

## MoVO<sub>x</sub> 催化甘油选择性氧化性能研究

于晓君, 李双明\*, 张思琪, 苏天月, 于三三\*, 张嘉欣  
(沈阳化工大学 化学工程学院, 辽宁 沈阳 110142)

**摘要:** 通过添加亮氨酸/谷氨酸制备了 MoVO<sub>x</sub> 复合金属氧化物, 考察了亮氨酸/谷氨酸添加浓度对 MoVO<sub>x</sub> 晶相组成及含量的影响. 将制备的 MoVO<sub>x</sub> 用于催化甘油选择性氧化性能研究. 研究表明, 添加亮氨酸/谷氨酸能够抑制产物中 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的生成. 与谷氨酸相比, 添加亮氨酸可以进一步减少产物中 MoO<sub>3</sub> 的含量. 此外, 当添加谷氨酸摩尔比为 Mo : V : Glu = 1 : 1 : 0.5 时制备的 MoVO<sub>x</sub> 呈现出特殊的多层片状结构, 该样品 (Mo/V/Glu-0.5) 在催化甘油选择性氧化反应中表现出优异的性能, 当催化反应温度为 340 °C 时, 甘油的转化率为 98.17%, 丙烯醛和丙酮选择性分别为 45.96% 和 34.84%. 此时, 体系中 MoV<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 和 MoO<sub>3</sub> 的含量分别为 65.56% 和 34.44%, 表明 MoVO<sub>x</sub> 催化甘油选择性氧化反应中 MoV<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 和 MoO<sub>3</sub> 具有明显的协同效应.

**关键词:** MoVO<sub>x</sub> 复合金属氧化物; 晶相组成; 调控; 催化甘油氧化

**中图分类号:** O643.32

**文献标志码:** A

**DOI:** 10.16084/j.issn1001-3555.2024.02.006

随着双碳战略的逐步推进, 解决化石能源的不可再生及短缺问题迫在眉睫<sup>[1]</sup>. 以生物质基质作为原料, 生产具有高附加值化学品的研究成为热点话题, 并引起了广泛关注. 在医学、食品工业、涂料工业、化妆品、纺织及印染工业、造纸等工业中甘油都被广泛使用<sup>[2-3]</sup>. 然而甘油作为生物柴油生产过程中的主要副产物<sup>[4-5]</sup>, 它的产量也会随着人们对于生物柴油的需求量的增加而呈现逐步增加的趋势<sup>[6]</sup>, 并且其作为一种被广泛用于各工业生产中的原料, 经济价值也在不断提高, 发展前景十分广阔<sup>[7-14]</sup>. 此外, 充分利用生物柴油也将有助于生物柴油的生产和开发. 由于甘油产量会随生物燃料的产量逐步增加, 故而探究一种甘油的新应用将是十分重要的问题.

迄今为止, 许多研究方法使甘油转化为各种产物, 例如: 水解、脱水、乙酰化以及氧化等. 丙烯醛作为甘油脱水氧化的高附加值产物之一, 可通过甘油氧化脱水来获得丙烯醛, 从而可以满足市场对于丙烯醛逐年增加的需求量<sup>[15]</sup>. 故而关于甘油的研究是

提高生物柴油生产价值的有效手段. 目前为止已有多种技术应用于甘油转化之中, 丙烯醛是化工生产中重要的合成中间体, 其聚合物被广泛应用于有机合成及树脂生产. 现如今, 有大量常用于氧化甘油的催化剂<sup>[16-20]</sup>, 如金属氧化物<sup>[21-25]</sup>、杂多酸等物质, 但依据现有研究成果可以发现, 杂多酸拥有相对过多的酸性位点, 酸性位点过多会导致催化的过程中产生相对较多的氧化产物, 例如二氧化碳等物质, 这将在较大程度上减少了丙烯醛的选择性, 并且此反应容易导致碳沉积, 而过多碳的沉积则会造成催化作用减小, 并在很大程度上降低了催化剂的寿命. 而金属氧化物的结构含有相对适当的酸性位点和氧化还原位点及独特的晶格氧优势, 在生产过程中还会产生更大的热稳定性.

其中, 过渡金属 Mo、V 金属元素具有较为适中的氧化还原能力, 在甘油等物质的催化转化中具有较好的催化性能. 根据研究表明, MoVO<sub>x</sub> 复合金属氧化物催化剂在甘油的催化转化反应中具有广泛的

收稿日期: 2023-11-09; 修回日期: 2023-12-21.

**基金项目:** 沈阳市中青年科技创新人才支持计划 (RC210184); 辽宁省“兴辽英才计划”科技创新领军人才项目 (XLYC2002001); 辽宁省应用基础研究计划项目 (2023JH2/101300243); 辽宁省教育厅基本科研项目 (JYTMS20231497)(Shenyang Young and Middle-aged Science and Technology Innovation Talents Support Program (RC210184); Liaoning Province "Xingliao Talent Plan" Science and Technology Innovation Leading Talent Project (XLYC2002001); Applied Basic Research Program of Liaoning Province (2023JH2/101300243); Basic Research Projects of Liaoning Provincial Department of Education (JYTMS20231497)).

**作者简介:** 于晓君 (1999-), 女, 硕士研究生, 研究方向为复合金属氧化物制备及催化性能. E-mail: 953766174@qq.com (Yu Xiao-jun (1999-), female, master degree candidate, mainly engaged in research of preparation and catalytic properties of composite metal oxides. E-mail: 953766174@qq.com).

\* 通信联系人, E-mail: lishuangming@syuct.edu.cn; ssyu@syuct.edu.cn.

应用,但由于 Mo 离子会因制备方法的影响导致其呈现不同的电子态,会对催化剂的性能产生影响.其中氨基酸作为小分子物质广泛存在于动植物中,并且氨基酸可以与金属离子发生螯合反应,促进  $\text{MoVO}_x$  复合金属氧化物催化剂的生成<sup>[26]</sup>.在光电催化的催化剂中,可以通过加入氨基酸提高催化剂的活性,但在甘油的氧化应用方面的研究却寥寥无几.

通过改变加入氨基酸的比例制备  $\text{MoVO}_x$  复合金属氧化物催化剂,并应用于甘油的催化转化.通过多种表征及性能测试,进一步研究摩尔比对  $\text{MoVO}_x$  复合金属氧化物催化剂的结构及性能的影响.实验表明,与其他研究相比,添加氨基酸后甘油的转化率及丙烯醛和丙酮的选择性较高,且表现出较高的稳定性.

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备

按照摩尔比称取一定量的偏钒酸铵、四水合钼酸铵及亮氨酸(Leu)/谷氨酸(Glu),并溶于 30 mL 的去离子水中,并在 80 °C 下搅拌 1 h 使其混合均匀得到前驱液.前驱液通过旋蒸的方法将水分蒸干后放入 70 °C 的烘箱中 12 h 后得到催化剂前驱体.将催化剂前驱体在空气氛围于 500 °C 的条件下煅烧 2 h,冷却后得到催化剂样品.表 1 为催化剂的样品名称及摩尔比数据.

表 1  $\text{MoVO}_x$  样品的命名及制备比例

Table 1 Nomenclature and preparation ratio of  $\text{MoVO}_x$  samples

Samples	Mo : V : Amino acid (molar ratio)
Mo/V/Leu-0.1	Mo : V : Leu = 1 : 1 : 0.1
Mo/V/Leu-0.5	Mo : V : Leu = 1 : 1 : 0.5
Mo/V/Leu-1.0	Mo : V : Leu = 1 : 1 : 1.0
Mo/V/Glu-0.1	Mo : V : Glu = 1 : 1 : 0.1
Mo/V/Glu-0.5	Mo : V : Glu = 1 : 1 : 0.5
Mo/V/Glu-1.0	Mo : V : Glu = 1 : 1 : 1.0
Mo/V	Mo : V = 1 : 1

### 1.2 催化剂表征

X 射线衍射在物质分析方法中属于最有效的方法并且其应用最为广泛.荷兰帕纳科公司生产的瑞影(Empyrean)X 射线衍射仪用于所制催化剂样品 X 射线衍射测试(XRD).选择的是  $\text{Cu K}\alpha$  射线,管电压为 40 kV,管电流为 40 mA,扫描速度为  $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ ,

2 $\theta$  扫描范围为  $5^\circ \sim 80^\circ$ .催化剂的形貌与结构(SEM)是由日本公司生产的 Hitachi-7800 型场发射扫描电镜进行分析,工作电压 10 kV.比表面积测试(BET)是在北京彼奥德电子技术有限公司所生产的 SSA-4300 型号的孔隙比表面积分析仪中进行. $\text{H}_2$ -TPR 分析测试是在美国 Quantachrome chembet pulsar 化学吸附分析仪装置中进行,催化剂使用量为 0.100 0 g.首先将 He 气氛下升温,待温度达到 500 °C 并保持 0.5 h,以此来脱除二氧化碳等物质,而后待温度下降至 100 °C 之后,立即将混合气体切换至 10%( $\phi$ )  $\text{H}_2/\text{Ar}$ ,并且保持  $10^\circ \text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  升温至 900 °C,并用 TCD 检测尾气.

### 1.3 性能测试

$\text{MoVO}_x$  复合金属氧化物催化剂用于催化转化生物质甘油.该测试在管式固定床微型反应器中进行,反应管的长 400 mm,管的直径为 8 mm.具体步骤如下:称取 0.6 g  $\text{MoVO}_x$  复合金属氧化物催化剂,并加入等质量的石英砂混合均匀后,装入管式反应器中.将 10%(质量分数)的甘油水溶液通过蠕动泵以  $0.05 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  的流速进入汽化炉中,汽化后与空气混合,待流速与温度均稳定后进行接样.对反应后的样品通过配备 TCD 检测器的气相色谱进行分析;对甘油采用高效液相色谱进行定量分析.

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 分析

图 1(a) 为添加不同比例氨基酸制备的  $\text{MoVO}_x$  催化剂样品的 XRD 结果.根据图 1(a) 可见,样品均由  $\text{MoV}_2\text{O}_8$  (PDF 74-0050,  $2\theta=9.1^\circ, 18.35^\circ, 21.75^\circ, 23.5^\circ, 23.6^\circ, 24.95^\circ, 27.65^\circ, 28.3^\circ, 28.55^\circ, 33.25^\circ, 33.9^\circ$ ) 及  $\text{MoO}_3$  (PDF 76-1003,  $12.85^\circ, 15.45^\circ, 20.65^\circ, 25.95^\circ, 26.45^\circ, 27.9^\circ, 31.35^\circ, 32.75^\circ, 39.45^\circ, 46.35^\circ$ ) 组成.根据图 1(b) Maud 分析可知,未添加氨基酸的  $\text{MoVO}_x$  催化剂中含有  $\text{V}_2\text{O}_5$  晶相,但添加氨基酸后发现样品中  $\text{V}_2\text{O}_5$  消失,可能是因为氨基酸加入抑制了  $\text{V}_2\text{O}_5$  的生成.样品 1~3 随着 Leu 浓度增加  $\text{MoV}_2\text{O}_8$  含量先增后减,在  $n(\text{Mo}) : n(\text{V}) : n(\text{Leu})$  为 1 : 1 : 0.5 时,  $\text{MoV}_2\text{O}_8$  的晶相含量最高,可以达到 96.5%,在  $n(\text{Mo}) : n(\text{V}) : n(\text{Leu})$  为 1 : 1 : 0.1 或 1 : 1 : 1.0 时,  $\text{MoV}_2\text{O}_8$  晶相含量在 90% 左右.而样品 4~6 随着 Glu 浓度的增加,  $\text{MoV}_2\text{O}_8$  含量不断减少,在  $n(\text{Mo}) : n(\text{V}) : n(\text{Glu})$  比例为 1 : 1 : 0.1 时,  $\text{MoV}_2\text{O}_8$  的晶相含量最高,可以达到 76.4%,随着

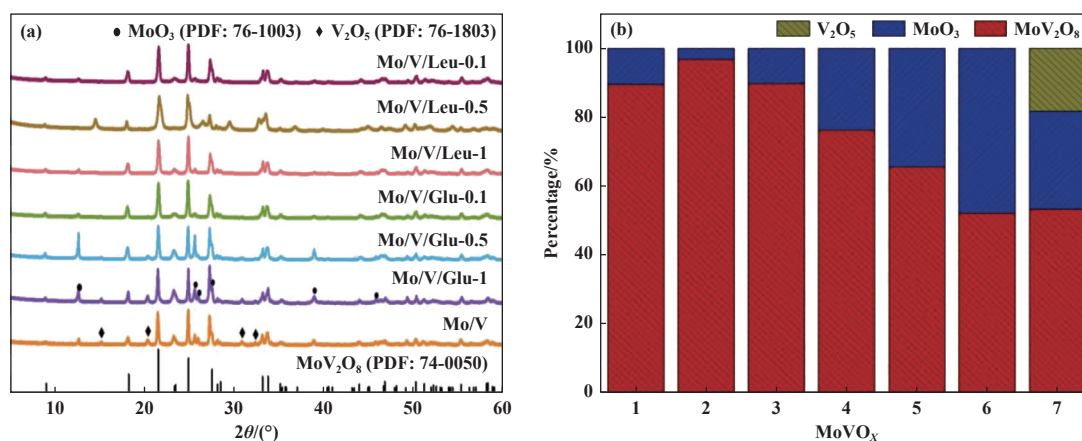


图1 添加不同氨基酸制备的 MoVO<sub>x</sub> 样品的 (a)XRD 谱图和 (b) 晶相含量

Fig.1 (a) XRD spectra and (b) crystalline content of MoVO<sub>x</sub> samples prepared with different amino acids

(MoVO<sub>x</sub>, x = 1: Mo/V/Leu-0.1; 2: Mo/V/Leu-0.5; 3: Mo/V/Leu-1.0; 4: Mo/V/Glu-0.1; 5: Mo/V/Glu-0.5; 6: Mo/V/Glu-1.0; 7: Mo/V)

Glu 摩尔比的增加 MoV<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 的含量呈下降趋势. 综上所述, 这是因为 Glu 在结构上比 Leu 多了一个羧基促使 Mo 原子或 V 原子反应形成了两个环状结构使得 MoO<sub>3</sub> 的含量增加.

## 2.2 SEM 和 TEM

如图 2(a)–(f) 分别为添加不同种类的氨基酸和浓度制备的 MoVO<sub>x</sub> 复合金属氧化物催化剂的 SEM 图. 如图 2(a)–(c) 随着亮氨酸的增加 MoVO<sub>x</sub> 复合金属氧化物催化剂的形貌长分体块状结构逐渐增加且由团聚变得均匀分散, 而浓度再一次增加后片状结构增加. 如图 2(d)–(f) 可知随着谷氨酸的浓度的增加 MoVO<sub>x</sub> 复合金属氧化物催化剂的形貌由分散均匀的块状结构, 逐渐变成团聚的不规则块状结构. 如图 2(g) 为未添加氨基酸所制备催化剂的形貌图, 由图可见, 催化剂形貌包含棒状结构、片状结构等, 所包含的形貌较为复杂. 如图 2(h) 为 Mo/V/Glu-0.5 样品的 TEM 图, 可推测 MoO<sub>3</sub> 为片状结构, MoV<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 呈现长方体结构, 而随着谷氨酸浓度的增大, 样品中 MoO<sub>3</sub> 含量逐渐增高, 片状结构逐渐增多呈堆叠状. 综上所述, SEM 结果与 XRD 的结果一致. 而 MoV<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 的催化剂结构活性晶面暴露空气中的表面积较大, 导致催化剂的氧化能力较强, 性能较差. 可以得出结论, 氨基酸含量的增加可以改变晶相结构. 由图 2(i) 可以观察到, Mo/V/Glu-0.5 样品的晶格间距为 0.24 nm. 对于 Mo/V/Glu-0.5 样品的表面元素分析如图 2(j) 所示, Mo、V、O 含量分别为 22.33%、0.74%、76.93%, 氨基酸的浓度对 Mo 元素的含量有显著影响. 由 Mo/V/Glu-0.5 样品的 EDS

元素映射分析 (图 2(k)–(n)) 可以观察到, 3 种元素在催化剂中分布均匀.

## 2.3 FT-IR 红外光谱

图 3 为添加不同种类氨基酸制备的 MoVO<sub>x</sub> 复合金属氧化物的光谱图. 与未添加氨基酸相比添加氨基酸后样品中没有出现 V—O 的峰, 这是由于, 添加氨基酸后体系中 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 消失了. 图中添加氨基酸后 Mo=O 和 Mo—O 的峰面积变小, 这是因为添加氨基酸后体系中 MoO<sub>3</sub> 的含量降低. 样品 Mo/V/Leu-0.5 和样品 Mo/V 对比发现, 512~547 cm<sup>-1</sup> 处为 Mo—O—V 的峰<sup>[27]</sup>, 其强度增加是因为体系中 MoV<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 的含量增加导致的. 因此, 随着氨基酸添加量的增加, V—O 随之断裂, 导致 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 未生成.

## 2.4 BET 测试分析

添加不同比例氨基酸合成 MoVO<sub>x</sub> 的比表面积、孔容积和孔半径结果如表 2 所示. 由 Mo/V/Leu-0.1、Mo/V/Leu-0.5、Mo/V/Leu-1.0 可见, 当催化剂中 MoV<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 含量较多可导致催化剂的比表面积、孔容积、孔半径较小. 由 Mo/V/Glu-0.1、Mo/V/Glu-0.5、Mo/V/Glu-1.0 可见, 催化剂的比表面积随谷氨酸浓度的增加而减小, 这可能是由于随着浓度增大棒状结构逐渐减少, 片状结构逐渐团聚成块状结构. Mo/V/Glu-0.1 的孔容积较大是由于其相对独特的棒状与片块状混合结构, 而 Mo/V/Glu-0.1 和 Mo/V/Glu-0.5 因片状结构随着浓度增大逐渐团聚使得孔容积较小. 而 Mo/V/Glu-0.5 的孔半径较小也是由于其独特的多层片状结构. 未添加氨基酸的催化剂比表面积及总孔容积明显偏小.

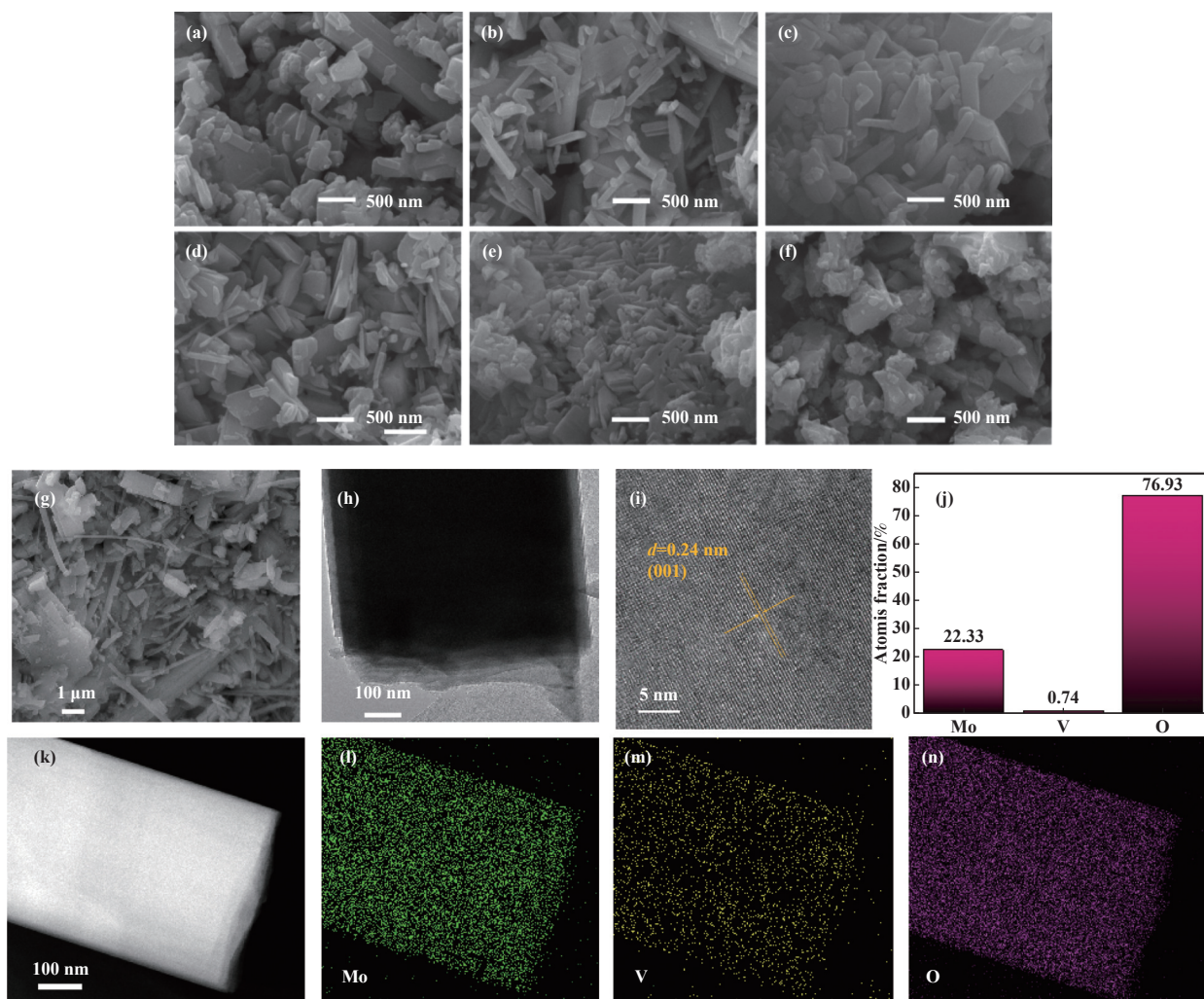


图 2 不同条件下制备  $\text{MoVO}_x$  复合金属氧化物催化剂的 SEM 图 ((a)–(g)) 及样品 Mo/V/Glu-0.5 的 TEM 图 ((h)–(i))、表面元素含量 (j) 和 mapping 图 ((k)–(n))

Fig.2 (a)–(g) SEM images of  $\text{MoVO}_x$  composite metal oxide catalysts prepared under different conditions, (h)–(i) TEM images, (j) surface element content, and (k)–(n) full element mapping of sample Mo/V/Glu-0.5

(a) Mo/V/Leu-0.1; (b) Mo/V/Leu-0.5; (c) Mo/V/Leu-1.0; (d) Mo/V/Glu-0.1; (e) Mo/V/Glu-0.5; (f) Mo/V/Glu-1.0; (g) Mo/V

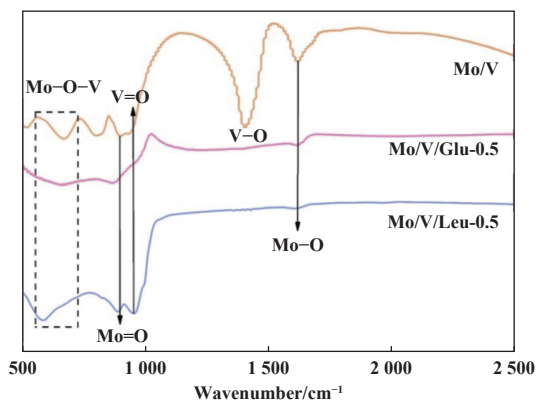


图 3  $\text{MoVO}_x$  复合金属氧化物催化剂的 FT-IR 光谱图

Fig.3 FT-IR spectra of  $\text{MoVO}_x$  composite metal oxide catalyst

表 2 添加不同比例氨基酸合成的  $\text{MoVO}_x$  催化剂比表面积 ( $S_{\text{BET}}$ )、孔容积 ( $V_{\text{Pore}}$ ) 和孔半径 ( $A_{\text{Pore}}$ )

Table 2 Specific surface area ( $S_{\text{BET}}$ ), pore volume ( $V_{\text{Pore}}$ ) and pore radius ( $A_{\text{Pore}}$ ) of  $\text{MoVO}_x$  catalysts synthesized by adding different ratios of amino acids

Catalysts	$S_{\text{BET}}$ /( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	$V_{\text{Pore}}$ /( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	$A_{\text{Pore}}$ / nm
Mo/V/Leu-0.1	9.25	0.12	24.94
Mo/V/Leu-0.5	9.15	0.07	15.81
Mo/V/Leu-1.0	10.84	0.11	21.10
Mo/V/Glu-0.1	10.92	0.12	22.27
Mo/V/Glu-0.5	8.12	0.07	16.06
Mo/V/Glu-1.0	8.02	0.08	21.10
Mo/V	4.80	0.04	16.42

## 2.5 H<sub>2</sub>-TPR 测试分析

为探究制备条件对 MoVO<sub>x</sub> 样品还原性的影响,进行了 H<sub>2</sub>-TPR 分析,结果如图 4 所示.在氢气还原过程中,还原峰温度的高低反映了内部晶格氧迁移

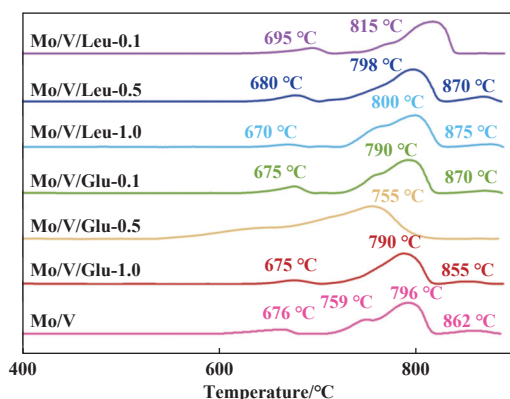


图 4 不同条件下合成 MoVO<sub>x</sub> 样品 H<sub>2</sub>-TPR 谱图

Fig.4 H<sub>2</sub>-TPR spectra of synthetic MoVO<sub>x</sub> samples under different conditions

速度的大小.每个样品在 630~840 °C 的范围都存在广泛的还原峰,与 Mo<sup>6+</sup>和 V<sup>5+</sup>的还原有关.位于 620~740 °C 具有的还原峰,与 V<sup>5+</sup>→V<sup>3+</sup>有关,位于 750~840 °C 的还原峰,与 Mo<sup>6+</sup>→Mo<sup>4+</sup>有关<sup>[28-29]</sup>.由 Mo/V/Leu-0.1、Mo/V/Leu-0.5、Mo/V/Leu-1.0 可明显看出加入亮氨酸时在 800 °C 左右以后还原峰面积出现明显增加趋势,而由 Mo/V/Glu-0.1、Mo/V/Glu-0.5、Mo/V/Glu-1.0 可见加入谷氨酸时所需还原温度较低.随着制备温度升高,位于 750~840 °C 的还原峰面积明显增加,这可能也是 Mo/V/Glu-0.5 样品催化性能优于其他组的原因.且此样品无其他的明显的还原峰,也说明了此样品在 755 °C 左右还原能力最强.未添加氨基酸的催化剂还原峰增多,添加氨基酸后部分还原峰前移.由此可见,改变催化剂制备的温度和加入氨基酸的摩尔比例,催化剂的氧化还原能力发生了显著的变化.

## 2.6 性能测试

表 3 为在总空速 28.40 mL·h<sup>-1</sup>,反应温度为 300~360 °C 条件下甘油催化转化性能数据.对照分析可知,样品 Mo/V/Glu-0.5 反应温度为 340 °C 时选择性较高(丙烯醛 45.96%,丙酮 34.84%),甘油转化率为 98.17%.样品 Mo/V/Leu-0.1 和 Mo/V/Leu-0.5 中无丙酮生成,而样品 Mo/V/Leu-1.0 只有少量丙酮生成,可见在一定范围内亮氨酸的浓度越高,制备的 MoVO<sub>x</sub> 复合金属氧化物催化剂所暴露的活性晶

表 3 MoVO<sub>x</sub> 在不同条件下催化甘油氧化的催化性能表

Table 3 Catalytic performance of MoVO<sub>x</sub> for catalytic glycerol oxidation under different conditions

Catalysts	Reaction temperature /°C	Glycerol conversion /%	Selectivity /%	
			Acrolein	Acetone
Mo/V/Leu-0.1	300	96.68	34.95	0
	320	96.97	38.84	0
	340	93.65	36.21	0
Mo/V/Leu-0.5	360	92.52	37.78	0
	300	94.35	39.91	0
	320	92.13	39.70	0
Mo/V/Leu-1.0	340	94.69	38.87	0
	360	92.88	35.10	0
	300	74.77	34.61	2.05
Mo/V/Glu-0.1	320	74.56	41.70	3.17
	340	67.51	42.80	1.91
	360	66.05	31.89	3.39
Mo/V/Glu-0.5	300	81.89	45.60	30.47
	320	83.76	45.00	30.44
	340	86.54	44.58	31.75
Mo/V/Glu-1.0	360	85.86	44.07	30.42
	300	96.95	40.43	33.76
	320	93.67	43.23	35.33
Mo/V	340	98.17	45.96	34.84
	360	92.02	40.93	31.95
	300	71.95	41.15	31.03
Mo/V	320	71.43	45.22	33.51
	340	74.87	48.72	33.29
	360	70.62	46.23	30.91
Mo/V	300	34.04	15.05	10.33
	320	29.44	15.06	12.16
	340	31.36	16.41	12.43
Mo/V	360	30.78	15.20	10.12

面对丙酮的生成有促进作用;样品丙烯醛的选择性最高为 45.96% 丙酮的选择性最高为 35.33%.未添加氨基酸的催化剂甘油转化率及丙烯醛和丙酮的选择性明显降低.这是因为当添加谷氨酸时,Mo/V/Glu-0.5 时的催化剂为多层片状堆积形成的块状结构,促进了丙烯醛和丙酮的生成.随着浓度的增加,添加谷氨酸的催化剂结构由棒状逐渐均匀变化为块状结构,使得催化剂的性能相对稳定.

### 3 结论

探究了氨基酸对  $\text{MoVO}_x$  复合金属氧化物的结构导性作用, 讨论了催化剂用于甘油的选择性氧化制丙烯醛及丙酮催化性能. 研究发现, 通过改变氨基酸的种类及浓度对  $\text{MoVO}_x$  复合金属氧化物催化剂的晶相组成及性能产生显著的影响. 其中样品 Mo/V/Leu-0.5 中  $\text{MoV}_2\text{O}_8$  含量最高, 可达 96.48%. 而随着氨基酸浓度的增加导致  $\text{MoVO}_x$  复合金属氧化物催化剂中  $\text{MoO}_3$  的含量逐渐增加. 在催化性能方面, 样品 Mo/V/Glu-0.5, 在氧气流速为  $5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , 反应温度为  $340 \text{ }^\circ\text{C}$  时选择性较高, 丙烯醛可达 45.96%, 丙酮可达 34.84%. 甘油的转化率为 98.17%. 整体来看, 通过添加氨基酸对  $\text{MoVO}_x$  复合金属氧化物催化剂结构  $\text{MoO}_3$  与  $\text{MoV}_2\text{O}_8$  产生协同作用, 使  $\text{MoVO}_x$  复合金属氧化物催化剂达到较高的甘油转化率及较为稳定的丙烯醛/丙酮的选择性, 因此, 可通过添加氨基酸与 Mo 和 V 原子发生螯合反应进而调控  $\text{MoVO}_x$  晶相的组成.

#### 参考文献:

- [1] a. Li D, Zhao X, Zhou Q, *et al.* Vicinal hydroxyl group-inspired selective oxidation of glycerol to glyceric acid on hydroxyapatite supported Pd catalyst[J]. *Green Energy Environ*, 2022, 7(4): 691–703.  
b. Li Zhi-qin(李志勤), Ren Xiao-xiong(任泉雄), Wang Yuan-zhe(王元哲), *et al.* Catalytic performance of UIO-66 pyrolysis  $\text{ZrO}_2$  supported CoMoS for hydrodeoxygenation of 4-methylphenol(UIO-66 热解  $\text{ZrO}_2$  负载 CoMoS 对 4-甲基酚的加氢脱氧性能)[J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2022, 36(1): 42–50.
- [2] Leoneti A B, Aragão-Leoneti V, de Oliveira S V W B. Glycerol as a by-product of biodiesel production in Brazil: alternatives for the use of unrefined glycerol[J]. *Renew Energ*, 2012, 45: 138–145.
- [3] Leung D Y C, Wu X, Leung M K H. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification[J]. *Appl Energy*, 2010, 87(4): 1083–1095.
- [4] Yellapu S K, Bharti, Kaur R, *et al.* Recent developments of downstream processing for microbial lipids and conversion to biodiesel[J]. *Bioresour Technol*, 2018, 256: 515–528.
- [5] Zhao Ya-li(赵亚俐), Sun Xun(孙逊), Yan Xiao(闫啸), *et al.* Au/MBFCN multi-component composite catalyst for low-temperature catalytic oxidation of propylene to acrolein(Au/MBFCN 多组分复合型催化剂用于低温催化氧化丙烯制丙烯醛)[J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2021, 35(6): 538–548.
- [6] Zhang J, Li X, Xu M, *et al.* Glycerol aerobic oxidation to glyceric acid over Pt/hydroxalcite catalysts at room temperature[J]. *Sci Bull*, 2019, 64(23): 1764–1772.
- [7] Feng J, Fu H, Wang J, *et al.* Hydrogenolysis of glycerol to glycols over ruthenium catalysts: Effect of support and catalyst reduction temperature[J]. *Catal Commun*, 2008, 9(6): 1458–1464.
- [8] Li S, Deng W, Li Y, *et al.* Catalytic conversion of cellulose-based biomass and glycerol to lactic acid[J]. *J Energy Chem*, 2019, 32: 138–151.
- [9] Wang L, Liu Y, Liu C, *et al.* An efficient catalytic system for the synthesis of glycerol carbonate by oxidative carbonylation of glycerol[J]. *Sci China Chem*, 2013, 56(10): 1455–1462.
- [10] Avasthi K S, Reddy R N, Patel S. Challenges in the production of hydrogen from alycerol - a biodiesel byproduct via steam reforming process[J]. *Procedia Eng*, 2013, 51: 423–429.
- [11] De Araújo M L, Correia G A, Carvalho W A, *et al.* Transformation of biomass derivatives in aqueous medium: oxidation of ethanol from sugarcane and acetol from biodiesel glycerol catalyzed by  $\text{Fe}^{3+}$ - $\text{H}_2\text{O}_2$ [J]. *Mol Catal*, 2021, 500: 111307–111307.
- [12] Zhao H, Jiang Y, Liu H, *et al.* Direct synthesis of allyl alcohol from glycerol over CoFe alloy[J]. *Appl Catal B-Environ*, 2020, 277: 119187–119187.
- [13] Liu S, Yu Z, Wang Y, *et al.* Catalytic dehydration of glycerol to acrolein over unsupported MoP[J]. *Catal Today*, 2021, 379: 132–140.
- [14] Pan M J, Wang J N, Fu W Z, *et al.* Active sites of Pt/CNT<sub>s</sub> nanocatalysts for aerobic base-free oxidation of glycerol[J]. *Green Energy Environ*, 2020, 5(1): 76–82.
- [15] Lai Qun-ping(赖群萍), Yi Xiao-dong(伊晓东), Hua Wei-qi(华卫琦), *et al.* The promoting effect and mechanism of Mn on Mo-Bi-Fe-Co-Cs-K composite oxide catalyst for selective oxidation of isobutene to methacrolein(Mn 对异丁烯选择氧化制甲基丙烯醛 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.
- [16] Hidalgo-Carrillo J, Estévez-Toledano R C, López-Tenlado F J, *et al.* Fourth generation synthesis of solketal by glycerol acetalization with acetone: A solar-light photocatalytic approach[J]. *J Taiwan Inst Chem Eng*,

- 2021, **125**: 297–303.
- [ 17 ] Possato L G, Cassinelli W H, Garetto T, *et al.* One-step glycerol oxidehydration to acrylic acid on multifunctional zeolite catalysts[J]. *Appl Catal A-Gen*, 2015, **492**: 243–251.
- [ 18 ] Ulgen A, Hoelderich W F. Conversion of glycerol to acrolein in the presence of WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> catalysts[J]. *Appl Catal A-Gen*, 2011, **400**(1/2): 34–38.
- [ 19 ] Wang F, Dubois J L, Ueda W. Catalytic dehydration of glycerol over vanadium phosphate oxides in the presence of molecular oxygen[J]. *J Catal*, 2009, **268**(2): 260–267.
- [ 20 ] Chai S H, Wang H P, Liang Y, *et al.* Sustainable production of acrolein: Investigation of solid acid-base catalysts for gas-phase dehydration of glycerol[J]. *Green Chem*, 2007, **9**(10): 1130–1136.
- [ 21 ] Daskalaki V M, Kondarides D I. Efficient production of hydrogen by photo-induced reforming of glycerol at ambient conditions[J]. *Catal Today*, 2009, **144**(1/2): 75–80.
- [ 22 ] Ruppert A M, Weinberg K, Palkovits R. Hydrogenolysis goes bio: From carbohydrates and sugar alcohols to platform chemicals[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2012, **51**(11): 2564–2601.
- [ 23 ] Pandya R, Mane R, Rode C V. Cascade dehydrative amination of glycerol to oxazoline[J]. *Catal Sci Technol*, 2018, **8**(11): 2954–2965.
- [ 24 ] Sun D, Yamada Y, Sato S, *et al.* Glycerol hydrogenolysis into useful C<sub>3</sub> chemicals[J]. *Appl Catal B-Environ*, 2016, **193**: 75–92.
- [ 25 ] Gole V L, Gogate P R. Intensification of glycerolysis reaction of higher free fatty acid containing sustainable feedstock using microwave irradiation[J]. *Fuel Process Technol*, 2014, **118**: 110–116.
- [ 26 ] Tan Y N, Lee J Y and Wang D I C. Uncovering the design rules for peptide synthesis of metal nanoparticles[J]. *J Am Chem Soc*, 2010, **132**(16): 5677–5686.
- [ 27 ] Obunai R, Tamura K, Ogino I, *et al.* Mo-V-O nanocrystals synthesized in the confined space of a mesoporous carbon[J]. *Appl Catal A-Gen*, 2021, **624**: 118294–118294.
- [ 28 ] Foo G S, Wei D, Sholl D S, *et al.* Role of Lewis and Brønsted acid sites in the dehydration of glycerol over niobia[J]. *ACS Catal*, 2014, **4**(9): 3180–3192.
- [ 29 ] 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-Gen*, 2003, **250**(2): 305–318.

## MoVO<sub>x</sub> Catalyzes Selective Oxidation of Glycerol

YU Xiao-jun, LI Shuang-ming\*, ZHANG Si-qi, SU Tian-yue, Yu San-san\*, ZHANG Jia-xin  
(School of Chemical Engineering, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, China)

**Abstract:** MoVO<sub>x</sub> complex metal oxides were prepared by adding leucine/glutamic acid, and the effects of leucine/glutamic acid concentration on the crystalline composition and content of MoVO<sub>x</sub> were investigated. The prepared MoVO<sub>x</sub> was used to catalyze the selective oxidation of glycerol. Studies have shown that the addition of leucine/glutamic acid can inhibit the production of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in the product. The addition of leucine can further reduce the amount of MoO<sub>3</sub> in the product compared to glutamate. In addition, when the molar ratio of glutamate was Mo : V : Glu=1 : 1 : 0.5, the MoVO<sub>x</sub> prepared showed a special multilayer sheet structure, and the sample (Mo/V/Glu-0.5) showed excellent performance in catalyzing the selective oxidation of glycerol, with the conversion rate of glycerol being 98.17%, and the selectivity of acrolein and acetone being 45.96% and 34.84%, respectively, when the catalytic reaction temperature was 340 °C. At this time, the contents of MoV<sub>2</sub>O<sub>8</sub> and MoO<sub>3</sub> in the system were 65.56% and 34.44%, respectively, indicating that MoV<sub>2</sub>O<sub>8</sub> and MoO<sub>3</sub> had obvious synergistic effects in the selective oxidation of glycerol catalyzed by MoVO<sub>x</sub>.

**Key words:** MoVO<sub>x</sub> composite metal oxides; crystalline phase composition; regulation; catalytic glycerol oxidation