

丙烷氧化制丙烯酸催化剂 MoVTeNbO 的两段焙烧

王红心^{1,2}, 邓忠华^{1,2}, 楚文玲¹, 杨维慎¹

¹中国科学院大连化学物理研究所催化基础国家重点实验室, 辽宁大连 116023

²中国科学院研究生院, 北京 100049

摘要: 研究了不同焙烧方式和两段焙烧方式中不同焙烧温度对 MoV_{0.3}Te_{0.23}Nb_{0.12}O_x 催化剂的结构及其在丙烷选择氧化制丙烯酸反应中催化性能的影响. 结果表明, 两段式焙烧方法促进了活性相 M1 相的生成和体相内较活泼晶格氧的产生, 从而使催化剂性能显著提高. 进一步的实验证明, 两段式焙烧时两个不同阶段的焙烧温度对催化剂的结构和催化性能有重要影响. X 射线衍射和程序升温还原等表征发现, 催化剂的物相组成是一个对催化性能提高的尤为关键的因素, 而较活泼晶格氧的产生对催化剂的活性也有重要影响.

关键词: 丙烷; 选择氧化; 丙烯酸; 钼; 钒; 碲; 铌; 焙烧

中图分类号: O643 **文献标识码:** A

Two-Step Calcined MoVTeNbO Catalysts for the Oxidation of Propane to Acrylic Acid

WANG Hongxin^{1,2}, DENG Zhonghua^{1,2}, CHU Wenling^{1,*}, YANG Weishen^{1,#}

¹State Key Laboratory of Catalysis, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, Liaoning, China

²Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: MoV_{0.3}Te_{0.23}Nb_{0.12}O_x catalysts were prepared by the slurry method in a rotary evaporator and used in the selective oxidation of propane to acrylic acid. The influences of the calcination methods and the calcination temperatures in the two-step calcination method on the structure and catalytic performance of the MoV_{0.3}Te_{0.23}Nb_{0.12}O_x catalysts were investigated. The results indicated that the catalysts obtained by two-step calcination exhibited higher catalytic activity and selectivity than that by one-step calcination. Further investigations showed that the calcination temperatures of each stage for the two-step calcination method, especially those of high-temperature stage, had significant effects on the structure and the catalytic performance of catalysts. The phase composition of the catalysts was a crucial factor in improving the catalytic performance, and another important effect on the conversion of propane was produced by more active lattice oxygen, according to the results of X-ray diffraction and H₂ temperature-programmed reduction.

Key words: propane; selective oxidation; acrylic acid; molybdenum; vanadium; tellurium; niobium; calcination

丙烯酸及其酯类系列产品是十分重要的有机化工原料, 广泛应用于涂料、化纤、纺织、轻工以及石油开采等行业. 丙烯酸的生产经历了多个发展阶段, 目前工业上以丙烯两步氧化法为主^[1]. 但丙烯成本较高, 大约是丙烷价格的 1~2 倍, 随着石油资源的日渐枯竭和天然气资源的大量开发利用, 采用价格相对低廉的丙烷直接氧化制备丙烯酸具有十分诱人的应用前景. 由于正丁烷氧化制马来酸酐的工艺路线

取得了巨大成功, 因此人们也期望由丙烷代替丙烯直接氧化制备丙烯酸. 以丙烷为原料一步合成丙烯酸, 工艺路线短, 能耗低, 不仅能带来巨大的经济效益, 而且也更为环境友好.

由丙烷一步氧化制丙烯酸已有一些基础研究报道, 采用的催化剂主要包括钒磷氧 (V-P-O)^[2~4]、杂多酸及其盐 (HPCs)^[5~7] 以及复合金属氧化物 (MMO)^[8~13] 等三类体系. 将工业化生产用的丁烷氧

收稿日期: 2008-12-09.

联系人: 楚文玲. Tel: (0411)84379180; E-mail: cwl@dicp.ac.cn. 杨维慎. Tel: (0411)84379073; E-mail: yangws@dicp.ac.cn

基金来源: 国家自然科学基金 (20725313); 国家重点基础研究发展计划 (973 计划, 2005CB221404).

化制马来酸酐的 V-P-O 催化剂体系用于丙烷选择氧化制丙烯酸时效果并不理想, 单程收率往往不超过 19%^[4]; 杂多酸及其盐虽然具有结构可控的优点, 但由于其制备过程中不经过焙烧, 催化剂结构不够稳定, 在高于 400 °C 的操作温度下容易因结构坍塌而失活, 而且其对丙烷一步氧化制丙烯酸的效果也不理想, 最高的丙烯酸收率仅为 13%^[6]. 从 1991 年开始, 以 MoV 基催化剂为代表的混合金属氧化物催化剂体系得到了广泛的研究, 在丙烷选择氧化制丙烯酸的反应中也取得了较好的催化效果. 日本 Mitsubishi Kasai 公司^[10]使用 Mo-V-Te-Nb-O 催化剂获得了高达 52.5% 的丙烯酸产率; 美国 Rohm & Hass 公司^[11]报道的丙烯酸收率可达 42%. 但美国和欧洲的许多研究小组都没有重复出 Mitsubishi Kasai 公司的研究结果, 这很大程度上是由于该类催化剂组成元素复杂、制备过程步骤多以及制备参数敏感.

MoV 基等复合氧化物催化剂的制备相对于杂多酸及其盐而言, 一个必不可少的步骤就是高温焙烧, 经高温焙烧所得的催化剂具有较高的热稳定性. 文献中提供的焙烧方式主要分为两种: 一种是多用于浆液法合成的一段式焙烧, 即将通过浆液法得到的催化剂前驱体置于一定的温度下, 整个焙烧过程一直保持在同一种气氛中; 另外一种是多用于水热法合成的两段式焙烧, 即对水热法得到的催化剂前驱体采用两个不同的处理过程, 分别在不同的气氛下进行焙烧. 通过高温焙烧可以获得催化剂的活性相, 分别为两个正交结构的 M1 相和 M2 相, 其中最受关注的是 M1 相. 在 M1 相催化剂的 (001) 晶面上存在着活性中心^[14,15], 它包含 5 个金属氧化物八面体 ($2V_{0.32}^{5+}/Mo_{0.68}^{6+}$, $1V_{0.62}^{4+}/Mo_{0.38}^{5+}$, $2Mo_{0.5}^{6+}/Mo_{0.5}^{5+}$) 和 2 个氧化碲位 ($2Te_{0.94}^{4+}$), 4 个 Nb⁵⁺ 在其中起着结构稳定和位置隔离的作用. 由于 M1 相是多组分多功能的, 因而可以独立完成丙烷氧化制丙烯酸这个需要 8 电子转移的复杂反应. 结构相对简单的 M2 相不能有效地转化丙烷, 但可以有效地转化中间产物丙烯, 而且 M2 相与 M1 相在合适的条件 (如紧密接触、较佳的相对比例等) 下可以发生协同作用^[12,13], 从而使催化剂的性能得到进一步的提高. 另外, M1 相和 M2 相的一个重要区别是, M1 相具有和 V⁵⁺ 相连的端氧结构 V⁵⁺-O, 而 V⁵⁺-O 通过共振模式使得其具有部分自由基性质, 可以进攻 CH₃CH₂CH₃ 中的 α -H 键, 使

丙烷活化并发生脱氢反应^[14,15]. 因此, 分析程序升温还原 (H₂-TPR) 实验提供的关于 V⁵⁺ 的还原行为和晶格氧的信息, 将有利于理解催化剂的活性变化^[16,17]. Oliver 等^[18]通过旋转蒸发法 (浆液法) 合成了 MoV_{0.3}Te_{0.23}Nb_{0.12}O_x 催化剂前驱体, 然后通过一段式焙烧得到 MoV_{0.3}Te_{0.23}Nb_{0.12}O_x 催化剂, 将该催化剂用于丙烷选择氧化反应中, 在所使用的条件下没有丙烯酸生成. 朱百春等^[19]同样通过旋转蒸发法得到 MoV_{0.3}Te_{0.23}Nb_{0.12}O_x 催化剂前驱体, 然后通过一段式焙烧得到 MoV_{0.3}Te_{0.23}Nb_{0.12}O_x 催化剂, 将其用于丙烷选择氧化反应时, 效果也不理想, 丙烯酸收率仅为 5.4%.

本文在催化剂前驱体制备过程中, 以两段式焙烧代替一段式焙烧, 通过调变不同阶段的焙烧温度得到了一系列催化剂. 采用 X 射线衍射 (XRD) 和 H₂-TPR 等表征手段对催化剂的物相结构和晶格氧活性等进行了分析, 尝试性地解释了两段式焙烧方式及焙烧温度对系列 MoV_{0.3}Te_{0.23}Nb_{0.12}O_x 催化剂的结构和催化性能的影响.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

1.1.1 催化剂前驱体的制备

用配有真空泵的旋转蒸发仪制备催化剂前驱体. 首先将 13.15 g 仲钼酸铵、2.62 g 偏钒酸铵和 3.93 g 碲酸加入 250 ml 旋转烧瓶中, 添加 55 ml 去离子水, 在 60 °C 水浴中旋转混合 120 min, 充分溶解, 然后冷却至 40 °C, 得深红色的 Mo-V-Te 溶液. 称取 5.17 g 草酸铌粉末于 100 ml 锥形瓶中, 添加 20 ml 的去离子水, 在 60 °C 水浴中旋转混合 30 min, 冷却至 40 °C, 得到无色澄清的草酸铌溶液; 将草酸铌溶液加入到上述深红色的 Mo-V-Te 溶液中, 此时产生大量沉淀, 继续于 40 °C 旋转混合 120 min, 然后冷却至室温, 抽真空旋转蒸发至干, 得黄褐色 MoV_{0.3}Te_{0.23}Nb_{0.12}O_x 催化剂前驱体. 所得催化剂前驱体经轻轻研磨后待焙烧.

1.1.2 催化剂前驱体的焙烧

催化剂前驱体的焙烧采用两种方法, 分别为一段式焙烧和两段式焙烧. 一段式焙烧是将所得催化剂前驱体在 N₂ 保护下以 3 °C/min 的速率升温至 200 °C, 保持 60 min, 再继续升温至 600 °C, 保持 120 min, 自然降温后从焙烧容器中取出, 所得催化剂命名为

Onestep-600. 两段式焙烧是将所得催化剂前驱体在较低的温度下如 250 °C 空气中焙烧 120 min, 自然降至室温, 然后再在 N₂ 气氛中于较高的温度如 600 °C 下焙烧 120 min, 从焙烧容器中取出, 两段式焙烧时的升温速率均为 3 °C/min. 根据两段焙烧时不同阶段所采用的温度不同, 将催化剂命名为 L*t*1-H*t*2, 如 L250-H600 的含义为低温段和高温段采用的温度分别为 250 和 600 °C, 其它类似. 需要说明的是, 在 N₂ 中高温焙烧之前, 均需用 N₂ 置换焙烧容器内残留的空气, 以防止催化剂前驱体在高温下被过度氧化生成非活性相.

1.1.3 催化剂的成型造粒

将焙烧后的黑色催化剂充分研磨, 并在 8 MPa 下成型, 敲碎后造粒, 筛分成 20~30 目的催化剂颗粒.

1.2 催化剂的表征

用日本 Rigaku D/Max-2500 型 X 射线衍射仪测定样品的物相结构, Cu K_α 射线 ($\lambda = 0.15418$ nm), 管电压 40 kV, 管电流 100 mA, 扫描速度 5 °/min, 扫描范围 $2\theta = 5^\circ \sim 60^\circ$.

H₂-TPR 实验在 150~1 000 °C 进行, 样品质量为 0.05 g, 程序升温之前样品首先在 150 °C 用 He 预处理 30 min, 然后再将气氛切换为 H₂-Ar (体积比为 4.9/95.1) 混合气, 并以 10 °C/min 的速率升温至 1 000 °C, 用质谱仪 (OmniStar) 检测 H₂ 浓度.

1.3 催化剂的性能评价

在常压、连续流动固定床微型反应装置上评价

催化剂的性能. 石英直管 (内径 0.7 cm, 长 45 cm) 作为反应器; 水由高压微量恒流泵控制, 气化后与其他原料气混合, 由反应器上部通入反应管中. 产物在美国 Agilent 6890 型气相色谱仪上分析. 气相产物在线分析, 色谱柱采用 Porapak Q 填充柱分离 CO₂, C₃H₆ 和 C₃H₈ 和 13X 分子筛填充柱分离 O₂, N₂ 和 CO, TCD 检测器, 尾气用排水法计量; 液相产物在反应稳定后用装有水的冷阱进行接收, 接收时间大约为 90 min, 色谱柱为 FFAP 毛细管柱 (分离丙烯酸、丙烯醛、丙酮、乙酸和丙酸等含氧有机物), FID 检测器, 以内标法定量分析 (内标物为正丙醇).

2 结果与讨论

2.1 不同 MoV_{0.3}Te_{0.23}Nb_{0.12}O_x 催化剂的丙烷选择氧化反应结果

表 1 给出了两种不同焙烧方式以及使用两段式焙烧法在不同温度下得到的催化剂在丙烷选择氧化制丙烯酸反应中的催化性能. 可以看出, 丙烷氧化反应的主要产物为丙烯酸 (AA) 以及深度氧化产物 CO₂ 和 CO, 另外还有一定量的丙烯 (C₃H₆)、乙酸 (AcA) 以及极少量的丙酮 (Ace) 和乙烯 (C₂H₄). 显然, 两段式焙烧所制备的催化剂性能普遍优于一段式焙烧所得的催化剂 Onestep-600, 只有高温段为 550 °C 制得的催化剂 L300-H550 性能稍差. 对于 L*t*1-H600 系列催化剂, *t*1 = 250~300 °C 时, 丙烯酸的选择性基本稳定在 66%; 而当 *t*1 提高至 330 °C 时, 即在催化剂

表 1 不同 MoV_{0.3}Te_{0.23}Nb_{0.12}O_x 催化剂的丙烷选择氧化反应结果

Table 1 Results of the propane oxidation on the MoV_{0.3}Te_{0.23}Nb_{0.12}O_x

Catalyst	Selectivity (%)							C ₃ H ₈ conversion (%)	AA yield (%)
	CO ₂	CO	C ₃ H ₆	Ace	C ₂ H ₄	AcA	AA		
Onestep-600	12.9	13.7	13.7	0.2	0.4	0.9	58.1	20.8	12.1
L250-H600	12.5	13.7	6.6	0.2	0.5	1.5	65.0	32.7	21.3
L275-H600	12.3	12.8	7.1	0.1	0.4	1.5	65.7	35.9	23.6
L300-H600	12.1	12.9	6.1	0.1	0.4	1.6	66.7	40.4	27.0
L330-H600	13.8	15.3	9.2	0.2	0.4	1.3	59.7	29.9	17.8
L300-H550	23.1	29.4	11.3	0.1	0.3	0.4	35.4	18.2	6.5
L300-H580	11.3	12.7	9.1	0.1	0.4	1.3	65.1	29.3	19.1
L300-H620	12.6	14.4	11.6	0.2	0.4	1.3	59.7	25.9	15.5
L300-H650	12.6	13.5	8.0	0.1	0.4	1.3	63.9	32.3	20.7

Reaction conditions: $V(\text{C}_3\text{H}_8):V(\text{air}):V(\text{steam}) = 1:15:12$, GHSV = 785 ml/(g·h), $m(\text{cat}) = 2.14$ g, temperature = 380 °C.

Onestep-600: the catalyst obtained by one-step calcination at 600 °C.

L*t*1-H*t*2: the catalyst obtained by two-step calcination, *t*1 and *t*2 mean the low and high calcination temperature, respectively.

Ace = acetone, AcA = acetic acid, AA = acrylic acid.

L330-H600 上, 丙烯酸的选择性明显下降, 说明低温段焙烧温度过高不利于丙烯酸的生成. 另外, 对于 L11-H600 系列催化剂, 丙烷的转化率从 32.7% 升高至 40.4%, 然后再下降至 29.9%, 说明在低温段存在一个最佳的焙烧温度即 300 °C, 而过低和过高的焙烧温度均不利于催化剂活性的提高. 在此基础上, 我们又制备了 L300-Hr2. 丙烷氧化反应结果表明, 高温段的焙烧温度对催化剂的性能影响更加明显, 对丙烯酸选择性和丙烷转化率的影响也相对复杂, 均出现了波动, 丙烯酸选择性从 35.4% 逐渐升高至 66.7%, 然后又下降至 59.7%, 最后又略有回升至 63.9%, 且丙烷转化率从 18.2% 逐渐升高至 40.4%, 然后又下降至 25.9%, 最后又有所增加.

2.2 一段式焙烧和两段式焙烧所得 $\text{MoV}_{0.3}\text{Te}_{0.23}\text{Nb}_{0.12}\text{O}_x$ 催化剂的 XRD 和 H_2 -TPR 结果

为了研究不同焙烧方式对催化剂结构的影响, 我们对样品 Onestep-600 和 L300-H600 进行了 XRD 和 H_2 -TPR 测试. 图 1 给出了样品 Onestep-600 和 L300-H600 的 XRD 谱. 从图中可以看出, 两个催化剂均主要由正交相 M1 ($2\theta = 6.6^\circ, 7.8^\circ, 8.9^\circ, 22.1^\circ$ 和 27.1°)^[20] 和 MoO_3 (主要衍射峰位置 27.5°) [JCPDS 35-0609] 组成, 另外还有一定量的 $(\text{V}_{0.07}\text{Mo}_{0.93})_5\text{O}_{14}$ 相 (主要衍射峰位置 24.9°) [JCPDS 31-1437] 和可能存在的 M2 相^[20]. 经过进一步对比分析可知, 在 Onestep-600 催化剂中, MoO_3 和 $(\text{V}_{0.07}\text{Mo}_{0.93})_5\text{O}_{14}$ 的含量明显较高, 根据文献[21~23]的研究结果可知, 二者为丙烷氧化反应的非活性相, 因此, 它们的存在将降低

M1 相的生成, 从而进一步降低催化剂的催化性能.

图 2 给出了一段式和两段式焙烧所制备的 $\text{MoV}_{0.3}\text{Te}_{0.23}\text{Nb}_{0.12}\text{O}_x$ 催化剂的 H_2 -TPR 谱. 根据文献^[16,17]可知, 540~550 °C 处的 H_2 还原峰可能与 V^{5+} 的还原行为有关, 而处于端点处的 $\text{V}^{5+}\text{-O}$ 由于存在共振模式: $\text{V}^{5+}\text{-O}^{2-} \leftrightarrow \text{V}^{4+}\text{-O}^-$, 使得它具有部分的自由基性质, 与 V^{5+} 相连的端氧可以进攻 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ 上的 $\alpha\text{-H}$ 键, 从而使丙烷得以活化, 发生脱氢反应. 因此, 540~550 °C 处的 H_2 还原峰可能与丙烷转化率相关. 需要指出的是, 在反应条件下, 催化剂表面的氧物种可能有很多种, 比如晶格氧、超氧物种及过氧物种等等, 吸附氧物种在催化剂表面的活化转化过程一般认为是 $\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{O}_2(\text{ads}) \rightarrow \text{O}_2(-) \rightarrow \text{O}_2(2-) \rightarrow 2\text{O}(-) \rightarrow 2\text{O}(2-)$. 其中 $\text{O}(-), \text{O}(2-), \text{O}_2(2-), \text{O}_2(-)$ 都被人们提出过作为反应中的活性氧物种. 在目前的研究中, 我们还无法准确判定哪一种氧物种是活性氧物种, 但根据文献[16,17]提出的活性中心结构及机理, 在催化剂的表面上应该是 $\text{O}(-)$ 起着活化 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ 的作用, 而体相内的晶格氧不断地迁移至表面补充 $\text{O}(-)$, 从而使丙烷氧化反应连续不断地循环进行. 另外, 由于该还原峰温度较高, 还原行为应该是发生在催化剂的内部或表层, 因此, 还原峰温度的高低也暗示着催化剂内部的晶格氧移动的快慢, 相应的还原峰的积分面积可以半定量地确定相应晶格氧的数量. 由于两段式焙烧的催化剂的第一个 H_2 还原峰 (549.6 °C) 的面积明显大于一段式焙烧的催化剂第一个 H_2 还原峰 (541.3 °C), 因此转化率的

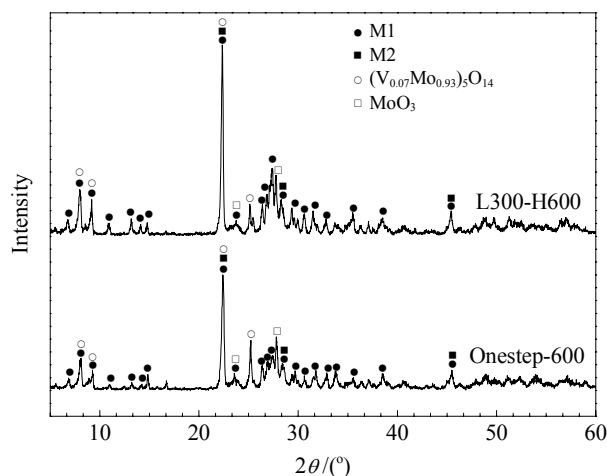


图 1 Onestep-600 和 L300-H600 的 XRD 谱
Fig. 1. XRD patterns of Onestep-600 and L300-H600.

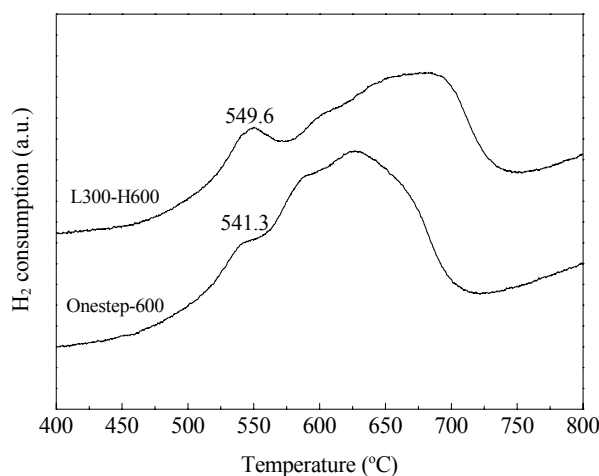


图 2 Onestep-600 和 L300-H600 的 H_2 -TPR 谱
Fig. 2. H_2 -TPR profiles of Onestep-600 and L300-H600.

提高可能也与此有关。

综上所述,两段式焙烧不但促进了催化剂活性相 M1 的生成,而且提高了其体相内较活泼的晶格氧的含量。所以,两段式焙烧方式是较适合的用旋转蒸发法制备的催化剂前驱体的焙烧方式。

2.3 不同低温段焙烧制备的 $\text{MoV}_{0.3}\text{Te}_{0.23}\text{Nb}_{0.12}\text{O}_x$ 催化剂的 XRD 和 H_2 -TPR 结果

图 3(a) 给出了仅在空气中经低温焙烧未经高温焙烧的催化剂的 XRD 谱。可以看出,仅经过低温焙烧的系列催化剂除了样品 L330 外,其余的 XRD 谱没有明显的区别,都是以无定形的形态存在。而样品 L330 在 $2\theta=23^\circ$ 处出现了一个明显的衍射峰,表明催化剂前驱体在空气中经 330°C 焙烧 2 h 后已经部分晶化。这些样品经过进一步高温 (600°C) 焙烧后,所得催化剂结晶完好(图 3(b)),主要包含三种晶相,即

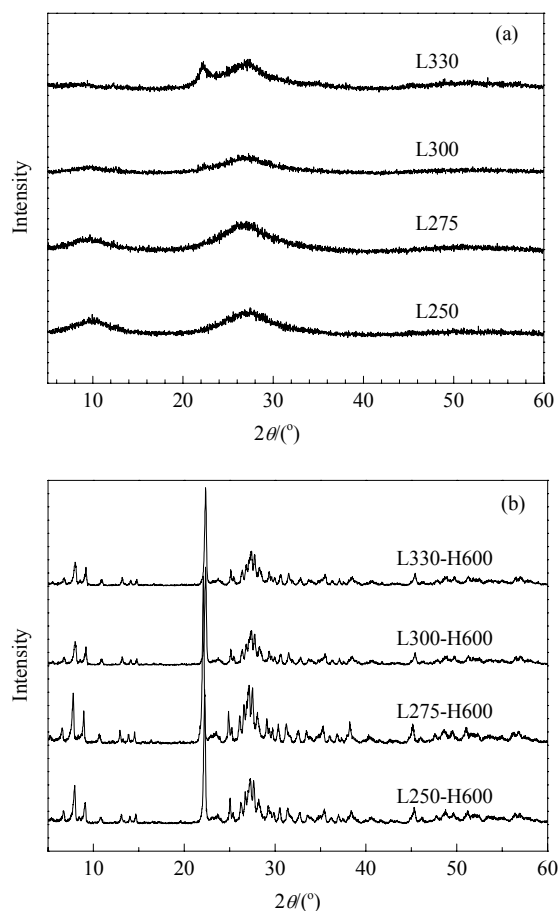


图 3 在不同低温段焙烧温度下制备的催化剂的 XRD 谱
Fig. 3. XRD patterns of catalysts calcined at different temperatures of low-temperature stage. (a) XRD patterns of catalysts calcined only at low-temperature stage; (b) XRD patterns of catalysts obtained after two-step calcination.

M1, MoO_3 和 $(\text{V}_{0.07}\text{Mo}_{0.93})_5\text{O}_{14}$, 另外还有可能存在 M2 等。除了衍射峰的强度外,从 XRD 谱中看不出各催化剂的晶体结构有明显的区别。

图 4 给出了高温段焙烧温度相同而低温段焙烧温度不同的催化剂的 H_2 -TPR 谱。从所有谱图第一个峰的情况来看,还原温度均在 545°C 左右,但峰强度有明显差异,其中峰面积最大的为样品 L300-H600,样品 L275-H600 和 L330-H600 基本相同,而样品 L250-H600 仅出现了一个不明显的肩峰,峰面积大小顺序是 $\text{L300-H600} > \text{L275-H600} \approx \text{L330-H600} > \text{L250-H600}$,而在丙烷氧化制丙烯酸反应中,催化剂的活性顺序是 $\text{L300-H600} (40.4\%) > \text{L275-H600} (35.9\%) > \text{L250-H600} (32.7\%) > \text{L330-H600} (29.9\%)$,与上述峰面积排列顺序基本一致,L330-H600 具有最低的活性,原因可能是在第一段焙烧时的温度过高,使得催化剂在空气中已经部分结晶,最终影响了它的催化性能。

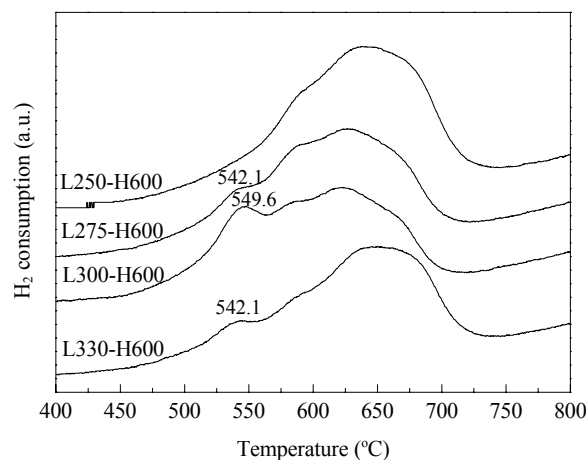


图 4 在不同低温段焙烧温度下制备的催化剂的 H_2 -TPR 谱
Fig. 4. H_2 -TPR profiles of the catalysts calcined at different temperatures of low-temperature stage.

2.4 不同高温段焙烧制备的 $\text{MoV}_{0.3}\text{Te}_{0.23}\text{Nb}_{0.12}\text{O}_x$ 催化剂的 XRD 和 H_2 -TPR 结果

图 5 给出了在空气中经过 300°C 焙烧 120 min 后又经不同温度高温焙烧的催化剂的 XRD 谱。可以看出,当高温焙烧温度为 550°C 时,催化剂结晶不完全,具有明显的无定形特点,这可能是其催化性能相对较差的最重要的原因。而当高温焙烧提高到 580°C 时,催化剂完全结晶,在低角度区 ($2\theta=6.6^\circ, 7.8^\circ$ 和 9.9°) 可以明显观察到 M1 相的特征衍射峰,这可能

是其丙烷转化率和丙烯酸选择性较 L300-H550 有显著提高的主要原因. 当焙烧温度进一步提高到 600 °C 时, 催化剂的物相组成种类没有变化, 但 M1 相含量明显提高, MoO_3 和 $(\text{V}_{0.07}\text{Mo}_{0.93})_5\text{O}_{14}$ 含量下降. 当焙烧温度进一步提高到 620 °C 时, MoO_3 和 $(\text{V}_{0.07}\text{Mo}_{0.93})_5\text{O}_{14}$ 的含量与 L300-H580 基本相同. 而 L300-H650 的 XRD 谱与 L300-H600 类似, 只是 M1 相含量略低. 显然, 催化剂晶相的种类和组成对其催化性能有非常明显的影响, 当催化剂在高温段 550 °C 这样过低的温度下焙烧时, 由于催化剂的结晶不完全, 使得其催化性能相对较差, 而当催化剂在较低的温度 (580 °C) 和过高的温度 (620 和 650 °C) 下焙烧时, M1 相的含量较低, 从而也使其催化性能较差.

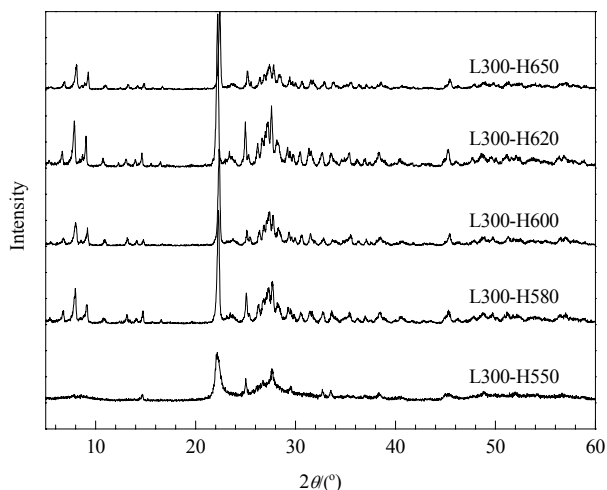


图 5 在不同高温段焙烧温度下制备的催化剂的 XRD 谱
Fig. 5. XRD patterns of the catalysts calcined at different temperatures of high-temperature stage.

图 6 给出了在空气中经过 300 °C 焙烧 120 min 后又经不同温度高温焙烧的催化剂的 H_2 -TPR 谱. 可以看出, 催化剂 L300-H550 的第一个还原峰的温度非常高, 为 580 °C; 而其他样品的第一个还原峰温度均在 540~550 °C 之间, 但峰面积大小不同, 其排列顺序为: L300-H580 > L300-H600 > L300-H620 ≈ L300-H650, 显然, L300-H580 和 L300-H600 第一个还原峰的面积要大于 L300-H620 和 L300-H650, 这可能是前两个催化剂的丙烷转化率高与后两个催化剂的原因之一. 同时可以看到, 在这些催化剂上丙烷转化率并没有完全按照第一个还原峰面积的大小顺序排列, 从而可以推测, 催化剂晶相的种类及其相对组

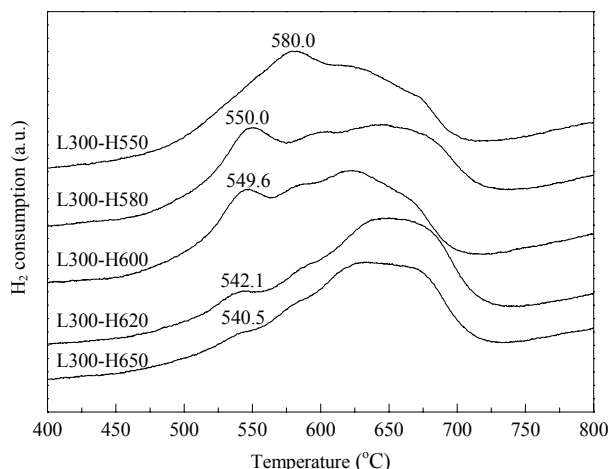


图 6 在不同高温段焙烧温度下制备的催化剂的 H_2 -TPR 谱
Fig. 6. H_2 -TPR profiles of the catalysts calcined at different temperatures of high-temperature stage.

成比例可能是另一个重要影响因素.

3 结论

与一段式焙烧方式相比, 两段式焙烧方式有效促进了 $\text{MoV}_{0.3}\text{Te}_{0.23}\text{Nb}_{0.12}\text{O}_x$ 催化剂中活性相 M1 的生成, 从而显著地改善了该催化剂在丙烷选择氧化制丙烯酸反应中的催化性能. 与 Onestep600 相比, L300-H600 的丙烯酸收率从 12.1% 提高到 27%. 结合 H_2 -TPR 的结果与催化剂的催化性能可以发现, 催化剂上较活泼的晶格氧的数量对丙烷选择性有直接影响, 较活泼的晶格氧数量越多, 催化剂的活性往往也越高; 处于 540~550 °C 的还原峰与 V^{5+} 在 H_2 气氛中的还原行为有关, 而 V^{5+} 被认为是丙烷发生氧化反应的活性位, 因此还原温度的高低也很可能影响到催化剂的活性. 另外, 通过考察两段式焙烧方式不同阶段的焙烧温度对 $\text{MoV}_{0.3}\text{Te}_{0.23}\text{Nb}_{0.12}\text{O}_x$ 催化剂物相及晶格氧等的影响, 发现 M1 相的产生和较活泼晶格氧 (在本研究中还原峰位置在 540~550 °C) 的生成对催化剂的活性有比较显著的影响. 因此可以预测, 如果能够制备出具有较多较活泼氧的纯的 M1 相 MoV 基催化剂, 将具有极为重要的意义. 同时, 在未来的工作中, 如果能够结合一些表面分析技术, 如 X 射线光电子能谱, 对催化剂的表面元素组成和价态等进行较为全面的研究, 特别是 $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$ 离子比例^[24], 将有助于进一步理解两步焙烧方式对催化剂表面的影响.

参 考 文 献

- 1 Lin M M. *Appl Catal A*, 2001, **207**: 1
- 2 Ai M. *J Catal*, 1986, **101**:389
- 3 Han Y F, Wang H M, Cheng H, Jin R H, Deng J F. *New J Chem*, 1998, **22**:1175
- 4 程桦, 韩一帆, 王怀明. 石油化工(Cheng H, Han Y F, Wang H M. *Petrochem Technol*), 1999, **28**: 803
- 5 Krieger H, Kirch Ls. US 4 260 822. 1981
- 6 Lyons J E, Volpe A F Jr, Ellis P E, Karmakar S. US 5 990 348. 1999
- 7 李秀凯, 雷宇, 赵静, 季伟捷, 张志炳, 陈懿. 高等学校化学学报(Li X K, Lei Y, Zhao J, Ji W J, Zhang Zh B, Chen Y. *Chem J Chin Univ*), 2005, **26**: 1716
- 8 Bartek J P, Ebner A M, Brazdil J R. US 5 198 580. 1993
- 9 Ushikubo T, Nakamura H, Koyasu Y, Wajiki S. US 5 380 933. 1995
- 10 Mitsubishi Chemical Corp. JP h10-57813. 1998
- 11 Lin M H, Linsen M W. EP 0 962 253. 1999
- 12 Baca M, Aouine M, Dubois J L, Millet J M M. *J Catal*, 2005, **233**: 234
- 13 Holmberg J, Grasselli R K, Andersson A. *Appl Catal A*, 2004, **270**: 121
- 14 Grasselli R K, Burrington J D, Buttrey D J, DeSanto P, Lugmair C G, Volpe A F, Weingand T. *Top Catal*, 2003, **23**: 5
- 15 Grasselli R K, Buttrey D J, DeSanto P, Burrington J D, Lugmair C G, Volpe A F, Weingand T. *Catal Today*, 2004, **91-92**: 251
- 16 Chen L Q, Liang J, Lin H, Weng W Zh, Wan H L, Védrine J C. *Appl Catal A*, 2005, **293**: 49
- 17 Yang X J, Feng R M, Ji W J, Au C T. *J Catal*, 2008, **253**: 57
- 18 Oliver J M, López Nieto J M, Botella P, Mifsud A. *Appl Catal A*, 2004, **257**: 67
- 19 朱百春, 李洪波, 盛世善, 杨维慎, 林励吾. 催化学报 (Zhu B Ch, Li H B, Sheng Sh Sh, Yang W Sh, Lin L W. *Chin J Catal*), 2004, **25**: 277
- 20 Desanto Jr P, Buttrey D J, Grasselli R K, Lugmair C G, Volpe Jr A F. *Z Kristallogr*, 2004, **219**: 152
- 21 Lin M M. *Appl Catal A*, 2003, **250**: 305
- 22 Asakura K, Nakatani K, Kubota T, Iwasawa Y. *J Catal*, 2000, **194**: 309
- 23 Baca M, Pigamo A, Dubois J L, Millet J M M. *Top Catal*, 2003, **23**: 39
- 24 Zhu Y H, Lu W M, Li H, Wan H L. *J Catal*, 2007, **246**: 382