

MoBiTeO/SiO₂ 催化剂在丙烷选择氧化反应中的表面结构重组

何益明, 伊晓东, 章小兵, 应方, 黄传敬, 翁维正, 万惠霖

(厦门大学化学化工学院化学系, 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 MoBiTeO/SiO₂ 催化剂对丙烷选择氧化制丙烯醛的催化性能, 并采用原位拉曼、X 射线衍射和 X 光电子能谱等技术研究了催化剂在反应过程中的结构重组及其对催化性能的影响。实验结果表明, 反应前, MoBiTeO/SiO₂ 催化剂主要由 Te 多钼酸盐物种组成; 在 570 °C 和 C₃H₈/O₂/N₂ = 1.2/1/4 的反应条件下, MoBiTeO/SiO₂ 催化剂中的部分 Te 组分被深度还原为金属 Te 而流失, 使部分 Te 多钼酸盐物种进行了结构重组形成了 MoO₃ 物种。Te 多钼酸盐和 MoO₃ 之间的协同作用使催化剂的催化性能提高。

关键词: 钼; 铋; 碲; 氧化硅; 丙烷; 选择氧化; 丙烯醛; 重构

中图分类号: O643 **文献标识码:** A

Reconstruction of Surface Structure of MoBiTeO/SiO₂ Catalyst during Propane Selective Oxidation

HE Yiming, YI Xiaodong, ZHANG Xiaobing, YING Fang, HUANG Chuanjing, WENG Weizheng*, WAN Huilin*

(State Key Laboratory of Physical Chemistry of the Solid Surfaces, Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China)

Abstract: The catalytic performance of MoBiTeO/SiO₂ for selective oxidation of propane to acrolein was investigated, and the catalyst was characterized by means of X-ray powder diffraction, *in-situ* laser Raman spectroscopy, *in-situ* laser Raman spectroscopy, and X-ray photoelectron spectroscopy. The results showed that Te-polymolybdate species were the main active phase on the fresh catalyst. Under the conditions of 570 °C and C₃H₈/O₂/N₂ = 1.2/1/4, some Te species in the catalyst were reduced to metal Te which was volatilized during the reaction, and therefore the active surface phase of the catalyst was reconstructed, leading to the formation of MoO₃ species. Along with the active surface reconstruction, both the conversion of propane and the selectivity for acrolein were increased, which was attributed to the synergistic effect between Te-polymolybdate and MoO₃.

Key words: molybdenum; bismuth; tellurium; silica; propane; selective oxidation; acrolein; reconstruction

丙烷选择(氨)氧化制丙烯腈、丙烯酸和丙烯醛是低碳烷烃优化利用的重要课题之一。在这类反应特别是产物比反应物活性高得多的丙烷选择氧化制丙烯醛反应中, 普遍存在的主要问题是丙烷的高效活化和定向转化很难兼得^[1], 因此阐明催化剂的体

相和表面活性结构对于研制高性能催化剂具有重要的指导意义。由于该类反应均符合 Mars-van Krevelen 机理, 因此随着氧化还原过程的进行, 催化剂的表面结构可能会发生改变, 进而引起其催化性能的变化^[2~6]。Abon 等^[2]和 Volta 等^[3,4]利用原位拉曼

收稿日期: 2006-08-01. 第一作者: 何益明, 男, 1978 年生, 博士研究生.

联系人: 万惠霖. Tel/Fax: (0592) 2183047; E-mail: hlwan@xmu.edu.cn.

翁维正. Tel/Fax: (0592) 2183047; E-mail: wzweng@xmu.edu.cn.

基金来源: 国家重点基础研究发展计划(973 计划, 2005CB221408); 国家自然科学基金(20433030, 20423002); 福建省科技重大专项(2005HZ01-3).

光谱(Raman)、X射线衍射(XRD)、磷核磁共振光谱(³¹P NMR)和X射线光电子能谱(XPS)等技术研究发现, VPO 催化剂的前体 VOHPO₄·0.5H₂O 在丁烷-空气混合气中随着反应时间的延长会逐渐转化为 VOPO₄ 和 (VO₂)₂P₂O₇, 相应的催化性能也有大幅度的提高. Pantazidis 等^[5]研究发现, VMgO 催化剂在丙烷氧化脱氢反应中发生了表面重构, 在 C₃H₈-O₂ 反应气氛中, 催化剂表面发生轻度还原, 表面层中多聚的 V-O-V 结构增加, 此时, 催化剂表现出良好的丙烷氧化脱氢性能.

我们在研究 MoBiTeO/SiO₂ 催化剂上的丙烷选择氧化制丙烯醛反应时发现, 反应一段时间后, 催化剂活性明显提高, 表明在反应过程中催化剂的活性结构可能发生了改变. 本文采用原位拉曼光谱、XRD 和 XPS 等技术考察了在反应过程中 MoBiTeO/SiO₂ 催化剂的表面结构重组现象, 并讨论了造成该现象的可能原因及其对催化性能的影响.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

MoBiTeO/SiO₂ 催化剂(Mo + Bi + Te)/Si 原子比 = 6%, Mo/Te/Bi 原子比为 1/1/0.05)采用分步浸渍法制备. 按比例称取适量的钼酸铵和硝酸铋溶于 2 mol/L 的稀硝酸溶液中, 加入 SiO₂ 浸渍 5 h 后在 80 °C 烘干, 并在 600 °C 焙烧 2 h. 随后称取适量的硝酸溶于去离子水中, 加入已经负载有 Mo 和 Bi 的 SiO₂ 浸渍 5 h, 80 °C 烘干, 最后在 600 °C 焙烧 4 h 即可. MoO/SiO₂ 和 TeO/SiO₂ 催化剂(Mo/Si 和 Te/Si 原子比均为 3%)同样采用浸渍法制备, 80 °C 烘干后在 600 °C 焙烧 4 h. 实验所用药品均为分析纯, 上海试剂厂生产.

1.2 催化剂的性能评价

催化剂性能评价在常压、连续流动固定床微型反应装置上进行. 采用石英直管反应器(内径 6 mm), 催化剂用量 100 mg. 反应气组成为 C₃H₈/O₂/N₂ = 1.2/1/4, 空速为 7 200 ml/(g·h). 原料气和反应尾气用 GC-950 型气相色谱仪(上海海欣色谱仪器有限公司)在线检测. 用涂覆了角鲨烷的 Al₂O₃ 色谱柱和碳分子筛柱并联检测 C₃H₈, C₃H₆, C₂H₄, C₂H₆, CH₄, CO 和 CO₂, 热导池检测器; 用 GDX-103 色谱柱检测丙烯醛、丙醛、丙酮和乙醛等含氧有机产物, 氢火焰离子化检测器. 反应尾气在

进入色谱取样阀前保持在 120 °C, 以防止反应产物冷凝.

1.3 催化剂的表征

原位拉曼光谱实验采用自制的原位拉曼池^[7], 在 Renishaw UV-Vis Raman System 1000 型拉曼光谱仪上进行, 光源为 Ar⁺ 激光(λ = 514.5 nm), 激光输出功率为 5 mW, 电荷耦合检测器. 催化剂粉末样品在原位池里空气中加热至 300 °C 处理 30 min 后切入 N₂ 吹扫 20 min, 再于室温下分别将空气和 9% C₃H₈-N₂ 混合气通入原位池, 升温至 550 °C 处理不同时间, 降至室温摄谱.

XRD 实验在 Rigaku Rotflex D/Max-C 型 X 射线粉末衍射仪上进行, Cu K_α(λ = 0.154 06 nm)辐射源, 扫描速率 7°/min, 管电压 40 kV, 管电流 30 mA. XPS 实验在美国 Physical Electronics 公司的 PHI Quantum-2000 Scanning ESCA Microprobe 能谱仪上进行, 以表面污染碳的 C 1s 结合能 284.6 eV 为内标. 程序升温还原(H₂-TPR)实验在自建的 TPR-色谱(TCD 检测器)装置上进行, 催化剂用量 20 mg. 实验前催化剂在 100 °C 下用 20% O₂-80% N₂ 混合气(20 ml/min)处理 30 min, 然后切换到 5% H₂-95% Ar 混合气(20 ml/min)吹扫至基线平稳后开始进行程序升温还原反应, 升温速率为 10 °C/min.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的性能评价结果

反应温度和反应时间对 MoBiTeO/SiO₂ 催化剂催化性能的影响如图 1 所示. 反应温度为 530 和 550 °C 时, MoBiTeO/SiO₂ 催化剂的活性较低. 当升温至 570 °C 时, 丙烷转化率有了较大提高, 而丙烯醛(ACR)选择性下降. 通过空管反应发现在该反应温度下开始出现丙烷气相反应, 因此在此温度下的催化性能实际上是气相反应性能与催化反应性能的加合. 催化剂承担着将丙烯选择氧化至丙烯醛的作用, 而丙烯则可能主要由丙烷气相反应生成. 值得注意的是, 当反应时间延长至 100 min 左右时, 催化剂的催化性能开始发生较明显的变化, 丙烷转化率和丙烯醛选择性均有小幅度增加, CO_x 选择性相应减小, 丙烯醛收率也从 4.2% 增加到 8.1%, 丙烯选择性没有大的变化. 继续延长反应时间, 催化剂性能基本保持稳定. 这些结果表明, 在反应过程中催化剂的表面活性结构可能发生了改变.

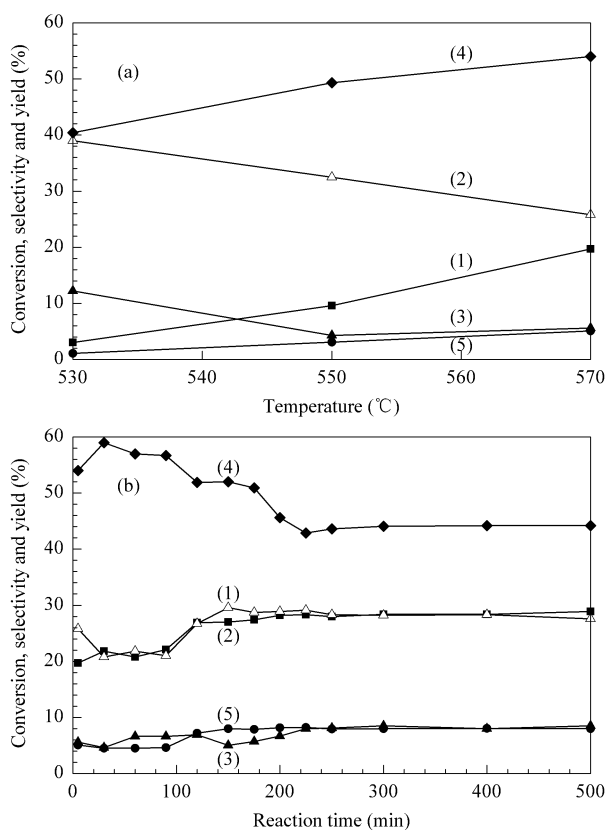


图 1 反应温度和反应时间对 MoBiTeO/SiO₂ 催化剂催化性能的影响

Fig 1 Effect of reaction temperature (a) and reaction time (b) on catalytic performance of MoBiTeO/SiO₂

(1) X(C₃H₈), (2) S(ACR), (3) S(C₃H₆), (4) S(CO_x), (5) Y(ACR)

(Reaction conditions: GHSV = 7200 ml/(g·h), C₃H₈/O₂/N₂ = 1.2/1/4. X — Conversion, S — Selectivity, Y — Yield, ACR — Acrolein, CO_x — CO + CO₂.)

2.2 催化剂的表征结果

2.2.1 XRD 结果

图 2 是反应前后 MoBiTeO/SiO₂ 催化剂的 XRD 谱. 在新鲜的 MoBiTeO/SiO₂ 催化剂中只观察到无定形 SiO₂ 的衍射峰, 而反应后的催化剂在 $2\theta = 12.7^\circ, 23.3^\circ, 25.7^\circ, 27.3^\circ$ 和 38.9° 处出现了晶相 MoO₃ (JCPDS 5-0508) 的衍射峰, 表明在反应过程中催化剂的结构发生了改变.

2.2.2 Raman 结果

图 3 是不同催化剂的 Raman 谱. 单组分 MoO/SiO₂ 催化剂除了在 996, 818 和 666 cm⁻¹ 处出现三个可分别归属为 MoO₃ 中的 $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ 伸缩振动, $\nu_{\text{as}}(\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo})$ 不对称伸缩振动和 $\nu_{\text{s}}(\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo})$ 对称伸缩振动谱带^[8]外, 在 958 cm⁻¹ 左右还观察到多钼酸盐物种中的 $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ 伸缩振动谱带^[8].

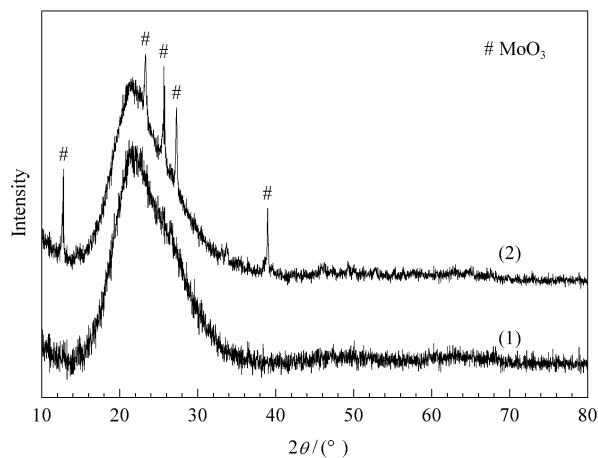


图 2 反应前后 MoBiTeO/SiO₂ 催化剂样品的 XRD 谱
Fig 2 XRD patterns of fresh (1) and used (2) MoBiTeO/SiO₂ catalyst samples

单组分的 TeO/SiO₂ 催化剂则在 647, 592 和 395 cm⁻¹ 处观察到 α -TeO₂ 的拉曼峰^[9]. 新鲜的 MoBiTeO/SiO₂ 催化剂中没有观察到 MoO₃ 和 TeO₂ 物种的拉曼峰, 只在 940 和 870 cm⁻¹ 处观察到两个较强的多钼酸盐物种的拉曼峰, 考虑到催化剂组成中 Mo/Te 原子比为 1/1, 因而这类多钼酸盐可能含有 Mo-O-Te 和/或 Mo-O-Mo 键, 即该多钼酸盐包括 Te 多钼酸盐物种. 从 XRD 结果可知, Te 多钼酸盐类物种为无定形氧化物. 反应后 MoBiTeO/SiO₂ 催化剂的拉曼谱变化较大, Te 多钼酸盐类物种谱峰强度大大减弱, 同时出现了明显的晶相 MoO₃ 的谱峰. 这与 XRD 结果一致, 表明在反应过程中催化剂的结构发生了改变.

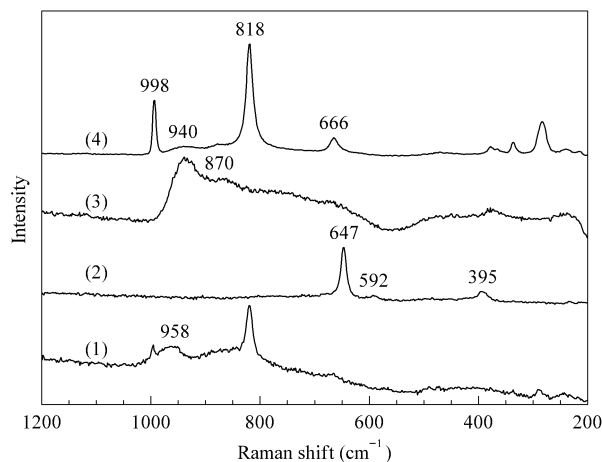


图 3 不同催化剂的 Raman 谱

Fig 3 Raman spectra of different catalysts
(1) MoO/SiO₂, (2) TeO/SiO₂, (3) Fresh MoBiTeO/SiO₂, (4) Used MoBiTeO/SiO₂

丙烷的选择氧化反应遵循 Mars-van Krevelen 氧化还原机理,因此发生在丙烷、氧和催化剂之间的氧化还原过程可能是引起催化剂结构改变的主要原因.为此,我们分别考察了催化剂在 550 °C 和氧化性气氛(空气)或还原性气氛(9% C₃H₈-N₂)处理下的结构变化情况(见图 4).由图 4(a)可以看出,在空气气氛中处理 60 min 后催化剂的拉曼谱没有明显的变化,同样可观察到较强的 Te 多钼酸盐类物种的拉曼峰,表明催化剂在氧化性气氛中比较稳定.

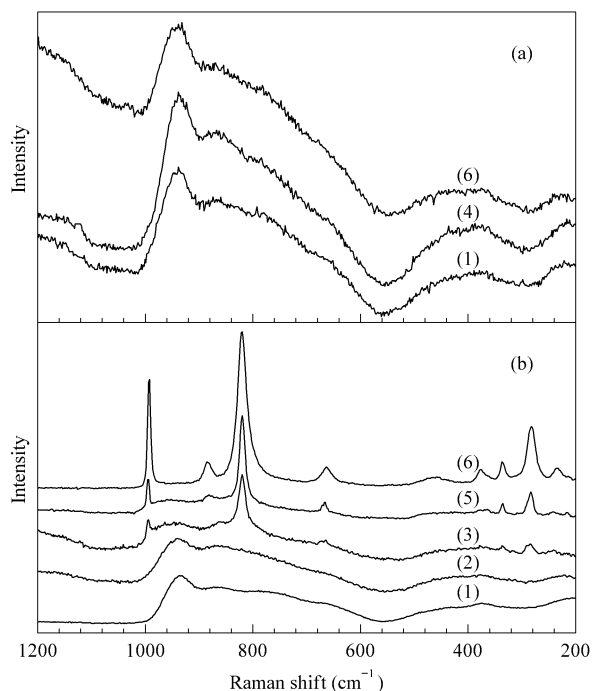


图 4 MoBiTeO/SiO₂ 催化剂在不同气氛下处理不同时间的原位拉曼谱

Fig 4 *In-situ* confocal microprobe Raman spectra of MoBiTeO/SiO₂ catalyst treated at 550 °C in different atmosphere for various time

(a) Air, (b) 9% C₃H₈-N₂

(1) Fresh catalyst, (2) 5 min, (3) 20 min, (4) 30 min, (5) 40 min, (6) 60 min

由图 4(b)可以看出,在 C₃H₈-N₂ 气氛处理下,催化剂的拉曼谱峰发生了明显的变化,处理 20 min 后开始出现 MoO₃ 的拉曼峰,而 Te 多钼酸盐类的拉曼峰强度有所减弱.随着处理时间的延长,这种趋势更加明显.在 C₃H₈-N₂ 气氛中处理 60 min 后,MoO₃ 在 996, 818 和 666 cm⁻¹ 等处的拉曼峰强度增大,而 940 cm⁻¹ 处的拉曼峰消失,仅在 870 cm⁻¹ 处还观察到多钼酸盐物种的拉曼峰.显然,还原性的 C₃H₈-N₂ 气氛对催化剂的结构有较大的影响.由于将 1 mol 丙烷转化为丙烯醛需要 1 mol 氧气,而反

应气中丙烷与氧气的摩尔比为 1.2:1,表明反应气中丙烷含量高于理论值,为弱还原性气氛.因此由图 3 和图 4(b)可以发现,反应后催化剂的 Raman 谱与在 C₃H₈-N₂ 气氛处理下的 Raman 谱非常相似.

2.2.3 H₂-TPR 结果

由前面结果的分析可知,Te 氧化物和 Mo 氧化物可能发生相互作用形成了 Mo-O-Te 键,进而形成了 Te 多钼酸盐物种,因此 Te 组分的存在是 Mo-BiTeO/SiO₂ 催化剂中形成 Te 多钼酸盐物种的前提.图 5 是 MoBiTeO/SiO₂ 催化剂的 H₂-TPR 谱.可以看出,MoBiTeO/SiO₂ 催化剂在 512, 607 和 690 °C 左右有三个 H₂ 还原峰,参照文献 [10] 和单组分 MoO/SiO₂ 和 TeO/SiO₂ 催化剂的 H₂-TPR 结果,可将 512 °C 处的还原峰归属为 Te⁴⁺ 还原为 Te⁰,而 607 和 690 °C 处的还原峰可归属为 Mo⁶⁺ 还原为 Mo^{x+} (0 < x < 6).显然,Te 组分的可还原性要远远高于 Mo 组分.因此可以认为,在 550 °C 和 9% C₃H₈-N₂ 气氛下处理后,MoBiTeO/SiO₂ 催化剂中的 Te 组分首先被还原为金属 Te.由文献 [11, 12] 可知,金属 Te 在高温条件下很容易因挥发而流失,因此催化剂中 Mo-O-Te 的 Te-O 键发生部分断裂,导致 Te 多钼酸盐物种结构破坏,而此时未被还原的 Mo⁶⁺ 则倾向于以稳定结构 MoO₃ 的形式存在.

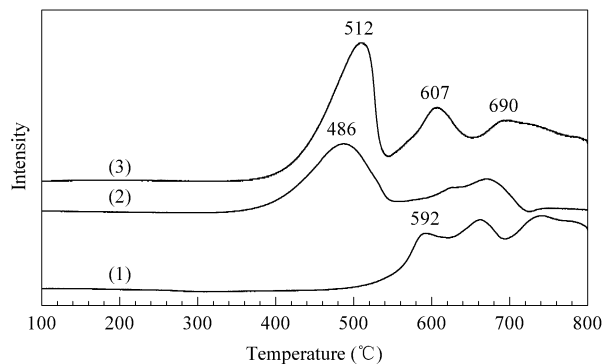


图 5 不同催化剂的 H₂-TPR 谱

Fig 5 H₂-TPR profiles of different catalysts
(1) MoO/SiO₂, (2) TeO/SiO₂, (3) MoBiTeO/SiO₂

2.2.4 XPS 结果

表 1 列出了反应前后 MoBiTeO/SiO₂ 催化剂的 XPS 结果.反应前 Te/Si 原子比为 2.1,而反应后 Te/Si 原子比仅为 0.4.说明经过较长时间反应后,催化剂中的 Te 组分确实发生了流失. Mo 3d_{5/2} 的结合能值没有变化,但是半峰宽增大了 0.44 eV,表明在反应过程中有部分 Mo⁶⁺ 被还原为 Mo⁵⁺.

表 1 MoBiTeO/SiO₂ 催化剂的 XPS 结果Table 1 XPS results of MoBiTeO/SiO₂ catalysts

Catalyst	Binding energy (eV)			Surface atomic ratio (%)		
	Mo 3d _{5/2}	Bi 4f _{7/2}	Te 3d _{5/2}	Mo/Si	Bi/Si	Te/Si
Fresh	232.5(2.10)	159.5	576.1	3.0	0.05	2.1
Used	232.5(2.54)	159.3	576.2	2.5	0.06	0.4

Values in parentheses are the half band width of Mo 3d_{5/2}.

由以上结果可知,在反应气氛下 Te 组分被还原后不能再有效地氧化为 Te⁴⁺,同时随着反应的进行,催化剂中的 Te 组分在高温条件下发生了部分流失,Te 多钼酸盐结构遭到破坏,出现了 MoO₃ 物相。由图 1 可知,MoO₃ 的出现伴随着催化剂催化性能的明显提高,丙烯醛选择性增加,CO_x 选择性降低,丙烷转化率增大。

前人在低碳烷烃和烯烃选择氧化反应的研究中发现,当 MoO₃ 与某些氧化物共存时能有效提高催化剂的催化性能。Barrault 等^[13]考察了 NiMoO 催化剂在丙烷选择氧化反应中的反应行为,发现 NiMoO₄ 和 MoO₃ 之间存在协同效应,当 MoO₃/(NiMoO₄ + MoO₃) 摩尔比接近 0.25 时,催化剂的活性和对含氧化合物丙烯酸和乙酸的选择性最高。Gaigneaux 等^[14]研究了 BiPO₄ 和 MoO₃ 在异丁烯选择氧化制甲基丙烯醛反应中的催化性能,发现当将 BiPO₄ 和 MoO₃ 混合后异丁烯的转化率和甲基丙烯醛的选择性都有大幅度提高,而 MoO₃ 和 Sb₂O₄ 混合体系应用于丙烯选择氧化制丙烯醛反应中也出现了同样的现象。Gaigneaux 等^[15~18]认为,产生这种协同效应的原因在于反应过程中氧物种从 Sb₂O₄ 表面溢流到 MoO₃,并因此改变了 MoO₃ 的表面结构,使(010)面转化为(100)面,从而提高了对丙烯醛的选择性。

在本文的研究中,MoO₃ 物种的出现使催化剂的催化性能有了明显的提高,这表明 MoO₃ 与 Te 多钼酸盐物种之间也存在某种协同效应。其本质可能在于,相对于多钼酸盐而言,催化剂体系中存在一定量的 MoO₃,对反应中间体丙烯的吸附及其进一步转化是很有利的;此外,MoO₃ 也具有一定的活化丙烷的能力^[19,20]。

3 结论

在丙烷选择氧化制丙烯醛反应过程中,MoBiTeO/SiO₂ 催化剂表面的 Te 多钼酸盐结构会发生重组生成 MoO₃。反应气中丙烷过量,使反应气具有

弱还原性,以及 TeO_x 物种的易还原性和金属态 Te 的易流失性是导致催化剂表面重构的主要原因。结合催化性能评价结果可知,催化剂中存在一定量的 MoO₃ 有利于催化性能的提高。

参 考 文 献

- Bettahar M M, Costentin G, Savary L, Lavalley J C. *Appl Catal A*, 1996, **145**(1-2):1
- Abon M, Bere K E, Tuel A, Delichere P. *J Catal*, 1995, **156**(1):28
- Volta J C. *Catal Today*, 1996, **32**(1):29
- Abdelouahab F B, Olier R, Guillaume N, Lefebvre F, Volta J C. *J Catal*, 1992, **134**(1):151
- Pantazidis A, Burrows A, Kiely C J, Mirodatos C. *J Catal*, 1998, **177**(2):325
- 张昕,伊晓东,毕盈,翁维正,万惠霖. 催化学报(Zhang X, Yi X D, Bi Y, Weng W Zh, Wan H L. *Chin J Catal*), 2002, **23**(2):191
- 廖远璇. 光散射学报(Liao Y Y. *J Chin Light Scat*), 1998, **10**(3-4):135
- Spevack P A, McIntyre N S. *J Phys Chem*, 1993, **97**(42):11020
- Champarnaud-Mesiard J C, Blanchandin S, Thomas P, Mirgorodsky A, Merle-Mejean T, Frit B. *J Phys Chem Solids*, 2000, **61**(9):1499
- Arena F, Parmaliana A. *J Phys Chem*, 1996, **100**(51):19994
- Ueda W, Moro-oka Y, Ikawa T. *J Catal*, 1981, **70**(2):409
- Ueda W, Moro-oka Y, Ikawa T. *Chem Lett*, 1982, (4):483
- Barrault J, Batiot C, Magaud L, Ganne M. *Stud Surf Sci Catal*, 1997, **110**:375
- Gaigneaux E M, Naud J, Ruiz P, Delmon B. *Stud Surf Sci Catal*, 1997, **110**:185
- Gaigneaux E M, Dieterie M, Ruiz P, Mestl G, Delmon B. *J Phys Chem B*, 1998, **102**(51):10542
- Gaigneaux E M, Ruiz P, Wolf E E, Delmon B. *Appl Surf Sci*, 1997, **121**:552
- Gaigneaux E M, Ruiz P, Delmon B. *Catal Today*, 1996, **32**(1-4):37
- Gaigneaux E M, Tsiakaras P E, Herla D, Ghenne L, Ruiz P, Delmon B. *Catal Today*, 1997, **33**(1-3):151
- Meunier F C, Yasmeeen A, Ross J R H. *Catal Today*, 1997, **37**(1):33
- Abello M C, Gomez M F, Ferretti O. *Appl Catal A*, 2001, **207**(1-2):421