文章编号:1001-3555(2015)01-0009-10

高比表面介孔 MoVTeNbO 催化剂的制备及其催化性能

李双明^{1,2},石倩翡¹,徐雷雷¹,张杰¹,马婧舒¹,李文秀^{1,2},于三三^{1,2,*}

(1. 沈阳化工大学化学工程学院, 辽宁沈阳 110142; 2. 辽宁省化工分离技术重点实验室, 辽宁沈阳 110142)

摘要:采用水热法添加模板剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)和配合剂柠檬酸(CA)制备了 MoVTeNbO 系列催化剂,并将其应用于丙烯一步氧化制备丙烯酸的反应.结果表明,CA的添加量对催化剂的形貌、孔结构、比表面积及催化性能具有明显的影响.当 n(CA)/n(Mo)=0.36 时,MoVTeNbO 催化剂为介孔纳米催化剂,其平均孔径为4.9 nm,具有较高的比表面积(37.8 m²/g)和较小的催化剂晶粒(粒径范围为10~16 nm),与常规水热法制备的催化剂相比,MoVTeNbO 介孔纳米催化剂的晶粒变小、催化性能得到了显著提高,丙烯一步氧化制丙烯酸的转化率可由53.9%提高至71.2%,丙烯酸收率可提高到45.8%.

关键词:丙烯;钼钒碲铌催化剂;柠檬酸;介孔纳米;丙烯酸

中图分类号: TQ426.83; 0643.3 文献标志码: A

丙烯酸(Acrylic Acid)是一种非常重要的化工 原料及合成单体,广泛应用于建材、涂料、合成树 脂、纤维等重要领域^[1].随着这些行业的迅速发 展,国内外对丙烯酸的需求持续增加,市场上出现 了供不应求的局面^[2].因此,丙烯酸的生产技术也 一直被国内外学者广为研究.丙烯酸的生产技术也 一直被国内外学者广为研究.丙烯酸的生产从 20 世纪 30 年代开始,经历了多种生产工艺,目前工业 上主要采用丙烯两步氧化法生产丙烯酸^[3-4],该方 法技术成熟、应用广泛,但其工艺较为复杂.由于 C₃(丙烷、丙烯)一步催化氧化制丙烯酸的工艺简 单,目前国内外学者针对 C₃ 一步氧化技术研究较 多,其中催化性能较好的催化剂是 MoV 系催化 剂^[5-9],但该催化剂的 C₃(如丙烯)转化率和丙烯酸 选择性尚未达到工业化要求.

目前采用常规方法制备的 MoVTeNbO 催化剂 比表面积较低^[5,10].一些研究表明,介孔纳米金属 氧化物催化剂不仅具有可变价态,还可以得到较高 的比表面积^[11-15].Florea 等^[12]分别在常规共沉淀 法和柠檬酸法的基础上加十六烷基三甲基溴化氨 (CTAB)制备 MoVTeNbO 催化剂,后者能够显著增 大催化剂的比表面积,进而提升了丙烷氨氧化的催 化活性.Trong 等^[13]和 Zou 等^[14]在水热法的基础上 添加 CTAB 和柠檬酸(CA)制备了介孔纳米 La-Co-Zr-O 催化剂,其比表面积是常规水热法制得催化剂 的4.5倍. Bell 等^[15]以介孔碳为模板制备了高比表面积 Bi_{(1-x)/3}V_{1-x}Mo_xO₄ 催化剂,与传统合成法制得的催化剂相比,该催化剂在丙烯氧化制丙烯醛的反应中,丙烯的转化率是传统合成催化剂的25倍,同时催化剂的稳定性也得到提升.

目前通过软模板剂 CTAB 合成介孔 MoVTeNbO 催化剂并用于丙烯一步氧化制丙烯酸的研究较少, 同时,合成过程中加配合剂进行优化也没有文献报 道.我们在传统水热法的基础上,通过添加模板剂 CTAB 和配合剂 CA 进行 MoVTeNbO 催化剂的制备, 并考察 CTAB 和 CA 的添加对催化剂孔结构、比表 面积、形貌以及催化性能的影响.

1 实验部分

1.1 MoVTeNbO 催化剂的制备

称取一定量钼酸铵、偏钒酸铵和二氧化碲溶于 蒸馏水,室温磁力搅拌5h,得MoVTe溶液,然后 将自制草酸铌(参照文献[16]将五氧化二铌制备成 草酸铌)溶于蒸馏水中得溶液A,再将十六烷基三 甲基溴化氨(CTAB)溶于蒸馏水中得溶液B,在剧 烈搅拌下,将制得的MoVTe溶液与上述溶液A、B 混合得到凝胶,并继续搅拌2h得到含有钼、钒、 碲和铌等组分的溶液.将该溶液转移到具有聚四氟 乙烯内衬的水热釜中,并在适当温度下水热处理

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

收稿日期: 2014-07-02;修回日期: 2014-12-27.

基金项目: 辽宁省"百千万人才工程"资助项目(2013921046).

^{*} 通讯联系人, 024-89383730, ssyu@ syuct. edu. cn.

48 h. 最后进行过滤、水洗和醇洗, 并于 100 ℃干燥 12 h. 将获得的催化剂前驱体在空气中 300 ℃下焙 烧 2 h, 然后在 N₂ 气氛中 500 ℃下焙烧 2 h, 焙烧后 的样品经研磨, 压片成型, 再破碎、筛分成粒径为 0.90~0.45 mm 的催化剂颗粒, 记为 S1.

称取一定量钼酸铵、偏钒酸铵、二氧化碲和柠 檬酸(CA)溶于蒸馏水,室温磁力搅拌5h,得 MoVTe 柠檬酸配合物,其它步骤与制备 S1 相同. 根据加入柠檬酸量的不同,将催化剂分别记为 S2, S2-1, S2-2 和 S2-3. 上述制备过程中所用化学药品 均为 AR 级,购自国药化学试剂公司.

作为对照,制备了未添加 CTAB 和 CA 的催化剂,记为 S3,具体操作为制备 S1 步骤中未加入溶液 B. 所有催化剂的组成如表1 所示.

			1000 催化加引	<u>ы</u> л,						
Table 1 Composition of MoVTeNbO catalysts										
Samula		Prepar	ative composition	of catalysts (mola	r ratio)					
Sample	Mo	V	Те	Nb	CTAB	CA				
S1	1	0.34	0.22	0.13	0.55	0				
S2	1	0.34	0.22	0.13	0.55	0.24				
S3	1	0.34	0.22	0.13	0	0				
S2-1	1	0.34	0.22	0.13	0.55	0.36				
S2-2	1	0.34	0.22	0.13	0.55	0.48				
S2-3	1	0.34	0.22	0.13	0.55	0.72				

1 MoVToNLO 催化刘的组成

1.2 催化剂表征

催化剂的 N₂ 物理吸附测试在美国康塔公司生 产的 Autosorb-iQ 型物理吸附仪上进行.测试前,样 品于120 ℃下真空处理10 h,催化剂的比表面积、 孔容及孔径分布根据吸附-脱附等温线得出. X 射 线粉末衍射(XRD)采用荷兰帕纳科公司生产的锐 影(Empyrean)X 射线衍射仪进行测试. Cu K_{α} 辐射 源(λ = 0.17902 nm), 管电压 40 kV, 管电流 40 mA,扫描范围 10°~90°, 步长为 0.01°. 催化剂 的表面形貌和颗粒大小在日本日立公司生产的 S-4800 型场发射扫描电镜(SEM)和美国 FEI 公司 生产的 TECNAI G2 F20(200 kV)场发射透射电镜 (TEM)上进行观察. 程序升温还原(H,-TPR)和程 序升温氧化(0,-TPO)实验在美国康塔公司生产的 Chembet Pulsar TPR/TPD 型化学吸附仪上进行,样 品用量100 mg, 气体流速30 mL/min, 样品温度从 室温升到 900 ℃, 升温速率 10 ℃/min. H,-TPR 以 10.0% H₂/He 混合气为还原气,采用 CuO (Aldrich, 99.99%)标定法计算催化剂的实际耗氢 量. 0,-TPO 以 3.5% 0,/He 混合气为氧化气. 采用 美国热电公司生产的 ESCALAB250 型 X 射线光电 子能谱仪(XPS)进行催化剂表面成分分析.

1.3 催化剂性能评价

在自制的常压固定床稳态连续微型反应器上对

催化剂进行催化性能评价.不锈钢管式反应器内径 为8mm、长400mm,催化剂装填量为2.0g,反应 温度为400℃.原料气由丙烯、空气和水蒸气组成, $n(C_3H_6):n(N_2):n(O_2):n(H_2O)(摩尔比)=$ 1.0:8.0:1.8:3.0,丙烯的反应空速为3.75mL/ (min・g).反应产物经冷却后分为气液两相,采用 气相色谱(Agilent 7890型气相色谱仪,美国安捷伦 科技公司)进行检测分析,检测器为TCD,载气为 高纯氢.气相产物检测采用 Porapak-Q 填充柱和 13X分子筛填充柱.液相产物检测采用 Porapok-Q 填充柱,内标法定量分析(内标物为乙醇).

2 结果与讨论

2.1 CTAB 和 CA 对 MoVTeNbO 的影响

图 1 为不同催化剂的 N₂ 吸附/脱附等温线和孔 径分布图,表 2 为不同催化剂的比表面积和孔容以 及丙烯一步催化氧化的实验结果.由图 1 及表 2 可 知,与催化剂 S3 相比,加入 CTAB 制得的催化剂 S1 比表面积较大,孔径变小,但对应孔容减小,丙 烯转化率提高了 8.4%,而 AA 的选择性则明显降 低.添加 CTAB 和 CA 的 S2 比表面积进一步增加, 孔径变小,孔容增大,丙烯的转化率和 AA 的选择 性都到了提高.说明模板剂 CTAB 和配合剂 CA 能 够改变催化剂的孔结构,最终影响催化性能.



图 1 不同催化剂的 N₂ 吸附/脱附等温线(a)和孔径分布图(b)

Fig. 1 N_2 adsorption-desorption isotherms (a) and pore size distribution (b) of different catalysts

表2不同催化剂的比表面积、	孔容和催化性能
---------------	---------

Table 2 Specific surface area, pore volume and the catalytic performance of different catalysts

Sample	$\mathrm{A}_{\mathrm{BET}}/(\mathrm{m}^2\cdot\mathrm{g}^{-1})$	Pore volume/(cc \cdot g ⁻¹)	$X(C_3H_6)/\%$	S(AA)/%	Y(AA)/%
S1	10.8	0.027	62.3	46.7	29.1
S2	18.8	0.054	65.7	62.8	41.3
S3	7.0	0.050	53.9	61.5	33.1

Reaction conditions: $n(C_3H_6) : n(N_2) : n(O_2) : n(H_2O) \pmod{1.8/3.0}$, space velocity $(C_3H_6) = 3.75 \text{ mL/} (g \cdot \min)$, reaction temperature 400 °C, AA—Acrylic Acid.

2.2 n(CA)/n(Mo)对 MoVTeNbO 的影响

图 2 为不同配合剂 CA 添加量制备的催化剂的 N₂ 吸附/脱附等温线和孔径分布图.由图 2(a)可以 看出, S2、S2-2 和 S2-3 的等温线在低压端偏 X 轴, 吸附量少,表明氮分子与催化剂之间的作用力弱; 等温线后半段明显上升,直到接近饱和蒸汽压也未 呈现吸附饱和现象. S2-1的等温线在相对压力较高 时出现吸附饱和现象,表明样品存在介孔结构,且



图 2 不同 CA 添加量制备催化剂的 N₂ 吸附/脱附等温线(a)和孔径分布图(b)

Fig. 2 N_2 adsorption-desorption isotherms (a) and pore size distribution (b) of catalysts prepared with different amounts of CA

孔径存在上限^[17].从图 2(b)可以看出,S2-1的孔 径主要集中在 2~12 nm,孔径分布均一,并且孔分 布峰面积较大,而 S2、S2-2 和 S2-3 的孔径分布出 现两个主要峰,峰面积小,孔径分布不均匀且均没 有上限.

配合剂 CA 用量不同制备的催化剂的比表面积 和孔容结果列于表 3. 由表 3 可见,随着 n(CA)/ n(Mo)的增大,催化剂的比表面积和孔容都先增大 后减小,当n(CA)/n(Mo)为0.36时,对应的催化剂 S2-1具有较大的比表面积(37.8 m²/g)和孔容(0.065 cc/g).以上结果表明,n(CA)/n(Mo)对催化剂的孔结构和比表面积有明显的影响,当n(CA)/n(Mo)为0.36时,催化剂的孔相对均匀且都集中在介孔范围之内,同时,具有较大的比表面积和孔容,说明此时的柠檬酸量为最佳配合量,配合剂过多或过少均对催化剂结构不利.

|--|

Tal	ole 3	Speci	fic su	ırface	area	and	pore	volume	of	catalysts	with	different	amounts	of	CA	ł
-----	-------	-------	--------	--------	------	-----	------	--------	----	-----------	------	-----------	---------	----	----	---

Sample	<i>n</i> (CA)/ <i>n</i> (Mo)	$A_{BET} / (m^2 \cdot g^{-1})$	Pore volume/(cc \cdot g ⁻¹)
S2	0.24	18.8	0.054
S2-1	0.36	37.8	0.065
S2-2	0.48	15.5	0.048
S2-3	0.72	12.7	0.040

2.3 n(CA)/n(Mo)对 MoVTeNbO XRD 的影响

图 3 为不同 CA 添加量制备的催化剂的 XRD 谱图. 从图可见,我们制备的催化剂含有的主要晶





相为 TeMO (TeVMoO/TeVNbMoO; M = Mo, V 和 Nb) (2θ = 22.1°、28.3°、36.4°、45.1°、50.3°), TeMo₄O₁₃(22.1°), Nb_{0.09}Mo_{0.91}O_{2.8}(22.1°、23.2°、 24.8°、28.3°、31.4°), Mo₉O₂₆(22.1°、24.8°、 36.4°), Nb₂Te₄O₁₃(24.8°、28.3°)和 3MoO₂ · Nb₂O₅(22.1°、23.2°、28.3°),这些晶相与文献 [18, 19] 报道的催化剂活性相一致.此外,还含有 ($V_{0.07}Mo_{0.93}$)₅O₁₄(22.1°、23.2°、24.8°、31.4°), MoO₂(26.1°、26.6°、36.9°、53.4°), Mo₅TeO₁₆ (28.4°、30.4°), NbO₂(26.1°)和 V_{0.95}Mo_{0.97}O₅ (33.5°) 5 种晶相,其中,(V_{0.07}Mo_{0.93})₅O₁₄和 MoO₂ 为丙烯氧化反应的非活性相^[20-22].通过比较 4 种催化剂的 XRD 图可知,当 $n(CA)/n(Mo) \leq$ 0.48 时,CA 的加入对催化剂晶相形成并无明显影 响,而当CA 的量继续增加时,则会对催化剂晶体 结构产生较大的影响(S2-3).另外,S2-1 衍射峰明 显比 S2、S2-2 和 S2-3 弱,说明当n(CA)/n(Mo)为 0.36 时,制备的样品组分晶粒较小.

2.4 n(CA)/n(Mo)对 MoVTeNbO 形貌的影响

采用 SEM 对不同 CA 添加量制备的催化剂形 貌进行了观察,结果见图4,由 SEM 照片可知,S2、 S2-2和 S2-3样品的晶粒较大,而且分布不均匀;S2-1样品晶粒相对较小,而且分布均匀.由此说明 n(CA)/n(Mo)对催化剂的形貌有很明显的影响. 为了更进一步观察 S2-1催化剂的具体形貌和晶粒 大小,对 S2-1样品进行了 TEM 测试,结果见图 5. 由 TEM 照片可知,S2-1催化剂的晶粒分布较均匀, 粒径为 10~16 nm;并存在大量蠕虫状的孔道,由孔 径分布(图 2b)可知,孔径范围为 2~12 nm,平均 孔径为 4.9 nm.以上说明 n(CA)/n(Mo)为 0.36 时,催化剂晶粒为纳米级.



图 4 不同 CA 配合剂量制备的催化剂的 SEM 图 Fig. 4 SEM images of catalysts prepared with different amounts of CA (a) S2, (b) S2-1, (c) S2-2, (d) S2-3



图 5 S2-1 催化剂的 TEM 照片 Fig. 5 TEM images of S2-1 catalyst (Solid lines represent pore size and dotted lines represent particle diameter)

2.5 n(CA)/n(Mo)对 TPR 和 TPO 的影响

图 6 为不同 CA 添加量制备的催化剂的 H₂-TPR 结果. 由图 6 可知, 4 种催化剂均有明显的两 个还原峰,根据文献报道, 504 ~ 613 ℃的还原峰可 能与 $V^{5+} \rightarrow V^{3+}$ 的还原有关,而 646 ~ 780 ℃的还原 峰则是由 $Mo^{6+} \rightarrow Mo^{4+}$ 和 Te⁴⁺ → Te⁰ 的还原引起



图 6 不同 CA 添加量制备的催化剂的 H₂-TPR 图 Fig. 6 H₂-TPR profiles of catalysts prepared with different amounts of CA

的^[23-24].此外,还原峰的温度由低到高为 S2-1< S2<S2-2<S2-3.由文献[23]可知,还原峰温度的高低与催化剂内部晶格氧移动的速度有关.上述结果说明4种催化剂中,S2-1体相内晶格氧的移动速度

最快,而 S2-3体相内晶格氧的移动速度最慢.由表 3结果可知,4种催化剂比表面积和孔容的大小顺 序为 S2-1>S2>S2-2>S2-3,与催化剂体相内晶格氧 的移动快慢顺序一致,因此可以推测催化剂不同的 比表面积和孔结构会对晶格氧在催化剂内的移动产 生不同的位阻,且较大的比表面积和孔容更有利于 晶格氧的移动.此外,通过定量计算可知,S2和 S2-1催化剂的耗氢量较为接近,分别为7.83和 7.95 mmol/g,S2-2的耗氢量最大(8.62 mmol/g), 而 S2-3 催化剂的耗氢量最小(6.80 mmol/g),说明 CA 添加量的不同还会影响催化剂体相内晶格氧的 数量,当n(CA)/n(Mo)为0.48 时,催化剂内部可 反应的晶格氧数量最多.

图 7 为不同 CA 添加量制备的催化剂的 O_2 -TPO 结果,由图 7 可知,4 种催化剂在 628 ~ 687 ℃ 范围内均出现了微弱的TPO氧化峰,由文献可知,



图 7 不同 CA 添加量制备的催化剂的 O₂-TPO 图 Fig. 7 O₂-TPO profiles of catalysts prepared with different amounts of CA

O₂-TPO 氧化峰与相应的 TPR 还原峰具有一定的对 应关系^[25].因此,根据图 6 中 H₂-TPR 峰的归属, 可认为 628 ~ 687 ℃范围内出现的峰是由 V³⁺→V⁵⁺ 以及 Mo⁴⁺→Mo⁶⁺的氧化反应引起的,即与催化剂中 低价态元素被氧化成为高价态而产生耗氧有关.此 外,4 种催化剂的 TPO 峰值具有明显的差异,这可 能与各催化剂中低价态 V 和 Mo 的含量不同有关. 但也有文献认为在此温度附近的 TPO 耗氧峰是由 催化剂表面存在少量积碳引起的^[26],根据 TPO 氧 化峰响应信号值分析以及 H₂-TPR 和 XPS 分析的佐 证,我们认为前者的可能性更大.

2.6 n(CA)/n(Mo)对 MoVTeNbO 性能的影响

图 8 为不同配合剂 CA 量制备的催化剂对丙烯

一步氧化反应的催化结果. 由图 8 可见,随着 n(CA)/n(Mo)的增大,丙烯的转化率和 AA 的选择 性都先增大后减小,当 n(CA)/n(Mo)为 0.36 时 (S2-1),丙烯的转化率和 AA 的选择性最大,这可 能与其体相内可反应晶格氧的移动速度快有关. 而 S2-2 虽然拥有最多的晶格氧数量,但由于晶格氧移 动较慢导致其催化结果明显低于 S2-1,这也说明 MoVTeNbO 催化剂中晶格氧的移动速度比数量对其 催化效果的影响更大. S2-3 丙烯的转化率和 AA 的 选择性最低,也可以从 H₂-TPR 分析结果得到解释.



Fig. 8 Catalytic performance of catalysts prepared with different amounts of CA for one step selective oxidation of propylene Reaction conditions: $n(C_3H_6) : n(N_2) : n(O_2) : n(H_2O)$ (mol) = 1.0/8.0/1.8/3.0, space velocity $(C_3H_6) =$ $3.75 \text{ mL/}(g \cdot \min)$, reaction temperature 400 °C

图 9 为催化剂的 XPS 谱以及 Mo、V、Te、Nb 4 种元素的 XPS 分峰拟合结果. 由图 9a 可知 4 种催 化剂表面 Mo 3d_{5/2}、V 2p_{3/2}、Te 3d_{5/2}和 Nb 3d_{5/2}的 结合能分别为 232.4、515.4、575.9和 206.6 eV, 与文献[27-29]报道一致. 由图 9b 可以看出 S2 表 面 Mo 元素的 3d 谱图可以分为 4 个峰,其中 Mo 3d_{5/2}(231.4 eV)和 Mo 3d_{3/2}(234.5 eV)对应于+4 价 Mo, Mo 3d_{5/2}(232.6 eV)和 Mo 3d_{3/2}(235.9 eV)则 对应于+6 价 Mo, S2-1 表面 Mo 3d_{5/2}(232.1 和 233.4 eV)和 Mo 3d_{3/2}(235.1 和 236.4 eV),均与 Mo⁶⁺相对应,说明在 S2-1 催化剂表面 Mo 元素只以 +6 价存在,S2-2 表面的 Mo 元素的 3d 谱图的分峰 拟合与 S2 相似,即 231.3和 234.6 eV 可归为 Mo⁶⁺,232.7和235.9eV则对应于Mo⁶⁺,S2-3表面





图 9 不同 CA 添加量制备的催化剂 XPS 谱和各元素分峰拟合谱图 Fig. 9 XPS spectra (a) and curve fitting spectra of each element in catalysts prepared with different amounts of CA Mo 3d (b), V 2p (c), Te 3d (d) and Nb 3d (e)

Mo 3d_{5/2}(232.3 eV)和 Mo 3d_{3/2}(235.4 eV)均为 Mo⁶⁺. 由催化剂 XPS 分析结果可知, V 元素在催化 剂表面的原子百分浓度最低,只有 0.24% ~ 0.53%,对 V 2p_{3/2} 拟合分峰(图 9c)可知 CA 添加量的不同对催化剂表面 V 元素的价态分布具有较大的影响, S2 表面 516.3 和 517.6 eV 处的峰分别与

+4 和+5 价 V 相对应, S2-1 表面结合能为 515.9 eV 处的峰可归为+3 价 V 元素, S2-2 表面 515.9 和 516.9 eV 处的峰分别为+3 和+5 价 V, S2-3 表面 515.2 和 516.2 eV 处的峰则分别对应于+3 和+4 价 V. 4 种催化剂表面 Te 元素的价态分布没有明显区 别, Te 3d_{5/2}(575.9 ~ 576.5 eV)和 Te 3d_{3/2}(586.3 ~ 586.9 eV)处的峰均对应于+4 价 Te 元素(图 9d). 由图 9e 可知, S2-1 表面 Nb 元素的 3d 谱图可以拟 合成 4 个峰, Nb 3d_{5/2} 206.3 eV 和 Nb 3d_{3/2} 209.3 eV 处的峰对应 Nb⁴⁺, Nb 3d_{5/2} 207.6 和 Nb 3d_{3/2} 210.7 eV 处的峰与 Nb⁵⁺相对应,而在其他 3 种催化剂表 面 Nb 元素的 3d 谱图可以拟合成两个峰, Nb 3d_{5/2} 206.4 ~ 206.7 eV 和 Nb 3d_{3/2} 209.1 ~ 209.5 eV 处的 峰均对应; +4 价 Nb.

表 4 为不同催化剂表面各元素的价态分布对 比. 由表 4 结果可知, CA 添加量的不同对 MoVTeNbO 催化剂表面 Mo、V 和 Nb 元素的价态具 有明显的影响. 在 S2 和 S2-2 催化剂表面,既有 Mo⁶⁺,还有 Mo⁴⁺, Mo⁶⁺的含量较多, 而 S2-1 和 S2-3 表面的 Mo 元素则全部为+6 价. V 元素受 CA 添加 量的影响较大,除 S2-1 表面全部为+3 价 V 外,其 他3种催化剂表面的 V 均以两种价态存在. Te 元 素则未受影响, 在4种催化剂表面均以+4价存在. S2-1 表面的 Nb 元素以+4 价和+5 价存在,含量分 别为58.8%和41.2%,其他3种催化剂表面的Nb 元素均为+4 价. 从上述 4 种催化剂的 XPS 分析结 果可看出, 在制备介孔纳米 MoVTeNbO 催化剂时, 配合剂 CA 的添加量对最终催化剂表面元素的价态 分布具有明显的影响,但并没有呈现出规律性.该 结果与催化剂的 O₂-TPO(Fig. 7)具有一致性. 此 外, 与其他 3 种催化剂相比, S2-1 的 Mo、V、Nb 3 种元素的价态分布均表现出明显的差异, 这可能也 是 S2-1 催化剂具有较好催化性能的原因之一. 上 述结果表明,在用水热法制备 MoVTeNbO 催化剂的 过程中,模板剂 CTAB 和配合剂 CA 的添加不仅会 对催化剂孔结构、比表面积和形貌产生影响, 还会 影响催化剂表面 Mo、V 和 Nb 3 种金属元素的价态 分布.

表 4 不同 CA 添加量制备的催化剂各元素价态分布

	Surface		Surface oxidation state content /%							
	composition Mo/V/Te/Nb	Mo ⁴⁺ ∕Mo _{total}	Mo ⁶⁺ ∕Mo _{total}	V^{3+} / V_{total}	V^{4+} / V_{total}	V ⁵⁺ /V _{total}	Te ⁴⁺ ∕Te _{total}	Nb ⁴⁺ ⁄Nb _{total}	Nb ⁵⁺ ∕Nb _{total}	
S2	1/0.02/0.40/0.10	38.34	61.66	-	75.52	24.48	100	100	-	
S2-1	1/0.01/0.21/0.11	-	100	100	-	-	100	58.8	41.2	
S2-2	1/0.01/0.25/0.06	13.04	86.96	41.75	-	58.25	100	100	-	
S2-3	1/0.02/0.15/0.05	_	100	56.67	43.33	_	100	100	_	

Table 4 The distribution of elements valence in catalysts prepared with different amounts of CA

另外,由于催化剂的比表面积大,覆盖在表面的活性位点多,有利于反应物的活化;合适的孔结构有利于反应物和产物的扩散和传输,防止深度氧化,提高了AA的选择性,这与N₂吸附/脱附的测定结果也一致.综上所述,n(CA)/n(Mo)对催化剂的催化性能有明显的影响,当n(CA)/n(Mo)为0.36时,即S2-1催化剂对丙烯一步氧化具有良好的催化性能,AA的收率高达45.8%.

3 结论

在传统水热法的基础上,通过添加模板剂

CTAB 和配合剂 CA 得到的 MoVTeNbO 催化剂,其 孔径变小且均一,催化性能提高,丙烯转化率由 53.9%提高至 65.7%,丙烯酸收率由 33.1%提高 到 41.3%.另外,模板剂 CTAB 量不变,其中通过 调变不同 n(CA)/n(Mo)比,在 n(CA)/n(Mo)= 0.36时,MoVTeNbO 催化剂为介孔纳米催化剂,其 具有均匀的孔径,孔径范围为 2~12 nm,平均孔径 为 4.9 nm,具有较大的比表面积(37.8 m²/g)和较 小的催化剂晶粒(粒径范围为 10~16 nm),从而使 催化剂的氧化性能得到了提高.将其应用于催化丙 烯一步氧化反应,丙烯酸的收率可提高至 45.8%.

参考文献:

- [1] Fang W, Ge Q J, Yu J F, et al. Catalytic selective oxidation of propane to acrylic acid in a fixed-bed reactor with an O₂-distributor [J]. Ind Eng Chem Res, 2011, 50 (4): 1962–1967.
- [2] Grasselli R K, Lugmair C G, Volpe A F. Doping of MoVNbTe (M1) and MoVTeO (M2) phases for selective oxidation of propane and propylene to acrylic acid [J]. *Top Catal*, 2008, 50(1/4): 66-73.
- [3] Vitry D, Dubois J L, Ueda W. Strategy in achieving propane selective oxidation over muti-functional Mo-based oxide catalysts [J]. J Mol Catal A-Chem, 2004, 220 (1): 67-76.
- [4] Chandan S C, Shailesh S S, Hanumant G, et al. Oxidation of propane to acrylic acid and acetic acid over alkaline earth-doped Mo-V-Sb-Ox catalysts [J]. J Nat Gas Chem, 2010, 19(6): 593-599.
- [5] Yang X J, Zhang W F, Feng R M, et al. A Comparison study on the structure and performance of Mo-V-O and Mo-V-Te-O catalysts synthesized hydrothermally with ultrasonic pretreatment for propane oxidation [J]. Catal Lett, 2008, 124(3/4): 288-296.
- [6] Mestl G, Margitfalvi J L, Végvári L, et al. Combinatorial design and preparation of transition metal doped MoVTe catalysts for oxidation of propane to acrylic acid [J]. Appl Catal A Gen, 2014, 474: 3–9.
- [7] Johan H, Robert K G, Arne A. Catalytic behavior of M1, M2, and M1/M2 physical mixtures of the Mo-V-Nb-Te-oxide system in propane and propene ammoxidation
 [J]. Appl Catal A Gen, 2004, 270(1/2): 121-134.
- [8] Ivars-Barceló F, Millet J M M, Blasco T, et al. Understanding effects of activation-treatments in K-free and K-MoVSbO bronze catalysts for propane partial oxidation [J]. Catal Today, 2014, 238: 41-48.
- [9] Li Shuang-ming (李双明), Shao Hui (邵 慧), Xu Leilei (徐雷雷), et al. Effect of Nb, B doping on MoVTe catalyst for one-step selective oxidation of propylene to acrylic acid (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) [J]. J Mol Catal (China) (分子催化), 2014, 28(2): 132-139.
- [10] Sokolovskii V D, Davydov A A, Yu O. Mechanism of selective paraffin ammoxidation [J]. Catal Rev-Sci Eng, 1995, 37(3): 425-459.
- $[\,11\,]\,$ a. Fang R M, Yang X J, Ji W J. Hydrothermal synthesis of stable mesoporous $ZrO_2\mathchar`-Y_2O_3$ and $CeO_2\mathchar`-ZrO_2\mathchar`-Y_2O_3$ from simple inorganic salts and CTAB template in aque-

ous medium [J]. Mater Chem Phys, 2008, 107(1): 132-136.

b. Wang Ting, Yan Xiao-qing, Zhao Shi-shun, *et al.* Preparation, characterization and photocatalytic activity of three-dimensionally ordered mesporous/macro porous TiO₂ microspheres [J]. *J Mol Catal* (*China*)(分子催 化), 2014, **28**(4): 359-366.

- [12] a. Florea M, Mamede A S, Eloy P, et al. High surface area Mo-V-Te-Nb-O catalysts: preparation, characterization and catalytic behavior in ammoxidation of propane [J]. Catal Today, 2006, 112(1/4): 139-142.
 b Ding Lin, JinGuo-jie, Gao Huan-xin, et al. HMS mesoporous materials containing Ti catalysts and the research of their catalytic properties for propylene epoxidation[J]. J Mol Catal (China)(分子催化), 2014, 28 (4): 303-311.
- [13] a. Trong O D, Nguyen S V, Kaliaguine S. New SO₂ resister tant mesoporous La-Co-Zr mixed oxide catalysts for hydrocarbon oxidation [J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2003, 5: 2724-2729.
 b. ZhaoWen-ping, Liu Man-li, Kong De-jia, et al.

Effect of alkaline treatment on pore and acidity of nano-ZSM-5 zeolite[J]. *J Mol Catal* (*China*)(分子催化), 2013, **27**(4): 307-315.

- [14] Zou Z Q, Meng M, Luo J Y, et al. A novel mesoporous oxidation catalyst La-Co-Zr-O prepared by using nonionic and cationic surfactant as co-templates [J]. J Mol Catal A-Chem, 2006, 249(1/2): 240-245.
- [15] Nell A, Getsoian A B, Werner S, et al. Preparation and characterization of high-surface-area Bi_{(1-x)/3}V_{1-x}Mo_xO₄ catalysts [J]. Langmuir, 2014, **30**(3): 873-880.
- [16] Chen Yue-hong (程月红), Jiang Heng (姜恒), Gong Hong (宮红). Synthesis and characterization of niobic acid (铌酸的合成与表征) [J]. Ind Catal(工业催 化), 2011, (1): 19: 50-52.
- [17] Chen Song-ying (陈诵英), Sun Yu-han (孙予罕), Ding Yun-jie (丁云杰), et al. Adsorption and catalysis (吸附与催化)[M], Henan: Henan Science Technology Press (河南科学技术出版社), 2001. 8.
- [18] Botella P, Solsona B, Martinez-Arias A, et al. Selective oxidation of propane to acrylic acid on MoVNbTe mixed oxides catalysts prepared by hydrothermal synthesis [J]. Catal Lett, 2001, 74(3/4): 149-154.
- Botella P, Lopez Nieto J M, Solsona B, et al. The preparation, characterization, and catalytic behavior of MoVTeNbO catalysts prepared by hydrothermal synthesis
 J. J Catal, 2002, 209(2): 445-455.

- [20] Asakura K, Nakatani K, Kubota T, et al. Characterization and kinetic studies on the highly active ammoxidation catalyst MoVNbTeO_x[J]. Chin J Catal, 2000, **194**(2): 309-317.
- [21] Baca M, Pigamo A, Dubois J L, et al. Propane oxidation on MoVTeNbO mixed oxide catalysts: study of the phase composition of active and selective catalysts [J]. *Top Catal*, 2003, 23(1/4): 39-46.
- [22] Lin M M. Complex metal oxide catalysts for selective oxidation of propane and derivatives II. The relationship among catalyst preparation, structure and catalytic properties [J]. Appl Catal A Gen, 2003, 250(2): 287-303.
- [23] Wang Hong-xin (王红心), Deng Zhong-hua (邓忠华), Chu Wen-ling (楚文玲), et al. Two-step calcined MoVTeNbO catalysts for the oxidation of propane to acrylic acid (丙烷氧化制丙烯酸催化剂 MoVTeNbO 的两 段焙烧) [J]. Chin J Catal (催化学报), 2009, 30 (6): 490-496.
- $[\,24\,]$ Botto I L, Cabello C I, Thomas H J. (NH₄)₆ $[\,TeMo_6O_{24}\,]\cdot 7H_2O \text{ Anderson phase as precursor of the}$

TeMo₅O₁₆ catalytic phase: thermal and spectroscopic studies [J]. *Mater Chem Phys*, 1997, 47(1): 37–45.

- [25] Hou J, Li Y, Mao M, et al. The effect of Ce ion substituted OMS-2 nanostructure in catalytic activity for benzene oxidation [J]. Nanoscale, 2014, 6: 15048 – 15058.
- [26] Hou Z, Gao J, Guo J, et al. Deactivation of Ni catalysts during methane autothermal reforming with CO₂ and O₂ in a fluidized-bed reactor [J]. J Catal, 2007, 250(2): 331-341.
- [27] Guerrero-Pérez M O, Alemany L J. Alumina supported Mo-V-Te-O catalysts for the ammoxidation of propane to acrylonitrile [J]. Appl Catal A-Gen, 2008, 341 (1/2): 119-126.
- [28] Wagner J B, Timpe O, Hamid F A, et al. Surface texturing of Mo-V-Te-Nb-O_x selective oxidation catalysts [J]. Top Catal, 2006, **38**(1/3): 51–58.
- [29] Wang G, Guo Y, Lu G. Promotional effect of cerium on Mo-V-Te-Nb mixed oxide catalyst for ammoxidation of propane to acrylonitrile [J]. *Fuel Process Technol*, 2015, 130: 71-77.

Preparation of High Specific Surface Mesoporous MoVTeNbO Catalyst and Its Catalytic Properties

LI Shuang-ming^{1,2}, SHI Qian-fei¹, XU Lei-lei¹, ZHANG Jie¹, MA Jing-shu¹, LI Wen-xiu^{1,2}, YU San-san^{1,2,*}

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

2. Key Laboratory of Chemical separation technology of Liaoning Province, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, China)

Abstract: MoVTeNbO catalysts were prepared by hydrothermal method with template agent cetyl trimethyl ammonium bromide (CTAB) and complexing agent citric acid (CA). The prepared catalysts were then applied to one step oxidation of propylene to acrylic acid. The results showed that the morphology, pore structure, specific surface area and catalytic performance of the catalysts were significantly affected by the amount of CA. The mesoporous and nano MoVTeNbO catalyst with average pore size of 4.9 nm, larger specific surface area of 37.8 m²/g and smaller catalyst grain size of 10 ~ 16 nm was obtained at n(CA)/n(Mo) of 0.36. Compared with conventional catalysts prepared by hydrothermal method, the catalytic performance of the mesoporous and nano MoVTeNbO catalyst was superior. When it was used for one step oxidation of propylene, the propylene conversion could be increased from 53.9% to 71.2%, and the yield of acrylic acid could be increased to 45.8%.

Key words: propylene; MoVTeNbO catalysts; citric acid; mesoporous nanometer; acrylic acid