

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学 号: 200325114

UDC_____

厦 门 大 学
硕 士 学 位 论 文

溶胶-凝胶法制备的 MoVTaNbO/SiO_2 催化剂上丙烷选
择氧化制丙烯醛反应的研究

**Studies of the Selective Oxidation of Propane to Acrolein over
 MoVTaNbO/SiO_2 Catalyst Prepared by Sol-gel Method**

章 小 兵

指导教师姓名: 万惠霖 教授

专业名称: 物理化学

论文提交日期: 2006 年 8 月

论文答辩日期: 2006 年 月

学位授予日期: 2006 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2006 年 8 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它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）：

2006年8月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人完全了解厦门大学有关保留、使用学位论文的规定。厦门大学有权保留并向国家主管部门或其指定机构送交论文的纸质版和电子版，有权将学位论文用于非盈利目的的少量复制并允许论文进入图书馆被查阅，有权将学位论文的内容编入有关数据库进行检索，有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

本学位论文属于

- 1、保密（ ），在 年解密后适用本授权书。
- 2、不保密（ ）

（请在以上相应括号内打“√”）

作者签名：_____

日期： 年 月 日

导师签名：_____

日期： 年 月 日

目 录

摘要	I
Abstract	II
第一章 绪论	
1.1 丙烷选择氧化制丙烯醛反应研究进展	1
1.2 丙烷选择氧化反应的研究	2
1.3 丙烷选择氧化制丙烯醛催化剂简介	8
1.3.1 AgBiMoVO 催化剂	8
1.3.2 含P催化剂	9
1.3.3 含卤素的催化剂	10
1.3.4 MoVTe(Sb)NbO 催化剂	10
1.3.5 担载型催化剂	13
1.4 课题的研究目的和设计	14
参考文献	16
第二章 实验部分	
2.1 主要试剂及规格	21
2.2 催化剂的反应性能评价	21
2.3 催化剂的表征	24
第三章 MoVTeNbO 催化剂制备方法的研究	
3.1 MoVTeNbO 催化剂的制备	26
3.1.1 浸渍法	26
3.1.2 水热合成法	27
3.1.3 溶胶-凝胶法	27
3.2 不同方法制备的 MoVTeNbO 催化剂反应性能比较	28

3.3 催化剂组成和反应条件对MoVTenbO/SiO₂催化剂反应性能的影响 ···	29
3.3.1 负载量对催化剂性能的影响·····	29
3.3.2 催化剂组成对催化剂性能的影响·····	33
3.3.3 反应温度对催化剂性能的影响·····	35
3.4 溶胶-凝胶法的影响因素 ·····	37
3.4.1 pH 值的影响·····	37
3.4.2 醇溶剂的影响·····	38
3.4.3 焙烧时升温速率的影响·····	39
3.5 小结 ·····	39
参考文献 ·····	40

第四章 制备方法对MoVTenbO/SiO₂催化剂性质的影响

4.1 MoVTenbO/SiO₂催化剂的反应性能比较 ·····	42
4.2 MoVTenbO/SiO₂催化剂的表征 ·····	43
4.2.1 催化剂的 XRD 表征·····	43
4.2.2 催化剂的 Raman 表征·····	44
4.2.3 催化剂的氧化还原性表征·····	44
4.2.4 催化剂的酸碱性表征·····	47
4.2.5 催化剂的 BET 表征·····	50
4.2.6 催化剂的 XPS 表征·····	50
4.3 小结 ·····	52
参考文献 ·····	53

第五章 Te含量对MoVTenbO/SiO₂催化剂结构和性能的影响

5.1 催化剂的反应性能评价和表征 ·····	55
5.1.1 催化剂反应性能评价·····	55
5.1.2 催化剂的 BET 表征·····	56
5.1.3 催化剂的 XRD 表征·····	56

5.1.4 催化剂的氧化还原性表征·····	57
5.1.5 催化剂的酸碱性表征·····	58
5.1.6 催化剂的 XPS 表征·····	60
5.2 小结·····	62
参考文献·····	63
致谢 ·····	64

厦门大学博硕士学位论文摘要库

CONTENTS

Abstract	II
Chapter 1 Introduction	
1.1 The background and significance of the research	1
1.2 Introduction of propane selective oxidation reaction	2
1.3 Introduction of catalysts for selective oxidation of propane to acrolein	8
1.3.1 AgBiMoVO catalysts.....	8
1.3.2 Catalysts including phosphorus.....	9
1.3.3 Catalysts including halogen.....	10
1.3.4 MoVTe(Sb)NbO catalysts.....	10
1.3.5 Supported catalysts.....	13
1.4 The objective and outline of the thesis	14
References	16
Chapter 2 Experiments	
2.1 The main reagents	21
2.2 Catalysts activity tests	21
2.3 Characterizations of catalysts	24
Chapter 3 Different synthetic methods of MoVTeNbO catalysts	
3.1 Catalysts preparation	26
3.1.1 Impregnation method.....	26
3.1.2 Hydrothermal synthesis method.....	27
3.1.3 Sol-gel method.....	27
3.2 Performance comparison of different MoVTeNbO catalysts	28
3.3 Effects of the composition and reaction conditions on the performance of	

the catalysts	29
3.3.1 Influences of catalyst loading.....	29
3.3.2 Influences of the composition.....	33
3.3.3 Influences of reaction temperature.....	35
3.4 Factors affecting synthesis of sol-gel method	37
3.4.1 pH value.....	37
3.4.2 Solvent.....	38
3.4.3 Heating rate.....	39
3.5 Conclusions	39
References	40

Chapter 4 Effects of preparation method on MoVTenbO/SiO₂ catalysts

4.1 Performance comparison of MoVTenbO/SiO₂ catalysts	42
4.2 Characterizations of MoVTenbO/SiO₂ catalysts	43
4.2.1 XRD characterization.....	43
4.2.2 Raman characterization.....	44
4.2.3 H ₂ -TPR characterization.....	44
4.2.4 Characterization of Acid-base property.....	47
4.2.5 BET characterization.....	50
4.2.6 XPS characterization.....	50
4.3 Conclusions	52
References	53

Chapter 5 Effects of Te loading on MoVTenbO/SiO₂ catalysts

5.1 Performance tests and characterizations of catalysts	55
5.1.1 Performance tests of catalysts.....	55
5.1.2 BET characterization.....	56

5.1.3 XRD characterization.....	56
5.1.4 H ₂ -TPR characterization.....	57
5.1.5 Characterization of Acid-base property.....	58
5.1.6 XPS characterization.....	60
5.2 Conclusion.....	62
References.....	63
Acknowledgements.....	64

摘 要

丙烷选择氧化制丙烯醛反应因其潜在的应用前景和研究意义，日益引起人们的重视。但迄今为止，研制出的大多数催化剂的丙烷选择氧化制丙烯醛反应性能都不高。

本文采用溶胶-凝胶法制备了高分散的MoVTeNbO/SiO₂催化剂，考察了负载量、催化剂组成和制备条件对催化剂丙烷选择氧化制丙烯醛反应性能的影响。在此基础上，采用BET、XPS、XRD、Raman、H₂-TPR、Py-IR、NH₃-TPD等技术进一步考察了制备方法和Te含量对催化剂结构、氧化还原性和酸碱性及催化性能的影响。结果表明：

1. 溶胶-凝胶法制备的催化剂具有较好的丙烷选择氧化制丙烯醛催化性能。在原子比为 Mo:V:Te:Nb=1:0.3:0.23:0.1，负载量为 2%的催化剂上，反应温度为 560 °C 时，丙烷转化率为 39.9%，丙烯醛选择性为 45.9%，丙烯醛产率高达 18.3%。

2. 与浸渍法相比，溶胶-凝胶法制备的MoVTeNbO/SiO₂催化剂具有较大的比表面积，较低的表面原子浓度，能较好地实现活性组分在载体上的分散和活性中心分离；同时，催化剂的低温可还原性提高，酸性尤其是B酸酸性减弱，从而具有较高的丙烷选择氧化制丙烯醛性能。

3. 催化剂表征实验结果表明，在MoVNbO/SiO₂催化剂上添加一定量的Te，促进了中间产物丙烯向丙烯醛的转化，从而提高了丙烷选择氧化制丙烯醛的催化性能；但随着Te的逐渐增加，催化剂单位表面积酸量增加，当Te分别为 0.3 尤其为 0.4 时，可能导致部分丙烯或丙烯醛深度氧化为CO_x。

关键词：丙烷；选择氧化；丙烯醛；溶胶-凝胶法；MoVTeNbO/SiO₂

Abstract

The selective oxidation of propane to acrolein has attracted much attention due to its economic and scientific terms. As so far, only a few catalysts showed good catalytic performances.

In the present work, MoVTeNbO/SiO₂ catalysts were prepared by sol-gel method, which showed good catalytic performance for the selective oxidation of propane to acrolein. The effects of catalyst loading, composition and preparation conditions on the catalytic performance of MoVTeNbO/SiO₂ catalyst were investigated. Furthermore, The effects of preparation methods and Te loading on the structure, redox and acid-base properties as well as the catalytic performance of catalysts were also investigated. The main results are summarized as follows:

1. Highly dispersed MoVTeNbO/SiO₂ catalysts prepared by sol-gel method showed high activity and selectivity for the selective oxidation of propane to acrolein. The best result was obtained on the catalyst (atomic ratio: (Mo+V+Te+Nb)/Si=2%, Mo/V/Te/Nb=1/0.3/0.23/0.1) with the 45.9% selectivity of acrolein at the propane conversion of 39.9%.

2. In comparison with the catalysts prepared by impregnation method, the MoVTeNbO/SiO₂ catalysts prepared by sol-gel method showed higher surface area and lower surface atomic concentration, which lead to high dispersion and isolation of the active species on the support. Furthermore, the results showed that the reducibility of catalysts was improved, and the Bronsted acid site concentration of catalysts was decreased on the catalysts prepared by sol-gel method. Therefore, the catalysts prepared by sol-gel method showed good catalytic performance for the selective oxidation of propane to acrolein.

3. The characterization results showed that the addition of Te to the MoVNbO/SiO₂ catalysts enhanced the conversion of propene to acrolein, thus improving the performance of the catalyst for propane selective oxidation to acrolein. However, with the increasing of Te loading, the specific surface acidity of catalysts increased. As Te loading was 0.3 especially for 0.4, some propene or acrolein would be deeply oxidized into CO_x.

Key words: propane; selective oxidation; acrolein; sol-gel method; MoVTeNbO/SiO₂

第一章 绪论

§ 1.1 丙烷选择氧化制丙烯醛反应研究进展

1.1.1 丙烷选择氧化制丙烯醛的研究意义

丙烷是天然气、液化石油气、煤层气及炼厂气的重要成分之一。世界上的丙烷来源较多，而我国也是丙烷资源较为丰富的国家，如大庆、中原、塔里木等油田气中丙烷约含6%，凝析油中约含3%-6%丙烷。丙烷在液化石油气中约占60%，在天然气中可达15%^[1-2]。但是，丙烷现在主要用做民用燃料，使用效率较低。近年来，将丙烷转化为烯烃和含氧化合物等重要化工原料方面的研究，因其潜在的应用前景而已成为催化研究的热点之一^[3-7]。

丙烷优化利用的途径主要包括丙烷氧化脱氢制丙烯，丙烷选择氧化制丙烯醛和丙烯酸，丙烷氨氧化制丙烯腈等。

丙烯醛为无色液体，是一种重要的化工原料，具有广泛的用途^[8-9]。目前主要用于制备蛋氨酸，也可以作为合成丙烯酸、水处理剂、甘油和戊二醇等其它化工产品的原料，在饲料工业、石油开采、造纸及水处理、甚至医疗行业也都有广泛应用。目前，工业上主要采用丙烯催化空气氧化法生产丙烯醛。

丙烯主要来源于油基烃裂解制乙烯的副产物^[10]，其价格较高，是丙烷的2~3倍，随着全球石油资源的日益减少，加上丙烯的多种用途，其供应日趋紧张，所以丙烷和丙烯的价格差距还将进一步扩大。以廉价易得的丙烷代替丙烯为原料通过丙烷选择氧化生产丙烯醛将大大降低原料成本^[11-12]，具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，其临氧活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氧物种对烷烃转化活性和选择性的影响等许多关键问题^[13]。因此，对这些方面的深入研究对于性能优良的催化剂的设计和研制具有重要的指导意义。

1.1.2 丙烷选择氧化制丙烯醛研究现状

1948年人们首次发现丙烯在Cu₂O催化剂上选择氧化成丙烯醛^[14]以来，人们

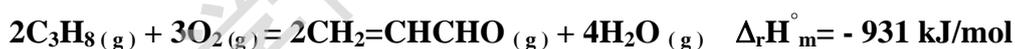
相继开发了许多丙烯催化氧化反应体系^[6,7,15-18]，其中以BiMo为主要组成的复合氧化物催化剂已实现工业化过程。七十年代末期，随着丙烯价格的上涨及正丁烷选择氧化制顺酐的工业化，丙烷选择氧化制丙烯醛反应的研究日益受到重视。

八十年代以来，丙烷选择氧化制丙烯醛的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影响等各方面取得了一定进展。研究的催化剂体系从早期的含卤素催化剂、VPO基催化剂到多功能、多组分催化剂。到目前为止，研制出的丙烷选择氧化制丙烯醛催化剂体系大都水平不高，其丙烯醛收率一般在10%以下^[7]。其中，Kim等报道的 $\text{Ag}_{0.01}\text{Bi}_{0.85}\text{V}_{0.45}\text{Mo}_{0.55}\text{O}_4$ 催化剂是性能较好的催化剂，其丙烷转化率为13.1%，丙烯醛选择性高达63.5%^[19-20]。近期报道在 SiO_2 和MCM-41负载的 MoVTeO_x 催化剂上都获得了高于10%的丙烯醛产率^[21-22]。

§ 1.2 丙烷选择氧化反应的研究

1.2.1 丙烷选择氧化制丙烯醛反应的热力学分析

丙烷选择氧化制丙烯醛的热力学反应式为^[23]：



从上式可以看出，丙烷选择氧化制丙烯醛反应是放热反应。因此，较低的温度下进行反应对高选择性地获得丙烯醛有利，但可能造成丙烷的转化率较低。

丙烷选择氧化制丙烯醛反应是一个分子数增加的反应。反应产物中除丙烯醛外，通常还同时检测到丙烷氧化脱氢产物（丙烯），其它选择氧化产物（如丙醛、丙酮、丙酸），C-C断裂产物（如乙醛、乙酸、甲醛、甲醇），裂解产物（甲烷、乙烯、乙烷），深度氧化产物（CO，CO₂）中的一种或数种。总之，反应后分子数增大。因此，较低反应压力或常压反应条件有利于反应朝丙烯醛生成的方向进行。

反应中 $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2$ 的理论值为2/3。但文献报道，无论是在富氧还是富烃的气氛下，丙烷均可以选择氧化生成丙烯醛。由于催化剂的反应性能受反应温度、压力、 $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2$ 比、反应气空速等反应条件的综合影响，而且在不同催化剂体系上表现

出高反应性能时的反应条件不同,因此,不能简单的判断该反应的最佳反应条件。

1.2.2 丙烷选择氧化制丙烯醛反应的难点

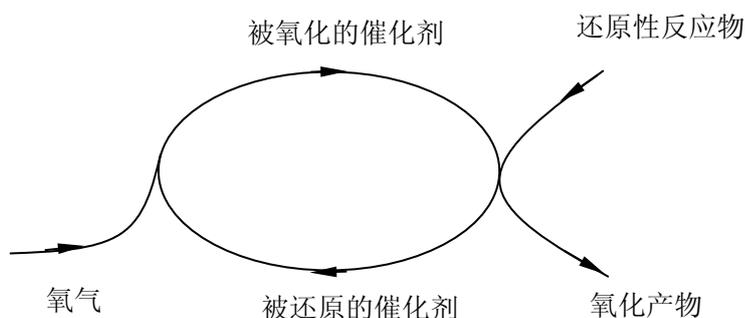
迄今为止,报道的丙烷选择氧化制丙烯醛催化剂产率通常较低,其主要原因在于一方面丙烷较惰性,丙烯醛却相对很活泼。反应中为活化丙烷、获得较高的丙烷转化率,一般需要较高的反应温度或较长的接触时间,这样容易导致较活泼的反应中间体和目的产物丙烯醛乃至烷烃本身的深度氧化。一般研究表明,在低碳烷烃选择氧化反应中,要高选择性的获得选择氧化产物,选择氧化产物中最弱的C-C键能和反应物中最弱的C-H键能的差值不能大于 30 kJ/mol^[24]。而丙烷选择氧化制丙烯醛反应中两者最弱化学键键能差值约为 54.3 kJ/mol。这就需要催化剂既能有效活化丙烷又要尽量抑制目的产物深度氧化。

另一方面,丙烷氧化反应中副产物很多,生成的C₃产物除丙烯醛外,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,要高选择性地获得丙烯醛,还需抑制副产物的生成。

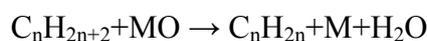
因此,在丙烷选择氧化制丙烯醛反应中,如何在较温和的条件下活化丙烷、促进反应中间体转化为丙烯醛、并且有效地抑制较不稳定的目的产物和/或中间体的深度氧化,是丙烷选择氧化制丙烯醛反应的关键。

1.2.3 丙烷选择氧化制丙烯醛反应的机理

一般认为,丙烷选择氧化反应是按照Mars-van Krevelen 机理进行的,此机理特别适用于过渡金属氧化物催化剂上氧化反应^[25-30]。该机理包括一系列连续的步骤,其中最主要的两步为表面被氧化的催化剂将反应物氧化,被还原的催化剂被氧气氧化。可用下图表示:



一方面，烷烃分子首先被催化剂表面氧化活性位活化，生成活性中间体，活性中间体再进一步转化为产物，催化剂被还原。另一方面，气相氧或吸附氧迅速补充到晶格，并迁移到活性位，完成整个氧化还原过程。典型的氧化还原机理可表示如下：



其中 MO 和 M 分别代表催化剂的氧化位和还原位。

在丙烷选择氧化制丙烯醛反应中，丙烯是主要的副产物之一，因此人们推测丙烯可能是丙烷选择氧化制丙烯醛反应的中间体。

文献中对丙烷选择氧化制丙烯醛反应所提出的反应机理主要有以下三种途径：（1）丙烷以丙烯为中间体进一步反应生成丙烯醛；（2）丙烷在催化剂表面活化生成异丙氧基，异丙氧基经丙烯进一步生成丙烯醛；（3）丙烷在催化剂表面活化生成正丙氧基，后者经丙烯或丙醛进一步反应转化为丙烯醛^[1]。目前，文献报道的研究反应机理的主要方法是通过考察丙烷氧化反应产物的分布和反应可能的中间体或其探针分子在催化剂上的转化行为。

1.2.3.1 以丙烯为反应中间体

在丙烷选择氧化制丙烯醛和丙烯酸反应中，丙烯被认为是可能的反应中间体。反应中丙烯可能经两条途径生成，即在气相中生成和在催化剂表面生成。这两种过程在不同的催化剂体系中都有检测到。丙烯生成后，在金属氧化物催化剂上转化成丙烯醛。

Kim等^[20]在研究具有缺陷的白钨矿 $\text{Ag}_{0.01}\text{Bi}_{0.85}\text{Mo}_{0.45}\text{V}_{0.55}\text{O}_4$ 催化剂上进行丙烷选择氧化制丙烯醛时，发现丙烷的选择氧化起始于丙烷的气相氧化，如果不发生气相氧化反应，整个催化反应不会发生；丙烷先气相反应生成丙烯，并以丙烯为中间体在催化剂表面反应生成丙烯醛。

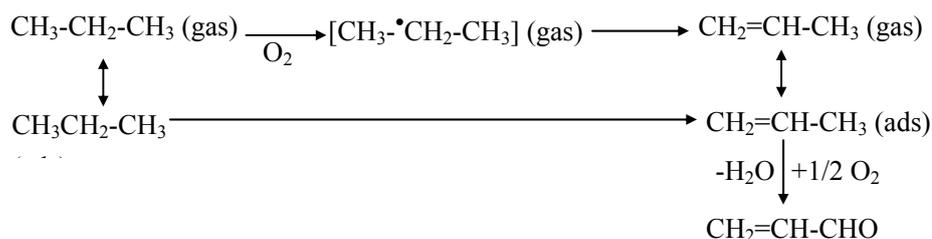


图 1-1 以丙烯为中间体的丙烷选择氧化反应机理

Shishido 等^[31]考察了MoVSbO催化剂的丙烷选择氧化制丙烯醛反应性能。MoVSbO催化剂由VSbO₄、α-Sb₂O₄和高分散的钼氧物种Mo₈O₂₃、Mo₉O₂₆、Mo₁₈O₅₂组成。VSbO₄催化剂上丙烷氧化主要生成丙烯，添加Mo后，丙烷转化率下降，而丙烯醛选择性明显增加。Shishido等认为，MoVSbO催化剂上丙烷选择氧化制丙烯醛以双功能机理进行，在VSbO₄催化剂上，丙烷在酸碱中心的作用下同时脱除两个氢生成丙烯，然后丙烯在高分散的钼氧物种上转化为丙烯醛。

Ai等^[32-33]研究在VPO催化剂上进行丙烷选择氧化制丙烯酸反应时，认为丙烯是丙烷选择氧化制丙烯酸的反应中间体，丙烯经丙烯醛转化为丙烯酸或经异丙醇转化为丙酮，并给出了以下的反应历程。

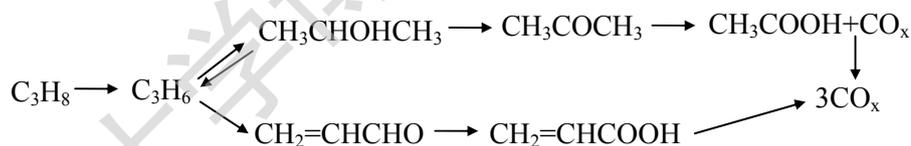


图 1-2 Te-VPO 催化剂上丙烷选择氧化反应历程

Lin等^[34]考察了丙烷、丙烯、异丙醇、丙烯醛和丙酮等在MoVTenbO催化剂上的转化行为。由于丙烯和丙烷高温反应时产物的分布相似，他们认为丙烯是生成丙烯醛的主要中间体；另一方面，由于异丙醇在催化剂上主要转化为丙烯与丙酮，丙烷氧化也可能以异丙氧基为中间体生成丙烯。

Davis等^[35]也考察了丙烷、丙烯、异丙醇、正丙醇等在MoVTenbO催化剂上的转化行为，得出和Lin等相似的结论。

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