

## 掺杂 Pr 对 VPO 催化剂性质的影响\*

李铭岫 杨述韬 宋天乐

(河北师范学院化学系, 石家庄 050091)

王心葵 张志新 周敬来

(中国科学院山西煤炭化学研究所, 太原 030001)

**摘要** 在 VPO 催化剂中添加 Pr, 用 XRD、LRS、XPS、ESR 和  $^{31}\text{P}$  固体核磁共振考察了催化剂的相组成和钒的氧化态, 用  $\text{NH}_3$ -TPD 和吡啶吸附原位红外光谱表征了催化剂表面的酸量. 将催化剂应用于正丁烷选择氧化生成顺酐的反应中. 实验结果表明, 当 Pr/V(原子比)=0.05 时, 活性相  $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$  的量增加, 表面酸性增强, 正丁烷转化率和生成顺酐的选择性都有所提高, 而 Pr/V $\geq$ 0.10 时,  $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$  的量减小, 表面酸性降低, 催化剂性能下降.

**关键词:** VPO 催化剂, Pr, 正丁烷, 顺酐

VPO 催化剂广泛用于制备基本有机化工原料的烃类选择氧化反应中<sup>[1]</sup>. 在正丁烷氧化制顺酐反应的 VPO 催化剂中加入过渡元素, 可以提高催化剂的活性和生成顺酐的选择性<sup>[2]</sup>. 但稀土元素的掺杂对 VPO 催化剂性能的影响还很少报导. 我们在 VPO 催化剂中加入十五种稀土元素并将其应用于正丁烷制顺酐的反应中. 实验结果表明, 在我国蕴藏量较大的几种轻稀土元素中, 以添加 Pr 的催化剂活性及生成顺酐的选择性较高. 我们用 XRD、LRS、XPS、ESR 和  $^{31}\text{P}$  固体核磁共振等方法考察了添加 Pr 后 VPO 催化剂的相组成和钒的氧化态, 用  $\text{NH}_3$ -TPD 和吡啶吸附原位红外光谱研究了表面 Brønsted 和 Lewis 酸的酸量, 并将该催化剂用于正丁烷氧化制顺酐的反应中, 考察了正丁烷转化率和生成顺酐的选择性, 还将催化剂的性能与其物理化学性质相关联.

### 1 实验部分

#### 1.1 催化剂的制备

VPO 催化剂 将一定量的  $\text{V}_2\text{O}_5$  与  $4\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$  混合, 在不断搅拌下滴加盐酸羟氨水溶液, 温度升至 353K, 30min 加完, 按 P/V=1.1(原子比, 下同) 加入 85%(质量分数, 下同) 的磷酸, 浓缩至原体积的 1/2, 转移到蒸发皿中, 缓缓蒸干, 在干燥箱中于 393K 烘干 5 小时, 破碎为 20-40 目的颗粒.

1996-09-23 收到初稿, 1997-01-27 收到修改稿. 联系人: 李铭岫. \* 河北省自然科学基金资助项目; XPS 测试得到北京中关村地区测试基金资助

添加 Pr 的 VPO 催化剂 按 Pr/V=0.05、0.10 和 0.20 在 VPO 催化剂制备中加入磷酸后分别加入  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  的盐酸溶液, 其它步骤同前。

催化剂前身在氮气氛中于 823K 活化 2h。

## 1.2 使用仪器及试剂

XRD 在理学 D/maxIIB 型衍射仪上进行, 用  $\text{CuK}\alpha$  辐射, Ni 滤波。

LRS 测量在英国 RENISHAW 公司的拉曼光谱仪上进行, 激光源为 25mW 空气冷却 HeNe 激光器, 激光波长 633nm, 照射在样品上的激光强度为 7mW, 用 CCD 检测。

XPS 在 PHI5300 型电子能谱仪上完成, 以  $\text{C}_{1s}$  (285.0eV) 作为样品内标,  $\text{MgK}\alpha$  (1253.6eV) X 射线为激发源。

ESR 在 JES-FE-3AX 型 ESR 仪上完成, X 波段, 100kHz。

$^{31}\text{P}$  固体核磁共振实验在 Bruker MSL-400 型核磁共振仪上进行,  $^{31}\text{P}$  的工作频率为 162MHz, 自旋回波脉冲序列为  $50^\circ-\tau-180^\circ-\pi$ 。重复采样相隔时间 20s。以 85% $\text{H}_3\text{PO}_4$  作为磷的外标。

$\text{NH}_3$ -TPD 以高纯氦为载气, 脱附物用热导池鉴定器室温下检测。0.4g 样品于 773K 抽空脱气 2h, 在氦气流中降至 387K 通入  $\text{NH}_3$ , 约经 20min 降至室温, 再以  $10\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$  的速率升到 1073K。

吡啶吸附红外光谱使用 PE684 IR 仪。催化剂样品经 723K 1.33mPa 下抽空处理 2h。降至室温吸附吡啶 1h 后于 473K 抽空 1h 以上, 以脱去物理吸附的吡啶, 再降至室温录谱。

所有试剂, 除  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  纯度为 99.99% 外, 其余为分析纯。

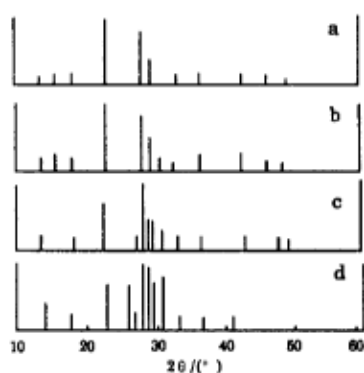


图 1 催化剂的 X 射线粉末衍射图

Fig.1 XRD spectra of the catalysts

(a) $\text{P}_{1.1}\text{V}_{1.0}$  (b) $\text{P}_{1.1}\text{V}_{1.0}\text{Pr}_{0.05}$   
(c) $\text{P}_{1.1}\text{V}_{1.0}\text{Pr}_{0.10}$  (d) $\text{P}_{1.1}\text{V}_{1.0}\text{Pr}_{0.20}$

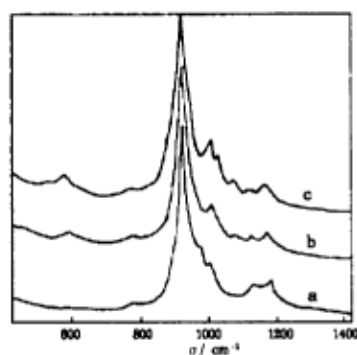


图 2 催化剂的拉曼光谱

Fig.2 LRS of catalysts

(a) $\text{P}_{1.1}\text{V}_{1.0}$  (b) $\text{P}_{1.1}\text{V}_{1.0}\text{Pr}_{0.05}$   
(c) $\text{P}_{1.1}\text{V}_{1.0}\text{Pr}_{0.10}$

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD

图 1 是 VPO 及添加 Pr 后催化剂的 X 射线衍射谱, 从图中可以看出, VPO 催化剂的主相是  $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ 。负载 Pr 后, 当 Pr/V=0.05 时, 原衍射峰的位置和强度基本未变, 仅在  $2\theta = 31.70^\circ$  处出现弱的  $\text{PrPO}_4$  的衍射峰。随着 Pr 添加量的增加, 位于  $2\theta = 22.96^\circ$  的  $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$  最强吸收峰的强度不断下降,  $\text{PrPO}_4$  衍射峰的强度逐渐增加。当 Pr/V=0.20 时, 在  $2\theta = 29.13^\circ$  出现的

$\text{Pr}_2\text{O}_3$  吸收峰与  $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$  位于  $28.41^\circ$  的最强峰的强度基本相同, 这时 VPO 催化剂的物相结构已发生较大的变化,  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  开始离析.

## 2.2 LRS

图 2 中 a 是 VPO 催化剂的拉曼光谱图. 最强峰位于  $924.4\text{cm}^{-1}$ , 是  $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$  的特征吸收峰, 被指认为焦磷酸根离子 P-O-P 的不对称伸缩振动. V=O 伸缩振动位于  $965\text{cm}^{-1}$ , 而  $1025$ 、 $1130$  以及  $1175\text{cm}^{-1}$  是焦磷酸根离子的弱吸收带<sup>[3]</sup>, 说明 VPO 催化剂的主要物相是  $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ . 当 Pr 的添加量为  $\text{Pr}/\text{V}=0.05$  时, 最强峰的位置为  $926.2\text{cm}^{-1}$ , 强度无大变化, 同时在  $584.9$ 、 $1012.1$ 、 $1074.0$  和  $1127.0\text{cm}^{-1}$  处出现新的弱吸收峰, 说明添加 Pr 后 VPO 催化剂的主相未变, 但其结构骨架有微弱的变化. 当 Pr 的添加量继续增大到  $\text{Pr}/\text{V}=0.10$  时, 最强峰位置为  $924.3\text{cm}^{-1}$ , 同时在  $534.4\text{cm}^{-1}$  和  $1027.4\text{cm}^{-1}$  处出现新的吸收峰, 且  $584.1$  和  $1011.8\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰强度明显增大, 说明 VPO 催化剂虽然仍以  $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$  相为主, 但 Pr 的掺杂使催化剂物相发生一定的变化.

表 1 催化剂的 XPS 数据  
Table 1 XPS of catalysts

Catalysts	Electronic binding energy, eV				P/V	Pr/V	$w(\text{V}^{4+})$	$w(\text{V}^{5+})$
	$\text{P}_{2p}$	$\text{V}_{2p}$	$\text{O}_{1s}$	$\text{Pr}_{3d}$				
Pr (0)	133.7	517.1	531.3				0.9149	0.0851
Pr (0.05)	133.8	517.0	531.3	934.0	1.39	0.10	0.9225	0.0775
Pr (0.10)	133.7	517.2	531.2	938.0	1.08	0.11	0.8991	0.1029
Pr (0.20)	133.8	517.3	531.3	933.6	1.07	0.21	0.8864	0.1136

$w$ =mass fraction

## 2.3 XPS

表 1 是催化剂的 X 光电子能谱数据. VPO 催化剂中的  $\text{V}_{2p}$  电子结合能接近  $\text{V}^{4+}$  的电子结合能 ( $516.8\text{eV}$ ). VPO 催化剂中添加 Pr 后,  $\text{P}_{2p}$  和  $\text{O}_{1s}$  的电子结合能基本未变. 与  $\text{P}_{1.1}\text{V}_{1.0}$  相比,  $\text{P}_{1.1}\text{V}_{1.0}\text{Pr}_{0.05}$  和  $\text{P}_{1.1}\text{V}_{1.0}\text{Pr}_{0.10}$  的  $\text{V}_{2p}$  电子结合能未变, 而  $\text{P}_{1.1}\text{V}_{1.0}\text{Pr}_{0.20}$  略有升高. 为求出 VPO 催化剂中  $\text{V}^{4+}$  和  $\text{V}^{5+}$  的相对含量, 我们用 Gaussian/Lorentzian 函数将  $\text{V}_{2p}$  峰分解成电子结合能为  $518.0\text{eV}$  的  $\text{V}^{5+}$  和电子结合能为  $516.8\text{eV}$  的  $\text{V}^{4+}$  两个峰, 由峰的面积计算出两种价态钒的相对含量, 数据列于表 1. 从表 1 可以看出, VPO 催化剂负载 Pr 后, 当  $\text{Pr}/\text{V}=0.05$  时, 表面 P/V 比增大, 即磷在催化剂的表面富集, 同时  $\text{V}^{4+}$  的含量也增加, 即活性相  $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$  的量增多. 这与磷有稳定  $\text{V}^{4+}$  氧化态的作用一致. 而当  $\text{Pr}/\text{V}\geq 0.10$  时, 催化剂表面 P/V 比与体相基本一致,  $\text{V}^{4+}$  的含量减小, 即活性相  $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$  的含量减小, 含  $\text{V}^{5+}$  的非活性相的量增加.

从表 1 还可以看出, Pr 添入 VPO 催化剂中, 当  $\text{Pr}/\text{V}=0.05$  时,  $\text{Pr}_{3d}$  的电子结合能 ( $934.0\text{eV}$ ) 比氧化物形态 ( $933.0\text{eV}$ ) 高, 与  $\text{PrPO}_4$  ( $934.2\text{eV}$ ) 接近, 说明 Pr 主要以磷酸盐形式存在. 当 Pr 的添加量继续增大时,  $\text{Pr}_{3d}$  的电子结合能开始降低, 至  $\text{Pr}/\text{V}=0.20$  时,  $\text{Pr}_{3d}$  的电子结合能降低  $0.4\text{eV}$ . 与 XRD 结果对照, 表明部分以氧化物形态存在.

## 2.4 ESR

由于  $\text{V}^{5+}$  离子无未成对电子, 显抗磁性;  $\text{V}^{4+}$  离子有一个单电子, 显顺磁性. 我们可以通过测试催化剂顺磁信号的强弱来估计其  $\text{V}^{4+}$  的含量. 图 3 是室温下的 VPO 及添加 Pr 后催化剂

的 ESR 谱图, 图中所注的数字是放大倍数. 所有样品的 ESR 谱很宽且有一定的对称性, 没有任何分裂或可解析的结构.  $P_{1.1}V_{1.0}Pr_{0.05}$  显示出最强的 ESR 信号, 可能存在孤立的自旋中心,  $P_{1.1}V_{1.0}$  的信号也较强, 反映出二者  $V^{4+}$  的含量较高. 而  $P_{1.1}V_{1.0}Pr_{0.10}$  和  $P_{1.1}V_{1.0}Pr_{0.20}$  催化剂的顺磁性较弱且  $V^{4+}$  离子的轴对称信号较弱, 四价钒的含量不高, 由于  $V^{4+}$  的部分电子在  $3d$  和  $4s$  轨道保持一定的可逆流动性对烃类选择氧化反应有利, 可估计  $P_{1.1}V_{1.0}Pr_{0.05}$  催化剂的反应性能较好.

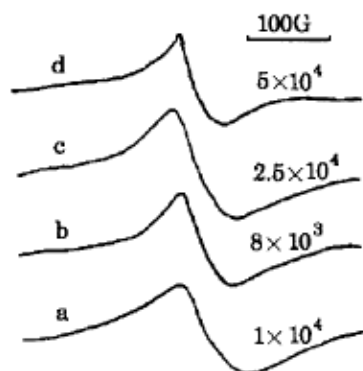


图 3 催化剂的 ESR 谱  
Fig.3 ESR spectra of catalysts  
(a)  $P_{1.1}V_{1.0}$  (b)  $P_{1.1}V_{1.0}Pr_{0.05}$

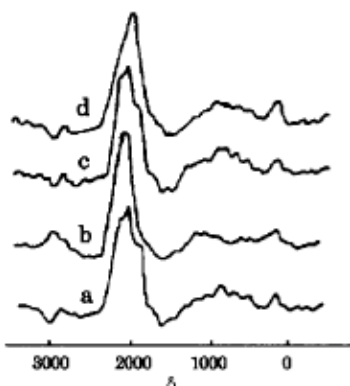


图 4 催化剂的  $^{31}P$  NMR 谱  
Fig.4  $^{31}P$  NMR of catalysts  
(c)  $P_{1.1}V_{1.0}Pr_{0.10}$  (d)  $P_{1.1}V_{1.0}Pr_{0.20}$

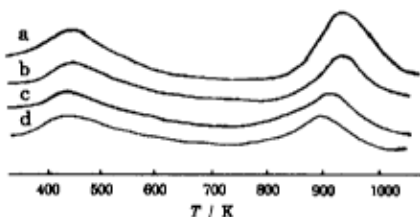


图 5 催化剂的  $NH_3$ -TPD 谱  
Fig.5  $NH_3$ -TPD spectra of the following catalysts  
(a)  $P_{1.1}V_{1.0}Pr_{0.05}$  (b)  $P_{1.1}V_{1.0}$   
(c)  $P_{1.1}V_{1.0}Pr_{0.10}$  (d)  $P_{1.1}V_{1.0}Pr_{0.20}$

## 2.5 $^{31}P$ 固体核磁共振

从以上研究可以看到, VPO 催化剂主要由钒呈 +4 价的  $(VO)_2P_2O_7$  组成.  $V^{4+}$  离子中有一个未成对电子, 显顺磁性.  $V^{4+}$  离子通过其纵向弛豫能与  $^{31}P$  核耦合时, 可使  $^{31}P$  的 NMR 谱线大大增宽<sup>[4]</sup>, 若采用普通的脉冲 Fourier 变换 NMR 方法则观察不到  $^{31}P$  的 NMR 信号. 我们采用自旋回波 (Spin Echo) 法在相对宽的频谱范围内观察到了比较真实的  $^{31}P$  NMR 全谱.

图 4 是 VPO 催化剂及掺杂 Pr 后的  $^{31}P$  固体核磁共振谱. VPO 催化剂 (a) 线在化学位移为 2000 处有一强吸收峰, 在  $\delta=0$  附近有一弱吸收峰. 据文献<sup>[5]</sup>报导, 与  $V^{5+}$ 、 $V^{4+}$  相邻的磷原子的  $^{31}P$  核磁共振峰分别位于  $\delta$  在 0 附近和 1000-3000, 可以指认, 在 2000 处的强峰是与  $V^{4+}$  相邻的  $^{31}P$  峰, 位于 0 附近的弱峰是与  $V^{5+}$  相邻的  $^{31}P$  峰. 图 4 中 (b) 线是  $Pr/V=0.05$  时的  $^{31}P$  峰, 与 VPO 催化剂相比, 峰的强度变化不大,  $\delta$  向低场移动 20. 当  $Pr/V=0.10$  时 (c 线), 强峰向高场移动 60, 而当  $Pr/V=0.20$  时 (d 线), 强峰向高场移动 80. 从  $^{31}P$  固体核磁共振谱可以看出, 助剂掺杂量的多少对  $^{31}P$  核的环境有不同的影响.

## 2.6 $NH_3$ -TPD

图 5 是 VPO 催化剂及负载 Pr 后的  $NH_3$ -TPD 谱. VPO 催化剂有两个  $NH_3$  脱附峰, 一是

在 400-450K 区间的面积较小的低温脱附峰, 另一是位于 900-950K 的面积较大的高温脱附峰. VPO 催化剂添加 Pr 后, 氮脱附曲线的形状基本未变. 当 Pr/V=0.05 时, 高温峰和低温峰的峰温都有所提高, 且高温峰面积有较大的增加, 说明催化剂的表面酸量增大. 当 Pr/V $\geq$ 0.10 时, 与 VPO 催化剂对比, 高温峰和低温峰的峰温降低, 高温峰面积减少, 表明催化剂表面酸量不及 VPO 催化剂.

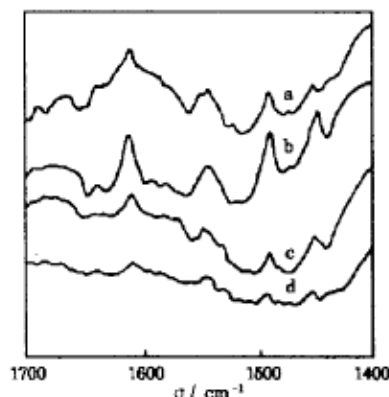


图 6 催化剂的吡啶吸附红外光谱

Fig.6 IR spectra of Pyridine absorbed on the catalysts

- (a)  $P_{1.1}V_{1.0}$  (b)  $P_{1.1}V_{1.0}Pr_{0.05}$   
 (c)  $P_{1.1}V_{1.0}Pr_{0.10}$  (d)  $P_{1.1}V_{1.0}Pr_{0.20}$

行, 提高了催化剂的活性. Centi<sup>[8]</sup> 等人提出, VPO 催化剂表面 B 酸酸量的增大, 起到促进中间产物吸附及减小其过度氧化的作用, 有利于提高生成顺酐的选择性.

## 2.7 吡啶吸附原位红外光谱

为了研究添加 Pr 后 VPO 催化剂表面 B 酸和 L 酸中心的变化, 我们做了催化剂的吡啶吸附原位红外光谱, 见图 6. 图中, 位于 1450 和 1575 $cm^{-1}$  附近的吸收峰表征强的 L 酸中心和, 在 1610 $cm^{-1}$  处的吸收表征催化剂的中等强度的 L 酸中心. 1545 和 1640 $cm^{-1}$  的吸收表明催化剂的表面上存在强的 B 酸中心<sup>[6]</sup>. 与  $P_{1.1}V_{1.0}$  催化剂相比,  $P_{1.1}V_{1.0}Pr_{0.05}$  有更多的 L 酸中心和 B 酸中心, 而  $P_{1.1}V_{1.0}Pr_{0.10}$  和  $P_{1.1}V_{1.0}Pr_{0.20}$  的 L 酸中心数和 B 酸中心数较少. Hattori 等<sup>[7]</sup> 提出, VPO 催化剂表面 L 酸量的增强可以促进正丁烷氧化反应的速控步骤——正丁烷脱氢生成烯烃反应的进行,

表 2 催化剂的反应性能

Table 2 Catalytic performance of catalysts

Catalysts	Conversion	Selectivity	Yield
	of <i>n</i> -butane	for MA*	of MA*
	<i>x</i>	<i>x</i>	<i>x</i>
$P_{1.1}V_{1.0}$	0.881	0.698	0.615
$P_{1.1}V_{1.0}Pr_{0.05}$	0.902	0.716	0.646
$P_{1.1}V_{1.0}Pr_{0.10}$	0.863	0.674	0.582
$P_{1.1}V_{1.0}Pr_{0.20}$	0.725	0.607	0.440

$T=753K$ ,  $GHSV=1550h^{-1}$ , Concentration of  $C_4H_{10}$ (volume fraction): 1.5%,

\* MA—Maleic anhydride

## 2.8 催化剂评选结果

表 2 是 VPO 及添加 Pr 的催化剂用于正丁烷氧化制顺酐反应的评选结果. 从表中可以看出, VPO 催化剂添加 Pr 后, 当 Pr/V=0.05 时, 正丁烷转化率和生成顺酐的选择性都有所提高, 而 Pr/V $\geq$ 0.10 时, 催化剂活性和生成顺酐的选择性均呈下降趋势.

## 3 结论

从 XRD、LRS、XPS、ESR 和  $^{31}\text{P}$  NMR 对 VPO 及添加 Pr 的催化剂的物理化学性质的研究可以看到, 按  $\text{P}/\text{V}=1.1$  制备的 VPO 催化剂的主要物相是钒以 +4 氧化态存在的  $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$  和少量的以  $\text{V}^{3+}$  存在的  $\text{VOPO}_4$ 。添加少量 Pr 后, 当  $\text{Pr}/\text{V}=0.05$  时, 磷在催化剂表面富集, 使 VPO 催化剂的活性相  $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$  的量增加, 非活性相  $\text{VOPO}_4$  的量减少。  $\text{NH}_3$ -TPD 和吡啶吸附原位红外光谱也表明, Pr 的加入使 VPO 催化剂表面的酸量增加, 有利于提高正丁烷的转化率和生成顺酐的选择性; 当  $\text{Pr}/\text{V}\geq 0.10$  时,  $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$  的含量减少,  $\text{VOPO}_4$  的含量增加, 催化剂表面的酸量降低, 有使催化剂活性和生成顺酐的选择性减小的趋势。催化剂评选结果验证了从催化剂表征实验得出的推论。

**致谢** 本工作得到中国科学院山西煤炭化学研究所彭少逸研究员的热情指导。中国科学院武汉物理研究所裘德卿、杨年华等同志进行  $^{31}\text{P}$  固体核磁共振测试, 在此一并致谢。

### 参 考 文 献

- 1 Centi G, Trifiro F, Ebner J R, Franchetti V M. *Chem. Rev.*, 1988, 88:55
- 2 Hutching G J. *Appl. Catal.*, 1991, 72:1
- 3 Moser T P, Schrader G L. *J. Catal.*, 1985, 92:216
- 4 Li J, Lashier M E, Schrader G L, et al. *Appl. Catal.*, 1991, 73:83
- 5 Sananes M T, Tuel A and Volta J C. *J. Catal.*, 1994, 145:251
- 6 Busca G, Centi G, Trifiro F, et al. *J. Phys. Chem.*, 1986, 90:1337
- 7 Hattori H, Takahashi O, Takagi M, et al. *J. Catal.*, 1981, 68:132
- 8 Centi G, Golinelli G, Trifiro F. *Appl. Catal.*, 1989, 48:13

### Effect of Adding Pr on Properties of VPO Catalyst

Li Mingxiu Yang Shutao Song Tianle

(Department of Chemistry, Hebei Teachers College, Shijiazhuang 050091)

Wang Xinkui Zhang Zhixin Zhou Jinglai

(Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001)

**Abstract** Influence of doping Pr on the characteristics of VPO catalyst was investigated by means of XRD, XPS, ESR,  $^{31}\text{P}$  NMR,  $\text{NH}_3$ -TPD and IR techniques. The catalysts were used in the selective oxidation of *n*-butane to maleic anhydride. Experimental results showed that, when  $\text{Pr}/\text{V}$ (atomic ratio)=0.05, the amount of  $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$  was increased and the surface acidity was enhanced, and the conversion of *n*-butane and the selectivity to maleic anhydride reached a maximum value respectively. While  $\text{Pr}/\text{V}\geq 0.10$ , the amount of  $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$  and surface acidity were decreased and the activity of catalysts was reduced.

**Keywords:** Praseodymium, VPO catalyst, *n*-Butane, Maleic anhydride