文章编号:1001-3555(2012)02-0127-08

双溶剂浸渍法制备 VO_x / MCF 催化剂及丙烷选择氧化

裴素朋¹*,周义峰¹,岳 斌²,钱林平²,叶 林²,贺鹤勇² (1. 上海应用技术学院 化学与环境工程学院 上海 200235; 2. 复旦大学 化学系 上海 200433)

摘 要:采用双溶剂法制备了负载型氧化钒类催化剂(VO_x/MCF), N₂物理吸附、X 射线衍射、透射电镜、拉曼光 谱、程序升温脱附、程序升温还原等系统研究了催化剂的物化性质并测试了其在丙烷选择氧化反应中的催化性 能.结果表明,由双溶剂法制备的 VO_x/MCF 催化剂具有较好的催化活性,且在氧化钒负载量基本一致的前提下, 双溶剂法制备的 VO_x/MCF 催化剂比普通浸渍法制备的 VO_x/MCF 具有更高的催化活性,这与双溶剂法的制备过 程可以使得钒物种尽可能进入载体内表面,有利于氧化钒的较好分散有关,而高度分散的氧化钒物种,正是丙烷 选择氧化反应的活性中心.

关 键 词: 双溶剂; VO_x/MCF; 高分散; 丙烷; 选择性氧化 中图分类号: 0643.32 **文献标识码:** A

在低碳烷烃的催化氧化反应中,丙烷选择氧化制丙烯反应(ODP)被认为是一种潜在重要的天然 气有效利用过程^[1,2].

ODP 反应中, 钒基和钼基催化剂是主要研究的 两类催化剂,其中含钒基的催化剂研究的最为广 泛^[3,4]. 纯的氧化钒会引起选择氧化产物的深度氧 化,因此人们尝试将氧化钒物种负载在特定的载体 上作为 ODP 反应的催化剂使用^[5].已有研究的载 体包括氧化硅、氧化铝、氧化钛、氧化镁、氧化铝 等. 二氧化硅载体是 ODP 反应中研究最多的载体, 人们最初是将氧化钒物种负载在普通无定形二氧化 硅的表面,取得了一定的催化效果.随着较大比表 面的 MCM 系列氧化硅材料的开发,含钒基的 V/ MCM-41, V/MCM-48 被广泛的应用在丙烷选择氧 化反应研究中,相比于无定型的二氧化硅而言,具 有更好的催化效果^[6].紧接着孔径更大和孔壁更 厚的 SBA-15 被开发出来,人们将其作为载体应用 在 ODP 反应中, 在优化的反应条件下, 取得了更好 的丙烷催化效果^[7].最近一种新的介孔泡沫二氧 化硅材料 MCF 被合成出来^[8],它是一种具有大比 表面积、超大孔径、三维连续孔道结构、极好热稳 定性的新型材料,其形貌类似于蜂窝或海绵.这种 介孔材料的孔分布很窄,晶胞(Cell)之间通过窗口 (Window)相连接,因而更有利于物质的扩散和传 输,另外 MCF 具有易合成、孔径可调、孔径分布 窄、孔壁厚和热稳定性好的优点.因而介孔泡沫材 料 MCF 的开放式孔结构可能使其在催化和大分子 分离等领域具有更强的优势.

浸渍法是制备负载型催化剂的常用方法. 普通 浸渍方法的优点是简便实用,适合大规模的工业化 生产,缺点是活性组分分布不均匀,容易在外表面 存留,生成大颗粒的晶体. "双溶剂"法是在普通浸 渍法的基础上发展起来的一种浸渍方法,本质上是 等容浸渍. Pham-Huu 和 Imperor-Clerc 成功地将这 一方法应用到纳米材料的合成上,分别以碳纳米管 和 SBA-15 为模板合成了 CoFe₂O₄和 α-MnO₂氧化物 纳米材料^[9,10]. 复旦大学贺鹤勇等也成功的运用 这种方法分别用 SBA-15 和 KIT-6 为模板合成了 Cr₂O₃、ZnFe₂O₄等规整结构的介孔金属氧化 物^[11,12].

我们基于 MCF 分子筛的大比表面积、超大孔 径、三维连续孔道结构、极好热稳定性的独特优 点,采用正己烷作为有机相,硫酸氧钒溶液为水 相,介孔材料 MCF 为载体,采用双溶剂法浸渍和普 通浸渍法,通过后续处理,制备不同负载量的 VO_{*}/ MCF 催化剂,将制备的催化剂进行相应的物化表征 和丙烷选择氧化制丙烯的催化活性测试.

收稿日期: 2012-01-10;修回日期: 2012-02-28.

基金项目:国家重点基础研究发展计划(2009CB623506);上海市自然科学基金(11ZR1435700);上海应用技术学院引进人才科研启动基金(YJ2011-44).

作者简介: 裴素朋, 男, 生于 1979年, 博士,讲师.

^{*} 通讯联系人, Tel: (021)60877214; E-mail: peisupeng@ sit. edu. cn.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

硅基介孔泡沫材料 MCF 按文献[8]中所述方法制备.

双溶剂浸渍法制备 VO_x/MCF:将 1.00 g 上述 制备好的 MCF 介孔分子筛加入到 50 mL 正己烷中, 搅拌至分散均匀.分别配制四个不同浓度 0.116, 0.232, 0.348, 0.464 mol/L 的硫酸氧钒溶液,用移 液管各取 1.70 mL 上述溶液,在剧烈搅拌下逐滴加 入到正己烷体系中,搅拌 1 h 后,停止搅拌,室温 下放置至正己烷完全挥发至干,而后转入 40 ℃烘 箱,干燥 6 h,烘干后的样品在 600 ℃空气流中焙烧 6 h.按此法分别制备了四个不同 V 含量的催化剂 分别命名为 4.01VO_x/MCF, 7.03VO_x/MCF, 8.50 VO_x/MCF, 15.6VO_x/MCF, VO_x/MCF 前数字为氧 化钒的质量百分数(由 XRF 测量获得).

普通浸渍法制备 V′O_x/MCF:称取一定量上述 制备好的 MCF 介孔分子筛和溶有硫酸氧钒的水溶 液混合,在室温下搅拌 12 h 后,通过旋转蒸发仪将 样品旋转蒸发至干.而后转入40 ℃烘箱,干燥6 h, 烘干后的样品在 600 ℃空气流中焙烧 6 h,催化剂 命名为 16.1V′O_x/MCF, 16.1 为氧化钒的质量百分 数(由 XRF 测量获得).

1.2 催化剂的表征

催化剂的组成分析是通过 X 射线荧光光谱 (XRF)分析,在 Bruker 的 AXS S4 仪器上进行; N_2 物理吸附实验是在用 Micromeritics 公司的 Tristar 3000 自动物理吸附仪测定在 77K 下样品的 N_2 吸 附/脱附等温线,由 BET 方程计算样品比表面积, 用 BJH 等效圆柱模型计算孔容及孔径分布; XRD 测 试在 Bruker /D4 粉末衍射仪上进行,辐射源是 Cu-Kα radiation ($\lambda = 0.15406$ nm; TEM 表征采用 JEOL JEM 2010 型透射电子显微镜测试; NH₃-TPD 和 H₂-TPR 实验在自建的装置上完成; 拉曼光谱实验在 Dilor LABRAM-1B 型拉曼光谱仪上进行,光源波长 为 632. 81 nm.

1.3 催化剂的催化性能评价

丙烷氧化脱氢反应活性评价在连续流动石英管 固定床微型反应器上进行.催化剂使用前经过压 片、过筛,称取200 mg用于活性测试.为了防止催 化剂床层局部过热及保持相近的催化床层高度,催 化剂用约300 mg石英砂稀释.用于反应的原料气 是丙烷,氧气和氮气. 在线气相色谱(上海分析仪 器厂 GC-122 型程序升温气相色谱仪)作为产物检测装置. 反应产物中的 C₂H₄, C₃H₆, C₃H₈及含氧化 合物用 PorapakQ + GDX - 502 色谱柱分离,氢焰检测器(FID)检测,载气为氦气. O₂, N₂, CO, CO₂用 TDX-01 色谱柱分离,热导检测器(TCD)检测,热导 色谱载气为氦气. 通过含上述气体的标准气体来校 准校正因子通过碳归一法计算色谱峰面积,最后计 算各个物质的选择性和产率.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

2.1.1 X – 射线粉末衍射(XRD) 图 1 是 VO_x/ MCF 系列催化剂样品的大角 XRD 测试结果. 600 ℃焙烧后的 VOSO₄(图 1 中(g))分别在 20.3°, 21.7°, 26.1°, 31.0°等处出现明显衍射峰,归属于 V₂O₅晶体对应的衍射峰(JCPDS 77 – 2418). MCF 及由双溶剂法制备的 VO_x/MCF 样品(图 1 中(a – e))只是在 20°~30°之间出现一个宽的属于无定型 SiO₂对应的衍射峰,而由普通浸渍法制备的样品 (图 1 中(f))分别在 20.3°, 21.7°, 26.1°, 31.0°等 处出现对应于晶态 V₂O₅的特征衍射峰,说明由双 溶剂法制备的 VO_x/MCF 系列样品中的氧化钒是以 高度分散在 MCF 的介孔孔道内或表面,而由普通 浸渍法制备出的 16.1 V'O_x/MCF 样品表面已出现 少量晶态的 V₂O₅.



图 1 VO_x/MCF 系列样品的 XRD 图

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of the samples
(a) MCF; (b) 4.01VO_x/MCF; (c) 7.03VO_x/MCF;
(d) 8.50VO_x/MCF; (e) 15.6VO_x/MCF;

(f) 16.1V'O_x/MCF; (g) 600 ℃ 焙烧后的 VOSO₄

2.1.2 N₂ - 物理吸附(N₂-adsorption)和元素分析 (XRF) 表1、图2是VO_x/MCF系列催化剂样品 的N₂吸附测试和元素分析结果.从表1可以看出合 成的MCF具有较高比表面积和较大孔容.引入钒 物种后,经过焙烧后的催化剂的比表面积和孔容均 明显降低,并且与氧化钒的含量呈现顺变关系.造 成这种现象的原因可能是氧化钒物种进入了MCF 的孔道,占据一定体积所致.各个样品的吸附-脱 附等温线如图2所示,从中可以看出钒氧物种的引 人没有改变 MCF 等温线的类型.根据文献[13]可 知,由吸附-脱附等温线的吸附支经过计算可以得 到样品的晶胞大小;由脱附支可以计算得到连接各 晶胞的窗口大小.晶胞和窗口计算后的结果列于表 1.从中可以发现,随着氧化钒含量的增加,样品的 晶胞直径和窗口直径稍有减少,但变化不大.这说 明氧化钒进入到 MCF 孔道内,但并未引起其孔道 自身结构发生太大变化.

表1 VO,/MCF 系列样品的孔结构性质和元素分析	ī结果
----------------------------	-----

Table 1 Porous properties and elemental analysis results of the samples							
	Pore Size	Pore Size	BET	Pore	Loading of		
Samples	(Adsorption)	(Desorption)	Surface Area	Volume	Vanadium Oxide		
	(nm)	(nm)	(m^2/g)	(cm^3/g)	$(\%)^{a}$		
MCF	22.7	7.1	656	1.7	-		
$4.01 \text{VO}_x / \text{MCF}$	22.2	6.9	586	1.6	4.01		
$7.03 \text{VO}_x / \text{MCF}$	22.0	6.9	468	1.4	7.03		
8.50 VO_x/MCF	22.4	6.9	446	1.4	8.50		
$15.6 \text{VO}_x / \text{MCF}$	22.3	6.9	400	1.3	15.6		
16.1V'O _x /MCF	21.8	6.8	329	1.2	16.1		

a The data were calculated according to the percent of V and Si was measured by XRF of the catalysts.





2.1.3 透射电镜(TEM) VO_x/MCF 系列催化剂 样品的 TEM 表征结果如图 3, MCF 具有类似于蜂 窝或海绵的形貌, 这和 Stucky 等人^[8]的报道一致. 用双溶剂法制备的 VO_x/MCF 样品,氧化钒含量较低时,样品表面没有出现氧化物的颗粒,表明钒氧物种在载体中以无定型形式高度分散;当氧化钒含量增加到 15.6%时,15.6VO_x/MCF(图 3(e))表面有少量聚集态物质,表明钒氧物种可能开始在孔道内形成 VO_x小簇.由普通浸渍法制备出的催化剂16.1 V'O_x/MCF(图 3(f))则在表面形成较多的聚集态钒氧化物颗粒,这和前面 XRD 的表征也是一致的.

2.1.4 拉曼光谱(Raman Spectroscopy) $VO_x/$ MCF系列催化剂样品的拉曼谱图如图4,结果显示 MCF 仅在490 cm⁻¹处出现属于Si – O 振动的微弱 拉曼峰.随着氧化钒物种的引入,样品分别在913 和1036 处出现两个新的拉曼峰,前者归属于六配 位八面体的物种,一般认为它是孤立四面体钒氧物 种聚合成两维链状的结果^[14],后者归属于与载体 表面 Si 作用的孤立的钒氧四面体结构上的 V = O 的伸缩振动峰^[15].随着氧化钒含量的不断增加,样 品在913 cm⁻¹的峰逐渐向高波数偏移,8.50VO_x/ MCF 和15.6VO_x/MCF 样品在936 cm⁻¹处出现较强



图 3 VO_x/MCF 系列样品的透射电镜图

Fig. 3 TEM images of the samples

(a) MCF; (b) 4.01VO_x/MCF; (c) 7.03VO_x/MCF; (d) 8.50VO_x/MCF; (e) 15.6VO_x/MCF; (f) 16.1V'O_x/MCF

的拉曼峰,这可能与钒氧物种逐步聚集有关.另外 对比由双溶剂法和普通浸渍法所制备出的样品15.6 $VO_x/MCF(图4(e))$ 和 16.1 V'O_x/MCF(图4中 (f))的拉曼表征结果,由普通浸渍法所制备出的样 品在 280,404,430,703,995 cm⁻¹处出现新的明 显的拉曼峰,它们归属于 V₂O₅晶相的拉曼振动 峰^[16],其中 995 cm⁻¹对应于 V₂O₅晶相的 V = 0 典 型振动位置.而由双溶剂法制备出的样品15.6VO_x/ MCF 在上述位置没有出现明显的拉曼峰,表明 16. 1 V'O_x/MCF 样品表面有聚集态的 V₂O₅晶相,而 15.6VO_x/MCF 表面则没有.由此得出,由双溶剂法 制备出的所有样品中均没有出现对应于V₂O₅晶相 峰,这和前面 XRD 和 TEM 表征结果也是一致的, 表明用双溶剂法合成的催化剂中,氧化钒在催化剂 的孔道内分散度较好.

2.1.5 氨程序升温脱附(NH₃-TPD) VO_x/MCF 系列催化剂的 NH₃-TPD 结果如图 5 和表 2. 纯的 MCF 的 NH₃脱附曲线上显示为一个小包峰,说明酸 量非常低,表 2 中的定量数据显示其酸量为 0.020 mmol NH₃/g.在 MCF 中引入钒物种后, VO_x/MCF 的酸量和酸强度均有明显提高(图 5 和表 2),表明 钒的引入促使催化剂表面产生了一定酸性位.从 4.01 VO_x/MCF(图 5(b))开始,样品在 214 ℃位置 出现明显的氨气脱附峰,随着氧化钒含量的增加,



Fig. 4 Raman spectra of the samples
(a) MCF; (b) 4.01VO_x/MCF; (c) 7.03VO_x/MCF;
(d) 8.50VO_x/MCF; (e) 15.6VO_x/MCF;
(f) 16.1 V'O_x/MCF

酸量一直增加,同时酸强度也相应增强(样品对应的氨气脱附峰向高温方向移动). 当氧化钒含量增加到一定程度后,15.6VO_x/MCF和16.1 V'O_x/MCF样品(图5(e)和图5(f))则除了在200~380 ℃范围内出现对应弱酸位的氨气脱附峰以外,又在510~600℃范围内有一个属于中强酸位的弱峰. 表明这两个样品产生了不同于其它样品的强酸性 位. 比较 15.6VO_x/MCF 和 16.1 V'O_x/MCF 样品的 酸强度和酸量:从图 5 中样品对应的氨气脱附峰的 位置可以看出,由普通浸渍法制备出的催化 剂(16.1V'O_x/MCF)的酸强度要比由双溶剂制备出 的催化剂(15.6VO_x/MCF)的强度强;从表 2 样品酸 性定量的结果来看,16.1V'O_x/MCF 样品的总酸量 比 15.6VO_x/MCF 样品的酸量大.因为 15.6VO_x/ MCF 和 16.1V'O_x/MCF 样品的氧化钒含量相差不 大,引起两者酸强度和酸量大小的差别可能与氧化 钒在载体上的分散状态有关.根据前人的研究结 果^[16],丙烷选择氧化反应中,目标产物丙烯的脱 附和生成以及碳氧化物的产生都与催化剂的酸性密 切相关,一般认为丙烯容易在酸性相对弱的体系中 生成.



图 5 VO_x/MCF 系列样品的 NH₃-TPD 图 Fig. 5 NH₃-TPD curves of the samples (a) MCF, (b) 4.01VO_x/MCF; (c) 7.03VO_x/MCF, (d) 8.50VO_x/MCF, (e) 15.6VO_x/MCF; (f) 16.1 V'O_x/MCF

Table 2 Summary of NH3-TPD data upon VOx/MCF catalysts

Samples	Т _d (°С)	Acidic amounts (mmol NH ₃ /g)			
MCF	-	0.020			
$4.01 \text{VO}_x / \text{MCF}$	214	0.280			
$7.03 \text{VO}_x / \text{MCF}$	220	0.321			
8.50VO _x /MCF	228	0.496			
$15.6 VO_x / MCF$	252,560	0.662, 0.03			
16.1V'O _x /MCF	280,560	0.702, 0.02			

2.1.6 程序升温还原(H,-TPR) VO_x/MCF 系列 催化剂的 H_2 -TPR 结果如图 6, 从中发现 VOSO₄经 过焙烧后形成的样品 V₂O₅分别在 875、740、707 和 672 ℃出现4 个还原峰, 它们分别对应于 V₂O₅→V₃ O_{16} , $V_3O_{16} \rightarrow V_2O_4$, $V_2O_4 \rightarrow V_6O_{11}$ 和 $V_6O_{11} \rightarrow V_2O_3$ 的 还原过程^[17].氧化钒负载在 MCF 上,氧化钒物种 的还原温度大大降低,还原峰的数目也减少很多, 这与氧化钒物种颗粒大小和分散状态直接相关. 当 样品含量为 4.01% 和 7.03% 时(图 6(b) 和(c)), 样品在511 ℃附近出现还原峰,随着氧化钒含量的 增加, VO,/MCF 样品对应的还原峰主位置略有宽 化并逐渐向高温方向偏移. 当样品中氧化钒的含量 增加到15.6%时(图6(e)),样品对应的还原温度 增加到527 ℃.对比相近的氧化钒含量的催化剂 15.6VO_x/MCF 和 16.1 V'O_x/MCF 的还原峰情况, 可以发现由普通浸渍法合成出的催化剂(16.1 V' O_x/MCF)对应的还原温度要比由双溶剂法合成出 来的催化剂(15.6VO,/MCF)还原温度高, 且出现 两个还原峰的位置,分别在550 ℃和603 ℃. 与氧 化钒负载在其他介孔材料上的催化剂比较^[17,18], 低温还原峰应该对应于分散较好的钒氧物种的还原 峰, 而高温处的还原峰应该是集聚的、类似于 V₂O₅ 的还原峰,因此可以推测由双溶剂法合成出的样品 表面氧化钒的分散情况要明显好于由普通浸渍法 (16.1VO_{*}/MCF)合成的催化剂样品.



(d) 8.50VO_x/MCF; (e) 15.6VO_x/MCF;

(f) 16.1 V'O_x/MCF; (g) 600 ℃焙烧后的 VOSO₄

2.2 VO_x/MCF 在丙烷选择氧化反应中的催化性能 2.2.1 氧化钒含量对催化剂活性的影响 VO_x/ MCF 系列催化剂样品在已经优化过的条件下进行 丙烷选择氧化制丙烯的活性测试,结果如表 3 和图 7. 从表 3 可以看出,一定温度下丙烷在纯的 MCF 上开始活化并生成少量丙烯,产率仅有 1.15%,且 有少量的乙烯生成.对于由双溶剂法合成出的 VO_x/MCF 系列催化剂而言,随着氧化钒负载量的 增加,丙烷的转化率逐渐增加,丙烯选择性则逐渐 减少,含氧有机物选择性逐渐增加,碳氧化合物的 选择性也逐渐增加.对应的各个物质的产率结果如 图 8 所示,随着氧化钒负载量的增加,丙烯的产率 在7.03%达到最大,含氧有机物和碳氧化合物的产 率随着负载量增加而增大,其中7.03VO_{*}/MCF 样 品对应的丙烯产率为最大值(17.3%).结合前面表 征结果推测7.03VO_{*}/MCF 催化剂上烯烃产率高与 氧化钒在 MCF 载体上高度分散、催化剂孔径较大 且酸性适中密切相关.

表 3 VO_x/MCF 系列样品催化活性测试结果

Table 3 Catalytic results of different VO_x/MCF catalysts									
Catalysts —	Conv. (%)	Sel. (%)			Yield (%)				
	C_3H_8	C_3H_6	$\mathrm{C}_{2}\mathrm{H}_{4}$	oxygenates	CO_x	C_3H_6	$\mathrm{C}_{2}\mathrm{H}_{4}$	oxygenates	CO_x
MCF	6.2	18.6	4.2	1.2	94.6	1.2	0.3	0.1	5.9
$4.01 \text{VO}_x/\text{MCF}$	22.3	54.6	2.1	2.6	41.9	12.2	0.5	0.6	9.3
$7.03 \text{VO}_x / \text{MCF}$	34.4	50.2	2.9	3.9	43.0	17.3	1.0	1.3	14.8
$8.50 \text{VO}_x / \text{MCF}$	35.6	40.6	3.3	4.3	51.8	14.5	1.2	1.5	18.4
$15.6 \text{VO}_x / \text{MCF}$	41.3	39.0	4.2	4.5	52.3	16.1	1.7	1.9	21.6
16. $1V'O_x/MCF$	42.6	32.3	5.3	3.7	58.7	13.8	2.3	1.6	25.0

T = 600 °C, GHSV = 18750L \cdot Kg⁻¹ \cdot h⁻¹, C₃H₈/O₂/N₂ = 1.0/0.9/8.1





2.2.2 制备方法对催化剂活性的影响 对采用两种浸渍方法制得的氧化钒含量相近一样的 15.6VO_x/MCF和16.1V'O_x/MCF进行丙烷选择氧化





活性测试,其结果如图 9 和图 10,从中可以明显看出,由双溶剂合成出的 15.6VO_x/MCF 的催化性能要明显优于普通浸渍法合成的 16.1V'O_x/MCF(前者反应体系中,丙烯选择性为 39%,丙烯产率为

16.1%,后者反应体系中,丙烯选择性为 32.3%, 丙烯产率为 13.8%).结合前面表征,由普通浸渍 法合成的 16.1V'O_x/MCF 催化剂和由双溶剂合成出 的 15.6VO_x/MCF 催化剂相比,后者中氧化钒在 MCF 载体上分散较好、对应的酸性相对较弱,而这 些有利于产生较多的丙烷选择氧化活性中心又有利 于丙烯产物的脱附,故可以获得更好的催化性能.







图 10 制备方法对产物产率的影响 Fig. 10 Products yield of catalysts prepared by different methods

3 结 论

采用双溶剂法,正己烷作为有机相,硫酸氧钒 溶液为水相,介孔材料 MCF 为载体,经后续处理, 最终制备出不同负载量的 VO_x/MCF 催化剂,并与 普通浸渍法制备 V'O_x/MCF 催化剂对比,得出以下 结论: 对催化剂表面钒物种状态研究表明,氧化钒含 量低于8.50%时,样品表面钒氧物种主要以分散性 很好的氧化钒存在;当负载量超过8.50%后会有聚 集态的甚至晶态氧化物出现.

对催化剂进行表面酸性和氧化还原性研究表明,随着氧化钒负载量的增加,样品对应的酸总量增加;氧化还原性研究表明,VO_x/MCF 催化剂表面分散的钒物种的还原温度较低,而聚集态或晶态的钒氧物种的还原温度较高.

丙烷选择氧化反应的活性测试结果表明由双溶 剂法制备的 VO_{*}/MCF 催化剂,当氧化钒负载量为 7.03%时,催化剂表现出最好的催化活性,此时丙 烯的收率为 17.3%.比较普通浸渍和双溶剂浸渍法 制备的 16.1 V'O_{*}/MCF 和15.6 VO_{*}/MCF 的丙烷催 化选择氧化性能,双溶剂法制备出的催化剂(15.6 VO_{*}/MCF)显示出更好催化活性,这与双溶剂法的 制备过程可以使得钒物种尽可能进入载体内表面, 有利于氧化钒的较好分散有关.

参考文献:

- [1] Concepcion P, Botella P, Nieto J M Lopez. Catalytic and FT-IR study on the reaction pathway for oxidation of propane and propylene on V- or Mo-V-based catalysts [J]. *Appl. Catal. A*: *Gen.*, 2004, 278(1): 45 - 56
- Zhang, Q H, Wang Y, Ohishi Y, et al. V-MCM-41 for selective oxidation of propane to propene and acrolein
 [J]. Chem. Lett., 2001, 30(3): 194 195
- [3] Chen Ming-shu(陈明树), Wen Wei-zheng(翁维正), Wan Hui-lin(万惠霖). 负载型钒基催化剂上丙烷的 临氧活化转化[J]. J. Mol. Catal(China)(分子催 化), 2000, 14(1):6-10
- [4] Han Y F, Wang, H M, Cheng H, et al. Dispersed vanadium phosphorus oxide on titania-silica xerogels: highly active for selective oxidation of propane [J]. N. J. Chem., 1998, 22(11): 1 175 - 1 176
- [5] Zhao ri ge tu B (照日格图), Li Wen-zhao (李文钊), Kieffer Roger. 丙烷氧化脱氢氧化物催化剂的活性氧物 种 [J]. J. Mol. Catal (China) (分子催化), 2002, 16(4): 279-283
- [6] Solsona B, Blasco T, López Nieto J M, et al. Structure and catalytic properties of VO_x/MCM materials for the partial oxidation of methane to formaldehyde [J]. J. Catal., 2001, 203(2): 443-452
- [7] Liu Y M, Cao Y, Yi N, et al. Vanadium oxide supported on mesoporous SBA-15 as highly selective catalysts in the

oxidative dehydrogenation of propane [J]. J. Catal., 2004, **224**(2): 417 - 428

- [8] Schmidt-Winkel P, Lukens W W, Zhao D Y, et al. Mesocellular siliceous foams with uniformly sized cells and windows [J]. J. Am. Chem. Soc., 1999, 121(1): 254-255
- [9] Pham-Huu C, Keller N, Estournès C. Synthesis of CoFe₂O₄ nanowire in carbon nanotubes a new use of the confinement effect [J]. Chem. Commun., 2002, 17: 1 882 - 1 883
- [10] Impéror-Clerc M, Bazin D, Appay M D. Crystallization of beta-MnO₂ nanowires in the pores of SBA-15 silicas: in situ investigation using synchrotron radiation [J]. *Chem. Mater.*, 2004, 16(9): 1813-1821
- [11] Jiao K, Zhang B, Yue B, et al. Growth of porous singlecrystal Cr₂ O₃ in a 3-D mesopore system [J]. Chem. Commun., 2005, 45: 5 618 - 5 620
- Liu S X, Yue B, Jiao K, et al. Template synthesis of one-dimensional nanostructured spinel zinc ferrite [J]. Mater. Lett., 2006, 60(2): 154 - 158
- [13] Lukens W W, Schmidt-Winkel P, Zhao D Y, et al. Evaluating pore sizes in mesoporous materials: a simplified standard adsorption method and a simplified broekhoff-de boer method [J]. Langmuir., 1999, 15(16): 5 403 - 5 409

- [14] Abello L, Husson E, Replin Y, et al. Vibrational spectra and valence force field of crystalline vanadium pentoxide. spectro[J]. Acta. A., 1983, 39(7): 641-651
- [15] Liu Y M, Cao Y, Zhu K K, et al. Highly efficient VO_x/SBA-15 mesoporous catalysts for oxidative dehydrogenation of propane [J]. Chem. Commun., 2002, 23: 2 832 2 833
- [16] Solsona B, Blasco T, López Nieto J M. Vanadium oxide supported on mesoporous MCM-41 as selective catalysts in the oxidative dehydrogenation of alkanes [J]. J. Catal., 2001, 203(2): 443-452
- [17] Adamski A, Sojka Z, Dyrek K. Surface heterogeneity of zirconia-supported V₂O₅ catalysts-the link between structure and catalytic properties in oxidative dehydrogenation of propane [J]. *Langmuir.*, 1999, **15**(18): 5733 5741
- [18] Zhou R, CaoY, Yan S R, et al. Oxidative dehydrogenation of propane over mesoporous HMS silica supported vanadia [J]. Catal. Lett., 2001, 75(1-2): 107-112
- [19] Baltes M, Cassiers K, Van V P, et al. MCM-48-supported vanadium oxide catalysts, prepared by the molecular designed dispersion of VO(acac)₂: a detailed study of the highly reactive MCM-48 surface and the structure and activity of the deposited VO_x[J]. J. Catal., 2001, 197(1): 160 – 171

VO_x /MCF Catalysts Prepared by Two-solvents Impregnation and Application in the Selective Oxidation of Propane

PEI Su-peng¹*, ZHOU Yi-feng¹, YUE Bin², QIAN Lin-ping², YE Lin², HE He-yong

(1. School of Chemical and Environmental Engineering, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 200235, China;
 2. Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai 200433, China)

Abstract: VO_x/MCF catalysts were prepared by two-solvents impregnation method and characterized using N_2 physics adsorption, X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), raman spectroscopy (Raman Spectroscopy), temperature-programmed desorption (TPD), temperature-programmed reduction (TPR). And also, the catalytic performances of catalysts were tested for selective oxidation of propane. It was showed that VO_x/MCF catalysts prepared by two-solvents method had good catalytic activity. Compared with the catalyst prepared by general impregnation, the catalyst prepared by two-solvents method showed better catalytic performance. It may be conduced to the better dispersion of vanadium oxide of the catalyst prepared by two-solvents method , whereas the highly dispersed vanadium state are the active positions of reaction of selective oxidation of propane **Key words**; two-solvents; VO_x/MCF ; highly dispersed, propane; selective oxidation