

## Te 掺杂对 MoPO/SiO<sub>2</sub> 催化剂上丙烷选择氧化制 丙烯醛反应的影响

林 洪, 伊晓东, 韩智三, 何益明, 黄传敬, 陈陆千, 翁维正, 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:** 考察了 Te 的添加及 Te 含量对 MoPO/SiO<sub>2</sub> 催化剂催化丙烷选择氧化制丙烯醛反应性能的影响。MoPO/SiO<sub>2</sub> 催化剂对丙烷选择氧化制丙烯醛反应的中间产物丙烯选择性较高, 而 Te 的添加促进了丙烯向丙烯醛的转化。N<sub>2</sub> 吸附、XRD、Raman、XPS、H<sub>2</sub>-TPR、丙烷脉冲、NH<sub>3</sub>-TPD 和 Py-IR 等实验结果表明, 催化剂添加 Te 后虽然比表面积有所下降, 但单位比表面积上的酸量增加, 催化剂低温可还原性得到改善, 从而有利于丙烷的转化。Te 可能有利于丙烯 -H 的脱除和/或烯丙基的插氧反应。

**关键词:** 丙烷, 选择性氧化, 丙烯醛, 氧化钼, 氧化碲, 氧化硅, 磷

**中图分类号:** O643 **文献标识码:** A

## Effect of Te on Selective Oxidation of Propane to Acrolein over MoPO/SiO<sub>2</sub> Catalyst

LIN Hong, YI Xiaodong, HAN Zhisan, HE Yiming, HUANG Chuanjing,  
CHEN Luqian, WENG Weizheng, WAN Huilin\*

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

**Abstract:** Effect of Te on the catalytic performance of the MoPO/SiO<sub>2</sub> catalyst for the selective oxidation of propane to acrolein was investigated. The MoPO/SiO<sub>2</sub> catalyst exhibited high selectivity for propene, which was a possible intermediate for the formation of acrolein. The addition of Te to the catalyst enhanced the conversion of propene to acrolein. The catalysts MoPO/SiO<sub>2</sub> and MoPTeO/SiO<sub>2</sub> were comparatively characterized by N<sub>2</sub> adsorption, XRD, Raman spectroscopy, XPS, H<sub>2</sub>-TPR, pulse reaction of propane, NH<sub>3</sub>-TPD and Py-IR. The results showed that the addition of Te to the catalyst reduced the surface area, but it enhanced the specific surface acidity and improved the reducibility of the supported catalyst, and the performance of the catalyst for propane conversion was improved at the same time. Te might be favorable to -H abstraction of propene and/or oxygen insertion into allylic species.

**Key words:** propane, selective oxidation, acrolein, molybdenum oxide, tellurium oxide, silica, phosphorus

丙烯醛是一种重要的有机化工原料, 目前工业上主要通过丙烯催化选择氧化生产。丙烷广泛存在于天然气、煤层气、油田气及炼厂气中, 除主要用作燃料外至今未得到合理的利用。采用价廉的丙烷代替丙烯为原料来生产丙烯醛具有潜在的巨大经济效益<sup>[1,2]</sup>。但是, 丙烷是比较稳定的分子, 而丙烯醛却

相当活泼, 在丙烷临氧转化的条件下, 容易发生活潑中间体和目标产物的深度氧化。因此, 用于丙烷选择氧化制丙烯醛反应的高活性、高选择性催化剂的研制成为颇具挑战性的课题<sup>[3,4]</sup>。已报道的催化剂大多是非负载型多组分催化剂, 主要有钼钒酸铋系和磷酸盐系等<sup>[5]</sup>。近来报道的 MoVTeNbO 催化剂

收稿日期: 2004-09-07. 第一作者: 林 洪, 男, 1978 年生, 硕士研究生。

联系人: 万惠霖. Tel/Fax: (0592) 2186569/2183047; 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).

则是目前丙烷选择氧化制丙烯酸和丙烯腈性能最好的催化剂之一<sup>[6~8]</sup>。

关于丙烯选择氧化制丙烯醛用催化剂的作用机理已有较深入的研究。通常认为反应的速控步骤为丙烯脱去  $\beta$ -H 形成烯丙基中间体<sup>[7]</sup>, 而  $\beta$ -H 的脱除与带有自由电子对的金属离子 ( $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Te}^{4+}$ ,  $\text{Se}^{4+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ) 有关, 最高氧化态的金属离子 ( $\text{Mo}^{6+}$ ,  $\text{Sb}^{5+}$ ,  $\text{Te}^{6+}$ ) 则是烯烃化学吸附和晶格氧插入形成目标产物丙烯醛的活性中心。它们分别组合即构成双功能活性中心。伊晓东等<sup>[9]</sup>报道的  $\text{MoPO}/\text{SiO}_2$  体系对丙烷选择氧化制丙烯醛反应具有较好的催化作用, 但对丙烯的选择性较高。本文以该催化剂为基础, 研究了 Te 的添加对  $\text{MoPO}/\text{SiO}_2$  催化剂催化丙烷选择氧化制丙烯醛反应性能的影响, 并采用  $\text{N}_2$  吸附、XRD、Raman、XPS、 $\text{H}_2$ -TPR、丙烷脉冲、 $\text{NH}_3$ -TPD 和 Py-IR 等实验方法比较研究了 Te 对催化剂结构、氧化还原性和酸碱性的影响及其与催化性能的关系。

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备

催化剂采用浸渍法制备。用钼酸铵、磷酸二氢铵和碲酸按一定比例制成的水溶液浸渍  $\text{SiO}_2$  载体 (青岛海洋化工厂所产微球硅胶,  $A_{\text{BET}} = 325 \text{ m}^2/\text{g}$ , 40~60 目), 浸渍后的样品于室温下放置 24 h, 80 °C 水浴蒸发至干后, 于 550 °C 空气气氛中焙烧 6 h 即制得相应的催化剂, 记为  $\text{MoPTe}_x\text{O}/\text{SiO}_2$ , 其中 Mo/P/Te/Si 摩尔比为 3.5/5/x/100 ( $x = 1, 3, 5$ )。

### 1.2 催化剂的表征

催化剂的 BET 比表面积在美国 Tristar 3000 型吸附仪上测定, 催化剂先在 150 °C 抽空预处理 2 h, 然后在液氮温度下用  $\text{N}_2$  吸附法测定。

X 射线衍射 (XRD) 测试在 Rigaku D/max-C 型 X 射线粉末衍射仪上进行,  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda = 0.15064 \text{ nm}$ ) 辐射, 管压 40 kV, 管流 30 mA。

Raman 光谱在英国 Renishaw 公司 UV-Vis Raman System 1000 型拉曼光谱仪上测定, 光源为 He-Cd 激光器 (325 nm, 30 mW), CCD 检测器。

X 射线光电子能谱 (XPS) 在 Physical Electronics Quantum 2000 型 X 射线扫描微探针能谱仪上测定,  $\text{Al K}\alpha$  (1486.6 eV, 10.1 kV) 辐射源, 以表面污染的  $\text{C } 1s$  结合能 286.6 eV 为内标来校正其它元素的结合能。

程序升温还原 ( $\text{H}_2$ -TPR) 实验在 TPR-色谱装置上进行, 催化剂用量为 100 mg, 实验前催化剂先在 500 °C 下通入 20%  $\text{O}_2/\text{He}$  (20 ml/min) 处理 30 min, 降至室温后切换成 5%  $\text{H}_2/\text{Ar}$  (20 ml/min) 混合气, 待基线平稳后以 10 °C/min 的速率进行程序升温还原反应。

丙烷脉冲反应在固定床反应装置上进行, 催化剂用量 100 mg。脉冲实验前, 催化剂于 500 °C 下通入 20%  $\text{O}_2/\text{He}$  (20 ml/min) 处理 30 min, 然后切换成  $\text{Ar}$  气 (20 ml/min) 吹扫, 待基线平稳后, 在 500 °C 下进行脉冲实验。反应尾气用瑞士 Balzers 公司 MS OmniStar 200 型四极质谱仪在线检测。

氨程序升温脱附 ( $\text{NH}_3$ -TPD) 实验在 TPD-MS 装置上进行, 尾气用 MS OmniStar 200 型四极质谱仪在线检测, 催化剂用量 100 mg, 实验前催化剂先在 500 °C 下用 20%  $\text{O}_2/\text{He}$  (20 ml/min) 处理 30 min, 待温度降至 100 °C 后导入氨气吸附至饱和, 然后在 100 °C 下切换成  $\text{He}$  气 (20 ml/min) 吹扫, 待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。

吡啶吸附原位红外光谱 (Py-IR) 在美国 Perkin Elmer 公司的 Spectrum 2000 型 FT-IR 光谱仪上测定, MCT-B 检测器, 谱图分辨率  $4 \text{ cm}^{-1}$ , 扫描 32 次。催化剂吸附吡啶前先在氧气气氛中升温至 500 °C 并恒温处理 1 h, 抽真空后降至一定温度测定催化剂的背景谱, 待温度降至 100 °C 时吸入吡啶, 15 min 后抽真空, 然后升至特定温度并测其红外光谱。

### 1.3 催化剂的性能评价

丙烷选择性氧化反应在常压固定床微型反应装置上进行, 原料和产物用 GC950 型气相色谱仪 (上海海欣色谱仪器公司) 在线分析, 反应尾气在进入色谱仪取样阀前保持在 120 °C 以防止冷凝。  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$  和  $\text{CO}_2$  等经涂渍角鲨烷的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  柱 (柱温 25 °C) 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物经 GDX-103 柱 (柱温 120 °C) 分离后由 FID 检测。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂对丙烷选择氧化反应的催化性能

Te 添加前后催化剂对丙烷选择氧化制丙烯醛的催化性能列于表 1。由表 1 可知,  $\text{MoPO}/\text{SiO}_2$  催化剂上丙烷选择氧化主要生成丙烯、丙烯醛和  $\text{CO}_x$ 。添加 Te 后, 随着 Te 含量的增加, 丙烷转化率

有所下降,但丙烯醛的选择性显著提高,丙烯的选择性显著下降. 这表明适量 Te 的加入有利于中间产物丙烯脱去 -H 并向丙烯醛转化. 另外,随着 Te 含量的增加,CO<sub>x</sub> 选择性略有增长. 总体上看,添加 Te 后丙烯醛的收率有所增加,其中 MoPTe<sub>3</sub>O/SiO<sub>2</sub> 催化剂表现出相对较好的丙烷选择氧化催化性能.

表 1 MoPO/SiO<sub>2</sub> 和 MoPTe<sub>x</sub>O/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

Table 1 Catalytic performance of MoPO/SiO<sub>2</sub> and MoPTe<sub>x</sub>O/SiO<sub>2</sub> catalysts for selective oxidation of propane to acrolein

| Catalyst                              | X(C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> ) | Selectivity (%)               |          |                 |                    |                     |
|---------------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|----------|-----------------|--------------------|---------------------|
|                                       | %                                 | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> | Acrolein | CO <sub>x</sub> | Crack <sup>a</sup> | Others <sup>b</sup> |
| MoPO/SiO <sub>2</sub>                 | 23.3                              | 28.2                          | 13.7     | 55.8            | 0.5                | 1.8                 |
| MoPTe <sub>1</sub> O/SiO <sub>2</sub> | 20.8                              | 8.5                           | 29.2     | 61.3            | 0.4                | 0.6                 |
| MoPTe <sub>3</sub> O/SiO <sub>2</sub> | 18.7                              | 2.1                           | 34.9     | 62.2            | 0.6                | 0.1                 |
| MoPTe <sub>5</sub> O/SiO <sub>2</sub> | 16.8                              | 1.8                           | 34.6     | 63.0            | 0.4                | 0.2                 |

Reaction conditions: 500 °C, n(C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>)/n(O<sub>2</sub>)/n(N<sub>2</sub>) = 1/1/4, flow rate 15 ml/min, catalyst 0.1 g.

<sup>a</sup> Ethylene + methane.

<sup>b</sup> Propanal + acetone + formaldehyde + acetaldehyde.

The molar ratio of Mo/P/Si of all catalysts is 3.5/5/100.

## 2.2 催化剂对丙烯选择氧化反应的催化性能

表 2 为不同 Te 含量催化剂对丙烯选择氧化制丙烯醛反应的催化性能. 考虑到丙烯分子较为活泼,增加了反应气中氮气的含量和反应气空速. 由表 2 可以看出,MoPO/SiO<sub>2</sub> 催化剂添加适量 Te 后,大大促进了丙烯向丙烯醛的转化,与丙烷选择氧化制丙烯醛反应中丙烯选择性下降而丙烯醛选择性上升的结果相一致,表明 Te 的引入确实对中间体丙烯向丙烯醛的转化起到显著作用.

表 2 MoPO/SiO<sub>2</sub> 和 MoPTe<sub>x</sub>O/SiO<sub>2</sub> 催化剂对丙烯选择氧化制丙烯醛反应的催化性能

Table 2 Catalytic performance of MoPO/SiO<sub>2</sub> and MoPTe<sub>x</sub>O/SiO<sub>2</sub> catalysts for selective oxidation of propene to acrolein

| Catalyst                              | X(C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> ) | Selectivity (%) |                 |       |        |
|---------------------------------------|-----------------------------------|-----------------|-----------------|-------|--------|
|                                       | %                                 | Acrolein        | CO <sub>x</sub> | Crack | Others |
| MoPO/SiO <sub>2</sub>                 | 30.7                              | 44.9            | 44.2            | 0.6   | 10.3   |
| MoPTe <sub>1</sub> O/SiO <sub>2</sub> | 62.2                              | 69.2            | 26.9            | 1.9   | 2.0    |
| MoPTe <sub>3</sub> O/SiO <sub>2</sub> | 90.6                              | 71.5            | 27.5            | 0.9   | 0.1    |
| MoPTe <sub>5</sub> O/SiO <sub>2</sub> | 90.2                              | 68.2            | 30.2            | 1.4   | 0.4    |

Reaction conditions: 500 °C, n(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)/n(O<sub>2</sub>)/n(N<sub>2</sub>) = 1/1/10, flow rate 40 ml/min, catalyst 0.1 g.

## 2.3 催化剂的比表面积和比活性

不同催化剂的比表面积和比活性数据列于表 3. 可以看出,MoPO/SiO<sub>2</sub> 催化剂添加 Te 后,随着 Te 含量的增加,其比表面积明显降低,但同时催化剂单位面积上丙烷的转化速率却明显增加.

表 3 MoPO/SiO<sub>2</sub> 和 MoPTe<sub>x</sub>O/SiO<sub>2</sub> 催化剂的比表面积和比活性

Table 3 Specific surface area and specific activity of the catalysts

| Catalyst                              | A <sub>BET</sub> / (m <sup>2</sup> /g) | r/ (10 <sup>-8</sup> mol/(s·m <sup>2</sup> )) |
|---------------------------------------|--|---|
| MoPO/SiO <sub>2</sub>                 | 221                                    | 1.96  |
| MoPTe <sub>1</sub> O/SiO <sub>2</sub> | 162                                    | 2.38  |
| MoPTe <sub>3</sub> O/SiO <sub>2</sub> | 84                                     | 4.14  |
| MoPTe <sub>5</sub> O/SiO <sub>2</sub> | 65                                     | 4.81  |

## 2.4 催化剂的物相结构

由催化剂的 XRD 谱图(图略)可知,MoPO/SiO<sub>2</sub> 和 MoPTe<sub>x</sub>O/SiO<sub>2</sub> 都只有 2θ = 20°~40° 间载体 SiO<sub>2</sub> 的特征衍射峰,表明催化剂上钼氧、磷氧和碲氧化物种可能都以高分散或无定形状态存在.

## 2.5 催化剂的 Raman 光谱

图 1 是不同催化剂的拉曼光谱. MoPO/SiO<sub>2</sub> 和 MoPTe<sub>x</sub>O/SiO<sub>2</sub> 催化剂在 850 (Mo-O-Mo) 和 980 (Mo=O) cm<sup>-1</sup> 处出现了对应于多钼物种的特征峰<sup>[9]</sup>,但谱图中没有明显的三氧化钼、碲氧和磷氧化物种峰出现. 随着 Te 含量的增加,850 和 980 cm<sup>-1</sup> 处谱峰位置分别向高波数和低波数方向发生位移,说明随着 Te 含量的增加,Mo-O-Mo 键得到增强,而 Mo=O 键则有所减弱,这可能是由于 Te 含量增加导致 Mo 与 Te 发生了相互作用,或者是在 Te 作用下,Mo 在 SiO<sub>2</sub> 上的端氧和桥氧次近邻或近邻配位环境有所改变而引起的.

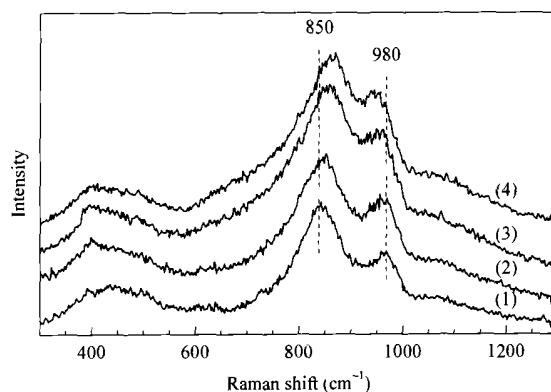


图 1 MoPO/SiO<sub>2</sub> 和 MoPTe<sub>x</sub>O/SiO<sub>2</sub> 催化剂的 Raman 光谱

Fig 1 Raman spectra of MoPO/SiO<sub>2</sub> and MoPTe<sub>x</sub>O/SiO<sub>2</sub> catalysts

(1) MoPO/SiO<sub>2</sub>, (2) MoPTe<sub>1</sub>O/SiO<sub>2</sub>,  
(3) MoPTe<sub>3</sub>O/SiO<sub>2</sub>, (4) MoPTe<sub>5</sub>O/SiO<sub>2</sub>

## 2.6 催化剂的 XPS 表征结果

图 2 为 Te 3d 的 XPS 谱. Mo 元素的 XPS 结果(图略)表明,随着 Te 含量的增加,各催化剂表面 Mo 元素的结合能变化不明显,均为 232.8 eV,氧化态以 +6 价为主,这可能与空气条件下焙烧有关<sup>[8]</sup>.

而 Te 元素的结合能则随 Te 含量的增加,由 577.2 eV 逐渐减小到 576.7 eV,氧化态由 +6 价为主逐渐向 +4 和 +6 价并存过渡。

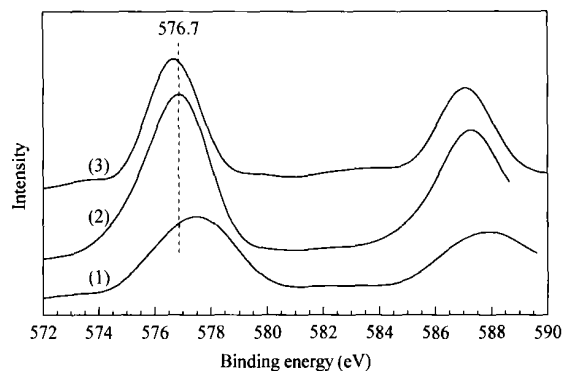


图 2 MoPTe<sub>x</sub>O/SiO<sub>2</sub> 催化剂 Te 3d 的 XPS 谱

Fig 2 Te 3d XPS spectra of MoPTe<sub>x</sub>O/SiO<sub>2</sub> catalysts

(1) MoPTe<sub>1</sub>O/SiO<sub>2</sub>, (2) MoPTe<sub>3</sub>O/SiO<sub>2</sub>, (3) MoPTe<sub>5</sub>O/SiO<sub>2</sub>

## 2.7 催化剂的 H<sub>2</sub>-TPR 表征结果

催化剂的 H<sub>2</sub>-TPR 谱见图 3。可以看出,MoPO/SiO<sub>2</sub> 催化剂在 480 和 770 附近出现了两个还原峰,前者对应于表面多钨物种的还原,后者可能对应于钨物种被还原至更低的价态和磷物种的还原<sup>[9]</sup>。MoPO/SiO<sub>2</sub> 催化剂添加 Te 后,随着 Te 含量的增加,催化剂的低温还原峰温有所下降,且峰面积明显增大,表明催化剂的低温可还原性得到了改善,

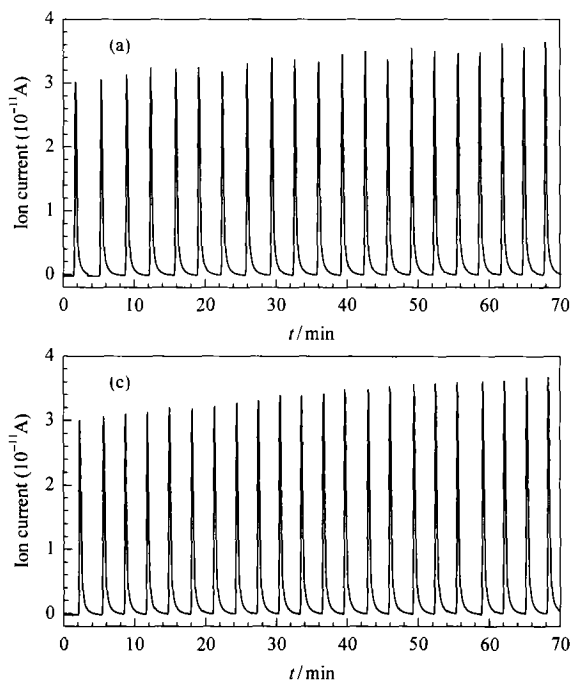


图 4 MoPO/SiO<sub>2</sub> 和 MoPTe<sub>3</sub>O/SiO<sub>2</sub> 催化剂上丙烷脉冲反应的质谱图

Fig 4 Mass spectra of C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> pulse over MoPO/SiO<sub>2</sub>(a,b) and MoPTe<sub>3</sub>O/SiO<sub>2</sub>(c,d) catalysts at 500

(a,c) C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>; (b,d) Acrolein

这可能与添加的 Te 物种具有较高的储存和释放氧能力,并且 Te 与 Mo 发生相互作用有关。催化剂还原峰温的降低有利于丙烷 C-H 键的活化和丙烯中间体的形成。

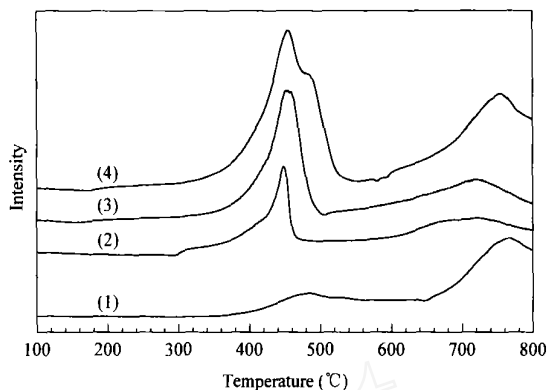


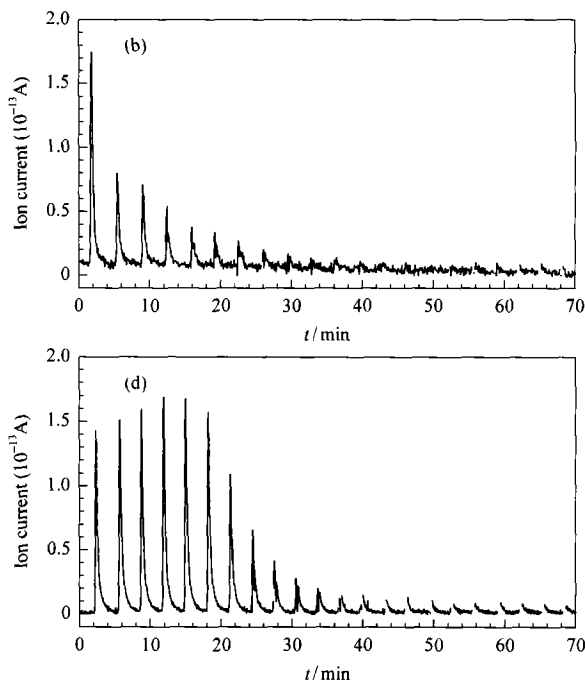
图 3 MoPO/SiO<sub>2</sub> 和 MoPTe<sub>x</sub>O/SiO<sub>2</sub> 催化剂的 H<sub>2</sub>-TPR 谱

Fig 3 H<sub>2</sub>-TPR profiles of MoPO/SiO<sub>2</sub> and MoPTe<sub>x</sub>O/SiO<sub>2</sub> catalysts

(1) MoPO/SiO<sub>2</sub>, (2) MoPTe<sub>1</sub>O/SiO<sub>2</sub>, (3) MoPTe<sub>3</sub>O/SiO<sub>2</sub>, (4) MoPTe<sub>5</sub>O/SiO<sub>2</sub>

## 2.8 丙烷脉冲反应结果

为进一步探究 Te 的作用,分别在 MoPO/SiO<sub>2</sub> 和 MoPTe<sub>3</sub>O/SiO<sub>2</sub> 催化剂上进行了丙烷脉冲实验。图 4 为两种催化剂上丙烷脉冲实验的质谱图。从图中可以看出,随着丙烷脉冲数的增加,两催化剂上丙



烷峰强度均逐渐增强,表明晶格氧在与丙烷反应后数目逐渐减少,从而使丙烷转化率逐渐下降.而产物丙烯醛则逐渐减少,最后基本消失. MoPO/SiO<sub>2</sub> 催化剂添加 Te 后,丙烯醛生成量明显增加,表明催化剂添加 Te 后形成了更多的晶格氧物种,这与 H<sub>2</sub>-TPR 谱低温还原峰面积明显增加的结果相一致,并且,该晶格氧物种有利于丙烷转化为丙烯醛.

## 2.9 催化剂的 NH<sub>3</sub>-TPD 和 Py-IR 表征结果

催化剂的 NH<sub>3</sub>-TPD 谱如图 5 所示. 结果表明, MoPO/SiO<sub>2</sub> 催化剂添加 Te 后,随着 Te 含量的增加,催化剂单位面积上的酸量明显增加,而催化剂酸量的增加有利于丙烷在催化剂表面的吸附、活化和转化<sup>[10-12]</sup>,这与表 3 中比活性随 Te 含量增大而增加的结果相一致. 另外,丙烯和丙烯醛均为含键的 Lewis 碱分子,易于在酸性表面上吸附,催化剂酸量的增加将导致它们在催化剂表面的较强吸附和较长时间滞留而发生深度氧化,这也与表 1 中随 Te 含量的增大 CO<sub>x</sub> 选择性上升的结果相一致.

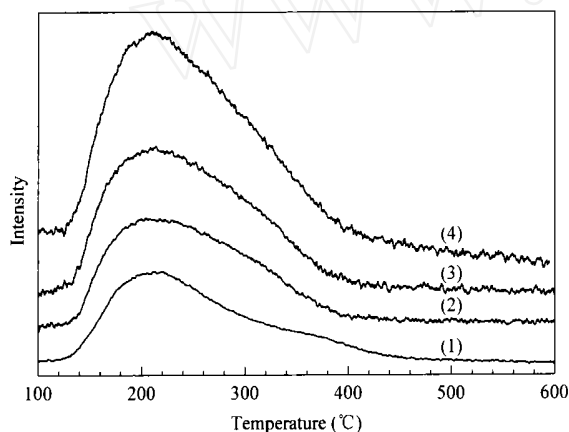


图 5 MoPO/SiO<sub>2</sub> 和 MoPTe<sub>x</sub>O/SiO<sub>2</sub> 催化剂的 NH<sub>3</sub>-TPD 谱

Fig 5 NH<sub>3</sub>-TPD profiles of MoPO/SiO<sub>2</sub> and MoPTe<sub>x</sub>O/SiO<sub>2</sub> catalysts

- (1) MoPO/SiO<sub>2</sub>, (2) MoPTe<sub>1</sub>O/SiO<sub>2</sub>,  
(3) MoPTe<sub>3</sub>O/SiO<sub>2</sub>, (4) MoPTe<sub>5</sub>O/SiO<sub>2</sub>

图 6 为不同催化剂在 100 °C 吸附吡啶并在 150 °C 抽空后的 IR 谱. 由图可知,各样品均在 1 640, 1 610, 1 540, 1 496 和 1 450 cm<sup>-1</sup> 附近出现对应于吡啶吸附物种的 IR 谱峰,表明所有催化剂上均存在 L 酸位 (~ 1 450 cm<sup>-1</sup>) 和 B 酸位 (~ 1 540 cm<sup>-1</sup>). L 酸位和 B 酸位的红外光谱峰面积列于表 4. 通过比较谱峰面积的大小可以看出,添加 Te 后, L/B 逐渐减小,表明 Te 的添加使催化剂的 B 酸量相对增大. B 酸主要是由 P-OH 和 Mo-OH 位产生

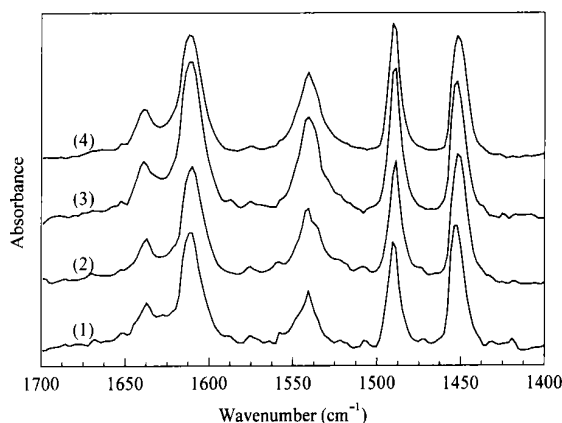


图 6 MoPO/SiO<sub>2</sub> 和 MoPTe<sub>x</sub>O/SiO<sub>2</sub> 催化剂吸附吡啶的 FT-IR 谱

Fig 6 FT-IR spectra of pyridine adsorbed on MoPO/SiO<sub>2</sub> and MoPTe<sub>x</sub>O/SiO<sub>2</sub> catalysts

- (1) MoPO/SiO<sub>2</sub>, (2) MoPTe<sub>1</sub>O/SiO<sub>2</sub>,  
(3) MoPTe<sub>3</sub>O/SiO<sub>2</sub>, (4) MoPTe<sub>5</sub>O/SiO<sub>2</sub>

的<sup>[12,13]</sup>. Abello 等<sup>[12]</sup>研究了不同钼负载量的 Mo/-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂对丙烷氧化脱氢的催化性能,认为烷烃速控步骤中氢的脱除与中等强度 B 酸的进攻有关. Bandiera 等<sup>[14]</sup>也认为 B 酸具有与饱和烃发生反应的能力,但 B 酸酸性过强,易引起裂解和中间体丙烯及产物丙烯醛的深度氧化.

表 4 MoPO/SiO<sub>2</sub> 和 MoPTe<sub>x</sub>O/SiO<sub>2</sub> 催化剂吸附吡啶的 FT-IR 谱峰面积

Table 4 Relative intensity of the IR bands of pyridine adsorbed on MoPO/SiO<sub>2</sub> and MoPTe<sub>x</sub>O/SiO<sub>2</sub> catalysts

| Catalyst                              | Peak area of L <sub>Py</sub> | Peak area of B <sub>Py</sub> | L/B  |
|---------------------------------------|------------------------------|------------------------------|------|
| MoPO/SiO <sub>2</sub>                 | 0.2003                       | 0.1263                       | 1.59 |
| MoPTe <sub>1</sub> O/SiO <sub>2</sub> | 0.1959                       | 0.1678                       | 1.17 |
| MoPTe <sub>3</sub> O/SiO <sub>2</sub> | 0.2450                       | 0.2857                       | 0.86 |
| MoPTe <sub>5</sub> O/SiO <sub>2</sub> | 0.1650                       | 0.2530                       | 0.65 |

Ai<sup>[15]</sup>在 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 催化剂中添加 Te 后,提高了丙烯向丙烯醛和丙烯酸转化率; Lin<sup>[16]</sup>分别考察了 MoVTeNbO 和 WVTeNbO 催化剂中 Te 组分对丙烷选择氧化制丙烯酸反应催化性能的影响,结果发现,催化剂不含 Te 时,几乎没有选择氧化产物生成.可见,Te 对提高丙烷和丙烯选择氧化反应中有机含氧化物的选择性确实起到很关键的作用.根据实验结果并结合文献[7,9,17,18],我们认为,丙烷在 P 分散和参与的 Mo 位上脱氢为丙烯,丙烯再在 Mo 和 Te 位上发生选择氧化生成丙烯醛.其中,Te<sup>4+</sup> 中心的作用是活化丙烯,使之脱去 -H 形成烯丙基中间体,这与用于催化丙烯选择氧化反应

的钼铋基氧化物中  $\text{Bi}^{3+}$  的作用类似,而变形的  $\text{Mo-O}$  八面体为插氧中心.  $\text{Te}^{6+}$  的存在有可能与  $\text{Mo}^{6+}$  一样,直接参与烯烃的化学吸附和烯丙基插氧生成丙烯醛. 另外,考虑到  $\text{Mo}$  和  $\text{Te}$  最重要的氧化态分别是 +6 和 +4 价,我们推测  $\text{Te}^{4+}$  也有可能象  $\text{Bi}^{3+}$  一样活化氧,再将此活性氧转移到  $\text{Mo}$  位进行烯丙基的插氧反应.

### 3 结论

本文研究了  $\text{Te}$  含量对  $\text{MoPO/SiO}_2$  催化剂的结构、氧化还原性、酸碱性及其催化丙烷选择氧化制丙烯醛性能的影响. 结果表明,  $\text{MoPO/SiO}_2$  催化剂添加  $\text{Te}$  后,虽然比表面积有所下降,但单位比表面积上酸量增加,并形成了更多的晶格氧化物,催化剂的可还原性提高,从而整体提高了催化剂对丙烷氧化制丙烯醛反应的催化性能. 催化剂作用下探针分子向丙烯醛的转化也证实  $\text{Te}$  确实对中间体丙烯向丙烯醛的转化起到很关键的作用,这种作用可能源于  $\text{Te}$  有利于丙烯  $-\text{H}$  的脱除和/或烯丙基插氧生成丙烯醛. 但  $\text{Te}$  的作用机理还有待于进一步的研究和探讨,将在以后陆续报道.

### 参 考 文 献

- 1 Wittcoff H A. *CHEMTECH*, 1990, **20**(1): 48
- 2 Ai M. *J Catal*, 1986, **101**(2): 389
- 3 Grasselli R K. *Catal Today*, 1999, **49**(1-3): 141

- 4 Batiot C, Hodnett B K. *Appl Catal A*, 1996, **137**(1): 179
- 5 Arena F, Frusteri F, Parmaliana A. *Catal Lett*, 1999, **60**(1-2): 59
- 6 Lin M M. *Appl Catal A*, 2001, **207**(1-2): 1
- 7 Grasselli R K, Burrington J D, Buttrey D J, DeSanto P, Lugmair C G, Volpe A F, Weingand T. *Top Catal*, 2003, **23**(1-4): 5
- 8 Asakura K, Nakatani K, Kubota T, Iwasawa Y. *J Catal*, 2000, **194**(2): 309
- 9 伊晓东,翁维正,黄传敬,何益明,郭雯,万惠霖. 催化学报(Yi X D, Weng W Zh, Huang Ch J, He Y M, Guo W, Wan H L. *Chin J Catal*), 2003, **24**(10): 769
- 10 Bettahar M M, Costentin G, Savary L, Lavalley J C. *Appl Catal A*, 1996, **145**(1-2): 1
- 11 Kaddouri A, Mazzochia C, Tempesti E. *Appl Catal A*, 1999, **180**(1-2): 271
- 12 Abello M C, Gomez M F, Ferretti O. *Appl Catal A*, 2001, **207**(1-2): 421
- 13 Ebner J R, Thompson M R. *Catal Today*, 1993, **16**(1): 51
- 14 Bandiera J, Dufaux M, BenTaarit Y. *Appl Catal A*, 1997, **148**(2): 283
- 15 Ai M. *J Catal*, 1986, **101**(2): 473
- 16 Lin M M. *Appl Catal A*, 2003, **250**(2): 305
- 17 Grasselli R K, Brazdil J F, Burrington J D. *Appl Catal*, 1986, **25**: 335
- 18 Grasselli R K. *J Chem Ed*, 1986, **63**(4): 216

(Ed ChRH)

## 《催化学报》2004 年度文献计量指标( ISI JCR)

据美国科学信息研究所( ISI)近日发布的 2004 年度期刊引证报告自然科学版(2004 Journal Citation Reports (JCR) Science Edition)载,《催化学报》2004 年度的各项文献计量指标如下表所列. 与 2003 年度相比,2004 年度本刊的总被引频次、影响因子、即年指标和来源文献量均有不同程度的提高.

| 年度   | 总被引频次<br>Total Cites | 影响因子<br>Impact Factor | 即年指标<br>Immediacy Index | 来源文献量<br>Articles | 被引半衰期<br>Cited Half-life |
|------|----------------------|-----------------------|-------------------------|-------------------|--------------------------|
| 2004 | 588                  | 0.721                 | 0.185                   | 184               | 3.4                      |
| 2003 | 396                  | 0.542                 | 0.083                   | 180               | 3.6                      |

《催化学报》自 2001 年被 ISI 的《科学引文索引扩展版( SCIE)》收录,今年 JCR 第二次报道了本刊的文献计量指标. 按影响因子排序,《催化学报》在本次 JCR 报道的 71 种中国内地出版的期刊中名列第 21 位.

(《催化学报》编辑部 2005-06-20)