

文章编号: 0253-9837(2002)02-019F-04

丙烷选择氧化反应中钼基催化剂动态结构的研究

张 昕¹, 伊晓东², 毕 盈², 翁维正², 万惠霖²

(1 清华大学化学系一碳化学与化工国家重点实验室, 北京 100084; 2 厦门大学化学系固体表面物理化学国家重点实验室, 福建厦门 361005)

摘要: 用原位共焦显微拉曼光谱技术考察了丙烷选择氧化反应中 Ag-Mo-P-O 催化剂的结构, 讨论了催化剂动态结构的成因及其对催化剂性能的影响. 实验结果表明, 在 773 K 和 $n(\text{C}_3\text{H}_8): n(\text{O}_2): n(\text{N}_2) = 3:1:4$ 的反应条件下, Ag-Mo-P-O 催化剂中的 Mo-O 物种可转化为 $\text{AgMoO}_2\text{PO}_4$ 中的 Mo-O 物种(多钼酸根), 此时催化剂对丙烷选择氧化具有较高的催化活性. 催化剂中 Mo-O 物种的转化是由 MoO_3 中 Mo-O 物种和 $\text{AgMoO}_2\text{PO}_4$ 中 Mo-O 物种的结构特性决定的. $\text{AgMoO}_2\text{PO}_4$ 中的 Mo-O 物种具有较强的参与 Mars van Krevelen 氧化-还原循环的能力, 可能是丙烷选择氧化反应的活性物种.

关键词: 丙烷, 氧化脱氢, 钼基催化剂, 动态结构

中图分类号: O643 文献标识码: A

Dynamic Structure of Mo-O Species in Ag-Mo-P-O Catalyst for Oxidative Dehydrogenation of Propane

ZHANG Xin^{1*}, YI Xiaodong², BI Ying², WENG Weizheng², WAN Huilin²

(1 State Key Laboratory of CI Chemistry and Technology, Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2 State Key Laboratory of Physical Chemistry for Solid Surfaces, Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China)

Abstract: In order to understand the relationship between catalytic performance and structure of Ag-Mo-P-O catalyst for oxidative dehydrogenation of propane, the dynamic structure of Mo-O species in the catalyst was studied by *in-situ* confocal microprobe LRS and XRD. The catalyst was mainly composed of MoO_3 and $\text{AgMoO}_2\text{PO}_4$ phases. The Mo-O species was monitored by *in-situ* confocal microprobe LRS in different atmosphere. $3\text{C}_3\text{H}_8-10\text{O}_2-4\text{N}_2$ flow, only the Raman bands of Mo-O species in $\text{AgMoO}_2\text{PO}_4$ were detected at 773 K. In O_2 flow, the Mo-O species in MoO_3 and in $\text{AgMoO}_2\text{PO}_4$ could be detected at all the investigated temperatures. In $7\text{C}_3\text{H}_8-43\text{N}_2$ flow, the intensity of Raman bands belonging to Mo-O species in both MoO_3 and $\text{AgMoO}_2\text{PO}_4$ gradually decreased and finally disappeared as temperature increasing. At that time, the catalyst was exposed to $3\text{C}_3\text{H}_8-10\text{O}_2-4\text{N}_2$ flow, the Raman bands belonging to Mo-O species in $\text{AgMoO}_2\text{PO}_4$ was detected. Subsequently, the catalyst was switched to O_2 flow, the Raman bands of Mo-O species in MoO_3 and in $\text{AgMoO}_2\text{PO}_4$ were detected again. The results of catalytic test showed higher conversion of propane with higher selectivity for propene in $3\text{C}_3\text{H}_8-10\text{O}_2-4\text{N}_2$ flow at 773 K. The transformation of Mo-O species is due to the intrinsic properties of Mo-O species. The Mo-O species of $\text{AgMoO}_2\text{PO}_4$ might be active species for oxidative dehydrogenation of propane.

Key words: propane, oxidative dehydrogenation, molybdenum-based catalyst, dynamic structure

丙烷选择氧化制丙烯和丙烯醛(酸)等化工产品 是丙烷优化利用的重要课题. 该反应中普遍存在的 问题是丙烷的高效活化(高活性)和定向转化(高选 择性)很难兼得^[1,2]. 因此,搞清楚有关催化剂的体 相和表面结构,特别是反应条件下催化剂的活性结 构,对于准确揭示催化剂的构效关系、研制高性能 的催化剂具有重要的指导意义. 但是,由于受原位

实验技术的限制,有关这方面的研究报道较少. 我 们用原位共焦显微拉曼光谱技术考察了丙烷选择氧 化反应中 Ag-Mo-P-O 催化剂的结构,讨论了催化剂 动态结构的成因及其对催化剂性能的影响.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备 Ag-Mo-P-O ($n(\text{Ag}): n(\text{Mo}):$

收稿日期: 2001-12-11. 第一作者: 张 昕, 男, 1972 年生, 博士后.

联系人: 张 昕. Tel: (010) 62772592; Fax: (010) 62792122; E-mail: zhang_xinzhang@263.net.

基金项目: 国家重点基础研究规划项目(G1999022408).

$n(\text{P}) = 3:10:6$ 催化剂用湿混合法制备. 按照其组成的摩尔比分别称取一定量的 Ag_2O , MoO_3 和 $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ (以上均为分析纯试剂, 上海试剂厂产品) 固体粉末, 混合后加入适量的去离子水并充分研磨, 在 283 K 烘干, 在 623 K 焙烧 5 h, 再在 823 K 下焙烧 12 h, 所得的催化剂经过研磨、压片、碾碎后, 筛取 60~80 目的颗粒备用.

1.2 催化剂的表征 XRD 实验在 Rigaku D/max-C 型 X 射线衍射仪上进行, $\text{Cu } K\alpha$ ($\lambda = 0.15064 \text{ nm}$), 扫描速度 $5^\circ/\text{min}$, 管压 30 kV, 管流 20 mA. 原位 LRS 在 Lab Raman I 型共焦显微拉曼光谱仪(法国 Dilor 公司)和自制的原位共焦显微拉曼样品池^[3]上进行. 光源为 Ar^+ 激光($\lambda = 632.8 \text{ nm}$), 输出功率 5 mW. Olympus BX 40 型显微系统, 50 倍镜头(8 mm), CCD 检测器. 反应前, 催化剂样品先在原位池中 O_2 气氛下加热到 773 K, 并恒温保持 15 min, 然后在 O_2 气氛中降至室温. 此后切换为 He 吹扫干净系统中的 O_2 .

1.3 催化剂性能评价 催化剂性能评价在常压、连续流动固定床微型反应装置上进行. 石英管反应器, 反应器内径 6 mm. 催化剂用量 500 mg. 在催化剂床层上下部填充石英棉以减小反应器的死体积. 带夹套的热电偶直接插入催化剂床层, 以测定催化剂床层的温度. 原料气和反应尾用气相色谱仪(102-GC 型, 103-GC 型, 上海分析仪器设备厂)在线检测. 用涂覆了角鲨烷的 Al_2O_3 色谱柱和碳分子筛柱并联(TCD)检测 C_3H_8 , C_3H_6 , C_2H_4 , C_2H_6 , CH_4 , CO 和 CO_2 , 用 GDX-103 色谱柱(FID)检测丙烯醛、丙醛、丙酮和乙醛等含氧有机产物. 反应尾气在进

入色谱取样阀前保持在 393 K, 以防止反应产物冷凝.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的物相 由图 1 可以看出, Ag-Mo-P-O 催化剂主要由 $\text{AgMoO}_2\text{PO}_4$ 和 MoO_3 两相组成.

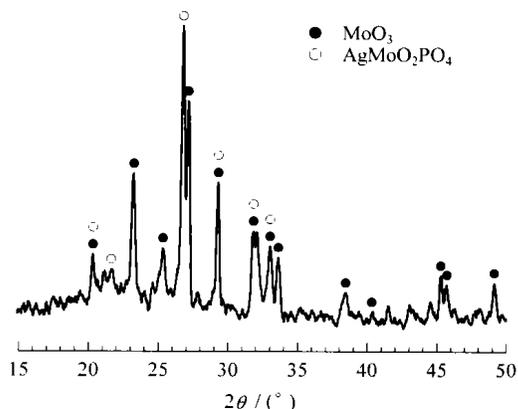


图 1 Ag-Mo-P-O 催化剂的 XRD 谱
Fig 1 XRD pattern of Ag-Mo-P-O catalyst

2.2 催化剂的拉曼光谱 前人研究表明, Mo-O 振动具有拉曼活性, 并且其拉曼信号较强, 不同结构的 Mo-O 物种具有不同特征的拉曼峰^[4,5]. 因此, 拉曼光谱技术是表征 Mo-O 物种的有力手段. 图 2 是 Ag-Mo-P-O 催化剂在不同气氛中不同温度下的拉曼光谱. 由图 2(a) 可以看出, 催化剂在 $\text{C}_3\text{H}_8\text{-O}_2\text{-N}_2$ 气氛中室温下可检测到一系列的拉曼峰, 其中 $996, 818$ 和 666 cm^{-1} 处的拉曼峰分别是 MoO_3 中的 $\nu(\text{Mo=O})$, $\nu_{\text{as}}(\text{Mo-O-Mo})$ 和 $\nu_{\text{s}}(\text{Mo-O-Mo})$ 谱带^[5-7]; 943 及 910 cm^{-1} 和 882 及 843 cm^{-1} 处的拉曼峰分

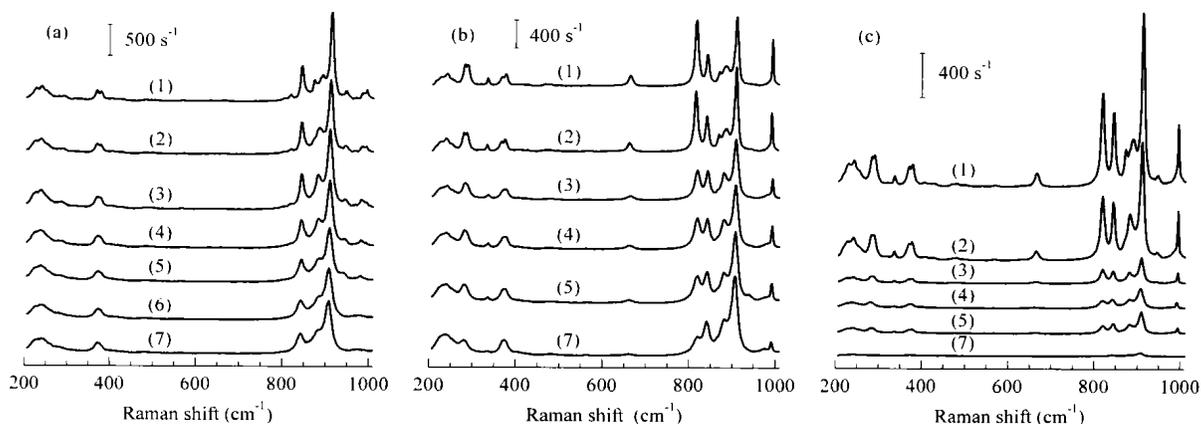


图 2 Ag-Mo-P-O 催化剂在不同气氛中不同温度下的原位共焦显微拉曼光谱

Fig 2 *In-situ* confocal microprobe Raman spectra of Ag-Mo-P-O catalyst in different atmosphere at different temperatures

(a) $\text{C}_3\text{H}_8\text{-O}_2\text{-N}_2$, (b) O_2 , (c) $\text{C}_3\text{H}_8\text{-43N}_2$

(1) RT, (2) 373 K, (3) 473 K, (4) 573 K, (5) 673 K/5 min, (6) 773 K/5 min, (7) 773 K/15 min

别是 $\text{AgMoO}_2\text{PO}_4$ 中的 $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ 和 $\nu_{\text{as}}(\text{M}\sigma\text{O-Mo})$ 谱带^[8]. 476 及 337 cm^{-1} 和 283 及 273 cm^{-1} 附近的拉曼峰分别是催化剂中 $\text{M}\sigma\text{-O}$ 物种的 $\delta(\text{Mo}=\text{O})$ 和 $\delta(\text{M}\sigma\text{-O-Mo})$ 谱带^[15-8]. 随着反应温度的升高, 催化剂的拉曼峰宽化, 并向低波数略有位移. 这是由于温度升高时晶格潜能发生变化及催化剂晶格发生热膨胀所造成的^[9]. 另外, 随着温度的升高, 拉曼峰强度逐渐降低. 在 773 K 时, MoO_3 的特征拉曼峰消失; 只检测到可归属为 $\text{AgMoO}_2\text{PO}_4$ 的拉曼峰, 而且随着反应时间的延长, 其峰强度不发生明显的变化. 这表明在反应条件下, 催化剂中 $\text{M}\sigma\text{-O}$ 物种的结构可能发生变化. 由图 2(b) 可以看出, 随着温度的升高, 催化剂在 O_2 气氛中的拉曼峰强度逐渐降低, 但在 773 K 下 15 min 内仍可检测到 MoO_3 和 $\text{AgMoO}_2\text{PO}_4$ 的拉曼峰. 由图 2(c) 可以看出, 随着温度的升高, 催化剂在 $\text{C}_3\text{H}_8/\text{N}_2$ 气氛中的拉曼峰强度快速降低. 在 773 K 下, 仅检测到 $\text{AgMoO}_2\text{PO}_4$ 的拉曼峰, 并且随着反应时间的延长, 其峰强度继续降低.

此后切换为 $3\text{C}_3\text{H}_8/1\text{O}_2/4\text{N}_2$ 混合气 15 min 后, 又可以检测到催化剂中 MoO_3 的拉曼峰, 并且 $\text{AgMoO}_2\text{PO}_4$ 的拉曼峰增强(图 3). 然后切换为 O_2 15 min, 催化剂中 MoO_3 和 $\text{AgMoO}_2\text{PO}_4$ 的拉曼峰都增强. 以上结果表明, 催化剂的拉曼峰强度降低, 除和温度有关外, 主要和 C_3H_8 在催化剂上发生反应有关. 773 K 下, 催化剂中 MoO_3 的拉曼峰强度降低并消失, 可能是由于在反应诱导下 MoO_3 中的 $\text{M}\sigma\text{-O}$ 物种转化为 $\text{AgMoO}_2\text{PO}_4$ 中的 $\text{M}\sigma\text{-O}$ 物种, 即催化剂中 $\text{M}\sigma\text{-O}$ 物种具有动态结构. 催化剂性能评价结

果表明, 773 K 下催化剂对丙烷选择氧化反应具有较高的催化活性. 因此, MoO_3 中的 $\text{M}\sigma\text{-O}$ 物种转化为 $\text{AgMoO}_2\text{PO}_4$ 中的 $\text{M}\sigma\text{-O}$ 物种可能对催化剂性能起到决定性作用. 文献[10~14]借助原位拉曼光谱等技术发现, 在丁烷选择氧化制马来酸酐和丙烷选择氧化制丙烯酸两个反应中, VPO 催化剂的相结构和组成逐渐发生变化: 催化剂前体 $\text{VOHPO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 逐渐转化为 VOPO_4 相和 $(\text{VO}_2)_2\text{P}_2\text{O}_7$ 相. 催化剂的催化性能与这一过程密切相关. Pantazidis 等^[15] 发现, 在丙烷氧化脱氢反应中 14% V/MgO 催化剂表面发生轻微还原, 并且表面层部分有序化, 表面层中聚集态的 V-O 物种增加. 此时, 催化剂表现出良好的催化性能.

在反应条件下, $\text{Ag-M}\sigma\text{-P-O}$ 催化剂中 $\text{M}\sigma\text{-O}$ 物种的动态结构与 MoO_3 及 $\text{AgMoO}_2\text{PO}_4$ 中 $\text{M}\sigma\text{-O}$ 物种的结构特性有关. MoO_3 具有由扭曲的 $[\text{MoO}_6]^{6-}$ 八面体共边和共角连接组成的层状链式结构, 在 c 轴方向存在空洞. 该结构使 MoO_3 在特定的条件下容易发生结构转化. McCarron^[16] 发现, 在热处理的条件下, $\alpha\text{-MoO}_3$ 逐渐转化为 $\beta\text{-MoO}_3$. Spevack 等^[6] 指出, 在还原气氛中, MoO_3 经过聚集态的多钼酸根物种 $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ 和 $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ 转化为 MoO_2 .

$\text{AgMoO}_2\text{PO}_4$ 中的 $\text{M}\sigma\text{-O}$ 物种由 6 个 $[\text{MoO}_6]^{6-}$ 八面体和 6 个 $[\text{PO}_4]^{3-}$ 四面体连接组成层状结构, Ag 落位在 $[\text{MoO}_6]^{6-}$ 八面体和 $[\text{PO}_4]^{3-}$ 四面体组成的孔道中^[17]. 在该多钼酸根结构中, Mo 和 O 的配位情况类似于 $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ 物种, 并且 $\text{AgMoO}_2\text{PO}_4$ 中 $\text{M}\sigma\text{-O}$ 物种的特征拉曼峰与 $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ 物种的特征拉曼峰峰位相近^[7,8]. 这也进一步表明, $\text{AgMoO}_2\text{PO}_4$ 中的 $\text{M}\sigma\text{-O}$ 物种(多钼酸根)结构与 $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ 物种的结构相似. $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ 物种具有 Lindqvist-Aronsson 结构, 它具有很低的氧化还原潜能, 并且氧化-还原过程不影响其 $\text{M}\sigma\text{-O}$ 物种的结构; 而 MoO_3 不具有这样的性质^[18]. 由此看来, 在反应条件下, MoO_3 中的 $\text{M}\sigma\text{-O}$ 物种转化为 $\text{AgMoO}_2\text{PO}_4$ 中的 $\text{M}\sigma\text{-O}$ 物种(多钼酸根), 提高了 $\text{M}\sigma\text{-O}$ 物种的氧化-还原能力, 使 $\text{M}\sigma\text{-O}$ 物种能更好地完成 Mars van Krevelen 氧化-还原循环过程. 因此, $\text{AgMoO}_2\text{PO}_4$ 中的 $\text{M}\sigma\text{-O}$ 物种(多钼酸根)可能是催化丙烷选择氧化反应的活性动态结构. Lee 等^[19] 的研究结果表明, $\text{Mg-M}\sigma\text{-O}$ 催化剂表面的 MoO_3 对丙烷氧化脱氢反应没有催化活性, 而 MoO_x 物种是催

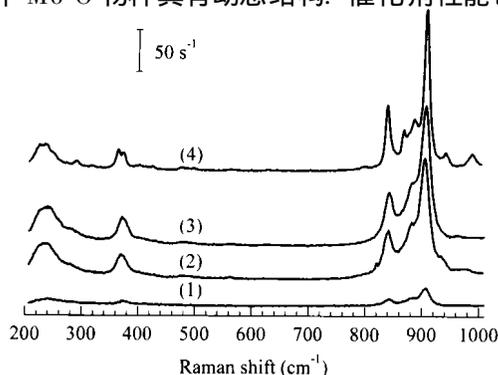


图 3 $\text{Ag-M}\sigma\text{-P-O}$ 催化剂在不同气氛中的原位共焦显微拉曼光谱

Fig 3 *In situ* confocal microprobe Raman spectra of $\text{Ag-M}\sigma\text{-P-O}$ catalyst in different atmosphere at 773 K

- (1) $\text{C}_3\text{H}_8/15\text{ min}$; (2) $3\text{C}_3\text{H}_8/1\text{O}_2/4\text{N}_2/5\text{ min after (1)}$;
(3) $3\text{C}_3\text{H}_8/1\text{O}_2/4\text{N}_2/15\text{ min after (1)}$; (4) $\text{O}_2/5\text{ min after (3)}$

化丙烷氧化脱氢反应的活性物种。

综上所述,在丙烷选择氧化反应中,Ag-MσP-O 催化剂中的 Mσ-O 物种具有动态结构。MoO₃ 中的 MσO 物种转化为 AgMoO₂PO₄ 中的 MσO 物种(多钼酸根),提高了 Mσ-O 物种的氧化-还原能力,使 MσO 物种能更好地完成 Mars van Krevelen 氧化-还原循环。AgMoO₂PO₄ 中的 MσO 物种可能是催化丙烷选择氧化反应的活性动态结构。

2.3 催化剂的催化性能 反应温度对催化剂性能的影响如图 4 所示。在 673 K 以下,Ag-MσP-O 对丙烷选择氧化反应没有催化性能。当反应温度升高到 773 K 时,丙烷转化率为 10.9%,产物中主要是丙烯,其选择性为 67.9%。此外,产物中还有少量的丙烯醛和丙醛生成。这些结果表明,在 773 K 下 Ag-MσP-O 具有催化丙烷选择氧化反应的性能。

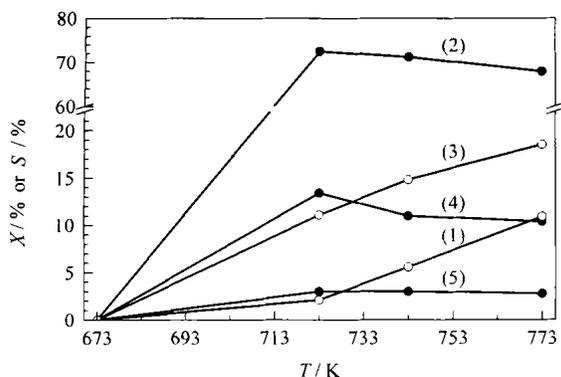


图 4 温度对 Ag-MσP-O 催化剂上丙烷选择氧化反应的影响

Fig 4 Effect of temperature on selective oxidation of propane over Ag-MσP-O catalyst

(1) X(C₃H₈), (2) S(C₃H₆), (3) S(CO_x),
(4) S(AG-PA-AT), (5) S(CH₃CHO)

(Reaction conditions: 3C₃H₈: 10O₂: 4N₂, SV = 2.4 L/(g·h);
AC — acrolein, PA — propanal, AT — acetone)

参 考 文 献

1 Bettahar M M, Costentin G, Savary L, Lavalley J C.

Appl Catal A, 1996, **145**(1/2): 1

2 Grasselli R K. *Catal Today*, 1999, **49**(1-3): 141

3 廖远琰. 光散射学报(Liao Y Y. *J Chin Light Scat*), 1998, **10**(3/4): 135

4 Knözinger H. *Catal Today*, 1996, **32**(1): 71

5 Mestl G, Srinivasan T K K. *Catal Rev Sci Eng*, 1998, **40**(4): 451

6 Spevack P A, McIntyre N S. *J Phys Chem*, 1993, **97**(42): 11020; 1992, **96**(22): 9029

7 Cotton F A, Wilkinson G. *Advanced Inorganic Chemistry*. 4th Ed, New York: Wiley, 1980. 854

8 张昕. [博士学位论文]. 厦门: 厦门大学(Zhang Xin. [PhD Dissertation]. Xiamen: Xiamen Univ), 2001

9 Lunsford J H. *Angew Chem, Int Ed Engl*, 1995, **34**(9): 970

10 Hutchings G J, Desmartin Chomel A, Olier R, Volta J C. *Nature (London)*, 1994, **368**(6466): 41

11 Abon M, Bere K E, Tuel A, Delichere P. *J Catal*, 1995, **156**(1): 28

12 Volta J C. *Catal Today*, 1996, **32**(1): 29

13 Abdelouhab F B, Olier R, Guillaume N, Lefebvre F, Volta J C. *J Catal*, 1992, **134**(1): 151

14 Perrin N, Pernot H, Gubelmann M. *Proceedings of European Catalysis II Congress*. Maastricht, 1995. 97

15 Pantazidis A, Burrows A, Kiely C J, Mirodatos C. *J Catal*, 1998, **177**(2): 325

16 McCarron E M III. *J Chem Soc, Chem Commun*, 1986, (4): 336

17 Savary L, Costentin G, Mauge F, Lavalley J C, Fallah J E, Studer F, Guesdon A, Ponceblanc H. *J Catal*, 1997, **169**(1): 287

18 王恩波, 胡长文, 许林. 多酸化学导论. 北京: 化学工业出版社(Wang E B, Hu Ch W, Xu L. *Introduction of Heteropolyacid Chemistry*. Beijing: Chem Ind Press), 1998

19 Lee K H, Yoon Y S, Ueda W, Morooka Y. *Catal Lett*, 1997, **46**(3/4): 267

(Ed WGZh)