

V_2O_5/TiO_2 催化剂的表面结构和酸碱性及氧化还原性

刘学军, 顾晓东, 沈俭一
(南京大学化学系, 江苏南京 210093)

摘要: 研究了一系列锐钛矿担载的钒氧化物催化剂的表面性质。X 射线衍射和 Raman 光谱表明, 8% V_2O_5/TiO_2 催化剂上的 V_2O_5 处于单层分散状态。程序升温还原研究表明, 单层分散的钒物种较易被还原, 而形成多聚态和晶态后钒物种的还原温度升高。NH₃ 吸附量热结果表明, 在钒物种达到单层分散前, 催化剂的表面酸性随钒担载量的增加而减弱, 超过单层分散后, 表面酸位的数目和强度基本不变。异丙醇脱氢/脱水反应结果表明, 有 O₂ 时 V_2O_5/TiO_2 催化剂显示出很强的氧化还原性, 无 O₂ 时催化剂的脱水选择性较高。通过异丙醇的脱氢/脱水反应, 将 V_2O_5/TiO_2 催化剂的表面结构与其酸碱性和氧化还原性进行了初步的关联。

关键词: 氧化钒, 二氧化钛, 负载型催化剂, 表面酸碱性, 氧化还原性, 异丙醇, 脱水, 脱氢, 氧化脱氢

中图分类号: O643 **文献标识码:** A

Structure, Surface Acidity/Basicity and Redox Properties of V_2O_5/TiO_2 Catalysts

LIU Xuejun, GU Xiaodong, SHEN Jianyi*

(Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210093, Jiangsu, China)

Abstract: The TiO_2 (anatase)-supported vanadia catalyst with different vanadia loadings has been prepared and characterized by X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, temperature-programmed reduction (TPR), and NH₃ microcalorimetric adsorption. XRD and Raman spectroscopy show that a monolayer coverage of vanadia is formed over the 8% V_2O_5/TiO_2 catalyst. TPR profiles reveal that the monolayer dispersed vanadia species are easier to be reduced than the polymeric and crystalline species formed when the vanadia loading exceeds the monolayer coverage. Microcalorimetric adsorption of NH₃ indicates that the acidity of the V_2O_5/TiO_2 catalyst decreases with the increase in V_2O_5 loading up to the monolayer coverage and remains unchanged above the monolayer coverage. The reaction behavior of the V_2O_5/TiO_2 catalyst in the dehydrogenation and dehydration of isopropanol is correlated with their surface properties. The V_2O_5/TiO_2 catalyst exhibits mainly redox properties when the reaction is carried out at the presence of O₂. The selectivity for acetone is greater than 95%, which is almost independent of the vanadia loading. When the reaction is carried out in N₂ (without O₂) the catalyst shows both acidity and redox properties. In this case, the selectivity for acetone increases and the selectivity for propylene decreases with increasing vanadia loading. Over the 10% V_2O_5/TiO_2 catalyst, the selectivity for acetone is almost equal to the selectivity for propylene. As the surface acidity is concerned, the results of the isopropanol dehydrogenation and dehydration correlate well with those of the microcalorimetric adsorption of NH₃. This indicates that the reaction can be used as a proper probe reaction for the characterization of the surface acidity and redox properties of metal oxide catalysts.

Key words: vanadia, titania, supported catalyst, surface acidity and basicity, redox property, isopropanol, dehydration, dehydrogenation, oxidative dehydrogenation

收稿日期: 2003-01-04. **第一作者:** 刘学军, 男, 1977 年生, 硕士研究生.

联系人: 沈俭一. Tel: (025)3594305; E-mail: jyshen@nju.edu.cn.

基金项目: 国家重点基础研究发展规划资助项目(G1999022408), 国家自然科学基金资助项目(20233040).

金属氧化物的酸碱性在催化反应中扮演着重要的角色, 催化剂的酸碱性常用酸碱分子吸附法和异丙醇探针反应来表征^[1], 例如, 异丙醇脱水生成丙烯的反应速率与催化剂的酸性相关, 而异丙醇脱氢生成丙酮的反应速率则与催化剂的酸性和碱性都有关系^[2]; 研究催化剂的氧化还原性通常使用程序升温还原/程序升温氧化(TPR/TPO)技术^[3], 本文尝试使用异丙醇的脱氢来表征。

TiO_2 负载的钒催化剂应用于许多催化反应, 如邻二甲苯催化氧化为邻苯二甲酸酐^[4]、 NO_x 选择催化还原(SCR)^[5]和甲苯氨氧化反应^[6]等。 TiO_2 的氧化还原能力很弱, 而 V_2O_5 具有较强的氧化还原性能^[7]。 Ai^[8]研究了 $V_2O_5-TiO_2$ 混合氧化物的氧化活性和酸碱性, 他们认为, 碱性有机分子在强酸性催化剂上的氧化取决于它们在酸性位上的活化, 在弱酸性催化剂上的氧化则取决于 O_2 在碱性位上的活化; 而在酸性有机分子的氧化过程中, 碱性位具有重要的作用。 Rekoske 等^[9]研究了异丙醇在锐钛矿型 TiO_2 上转化的动力学与选择性, 结果表明, 无氧时该反应以脱水产物为主, 有氧时则以脱氢产物为主, 他们认为, 用催化反应的选择性或反应速率数据来表征催化剂的酸碱性时必须考虑反应条件的复杂性(包括反应温度、反应物分压、转化率和载气组成)。 Haffad 等^[10]也研究了异丙醇在简单金属氧化物 TiO_2 , ZrO_2 和 CeO_2 上的反应, 他们认为, 氧化还原型催化剂的酸碱性往往随氧化态而变化, 可通过吸附探针分子的红外光谱来表征, 他们还认为, 催化异丙醇生成丙烯与丙酮的活性位并不是特定的, 因而很难从反应活性和选择性数据推断催化剂的表面性质。

最近, Kulkarni 等^[11]研究了单组分体相金属氧化物(如 Fe_2O_3 , TiO_2 和 V_2O_5 等)上的异丙醇氧化反应, 他们指出, 低转化率下异丙醇的转化产物反映了催化剂表面的氧化还原性和酸性, 在氧化还原位上生成丙酮, 在酸性位上生成丙烯。

上述文献表明, 增加酸性、升高温度和没有氧气参与有利于异丙醇在氧化物催化剂上的脱水反应, 而脱氢反应则相反。 无氧时, 脱氢/脱水的选择性主要取决于催化剂的酸碱性, 与催化剂的氧化还原性关系不大。 有氧时, 脱氢/脱水的选择性与催化剂的酸碱性及氧化还原性均相关。 因此, 可借助异丙醇脱氢/脱水这一探针反应分析催化剂的酸碱性及氧化还原性的关系。

V_2O_5/TiO_2 属于酸性-氧化还原性双功能催化剂^[12]。 本文研究了 TiO_2 负载的钒氧化物的表面结构及其随钒负载量的变化, 通过 TPR 和吸附量热表征了表面物种的还原性和酸性, 使用异丙醇脱氢/脱水的竞争反应探讨了催化剂的酸碱性、氧化还原性及其与催化剂表面性质和反应条件的关系。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

通过浸渍法制备 V_2O_5 负载量为 5%~40% 的 V_2O_5/TiO_2 催化剂。 用草酸氧钒溶液浸渍 TiO_2 (锐钛矿, 比表面积 $101 \text{ m}^2/\text{g}$, DT51, 法国 Rhône-Poulenc 公司产品), 于 383 K 烘干 12 h, 673 K 焙烧 6 h 即得。

1.2 催化剂表征

样品的 BET 比表面积在 Micromeritics ASAP 2000 型比表面积-孔径仪上测定, 样品量为 0.2~0.3 g, 测定之前样品在 623 K 下脱气处理 2 h。

X 射线衍射(XRD)在 Rigaku D/Max-RAX 型 X 射线衍射仪上进行, Cu 靶, K_α 射线源, $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$, 电压和电流分别为 40 kV 和 80 mA, 扫描速率 $4^\circ/\text{min}$ 。

Raman 光谱在 Bruker RFS 100 型 FT-Raman 光谱仪上测定, 在分辨率 4 cm^{-1} 下扫描 200 次。

程序升温还原(TPR)使用热导检测器, 样品质量约为 50 mg(负载型催化剂)或 5 mg(V_2O_5), 样品在 673 K 下经 O_2 预处理 1 h, 冷却至室温后用 N_2 吹扫 0.5 h, 切换成 5% H_2/N_2 混合气(10 ml/min)进行程序升温还原, 升温速率为 10 K/min。

吸附量热在 Tian-Calvet 热流式微量量热仪上进行, 样品的预处理过程为: 室温下注入 66.5 kPa 的 O_2 , 加热至 673 K, 保持 2 h, 抽空 10 min 后再注入 66.5 kPa 的 O_2 , 保持 1 h, 最后在 673 K 抽空 1 h, 真空度约为 0.00133 Pa。 测量表面酸性的探针分子为 NH_3 , 通过冷冻-抽空-融化加以纯化。 吸附量热的测定于 423 K 下进行。

1.3 催化反应

异丙醇脱氢/脱水反应在微型固定床反应器上进行。 在常压下将载气(流速 36 ml/min)通入装有异丙醇的液体饱和器(278 K), 使异丙醇被饱和蒸气带出(异丙醇流速为 0.58 ml/min)。 催化剂用量为 0.2 g。 载气组成和反应温度为: O_2/N_2 (体积比 1/5)混合气, 反应温度为 353~393 K; 高纯 N_2 , 反

应温度为 453~493 K. 反应进行 2 h 达稳态后获取数据. 反应产物用 GC 900A 型气相色谱仪(上海全向电子有限公司)进行在线分析, 色谱柱为 Porapak Q, 用氢火焰离子化检测器(FID)检测异丙醇、丙烯、丙酮和其它有机产物的含量, 用热导检测器(TCD)分析 CO₂ 及其它物种. 反应的主要产物为丙烯和丙酮, 其它产物(乙醛和异丙醚)的含量很少, 检测不到 CO 和 CO₂.

2 结果与讨论

2.1 BET 比表面积, XRD 和 Raman 光谱

表 1 给出了不同钒负载量的 V₂O₅/TiO₂ 催化剂的 BET 比表面积. 可以看出, 负载钒以后, 催化剂的比表面积显著下降, 钒的负载量越大, 催化剂的比表面积越小.

表 1 V₂O₅/TiO₂ 催化剂的 BET 比表面积

Table 1 BET surface area of V₂O₅/TiO₂ catalyst samples

Catalyst	A _{BET} /(m ² /g)	V number (1/nm ²)
TiO ₂	101	—
5% V ₂ O ₅ /TiO ₂	80	4.1
8% V ₂ O ₅ /TiO ₂	78	6.8
10% V ₂ O ₅ /TiO ₂	73	9.1
20% V ₂ O ₅ /TiO ₂	59	22.5
40% V ₂ O ₅ /TiO ₂	55	48.2
V ₂ O ₅	3	—

图 1 为 V₂O₅/TiO₂ 催化剂的 XRD 谱. 可见, 所有样品都显示了锐钛矿 TiO₂ 的特征峰 (2θ = 25.28°), 但仅在 40% V₂O₅/TiO₂ 中观察到 V₂O₅ 的特征峰 (2θ = 20.26°). 这说明在钒负载量较低时, 钒氧化物处于高度分散状态.

图 2 为 V₂O₅/TiO₂ 催化剂的 Raman 谱. 锐钛矿 TiO₂ 的特征峰在 144, 399, 520 和 640 cm⁻¹, 晶态 V₂O₅ 的特征峰在 995 和 700 cm⁻¹[13]. 在 10% V₂O₅/TiO₂ 上观察到晶态 V₂O₅ 的特征 V=O 振动峰 (993 cm⁻¹), 表明此时 V₂O₅ 已超过单层负载量. 随着 V₂O₅ 负载量的进一步增加, 晶态 V₂O₅ 的特征峰更加显著. Wachs 等[14] 认为, 钒氧化物在 TiO₂ 表面形成单层分散时的钒原子数为 7~8/nm². 在我们的实验中, 8% V₂O₅/TiO₂ 的 Raman 谱中未出现 V₂O₅ 的晶相峰, 其表面 V 原子数目为 6.8/nm², 接近单层分散量.

2.2 TPR

图 3 为 V₂O₅/TiO₂ 催化剂的 TPR 结果. 可以

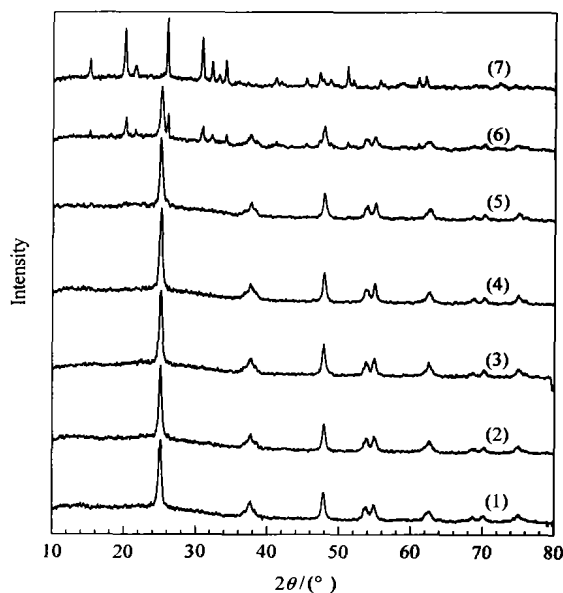


图 1 V₂O₅/TiO₂ 催化剂的 XRD 谱

Fig 1 X-ray diffraction patterns of V₂O₅/TiO₂ catalyst samples

(1) TiO₂, (2) 5% V₂O₅/TiO₂, (3) 8% V₂O₅/TiO₂,
(4) 10% V₂O₅/TiO₂, (5) 20% V₂O₅/TiO₂,
(6) 40% V₂O₅/TiO₂, (7) V₂O₅

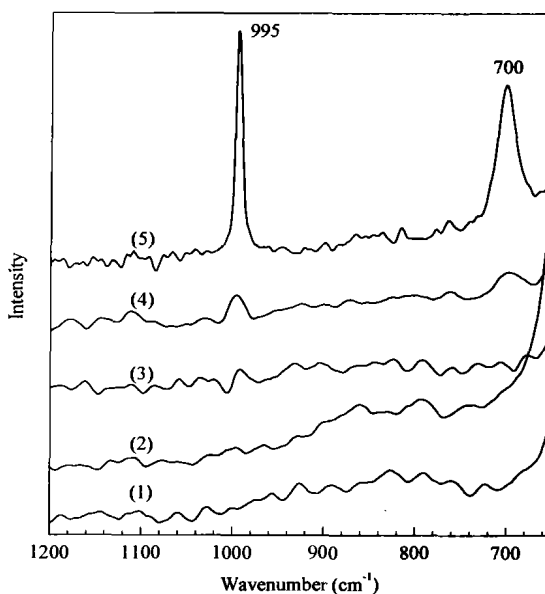


图 2 V₂O₅/TiO₂ 催化剂的 Raman 谱

Fig 2 Raman spectra of V₂O₅/TiO₂ catalyst samples

(1) 5% V₂O₅/TiO₂, (2) 8% V₂O₅/TiO₂,
(3) 10% V₂O₅/TiO₂, (4) 20% V₂O₅/TiO₂, (5) 40% V₂O₅/TiO₂

看出, 5% V₂O₅/TiO₂ 和 40% V₂O₅/TiO₂ 催化剂显示出两个峰, 其它 V₂O₅/TiO₂ 样品虽仅有一个峰, 但峰形明显不对称, 可以看作在主峰的左侧存在一

个肩峰. 一般认为这是由钒从 +5 价逐步还原到 +4 价和 +3 价形成的^[3]. 随着钒担载量的增加, 主峰的峰温从 802 K 上升至 947 K, 而非担载 V_2O_5 的还原峰温为 977 和 1 093 K, 比 V_2O_5/TiO_2 高得多. Bond 等^[15]研究了单层分散的 VO_x 的还原, 其还原峰温约为 740 K, 远低于非担载 V_2O_5 的还原温度. 图 3 所示的还原峰温比 Bond 等的高, 可能是由于我们使用了较低的 H_2/N_2 混合气流速.

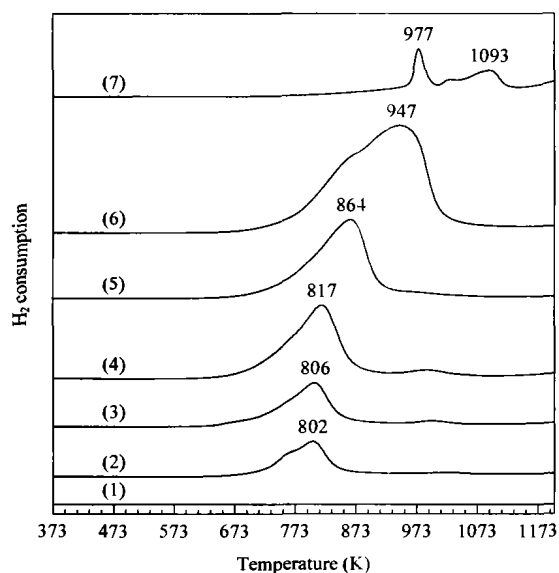


图 3 V_2O_5/TiO_2 催化剂的 TPR 谱

Fig 3 Temperature-programmed reduction profiles of V_2O_5/TiO_2 catalyst samples

- (1) TiO_2 , (2) 5% V_2O_5/TiO_2 , (3) 8% V_2O_5/TiO_2 ,
(4) 10% V_2O_5/TiO_2 , (5) 20% V_2O_5/TiO_2 ,
(6) 40% V_2O_5/TiO_2 , (7) V_2O_5

Besselmann 等^[3]通过研究 Eurocat V_2O_5/TiO_2 的 TPR 和 TPO 过程指出, 将催化剂的氧化还原性与不同的钒物种相关联是可能的. 在钒担载量较高时, 晶态和多聚态的钒物种较难被还原, 但还原后易被重新氧化; 在钒担载量较低时, 孤立的钒物种易被还原, 但还原后难以被重新氧化. 我们的实验结果也表明, 在低担载量时钒物种较易被还原, 担载量小于 10% 时, 主峰的还原峰温相差不大, 担载量超过 10% 时, 出现了晶态钒物种, 还原温度显著提高.

2.3 吸附量热

氨吸附量热结果示于图 4. TiO_2 载体具有较强的表面酸性, 其氨的初始吸附热为 178 kJ/mol, 非担载 V_2O_5 的表面酸性较弱, 其氨的初始吸附热为 56 kJ/mol. V_2O_5 担载到 TiO_2 上后, 催化剂的酸性得

到调变. 10% V_2O_5/TiO_2 催化剂上氨的初始吸附热为 147 kJ/mol, 由 Raman 光谱结果可知, 该样品中的钒物种在载体表面已形成单层分散, 因此载体的酸性未能表现出来. 20% V_2O_5/TiO_2 催化剂上氨的初始吸附热为 143 kJ/mol. 这两个不同钒担载量的催化剂的氨吸附热接近, 表明当 V_2O_5 在 TiO_2 表面上超过单层分散以后, 催化剂的表面酸位的性质变化不大.

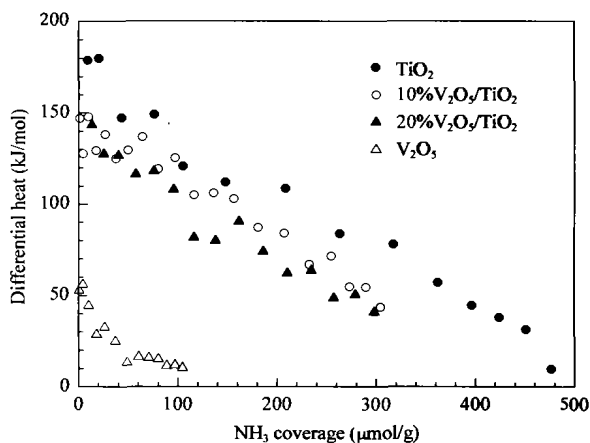


图 4 423 K 时 V_2O_5/TiO_2 催化剂上的 NH_3 吸附热随覆盖度的变化

Fig 4 Differential heat versus NH_3 coverage for NH_3 adsorption at 423 K over V_2O_5/TiO_2 catalyst samples

2.4 催化反应

Al^[8]用异丙醇作探针分子研究了 $V_2O_5-TiO_2$ 混合氧化物催化剂的酸碱性及氧化活性, 指出 $V_2O_5-TiO_2$ 的酸性随着钒含量的增加而增强, 引入少量 V_2O_5 时, 催化剂的碱性显著增强, 当 V 含量(摩尔分数)达 10% 时, 异丙醇氧化脱氢的活性最高. 因此, 他们认为 V 含量 < 10% 时, 催化剂是碱性的, 而富钒的催化剂则是酸性的. 后来 Grzybowska-Swierkosz 等^[16]在研究 Eurocat V_2O_5/TiO_2 催化剂上的异丙醇反应时也得到了类似的结论, 他们观察到, 在高担载量的催化剂上, 无氧时异丙醇脱水生成丙烯的速率较高, 而且无论担载量高或低, 丙烯/丙酮比均不大于 0.5, 催化剂用氨水或异丁醇处理后只显示出脱氢活性.

图 5 为有氧时异丙醇在 V_2O_5/TiO_2 催化剂上的反应结果. 可见, 不同钒担载量的 V_2O_5/TiO_2 催化剂都表现出很高的氧化脱氢活性, 丙酮的选择性均大于 95%. 因此, 在含氧气氛中, 氧化脱氢处于主导地位, 表明表面 V 物种的氧化还原较容易进行.

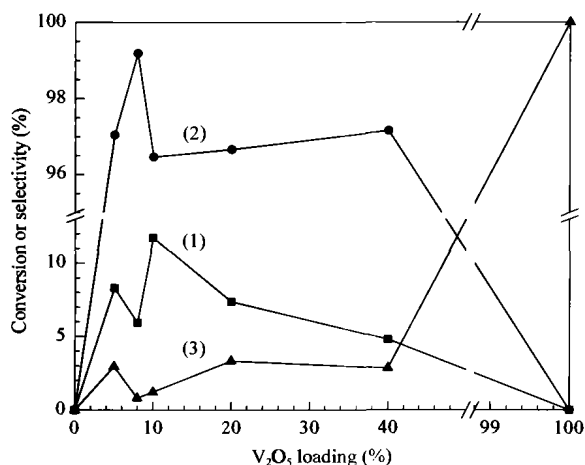


图 5 O₂/N₂ 中 V₂O₅/TiO₂ 催化剂上的异丙醇转化反应

Fig 5 Conversion of isopropanol over V₂O₅/TiO₂ catalyst samples in O₂/N₂ at 363 K

(1) Isopropanol conversion, (2) Acetone selectivity, (3) Propylene selectivity

本工作中,非负载的 V₂O₅ 只有脱水活性,与 Kulka-rni 等^[11]的结果不同,他们观察到异丙醇在非负载 V₂O₅ 上只生成氧化还原产物. 从图 5 还可以看出, 363 K 下 TiO₂ 没有催化活性. 虽然 TPR 中不同担载量的 V₂O₅/TiO₂ 催化剂的还原峰温差别较大,但 这些催化剂上的丙酮选择性却接近,表明 TPR 结果 不一定能与具体的氧化还原反应关联起来,这可能 是由于两者的实验条件差别较大. 因此,在研究氧化 还原催化剂时,同时使用 TPR 和异丙醇氧化脱氢 反应可能提供更加全面的信息.

图 6 为按照 Arrhenius 方程给出的异丙醇在

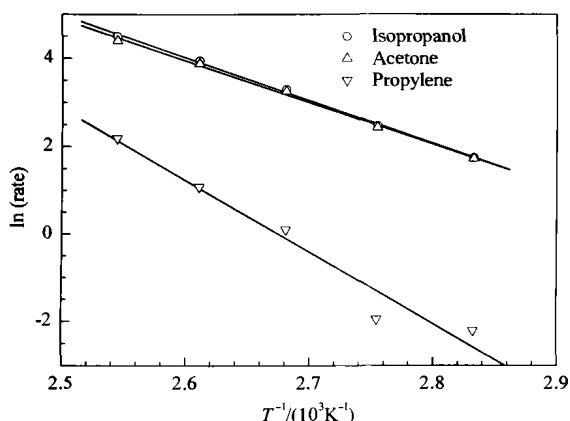


图 6 O₂/N₂ 中 10% V₂O₅/TiO₂ 催化剂上异丙醇转化 反应的 Arrhenius 图

Fig 6 Arrhenius plots for the conversion of isopropanol over the 10% V₂O₅/TiO₂ catalyst in O₂/N₂

10% V₂O₅/TiO₂ 催化剂上发生有氧化反应时的反应速 率随温度的变化,由此得到的活化能列在表 2 中. 可见,脱水反应比氧化脱氢反应具有更高的活化能, 升高温度有利于丙烯的生成.

表 2 O₂/N₂ 中 V₂O₅/TiO₂ 催化剂上异丙醇转化反应的活化能
Table 2 Activation energy for the conversion of isopropanol over V₂O₅/TiO₂ catalyst samples in O₂/N₂

Catalyst	E _a /(kJ/mol)		
	Isopropanol conversion	Acetone formation	Propylene formation
5% V ₂ O ₅ /TiO ₂	92	91	129
8% V ₂ O ₅ /TiO ₂	87	85	171
10% V ₂ O ₅ /TiO ₂	81	79	136
20% V ₂ O ₅ /TiO ₂	83	81	112
40% V ₂ O ₅ /TiO ₂	98	97	108
Average	88	87	131

无氧时异丙醇在 V₂O₅/TiO₂ 催化剂上的转化 反应结果示于图 7. 可见,钒担载量较低时,随着担 载量的增加,丙酮选择性上升,丙烯选择性下降,在 10% V₂O₅/TiO₂ 催化剂上,脱氢选择性与脱水选择 性基本相等;钒的担载量超过 10% 时,脱氢选择性和 脱水选择性变化不大. TiO₂ 表现出很高的脱水活 性,这是由于该载体具有较强的酸性(氨的初始吸 附热为 178 kJ/mol). 脱水选择性随钒担载量的增 加而下降是因为载体表面逐步被钒氧化物覆盖,而 超过单层分散(8% V₂O₅/TiO₂)时,脱水选择性的变 化趋于平缓. 吸附量热结果也表明,这时催化剂的 表面酸性差别不大,10% V₂O₅/TiO₂ 和 20% V₂O₅/ TiO₂ 催化剂上氨的初始吸附热分别为 147 和 143

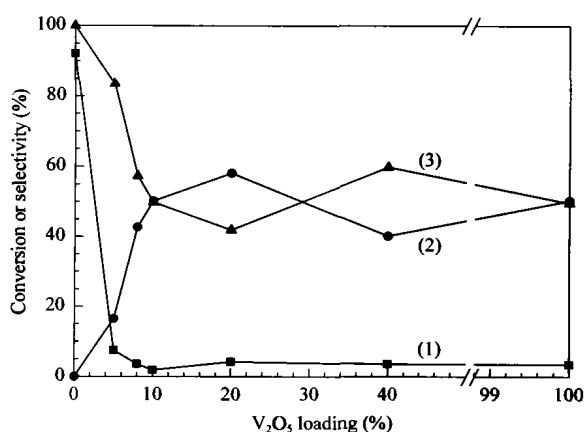


图 7 473 K 下 N₂ 中 V₂O₅/TiO₂ 催化剂上的异丙醇转化反应

Fig 7 Conversion of isopropanol over V₂O₅/TiO₂ catalyst samples in N₂ at 473 K

(1) Isopropanol conversion, (2) Acetone selectivity, (3) Propylene selectivity

kJ/mol. Gasior 等^[17]用脉冲进样法(无氧)研究异丙醇在 V₂O₅/TiO₂ 催化剂上的反应时发现,随着 V₂O₅ 含量的增加,丙酮的产率逐步增大,在单层分散时达到最大,然后逐渐下降,而丙烯的产率随着 V₂O₅ 含量的增加逐步增大. Bond 等^[18]也研究了不同方法制备的 VO_x/TiO₂ 催化剂的结构和催化性能,用异丙醇作为探针分子在无氧条件下进行反应,473 K 时,V₂O₅ 和 TiO₂(P-25,比表面积 55 m²/g)主要表现出脱水活性,V₂O₅ 负载到 TiO₂ 上后具有较高的脱氢选择性(≈70%),他们也发现钒负载量在 2%~15% 时脱氢选择性基本不变.

表 3 给出了无氧时异丙醇在 V₂O₅/TiO₂ 催化剂上反应的表观活化能.可见,无氧时脱氢反应的活化能明显比有氧时大,说明氧气的存在有利于催化剂处于高价态,从而增大催化剂的氧化脱氢活性.而对于异丙醇脱水反应,活化能几乎与氧气的存在与否无关,似乎表明氧气的存在不影响表面酸性中心的脱水活性.

表 3 N₂ 中 V₂O₅/TiO₂ 催化剂上异丙醇转化反应的活化能

Table 3 Activation energy for the conversion of isopropanol over V₂O₅/TiO₂ catalyst samples in N₂

Catalyst	E _a /(kJ/mol)		
	Isopropanol conversion	Acetone formation	Propylene formation
5% V ₂ O ₅ /TiO ₂	146	107	154
8% V ₂ O ₅ /TiO ₂	124	100	135
10% V ₂ O ₅ /TiO ₂	122	118	126
20% V ₂ O ₅ /TiO ₂	99	88	116
40% V ₂ O ₅ /TiO ₂	124	105	140
Average	119	104	134

图 8 给出了 473 K 下 N₂ 中丙酮的生成速率随反应时间的变化.通过积分计算出的一定反应时间内丙酮的生成量列于表 4.

表 4 丙酮的生成量和催化剂中可完全释放出来的 O 原子的理论量的比较

Table 4 Comparison of the amount of acetone formed with the amount of oxygen that can be released from the catalyst

Catalyst	Catalyst mass (g)	Total O for V ⁵⁺ → V ³⁺ (mmol)	Reaction time (h)	Total acetone formed (mmol)
V ₂ O ₅	0.1978	2.176	31.68	2.693
20% V ₂ O ₅ /TiO ₂	0.2055	0.452	1.60	0.567

我们还考察了预还原对 10% V₂O₅/TiO₂ 催化剂催化性能的影响.异丙醇的催化转化反应都在 N₂ 气氛中进行,其中一个样品在反应前未进行预还原,另一个样品则在 640 K 的 H₂ 中还原 2 h.图 9 为反应达到稳态后催化剂的活性和选择性随反应温

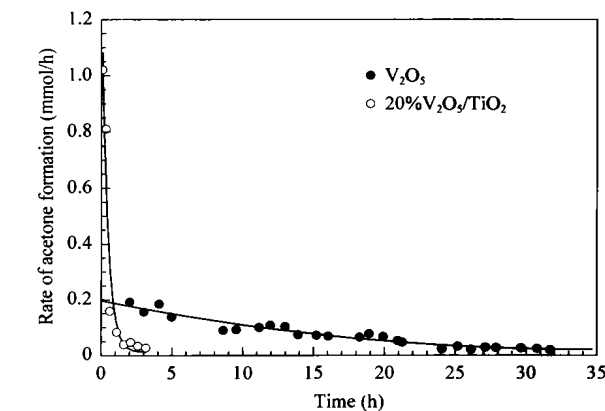


图 8 473 K 下 N₂ 中 V₂O₅/TiO₂ 催化剂上异丙醇反应时丙酮的生成速率随时间的变化

Fig 8 Rate of acetone formation versus time over V₂O₅ and 20% V₂O₅/TiO₂ catalysts in N₂ at 473 K

V₂O₅/TiO₂ 催化剂上的异丙醇脱氢/脱水反应如下:

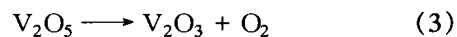
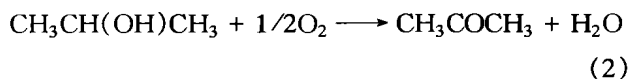
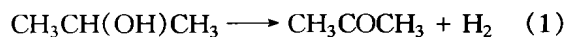


表 4 还给出了根据反应式(3)计算的 V₂O₅/TiO₂ 催化剂可以释放出来的 O 原子的理论量.比较表 4 中的数据可以看出,丙酮的生成量大于催化剂可以释放出来的 O 原子的理论量.这表明异丙醇除了按反应式(2)进行氧化脱氢外,还可能按反应式(1)进行直接脱氢.反应达到稳态时,催化剂处于低价态,丙酮只能由反应(1)生成.在 693 K 下用 H₂ 对 10% V₂O₅/TiO₂ 催化剂进行还原预处理,然后在 N₂ 下进行反应,经 TCD 检测分析发现反应过程中有 H₂ 产生,证实稳态时异丙醇可以通过直接脱氢形成丙酮.

度的变化.可见,两个样品的活性相当,选择性的变化趋势相同,表明未经预还原的催化剂在达到稳态后其表面结构和价态可能与经过预还原的催化剂相同,即催化剂在异丙醇转化过程中被还原,进一步表明还原态催化剂具有较高的脱水和脱氢活性.

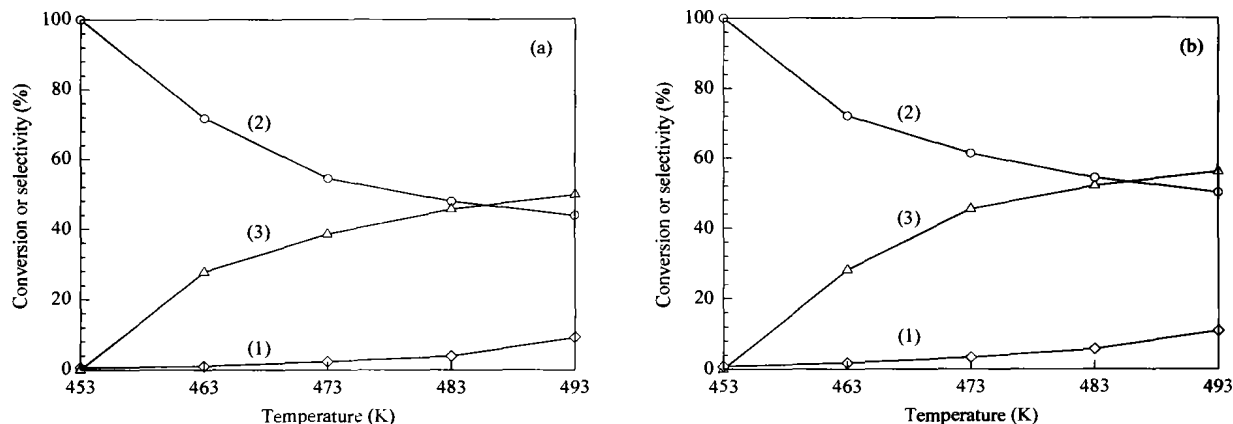


图 9 N₂ 中预还原的 10% V₂O₅/TiO₂ 上的异丙醇转化反应

Fig 9 Conversion of isopropanol in N₂ over 10% V₂O₅/TiO₂ catalyst samples
 (a) Unreduced 10% V₂O₅/TiO₂, (b) 10% V₂O₅/TiO₂ prereduced in H₂ at 640 K
 (1) Isopropanol conversion, (2) Acetone selectivity, (3) Propylene selectivity

综上所述, V₂O₅/TiO₂ 催化剂的表面结构、酸碱性和氧化还原性随着钒氧化物负载量的变化而变化。对于异丙醇的转化反应, 有氧时, V₂O₅/TiO₂ 催化剂表现出很高的脱氢选择性, 其活性几乎不随钒负载量变化, 表明在有氧条件下催化剂主要体现出氧化还原性; 无氧时, 催化剂的脱氢/脱水选择性与钒负载量有关。在 V₂O₅ 达到单层分散之前, 催化剂的表面酸性随钒负载量的增加逐渐下降, 超过单层分散后, 催化剂的表面酸位的数目和强度基本不变。在无氧条件下反应达到稳态时, 催化剂已经被还原到低价态, 此时催化剂仍然具有较高的脱氢和脱水活性, 脱氢反应可能发生在催化剂表面的酸碱对中心上(直接脱氢)。脱水反应的活化能显著高于脱氢反应, O₂ 对脱水反应的活化能影响较小, 但能显著降低脱氢反应的活化能。因此, 可以考虑使用异丙醇在有氧和无氧条件下的催化转化反应来表征催化剂的酸碱性和氧化还原性。

参 考 文 献

- 1 吴越. 催化化学. 北京: 科学出版社 (Wu Y. Catalytic Chemistry. Beijing: Sci Press), 1998. 1072
- 2 (日)田部浩三等. 新固体酸和碱及其催化作用. 郑禄彬, 王公慰, 张盈珍等译. 北京: 化学工业出版社 (Tanabe K *et al.* New Solid Acids and Bases and Their Catalytic Effects. Zheng L B, Wang G W, Zhang Y Zh *et al* transl. Beijing: Chem Ind Press), 1992. 19

- 3 Besselmann S, Freitag C, Hinrichsen O, Muhler M. *Phys Chem Chem Phys*, 2001, 3(21): 4633
- 4 Nikolov V, Klisurski D, Anastasov A. *Catal Rev-Sci Eng*, 1991, 33(3-4): 319
- 5 Wachs I E, Deo G, Weckhuysen B M, Andreini A, Vuurman M A, de Boer M, Amiridis M D. *J Catal*, 1996, 161(1): 211
- 6 Sanati M, Andersson A. *Ind Eng Chem Res*, 1991, 30(2): 312
- 7 Wachs I E, Briand L E, Jehng J-M, Burcham L, Gao X. *Catal Today*, 2000, 57(3-4): 323
- 8 Ai M. *Bull Chem Soc Jpn*, 1976, 49(5): 1328
- 9 Rekoske J E, Barteau M A. *J Catal*, 1997, 165(1): 57
- 10 Haffad D, Chambellan A, Lavalley J C. *J Mol Catal A*, 2001, 168(1-2): 153
- 11 Kulkarni D, Wachs I E. *Appl Catal A*, 2002, 237(1-2): 121
- 12 Li M Sh, Shen J Y. *J Catal*, 2002, 205(2): 248
- 13 Alyea E C, Lakshmi L J, Ju Z. *Langmuir*, 1997, 13(21): 5621
- 14 Wachs I E, Weckhuysen B M. *Appl Catal A*, 1997, 157(1-2): 67
- 15 Bond G C. *Appl Catal A*, 1997, 157(1-2): 91
- 16 Grzybowska-Swierkosz B, Coudurier G, Vedin J C, Gressel I. *Catal Today*, 1994, 20(1): 165
- 17 Gasior M, Gasior I, Grzybowska B. *Appl Catal*, 1984, 10(2): 87
- 18 Bond G C, Flamerz S. *Appl Catal*, 1987, 33(1): 219

(Ed LYX)