

掺杂 Nb、B 等元素对 MoVTe 催化剂一步催化 氧化丙烯制丙烯酸的影响

李双明¹, 邵 慧¹, 徐雷雷¹, 陈 灿¹, 马婧舒¹, 刘 茜², 伞小广¹, 李文秀¹, Noritatsu TSUBAKI^{3*}, 于三三^{1*}

(1. 沈阳化工大学化学工程学院, 辽宁 沈阳 110142;

2. 中科院大连化学物理研究所 新兴能源科技有限公司, 辽宁 大连 116021;

3. 富山大学 工程学院 应用化学系, 日本 富山 930-8555)

摘要: 采用共沉淀法制备 MoVTe 复合氧化物系列催化剂, 研究其一步氧化丙烯制备丙烯酸的催化性能, 并采用 XRD、ICP、EDS、H₂-TPR、NH₃-TPD 对催化剂的结构、表面进行表征。结果表明, 加入适量的 Nb 显著提高 MoVTe 复合氧化物对丙烯酸的选择性, 可从 34.1% 提高至 83.5%; 同时丙烯酸的收率从 24.7% 提高到 48.8%。适量 Nb 存在可以稳定催化剂表面 Te 元素, 从而提高了丙烯酸的选择性; B、Fe、Ce、W 元素掺杂对催化剂催化性能产生不同的影响, B 掺杂提高了催化剂的催化性能, 加入酸性元素硼可增加 MoVTeNb 复合氧化物催化剂表面丙烯活化位点 ($\text{Te}^{4+} = \text{O} \leftrightarrow \cdot \text{Te}^{3+} - \text{O} \cdot$) 的数目, 使得丙烯转化率和丙烯酸收率显著提高, 分别高达 89.8% 和 64.8%。

关键词: 丙烯; 一步氧化; 改性; 催化剂; 丙烯酸

中图分类号: TQ426.83; O643.3

文献标志码: A

丙烯酸(AA)是一类用途广泛的有机中间体, 应用于涂料、化纤、纺织、粘合剂、造纸、皮革等领域^[1-2]。目前工业上主要采用丙烯两步催化氧化法生产丙烯酸: 首先丙烯在钼铈催化剂的作用下氧化生成丙烯醛^[3-4], 然后丙烯醛进一步在钼钒催化剂的作用下氧化生成丙烯酸^[5-6]。两步法工艺复杂、基础投资较高。丙烯直接氧化制丙烯酸(一步法)工艺较简单, 但目前对于丙烯的转化率和丙烯酸的选择性, 一步法工艺较两步法工艺低。已报道的丙烯一步催化氧化制备丙烯酸的催化剂主要为杂多酸^[7-9]和复合金属氧化物^[10-13]两类。杂多酸一步催化氧化丙烯制备丙烯酸收率可达 53.7%^[8], 但杂多酸高温容易结构坍塌导致催化剂失活, 热稳定性能较差^[14]。复合金属氧化物 MoVTeO 的结构稳定^[15-17], 将其应用于丙烯一步氧化制备丙烯酸, 丙烯酸的收率为 31.4%^[10]。向催化剂 MoVTeO 中添加 Nb 元素, 催化剂的催化性能大幅度提高, 丙烯酸选择性同比增加 26%, 可达到 81.7%, 丙烯酸收率同比增加 18.5%, 达 49.9%^[10], 但 Nb 在催化剂中的赋存状态以及如何提高丙烯酸的选择性尚不确定。

MoVTeNb 复合氧化物催化剂活性中心由不同功能元素组成, 烯烃不完全氧化是不同元素协同催化作用的结果^[18]。Xu 等^[19]向催化剂中掺杂 Cr 元素, 适量 Cr 可以改变催化剂表面 Mo⁶⁺、V⁵⁺、Te⁴⁺含量, 从而提高催化剂活性, 因此向催化剂中掺杂适量微量元素很大程度上可以改变催化剂的性质和相结构^[20]。另外向催化剂中掺杂酸调节催化剂酸碱性, 可以激活相应活性位点^[17], 从而改善催化剂的活性和选择性。

我们制备了不同组成的 MoVTeNbX 复合氧化物催化剂(X 代表 B、Fe、Ce、W 元素), 采用 XRD、ICP、EDS、H₂-TPR、NH₃-TPD 等表征, 考察不同比例 Nb 元素对催化剂结构和催化性能的影响, 同时为进一步提高 Mo-V-Te-Nb-O 催化性能, 研究硼、铁、铈、钨元素等 4 种不同元素掺杂 MoVTeNb 复合氧化物催化剂对其催化性能的影响。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

按照 Mo : V : Te = 1 : 0.31 : 0.37 (摩尔比), 制备催化剂。称取定量的钼酸铵、偏钒酸铵(两者

收稿日期: 2013-12-27; 修回日期: 2014-03-02.

基金项目: 辽宁省“百千万人才工程”资助项目(2013921046).

作者简介: 李双明(1982-), 男, 博士, 讲师. E-mail: lishuangming1982@126.com.

* 通讯联系人, 024-89383730, yu.sansan@gmail.com; tsubaki@eng.u-goyama.ac.jp.

均为 AR 级, 国药化学试剂公司)溶于适量去离子水中, 得到溶液 A; 称取一定量的二氧化碲 (AR 级, 国药化学试剂公司)与适量的过氧化氢 (浓度 30%, 国药化学试剂公司)反应得到溶液 B; 将 A、B 溶液混合, 70 °C 恒温磁力搅拌 (DF-101S 型恒温加热磁力搅拌器, 巩义市予华仪器有限责任公司生产) 2 h, 得到澄清透明、橙红色的溶液 C, 然后经旋转蒸发仪 (RE-52 型旋转蒸发仪, 上海亚荣生化仪器厂生产) 除去水分得催化剂前驱体, 该前驱体首先在箱式电阻炉 (KSY-6D-16 型箱式电阻炉, 天津市泰斯特仪器有限公司生产) 空气氛围 260 °C 煅烧 2 h, 再在管式电阻炉 (SK2-4-10 型管式电阻炉, 沈阳通用电炉制造有限公司生产) 中 500 °C 氮气保护煅烧 2 h, 煅烧后产物压片, 再粉碎、过筛得到粒径 0.90 ~ 0.45 mm MoVTe 复合氧化物催化剂颗粒. 将该催化剂记作 S1.

参考文献[21]将五氧化二铌 (AR 级, 国药化学试剂公司) 制备成草酸铌, 按照 Nb/Mo = 0.1、0.3、0.65、0.9 (摩尔比) 配制好 4 份不同含量的草酸铌溶液分别加入到 4 份组成相同的溶液 C (Mo : V : Te = 1 : 0.31 : 0.37) 中, 橙红色溶液逐渐变浑浊, 温度控制在 90 °C 恒温搅拌 2 h, 得到催化剂母液. 催化剂母液经旋转蒸发仪除去水分得催化剂前驱体. 前驱体焙烧处理过程同 MoVTe 复合氧化物催化剂前驱体处理过程. 所得 Nb/Mo = 0.1、0.3、0.65、0.9 催化剂, 分别记作 S2、S3、S4、S5.

继续向 S4 (Mo : V : Te : Nb = 1 : 0.31 : 0.37 : 0.65) 催化剂的母液中分别加入定量的硼酸、硝酸铁、钨酸铵、硝酸铈 (4 种试剂均为 AR 级, 国药化学试剂公司) 溶液, 其中对应的比例 B/Mo = 0.02、0.1, Fe/Mo = 0.02、Ce/Mo = 0.02, W/Mo = 0.02 (摩尔比), 充分搅拌混合液, 得到不同组成的 MoVTeNbX 复合氧化物催化剂的混合母液, 再将混合母液经旋转蒸发仪除去水分得催化剂前驱体. 前驱体处理同 MoVTe 复合氧化物催化剂前驱体处理过程. 依据加入 B、Fe、Ce、W 元素的不同, 分别记作催化剂为 S4-1 (B/Mo = 0.02)、S4-1-1 (B/Mo = 0.1)、S4-2 (Fe/Mo = 0.02)、S4-3 (Ce/Mo = 0.02)、S4-4 (W/Mo = 0.02) 4 种催化剂.

1.2 催化剂性能测试过程

实验在管式固定床微型反应器中进行. 称取 2 g 催化剂与 3 g 石英砂 (粒径 0.90 ~ 0.45 mm) 混合稀释后装填到内径为 8 mm 的不锈钢反应器中

部. 去离子水经过微量泵 (LC3000 型) 打入汽化炉, 汽化后与丙烯、氧气、氮气等原料气混合再进入到反应器中反应, 丙烯/氧气/氮气/水蒸气 = 1/1.8/8/3 (摩尔比), 产物经冷却器冷却, 气液两相分离. 反应系统稳定后, 气相产物经六通阀进入气相色谱 (Agilent 7890 型气相色谱仪, 美国安捷伦科技公司) 进行在线分析, 色谱柱为 Porapak-Q 填充柱 (分离 CO₂, C₃H₆) 和 13X 分子筛填充柱 (分离 O₂, N₂ 和 CO), TCD 检测器检测. 液相产物用 FFAP 毛细管柱 (分离丙烯酸、丙烯醛、乙酸等含氧有机物), FID 检测器检测, 内标法定量分析 (液相内标物为乙醇).

1.3 催化剂表征

采用 X 射线衍射仪 (D/max-2200 型, 日本理学公司) 表征催化剂样品晶相结构. Cu K_α 射线, 管电压 40 kV, 管电流 30 mA, 扫描速度 2°/min, 扫描范围 2θ = 10° ~ 90°. 催化剂中元素组成分析采用电感耦合等离子体-原子发射光谱 (ICP) (Atom Scan2000 型, 美国 Jarrel-Asm 公司) 测定. 催化剂表面组成采用 Bruker 能谱仪 (quantax 型号, 德国布鲁克 AXS 公司) 测定. 采用化学吸附分析仪 (BELCAT Version 2.5.5 型, 日本触媒) 进行程序升温脱附 (NH₃-TPD), 称取约 100 mg 样品放入 U 型石英管中, 通入氩气在 150 °C 预热 2 h, 然后降温到 80 °C 通入氨气 60 min, 再通入氩气吹扫未吸附的氨气, 最后以 10 °C/min 程序升温 800 °C, 得到脱附曲线. 氢气程序升温还原 (H₂-TPR) 实验在美国康塔 Chembet 反应装置上进行. 催化剂用量为 200 mg, 首先在 Ar 气氛下升到 300 °C 维持 30 min 以脱除吸附的 H₂O 和 CO₂ 等, 降至 100 °C 后, 切换为 10% H₂/Ar 混合气体 (30 mL/min), 以 10 °C/min 升至 800 °C, 尾气用 TCD 检测.

2 实验结果

2.1 Nb 改性 MoVTe 复合氧化物催化剂的催化性能

在反应温度为 420 °C, 丙烯空速为 3.75 mL/(g · min), C₃H₆/O₂/N₂/H₂O = 1/1.8/8/3 条件下, 图 1 显示丙烯在五种不同催化剂催化氧化的实验结果. 随催化剂的不同丙烯转化率、丙烯酸选择性、丙烯醛选择性、乙酸选择性等发生明显变化. 无 Nb 改性时, 催化剂催化活性高, 丙烯转化率可达到 72.4%, 丙烯酸选择性为 34.1%, 丙烯醛选择性为 1.7%, 乙酸选择性为 12.9%, 丙烯酸收率为 24.7%;

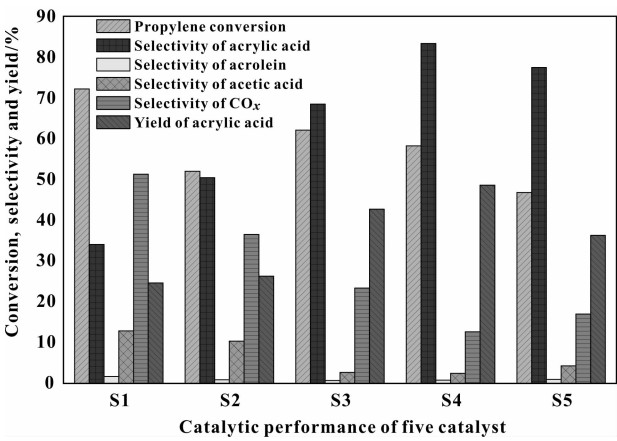


图 1 丙烯在 5 种不同催化剂上催化氧化结果
Fig.1 The catalytic effect of propylene on five different catalysts, Nb/Mo in S1, S2, S3, S4, S5 was 0, 0.1, 0.3, 0.65, 0.9. Reaction temperature 420 °C, respectively velocity of propylene was 3.75 mL/(g · min), an atmospheric pressure C₃H₆/O₂/N₂/H₂O=1/1.8/8/3

当 Nb 改性后, 催化剂催化活性下降, 丙烯转化率由 72.4% (Nb/Mo 为 0) 下降至 46.9% (Nb/Mo 为 0.9). Nb 改性后催化剂的选择性显著增加, 当 Nb/Mo 由 0 提高到 0.65, 丙烯酸选择性由 34.2% (Nb/Mo 为 0) 显著提高至 83.5% (Nb/Mo 为 0.65), 丙烯酸收率也由 24.7% 提高至 48.8%, 乙酸的选择性由 12.9% 下降到 2.46%. 当 Nb/Mo 为 0.9 时丙烯酸选择性和收率较 Nb/Mo = 0.65 时有明显的下降. 掺杂适量 Nb 增强了催化剂对于丙烯酸的选择性, 丙烯酸收率也随之升高.

2.2 Nb 改性的催化剂部分性质

通过采用 ICP、EDS 测得催化剂体相和表面的元素组成, 结果见表 1. 无掺杂 Nb 的催化剂, 体相和表面, V 元素和 Te 元素与制备催化剂原料对应元素配比有不同程度的减少, 特别是 Te 元素. 而通过 Nb 元素改性后, 表面 Te 元素减少程度降低.

表 1 Nb 改性复合氧化物催化剂的元素组成
Table 1 Compositions of MoVTe(Nb) Oxides catalysts

Catalysts	Compositions (Mo/V/Te/Nb)		
	Preparative (a)	Bulk (b)	Surface (c)
S1	1/0.31/0.37/-	1/0.25/0.26/-	1/0.23/0.18/-
S2	1/0.31/0.37/0.1	1/0.26/0.29/0.25	1/0.25/0.31/0.23
S3	1/0.31/0.37/0.3	1/0.28/0.28/0.38	1/0.27/0.33/0.4
S4	1/0.31/0.37/0.65	1/0.27/0.30/0.7	1/0.28/0.36/0.75
S5	1/0.31/0.37/0.9	1/0.30/0.31/1.1	1/0.27/0.34/1.2

(a) preparative composition of elements; (b) determined by ICP analysis; (c) determined by EDS analysis.

S1、S2、S3、S4、S5 依次分别为 Nb/Mo=0、0.1、0.3、0.65、0.9 的催化剂, 图 2 中 S1、S2、S3、S4 四种催化剂的 XRD 图谱显示其衍射峰主要在 2θ = 22.1°、28.2°、36.1°、49.9° 出现, 这与多数文献报道基本一致^[10,13]. 其中 S1 催化剂, 没有 Nb 元素添加, 含有的主要晶相为 (V_{0.07}Mo_{0.93})₅O₁₄ (2θ = 22.1°、26.7°、28.2°), TeMo₅O₁₆ (2θ = 26.2°、28.2°、30.5°), MoO₃ (2θ = 28.2°、50.1°、52.3°、54.1°、55.4°), TeMoVO (2θ = 36.1°、54.1°), S2、S3、S4 催化剂的 X 衍射峰基本相似, 基本晶相除 (V_{0.07}Mo_{0.93})₅O₁₄、TeMo₅O₁₆、TeMoVO, 还有 (Nb_{0.09}Mo_{0.91})₅O₁₄ (2θ = 28.2°、36.1°), Te₃Nb₂O₁₁ (2θ = 28.2°) 两种晶相, S5 催化剂 Nb/Mo=0.9, 晶相与前 4 种催化剂不同, 存在大量钼的氧化物衍射峰.

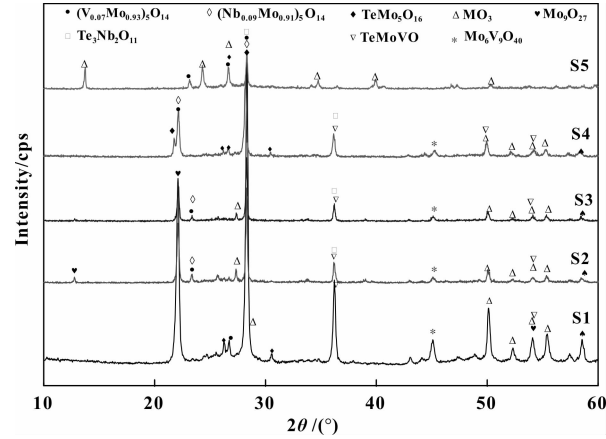


图 2 5 种不同 Nb/Mo 催化剂 XRD
Fig.2 XRD patterns of five catalysts, S1, S2, S3, S4, S5 was Nb/Mo=0, 0.1, 0.3, 0.65, 0.9

2.3 MoVTeNbX(X 为 B、Fe、W、Ce) 的催化活性

向 MoVTeNb 系催化剂 (Mo/V/Te/Nb=1/0.31/0.37/0.65) 中添加不同的元素, 其中 S4-1、S4-2、S4-3、S4-4、S4-1-1 分别对应 B/Mo=0.02、Fe/Mo=0.02、Ce/Mo=0.02、W/Mo=0.02、B/Mo=0.1。图 3 显示, 随温度变化, 6 种催化剂对丙烯转化率和丙烯酸选择性的影响呈现类似的变化趋势, 即随反应温度的上升丙烯的转化率逐渐上升, 而丙烯酸的选择性先增加后减小。与 S4 催化剂相比, 通过 B、Fe、W、Ce 等元素的改性的 MoVTeNb 催化剂在不同温度段丙烯酸的选择性均有下降, 掺杂 Fe、W、Ce 等元素催化剂丙烯的转化率也均有不同程度的降低, 但掺杂 B 元素后, 丙烯的转化率显著提高。

掺杂 B 元素的催化剂 S4-1, 当温度由 360 ℃ 提高至 440 ℃ 时, 丙烯酸的转化率由 65.2% 提高到 81.2%, 继续增大硼酸量, 考察其对催化剂的影响, 增大硼酸量 5 倍, 催化剂催化活性进一步提高, S4-1-1 丙烯转化率由 76.4% 提高到 89.8%。从 360 ℃ 到 440 ℃ 的温度范围内, S4、S4-1、S4-1-1、S4-2、S4-3、S4-4 六种催化剂的丙烯酸最大收率分别为 48.8%、57.7%、64.8%、20.7%、32.3%, 8%。掺杂 B 元素的 S4-1-1 催化剂的丙烯酸收率最高, 较 S4 催化剂丙烯酸收率提高了 16%, 其他 3 种掺杂元素的催化剂 S4-2、S4-3、S4-4, 丙烯酸收率较 S4 降低。

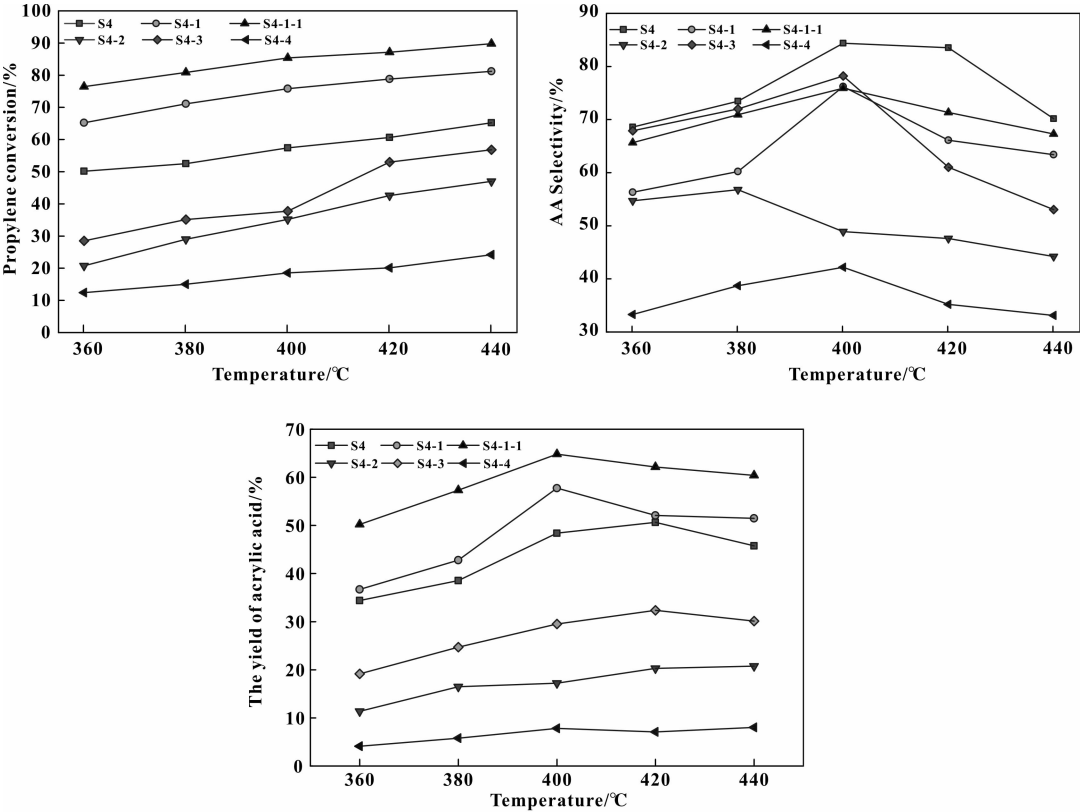


图 3 4 种元素掺杂催化剂对丙烯转化率、丙烯酸选择性、丙烯酸收率影响比较
Fig.3 The comparison of propylene conversion, selectivity and yield of acrylic acid over catalysts doping four different elements (B, Fe, Ce, W). temperature 360 ~ 440℃, C₃H₆/O₂/N₂/H₂O=1/1.5/8/3, the WHSV 0.1 h⁻¹

2.4 MoVTeNbX(X 为 B、Fe、W、Ce) 的组成和性质

图 4 中, (a) 为 S4、S4-2、S4-3、S4-4 XRD 对比图谱, (b) 为 S4、S4-1、S4-1-1XRD 对比图谱, 5 类催化剂相同之处是在 2θ=22.1°、28.2°、36.1°、49.9° 出现衍射峰, 对应的活性晶相主要为

(V_{0.07}Mo_{0.93})₅O₁₄、TeMo₅O₁₆、TeMoVO、(Nb_{0.09}Mo_{0.91})₅O₁₄、Te₃Nb₂O₁₁5 种活性晶相。5 种催化剂不同之处在于, 掺杂 Fe、W、Ce 元素的催化剂, 分别出现一些新的晶相, 其中 S4-2, 在 2θ=23.3°、25.7°、27.4° 分别对应 Fe₂V₄O₁₃、Fe₂TeO₅、Fe₂TeO₆; S4-3 中,

$2\theta=23.3^\circ$ 、 25.7° 、 27.6° 分别对应 $\text{Ce}_2\text{Mo}_3\text{O}_{13}$ 、 CeMo_2O_8 、 $\text{CeNbO}_{4.33}$ ；S4-4，在 $2\theta=27.4^\circ$ ，出现 $\text{W}_{0.53}\text{Mo}_{0.47}\text{O}_3$ 。此外 S4-2、S4-3、S4-4，在 $2\theta=$

12.9° 、 23.5° 、 26.2° 还有 MO_3 的特征峰，而 S4-1、S4-1-1 所对应的加硼催化剂，其晶相与 S4 相似，并未出现新的晶相。

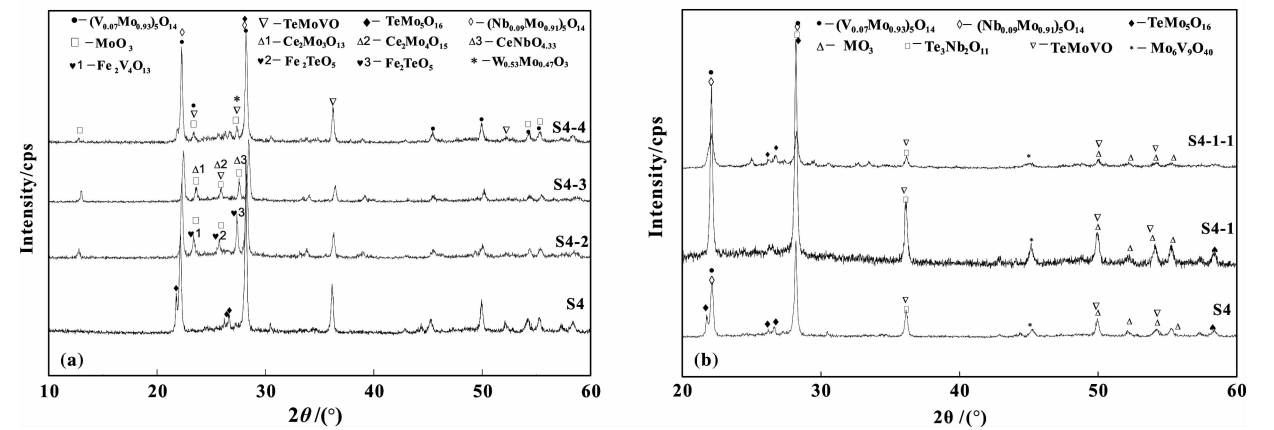


图 4 元素掺杂前后 MoVTeNb 系催化剂 XRD 图谱

Fig. 4 The X-ray diffraction patterns of Nb/Mo=0.65 catalysts doping four elements

图 5 为掺杂 B、Fe、Ce、W 元素 H_2 -TPR 图谱，由图可知，掺杂微量元素 Fe、Ce、W 后，催化剂还原温度均向高温转移，而掺杂 B 元素，催化剂还原温度向低温转移。S4 催化剂，在 $580\sim 645^\circ\text{C}$ 之间出现一个宽泛的还原峰，此峰可能对应 $\text{Mo}^{6+}\rightarrow\text{Mo}^{4+}$ ， $\text{V}^{5+}\rightarrow\text{V}^{3+}$ 混合还原峰^[22]；S4-2、S4-3、S4-4 催化剂还原峰型、还原温度与 S4 催化剂相比，有很大差别，还原温度整体向高温转移，表明催化剂低温还可还原能力降低，此类原因可能归于掺杂的微量金属元素与催化剂中活性元素 Mo、V 发生键合；掺杂 B 元素的催化剂，还原峰型与 S4 的基本相似，

还原温度向低温转移，表明掺杂 B 元素的催化剂，低温还可还原能力增强，从而有利于丙烯活化。

图 6 为掺杂 B、Fe、Ce、W 元素催化剂 NH_3 -TPD 图谱。S4 催化剂仅在 510°C 对应一个中强酸位，而掺杂 4 种元素后，催化剂酸位出现较大的变化：掺杂硼酸后的催化剂，酸中心种类数目增多，其中 S4-1 为 B/Mo=0.02、S4-1-1 为 B/Mo=0.1，由图 6 看出，S4-1 逐渐生成弱酸中心和强酸中心，随着掺杂硼酸量增加，S4-1-1 已经有 3 种酸性中心，分别对应弱酸中心，中强酸中心和强酸中心，同时

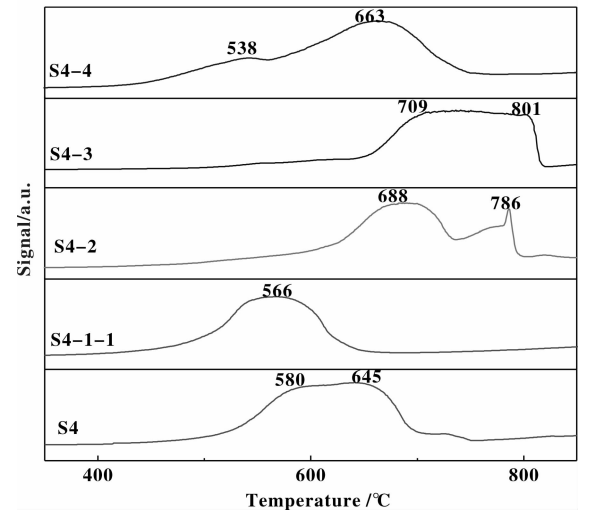


图 5 掺杂元素前后 MoVTeNb 系催化剂 H_2 -TPR 图谱
Fig. 5 H_2 -TPR profiles of catalysts doping four elements

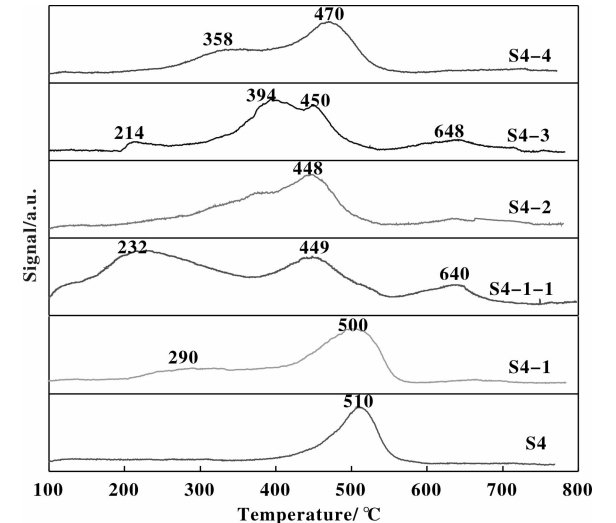


图 6 掺杂元素前后 MoVTeNb 系催化剂 NH_3 -TPD 图谱
Fig. 6 NH_3 -TPD profiles of catalysts doping four elements

NH₃ 脱附量都有不同程度的增加；图 6 中，S4-2、S4-3、S4-4 分别对应 Fe/Mo=0.02、Ce/Mo=0.02、W/Mo=0.02，其中掺杂 Fe 元素后，在 448 ℃ 出现一中强酸位，与 S4 相比，酸位向低温转移；而掺杂 Ce 元素的催化剂，有 4 个 NH₃ 脱附峰，分别对应一个弱酸中心、两个中强酸中心，一个强酸中心；掺杂 W 元素的催化剂，分别对应一个弱酸中心，一个中强酸中心。

3 结果讨论

通过对比发现，无 Nb 改性的催化剂，催化剂活性高，丙烯酸的选择性较低。掺杂 Nb 后丙烯的转化率降低而丙烯酸的选择性明显升高，当 Nb 的掺杂量继续增加时，丙烯酸选择性和收率又呈现明显的下降趋势。Nb/Mo 不同的催化剂晶相与其催化结果相一致，S1 催化剂，含有 3 种 (V_{0.07}Mo_{0.93})₅O₁₄、TeMo₅O₁₆、TeMoVO 主要活性相，Nb 加入体系且随 Nb 增多，催化剂中多了 (Nb_{0.09}Mo_{0.91})₅O₁₄，Te₃Nb₂O₁₁ 两种晶相，更重要的是晶相 TeMo₅O₁₆ 衍射峰数目增多，其中 Nb/Mo=0.65，在 2θ=21.7°、26.2°、26.7°、30.4° 对应 TeMo₅O₁₆ 衍射峰，这与表 1 结果对应，Nb 能够稳定催化剂中 Te 元素。丙烯氧化生成丙烯酸中间产物的生成就是在 Te 元素参与下产生的^[11-12]，Te 对于 C₃ 选择氧化生成 AA 的高选择性是非常重要的

的^[23-24]，在 Nb/Mo=0.65 丙烯酸选择性最高，达到 83.5%，可能原因在于催化剂相应的 TeMo₅O₁₆ 含量增多。但 Te 元素相对量增多，又会折损催化剂活性，导致丙烯转化率有不同程度的下降；催化剂晶相中 Nb 含量增加（即 Nb/Mo=0.9），S5 催化剂中 MoO₃ 相增多，MoO₃ 的存在不利于丙烯的活化^[25]。因此适量 Nb 元素的加入，明显改善丙烯酸选择性，Nb 含量过高会导致催化剂晶相发生变化，从而导致丙烯酸选择性和收率也随之下降。

掺杂 Fe、W、Ce 元素，改变了催化剂的酸性，但更大程度上改变了催化剂的氧化还原性。图 5 中，掺杂 Fe、W、Ce 元素的催化剂还原温度与丙烯转化率、丙烯酸选择性变化基本一致，同时与掺杂 Fe、W、Ce 元素 XRD 图谱相对应，微量元素加入与催化剂活性元素结合，生成新的晶相，使得催化剂的低温还原能力降低，从而不利于丙烯一步氧化制备丙烯酸反应的进行，导致丙烯转化率和丙烯酸选择性都有不同程度下降；而掺杂硼酸的催化剂，丙烯转化率大幅度提高，原因一方面归于掺杂 B 元素后，催化剂低温还原能力增强，有利于丙烯活化，另一方面归于催化剂酸性增强的作用，如图 6 NH₃-TPD 图谱所示。对于丙烯一步氧化制备丙烯酸反应，要求催化剂具有一定的酸性，适度的酸性不仅有利于丙烯在催化剂上的吸附，而且还可以活化催化剂的活性位点。如图7所示，对丙烯到丙烯酸反

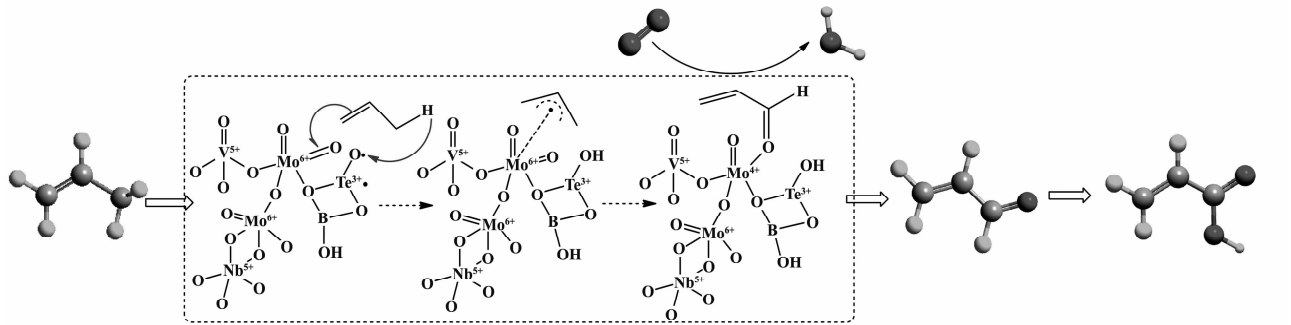


图7 丙烯在 B 掺杂 MoVTeNb 复合氧化物催化剂上反应机理图
Fig. 7 Scheme of reaction mechanism for propylene to acrylic acid over B doping MoVTeNb catalyst

应机理进行推测，酸性元素一定邻近催化剂表面 Te 元素的活性位点 $Te^{4+}=O \leftrightarrow \cdot Te^{3+}-O\cdot$ ，而丙烯活化在 $\cdot Te^{3+}-O\cdot$ 位点上进行，催化剂上 B 元素激活了 $Te^{4+}=O$ 到 $\cdot Te^{3+}-O\cdot$ 的进程，从而单位时间内增加了活性位点的平均数量，丙烯活化数目多，丙烯转化率提高显著，因此加入硼酸后，单位

时间内酸性元素激活更多的活性位点，丙烯酸转化率大幅度增大，同时可能由于酸强度较大使得中间产物完全氧化，造成丙烯酸选择性与无掺杂的 MoVTeNb 复合氧化物催化剂的选择性相比，丙烯酸选择性下降。因此，探究适度酸性的催化剂是我们今后的工作重点。

4 结论

在 MoVTe 复合氧化物催化剂中添加 Nb 组分时,可以稳定催化剂表面起重要作用的 Te 元素含量,进而增加了催化剂中活性组分 $\text{TeMo}_5\text{O}_{16}$ 含量,使得催化剂对丙烯酸的选择性明显提高,其中通过调变不同 Nb/Mo 比,在 Nb/Mo = 0.65 时,催化剂效果最佳. 向 Nb/Mo = 0.65 的催化剂中掺杂硼、铁、铈、钨 4 种元素,铁、铈、钨的加入在催化剂体系形成的新晶相,导致催化剂还原温度升高,不利于丙烯一步氧化制备丙烯酸反应,从而丙烯转化率和丙烯酸选择性不同程度降低;掺杂酸性元素硼后,催化剂体系晶相没有明显变化,但增加了催化剂表面酸性,从而有效增加活性位点 $\text{Te}^{4+}=\text{O}$ 到 $\cdot\text{Te}^{3+}-\text{O}\cdot$ 的数量,使得丙烯转化率大幅度提高,丙烯转化率为 89.8%,丙烯酸收率为 64.8%.

参考文献:

- [1] Liu Xiao-fei(刘肖飞), Ge Han-qing(葛汉青), Wang Feng(王峰), *et al.* Study on the catalyst for propylene oxidation to acrylic acid(丙烯氧化制备丙烯酸催化剂研究)[J]. *Contemporary Chem Ind*(当代化工), 2012, **41**(7): 698-711.
- [2] Bao Yan(鲍艳), Ma Jian-zhong(马建中), Li Na(李娜). Preparation and properties of super absorbent acrylic resin(丙烯酸类高吸水树脂的制备及性能研究)[J]. *Function Materials*(功能材料), 2011, **42**(4): 693-695.
- [3] Weng Wei-zheng(翁维正), Wan Hui-lin(万惠霖), Dai Shen-jun(戴深峻), *et al.* Catalytic performance of Bi-Mo-Fe complex oxide catalysts for the selective of propylene. (丙烯选择氧化铋钼铁复合氧化物催化剂组成、结构及性能的研究)[J]. *J Mol Catal (China)*(分子催化), 1993, **7**(5): 339-346.
- [4] Lai Qun-ping(赖群萍), Wan Hui-lin(万惠霖), Yi Xiao-dong(伊晓东), *et al.* Promotion effect of Mn on the Mo-Bi-Fe-Co-Cs-K composite oxide catalysts for selective oxidation of isobutene to methacrolein(Mn 对异丁烯选择氧化制甲基丙醛 Mo-Bi-Fe-Co-Cs-K 复合氧化物催化剂的促进作用及其机理)[J]. *J Mol Catal (China)*(分子催化), 2012, **26**(1): 10-18.
- [5] Jekewitz T, Blickhan N, Endres S, *et al.* The influence of water on the selective oxidation of acrolein to acrylic acid on Mo/V/W-mixed oxides [J]. *Catal Commun*, 2012, **20**: 25-28.
- [6] Bettahar M M, Costentin G, Savary L, Lavalley J C. On the partial oxidation of propane and propylene on mixed metal oxide catalysts [J]. *Appl Catal A: Gen*, 1996, **145**: 1-148.
- [7] Deng Qian(邓谦), Yu Chang-lin(余长林), Cai Tie-jun(蔡铁军), *et al.* Study on selective oxidation of propene over CsMPVAsMoO/a-Sb₂O₄ heteropoly-compound catalysts(CsMPVAsMoO/a-Sb₂O₄ 杂多化合物对丙烯选择性催化氧化的研究)[J]. *J Mol Catal (China)*(分子催化), 2003, **17**: 444-449.
- [8] Mao Xuan(毛萱), Wang Hao. Heteropoly acid catalysts for selective oxidation of propene to acrylic acid(丙烯选择氧化制丙烯酸杂多酸催化剂的探索)[J]. *J Mol Catal (China)*(分子催化), 2000, **14**(5): 384-387.
- [9] Cai Tie-jun(蔡铁军), Yu Chang-lin(余长林), Peng Zhen-shan(彭振山), *et al.* Study on the effects of transition metal cations on the oxidation ability of the HPAs-MoVO heteropoly acid(过渡金属离子对 HPAsMoVO 杂多酸的氧化性能的影响)[J]. *J Mol Catal (China)*(分子催化), 2006, **20**(4): 326-329.
- [10] Vitry D, Morikawa Y, Dubois J L, *et al.* Mo-V-Te-(Nb)-O mixed metal oxides prepared by hydrothermal synthesis for catalytic selective oxidations of propane and propene to acrylic acid[J]. *Appl Catal A*, 2003, **251**: 411-424.
- [11] Grasselli R K, Lugmair C G, Volpe. Jr A F. Inhibition of propylene oxidation to acrylic acid by amorphous overlayers on MoV(Nb)TeO based M2 [J]. *Catal Lett*, 2008, **126**: 231-240.
- [12] Grasselli R K, Lugmair C G, Volpe. Jr A F, *et al.* Doping of MoVNbTeO (M1) and MoVTeO (M2) phases for selective oxidation of propane and propylene to acrylic acid[J]. *Top Catal*, 2008, **50**: 66-73.
- [13] Gulians. V V, Bhandari, Rishabh, *et al.* Bulk mixed Mo-V-Te-O catalysts for propane oxidation to acrylic acid [J]. *Appl Catal A*, 2004, **274**: 123-132.
- [14] Yang Wei-zhen(杨维慎), Wang Hong-xin(王红心), *et al.* CN[P]. 101722017, 2010.
- [15] Botella P, Solsona P, Mifsud A, *et al.* The preparation, characterization, and catalytic behavior of MoVTeNbO catalysts prepared by hydrothermal synthesis[J]. *Catal Lett*, 2002, **209**: 445-455.
- [16] Botella P, Solsona B, Matinez A A, *et al.* Selective oxidation of propane to acrylic acid on MoVNbTe mixed oxides catalysts prepared by hydrothermal synthesis[J]. *Catal Lett*, 2001, **74**: 149-154.
- [17] Grasselli R K, Lugmair C G, Volpe. Jr A F, *et al.* En-

- hancement of acrylic acid yields in propane and propylene oxidation by selective P doping of MoV (Nb) TeO-based M1 and M2 catalysts[J]. *Catal Today*, 2010, **157**: 33–38.
- [18] Lin M M. Complex metal-oxide catalysts for selective oxidation of propane and derivatives: I. Catalysts preparation and application in propane selective oxidation to acrylic acid[J]. *Appl Catal A*, 2003, **250**(2): 305–318.
- [19] Aixin Xu, Yang Wang, Weimin Lu, *et al.* An outstanding Cr-doped catalyst for selective oxidation of propane to acrylic acid[J]. *Chin J Catal*, 2013, **34**: 2183–2191.
- [20] Deniau B, Millet J M M, Lorient S, *et al.* Effect of several cationic substitutions in the M1 active phase of the MoVTeNbO catalysts used for the oxidation of propane to acrylic acid[J]. *J Catal*, 2008, **260**: 30–36.
- [21] Cheng Yue-hong (程月红), Jiang Heng (姜恒), Gong Hong (宫红). Synthesis and characterization of niobic acid (铌酸的制备与表征)[J]. *Industrial Catalysis* (工业催化), 2011, **19**: 50–52.
- [22] Pei Su-peng (裴素鹏). VO_x-MCF catalysts prepared by two-solvents impregnation and application in the selective oxidation of propane (双溶剂浸渍法制备 VO_x-MCF 催化剂及丙烷选择氧化)[J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2012, **26**(2): 127–134.
- [23] Ueda W, Vitry D, Dubois J L, *et al.* Key aspects of crystalline Mo-V-O-based catalysts active in the selective oxidation of propane[J]. *Res Chem Intermed*, 2006, **32**(34): 217–233.
- [24] Botella P, Solsona B, Oliver J M, *et al.* The selective oxidation of propane on Mo-V-Te-Nb-O catalysts the influence of Te-precursor[J]. *Catal Today*, 2003, **81**: 87–94.
- [25] Balcells E, Borgmeier F, Lintz H G, *et al.* Partial oxidation of propane to acrylic acid at a Mo-V-Te-Nb-oxide catalyst[J]. *Appl Catal A*, 2004, **266**: 211–221.

Effect of Nb, B Doping on MoVTe Catalyst for One-step Selective Oxidation of Propylene to Acrylic Acid

LI Shuang-ming¹, SHAO Hui¹, XU Lei-lei¹, CHEN Can¹, MA Jing-shu¹, LIU Qian²,
SAN Xiao-guang¹, LI Wen-xiu¹, Noritatsu TSUBAKI^{3*}, YU San-san^{1*}

(1. College of Chemical Engineering, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, China;

2. Dalian Institute of Chemical Physics Chinese Academy of Sciences SYN ENERGY TECHNOLOGY CO. LTD.

Dalian 116021, China;

3. Department of Applied Chemistry, School of Engineering, University of Toyama, Toyama 930-8555, Japan)

Abstract: MoVTe catalyst was prepared using co-precipitation method and its catalytic performance for one step oxidation of propylene to acrylic acid was then investigated. XRD, ICP, EDS, H₂-TPR and NH₃-TPD characterization techniques were applied to confirm the structures and surface properties of catalysts. Results showed that the appropriate amount of Nb doping could improve the selectivity of MoVTe catalyst for acrylic acid significantly, in which the selectivity and yield of acrylic acid were increased from 34.1% and 24.7% to 83.5% and 48.8% respectively. This is because the Nb atom could enhance the stability of Te atom on the surface of the catalyst, which played an important role for producing acrylic acid. In addition, on the basis of Nb doping, B doping could increase the amount of active sites of Te⁴⁺=O ↔ ·Te³⁺—O·, which could subsequently increase the propylene conversion. Results showed the highest propylene conversion and yield of acrylic acid was 89.8% and 64.8%, respectively.

Key words: propylene; one-step selective oxidation; doping; catalyst; acrylic acid