

## Selective oxidation of *n*-butane to maleic anhydride catalyzed by Ti/Zr modified VPO

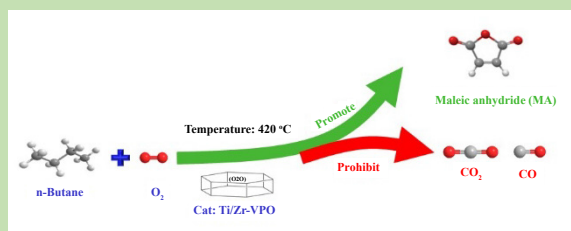
Yajing LI<sup>1</sup>, Linlin NAN<sup>2</sup>, Bin HE<sup>2</sup>, Ruixia LIU<sup>2\*</sup>, Dankui LIAO<sup>1\*</sup>

1. School of Chemistry & Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning, Guangxi 530004, China

2. Key Lab of Green Process and Engineering, Beijing Key Laboratory of Ionic Liquids Clean Process,

State Key Lab of Multiphase Complex Systems, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

**Abstract:** Maleic anhydride (MA) is a kind of important organic chemical raw materials and fine chemical products, has a wide application and strong market demand, while vanadium phosphorus oxide (VPO) catalyst is the most effective catalyst for *n*-butane selective oxidation to maleic anhydride. However, the catalysts suffer from the shorts of low activity, selectivity.



Many efforts had been devoted to improve their catalytic performance. Among them, modification with metal promoters was considered as an effective method. In the present work, Ti/Zr promoter was selected as additive to modify VPO during its preparation with organic medium method. Their catalytic performance for selective oxidation of *n*-butane to produce maleic anhydride were tested in fixed-bed reactor at 420 °C with gas hourly space velocity of 2000 h<sup>-1</sup>. The effects of metal element, precursor and additive amount of promoters on the catalytic performance were investigated in details. The change of phase structure, the morphology as well as electronic properties of catalysts were characterized by X-ray diffraction, Raman, SEM, XPS. Compared with VPO catalyst without promoter, the VPO catalysts modified with Ti/Zr promoter effectively improved the catalytic performance for *n*-butane conversion rate and maleic anhydride selectivity. Especially, for the VPO catalyst promoted by Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> doping with molar ratio of Zr to V of 1.5%, the conversion rate of *n*-butane can reached 99.1% and the yield to maleic anhydride was 54.4%. The promoters did not change the phase structure of the catalyst, but promoted the formation of the active phase (VO)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> and change the morphology of the catalyst, forming smaller size of VPO sheet and correspondingly exposing more active sites, furthermore, the interaction between the promoters and V has great effects on the concentration of P and the valence of V on the surface of VPO catalyst. In addition, the chemical compound formation of promoter elements had an important influence on the performance of VPO catalyst. When Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> was used as the promoter, the conversion of *n*-butane was much higher than that with the promoter of ZrO<sub>2</sub>. Further, the promoter elements also had important influence on the performance of VPO catalyst. Compared with ZrO<sub>2</sub>, the catalysts modified by TiO<sub>2</sub> showed better catalytic performance because Ti can better enter the lattice of catalyst instead of V.

**Key words:** vanadium phosphorous oxide catalyst; promoter; *n*-butane; selective oxidation; maleic anhydride

收稿: 2018-01-03, 修回: 2018-03-20, 网络发表: 2018-06-07, Received: 2018-01-03, Revised: 2018-03-20, Published online: 2018-06-07

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(编号: 2017YFA0206803); 中国科学院重点部署项目(编号: KFZD-SW-413); 中国科学院百人计划项目

作者简介: 李雅婧(1992-), 女, 山西省侯马市人, 硕士研究生, 化学工艺专业, Tel: 18634733699, E-mail: liyajing@ipe.ac.cn; 通讯联系人, 廖丹葵, E-mail: ldk1101@sina.com; 刘瑞霞, E-mail: rxliu@ipe.ac.cn.

**引用格式:** 李雅婧, 南琳琳, 贺滨, 等. Ti/Zr 助剂掺杂 VPO 催化正丁烷选择性氧化制顺酐. 过程工程学报, 2018, 18(6): 1293-1301.

Li Y J, Nan L L, He B, et al. Selective Oxidation of *n*-butane to maleic anhydride catalyzed by Ti/Zr modified VPO (in Chinese).

Chin. J. Process Eng., 2018, 18(6): 1293-1301, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.218135.

# Ti/Zr 助剂掺杂 VPO 催化正丁烷选择性氧化制顺酐

李雅婧<sup>1,2</sup>, 南琳琳<sup>2</sup>, 贺滨<sup>2</sup>, 刘瑞霞<sup>2\*</sup>, 廖丹葵<sup>1\*</sup>

1. 广西大学化学化工学院, 广西 南宁 530004

2. 中国科学院过程工程研究所绿色过程与工程重点实验室, 离子液体清洁过程北京市重点实验室, 多相复杂系统国家重点实验室, 北京 100190

**摘要:** 采用有机相法制备钒磷氧(VPO)催化剂, 并在合成过程中加入 Ti/Zr 助剂, 使用微型固定床反应器评价其催化正丁烷选择性氧化制顺酐的性能, 考察了不同助剂元素及其化合物形式和添加量对催化剂性能的影响, 分析了添加助剂对催化剂晶相及微观形貌的影响。结果表明, 加入助剂未改变催化剂的晶相结构, 但促进了活性相 $(VO)_2P_2O_7$ 生成, 且使反应后催化剂微观形貌发生改变, 片层更破碎, 活性相暴露, 同时生成了利于反应的微量  $V^{5+}$ ; 助剂金属 Ti 和 Zr 与 V 元素间的相互作用对催化剂表面 P 浓度及 V 价态都有一定影响; 与不加助剂的 VPO 催化剂相比, 相同反应条件下, Ti/Zr 助剂修饰的 VPO 催化性能显著提高, 摩尔比 Zr/V 为 1.5% 的  $Zr(NO_3)_4$  为助剂的催化剂的催化性能最佳, 稳定状态下正丁烷的转化率高达 99.1%, 顺酐收率为 54.4%。

**关键词:** 钒磷氧催化剂; 助剂; 正丁烷; 选择性氧化; 顺酐

**中图分类号:** TH3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2018)06-1293-09

## 1 前言

顺丁烯二酸酐(简称顺酐, Maleic Anhydride, MA)是世界第三大有机酸酐, 是一种重要的精细化工产品和有机化工原料。正丁烷氧化法制备顺酐技术因具有原料成本低、碳原子利用率高、生产过程污染少等优点, 得到迅速发展。钒磷氧(VPO)催化剂是目前正丁烷氧化制顺酐最有效的工业催化剂, 但存在转化率低、选择性差等问题。因此, 合成具有高活性和高选择性的正丁烷氧化法制顺酐催化剂成为国内外研究的重点。

金属助剂掺杂 VPO 是调控其催化性能的重要途径。通常助剂在 VPO 合成初期引入体系中或将所制催化剂前驱体  $VOHPO_4 \cdot 0.5H_2O$  浸渍助剂的盐溶液, 添加量一般为 V 原子的 0.1%~20%。Zazhigalov 等<sup>[1]</sup>系统研究了添加碱金属和碱土金属助剂对 VPO 催化剂性能的影响及其反应机理, 认为 Li, Na, K, Mg, Ca 和 Ba 等金属元素可为 VPO 体系提供电子, 增大 O 原子的有效负电荷, 从而提高其反应活性; 同时, 助剂引起 P 在催化剂表面富集, 提高表面 P/V 原子比, 同时改变了催化剂表面的酸性。Taufiq-Yap 等<sup>[2]</sup>在合成 VPO 催化剂时添加 Zr, Zn, Ni, Nb, Mo, Mn, Fe 和 Cu 等多种不同金属助剂, 发现这些助剂未影响催化剂的晶相, 而是改变其表面微观形貌和结构, 改变 V 的氧化还原状态和 VPO 的粒径, 进而提高正丁烷的转化率和顺酐的选择性。

Hutchings<sup>[3]</sup>考察了多种不同金属助剂及其添加量对正丁烷选择性氧化反应的影响, 并根据助剂在 VPO 催化剂中的作用将其分为两类, 一类能进入活性组分  $(VO)_2P_2O_7$  的晶格中形成  $[(VO)_{1-x}M_x]_2P_2O_7$  固溶体, 减少 O 原子扩散, 降低正丁烷的非选择性氧化, 一般包括

Co, Zn, Cd, Cu, Ni, Bi, Zr 和 Mg 等金属助剂, 需较高添加量, 通常助剂与 V 的原子比为 0.15~0.2; 另一类助剂主要是通过抑制杂相形成提高催化剂活性, 包括 Mo, Ti 和 Sb 等, 添加量较少, 助剂元素与 V 的原子比通常约为 0.02。Cavani 等<sup>[4]</sup>将助剂的作用总结为以下 3 类: (1) Ti, Zr, Ce 和 Mo 等金属离子, 其离子半径与 V 相近, 能很好进入催化剂的晶格中, 代替 V 直接参与化学反应; (2) S 和 Si 元素, 可控制活性相  $(VO)_2P_2O_7$  的形态和缺陷; (3) Zn 和 Co 元素, 用以调节催化剂表面 P/V 比及表面酸性。前两类助剂与活性相直接作用, 可调节其化学性能和微观结构, 同时也改变了催化剂表面的酸碱度。

虽然目前已有大量文献报道了不同金属助剂对 VPO 催化剂性能的影响, 但由于催化剂制备方法<sup>[5]</sup>、活化条件<sup>[6]</sup>、反应条件<sup>[7]</sup>、表征方法<sup>[8]</sup>及反应机理不明确等因素的共同影响, 不同助剂在催化剂中的作用机理仍无定论, 特别是对助剂元素的形式鲜有报道。本研究采用有机相法加入不同形式及不同量的 Ti/Zr 助剂合成 VPO 催化剂, 利用 XRD, Raman, SEM 和 XPS 等手段分析了添加助剂对催化剂晶相及微观形貌的影响, 采用自制微型固定床反应器研究了其催化正丁烷选择性氧化制顺酐的性能。

## 2 实验

### 2.1 原料

五氧化二钒( $V_2O_5$ >99%, 南阳汉鼎新材料有限公司), 异丁醇及苯甲醇(纯度>99%, 国药集团化学试剂有限公司), 磷酸( $H_3PO_4$  85%, 西陇化工股份有限公司)、氧化钛( $TiO_2$ >99%)、氧化锆( $ZrO_2$ >99%)、硝酸锆 [ $Zr(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$ >99%] 上海阿拉丁生化科技股份有限公

司. 实验用水为去离子水.

## 2.2 催化剂的制备

VPO 催化剂的制备采用传统有机相法<sup>[9]</sup>, 具体步骤如下: 500 mL 三口烧瓶中加入一定量  $V_2O_5$ , 搅拌的同时加入 4 倍  $V_2O_5$  体积的异丁醇与苯甲醇的混合溶液, 135 °C 下加热回流 3 h, 冷却后加入一定量不同 Ti/Zr 助剂化合物及一定量  $H_3PO_4$  (摩尔比  $P/V=1:1$ ) 继续回流 16 h, 将所得浊液冷却、抽滤、洗涤、干燥, 得亮蓝色粉末, 将其在  $N_2$  气氛中 380 °C 下活化 12 h, 即得助剂掺杂的 VPO 催化剂, 用于活性评价和性能表征. 为方便标记, 用  $X$  表示助剂 M 与 V 的摩尔百分比, 所得催化剂记为 VPO-M- $X$ , 未添加助剂的催化剂记为 VPO-non.

## 2.3 催化剂表征

催化剂及其前驱体的物相用 Smartlab (9)型 X 射线粉末衍射仪(XRD, 日本株式会社理学)分析,  $Cu K\alpha$  射线, 波长 0.15406 nm, 石墨单管检测器, 管电流 40 mA, 管电压 30 kV, 扫描区间  $2\theta=5^\circ\sim90^\circ$ , 扫描速率  $15^\circ/\text{min}$ .

催化剂的分子结构与组成用 LabRAM HR800 激光拉曼光谱仪(Raman, 法国 Horiba Jobin Yvon 公司)分析, 光源波长 532 nm, 入射光功率 1.5 mW, 扫描波数  $2000\sim100\text{ cm}^{-1}$ , 室温.

催化剂表面形貌分析采用 SU8020 冷场发射电子源高分辨扫描电子显微镜(SEM, 日本日立公司), 观测前将样品充分干燥, 镀金后用导电胶粘在样品台上, 固定到电镜样品室进行扫描, 放大 2 万~7 万倍.

催化剂表面化学组成用 ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪(XPS, 美国赛默飞世尔科技公司)分析. 将压片的样品置于真空度  $1.33\times10^{-11}\sim1.33\times10^{-13}\text{ Pa}$  的样品仓中, 以带单色器的  $Al K\alpha$  辐射(入射光电子能  $h\nu=1486.71\text{ eV}$ )为射线源, 功率 225 W(电压 15 kV, 发射电流 15 mA), 校正标准为污染碳(内标)284.8 eV.

## 2.4 催化剂性能评价

催化剂性能评价在自制的微型固定床反应器中进行, 反应器高 600 mm, 恒温区 50 mm, 内径 10 mm, 催化剂用量 1.8 g, 反应混合气为正丁烷/空气(体积比 1.34/98.66), 反应空速  $2000\text{ h}^{-1}$ , 反应温度 420 °C, 升温速率  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ . 产物经水吸收后仍含未反应的丁烷、CO 和  $CO_2$  等气体, 通过 GC-2010 plus 双通道在线色谱仪(FID 和 TCD 检测器, 日本岛津公司)分析. 水吸收后的溶液用 LC-20A 高效液相色谱仪(HELC, 日本岛津公司)分析, 除顺酐外未发现其它产物. 根据气相色谱检测结果确定各组分的含量, 并根据 C 守恒原理计算正丁烷转化率  $R$  及顺酐选择性  $S$  和收率  $Y$ , 计算公式如下:

$$R=C/C_0\times100\%, \quad (1)$$

$$S=(C-C_{CO_x})/C\times100\%, \quad (2)$$

$$Y=RS, \quad (3)$$

式中,  $C$  为反应消耗的正丁烷量(mol%),  $C_0$  为进入反应器的正丁烷量(mol%),  $C_{CO_x}$  为生成  $CO_x$  消耗的正丁烷量(mol%).

# 3 结果与讨论

## 3.1 催化性能

为考察添加助剂对 VPO 催化剂活性和顺酐选择性的影响, 采用与 V 离子半径相近的 IV B 族 Ti/Zr 元素作为添加组分制备不同助剂化合物和添加量的催化剂, 对其进行性能评价. 图 1 为以 Zr 为助剂元素的 VPO 催化剂的性能, Zr 元素的引入形式分别为氧化物和金属盐. 从图可以看出, 使用  $Zr(NO_3)_4$  助剂所制 VPO 催化剂催化的丁烷转化率明显高于  $ZrO_2$  为助剂的 VPO 催化剂. Zr 添加量相当时, 即 VPO-Zr( $NO_3$ )<sub>4</sub>-1.5 与 VPO-ZrO<sub>2</sub>-1 和 VPO-ZrO<sub>2</sub>-2 相比, 相同条件下,  $Zr(NO_3)_4$  为助剂时正丁烷转化率较  $ZrO_2$  为助剂时高约 30%, 顺酐的收率提高了 10%. 研究<sup>[10]</sup>表明, 添加一定量 Zr 助剂有利于形成固溶体, 能改变催化剂的活性, 当 Zr 以硝酸盐形式存在时, 可更好地参与到固溶体形成过程中, 并与 V 原子发生电子交换, 促进  $V^{4+}$  物种生成. 助剂添加量对催化剂性能也有很大影响,  $ZrO_2$  添加量为 2mol% 时较 1mol% 时正丁烷转化率提高约 3%~5%, 顺酐收率提高 2%~3%; 而随  $Zr(NO_3)_4$  添加量增加, 正丁烷的转化率及顺酐的收率均大幅下降, 添加量为 1.5mol% 时催化性能最佳, 正丁烷转化率接近 100%, 顺酐收率接近 55%, 而添加量增至 10mol% 时, 正丁烷转化率降低约 15%, 发生过度氧化, 顺酐收率急剧下降约 25%. 这可能是由于  $ZrO_2$  具有储氧性和酸性, 过量添加引发深度氧化, 产生大量  $CO_2$ . 图 2 为不同添加量的  $Zr(NO_3)_4$  对 VPO 催化性能的影响. 随  $Zr(NO_3)_4$  添加量增加, CO 和  $CO_2$  产率均呈上升趋势, 添加 10mol%  $Zr(NO_3)_4$  时 CO 收率高达 50%, 可能是由于顺酐被过度氧化为  $CO_x$ .

考察助剂的作用通常选用同族元素<sup>[1]</sup>, 这是因为同族元素原子最外层电子数相等, 一般具有相同的化学性质. Ti 的电子轨道半径小于 Zr, 其得电子能力较强, 常见的 Ti 源为  $TiO_2$ . 图 3 为  $TiO_2$  为助剂的 VPO 催化剂的性能, 可见  $TiO_2$  添加量对 VPO- $TiO_2$  催化剂的催化性能影响很大, 添加量为 0.5mol% 时, 催化剂性能最优, 正丁烷转化率达 80%, 顺酐收率达 50%. 随  $TiO_2$  添加量增加, 催化剂性能下降, 添加量为 5mol% 时正丁烷转化率仅为 65%, 顺酐收率降低约 8%.

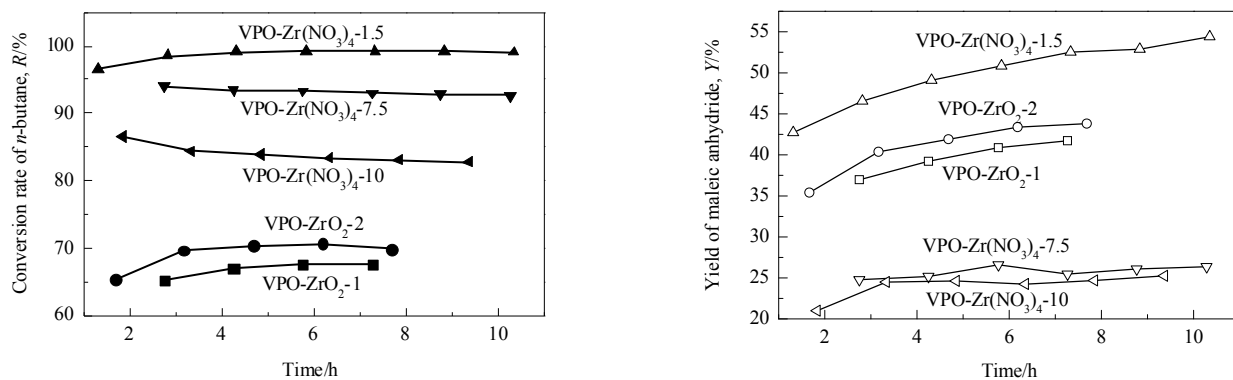
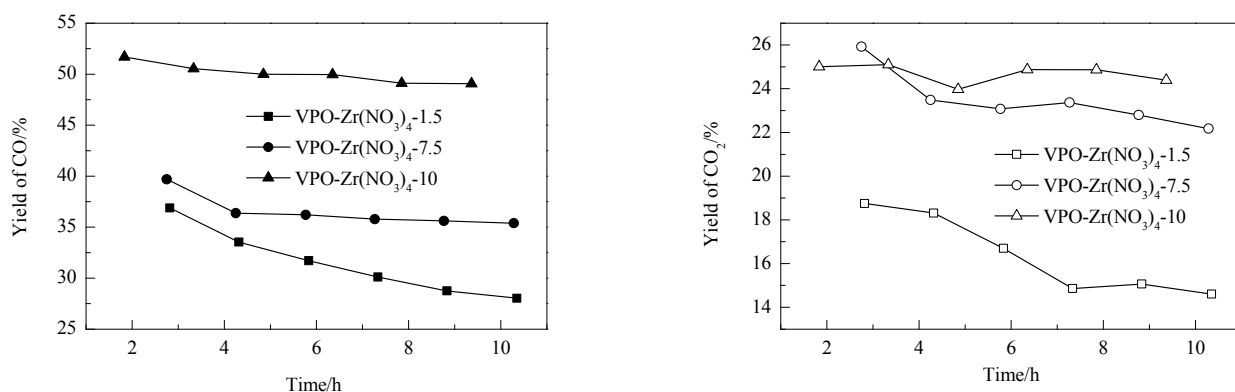
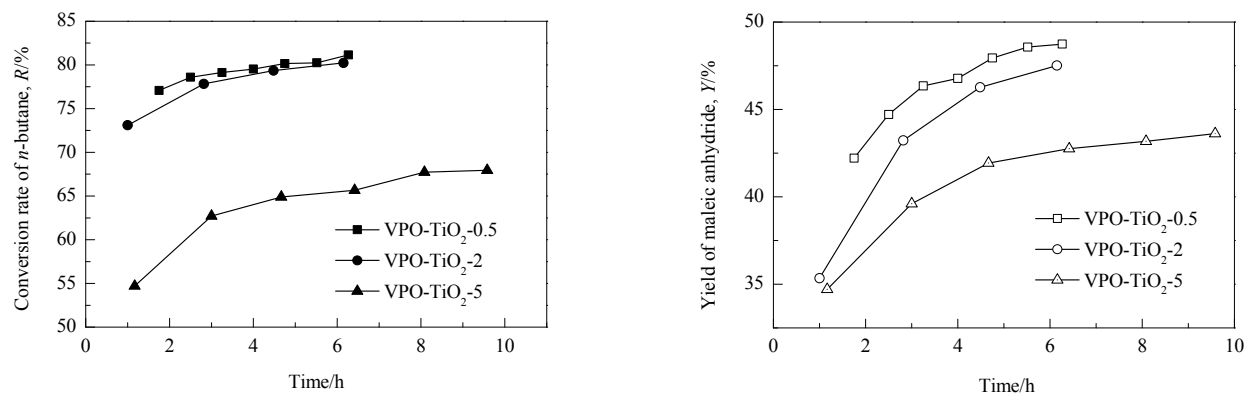
图 1 VPO-Zr- $X$  对正丁烷转化率和顺酐收率的影响Fig.1 Effects of VPO-Zr- $X$  on conversion rate of  $n$ -butane and yield of maleic anhydride图 2 VPO-Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>- $X$  催化的副产物收率Fig.2 Yields of byproducts catalyzed by VPO-Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>- $X$ 图 3 VPO-TiO<sub>2</sub>- $X$  对正丁烷转化率和顺酐收率的影响Fig.3 Effects of VPO-TiO<sub>2</sub>- $X$  on conversion rate of  $n$ -butane and yield of maleic anhydride

表 1 不同 VPO 催化剂的催化性能对比

Table 1 Comparison of the catalytic performance of different VPO catalysts

Catalyst	Conversion rate of $n$ -butane, $R/\%$	Selectivity, $S/\%$			Yield of maleic anhydride, $Y/\%$
		Maleic anhydride	CO	CO <sub>2</sub>	
VPO-non	70.55	64.87	23.25	11.88	45.76
VPO-TiO <sub>2</sub> -0.5	80.25	60.53	26.57	12.90	48.58
VPO-ZrO <sub>2</sub> -2	68.16	65.51	23.62	10.86	44.65
VPO-Zr(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> -1.5	98.90	55.82	28.48	15.70	55.21

Note: Reaction conditions: temperature 420 °C, 1.34%  $n$ -butane in oxygen, GHSV=2000 h<sup>-1</sup>.

表 1 为以不同金属化合物为助剂的 VPO 催化剂的最优催化性能及其与无助剂 VPO 的对比。可以看出,反

应达到稳定状态时,用 VPO-non 为催化剂时正丁烷转化率为 70.55%,加入 0.5mol% TiO<sub>2</sub> 和 1.5mol% Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>

后, 正丁烷转化率明显提高, 分别为 80.25%和 98.90%. 1.5mol%  $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$  为助剂与 2mol%  $\text{ZrO}_2$  为助剂相比, 正丁烷转化率和顺酐收率分别增加了 30.74%和 10.56%, 表明助剂形式对催化剂性能有很大影响, 硝酸盐的效果较好; 0.5mol%  $\text{TiO}_2$  为助剂比 2mol%  $\text{ZrO}_2$  为助剂时正丁烷转化率和顺酐收率分别提高 12.09%和 3.93%, 表明 Ti 元素对催化剂活性的提高优于 Zr 元素.

为更好考察助剂元素及其化合物种类对 VPO 催化剂结构的影响, 选取适宜助剂添加量下合成的性能最佳的催化剂 VPO- $\text{TiO}_2$ -0.5, VPO- $\text{ZrO}_2$ -2 和 VPO- $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ -1.5 进行研究, 对反应前催化剂及反应达稳态时的催化剂进行表征.

3.2 XRD 分析

图 4(a)为反应前催化剂的 XRD 谱. 可以看出, 反应前各催化剂的 XRD 谱均在  $2\theta=15.52^\circ$ ,  $19.60^\circ$ ,  $24.20^\circ$ ,  $27.04^\circ$ ,  $28.66^\circ$  和  $30.40^\circ$  处出现特征峰, 分别对应标准卡片 37-0269 中  $\text{VOHPO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  的 (001), (101), (021), (121), (201)和(130)晶面<sup>[11]</sup>. 与无助剂的 VPO 对比, 添加不同助剂的催化剂几乎无其它物相生成, 且结晶度较好. 这是由于本研究助剂的添加量较少, 且在催化剂中高度分散, 不会引发结构效应<sup>[12]</sup>. 添加助剂的催化剂  $2\theta=30.40^\circ$  处的衍射峰强度比  $2\theta=15.52^\circ$  处的衍射峰强度高, 表明晶体有沿(130)晶面择优的取向, 而未掺杂助剂的催化剂这 2 个峰强度几乎相同, 晶面生长无明显的择

优取向, 影响催化剂的微观形貌. 结合表 2 中反应前催化剂的 (001) 晶面和 (130) 晶面衍射峰相对强度比  $I_{(001)}/I_{(130)}$  可以看出, VPO- $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$  的  $I_{(001)}/I_{(130)}$  显著高于另 3 种催化剂, 表明不同助剂元素及其化合物形式对 VPO 晶体结构有不同影响. 添加  $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$  增强了 (001) 晶面的结晶度, 而添加  $\text{TiO}_2$  和  $\text{ZrO}_2$  却使结晶度不同程度降低.  $\text{VOHPO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  的 (001)晶面经活化反应后转化为活性相 $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$  的 (020)晶面, 选择性氧化正丁烷的活性面<sup>[13]</sup>, 对催化性能有一定影响.

图 4(b)为反应后催化剂的 XRD 谱, 可见反应后的催化剂晶相均发生了较大改变, 形成了活性相  $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ , 主要衍射峰位于  $2\theta=22.70^\circ$ ,  $28.40^\circ$  和  $29.86^\circ$  处, 分别对应 $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$  的 (020), (204)和(201)晶面(标准卡片 34-1381). 目前普遍认为 $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$  的 (020)晶面在正丁烷选择性氧化反应中起着至关重要的作用, (020)晶面法线方向的晶粒尺寸和择优暴露度是关键因素. 与无助剂时相比, 添加助剂未明显改变催化剂的晶相结构, 但催化剂主要晶相的衍射峰强度和半峰宽有变化, 尤其是 (020)晶面和 (204)晶面. VPO- $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$  在  $2\theta=22.70^\circ$  处的衍射峰明显比其它催化剂强, 证明活性相的结晶度较好, 有沿(020)晶面择优取向的特点, (020)晶面暴露较多, 增加了活性位数量, 提高了催化活性, 同时表明添加金属助剂一定程度上调变了催化剂的结构.

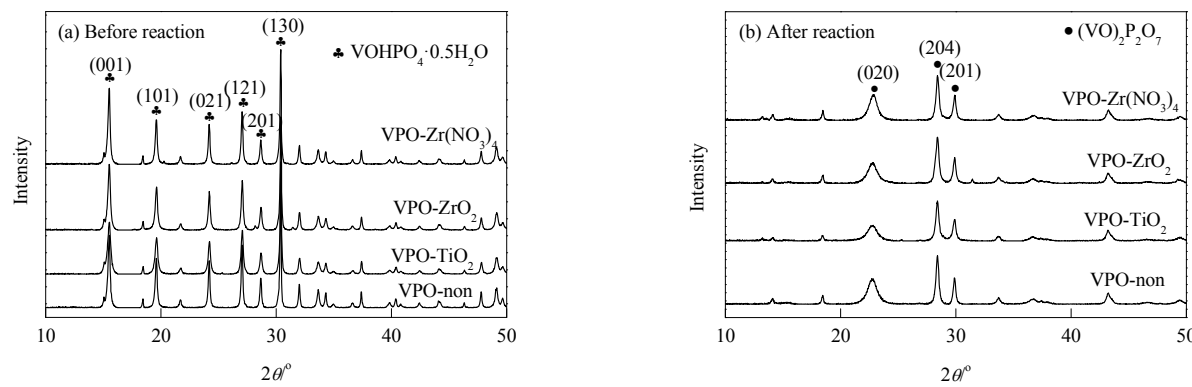


图 4 反应前后催化剂的 XRD 谱  
Fig.4 XRD patterns of VPOs before and after reaction

表 2 反应前后催化剂的晶体数据  
Table 2 The crystal data of VPO before and after reaction

Catalyst	$I_{(001)}/I_{(130)}$ before reaction	$I_{(020)}/I_{(204)}$ after reaction	Half peak width of (020) face/nm	Crystallite size of (020) face/nm
VPO-non	62.1	46.4	0.0758	10.8
VPO- $\text{TiO}_2$	54.9	35.3	0.0768	10.6
VPO- $\text{ZrO}_2$	68.1	40.1	0.0758	10.8
VPO- $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$	78.9	56.5	0.0704	11.6

表 2 为催化剂反应前(001)晶面和(130)晶面衍射峰强度比  $I_{(001)}/I_{(130)}$ 、反应后(020)晶面和(204)晶面衍射峰

强度比  $I_{(020)}/I_{(204)}$ 和(020)晶面的半峰宽、根据谢乐公式得到的(020)晶面法线方向的晶粒尺寸. 可以看出, 加入助

剂虽然未改变催化剂的晶相, 但对其微观结构有影响. VPO-Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 的  $I_{(020)}/I_{(204)}=56.5$ , 较 VPO-non 的  $I_{(020)}/I_{(204)}=46.4$  有明显提高, 而 VPO-TiO<sub>2</sub> 和 VPO-ZrO<sub>2</sub> 的  $I_{(020)}/I_{(204)}$  下降, 分别为 35.3 和 40.1, 表明当助剂元素以盐类形式掺杂时, 钒基团的活性面暴露度比助剂以氧化物形式加入时高, 且随(020)晶面暴露, 催化剂表面会出现更多的钒基团, 将直接影响催化剂的性能<sup>[13]</sup>. VPO-TiO<sub>2</sub> 的(020)晶面的半峰宽较 VPO-non 变宽, 可能有两方面的原因, 一是晶粒大小, 二是结构的非完整性. Busca 等<sup>[14]</sup>认为, (VO)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 的(020)晶面半峰宽增大有利于提高催化剂的选择性, 但也有人认为衍射峰宽化引起沿(020)晶面法线方向的晶粒尺寸减小, 导致其择优暴露度降低. 从表 2 可以看出 VPO-non, VPO-TiO<sub>2</sub> 和 VPO-ZrO<sub>2</sub> 的(020)晶面法线方向的晶粒尺寸差别不大, 表明 3 种催化剂晶体结构基本相似, 而 VPO-Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 的(020)晶面法线方向的晶粒尺寸增加, 表明其晶粒形貌与其它 3 种催化剂显著不同, 与 SEM 表征结果一致, 同时也表明添加助剂改变了催化剂的微观结构.

### 3.3 Raman 分析

Gulianti 等<sup>[15]</sup>认为正丁烷选择性氧化制顺酐由 VPO 催化剂中 V<sup>4+</sup>和 V<sup>5+</sup>的协同作用及正丁烷分子间的化学性质决定, 而 V<sup>5+</sup>物质一般存在于活性相(VO)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 表面且含量较低, 且其衍射峰位置接近, 所以 XRD 很难辨别 V<sup>5+</sup>相, 但利用 Raman 光谱可有效区分(VO)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 表面存在的少量 V<sup>5+</sup>物种<sup>[16,17]</sup>. 反应后催化剂的 Raman 谱如图 5 所示, 主要峰位于 929.4~933.5 和 1175~1188.9 cm<sup>-1</sup> 处, 其中 930 cm<sup>-1</sup> 附近的强峰归属于(VO)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 晶体内 P<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>结构单元中的 P-O-P 伸缩振动, 1180 cm<sup>-1</sup> 附近的峰是 V<sup>5+</sup>(VOPO<sub>4</sub>) 的特征峰. VPO-non 和 VPO-ZrO<sub>2</sub> 在 930 cm<sup>-1</sup> 附近的强峰显示出明显的宽峰、肩峰特征, 表明 VOPO<sub>4</sub> 与(VO)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 共存, 且 1175 cm<sup>-1</sup> 附近的峰也证实催化剂中存在少量 V<sup>5+</sup>物种. 各催化剂的主要衍射峰还是 V<sup>4+</sup>[(VO)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>]的特征峰, 表明反应后催化剂的主体晶相是(VO)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 相, 与 XRD 表征结果一致. VPO-non 在 929.4 cm<sup>-1</sup> 处的伸缩振动峰明显宽化, 与 VPO-ZrO<sub>2</sub> 的该峰峰型相似, 表明催化剂中 V<sup>5+</sup>物种含量及种类较多. 另外, 引起 VPO-non 和 VPO-ZrO<sub>2</sub> 该峰宽化的原因也可能是其沿(020)晶面的晶粒尺寸较小或该方向上结构无序度较大. 此外, 添加金属助剂使催化剂在 797 cm<sup>-1</sup> 处也出现了较弱的 V<sup>4+</sup>[(VO)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>]的特征峰, 同时增强了 930 cm<sup>-1</sup> 附近的峰并引发其向高波数位移, 即促进了活性相(VO)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 生成, 与 XRD 分析结果吻合. 1127 cm<sup>-1</sup> 处的峰表明可能存在 V<sup>3+</sup>[V(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 说明添加助剂会导致 V<sup>5+</sup>物种过度还原变为 V<sup>3+</sup>, 从而

改变了 V 的平均氧化态, 与 XPS 分析结果一致.

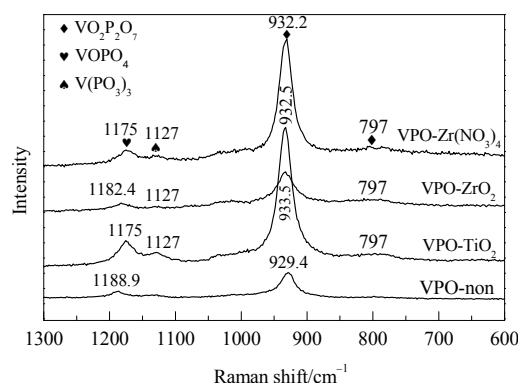


图 5 催化剂的 Raman 谱

Fig.5 Raman spectra of activated VPO catalysts

### 3.4 SEM 分析

图 6 为反应前催化剂的 SEM 图, 可以看出 VPO-non 由大量片层晶体交叉堆积而成, 直径约为 5~6 μm, 片层晶体厚度约为 70~90 nm, VPO-ZrO<sub>2</sub> 形貌与 VPO-non 相似, 但束状晶体的直径为 2~3 μm. 掺杂 TiO<sub>2</sub> 和 Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 助剂没有改变催化剂的晶相, 但其微观形貌与 VPO-non 和 VPO-ZrO<sub>2</sub> 相比发生了改变. VPO-TiO<sub>2</sub> 除束状晶体外, 还存在尺寸约为 1 μm×1 μm 的孤立片层; VPO-Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 的片层晶体上附着一些微小晶粒, 由大量纳米颗粒聚集而成, 尺寸约为 30 nm. 这可能是由于加入金属助剂一方面影响了催化剂的 VOHPO<sub>4</sub>·0.5H<sub>2</sub>O 的表层结构, 使其破裂细化; 另一方面金属助剂影响晶体生长, 形成无序结构. 这些破碎的晶体结构能提供更多的催化反应场所, 有利于吸附丁烷分子, 活化 C-H 键, 从而提高丁烷的转化率<sup>[18,19]</sup>.

图 7 为反应后催化剂的 SEM 图, 可以看出反应后的催化剂呈更破碎的片状结构, 可暴露更多的晶体结构缺陷, 为催化剂的活性位分离协同催化提供了必要条件. 正交晶系的 VOHPO<sub>4</sub>·0.5H<sub>2</sub>O 在维持晶体形状不变的条件转化为正交晶系(VO)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 的行为称为局部规整转移<sup>[20]</sup>. 与反应前相比, 反应后催化剂片层晶体的厚度仅为 15~30 nm, 可能是由于反应过程中热振动作用使堆积的片状结构松散. 添加助剂的 VPO 催化剂反应后的微观形貌与 VPO-non 相似.

### 3.5 XPS 分析

只有表面活性层参与反应<sup>[21-23]</sup>, 因此 VPO 的表面组成是决定其催化性能的关键因素. 表 3 是经校正的电子结合能实测峰值. 反应后催化剂主要元素的电子结合能与文献<sup>[17]</sup>报道的(VO)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 的电子结合能相近, 表明反应后催化剂的主要成分是(VO)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, 与 XRD 和

Raman 表征结果一致. 从表看出, V 的  $2p_{3/2}$  电子结合能约为 517.98 eV, 添加助剂后, V 的结合能不同程度降低(0.49~0.76 eV), 可能是由于钒的电子向金属助剂转移.

另外,  $V^{4+}$  的  $2p_{3/2}$  结合能一般在 517.0 eV,  $V^{5+}$  的  $2p_{3/2}$  结合能一般在 518.2 eV, 所以 V 结合能降低表明添加助剂促进了  $V^{4+}$  物种生成. V 平均价态也不同程度降低

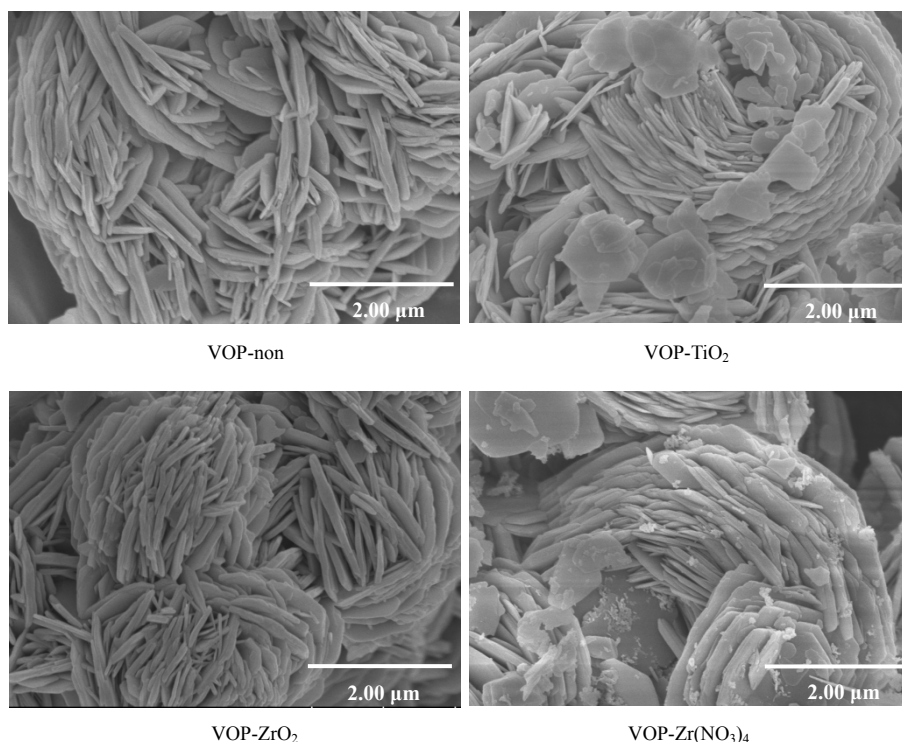


图 6 反应前催化剂的 SEM 图

Fig.6 SEM images of catalysts before reaction

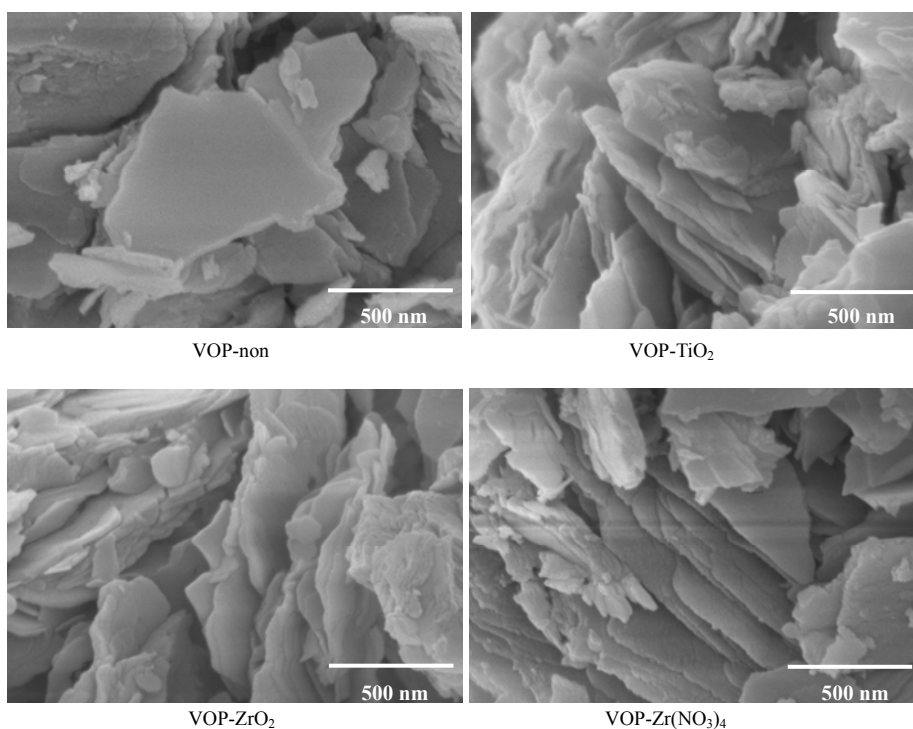


图 7 反应后催化剂的 SEM 图

Fig.7 SEM images of activated catalysts



表 3 反应后催化剂的 XPS 分析结果  
Table 3 XPS results of activated VPO catalysts

Catalyst	Binding energy, $E_B$ /eV				Average oxidation state of vanadium	Atomic ratio of P/V
	V 2p <sub>3/2</sub>	O 1s	P 2p	M <sup>1)</sup>		
VPO-non	517.98	532.37	134.13	—	4.03	1.68
VPO-TiO <sub>2</sub>	517.22	531.66	133.49	459.35	4.00	1.68
VPO-ZrO <sub>2</sub>	517.30	531.92	133.42	182.14	3.88	1.69
VPO-Zr(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	517.49	532.09	133.49	183	3.89	1.73

Note: 1)  $E_B(\text{Ti}^{4+})=458.7$  eV,  $E_B(\text{Zr}^{4+})=182.3$  eV.

( $\leq 4.00$ ), 表明  $\text{V}^{3+}$  物种出现, 与 Raman 谱有  $\text{V}^{3+}$  的特征峰一致. 根据 Centi 等<sup>[24]</sup>提出的不同价态钒活性位的循环机理, 正丁烷的活化脱氢需要  $\text{V}^{4+}$ – $\text{V}^{3+}$  氧化还原对, 所以  $\text{V}^{3+}$  出现可促进丁烷脱氢, 从而提高了催化剂的性能. 不同助剂元素对  $\text{V}^{3+}$  生成的影响程度不同, 与 Ti 助剂相比, Zr 助剂对 VPO 影响更显著. 本实验以原子比 P/V=1.00 合成催化剂, 而催化剂表面的 P/V 原子比均有提高, 表明 P 在催化剂表面富集, 这是 VPO 催化剂的普遍现象<sup>[25]</sup>. 与 VPO-non 催化剂(P/V=1.68)相比, VPO-Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 催化剂的 P/V 升至 1.73<sup>[26]</sup>, 表明 Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 助剂改变了催化剂表面 P 的浓度. 研究<sup>[27]</sup>认为催化剂表面过量的 P 能稳定活性位点, 提高催化剂的催化性能, 且催化剂表面富集的 P 元素可降低催化剂的氧化速率, 抑制过度氧化, 提高顺酐的选择性.

## 4 结 论

采用有机相法, 加入不同形式的 Ti/Zr 金属助剂制备钒磷氧(VPO)催化剂, 考察了助剂元素及其化合物形式和添加量对催化剂结构的影响, 评价了加入不同助剂的 VPO 催化剂对正丁烷选择性氧化制顺酐的催化性能, 得到如下结论:

(1) 助剂元素存在形式对 VPO 的催化性能有重要影响. 添加 Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 助剂后丁烷的转化率明显高于添加 ZrO<sub>2</sub> 助剂, 添加 1.5mol% Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 与添加 2mol% ZrO<sub>2</sub> 相比, 相同条件下前者的正丁烷转化率较后者高约 30%, 顺酐收率提高了 10%.

(2) 助剂元素对 VPO 的催化性能有重要影响. 与 ZrO<sub>2</sub> 为助剂相比, 加入 TiO<sub>2</sub> 更好地提高了催化剂的催化性能, 顺酐收率达 48.58%, 提高了 4%. Ti 的离子半径小于 Zr, 与 V 离子半径更接近, 可更好地进入催化剂的晶格中代替 V.

(3) 助剂添加量影响催化剂的催化性能, 在本实验范围内, 随助剂 TiO<sub>2</sub> 和 Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 添加量增加, 正丁烷转化率及顺酐收率均下降, 最优添加量分别是 0.5mol% TiO<sub>2</sub> 和 1.5mol% Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>. 随 ZrO<sub>2</sub> 添加量增加催化性能提高, 添加 2mol% 时催化效果最优.

(4) 添加助剂有利于活性相(VO)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 形成, 增强其

结晶度; 助剂对催化剂前驱体微观形貌影响较大, 但不影响反应后的形貌; 助剂使 P 在催化剂表面富集, 降低了 V 的平均价态, 有利于发生氧化反应, 从而提高丁烷转化率.

## 参考文献

- [1] Zazhigalov V A, Haber J, Stoch J, et al. *n*-Butane oxidation on V–P–O catalysts: influence of alkali and alkaline-earth metal ions as additions [J]. Appl. Catal., A, 1996, 134(2): 225–237.
- [2] Taufiq-Yap Y H, Goh C K, Hutchings G J, et al. Influence of milling media on the physicochemicals and catalytic properties of mechanochemical treated vanadium phosphate catalysts [J]. Catal. Lett., 2010, 141(3): 400–407.
- [3] Hutchings G J. Effect of promoters and reactant concentration on the selective oxidation of *n*-butane to maleic anhydride using vanadium phosphorus oxide catalysts [J]. Appl. Catal., A, 1991, 72(1): 1–32.
- [4] Cavani F, Colombo A, Trifiro F, et al. The effect of cobalt and iron dopants on the catalytic behavior of V/P/O catalysts in the selective oxidation of *n*-pentane to maleic and phthalic anhydrides [J]. Catal. Lett., 1997, 43(3/4): 241–247.
- [5] 周凌, 李剑锋, 李然家, 等. 超临界流体干燥方法在丁烷选择性氧化制顺酐 VPO 催化剂制备中的应用 [J]. 催化学报, 2001, 22(5): 427–431.  
Zhou L, Li J F, Li R J, et al. Application of supercritical fluid desiccation to preparation of VPO catalysts for *n*-butane selective oxidation to maleic anhydride [J]. Chin. J. Catal., 2001, 22(5): 427–431.
- [6] Lee H V, Taufiq-Yap Y H, Wong Y C, et al. Effect of different calcination duration on physicochemical properties of vanadium phosphate catalysts [J]. Journal of Chemistry, 2012, 9: 1440–1448.
- [7] Lin Z J, Weng W H, Kiely C J, et al. The synthesis of highly crystalline vanadium phosphate catalysts using a diblock copolymer as a structure directing agent [J]. Catal. Today, 2010, 157(1/4): 211–216.
- [8] Coulston G W, Thompson E A, Herron N. Characterization of VPO catalysts by X-ray photoelectron spectroscopy [J]. J. Catal., 1996, 163: 122–129.
- [9] Hutchings G J, Sananes M T, Sajip S, et al. Improved method of preparation of vanadium phosphate catalysts [J]. Catal. Today, 1997, 33(1/3): 161–171.
- [10] Hutchings G J. Effect of promoters and reactant concentration on the selective oxidation of *n*-butane to maleic anhydride using vanadium phosphorus oxide catalysts [J]. Appl. Catal., 1991, 72(1): 1–32.
- [11] Albonetti S, Cavani F, Trifiro F, et al. A comparison of the reactivity of "nonequilibrated" and "equilibrated" V–P–O catalysts: structural evolution, surface characterization, and reactivity in the



- selective oxidation of *n*-butane and *n*-pentane [J]. *J. Catal.*, 1996, 160(1): 52–64.
- [12] de Farias A M D, Gonzalez W D, de Oliveira P G P, et al. Vanadium phosphorus oxide catalyst modified by niobium doping for mild oxidation of *n*-butane to maleic anhydride [J]. *J. Catal.*, 2002, 208(1): 238–246.
- [13] Haber J, Zazhigalov V A, Stoch J, et al. Mechanochemistry: the activation method of VPO catalysts for *n*-butane partial oxidation [J]. *Catal. Today*, 1997, 33(1/3): 39–47.
- [14] Centi G, Trifiro F, Busca G, et al. Nature of active species of  $(VO)_2P_2O_7$  for selective oxidation of *n*-butane to maleic-anhydride [J]. *Faraday Discuss.*, 1989, 87: 215–225.
- [15] Gulians V V, Holmes S A. Probing polyfunctional nature of vanadyl pyrophosphate catalysts: oxidation of  $16C_4$  molecules [J]. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2001, 175(1/2): 227–239.
- [16] Cavani F, De Santi D, Luciani S, et al. Transient reactivity of vanadyl pyrophosphate, the catalyst for *n*-butane oxidation to maleic anhydride, in response to *in-situ* treatments [J]. *Appl. Catal., A*, 2010, 376(1/2): 66–75.
- [17] Cavani F, Luciani S, Degli Esposti E, et al. Surface dynamics of a vanadyl pyrophosphate catalyst for *n*-butane oxidation to maleic anhydride: an *in situ* raman and reactivity study of the effect of the P/V atomic ratio [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2010, 16(5): 1646–1655.
- [18] Taufiq-Yap Y H, Abdul Ghani A A. Synthesis and characterization of Ni-doped vanadium phosphorus oxide catalysts [J]. *Chin. J. Catal.*, 2007, 28(12): 1037–1040.
- [19] Leong L K, Chin K S, Taufiq-Yap Y H. The effect of Bi promoter on vanadium phosphate catalysts synthesized via sesquihydrate route [J]. *Catal. Today*, 2011, 164(1): 341–346.
- [20] Hodnett B K. Vanadium–phosphorus oxide catalysts for the selective oxidation of  $C_4$  hydrocarbons to maleic anhydride [J]. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 1985, 27(3): 373–424.
- [21] Morishige H, Teraoka Y, Miura N, et al. Effect of P/V composition on the catalytic–oxidation of butane over V–P mixed oxides [J]. *Nippon Kagaku Kaishi*, 1989, (7): 1074–1079.
- [22] Morishige H, Tamaki J, Miura N, et al. Amorphous V–P mixed-oxide with P/V=2.0 as active phase for butane oxidation [J]. *Chem. Lett.*, 1990, (9): 1513–1516.
- [23] Hutchings G J. Comments of the nature of the active site of vanadium phosphate catalysts for butane oxidation [J]. *Catal. Today*, 1998, 40: 273–286.
- [24] Centi G, Trifiro F, Ebner J R, et al. Mechanistic aspects of maleic-anhydride synthesis from  $C_4$ -hydrocarbons over phosphorus vanadium-oxide [J]. *Chem. Rev.*, 1988, 88(1): 55–80.
- [25] Hodnett B K, Delmon B. Influence of the phosphorus vanadium ratio on the solid-state chemistry and redox properties of vanadium phosphate-based catalysts [J]. *J. Catal.*, 1984, 88(1): 43–53.
- [26] Wu H Y, Wang H B, Liu X H, et al. Samarium-modified vanadium phosphate catalyst for the selective oxidation of *n*-butane to maleic anhydride [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2015, 351: 243–249.
- [27] Centi G, Manenti I, Riva A, et al. The chemistry of catalysts based on vanadium–phosphorus oxides: 3. catalytic behavior of different phases in 1-butene oxidation to maleic anhydride [J]. *Appl. Catal.*, 1984, 9(2): 177–190.