

学校编码: 10384

分类号 _____ 密级 _____

学 号: B200025027

UDC _____

学 位 论 文

MoPO/SiO₂ 催化剂上丙烷选择氧化制

丙烯醛反应机理的研究

Studies on the Reaction Mechanism of the Selective

Oxidation of Propane to Acrolein over

MoPO/SiO₂ Catalyst

伊晓东

指导教师姓名: 万惠霖 教授

翁维正 教授

申请学位级别: 理 学 博 士

专 业 名 称: 物 理 化 学

论文提交日期: 2004 年 1 月

论文答辩时间:

学位授予单位: 厦 门 大 学

学位授予日期: 2004 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2004 年 1 月

厦门大学学位论文原创性声明

兹呈交的学位论文,是本人在导师指导下独立完成的研究成果.本人在论文写作中参考的其他个人或集体的研究成果,均在文中以明确方式标明.本人依法享有和承担由此论文而产生的权利和责任.

声明人(签名): 伊晓东

2004年1月10日

摘要.....	I
Abstract.....	II

第一章 前言

1.1 丙烷选择氧化制丙烯醛和丙烯酸的研究意义.....	1
1.2 丙烷选择氧化制丙烯醛和丙烯酸催化剂研究.....	3
1.2.1 AgBiMoVO 催化剂.....	3
1.2.2 MoVTe(Sb)NbO 催化剂.....	4
1.2.3 含 P 催化剂.....	7
1.2.4 其它催化剂.....	12
1.3 催化剂的氧化还原性和酸碱性对反应性能的影响.....	13
1.4 丙烷选择氧化制丙烯醛和丙烯酸的反应机理.....	15
1.4.1 以丙烯为反应中间体.....	17
1.4.2 以正丙氧基和异丙氧基为反应中间体.....	22
1.5 课题的研究目的和设计.....	25
参考文献.....	26

第二章 实验部分

2.1 主要试剂及规格.....	31
2.2 催化剂的制备.....	32
2.3 催化剂的反应性能评价.....	32
2.4 催化剂的表征.....	34
2.5 催化剂的原位光谱表征.....	35

第三章 MoPO/SiO₂ 催化剂的丙烷选择氧化制丙烯醛反应性能研究

3.1 Mo 含量对 MoO/SiO ₂ 催化剂性能的影响	38
3.2 P/Mo 摩尔比对 MoPO/SiO ₂ 催化剂性能的影响	39
3.3 焙烧温度对 MoPO/SiO ₂ 催化剂性能的影响	40
3.4 载体对催化剂性能的影响	41
3.5 反应条件对 Mo _{3.5} P ₅ /SiO ₂ 催化剂性能的影响	43
3.5.1 反应温度对催化剂性能的影响	43
3.5.2 反应气空速对催化剂性能的影响	44
3.5.3 反应气中烷氧比对催化剂性能的影响	45
3.6 本章小结	46
参考文献	47

第四章 P 含量对 MoPO/SiO₂ 催化剂的结构和性能影响的研究

4.1 催化剂的相组成和结构表征	48
4.1.1 催化剂的比表面积和 XPS 表征	48
4.1.2 催化剂的相结构表征	50
4.1.3 催化剂的 Raman 光谱表征	50
4.1.4 催化剂的原位 Raman 光谱表征	54
4.1.5 催化剂制备过程中的原位 Raman 光谱表征	56
4.1.6 催化剂的原位 IR 光谱表征	60
4.1.7 催化剂的 ³¹ P MAS NMR 表征	62
4.2 催化剂的氧化还原性表征	63
4.3 催化剂的酸碱性表征	65
4.3.1 催化剂的 NH ₃ -TPD 表征	65

4.3.2	催化剂的吡啶吸附红外光谱表征	66
4.3.3	催化剂的乙腈吸附红外光谱表征	70
4.4	P 含量对可能的反应中间体或其探针分子转化为丙烯醛的影响	72
4.5	讨论	74
4.6	本章小结	76
	参考文献	76
第五章 载体性质对催化剂的结构和性能影响的研究		
5.1	催化剂的组成和结构表征	78
5.1.1	催化剂的比表面积表征	78
5.1.2	催化剂的相结构表征	79
5.1.3	催化剂的 Raman 光谱表征	80
5.2	催化剂的氧化还原性和酸性表征	82
5.2.1	催化剂的 H ₂ -TPR 表征	82
5.2.2	催化剂的 NH ₃ -TPD 表征	82
5.2.3	催化剂的吡啶吸附红外光谱表征	83
5.3	丙烯醛在催化剂上吸附和转化的原位 IR 光谱表征	85
5.4	本章小结	87
	参考文献	88
第六章 MoPO/SiO₂ 催化剂上丙烷选择氧化制丙烯醛反应机理的研究		
6.1	丙烷选择氧化制丙烯醛的反应物、可能反应中间体或其探针分子和产物在 MoPO/SiO ₂ 催化剂上的反应性能	91
6.1.1	丙烷在催化剂上的反应行为	91

6.1.2	丙烯、烯丙醇和丙烯醛的反应行为.....	93
6.1.3	异丙醇和丙酮的反应行为.....	97
6.1.4	正丙醇和丙醛的反应行为.....	99
6.2	丙烷选择氧化制丙烯醛的反应物、可能反应中间体或其探针 分子和产物在 MoPO/SiO₂ 催化剂上吸附和转化的 原位 IR 光谱研究.....	104
6.2.1	反应产物在催化剂上吸附和转化的原位 IR 光谱研究.....	105
6.2.1.1	丙烯醛在催化剂上吸附和转化的 IR 光谱.....	105
6.2.1.2	丙酮在催化剂上吸附和转化的 IR 光谱.....	107
6.2.1.3	丙醛在催化剂上吸附和转化的 IR 光谱.....	110
6.2.1.4	羧酸在催化剂上吸附和转化的 IR 光谱.....	112
6.2.2	反应的可能中间体或其探针分子在催化剂上吸附 和转化的 IR 光谱.....	114
6.2.2.1	异丙醇和溴代异丙烷在催化剂上吸附和转化的 IR 光谱.....	115
6.2.2.2	烯丙醇和丙烯在催化剂上吸附和转化的 IR 光谱.....	122
6.2.2.3	正丙醇和溴代正丙烷在催化剂上吸附和转化的 IR 光谱.....	130
6.2.3	丙烷在催化剂上吸附和转化的 IR 光谱.....	136
6.3	讨论.....	137
6.4	本章小结.....	141
	参考文献.....	142
	发表文章目录.....	144
	致谢.....	146

摘要

丙烷选择氧化制丙烯醛是低碳烷烃优化利用的一个重要反应。由于丙烷较稳定，反应条件较苛刻，容易导致较活泼的反应中间体和目的产物乃至烷烃本身的深度氧化。为达到从动力学控制反应的目的，对有关催化剂体系上反应所涉及的中间体及其转化动态学的研究还有待深入。

本论文制备了具有较好丙烷选择氧化制丙烯醛性能且组分较为简单的 MoPO/SiO₂ 催化剂，考察了 P 含量及载体性质对催化剂的结构、氧化还原性和酸碱性及催化性能的影响；在此基础上，采用原位红外光谱技术对丙烷选择氧化制丙烯醛的反应物、中间体或其探针分子和产物在 MoPO/SiO₂ 上的吸附和转化行为进行了详细的考察，结合对上述各类分子在催化剂上选择氧化反应的性能评价结果，基本探明了该催化剂上丙烷选择氧化制丙烯醛的反应机理。主要结果如下：

1) 在 MoO/SiO₂ 催化剂中添加一定量的磷(P/Mo=5/3.5, 摩尔比)，磷氧化物与钼氧化物形成部分 Mo-O-P 键，使活性中心分离，有利于钼物种在催化剂表面的分散；同时，催化剂的低温可还原性提高，酸量增加且酸性增强，催化剂转化反应中间体(异丙氧基和丙烯)为丙烯醛的能力提高，从而提高了催化剂的丙烷选择氧化制丙烯醛反应性能。此外还考察了载体对催化剂性能的影响。

2) 原位 IR 光谱实验结果表明：200 °C 时丙烷/O₂ 混合气在催化剂表面吸附后的 IR 谱与同温度下异丙醇吸附的 IR 谱相似，均检测到吸附态丙酮物种和丙烯醛物种的 IR 谱峰；溴代异丙烷和异丙醇在催化剂表面吸附后均转化为异丙氧基，异丙氧基主要转化为丙烯和丙酮，丙烯进一步转化为丙烯醛；溴代正丙烷和正丙醇在催化剂表面吸附后均转化为正丙氧基，正丙氧基主要转化为丙醛；丙烯在催化剂表面吸附后转化为σ-氧烯丙基和异丙氧基，升温后σ-氧烯丙基转化为丙烯醛而异丙氧基转化为丙酮。这些结果表明，异丙氧基是 MoPO/SiO₂ 催化剂上丙烷选择氧化制丙烯醛反应的中间体之一，异丙氧基脱β-氢生成丙烯或脱α-氢生成丙酮，丙烯则经烯丙基过程生成丙烯醛。

关键词：丙烷选择氧化；MoPO/SiO₂ 催化剂；反应机理

Abstract

The selective oxidation of propane to acrolein is an important reaction for the utilization of light alkanes. The main challenge for this process is that propane is less reactive than the desired products, and activation of the reactant needs operating condition (higher reaction temperature for example) which is detrimental to the stability of the reaction intermediates and products. A better understanding of the reaction mechanisms and the involved intermediates as well as their conversion dynamics on the catalyst surface is the key for the design of the active and selective catalysts.

In the present work, the selective oxidation of propane (SOP) to acrolein over MoPO/SiO₂ catalysts was studied. The effects of P loading and support on the structure, acid-base and redox properties as well as the catalytic performance of the supported Mo catalysts were investigated. To elucidate possible reaction pathway for propane selective oxidation to acrolein over MoPO/SiO₂ catalyst, the oxidative conversions of propane, possible intermediates or their probe molecules as well as the reaction products of SOP to acrolein on the catalyst were studied. The surface species formed by adsorption of these molecules on the catalyst and the transformation of these adspecies at elevated temperature were characterized by in situ IR spectroscopy. The main results are summarized as follows:

1) The addition of certain amount of phosphorus to MoO/SiO₂ increases the activity and selectivity of the catalyst for propane selective oxidation to acrolein. By forming Mo-O-P bond with the Mo species, phosphorus component in the catalyst improves the dispersion of Mo oxide species that will be favorable to the formation of isolate active sites on the catalyst. The effects of supports on the catalytic behavior of the supported MoPO catalysts for SOP to acrolein were also investigated.

2) The results of in situ IR studies showed that the IR bands of the adsorbed acetone and acrolein species were observed over the MoPO/SiO₂ catalyst after interacting with a gas mixture of C₃H₈/O₂ at 200 °C. Similar IR spectrum arising from the adsorption of isopropanol over the catalyst at the same temperature was observed. The adsorption of isopropanol and 2-Br-propane at 100 °C result in isopropoxy species, which can either convert to propene or to acetone at higher temperature. Propene can then convert to acrolein through allylic process. While the adsorptions of 1-propanol and 1-Br-propane at 100 °C give rise to 1-propoxy species, which mainly converted to propanal at higher temperature. IR spectrum arising from the interaction of propene with the catalyst at 100 °C shows the IR bands of allyl alcoholate and isopropoxy species. As the temperature was increased to 150 °C, the bands ascribable to the adsorbed acetone and acrolein were observed. Based on these results, it is suggested that isopropoxy species is one of the intermediates for SOP to acrolein over MoPO/SiO₂ catalyst. The isopropoxy species can either convert to propene by β-hydrogen elimination or to acetone by dehydrogenation and the former can further convert to acrolein through allylic process.

Keywords: propane selective oxidation; MoPO/SiO₂ catalyst; reaction mechanism.

第一章 前言

1.1 丙烷选择氧化制丙烯醛和丙烯酸的研究意义

低碳烷烃广泛存在于天然气、煤层气、油田气及炼厂气中，主要用作燃料。为了更好地利用这些资源，低碳烷烃的活化和临氧转化，即将价格低廉的低碳烷烃在临氧条件下转化为烯烃和含氧及含氮有机物等更有价值的产品的研究，日益引起人们的重视，如甲烷氧化偶联制乙烷和乙烯、甲烷无氧芳构化，乙烷氧化脱氢制乙烯或选择氧化制乙酸，丙烷氧化脱氢制丙烯或选择氧化制丙烯醛和丙烯酸，丙烷氨氧化制丙烯腈等^[1-10]。其中，丙烷选择氧化制丙烯醛和丙烯酸，作为该研究的重要组成部分之一，是一个具有挑战性的研究课题。

丙烯醛和丙烯酸是重要的有机化工原料，具有广泛的用途，丙烯醛可作为合成丙烯酸、蛋氨酸、甘油和戊二醇等化工产品的原料，丙烯酸可用于生产吸附剂、净化剂、纤维、纸浆添加剂、黏合剂、塑料、涂料等，并且它的用途还在不断的扩展^[11]。工业上采用丙烯为原料通过选择氧化制丙烯醛，丙烯醛再进一步氧化为丙烯酸^[12]。丙烯选择氧化制丙烯醛催化剂是以 BiMoO 为主要组成的复合氧化物催化剂，反应温度 300~350 °C，反应时丙烯醛产率可达 90%左右^[13-15]；丙烯醛氧化制丙烯酸催化剂是含 Mo 和 V 的多组分催化剂，反应温度 210~255 °C，丙烯酸产率可达 97%左右^[16-17]。

丙烯主要来源于油基烃裂解制乙烯的副产物，其价格较高，是丙烷的 2~3 倍，随着石油资源的日益减少，加上丙烯因具有多种用途而日趋紧张，这种价格上的差距必将进一步扩大。以丙烷代替丙烯为原料通过选择氧化制丙烯醛可大大降低丙烯醛的生产成本，有巨大的潜在经济效益。

另一方面，丙烷的临氧催化转化包含着重要的催化原理。丙烷选择氧化制丙烯醛和丙烯酸分别需要转移六个电子和八个电子，其临氧活化和转

化涉及到催化剂组成、活性相、催化剂表面性质和催化剂表面物种的选择和调变等诸多问题^[18]。迄今为止，报道的丙烷选择氧化制丙烯醛催化剂的得率通常较低，其原因主要是由于丙烷较惰性，反应条件较苛刻(如反应温度较高)，容易导致较活泼的反应中间体和目的产物乃至烷烃本身的深度氧化。另一方面，丙烷氧化反应中生成的 C₃ 产物除丙烯醛和丙烯酸外，还可能生成丙烯、丙酮和丙醛等，有的 C₃ 产物(如丙酮)一旦生成，则无法转化为丙烯醛或丙烯酸，要获得高选择性的丙烯醛或丙烯酸，还需抑制副产物的生成。因此，从本质上探明丙烷选择氧化制丙烯醛和丙烯酸反应的催化剂作用机理、反应机理和反应的选择性控制步骤等，对于性能优良的催化剂的设计和研制无疑具有重要的指导意义。

丙烷选择氧化制丙烯醛的研究可追溯到六十年代末期，Shatalova 等以 BiMoAlMgO 为催化剂催化丙烷选择氧化制丙烯醛反应，在 C₃H₈/O₂=4/1，反应温度 600 °C 的条件下，丙烯醛产率为 33.3 g/(m³·s)^[19]。七十年代末期，随着丙烯价格的上涨及正丁烷选择氧化制顺酐的工业化，丙烷选择氧化制丙烯醛和丙烯酸反应的研究日益受到重视。

八十年代以来，丙烷选择氧化制丙烯醛和丙烯酸反应得到广泛的研究，在研制、开发不同类型的催化剂、揭示化学反应历程及反应条件等方面取得了一定进展。研究的催化体系从早期的含卤素催化剂到多功能、多组分催化剂。至目前为止，研制出的丙烷选择氧化制丙烯醛和丙烯酸催化剂的水平还不高，报道的丙烯醛最高收率在 13% 左右，丙烯酸的最高收率在 53% 左右^[1]，但绝大多数催化剂的丙烷选择氧化制丙烯酸反应性能都不高，丙烯酸收率一般在 10% 左右。在下面的篇幅中，我们将综述有关丙烷选择氧化制丙烯醛反应的研究进展。

1.2 丙烷选择氧化制丙烯醛和丙烯酸催化剂研究

丙烷选择氧化制丙烯醛和丙烯酸分别需要转移六个和八个电子，反应中需要催化剂有适当的活性位、氧化还原性和酸碱性，因此，目前报道的丙烷选择氧化制丙烯醛催化剂主要是多组分的复合氧化物催化剂，一般含有 V 或(和)Mo 元素，大至可分为以下几类：1) AgBiMoVO 催化剂；2) MoVTe(Sb)NbO 催化剂；3) 含 P 催化剂，包括杂多酸、VPO 和磷酸盐催化剂；4) 其它催化剂，包括含卤素的催化剂和两段式催化剂等。其中 MoVTe(Sb)NbO、杂多酸和 VPO 催化剂是目前研究较多的催化剂。

1.2.1 AgBiMoVO 催化剂

至目前为止，具有缺陷的白钨矿结构的 $\text{Ag}_{0.01}\text{Bi}_{0.85}\text{V}_{0.45}\text{Mo}_{0.55}\text{O}_4$ 催化剂表现出最高的丙烷选择氧化制丙烯醛性能，丙烷转化率为 13.1%，丙烯醛选择性为 63.5%^[20]。

BiMoO 催化剂原是丙烯氧化制丙烯醛和氨氧化制丙烯腈的催化剂，后由日本学者将其改性用于丙烷选择氧化和氨氧化反应。Moro-oka 等对 BiMo(V)O 系列催化剂进行了研究，发现催化剂组成为 $\text{Bi}_{0.85}\text{V}_{0.45}\text{Mo}_{0.55}\text{O}_4$ 时，丙烯醛产率最高^[20]。添加 Ag^+ 显著提高了丙烯醛选择性，可能是由于 Ag^+ 和 Bi^{3+} 离子半径相近，且它们和氧都是八配位的，因此， Ag^+ 可在晶格中取代 Bi^{3+} 产生晶格缺陷。这样提高了晶格氧的流动性，促进 Bi^{3+} 上的氧化-还原循环过程，从而提高了丙烯醛选择性。Moro-oka 等还系统的研究了前置均相反应和反应条件对催化性能的影响^[20-22]，结果表明，丙烷的选择氧化反应起始于丙烷的气相氧化脱氢，如果不发生气相反应，整个催化反应都不会发生。

Baerns 等把 AgBiMoVO 催化剂分别负载于 $\text{Me}_x\text{O}_y(\text{Al}_2\text{O}_3, \text{TiO}_2, \text{SiO}_2)$ 和 $\text{Me}_7\text{Bi}_5\text{Mo}_{12}\text{O}_y(\text{Me}=\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Zn})$ 上，考察其对丙烷选择氧化制丙烯醛反应

的影响^[23]。以 Me_xO_y 为载体时，尽管丙烷氧化脱氢中心(VO_x)和丙烯插氧中心(白钨矿结构)均存在于催化剂表面，但反应中基本无丙烯醛生成，可能是由于这两种活性中心不能协同完成脱氢和插氧这两个过程。以 $Me_7Bi_5Mo_{12}O_y$ 为载体时，丙烯醛选择性与 Me 密切相关，当载体为 $Ca_7Bi_5Mo_{12}O_y$ 和 $Mg_7Bi_5Mo_{12}O_y$ 时，丙烯醛选择性分别为 34%和 20%。

1.2.2 MoVTe(Sb)NbO 催化剂

MoVTeNbO是目前报道的丙烷选择氧化制丙烯酸和氨氧化制丙烯腈反应性能最好的催化剂(表1-1)。用Sb替代催化剂中的Te，丙烷转化率降低，但丙烯酸选择性提高，在MoVSbNbO催化剂中添加一定量的K，可以提高丙烷的转化率^[24-32]。

Table 1-1 Mixed metal oxide type catalysts for propane oxidation to AA.

Catalyst	Feed (C_3 =propane)	T ($^{\circ}C$)	Conv (%)	AA sel.(%)
$Mo_1V_{0.3}Te_{0.23}Nb_{0.12}O_x$	C_3 /air/ H_2O	380	80	60
$Mo_1V_{0.3}Te_{0.23}Nb_{0.12}O_x$	C_3 /air/ H_2O	390	71	59
$Mo_1V_{0.3}Te_{0.23}Nb_{0.12}O_x$	C_3 / O_2 / H_2O / He	350	23	61
$Mo_1V_{0.3}Sb_{0.16}Nb_{0.05}O_x$	C_3 /air/ H_2O	380	50	32
$Mo_1V_{0.3}Sb_{0.25}Nb_{0.11}O_x$	C_3 / O_2 / H_2O / N_2	400	21	64
$Mo_1V_{0.3}Sb_{0.25}Nb_{0.12}K_{0.0013}O_x$	C_3 / O_2 / H_2O / N_2	420	39	64

AA: acrylic acid.

MoVNbO是乙烷氧化脱氢制乙烯和选择氧化制乙酸性能优良的催化剂，Thorsteninson等发现催化剂的活性与 2θ 值为 22° 附近的XRD衍射峰强度

成正比，但没有给出催化剂具体的物相组成^[33]。Burch等认为MoVNbO催化剂由MoO₃、Mo₄V₆O₂₅、Mo₆V₉O₄₀和Mo₃Nb₂O₁₁组成，2θ值为22°的衍射峰对应于Mo₃Nb₂O₁₁相，Nb具有与Mo或V结合形成活性中心，减少深度氧化中心MoO₃和V₂O₅数量的作用^[34-36]。虽然MoVNbO催化剂在300 °C时已能活化丙烷，但产物主要为乙酸、乙醛和CO_x，无丙烯酸生成。

Ueda等用水热合成方法制备了MoVMO(M=Al, Ga, Bi, Sb和Te)催化剂，所有催化剂的XRD谱均在2θ值为22和45°附近出现衍射峰，可能对应于MoVO化合物的衍射峰^[37,38]。该催化剂具有“条棒”状的微观形貌，他们认为这种“条棒”状结构的截面是负责活化丙烷和生成丙烯酸的活性截面，未经处理的催化剂其丙烷氧化制丙烯酸性能较差，催化剂经研钵研磨后，“条棒”状结构的截面积增加，活性组份结构重排，因而表现出较好的催化性能。

Ushikubo等认为，在MoVTeNbO催化剂中至少存在两相，2θ值为9.0, 22.1, 27.2, 29.2和35.4°的相[M1]可能负责活化丙烷，2θ值为22.2, 28.2, 36.3, 45.2和50.5°的相[M2]负责生成丙烯酸^[39-42]。催化剂中的Nb具有稳定MoV相结构的作用，它可以防止催化剂发生过氧化或还原，在催化剂中加入Te或Sb，可以诱导催化剂产生负责生成丙烯酸的活性结构。Millet等利用XPS、EXAFS、XANES和Mössbauer等技术研究了MoVTeNbO催化剂中Te元素的价态和配位环境^[43]。结果表明，催化剂体相中的Te主要是六价，而在催化剂的表面检测到四价的Te。EXAFS实验表明，Te以TeO₄E(E为孤对电子)结构存在于M1相中，以扭曲的三角双锥TeO₃E结构存在于M2相中。M2相中Te的配位环境类似于Sb₂Mo₁₀O₃₁中的Sb，以二聚体[EO₂Te-O-TeO₂E]形式存在于催化剂中，而M1相中Te的配位环境类似于TeMo₅O₁₆中的Te，以[Te-O]_∞形式存在于催化剂中。他们认为M1和M2相的分子式可能分别为TeM₃O₁₀和Te₂M₂₀O₅₇(M=Mo, V, Nb)。Mössbauer谱和EXAFS结果表明，Te(5s)上的

电荷密度比其它含Te的化合物更高,因此Te可能是催化剂中的氢脱除中心。但有的研究者认为,Mo和V起着活化丙烷的作用,而Te和Nb是负责生成丙烯酸活性结构的成分之一^[39,40]。

严格控制催化剂的制备条件是在MoVTenbO催化剂上获得理想的丙烯酸收率的重要条件之一,催化剂的组成、原料、制备方法和焙烧气氛等均会影响催化剂的结构与性能。Lin等考察了催化剂前驱体的干燥方法和焙烧气氛对催化剂结构和性能的影响,在氧气气氛中焙烧的催化剂对丙烷氧化反应基本没活性,而在氮气气氛中焙烧的催化剂上丙烷的转化率为71%^[32];Watanable等考察了催化剂制备方法对催化剂结构和性能的影响,他们分别用热解法、研磨法和沉淀法制备了催化剂,由于结构上的差异,丙烷转化率从0%变化至90%^[39]。Iwasawa等考察了焙烧气氛对MoVTenbO催化剂丙烷氨氧化制丙烯腈性能的影响,在氮气气氛中焙烧的催化剂的组成与专利中报道的一致,而焙烧气氛中含有少量氧气时则出现MoO₃晶相,随着焙烧气氛中氧气含量的增加,丙烷转化率逐渐下降^[44]。XRD和XPS测试结果表明,含氧气气氛下焙烧的催化剂的比表面积下降、活性中心减少并生成MoO₃,且Mo⁵⁺物种和表面V和Nb的含量减少,从而导致催化活性降低。他们认为高效的MoVTenbO催化剂有以下几个特征:分立的V和Mo活性中心;V和Mo以低价态稳定存在;能抑制Mo物种的过还原;Nb的作用是提高了催化剂酸性,并形成MoVTenbO_x活性相。

Shishido等考察了MoVSbO催化剂的丙烷氧化制丙烯醛反应性能,反应温度为430℃时,丙烷转化率为6.8%,丙烯醛选择性为20.8%^[45]。催化剂由VSbO₄, α-Sb₂O₄和高分散的钼氧物种Mo₈O₂₃、Mo₉O₂₆、Mo₁₈O₅₂等物相组成。丙烷在VSbO₄上氧化脱氢生成丙烯,然后丙烯在高分散的钼氧物种上转化为丙烯醛。

Holmes等认为MoVSbNbO催化剂由VSbO₄, Mo₆V₉O₄₀, MoO₃和

$\text{Mo}_{0.67-0.77}\text{V}_{0.31-0.19}\text{Nb}_{0.08-0.04}\text{O}_{40}$ 等物相组成, 其中 VSbO_4 和 $\text{Mo}_{0.67-0.77}\text{V}_{0.31-0.19}\text{-Nb}_{0.08-0.04}\text{O}_{40}$ 是丙烷氧化制丙烯酸的活性相, 在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 反应时, 丙烷转化率为 30.9% , 丙烯酸选择性为 39.5% ^[46]. Vedrine等制备了类似的催化剂, 他们认为 $\text{Mo}_1\text{V}_{0.3}\text{Sb}_{0.25}\text{Nb}_{0.08}\text{O}_x$ 催化剂由 VSbO_4 , Mo_8O_{23} , MoO_3 , $(\text{V}_{0.07}\text{Mo}_{0.93})_5\text{O}_{14}$ 和 $\text{Nb}_{0.09}\text{Mo}_{0.91}\text{O}_{2.8}$ 等物相组成^[47-50].

1.2.3 含 P 催化剂

1.2.3.1 杂多酸(盐)类催化剂

杂多酸具有多种笼状结构, 如 Keggin, Dawson 和 Anderson 等结构, 用于多相催化反应的主要是具有 Keggin 结构— $[\text{X}^n\text{M}_{12}\text{O}_{40}]^{(8-n)}$ 的杂多酸, 即中心离子 X^n 周围由 12 个共边和共角的 MO_6 单元组成^[51]. 杂多酸催化剂由于结构特殊, 而具有特殊的物理化学性质和催化性能, 例如, 杂多酸催化剂既有氧化还原性, 又有较强的 L 酸中心和 B 酸中心, 具有独特的“准液相”行为和簇状的活性中心等, 并且它的氧化还原性、酸碱性和二级结构可通过改变其组成(如中心原子, 配位元素及平衡离子)来调变, 这为杂多酸和杂多化合物催化剂的应用开辟了广阔的前景^[52,53].

杂多酸催化剂广泛用于低碳烷烃氧化脱氢制烯烃. 近年来, 杂多酸催化剂也被用于丙烷选择氧化制丙烯酸反应(表 1-2). 80 年代初, Rohm 和 Haas 公司最早将杂多酸催化剂应用于催化丙烷氧化制丙烯酸反应^[54], 90 年代初, Centi 等发现 $\text{H}_5\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}$ 催化剂在丙烷氧化制丙烯酸反应中表现出一定的活性和选择性, 但反应 1~2 小时后, 由于催化剂的 Keggin 结构被破坏, 导致活性下降^[55].

杂多酸催化剂的缺点是热稳定性差, 高温反应时活性结构不稳定, 因此, 研究者们采用添加助剂、交换杂多酸(盐)催化剂中的氢离子或其它离子和把杂多酸(盐)担载在载体上等方法来提高催化剂的热稳定性和催化性能^[56-62].

Table 1-2 Heteropoly compounds for propane oxidation to AA.

Catalyst	Feed (C ₃ =propane)	T (°C)	Conv. (%)	AA sel.(%)
H _{3-n} Sb _n P ₁ Mo ₁₂ O ₄₀	C ₃ /O ₂ /H ₂ O/N ₂	340	10	19
H ₅ PV ₂ Mo ₁₀ O ₄₀	C ₃ /O ₂ /N ₂	-	41	22
H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	C ₃ /O ₂ /H ₂ O/N ₂	340	0	-
(NH ₄) ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	C ₃ /O ₂ /H ₂ O/N ₂	340	4.5	6
(PyH ₃) ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	C ₃ /O ₂ /H ₂ O/N ₂	340	12	50
H _{1.26} Cs _{2.5} Fe _{0.08} PV _{Mo} ₁₁ O ₄₀	C ₃ /O ₂ /N ₂	380	47	28
H _{3+n} PV _n Mo _{12-n} O ₄₀ / Cs ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	C ₃ /air/H ₂ O/N ₂	400	50.4	21.5

AA: acrylic acid.

Ueda 等用吡啶还原过的 H₃PMo₁₂O₄(Py) 催化剂在 350 °C、C₃H₈/O₂/N₂=20.4/10/69.6 的反应条件下催化丙烷选择氧化, 获得 12%的丙烷转化率, 丙烯酸选择性为 50%, 乙酸选择性为 15%, 而在未用吡啶处理过的催化剂上丙烷氧化主要生成丙烯^[56,57]. 研究表明, 催化剂用少量的吡啶处理过后, 可促进 Mo⁶⁺还原成 Mo⁵⁺, 并使还原态的钼离子稳定存在, 还可诱导催化剂产生具有缺陷的 Keggin 结构. 反应条件下, 由于吡啶的作用, 这种配位不饱和的钼中心(还原态的 Mo)可以和质子协同作用活化分子氧, 并吸附烯丙基, 使其进一步转化为丙烯酸. 但是, 由于该催化剂在反应一段时间后表面结构发生变化, 性能不稳定.

与其它催化剂体系不同的是, 制备杂多酸催化剂不经过焙烧步骤, 催化剂的活性和稳定性主要依赖于催化剂所形成的笼状结构. 在催化剂中加入 Cs⁺可以使催化剂活性相 Keggin 结构稳定存在, 用 Cs⁺, Fe³⁺或 Ni²⁺替代 H₃PMo₁₂O₄ 中的 H⁺、用 V⁵⁺替代 Mo⁶⁺, 均可提高丙烷转化率和丙烯酸选择

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库