

水热法合成的 MoVTaNbO_x 多组分氧化物 催化剂上异丁烷的选择氧化

朱万春, 贾明君, 王振旅, 王国甲, 吴通好
(吉林大学化学学院, 长春 130021)

摘要 采用水热法合成了 MoVTaNbO_x 多组分氧化物催化剂, 并用 XRD, ICP, BET 和 SEM 等方法对催化剂进行了表征, 考察了 MoVTaNbO_x 多组分氧化物催化剂的组成、反应温度和空速对异丁烷选择氧化反应性能的影响. 其中组成为 $\text{MoV}_{0.3}\text{Te}_{0.17}\text{Nb}_{0.12}\text{O}_x$ 的催化剂显示出最好的催化活性和选择性, 在 673 K 下, 异丁烷的转化率为 10.8%, 甲基丙烯醛 (MAL) 和甲基丙烯酸 (MAA) 的收率累积达到 6.5%.

关键词 异丁烷; 选择氧化; 水热合成; MoVTaNbO_x 氧化物

中图分类号 O643.3

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2007)02-0334-04

近年来, 对低碳烷烃催化氧化的应用和理论研究异常活跃. 其中, 正丁烷选择氧化为马来酸酐和异丁烷脱氢等化学过程已实现了工业化. 甲基丙烯酸 (MAA) 是重要的单体, 目前生产 MAA 主要通过丙酮氰化法 (ACH), 但该工艺使用剧毒的 HCN 并产生大量副产物硫酸氢铵. 另外, 异丁烷氧化法和丙烯或乙烯甲基化法生产 MAA 存在原料价格高或反应工艺复杂等问题^[1]. 因此, 由资源丰富、价格低廉的异丁烷直接氧化制甲基丙烯醛 (MAL) 和 MAA 的研究受到了广泛关注. 对多种催化剂体系用于异丁烷直接氧化制 MAL 和 MAA 的研究已有报道^[2~8]. 最近又见到用水热法合成 MoVTaNbO_x 氧化物催化剂的研究报道^[9~12]. 此方法具有合成样品的晶相相对简单, 结晶均匀等优点, 该体系催化剂在异丁烷氧化反应中的应用还未见报道. 本文用动态水热法制备了一系列 MoVTaNbO_x 多组分氧化物催化剂, 考察了其在异丁烷选择氧化反应中的催化性能, 并对催化剂的结构和性质进行了表征.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

MoVTaNbO_x 多组分氧化物催化剂是依据 Hiromu Watanabe 等^[13] 所述水热法, 采用动态水热法制备. 将一定计量比的 MoO_3 , V_2O_5 , TeO_2 , Nb_2O_5 和草酸 (试剂均为分析纯) 加入到去离子水中, 于 353 K 加热搅拌 2 h, 将获得的浆状物装到带聚四氟乙烯内衬的高压釜中, 于 448 K 动态反应 72 h, 将得到的固体水洗后在 393 K 干燥 12 h, 压片筛分, 在氮气气氛下于 873 K 焙烧 2 h 后得到催化剂.

1.2 催化剂的表征与活性评价

用 Shimadzu XRD6000 型 X 射线衍射仪分析催化剂的物相, Cu 靶, Ni 滤波片; 晶体形貌用美国 DI 公司 NS3A 型扫描电子显微镜测定; 比表面积用 Micromeritics ASAP2010 型自动物理吸附仪测定 (BET 法); 化学组成用 Perkin-Elmer OPTIMA 3300 DV 诱导耦合等离子体炬发射光谱 (ICP) 仪测定.

催化剂的活性评价在固定床流动反应装置中进行^[14]. 原料气 (异丁烷、氧气、氮气) 的流量用质量流量计控制, 液体水用柱塞泵进料, 进料组成为 $n(\text{Isobutane}):n(\text{O}_2):n(\text{N}_2):n(\text{H}_2\text{O}) = 2:1:1.7:1.3$. 反应产物采用岛津 GC-8A 型气相色谱在线分析, 氢火焰离子检测器. Porapak Q 柱 410 K 分析 CO , CO_2 (CO , CO_2 经柱分离后用 Ni 加氢炉加氢为甲烷) 和烃类化合物; 用 8% 癸二酸聚乙二醇酯 + 2% 癸二酸/GDX-501 柱 383 ~ 443 K 程序升温分析烃类化合物和含氧化合物.

收稿日期: 2006-04-20.

联系人简介: 王国甲 (1939 年出生), 男, 教授, 主要从事多相催化研究. E-mail: guojia_wang@yahoo.com

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

表 1 列出了 MoVTeNbO_x 多组分氧化物催化剂的比表面积和化学组成. 由表 1 可以看出, 催化剂的比表面积都很低. 由表 1 列出的 ICP 测定结果可看出, 未经焙烧处理的催化剂的化学组成与制备时所用各种金属氧化物投料量确定的理论组成基本一致. 于 873 K 在 N₂ 气氛下焙烧催化剂的 ICP 测定结果也与理论组成一致, 说明催化剂在焙烧处理过程保持稳定.

Table 1 BET specific surface area and chemical composition of catalysts

Sample	Temperature of treatment/K	S _{BET} /(m ² · g ⁻¹)	Chemical composition(ICP)			
			Mo	V	Te	Nb
MoV _{0.3} Te _{0.17} Nb _{0.12} O _x	393	6.3	1.0	0.29	0.17	0.13
MoV _{0.3} Te _{0.17} Nb _{0.12} O _x	873	2.2	1.0	0.31	0.20	0.14
MoTe _{0.17} Nb _{0.12} O _x	873	1.5	1.0	0	0.20	0.11
MoV _{0.3} Te _{0.17} O _x	873	1.1	1.0	0.32	0.17	0
MoV _{0.3} Nb _{0.12} O _x	873	3.9	1.0	0.31	0	0.13
MoV _{0.3} O _x	873	1.7	1.0	0.31	0	0

由在 N₂ 气氛下于 873 K 焙烧处理后不同催化剂的 XRD 谱图(图 1)可看出, 这些催化剂存在不同类型的晶相. 晶相的不同主要取决于催化剂的组成. 不含铌和碲的样品 MoV_{0.3}O_x(图 1 谱线 a)显示主要存在 MoO₃ 晶相(2θ = 12.8°, 23.4°, 25.8°, 27.3°, 39.0°, 58.9°)(JCPDS, 5-508), 少量的 (V_{0.07}Mo_{0.93})₅O₁₄(2θ = 7.8°, 8.7°, 16.5°, 22.1°, 22.3°, 23.4°, 23.7°, 25.0°, 27.3°, 27.6°, 28.2°, 31.6°, 32.8°, 33.6°, 39.0°)(JCPDS, 31-1437); Mo₉O₂₆(2θ = 14.6°, 22.1°, 16.5°, 23.7°, 25.0°, 26.7°, 27.3°, 29.5°)(JCPDS, 12-753)或 Mo₈O₂₃(2θ = 14.6°, 22.1°, 26.1°, 29.5°, 44.9°)(JCPDS, 5-339)晶相. 不含钒的样品 Mo₁Te_{0.17}Nb_{0.12}O_x(图 1 谱线 b)只显示 MoO₃(JCPDS, 5-508)晶相的衍射峰. 不含铌的催化剂(图 1 谱线 c)主要显示 MoO₃ 晶相的衍射峰. 在 2θ = 6.7°, 7.9°, 9.0°, 22.1°, 28.4°, 36.2°, 36.4°, 45.2°处出现的衍射峰被归属为新晶相 M1. M1 为正交晶系, 化学式为 Te₂M₂₀O₅₇(M = Mo, V 或 Nb)^[11,15]. 不含碲的催化剂(图 1 谱线 d)显示的是 MoO₃ 晶相, 同时还存在 (V_{0.07}Mo_{0.93})₅O₁₄ 晶相和 Nb_{0.09}Mo_{0.91}O_{2.8} 晶相(2θ = 7.8°, 8.7°, 16.5°, 22.1°, 22.3°, 22.6°, 23.4°, 25.0°, 28.4°, 31.3°, 31.6°)(JCPDS, 27-1310). MoV_{0.3}Te_{0.17}Nb_{0.12}O_x 的衍射峰(图 1 谱线 e)中主要是 MoO₃ 晶相和 M1 相的衍射峰, 22.2°, 28.4°, 36.2°, 45.2°, 50.0°处的衍射峰可归属于另外一个晶相 M2. M2 为六方晶系, 化学式为 Te_{0.33}MO_{3.33}(M = Mo, V 或 Nb)^[11,15].

图 2 是 MoV_{0.3}Te_{0.17}Nb_{0.12}O_x 催化剂样品在 393 K 烘干和于 873 K 焙烧过的扫描电镜照片. 由图 2 可见, 焙烧后的样品具有更均匀的晶体, 层状结晶更清楚. 说明在焙烧过程中, 催化剂样品的晶体形貌发生一定变化, 但没有改变晶相组成和结构. 也同样表明样品具有很好的稳定性.

2.2 催化剂的异丁烷催化氧化性能

2.2.1 催化剂组成的影响 异丁烷氧化反应产物

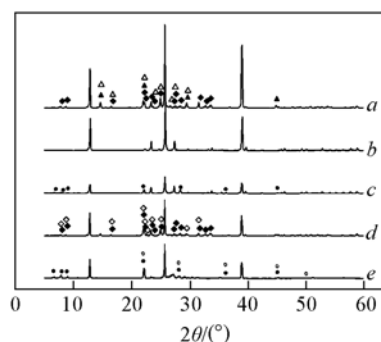


Fig. 1 XRD patterns of the calcined catalysts

a. MoV; b. MoNbTe; c. MoVTe; d. MoVNb; e. MoVNbTe.
 ● M1; ○ M2; ◆ (V_{0.07}Mo_{0.93})₅O₁₄; ◇ Nb_{0.09}Mo_{0.91}O_{2.8};
 ▲ Mo₈O₂₃; △ Mo₉O₂₆.

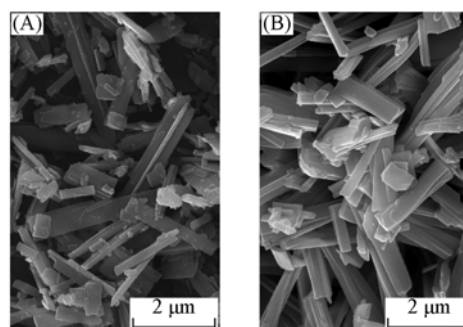


Fig. 2 SEM micrographs of sample

(A) Dried at 393 K; (B) calcined at 873 K.

主要有 MAL、MAA、碳的氧化物 CO_x (CO , CO_2) 和乙酸 (HAc) 及少量丙酮. 由表 2 可见, 两组分 $\text{MoV}_{0.3}\text{O}_x$ 催化剂的催化活性较低, 在 673 K, $\text{GHSV} = 3600 \text{ h}^{-1}$, 异丁烷的转化率仅为 3.5%, MAL + MAA 的选择性较差, 仅为 26%. 三组分氧化物的催化性能发生明显变化. 虽然 $\text{MoTe}_{0.17}\text{Nb}_{0.12}\text{O}_x$ 催化剂上异丁烷的转化率不高, 但是 MAL + MAA 的选择性达到 49%. $\text{MoV}_{0.3}\text{Nb}_{0.12}\text{O}_x$ 和 $\text{MoV}_{0.3}\text{Te}_{0.17}\text{O}_x$ 与 $\text{MoV}_{0.3}\text{O}_x$ 相比其异丁烷转化率都有不同程度提高, 但选择性却降低. 四组分氧化物催化剂 $\text{MoV}_{0.3}\text{Te}_{0.17}\text{Nb}_{0.12}\text{O}_x$ 反应活性比三组分氧化物的提高明显, 异丁烷转化率达到 10.8%, MAA + MAL 的收率为 6.5%, 该催化剂的活性与目的产物 MAL + MAA 的选择性接近文献[4,14]报道的研究结果, 只是产物中 MAA 和 MAL 的比例有差别. 以上结果表明, MoVTeNbO_x 混合氧化物催化剂中的组成元素 V, Te 和 Nb 都对催化剂的催化性能有明显影响.

Table 2 Catalytic properties of various catalysts for the oxidation of isobutane*

Catalyst	Conversion (%)	Selectivity (%)				Yield of MAL + MAA (%)
		CO_x	HAc	MAL	MAA	
$\text{MoV}_{0.3}\text{O}_x$	3.5	54.6	16.1	24.2	1.8	0.9
$\text{MoTe}_{0.17}\text{Nb}_{0.12}\text{O}_x$	4.1	27.4	18.7	45.6	3.4	2.0
$\text{MoV}_{0.3}\text{Nb}_{0.12}\text{O}_x$	7.6	60.6	22.2	13.6	1.5	0.8
$\text{MoV}_{0.3}\text{Te}_{0.17}\text{O}_x$	14.6	61.2	22.3	11.6	2.9	2.1
$\text{MoV}_{0.3}\text{Te}_{0.17}\text{Nb}_{0.12}\text{O}_x$	10.8	27.1	12.4	31.6	28.6	6.5

* Catalyst: 0.5 mL; reaction temperature: 673 K; $\text{GHSV} = 3600 \text{ h}^{-1}$. Calculated on the C_4 (isobutane) basis.

2.2.2 反应温度对催化剂催化性能的影响 由表 3 可见, 随着反应温度的升高, 异丁烷的转化率和目的产物 MAL + MAA 的收率都升高. 在 673 K, 异丁烷转化率为 10.8%, MAL + MAA 选择性升高为 60.2%; 693 K 时异丁烷转化率升高为 16.2%, MAL + MAA 选择性下降到 53.0%, 完全氧化产物 CO_x 的选择性升高, 裂解产物 HAc 的选择性也下降, MAL + MAA 的收率累积为 8.6%. 由表 3 可以看出, 673 K 时催化剂对 MAL 和 HAc 选择性降低, MAA 和 CO_x 选择性升高, 表明在此温度下氧的活化水平及催化剂对异丁烷物种插入能力都提高, 从而目的产物的选择性和收率都增加.

Table 3 Effect of reaction temperature on the reactive activity of catalyst*

T/K	Conversion (%)	Selectivity (%)				Yield of MAL + MAA (%)
		CO_x	HAc	MAL	MAA	
613	3.7	21.9	22.6	32.9	18.8	1.9
633	4.6	22.7	21.1	33.8	18.5	2.7
653	7.0	23.9	20.7	35.4	18.4	3.8
673	10.8	27.1	12.4	31.6	28.6	6.5
693	16.2	38.7	7.6	28.6	24.4	8.6

* Catalyst: 0.5 mL, $\text{MoV}_{0.3}\text{Te}_{0.17}\text{Nb}_{0.12}\text{O}_x$; $\text{GHSV} = 3600 \text{ h}^{-1}$. Calculated on the C_4 (isobutane) basis.

2.2.3 反应空速对催化剂催化性能的影响 反应空速对催化反应性能的影响见表 4. 随着空速的提高, 异丁烷的转化率降低, 目的产物 MAL 和 MAA 的选择性升高, CO_x 的选择性下降. 空速提高后, 由于接触时间缩短, 转化率下降, 但高空速限制了中间产物和产物的二次氧化, 使目的产物选择性提高.

Table 4 Effect of GHSV on the reactive activity of catalyst*

GHSV/ h^{-1}	Conversion (%)	Selectivity (%)				Yield of MAL + MAA (%)
		CO_x	HAc	MAL	MAA	
1800	17.6	56.1	13.9	20.4	9.7	5.3
2400	15.8	38.9	15.8	25.0	20.3	7.2
3600	10.8	27.1	12.4	31.6	28.6	6.5

* Catalyst: $\text{MoV}_{0.3}\text{Te}_{0.17}\text{Nb}_{0.12}\text{O}_x$; reaction temperature: 673 K. Calculated on the C_4 (isobutane) basis.

通常氧化物催化剂的活性除了与催化剂的元素组成有关, 还与催化剂的晶相结构相关. 氧化物的晶相结构取决于元素组成和氧化态, 另外制备方法也是控制晶相结构的重要因素之一. 相同元素组成可存在不同的晶相, 则必然具有不同的催化性能. 在乙烷氧化脱氢反应中, MoVTeNbO_x 催化剂的高的催化性能与 $\text{Te}_2\text{M}_{20}\text{O}_{57}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{V}$ 或 Nb) 相的存在有关^[10,11], 同样, 其晶相也被认为是丙烷氧化和氨氧化反应的最具有活性和选择性的晶相^[12,16,17], 其中 V^{5+} 物种起活化烷烃作用, Te^{4+} 与拔取 $\alpha\text{-H}$ 形成

烯烃有关, Mo⁶⁺ 与 O 或 NH 的插入相关, Nb⁵⁺ 起稳定与隔离活性中心的作用^[16,17]. 而 Te_{0.33}MO_{3.33} (M = Mo, V 或 Nb) 晶相对烷烃活化没有活性, 却对烯烃的活化有效^[18]. MoO₃ 催化剂上异丁烷可转化为 MAL 和异丁烯, 但转化率和选择性都很低^[7]. 异丁烷与丙烷在已普遍认同的氧化反应第一步脱氢后都形成烯丙基物种, 然后插入氧可以选择形成含氧化合物(烯丙基醛或烯丙基酸), 由此 M1 相可推测为催化剂中最具活性和选择性的晶相. 因 M2 相对烯烃的活化具有活性, 因此其可转化反应过程中生成的异丁烯或烯丙基中间体. 我们制备的多组分氧化物催化剂 MoV_{0.3}Te_{0.17}Nb_{0.12}O_x 经 XRD 研究表明同时存在 MoO₃, M1 和 M2 三种晶相, 并且反应前后催化剂的晶体结构保持稳定, 因此我们认为该催化剂表现出较好催化性能的原因很可能是 MoO₃, M1 和 M2 三种晶相共同作用的结果.

参 考 文 献

- [1] Cavani F. , Trifiro F. . Catalysis[J] , 1994 , **11** : 246—317
- [2] Wen Li , Wataru Ueda. . Catalysis Letter[J] , 1997 , **46**(3/4) : 261—265
- [3] Noritaka Mizuno , Hidenori Yahiro. J. Phys. Chem. B[J] , 1998 , **102**(2) : 437—443
- [4] Nagai K. , Nagaoka Y. , Sato H. , *et al.* . Process for Producing Methacrylic Acid and Methacrolein by Catalytic Oxidation of Isobutane , EP418 , 657 A₂[P] , 1991-03-27
- [5] Jia M. J. , Valenzuela R. X. , Amoros P. , *et al.* . Catalysis Today[J] , 2004 , **91/92** : 43—47
- [6] Cortés Corberán V. , Jia M. J. , El-Haskouri J. , *et al.* . Catalysis Today[J] , 2004 , **91/92** : 127—130
- [7] Tetsuya Shishido , Atsushi Inoue , Tsuyoshi Konishi , *et al.* . Catalysis Letters[J] , 2000 , **68**(3/4) : 215—221
- [8] Johan S. P. , Marijke H. G. , Christine E. A. K. , *et al.* . Catalysis Today[J] , 2004 , **91/92** : 265—269
- [9] Lopez Nieto J. M. , Botella P. , Vazquez M. I. , *et al.* . Chem. Commun. [J] , 2002 , **2**(17) : 1906—1907
- [10] Botella P. , Garcia-Gonzalez E. , Dejoz A. , *et al.* . Journal of Catalysis[J] , 2004 , **225** : 428—438
- [11] Botella P. , Lopez Nieto J. M. , Solsona B. , *et al.* . Journal of Catalysis[J] , 2002 , **209** : 445—455
- [12] Gulians , Vadim V. , Bhandari , *et al.* . Applied Catalysis[J] , 2004 , **274**(1/2) : 123—132
- [13] Hiromu Watanabe , Yukio Koyasu. Applied Catalysis A: General[J] , 2000 , **194/195** : 479—485
- [14] ZHU Wan-Chun(朱万春) , SUN Fang-Long(孙方龙) , CHANG Jia-Gui(常加贵) , *et al.* . Journal of Fuel Chemistry and Technology(燃料化学学报)[J] , 2004 , **32**(1) : 87—92
- [15] Baca M. , Pigamo A. , Dubois J. L. , *et al.* . Topics of Catalysis[J] , 2003 , **23**(1—4) : 39—46
- [16] Oliver J. M. , Lopez Nieto J. M. , Botella P. . Catalysis Today[J] , 2004 , **96** : 241—249
- [17] Robert K. Grasselli , James D. Burrington , Douglas J. Buttrey , *et al.* . Topics of Catalysis[J] , 2003 , **23**(1—4) : 5—22
- [18] Botella P. , Lopez Nieto J. M. , Solsona B. . Catalysis Letters[J] , 2002 , **78**(1—4) : 383—387

Selective Oxidation of Isobutane over Hydrothermally Synthesised Mo-V-Te-Nb-O Mixed Oxide Catalyst

ZHU Wan-Chun , JIA Ming-Jun , WANG Zhen-Lü , WANG Guo-Jia* , WU Tong-Hao
(College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130021, China)

Abstract Various Mo-V-Nb-Te-O mixed oxide catalysts were prepared by hydrothermal synthesis and characterized by means of XRD, ICP, BET and SEM. The catalysts were tested in the selective oxidation of isobutane to methylacrolein (MAL) and methacrylic acid (MAA). The effects of elemental composition of the catalyst, reaction temperature and GHSV on the catalytic performance were investigated. The results indicate that the composition and crystal phase of the catalysts significantly affected the catalytic properties. Under the optimum reaction conditions (673 K, GHSV = 3600 h⁻¹), MoV_{0.3}Te_{0.17}Nb_{0.12}O_x exhibited the highest catalytic performance, the conversion of isobutane was 10.8%, the yield of MAA + MAL was about 6.5%.

Keywords Isobutane; Selective oxidation; Hydrothermal synthesis; MoVTeNbO_x oxide

(Ed. : V, I)