

催化与分离提纯技术

## Ag 掺杂 $V_2O_5/TiO_2$ 催化氧化 3-甲基吡啶 脱甲基反应

胡小波 朱秋莲 刘华彦 陈银飞 卢晗锋\*

(浙江工业大学 化学工程学院 催化反应工程研究所 浙江 杭州 310014)

**摘要:** 采用浸渍法制备了不同 Ag 掺杂的  $Ag-V/TiO_2$  催化剂,考察其催化部分氧化 3-甲基吡啶脱甲基性能。采用 X 射线衍射(XRD)、X 射线光电子能谱(XPS)、 $H_2$  程序升温还原( $H_2$ -TPR)对催化剂进行了表征。结果表明,Ag 的掺杂提高了催化剂中表面氧和 +4 价态的钒物种的含量,加快了催化剂的还原过程,提高了氧化活性,Ag 主要以单质的形态存在。3-甲基吡啶氧化反应表明,Ag 的掺杂使反应选择性发生变化,主产物由烟酸变成吡啶,当 Ag 的掺杂量为 2% (Ag 相对于  $V_2O_5$  的摩尔分数)时,甲基的脱除率最好,摩尔产率为 80.1%,选择性 84.7%,烟酸几乎不产生。该脱甲基氧化反应的过程是  $V^{4+}/V^{5+}$  ( $O^{2-}$ ) 在攻击侧链的 C—H 键的同时,Ag 在  $O_2$  的作用下形成了含有亲电子型氧( $O^-$  和  $O_2^-$ ) 的  $Ag^{p+}O$  活性物种,攻击侧链和苯环相连的 C—C 键,共同作用将侧链的甲基以氧化形成  $CO_x$  的形式脱除。

**关键词:** 甲基芳香烃; 脱甲基; 催化; 氧化; 银; 钒钛催化剂; 催化与分离提纯技术

中图分类号: TQ032.4 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214(2015)12-1369-07

## Ag doped $V_2O_5/TiO_2$ catalyst for oxidative dealkylation of 3-picoline

HU Xiao-bo ZHU Qiu-lian LIU Hua-yan CHEN Yin-fei LU Han-feng\*

(Institute of Chemical Reaction Engineering, College of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, Zhejiang, China)

**Abstract:** The effect of silver loading on  $V_2O_5/TiO_2$  catalysts ( $Ag-V/TiO_2$ ), prepared by impregnation method, on the oxidative dealkylation behavior of 3-picoline was investigated. The samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and  $H_2$  temperature-programmed reduction ( $H_2$ -TPR). It was found that Ag was contributed to promotion of the formation of surface oxygen species and change of the valence of vanadium species ( $V^{4+}/V^{5+}$ ) through interaction of V and Ag, shortened the time of reduction process, increased the oxidative activity. Thus, the selective oxidation of methylarene were modified over the  $Ag-V/TiO_2$  catalysts, which pyridine as the main product was found with few nicotinic acid. At optimum loading of 2% Ag (mole fraction base on  $V_2O_5$ ) was found to enhance the catalytic performance in terms of mole yield (80.1%) and selectivity (84.7%). Additionally, Ag highly dispersed on the catalysts as atom, which could formed silver oxide ( $Ag^{p+}O$  oxygen species:  $O^-$ ,  $O_2^-$ ) by adsorbed the  $O_2$ . An oxidative mechanism was conjectured: C—H bond was activated by  $V^{4+}/V^{5+}$  (oxygen species:  $O^{2-}$ ) and  $Ag^{p+}O$  absorbed on the C—C bond because of the  $O^-$  and  $O_2^-$  were strong electrophilic reactants, which attacked the site of high charge density of reacted molecule, causing the C—C bond to decompose,  $-CH_3$  was oxidated to form  $CO_x$ .

**Key words:** methylarene; dealkylation; catalysis; oxidation; silver;  $V_2O_5/TiO_2$ ; catalysis, separation and

收稿日期: 2015-08-23; 定用日期: 2015-10-13; DOI: 10.13550/j.jxhg.2015.12.010

基金项目: 国家自然科学基金(21107096); 浙江省自然科学基金(Y14E080008)

作者简介: 胡小波(1988-),男,硕士生。联系人: 卢晗锋 教授 电话: 0571-88320767 E-mail: luhf@zjut.edu.cn.

purification technology

**Foundation items:** National Natural Science Foundation of China (21107096); Zhejiang Provincial Natural Science Foundation of China (Y14E080008)

脱烷基化反应是有机反应重要组成部分,广泛应用于药物合成和精细化工行业。目前研究较多的是加氢技术,如煤焦油中的甲基芳烃加氢制苯、吡啶等有机物<sup>[1-3]</sup>,而氢气的使用增加了工艺生产成本,所以,能否通过氧化技术完成甲基的脱除具有重要的研究价值。Leitis 等<sup>[4]</sup>以 V-Mo-P/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为催化剂,深入研究了甲基吡啶的氧化反应,400 °C 下氧化 2-3-和 4-甲基吡啶得到吡啶的产率依次为 35.5%、19.8% 和 8.6%,其中 3-甲基吡啶更易被过度氧化成 CO<sub>2</sub> (含量为 74%); Suvorov 等<sup>[5]</sup>以 K-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub> 为催化剂,340~360 °C 下氧化甲基吡啶合成吡啶。此类技术存在着反应温度较高,选择性低等问题,故而,以控制反应进行的程度来开发新型催化剂成为研究的核心问题。

现有研究表明,负载型 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> 催化剂对甲基吡啶的选择性氧化有着良好的氧化活性<sup>[6-8]</sup>,Ag-V 催化剂在选择性氧化方面具有良好的氧化选择性<sup>[9]</sup>。而早期的研究中,Gurczynski 等<sup>[10]</sup>将甲基吡啶与 Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O 高压下混合,发现产物中含有一定质量的吡啶,该过程中 Ag 元素对甲基的脱除具有一定的作用; Goncharova 等<sup>[11]</sup>在研究烯烃的氧化反应机理中提出,吸附在 Ag 表面的活性氧主要是以亲电子型氧离子的形式存在,易攻击高电子密度区域,使 C—C 键打开,这同样有利于甲基的脱除。

基于以上思路,本实验制备了一系列低 Ag 含量掺杂的 Ag-V/TiO<sub>2</sub> 催化剂,考察其氧化 3-甲基吡啶脱甲基的效果,并通过 XRD、XPS、H<sub>2</sub>-TPR 对催化剂进行了表征,探究催化剂的结构,并推测了氧化脱甲基过程机理。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

3-甲基吡啶,AR,阿拉丁;草酸,AR,上海美兴化工股份有限公司;偏钒酸铵,AR,上海化学试剂有限公司;硝酸银,AR,南京化学试剂股份有限公司;二氧化钛,AR,锐钛矿,南京海泰纳米材料有限公司;去离子水(自制)。

Agilent 6800 型液相色谱仪(美国 Agilent 公司); ARL SCINTAG X'TRA 型 X 射线衍射仪(日本 Shimadzu 公司); Kratos AXIS Ultra DLD 型光电

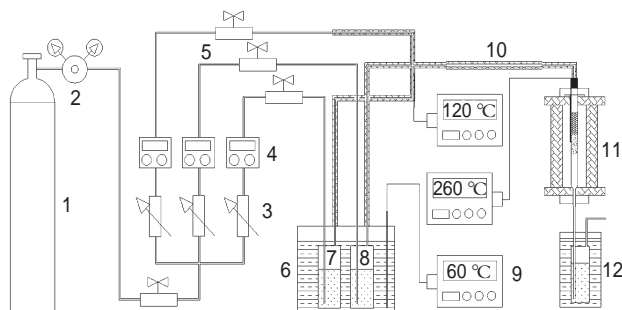
子能谱仪(美国 Thermo Nicolet 公司); FINE SORB-3010E 型程序升温化学吸附仪(中国衢州市泛泰公司)。

### 1.2 催化剂制备

采用浸渍法制备催化剂<sup>[12]</sup>。称取 10.0 g H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 溶解于 300 mL 去离子水中,再加入 6.4 g NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>,60 °C 搅拌溶解,溶液颜色由橘黄色变为天蓝色,澄清后,立刻加入一定质量的 AgNO<sub>3</sub>,迅速搅拌溶解,然后加入 20.0 g TiO<sub>2</sub> 混合均匀,缓慢搅拌 4 h,静置过夜,旋转蒸发,100 °C 下干燥一夜,将得到的块状产物研磨成粉,于 450 °C 下焙烧 4 h,粉末经压片,筛分成 40~60 目颗粒,用于活性测试。催化剂标记为 x% Ag-V/TiO<sub>2</sub>,x% 表示 Ag 相对于 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的摩尔分数。

### 1.3 催化剂测试

采用图 1 所示的连续流动固定床反应装置考察催化剂的活性。催化剂填装量为 2.0 g,常压下将空气通入装有原料的鼓泡器(置于 60 °C 油浴),使原料被饱和蒸汽带出,鼓泡器出口及后段管路于 120 °C 下保温,反应温度为 230~280 °C,反应 8 h 后获得稳定数据。产物通过液相色谱仪进行分析。色谱柱: C18 柱(250 nm × 4.6 mm, 5 μm); 流动相(体积比): 乙腈-水(50/50); 流速: 1 mL/min; 柱温: 室温(27 °C); 检测波长: 270 nm; 进样量: 2 μL。



1—空气;2—减压阀;3—针型阀;4—质量流量计;5—截止阀;6—油浴锅;7—3-甲基吡啶;8—水;9—程序升温仪;10—缓冲管;11—管式反应炉;12—冷阱

图 1 反应装置图

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental apparatus

### 1.4 催化剂表征

物相组成图谱通过 X 射线衍射仪测定,Cu 靶,K<sub>α</sub> 辐射,Ni 滤波,管电流为 40 mA,10°~80°扫描,步长 0.02°。

催化剂的表面成分和元素的价态通过电子能谱仪分析, Al  $K_{\alpha}$  ( $h\nu = 1486.6 \text{ eV}$ ) 辐射, 功率 45 W, 工作电压 15 kV, 扫描面积  $300 \mu\text{m} \times 700 \mu\text{m}$ 。测试时仪器真空度小于  $8.5 \times 10^{-7} \text{ Pa}$ , 样品的结合能用表面污染碳 (C1s 284.8 eV) 进行荷电校正。

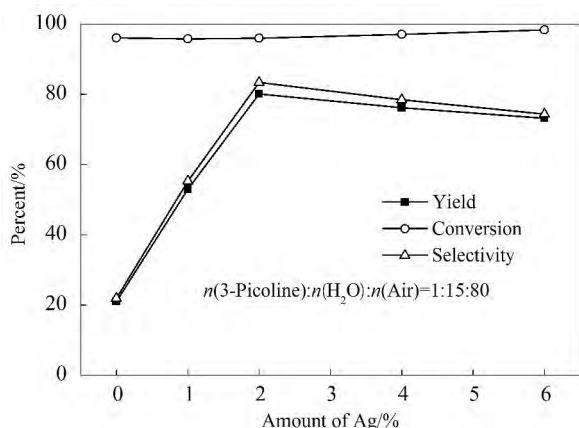
$H_2$ -TPR 采用化学吸附仪分析, 样品质量 0.1 g, Ar 气氛中 200 °C 预处理 200 min, 5%  $H_2$  (Ar 载气), 200 °C 吹扫 60 min, 10 °C/min 升至 800 °C 测得数据。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化活性

#### 2.1.1 Ag 离子掺杂量对催化反应的影响

不同掺杂量的  $x\%$  Ag-V/ $TiO_2$  催化剂氧化 3-甲基吡啶合成吡啶的关系曲线见图 2, 相关数据见表 1。



反应条件: 温度为 260 °C; 3-甲基吡啶液体空速为  $0.01 \text{ h}^{-1}$

图 2 Ag 掺杂量对  $V_2O_5/TiO_2$  催化剂氧化 3-甲基吡啶脱甲基的影响

Fig. 2 Influence of Ag content on oxidative dealkylation of 3-picoline over Ag-V/ $TiO_2$  catalysts

分析可知, 随着 Ag 含量的增加, 3-甲基吡啶的转化率略有上升, 吡啶的产率和选择性先增加后降低。未掺杂 Ag 的  $V_2O_5/TiO_2$  催化剂对甲基的脱除率为 22%, 引入少量 Ag 之后, 甲基的脱除率显著提高, 当 Ag 的掺杂量达 2% 时, 3-甲基吡啶氧化脱甲基的活性最好, 摩尔产率达到 80.1%, 选择性为 84.7%, 当 Ag 掺杂量继续增加时, 产率略有下降, 这可能是由于 Ag 量的增加, 导致催化剂中亲电子型氧含量增加, 破坏了吡啶环, 使部分产物被进一步氧化成  $CO_x$  和  $H_2O$ 。

表 1 不同催化剂催化氧化 3-甲基吡啶的产物分布

Table 1 The distribution of species about oxidative 3-picoline over catalysts

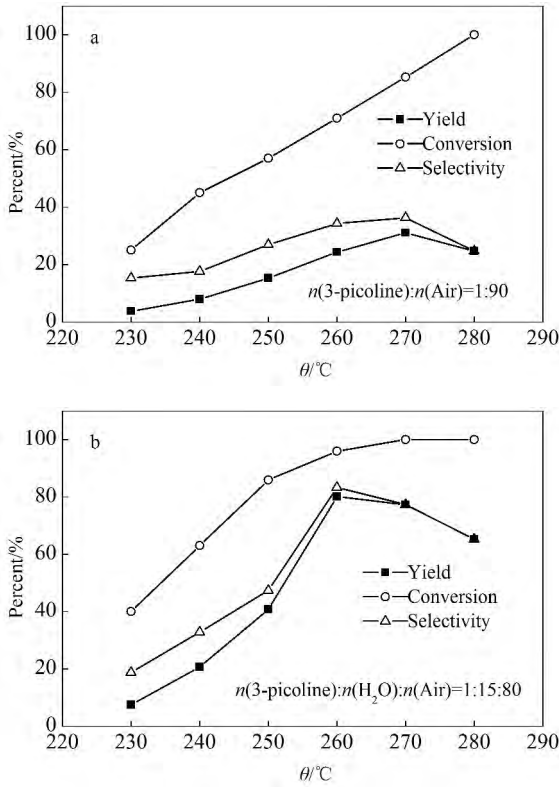
掺杂量/%	转化率/%	产物分布									
		摩尔产率/%					选择性/%				
		吡啶	烟酸	3-吡啶甲醇	3-吡啶甲醛	烟腈	吡啶	烟酸	3-吡啶甲醇	3-吡啶甲醛	烟腈
0	96.11	21.00	48.21	4.21	2.23	4.31	21.92	50.16	4.31	2.31	4.48
1	95.81	53.01	18.70	0.00	2.43	1.23	55.32	19.51	0.00	2.54	1.28
2	96.04	80.12	0.25	0.00	0.00	0.00	83.41	0.28	0.00	0.00	0.00
4	97.12	76.21	0.37	0.00	0.00	0.00	78.51	0.38	0.00	0.00	0.00
6	98.41	73.22	0.81	0.00	0.00	0.00	74.41	0.82	0.00	0.00	0.00

注: 其余产物为  $CO_x$  和  $H_2O$ 。

由表 1 可知,  $V_2O_5/TiO_2$  催化剂氧化 3-甲基吡啶所得产物主要是酸, 同时含有少量醇和醛中间产物, 该氧化反应过程从侧链 C—H 键的活化开始, 逐步氧化成羧酸, 部分脱羧成吡啶; 而腈的产生, 分析可能的原因是反应所放出的热量使催化剂局部温度过高, 吸附在该处的 3-甲基吡啶被分解, 形成了类似  $-NH_x$  的含氮物种, 从而诱导  $-CH_3$  向  $-CN$  转变。对于 Ag-V/ $TiO_2$  催化剂, 产物主要为吡啶和少量的酸, 反应的选择性发生了变化, C—H 键被活化的同时 Ag 在  $O_2$  作用下形成了亲电子型氧离子的活性物种 ( $Ag^{p+}O$ ), 吸附在高电子密度区域 (间位), 同 V 的氧化活性物种共同作用形成了较大基团的氧化形态中间体, 该基团不易从催化剂表面脱除而直接被进一步的氧化, 所以在产物中并没有检测到醇和醛类的物质。至于产物中没有腈, 可能的原因是形成的具有吸电子效应的  $-CN$  基团被  $Ag^{p+}O$  活性中心进一步氧化成吡啶。

#### 2.1.2 反应条件对催化反应的影响

2% Ag-V/ $TiO_2$  催化剂氧化 3-甲基吡啶随温度变化的关系曲线见图 3。其中, 图 3a 反应系统中没有水, 图 3b 在反应系统中引入了水。从图 3a 可知, 转化率在 280 °C 时达到了 100%, 270 °C 下吡啶的产率和选择性最高。Seddon 等<sup>[13]</sup> 在研究甲基芳烃选择性氧化时, 发现在反应体系中加入水会改变芳烃侧链氧化反应的选择性, 所以, 考察水对 3-甲基吡啶氧化反应的影响。对比图 3a 和 3b, 水的引入使得 3-甲基吡啶的转化率, 吡啶的产率和选择性均有不同程度的提高, 催化剂的最佳活性温度降低, 当温度为 270 °C 时, 转化率达到 100%, 260 °C 时吡啶的摩尔产率 (80.1%) 和选择性 (84.7%) 最好, 可见水对该氧化反应的选择性有很大的影响, 反应体系中水气氛有利于反应的进行。



反应条件: 3-甲基吡啶液体空速为 0.01 h<sup>-1</sup>

图 3 温度对 2% Ag-V/TiO<sub>2</sub> 催化剂氧化 3-甲基吡啶脱甲基的影响

Fig. 3 Influence of temperature on oxidative dealkylation of 3-picoline over 2% Ag-V/TiO<sub>2</sub> catalyst

表 2 和表 3 是不同温度下 2% Ag-V/TiO<sub>2</sub> 催化剂氧化 3-甲基吡啶的产物分布,产物随温度的变化而变化。烟酸产率随温度降低而增加,250 °C 达到最大,和吡啶形成了竞争关系,同时产物中含有脞。适当的提高反应温度,吡啶的选择性可得到一定程度的增加。

表 2 不同温度下 2% Ag-V/TiO<sub>2</sub> 氧化 3-甲基吡啶的产物分布(无水)

Table 2 Distribution of species about oxidative 3-picoline over 2% Ag-V/TiO<sub>2</sub> catalyst on different temperature (without water)

温度 /°C	转化率 /%	产物分布					
		摩尔产率 /%			选择性 /%		
		吡啶	烟酸	3-吡啶甲醇	吡啶	烟酸	3-吡啶甲醇
230	25.15	3.84	10.84	0.83	15.27	43.10	3.30
240	45.36	7.94	16.14	0.94	17.50	35.58	2.07
250	57.24	15.36	26.71	1.50	26.83	46.66	2.62
260	71.13	24.38	3.14	0.00	34.28	4.41	0.00
270	85.34	31.05	0.00	0.00	36.38	0.00	0.00
280	100.00	24.75	0.00	0.00	24.75	0.00	0.00

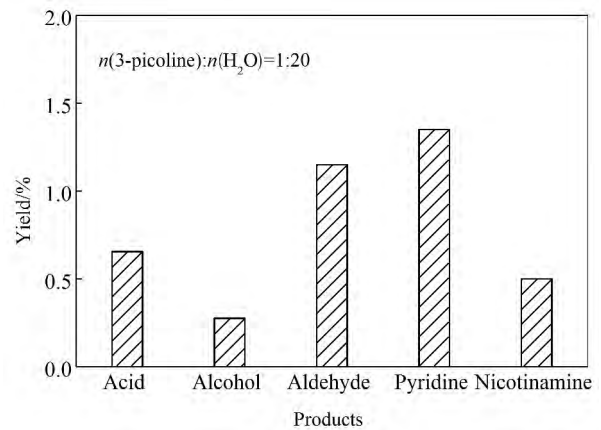
表 3 不同温度下 2% Ag-V/TiO<sub>2</sub> 氧化 3-甲基吡啶的产物分布(有水)

Table 3 Distribution of species about oxidative 3-picoline over 2% Ag-V/TiO<sub>2</sub> catalyst on different temperature (with water)

温度 /°C	转化率 /%	产物分布					
		摩尔产率 /%			选择性 /%		
		吡啶	烟酸	3-吡啶甲醇	吡啶	烟酸	3-吡啶甲醇
230	40.12	7.51	29.70	1.72	18.72	74.03	4.29
240	63.08	20.71	33.20	4.13	32.83	52.63	6.55
250	86.23	40.81	27.50	3.27	47.33	31.89	3.79
260	96.04	80.12	0.25	0.00	83.40	0.26	0.00
270	100.00	77.40	0.00	0.00	77.40	0.00	0.00
280	100.00	65.30	0.00	0.00	65.30	0.00	0.00

注: 其余产物为 CO<sub>x</sub> 和 H<sub>2</sub>O。

为探究水在反应过程中起到的作用,以 N<sub>2</sub> 为载气,反应后的产物分布图见图 4。结果表明,在没有 O<sub>2</sub> 参与的情况下,3-甲基吡啶的转化率约为 4.5%,产物分布复杂,产率均低于 2.0%,催化剂的颜色由反应前的黄色变成深蓝色,部分偏黑,所以 O<sub>2</sub> 的存在是该氧化反应进行的必要条件。



反应条件: 反应温度为 270 °C; 3-甲基吡啶液体空速为 0.01 h<sup>-1</sup>

图 4 N<sub>2</sub> 气氛下 2% Ag-V/TiO<sub>2</sub> 催化剂氧化 3-甲基吡啶产物分布

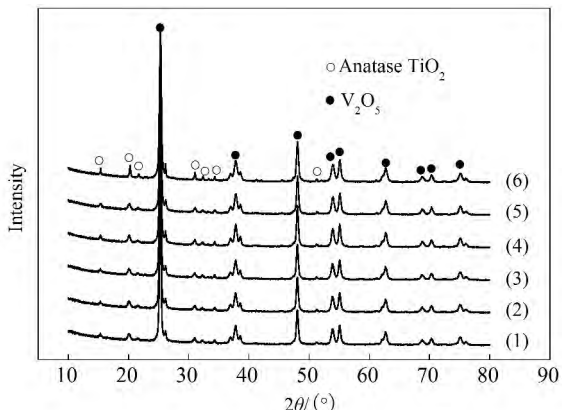
Fig. 4 Oxidation result of the 2% Ag-V/TiO<sub>2</sub> catalyst in the N<sub>2</sub>

## 2.2 催化剂结构分析

### 2.2.1 XRD 表征

不同掺杂量的 Ag-V/TiO<sub>2</sub> 催化剂的 XRD 图谱见图 5。由图可知, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> 催化剂由 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 和锐钛矿型的 TiO<sub>2</sub> 两种晶相组成。掺杂过渡金属 Ag 后,催化剂晶相结构没有发生明显变化,说明 Ag 的掺杂并不改变催化剂的体相组成,且未出现掺杂 Ag 及其衍生物的特征衍射峰,这可能是由于掺杂的 Ag 含量较低,在 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> 中呈高度分散状态或进入到 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> 的晶格中形成了固溶体<sup>[14]</sup>。对 2% Ag-V/TiO<sub>2</sub> 催化剂反应 8 h 后进行了 XRD 分析,从图中可以看

出 V 仍然是以 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 晶相存在 峰型变尖锐。



(1) x=0; (2) x=1; (3) x=2; (4) x=4; (5) x=6, 以上均是新鲜样; (6) x=2, 为反应 8 h 后所测

图 5 不同质量 Ag 掺杂的 Ag-V/TiO<sub>2</sub> 催化剂 XRD 谱图

Fig. 5 XRD patterns of the x% Ag-V/TiO<sub>2</sub> catalysts

### 2.2.2 XPS 表征

#### 2.2.2.1 催化剂中 Ag 的 XPS 表征

2% Ag-V/TiO<sub>2</sub> 催化剂中 Ag 的 3d 轨道 XPS 图谱见图 5。3d 轨道的 2 个谱峰位置的结合能分别为 368.20 eV 和 374.25 eV, 相差 6.05 eV, Ag 以单质的形态分布在催化剂的表面, 没有检测到氧化态银的存在。对于单质银催化剂的分析, Biellanski 等<sup>[15]</sup>认为 Ag 在催化氧化过程中, 表面存在着 O<sup>-</sup> 和 O<sub>2</sub><sup>-</sup> 两种亲电子型氧离子, 但是 O<sup>-</sup> 比 O<sub>2</sub><sup>-</sup> 稳定, O<sub>2</sub><sup>-</sup> 逐渐向 O<sup>-</sup> 转变, 二者存在动态平衡。单质 Ag 具有很强的结合电子的能力, 空气中的氧吸附在 Ag 的表面, 形成具有 P 型半导体性质的 Ag<sup>+</sup>, Ag<sup>+</sup> 可部分转变为不稳定的高价态的 Ag<sup>n+</sup>, 使 Ag—O 键被削弱, 更容易给出氧<sup>[16-17]</sup>。Ag 的掺杂削弱了 V=O 键能, 降低了晶格氧的稳定性, 使其更加容易被还原, 同时 Ag 的掺杂降低了催化剂表面吸附氧的活化能, 提高了催化剂的活性<sup>[18]</sup>。

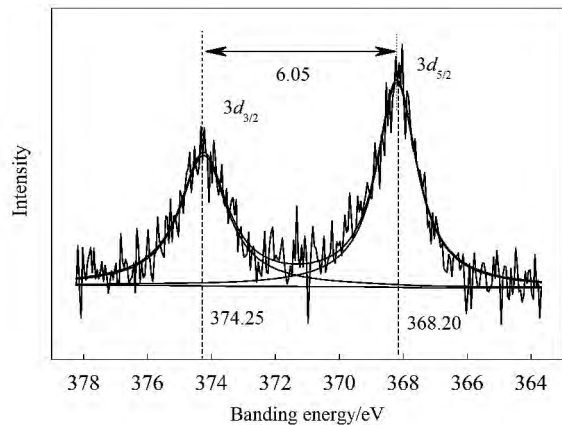


图 6 2% Ag-V/TiO<sub>2</sub> 催化剂中 Ag 的 3d 轨道 XPS 谱图拟合  
Fig. 6 Peak fitting of the Ag 3d XPS spectra of the 2% Ag-V/TiO<sub>2</sub>

#### 2.2.2.2 催化剂中 O 的 XPS 表征

催化剂中 O1s 的 XPS 图谱见图 7。樊铨等<sup>[19]</sup>

分析催化剂中 O1s 时提出: 结合能在 529.8 ~ 530.1 eV 归属于晶格氧(O<sub>a</sub>), 结合能在 531.3 eV 归属于表面氧(O<sub>b</sub>: 氧空位和羟基型氧)。表面氧是氧化过程中重要的氧物种, 这是因为表面氧具有很高的迁移率和活化氧气的的能力。XPS 分析可知, 2% Ag-V/TiO<sub>2</sub> 较 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> 催化剂中表面氧含量由 26.94% 增加到 37.53%, 有效的提高了催化剂的氧化活性。

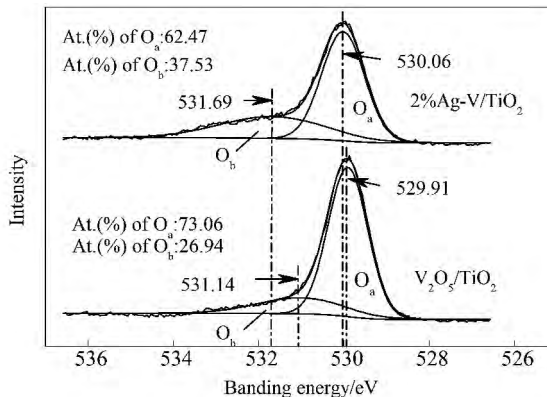


图 7 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> 和 2% Ag-V/TiO<sub>2</sub> 催化剂 O1s XPS 谱图拟合  
Fig. 7 Peak fitting of the O1s XPS spectra of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> and 2% Ag-V/TiO<sub>2</sub> catalysts

#### 2.2.2.3 催化剂中 V 的 XPS 表征

催化剂中 V2p<sub>3/2</sub> 的 XPS 图谱见图 8。V 在催化剂中主要以 +5 价和 +4 价的形式存在, 结合能在 517.21 和 517.16 eV 处归属于 V<sup>5+</sup> 物种, 结合能在 517.41 和 517.49 eV 处归属于 V<sup>4+</sup> 物种<sup>[20-21]</sup>。对于催化剂中存在的 V<sup>4+</sup> 物种, 分析可能的原因: V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的高负载量<sup>[22]</sup>; 钒氧物种和 TiO<sub>2</sub> 之间存在着一定的作用, 焙烧过程中部分的 V<sup>5+</sup> 转变为 V<sup>4+</sup><sup>[23]</sup>。掺杂 Ag 后催化剂中 V<sup>4+</sup> 物种所占的比例由 19.34% 增加到 42.51%, 有效的加快了催化剂的还原过程。

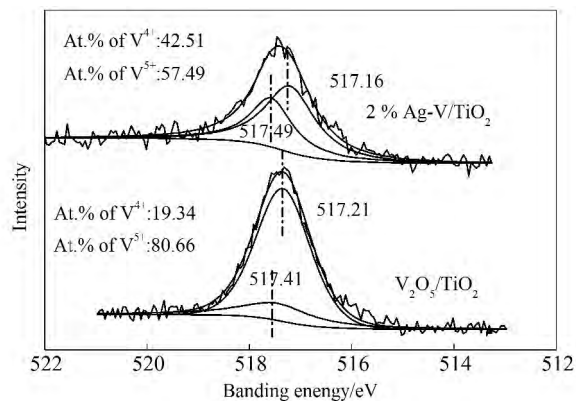


图 8 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> 和 2% Ag-V/TiO<sub>2</sub> 催化剂中 V2p<sub>3/2</sub> XPS 谱图拟合  
Fig. 8 Peak fitting of the V2p<sub>3/2</sub> XPS spectra of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> and 2% Ag-V/TiO<sub>2</sub> catalysts

2.2.3 H<sub>2</sub>-TPR 表征

催化剂的 H<sub>2</sub>-TPR 图谱见图 9。

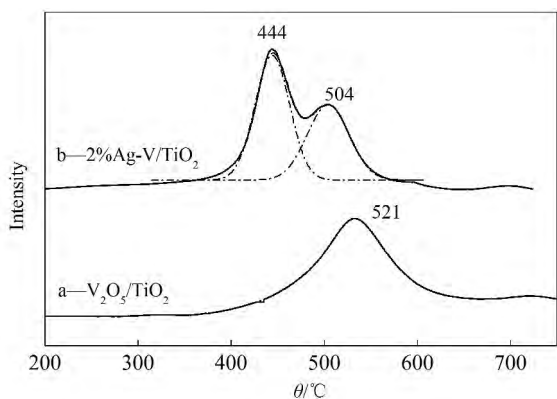


图 9 催化剂的 H<sub>2</sub>-TPR 谱图

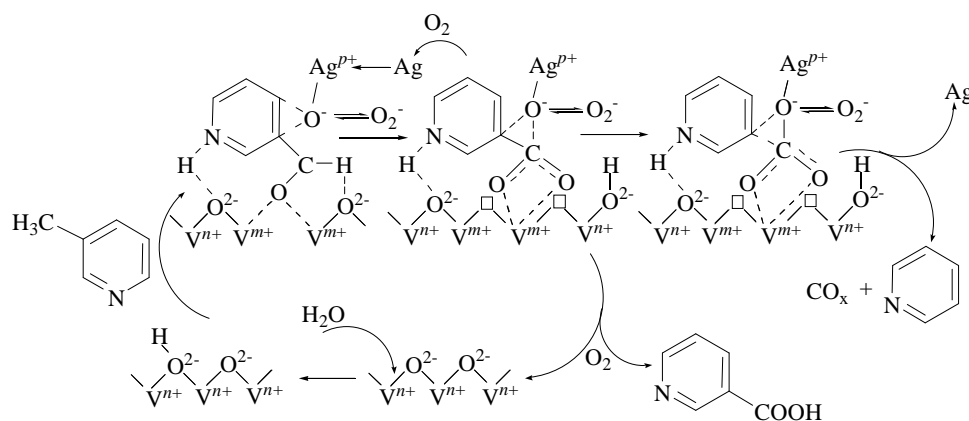
Fig. 9 H<sub>2</sub>-TPR profiles of catalysts. a—V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>; b—2% Ag-V/TiO<sub>2</sub>

由图 9 可知: 2% Ag-V/TiO<sub>2</sub> 在 200 ~ 300 °C 内没有还原峰的出现, 说明催化剂中 Ag 主要以单质的形态存在<sup>[24]</sup>。V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> 催化剂的还原峰明显不对称, 这是由于钒从 +5 价逐步被还原到 +4 价和 +3 价形成的<sup>[25]</sup>。掺杂 Ag 之后出现了 2 个清晰的还原峰, 还原温度降低了, 高温还原峰是由 +5 价还原到 +4 价, 低温还原峰是由 +4 价还原到 +3 价<sup>[26-27]</sup>, 可能原因是: (1) 催化剂中表面氧含量的增加, 更易被氢气还原; (2) Ag 对氢气的活化作

用<sup>[28]</sup>, 提高了氢气对周边 V 离子的还原活性。掺杂 Ag 后的催化剂中 V<sup>4+</sup> 物种含量显著提高, 同 V2p<sub>3/2</sub> 的 XPS 检测得出的结论相一致。

2.3 氧化脱甲基机理讨论

Popova 等<sup>[29]</sup>通过对纯 TiO<sub>2</sub> 和 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> 催化剂原位红外进行比较, 发现 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> 催化剂上出现了中间过渡氧化物种, 说明钒离子周围的活性氧参与了氧化反应过程。Chealov<sup>[30]</sup> 和 Chernobay<sup>[31]</sup> 提出了水的存在, 使催化剂表面上形成了更多的 B 酸位, 水合活性位 [VO<sub>x</sub>]<sub>n</sub> · H<sub>2</sub>O 成为新的活性中心, 晶格氧和水结合形成了羟基氧, 活化 C—H 键, 催化剂的活性测试结果也很好的验证了这一点。Ovchinnikova 等<sup>[32]</sup> 提出表面氧的传输是 3-甲基吡啶部分氧化的控制步骤, 催化剂晶格中的活性氧是氧化过程中的氧源, 消耗的氧从空气中得以补充。Ag 的掺杂增加了催化剂中亲电子型氧化物种含量, 容易打开侧链的 C—C 键。推测 Ag-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> 氧化 3-甲基吡啶可能的反应机理如下式所示。反应过程中 V<sup>4+</sup>/V<sup>5+</sup> (O<sup>2-</sup>) 活性物种在攻击侧链的 C—H 键的同时 Ag 在 O<sub>2</sub> 的作用下形成了含有亲电子型氧 (O<sup>-</sup> 和 O<sub>2</sub><sup>-</sup>) 的 Ag<sup>p+</sup>O 活性物种, 攻击侧链和苯环相连的 C—C 键, 两种活性物种共同作用使侧链的甲基通过氧化的形式得以脱除。



3 结论

通过在 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> 催化剂中引入少量的 Ag 电子助剂, 改变了 3-甲基吡啶氧化反应的选择性。研究表明, Ag 的掺杂改变了催化活性氧结构, 使活性氧更易插入到甲基氧化中, 侧链的甲基被逐步氧化, 形成了 CO<sub>x</sub> 脱离吡啶环, 大幅提高了吡啶的选择性。当 Ag 的掺杂量为 2% 时, 甲基的脱除率达到了 80.1%。

参考文献:

[1] Betts W D Popper F. The dealkylation of alkyl aromatic hydrocarbons.

III. The dealkylation of polynuclear aromatics [J]. Journal of Applied Chemistry, 1958, 8(8): 509-513.

[2] Grenoble D C. The chemistry and catalysis of the toluene hydrodealkylation reaction: I. The specific activities and selectivities of group VII B and group VIII metals supported on alumina [J]. Journal of Catalysis, 1979, 56(1): 32-39.

[3] Grenoble D C. The chemistry and catalysis of the toluene hydrodealkylation reaction: II. Kinetic analysis [J]. Journal of Catalysis, 1979, 56(1): 40-46.

[4] Leitis L Y Shimanskaya M V Slavinskaya V A. Reactivity of methylpyridines in vapor-phase catalytic oxidation [J]. Chemistry of Heterocyclic Compounds, 1968, 4(6): 772-775

- [5] Suvorov B V ,Promonenkov V K ,Glubokovskikh L K *et al.* Method of producing pyridine[P]. SU: 1268575 ,1986 - 11 - 07.
- [6] Bokhimi X ,Morales A ,Pedraza F *et al.* Local order in titania polymorphs[J]. International Journal of Hydrogen Energy 2001 ,26 ( 12 ) : 1279 - 1287.
- [7] Chary K V R ,Kishan G ,Lakshmi S. Studies on dispersion and reactivity of vanadium oxide catalysts supported on titania [J]. Langmuir 2000 ,16 ( 18 ) : 7192 - 7199.
- [8] Vorobyev P B ,Saurambaeva L I ,Mikhailovskaya T P *et al.* Vapor-phase oxidation of  $\beta$ -picoline to nicotinic acid on  $V_2O_5$  and modified vanadium oxide catalysts[J]. Russian Journal of Applied Chemistry , 2014 ,87( 7 ) : 887 - 894.
- [9] Zhang H L ,Zhong W ,Duan X *et al.* A study of catalytic activity , constituent ,and structure of V-Ag catalyst for selective oxidation of toluene to benzaldehyde [J]. Journal of catalysis ,1991 ,129( 2 ) : 426 - 437.
- [10] Gureczynski M ,Poltowicz J ,Tomasik P. Oxidation of methylpyridines with some argentous compounds. Chemical Engineering ,1983 ,27 ( 3 ) : 199 - 203
- [11] Goncharova S N ,Paukshtisand E A ,Balzhinimaev B S. Size effects in ethylene oxidation on silver catalysts. Influence of support and Cs promoter [J]. Applied Catalysis A: General ,1995 ,126( 1 ) : 67 - 84.
- [12] Heinz D ,Hoelderich W F ,Krill S *et al.*  $V_2O_5/TiO_2$  catalysts for the vapor-phase oxidation of  $\beta$ -picoline: Influence of the  $TiO_2$ -carrier[J]. Journal of catalysis 2000 ,192( 1 ) : 1 - 10.
- [13] Seddon K R ,Stark A. Selectivity catalytic oxidation of benzyl alcohol and alkylbenzenes in ionic liquids [J]. Green Chemistry , 2002 ,4( 2 ) : 119 - 123.
- [14] Xin B F ,Jing L Q ,Ren Z Y *et al.* Effects of simultaneously doped and deposited Ag on the photocatalytic activity and surface states of  $TiO_2$  [J]. The Journal of Physical Chemistry B ,2005 ,109( 7 ) : 2805 - 2809.
- [15] Biellanski A ,Haber J. Oxygen in catalysis on transition metal oxides [J]. Catalysis Reviews: Science and Engineering ,1979 ,19 ( 1 ) : 1 - 41.
- [16] 顾伯钊,吴震霄. 工业催化过程导论[M]. 北京: 高等教育出版社 ,1990: 473 - 479.
- [17] Deng J F ,Xu X H ,Wang J H *et al.* In situ surface Raman spectroscopy studies of oxygen adsorbed on electrolytic silver [J]. Catalysis Letters ,1995 ,32( 1/2 ) : 159 - 170.
- [18] Wang Z H ,Li X J ,Song W J *et al.* Promotional effect of Ag-doped Ag-V/ $TiO_2$  catalyst with low vanadium loadings for selective catalytic reduction of  $NO_x$  by  $NH_3$  [J]. Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis 2011 ,103: 353 - 365.
- [19] Fan C ,Zhang Q ,Wei F. Controllable oxidation for oil recovery: Low temperature oxidative decomposition of heavy oil on a  $MnO_2$  catalyst [J]. Chinese of Journal Catalysis 2015 ,36( 2 ) : 153 - 159.
- [20] Zhang Z Y ,Shao C L ,Zhang L *et al.* Electrospun nanofibers of V-doped  $TiO_2$  with high photocatalytic activity [J]. Journal of Colloid and Interface Science 2010 ,351( 1 ) : 57 - 62.
- [21] Li Y ,Li B ,Chen T *et al.* Direct hydroxylation of arenes with  $O_2$  catalyzed by V@CN catalyst [J]. Chinese of Journal Catalysis , 2015 ,36( 7 ) : 1086 - 1092.
- [22] Rusiecka M ,Grzybowska B ,Gasior M. O-xylene oxidation on  $V_2O_5-TiO_2$  oxide system: II . ESR studies of the catalysts [J]. Applied Catalysis. 1984 ,10( 2 ) : 101 - 110.
- [23] Centi G ,Giamello E ,Pinelli D *et al.* Surface structure and reactivity of V-Ti-O catalysts prepared by solid-state reaction I. Formation of a  $V^{IV}$  interacting layer [J]. Journal of Catalysis ,1991 ,130( 1 ) : 220 - 237.
- [24] Wang Z H ,Li X J ,Song W J *et al.* Promotional effect of Ag-doped Ag-V/ $TiO_2$  catalyst with low vanadium loadings for selective catalytic reduction of  $NO_x$  by  $NH_3$  [J]. Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis 2011 ,103: 353 - 365.
- [25] Besselmann S ,Freitag C ,Hinrichsen O *et al.* Temperature-programmed reduction and oxidation experiments with  $V_2O_5/TiO_2$  catalysts [J]. Physical Chemistry Chemical Physics 2001 ,3( 21 ) : 4633 - 4638.
- [26] Liu X J ,Gu X D ,Shen J Y. Structure surface acidity basicity and redox properties of  $V_2O_5-TiO_2$  catalysts [J]. Chinese of Journal Catalysis 2003 ,24( 9 ) : 674 - 680.
- [27] Ovchinnikova E V ,Andrushkevich T P ,Popova G Y. Oxidation of  $\beta$ -picoline to nicotinic acid over  $V_2O_5-TiO_2$  catalyst: Kinetic studies and reaction mechanism [J]. Chemical Engineering Journal 2009 ,154: 60 - 68.
- [28] Ehrlich H ,Berndt H ,Pohl M M *et al.* Oxidation of benzene to phenol on supported Pt-VOx and Pd-VOx catalysts [J]. Applied Catalysis A: General 2002 ,230( 1/2 ) : 271 - 280.
- [29] Popova G Y ,Andrushkevich T V ,Chesalov Y A. Mechanism of  $\beta$ -picoline oxidation to nicotinic acid on V-Ti-O catalyst as studied by in situ FTIR [J]. Reaction Kinetics and Catalysis Letters 2006 ,87 ( 2 ) : 387 - 394.
- [30] Chesalov Y A ,Ovchinnikova E V ,Chernobay G B *et al.* Mechanism of the oxygen involvement in nicotinic acid formation under  $\beta$ -picoline oxidation on V-Ti-O catalyst [J]. Catalysis Today 2010 , 157( 1/2/3/4 ) : 39 - 43.
- [31] Chernobay G B ,Chesalov Y A ,Baltakhinov V P *et al.* In situ FTIR study of  $\beta$ -picoline transformations on V-Ti-O catalysts [J]. Catalysis Today 2011 ,164( 1 ) : 58 - 61.
- [32] Ovchinnikova E V ,Andrushkevich T V ,Popova G Y *et al.* Oxidation of  $\beta$ -picoline to nicotinic acid over  $V_2O_5-TiO_2$  catalyst: Kinetic studies and reaction mechanism [J]. Chemical Engineering Journal 2009 ,154: 60 - 68.