

Bi 添加对 MoVO/AlPO₄ 催化剂异丁烯选择氧化反应性能的影响

王希涛, 王 芬, 蒋 实, 钟顺和

天津大学化工学院, 天津市应用催化科学与工程重点实验室, 天津 300072

摘要: 采用溶胶-凝胶法制备了 MoVO/AlPO₄ 和 MoVBiO/AlPO₄ 催化剂, 运用 X 射线衍射、激光拉曼光谱、X 光电子能谱、程序升温还原对催化剂进行了表征, 考察了 Bi 的添加对催化剂结构及其催化异丁烯选择氧化制甲基丙烯醛 (MAL) 反应性能的影响。结果表明, 适量 Bi 的引入可显著提高 MoVO-AlPO₄ 上异丁烯选择氧化反应性能, MAL 选择性由 29.1% 提高至 75.2%。这与 Bi 的加入降低了催化剂表面强酸位数量, 促进了 Mo 氧化物和 V 氧化物的分散和提高了催化剂表面 V⁵⁺/V⁴⁺ 比例有关。

关键词: 溶胶-凝胶法; 异丁烯; 选择氧化; 甲基丙烯醛; 钼; 钒; 铋; 磷酸铝

中图分类号: O643

文献标识码: A

Effects of Bi on the Catalytic Performance of MoVO/AlPO₄ Catalyst for Selective Oxidation of Isobutene

WANG Xitao, WANG Fen, JIANG Shi, ZHONG Shunhe*

Tianjin Key Laboratory of Applied Catalysis Science and Technology, College of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China

Abstract: MoVO/AlPO₄ and MoVBiO/AlPO₄ catalysts have been prepared by the sol-gel method. The effects of Bi on surface acidity, distribution of active species, V⁵⁺/V⁴⁺ ratio, crystalline phase, and catalytic performance for selective oxidation of isobutene to methacrolein were investigated. The catalysts were characterized by X-ray diffraction, FT-Raman spectroscopy, temperature programmed reduction and X-ray photoelectron spectroscopy. The results showed that the addition of Bi at a proper amount obviously improves the catalytic performance of catalyst for selective oxidation of isobutene. Methacrolein selectivity is elevated from 29.1% to 75.2% with the increase of Bi/V ratio from 0 to 0.5. The surface acidity, crystalline phase, and dispersion of molybdenum and vanadium oxides species are responsible for the catalytic properties of the MoVBiO/AlPO₄ catalyst, which are especially related to the V⁵⁺/V⁴⁺ ratio on the surface.

Key words: sol-gel method; iso-butene; selective oxidation; methacrolein; molybdenum; vanadium; bismuth; aluminum phosphate

异丁烯选择氧化制甲基丙烯醛 (MAL), 是以异丁烯为原料合成甲基丙烯酸甲酯的关键步骤, 该反应过程所用催化剂的研发一直是人们关注的热点。Mo-V 基多组分复合氧化物催化剂 (如 Mo-V-Te, Mo-V-Sb, Mo-V-Te-Sb 和 Mo-V-Nb 等) 因具有较高的活性和选择性而广泛用于异丁烯选择氧化反应中; Te 或 Nb 等助剂的引入对 Mo-V 基催化剂的晶相结构、活性物种分散状态、表面 Mo 和 V 价态的影响均很大, 从而改善催化剂上异丁烯选择氧化反应性能^[1-4]。Bi 为烯烃选择氧化催化剂的重要组分

之一, 易与 Mo 或 V 形成多种复合氧化物, 可用于丙烯选择氧化或氨氧化反应, 表现出较好的催化性能; 但将它们用于异丁烯选择氧化过程的研究报道并不多。另外, 有关表面活性物种以及 Bi 的存在对 Mo 和 V 分散状态和价态的影响也不清楚。

AlPO₄ 作为一种较好的载体材料, 已广泛用于烷烃和烯烃的选择氧化反应中, 可通过向骨架中嵌入金属氧化物或过渡金属磷酸盐来调变其孔结构、表面构造、酸碱性以及催化反应性能。研究表明, 将具有氧化还原性能的金属氧化物 (如 V₂O₅, CoO 或

收稿日期: 2010-10-09. 接收日期: 2010-11-18.

联系人: 钟顺和. Tel: (022)27402976; Fax: (022)87893574; E-mail: shzhong@tju.edu.cn

基金来源: 国家自然科学基金 (20806059).

Cr₂O₃等)引入到 AlPO₄ 骨架中,可明显提高催化剂上烃类选择氧化反应的活性和选择性^[5-8].本课题组也曾发现,将 Mo-P 基催化剂引入到 AlPO₄ 骨架中,有助于提高异丁烯选择氧化反应性能^[9].本文采用溶胶-凝胶法制备了 MoVBiO/AlPO₄ 催化剂,考察了 Bi 的添加对催化剂的晶相结构、活性物种分散状态、Mo 和 V 的价态及其催化异丁烯选择氧化反应性能的影响.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

称取一定量的硝酸铝和磷酸二氢铵,溶于去离子水中,在室温下充分搅拌,形成磷酸铝溶胶.按 Mo:V = 10:3 (摩尔比) 配制一定量的钼酸铵-偏钒酸铵混合溶液,加入到磷酸铝溶胶中,将其置于冰水浴中,在 0~5 °C 剧烈搅拌下,缓慢加入适量的环氧丙烷,再加入一定量的硝酸铋溶液(硝酸铋需要稀硝酸溶解),继续滴加环氧丙烷使溶胶逐渐转化为透明的凝胶.将凝胶在室温老化 24 h,然后在 60 °C 干燥 10 h,在 120 °C 干燥 24 h,在 600 °C 焙烧 4 h,即制得钼钒氧化物负载量为 12% 的 MoV_{0.3}Bi_xO/AlPO₄ 催化剂,其中 $x = 0, 0.075, 0.15, 0.3$ 和 0.6 .

1.2 催化剂的表征

X 射线衍射 (XRD) 表征在日本理学 D/max 2500VB+PC 型 X 射线衍射仪上进行. Cu K_α 辐射源,管电压 40 kV,管电流 200 mA.

采用 Bruker 公司 RFS100/S 型 FT-Raman 光谱仪测定催化剂的激光拉曼光谱.以 Nd:YAG 激光器 (Ge Diode: 1 064 nm) 为激发光源,激光器的最大输出功率为 530 mW;检测器为 D-418-S,用 OPUS-OS/2 系统扫描并处理谱图.

X 射线光电子能谱 (XPS) 测试在 PHI-1600 ESCA SYSTEM 型 X 射线光电子能谱仪上进行, Mg K_α ($E_b = 1\,653.6$ eV) 辐射源,真空度为 5.0×10^{-6} Pa,以污染碳 (C 1s, $E_b = 284.6$ eV) 作为能量校正标准.样品中各元素的表面原子分数是根据元素结合能峰面积,采用相应灵敏度因子校正后,再归一化求得.

催化剂的紫外-可见光谱 (UV-Vis) 用美国 PE 公司 Lambda 35 型紫外-可见分光光度计测定,在 250~800 nm 范围内对样品以吸收方式进行测试,扫描狭缝为 2.0 nm,以 BaSO₄ 为标准白板调零,扫描速

率 240 nm/min.

NH₃ 程序升温脱附 (NH₃-TPD) 实验用石英 U 型管反应器进行测定,催化剂用量 100 mg.先在 450 °C 下用 Ar 气吹扫 1 h,在室温吸附 NH₃ 饱和后,用 Ar 在 100 °C 吹扫至基线平稳后开始程序升温.以 Ar 为载气 (流量 60 ml/min),升温速率 15 °C/min,用 TCD 检测 NH₃ 脱附量.

1.3 催化剂的评价

催化剂活性测试在石英管固定床反应器 (内径 8 mm) 中进行,催化剂装填量 1 g,原料气组成为 $i\text{-C}_4\text{H}_8:\text{O}_2:\text{N}_2 = 1:2:8$ (摩尔比),气体总流量为 30 ml/min.反应产物用 HP-4890 型色谱仪在线检测分析 (GDX-101 色谱柱, TCD 检测器).

2 结果与讨论

2.1 催化剂的组成与结构

图 1 为不同 MoVBiO/AlPO₄ 催化剂样品的 XRD 谱.由图可见, MoV_{0.3}/AlPO₄ 催化剂在 $2\theta = 20.4^\circ, 21.5^\circ$ 和 35.7° 处出现对应于磷酸铝物相的衍射峰;在 $2\theta = 12.7^\circ, 23.3^\circ, 25.7^\circ, 35.7^\circ$ 和 38.9° 处出现归属于 MoO₃ 晶相的衍射峰;在 $2\theta = 27.3^\circ, 30.9^\circ$ 和 46.1° 处的衍射峰归属于 V₂O₅ 晶相,未能检测出 Mo V 复合氧化物种存在.随着 Bi 含量的增加, MoO₃ 和 V₂O₅ 的衍射峰逐渐减弱,当 Bi/V > 1 时, MoO₃ 和 V₂O₅ 的衍射峰几乎消失.此外,与 MoV_{0.3}/AlPO₄ 样品相比, MoVBiO/AlPO₄ 催化剂在

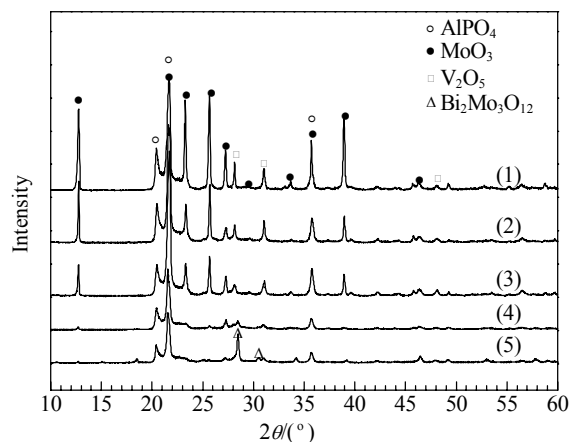


图 1 不同 MoVBiO/AlPO₄ 催化剂样品的 XRD 谱

Fig. 1. XRD patterns of different MoVBiO/AlPO₄ catalyst samples. (1) MoV_{0.3}/AlPO₄; (2) MoV_{0.3}Bi_{0.075}/AlPO₄; (3) MoV_{0.3}Bi_{0.15}/AlPO₄; (4) MoV_{0.3}Bi_{0.3}/AlPO₄; (5) MoV_{0.3}Bi_{0.6}/AlPO₄. The subscript (number) after V or Bi means its molar fraction.

$2\theta = 28.4^\circ$ 和 30.4° 附近还出现对应于 $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 晶相的衍射峰; 当 $\text{Bi}/\text{V} = 2$ 时, $2\theta = 28.4^\circ$ 处衍射峰变得尖锐. 以上结果表明, 当 Bi 含量较少时, 催化剂中主要以 MoO_3 和 V_2O_5 晶相为主, Bi 的添加促进了钼氧化物和钒氧化物的分散; 当 Bi 含量较多时, 催化剂物相以 $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 为主.

图 2 为不同 $\text{MoVBiO}/\text{AlPO}_4$ 催化剂样品的 Raman 谱. 由图可见, $\text{MoV}_{0.3}/\text{AlPO}_4$ 样品在 996, 819, 665.8, 378, 337 和 291 cm^{-1} 处出现 MoO_3 晶相的拉曼散射峰^[10]. 随着 Bi 添加量的增加, MoO_3 的拉曼散射峰逐渐减弱甚至消失. 当 $\text{Bi}/\text{V} = 2$ 时, 样品在 900 cm^{-1} 附近出现一个新散射峰, 而 378 和 337 cm^{-1} 处对应于 Mo—O 的振动峰明显增强, 可归属于 $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 物相^[11]. 由此可见, $\text{Bi}/\text{V} < 2$ 时, 不能形成 BiMo 复合氧化物或其形成量较少, 此时钼氧化物和 Mo 氧化物之间可能发生了相互作用, 并形成了 Mo—O—Bi 桥氧键, 从而抑制了 MoO_3 晶相的生成. 这与 XRD 结果一致.

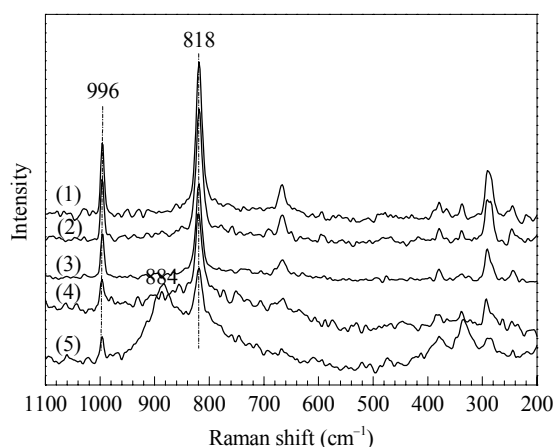


图 2 不同 $\text{MoVBiO}/\text{AlPO}_4$ 催化剂样品的 Raman 谱

Fig. 2. Raman spectra of different $\text{MoVBiO}/\text{AlPO}_4$ catalyst samples. (1) $\text{MoV}_{0.3}/\text{AlPO}_4$; (2) $\text{MoV}_{0.3}\text{Bi}_{0.075}/\text{AlPO}_4$; (3) $\text{MoV}_{0.3}\text{Bi}_{0.15}/\text{AlPO}_4$; (4) $\text{MoV}_{0.3}\text{Bi}_{0.3}/\text{AlPO}_4$; (5) $\text{MoV}_{0.3}\text{Bi}_{0.6}/\text{AlPO}_4$.

图 3 为不同 $\text{MoVBiO}/\text{AlPO}_4$ 催化剂样品的 UV-Vis DRS 谱. 由图可见, 各样品在 200~400 nm 范围内出现较强的特征吸收谱带, 其中 200~300 nm 间的吸收带可归属于四面体配位结构的钼氧化物和钒氧化物, 300~400 nm 间的吸收带对应于八面体配位结构的 Mo 氧化物和 V 氧化物. 随着 Bi 负载量的增加, 对应于高分散 Mo 氧化物和 V 氧化物的吸收谱带明显增强, 表明 Bi 负载量的增加有利于活性组

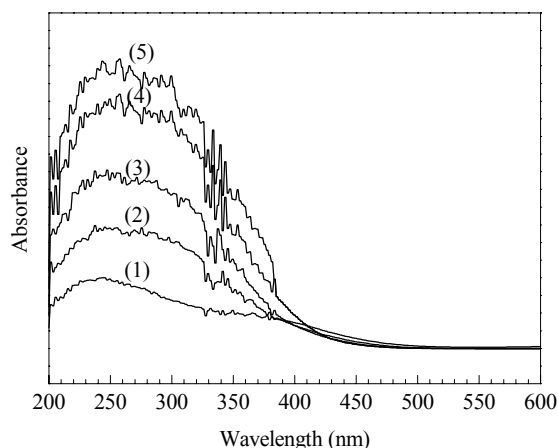


图 3 不同 $\text{MoVBiO}/\text{AlPO}_4$ 催化剂样品的 UV-Vis DRS 谱

Fig. 3. UV-Vis DRS of different $\text{MoVBiO}/\text{AlPO}_4$ catalyst samples. (1) $\text{MoV}_{0.3}/\text{AlPO}_4$; (2) $\text{MoV}_{0.3}\text{Bi}_{0.075}/\text{AlPO}_4$; (3) $\text{MoV}_{0.3}\text{Bi}_{0.15}/\text{AlPO}_4$; (4) $\text{MoV}_{0.3}\text{Bi}_{0.3}/\text{AlPO}_4$; (5) $\text{MoV}_{0.3}\text{Bi}_{0.6}/\text{AlPO}_4$.

分的分散.

图 4 为不同 MoV/AlPO_4 催化剂样品的 XPS 谱. $\text{Mo } 3d_{5/2}$ 的 XPS 峰 (图略) 可拟合成 231.7 和 232.8 eV, 分别对应于 Mo^{5+} 和 Mo^{6+} 物种; 而 $\text{V } 2p$ 的 XPS 峰可拟合成 516.2 和 517.3 eV, 分别对应于 V^{4+} 和 V^{5+} 物种^[12~14].

表 1 为不同 $\text{MoVBiO}/\text{AlPO}_4$ 催化剂样品的 XPS 谱拟合结果. 可以看出, Mo 均以 Mo^{6+} 形式存在, 未出现低价钼物种; V 以 V^{4+} 和 V^{5+} 两种形式存在, 并且随着 Bi 含量的增加, $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ 比值逐渐减小, 当 $\text{Bi}/\text{V} = 2$ 时, 催化剂表面 V 均以 V^{5+} 形式存在.

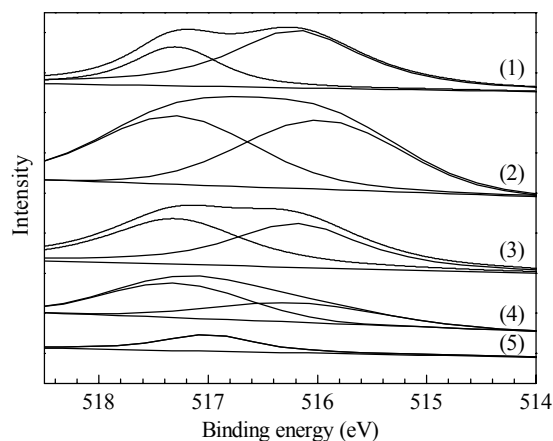


图 4 不同 $\text{MoVBiO}/\text{AlPO}_4$ 催化剂样品的 XPS $\text{V } 2p$ 谱

Fig. 4. XPS $\text{V } 2p$ profiles of different $\text{MoVBiO}/\text{AlPO}_4$ catalyst samples. (1) $\text{MoV}_{0.3}/\text{AlPO}_4$; (2) $\text{MoV}_{0.3}\text{Bi}_{0.075}/\text{AlPO}_4$; (3) $\text{MoV}_{0.3}\text{Bi}_{0.15}/\text{AlPO}_4$; (4) $\text{MoV}_{0.3}\text{Bi}_{0.3}/\text{AlPO}_4$; (5) $\text{MoV}_{0.3}\text{Bi}_{0.6}/\text{AlPO}_4$.

表 1 不同 MoVBiO/AlPO₄ 催化剂样品的 XPS 谱拟合结果
Table 1 Fitting results for XPS profiles of different MoVBiO/AlPO₄ catalyst samples

Sample	Binding energy (eV)			Surface oxidation state	
	Mo 3d _{5/2}	V 2p _{3/2}	Bi 4f	Mo ⁵⁺ /Mo ⁶⁺	V ⁴⁺ /V ⁵⁺
MoV _{0.3} /AlPO ₄	232.67	517.06	532.20	0	0
MoV _{0.3} Bi _{0.075} /AlPO ₄	232.71	517.12	532.20	0	0.235
MoV _{0.3} Bi _{0.15} /AlPO ₄	232.82	517.09	532.24	0	0.667
MoV _{0.3} Bi _{0.3} /AlPO ₄	232.76	517.18, 516.37	532.22	0	0.923
MoV _{0.3} Bi _{0.6} /AlPO ₄	232.56	517.15, 516.18	532.24	0	1.632

这表明在催化剂焙烧过程中, Bi 的加入有利于 V⁴⁺ 向 V⁵⁺ 转化 (可能发生了 V⁴⁺ + Bi³⁺ → V⁵⁺ + Bi²⁺ 反应).

2.2 催化剂的酸性

图 5 为不同 MoVBiO/AlPO₄ 催化剂样品的 NH₃-TPD 谱. 由图可见, 所有催化剂均在 100~300 °C 间出现 NH₃ 脱附峰. Bi 的加入使得 MoV_{0.3}/AlPO₄ 催化剂的 NH₃ 脱附峰位置稍向低温方向位移, 且随着 Bi 含量的进一步增加, 这种趋势似更明显, 但高温区 NH₃ 的脱附峰面积有所减小, 表明催化剂的强酸位数量有所减少.

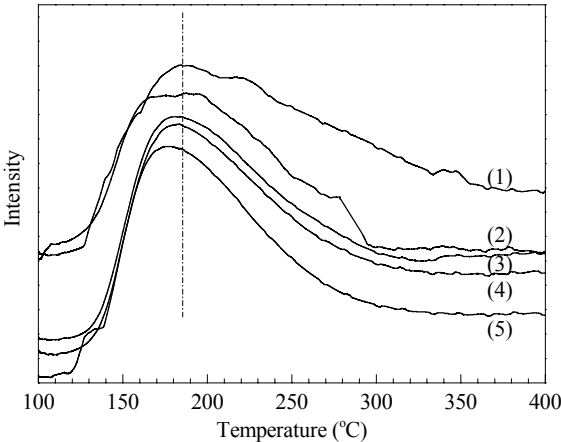


图 5 不同 MoVBiO/AlPO₄ 催化剂的 NH₃-TPD 谱
Fig. 5. NH₃-TPD profiles of different MoVBiO/AlPO₄ catalyst samples. (1) MoV_{0.3}/AlPO₄; (2) MoV_{0.3}Bi_{0.075}/AlPO₄; (3) MoV_{0.3}Bi_{0.15}/AlPO₄; (4) MoV_{0.3}Bi_{0.3}/AlPO₄; (5) MoV_{0.3}Bi_{0.6}/AlPO₄.

2.3 催化剂中晶格氧的活性

图 6 为不同 MoVBiO/AlPO₄ 催化剂样品的 TPR 谱. 由图可见, MoV_{0.3}/AlPO₄ 仅在 571°C 出现一个耗氢峰, 对应于 Mo 氧化物和 V 氧化物的还原. 这是由于两者还原峰温相近而发生了重叠所致^[9,15]. 当添加 Bi 后, 催化剂还原峰温度明显降低, 表明催化剂更易被还原, 晶格氧更活泼. 随着 Bi 负载量的

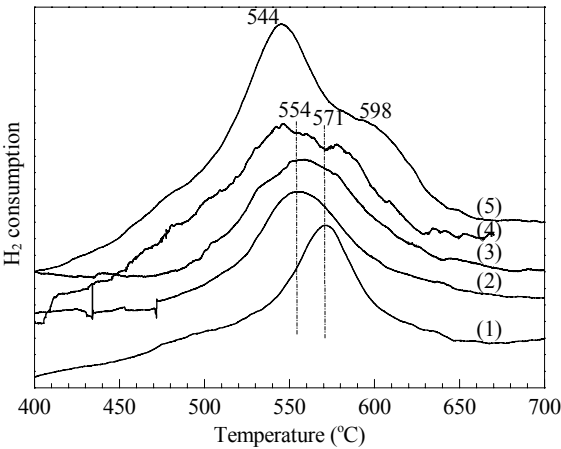


图 6 不同 MoVBi-AlPO₄ 催化剂样品的 TPR 谱
Fig. 6. TPR profiles of different MoVBi-AlPO₄ catalyst samples. (1) MoV_{0.3}/AlPO₄; (2) MoV_{0.3}Bi_{0.075}/AlPO₄; (3) MoV_{0.3}Bi_{0.15}/AlPO₄; (4) MoV_{0.3}Bi_{0.3}/AlPO₄; (5) MoV_{0.3}Bi_{0.6}/AlPO₄.

增加, 各催化剂的耗氢峰宽化且峰面积明显增大, 表明催化剂中可还原物种的含量增加. 这是由于所引入的 Bi 氧化物增加了耗氢量. 此外, 结合 XPS 结果可知, Bi 含量的增加使得催化剂中 V⁵⁺ 物种的比例明显增加, 从而增加了耗氢量. 当 Bi/V = 2 时, 样品的还原峰变得尖锐且峰顶温度降至 544°C, 而在 598 °C 附近出现一个较弱的肩峰, 结合前文可知, 前者对应于 Bi₂Mo₃O₁₂ 物相的还原, 而后者对应于 Mo 氧化物和 V 氧化物的还原.

2.4 催化剂上异丁烯选择氧化反应性能

表 1 为不同 MoVBiO/AlPO₄ 催化剂样品上异丁烯选择氧化反应性能. 由表可见, 催化剂上异丁烯氧化反应产物主要为 MAL、丙酮、乙酸和 CO_x. 适量 Bi 的添加可显著提高催化剂上异丁烯选择氧化反应性能 (MAL 选择性可由 29.1% 提高至 75.2%). 可以推测, Bi 添加对催化剂性能的影响可能与其表面性质、微观结构及晶格氧的活性有关. (1) 催化剂表面强酸位数量对反应性能的影响较大. 对比

表 2 不同 $\text{MoVBiO}/\text{AlPO}_4$ 催化剂样品上异丁烯选择氧化反应性能

Table 2 The catalytic performance of different $\text{MoVBiO}/\text{AlPO}_4$ catalyst samples for selective oxidation of isobutene

Sample	$X(i\text{-C}_4\text{H}_8)$	Selectivity (%)			
	%	MAL	CH_3COCH_3	HAC	CO_2
$\text{MoV}_{0.3}/\text{AlPO}_4$	31.7	29.1	1.1	8.9	60.9
$\text{MoV}_{0.3}\text{Bi}_{0.075}/\text{AlPO}_4$	17.9	47.1	5.7	2.8	44.5
$\text{MoV}_{0.3}\text{Bi}_{0.15}/\text{AlPO}_4$	20.2	50.8	12.2	1.7	35.4
$\text{MoV}_{0.3}\text{Bi}_{0.3}/\text{AlPO}_4$	37.0	75.2	6.7	4.1	14.0
$\text{MoV}_{0.3}\text{Bi}_{0.6}/\text{AlPO}_4$	31.4	11.0	6.2	32.0	50.9

Reaction conditions: catalyst 1 ml, $n(i\text{-C}_4\text{H}_8):n(\text{O}_2):n(\text{N}_2) = 1:2:8$; 340 °C, GHSV = 1800 h^{-1} .

MAL—methacrolein; HAC—acetic acid.

$\text{MoV}_{0.3}/\text{AlPO}_4$ 和 $\text{MoV}_{0.3}\text{Bi}_{0.075}/\text{AlPO}_4$ 催化剂性能得知, 少量 Bi 的加入使催化剂上异丁烯转化率有所下降, 但 MAL 选择性明显提高, 表明催化剂表面的强酸中心更易发生深度氧化反应. (2) 不同分散状态的 V 和 Mo 氧化物种具有不同的催化异丁烯选择氧化性能, 一般认为高分散的 V 和 Mo 氧化物有利于提高 MAL 选择性. 由前文可知, Bi 与晶相 Mo 氧化物发生了较强的化学作用, 提高了 Mo 氧化物的分散性, 因而异丁烯选择氧化生成 MAL 的选择性升高. (3) H_2 -TPR 结果表明, 适量 Bi 的引入明显增加了催化剂的可还原性, 形成了较多更活泼的晶格氧物种, 有利于异丁烯的活化和 MAL 的生成. (4) $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$ 氧化还原对可能在异丁烯选择氧化过程中起到重要作用. 已有研究表明, Mo-V 基催化剂中的 $\text{Mo}^{6+}=\text{O}$ 充当氧插入的活性中心, $\text{V}^{5+}=\text{O}$ 为烯烃 α -H 脱除的活性位, 而 V^{5+} 还将充当 $\text{V}^{5+} + \text{Mo}^{5+} \rightarrow \text{V}^{4+} + \text{Mo}^{6+}$ 过程的氧化剂, 故表面维持较高的 $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$ 比有利于提高催化剂性能^[4,13]. $\text{MoV}_{0.3}/\text{AlPO}_4$ 催化剂中 V^{4+} 比例较高, 而 $\text{V}^{4+}=\text{O}$ 活性位具有较快的电子及氧传递性能, 在其上更易发生深度氧化反应, 使得异丁烯氧化反应选择性较低. 随着 Bi 添加量的增加, 催化剂表面 $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$ 比值逐渐提高, 使催化剂的催化性能逐渐改善. 这也证实催化剂表面较高的 $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$ 比更有利于选择氧化反应. (5) 不同的表面晶相组成对反应性能的影响较大. XRD 及 Raman 结果表明, 随着 Bi 加入量的增加, 催化剂中 Mo 氧化物和 V 氧化物的含量逐渐减少, 而 $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 物相的含量逐渐增加, 尤其是在 $\text{MoV}_{0.3}\text{Bi}_{0.6}/\text{AlPO}_4$ 样品中几

乎检测不出 MoO_3 和 V_2O_5 的晶相存在; 而 MAL 选择性随 Bi 加入量的增加先升高后降低, 其中以 $\text{MoV}_{0.3}\text{Bi}_{0.6}/\text{AlPO}_4$ 样品上异丁烯选择氧化性能最差. 这表明, 高分散的 Mo 和 V 氧化物为异丁烯选择氧化反应生成 MAL 的活性中心, 少量的 $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 物相存在可能对异丁烯选择氧化反应具有一定促进作用, 但其含量过高更易于发生深度氧化反应.

3 结论

在 $\text{MoVO}/\text{AlPO}_4$ 催化剂中加入适量 Bi, 可促进晶相 MoO_3 和 V_2O_5 的分散, 调变催化剂表面的 $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$ 比值, 增加催化剂晶格氧的活性, 从而显著提高 $\text{MoVO}/\text{AlPO}_4$ 催化剂上异丁烯选择氧化反应性能 (MAL 选择性可由 29.1% 提高至 75.2%); 当 Bi 加入量较高时 ($\text{Bi}/\text{V} = 2$), Bi 氧化物和 Mo 氧化物将形成较多的 $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 物相, 则不利于催化剂异丁烯选择氧化生成 MAL.

参 考 文 献

- Guan J Q, Wu S J, Shao Y Q, Ma, Y Y, Shang F P, Yu X F, Liu J, Kan Q B. *Polish J Chem*, 2009, **83**: 605
- Guan J Q, Song K, Xu H Y. *Catal Commun*, 2009, **10**: 528
- Guan J Q, Yang Y, Liu B, Ma Y Y, Yu X F, Liu J, Kan Q B. *React Kinet Catal Lett*, 2008, **95**: 313
- Guan J Q, Xu C, Wang Z Q, Yang Y, Liu B, Shang F P, Shao Y Q, Kan Q B. *Catal Lett*, 2008, **124**: 428
- Whittington B I, Anderson J R. *J Phys Chem*, 1993, **97**: 1032
- Concepcion P, Nieto J M L, Prrez-Pariente J. *Catal Lett*, 1993, **19**: 333
- Blasco T, Concepcion P, Nieto J M L, Prrez-Pariente J. *J Catal*, 1995, **152**: 1
- Chen J D, Sheldon R A. *J Catal*, 1995, **153**: 1
- 王希涛, 毕超, 钟顺和, 肖秀芬. 催化学报 (Wang X T, Bi Ch, Zhong Sh H, Xiao X F. *Chin J Catal*), 2010, **31**: 84
- Routray K, Zhou W, Kiely C J, Grunert W, Wachsa I E. *J Catal*, 2010, **275**: 84
- Ghule A, Tzing S H, Chang J Y, Ghule K, Chang H, Ling Y C. *Eur J Inorg Chem*, 2004: 1753
- Guan J, Wu S, Wang H, Jing S, Wang G, Zhen K, Kan Q. *J Catal*, 2007, **251**: 354
- Zhu Y, Lu W, Li H, Wan H. *J Catal*, 2007, **246**: 382
- Botto I L, Cabello C I, Thomas H J. *Mater Chem Phys*, 1997, **47**: 37
- Bautista F M, Campelo J M, Lun D, Luque J, Marinas J M, Siles M T. *Chem Eng J*, 2006, **120**: 3