Blank tube	~ 0					
Te/SiO <sub>2</sub>	~ 0					
Mo/SiO <sub>2</sub>	3.4	75.3	20.0	1.1	3.5	~ 0
V/SiO <sub>2</sub>	31.1	34.2	61.5	0.1	3.9	~ 0
MoTe <sub>0.1</sub> /SiO <sub>2</sub>	4.6	53.0	26.0	18.8	2.2	0.9
VTe <sub>0.5</sub> /SiO <sub>2</sub>	12.5	30.8	51.5	17.0	0.7	2.1
Mo <sub>0.2</sub> VTe <sub>0.5</sub> /SiO <sub>2</sub>	17.3	21.8	57.9	19.3	1.0	3.3
MoVTe <sub>0.5</sub> /SiO <sub>2</sub>	20.6	13.8	66.4	19.1	0.6	3.9
MoV <sub>0.5</sub> Te <sub>0.25</sub> /SiO <sub>2</sub>	21.3	13.8	59.5	25.5	1.2	5.4
MoV <sub>0.2</sub> Te <sub>0.1</sub> /SiO <sub>2</sub>	22.1	25.6	42.2	30.1	2.1	6.7

a. 500 , V(C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>) V(O<sub>2</sub>) = 1.2, 3 900 mL · g<sup>-1</sup> · h<sup>-1</sup>; b. C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> + C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O + C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O + CH<sub>4</sub>.

从催化剂表征和反应结果可以看出, MoVTeO/SiO<sub>2</sub> 催化剂的反应性能与其物相结构有关. 改变催化剂组成和负载量时, 丙烯醛选择性的显著提高与体系中 MoO<sub>3</sub> 的生成相对应. 由于不同组份之间的相互作用, MoO<sub>3</sub> 分散度提高, 晶面部分重构或被部分覆盖, 可还原性有所增强, 这些因素可能有助于丙烯醛的生成. MoV<sub>0.2</sub>Te<sub>0.1</sub>/SiO<sub>2</sub> 催化剂在负载量高于 6% 时催化活性和丙烯醛选择性下降, 可能是由于 MoO<sub>3</sub> 晶粒增大及晶面重构减弱所致. Ruiz 等在研究烷烃选择氧化反应时, 在 MoO<sub>3</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 体系中也发现了 MoO<sub>3</sub> 晶面重构的实验现象<sup>[7]</sup>.

文献报道<sup>[2]</sup>, 在 MoO<sub>3</sub>-TeO<sub>2</sub> 体系中有 MoTe<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 物相生成, 后者为丙烯选择氧化生成丙烯醛的活性相, 其中, Te<sup>4+</sup> 使丙烯吸附活化产生烯丙基, 而高度变形的 Mo-O 八面体为插氧中心, 使烯丙基插氧生成丙烯醛. 在 MoO<sub>3</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 体系中, V 有助于 Mo<sup>4+</sup> 的再氧化, 从而促进催化循环, 提高反应活性<sup>[8]</sup>. 在本文所研究的催化剂体系中, 可能由于 V、Te 物种的高度分散或其物相含量低于仪器检测限, 除 MoO<sub>3</sub> 外, 没有检测到其它活性组分的物相.

### 2.3 反应条件对 MoV<sub>0.2</sub>Te<sub>0.1</sub>/SiO<sub>2</sub> 催化剂反应性能的影响

1) 反应气组成和空速的影响 从图 5 看出, 随着反应气空速的增加, 丙烷转化率和 CO<sub>x</sub> 选择性逐渐降低, 丙烯选择性逐渐提高, 丙烯醛选择性先增加后减小, 而在 3 900 mL · g<sup>-1</sup> · h<sup>-1</sup> 附近有一最高值. 丙烯和丙烯醛选择性随空速提高而呈现不同变化趋势的事实再次表明, 丙烯可能是丙烷选择氧化制丙烯醛反应的初级产物. 空速提高, 丙烯与催化剂的接触时间缩短, 进一步氧化转化的程度降低, 故其选择性单调增加. 与丙烷、丙烯相比, 丙烯醛更为活泼, 在较低空速下易于深度氧化, 因而当空速在一定范围内提高时, 其选择性亦呈增加趋势. 但当反应气空速过高时, 由于大部分丙烯分子来不及在催化剂上进一步氧化转化, 从而导致丙烯醛选择性下降.

丙烷选择氧化制取丙烯醛反应气烷氧比 (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>/O<sub>2</sub>) 的理论值是 2/3, 但实际情况较为复杂<sup>[1]</sup>. 图 6 表明, 烷氧比在 2.0 至 0.4 范围内减小时, 丙烷转化率和 CO<sub>x</sub> 选择性提高, 而丙烯和丙烯醛选择性均呈下降趋势, 说明副产物 CO<sub>x</sub> 同时来源于丙烯和丙烯醛乃至丙烷的深度氧化. 从丙烯醛产

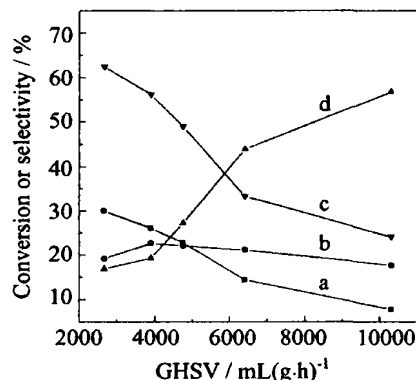


图 5 空速对 MoV<sub>0.2</sub>Te<sub>0.1</sub>/SiO<sub>2</sub> 催化剂反应性能的影响

a. Conv. (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>); b. S(Acrolein); c. S(CO<sub>x</sub>); d. S(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>).

Fig. 5 Effect of space velocity on the performance of MoV<sub>0.2</sub>Te<sub>0.1</sub>/SiO<sub>2</sub> catalyst (500 °C, V(C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>)/V(O<sub>2</sub>) = 0.8)

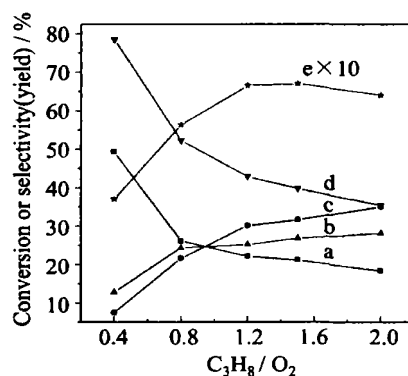


图 6 原料气组成对 MoV<sub>0.2</sub>Te<sub>0.1</sub>/SiO<sub>2</sub> 催化剂反应性能的影响

a. Conv. (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>); b. S(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>); c. S(Acrolein); d. S(CO<sub>x</sub>); e. Y(Acrolein).

Fig. 6 Effect of C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>/O<sub>2</sub> ratios on the performance of MoV<sub>0.2</sub>Te<sub>0.1</sub>/SiO<sub>2</sub> catalyst (500 °C, 3 900 mL · g<sup>-1</sup> · h<sup>-1</sup>)

率考虑, 反应气烷氧比以 1.2 ~ 1.6 为宜.

2) 反应温度的影响 图 7 所示反应结果表明, 在烷氧比为 1.2、空速为 3 900 mL · g<sup>-1</sup> · h<sup>-1</sup> 的反应条件下, MoV<sub>0.2</sub>Te<sub>0.1</sub>/SiO<sub>2</sub> 催化剂在 450 °C 时活性很低. 随着反应温度的提高, 丙烷转化率及 CO<sub>x</sub> 选择性逐渐上升, 丙烯选择性急剧下降, 丙烯醛的选择性先升后降并在 500 °C 时有一最高值.

以上实验现象说明, 在丙烷选择氧化制丙烯醛反应中, 丙烯可能为反应的中间产物. 在一定范围内

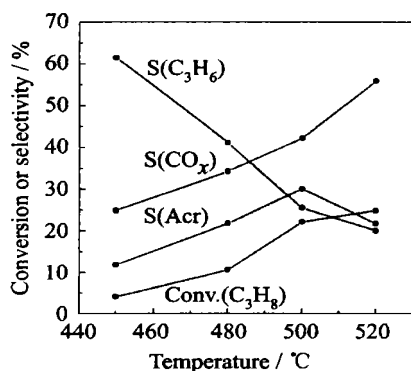


图 7 反应温度对 MoV<sub>0.2</sub>Te<sub>0.1</sub>/SiO<sub>2</sub> 催化剂反应性能的影响

$$V(C_3H_8) \quad V(O_2) = 1.2, 3900 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$$

Fig.7 Effect of temperature on the performance of MoV<sub>0.2</sub>Te<sub>0.1</sub>/SiO<sub>2</sub> catalyst

提高反应温度、降低空速,有助于丙烯选择氧化生成丙烯醛;但反应温度过高或空速过低,将导致丙烯和丙烯醛的深度氧化.因而,对于高选择性丙烯醛的获得存在一个最佳温度和最佳空速范围.

#### 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] Bart J C J, Giordano N. Structure and activity of tellurium-molybdenum oxide acrylonitrile catalysts[J]. J. Catal., 1980, 64: 356 - 370.
- [3] Asakura K, Nakatani K, Kubota T, et al. Characterization and kinetic studies on the highly active ammoxidation catalyst MoVNbTeOx [J]. J. Catal., 2000, 194: 309 - 317.
- [4] Oshihara K, Hisano T, Ueda W. Catalytic oxidative activation of light alkanes over Mo-V-based oxides having controlled surface[J]. Topics in Catal., 2001, 15: 153 - 160.
- [5] Arena F, Frusteri F, Parmaliana A. How oxide carriers affect the reactivity of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> catalysts in the oxidative dehydrogenation of propane[J]. Catal. Lett., 1999, 60: 59 - 63.
- [6] López Cordero R, Gil Llambias F J, López Agudo A. Temperature-programmed reduction and zeta potential studies of the structure of MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and MoO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> catalysts[J]. Appl Catal A, 1991, 74: 125 - 136.
- [7] Gaigneaux E M, Dieterie M, Ruiz P. Catalytic performances and stability of three Sb-Mo-O phases in the selective oxidation of isobutene to methacrolein[J]. J. Phys. Chem. B, 1998, 102: 10542 - 10555.
- [8] Thoresteinson E M, Wilson T P, Young F G, et al. The oxidative dehydrogenation of ethane over catalysts containing mixed oxides of molybdenum and vanadium[J]. J. Catal., 1978, 52: 116 - 132.

## Selective Oxidation of Propane to Acrolein over MoVTeO/SiO<sub>2</sub> Catalysts

GUO Wen, HUANG Chuan-jing, JIN Yan-xian,  
YI Xiao-dong, WENG Wei-zheng, WAN Hui-lin\*

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

**Abstract:** A series of MoVTeO/SiO<sub>2</sub> catalysts with different compositions were prepared by impregnation method, and the catalyst structure, reducibility and their effects on the catalytic performance in selective oxidation of propane to acrolein were investigated by XRD, TPR and performance evaluation techniques. The results indicated that as a result of the interaction between different components, the dispersion and the reducibility of MoO<sub>3</sub> increased, and the some faces in MoO<sub>3</sub> might be partially reconstructed or covered by the other components, which improved the catalytic activity and selectivity to acrolein. Among the catalysts investigated, the MoV<sub>0.2</sub>Te<sub>0.1</sub>/SiO<sub>2</sub> catalyst with 6% loading exhibited the best catalytic performance. The effects of the loading and the reaction conditions on the catalyst performance showed propene being a possible intermediate in conversion of propane to acrolein.

**Key words:** propane; selective oxidation; acrolein; MoVTeO/SiO<sub>2</sub> catalysts