

Ag对钼磷酸盐催化剂丙烷氧化脱氢性能的影响

张 昕¹, 万惠霖², 翁维正², 伊晓东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] 借助催化剂性能评价、XRD、电导率测定、 H_2 -TPR 和 XPS 技术考察助剂 Ag 对钼磷酸盐催化剂丙烷氧化脱氢性能和催化剂性质的影响。结果表明, 在 Ag-Mo-P-O 催化剂中形成 $Mo^{6+} + Ag^0 \rightleftharpoons Mo^{5+} (Mo^{4+}) + Ag^+$ 的氧化-还原循环, 并且在催化剂中 $AgMoO_2PO_4$ 和 MoO_3 两相之间存在由“一致性界面”引起的协同效应, 提高了催化剂的氧化还原性。在催化剂中添加适量的 Ag, 有助于获得高丙烯选择性和高收率。

[关键词] 丙烷; 氧化脱氢; 丙烯; 助剂; Ag

[文章编号] 1000-8144(2002)09-0700-04

[中图分类号] O 643.3

[文献标识码] A

天然气、油田气、炼厂气中都含有一定量的丙烷。丙烷氧化脱氢制丙烯是丙烷优化利用的重要课题, 催化剂的开发是该过程的关键。目前, 丙烷氧化脱氢的催化剂主要是钒基催化剂(V-Mg-O、稀土钒酸盐、负载的钒氧化物等)和钼基催化剂(Mo-Mg-O、Ni-Mo-O等), 碱金属和稀土元素常作为助催化剂^[1~9]。丙烷氧化脱氢反应遵循 Mars van Krevelen 机理, 催化反应中涉及到金属阳离子氧化态的变化和晶格氧的传递。因此, 催化剂的氧化还原性是决定催化剂性能的关键因素之一^[9, 10]。添加助剂可以调变催化剂的性质, 从而改善催化剂丙烷氧化脱氢的性能。

在研制的钼磷酸盐催化剂中, $Mo_{0.5}P_{0.3}O_x$ 催化剂具有一定的丙烷氧化脱氢性能, 但其催化丙烷氧化脱氢的性能仍较低^[11]。本文报道在 $Mo_{0.5}P_{0.3}O_x$ 催化剂中添加助剂 Ag 对催化剂丙烷氧化脱氢性能和催化剂性质的影响。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

称取一定量 Ag_2O 、 MoO_3 和 $(NH_4)_2HPO_4$ 固体粉末, 在混合物中加入适量的去离子水并充分研磨, 然后在 383 K 烘干, 在 623 K 焙烧 5 h, 再在 823 K 焙烧 12 h, 所得催化剂经研磨、压片和碾碎后, 筛取 60~80 目的颗粒备用。

1.2 催化剂性能的评价

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。石英直管反应器, 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。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。原

料气和反应尾气用 102-GC、103-GC 气相色谱仪(上海分析仪器设备厂产)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检测(TCD) C_3H_8 、 C_3H_6 、 C_2H_4 、 C_2H_6 、 CH_4 、 CO 、 CO_2 , 用 GDX-103 色谱柱检测(FID) 丙烯醛、丙醛、丙酮、乙醛等含氧有机产物。

1.3 催化剂的表征

在 Rigaku Rotiflex D/Max-C 型 X-粉末衍射仪(日本理学公司产)上进行 XRD 实验, $Cu K\alpha$ (0.15406 nm), 扫描速率 $5^\circ/\text{min}$, 管压 30 kV, 管流 20 mA。

催化剂的电导率利用交流伏安法在 CH 电化学工作站(上海辰华仪器厂产)上测量。催化剂样品在 2 MPa 压力下压成厚 3 mm、直径 13 mm 的原片, 样品镀铂后用铂电极测量。

H_2 -TPR 实验在自建的程序升温-质谱仪上进行。尾气用 Omin-Star GSD3000 四极杆质谱仪在线检测。催化剂用量 100 mg。实验前催化剂先在 773 K 下通 O_2 (99.995%) 焙烧 30 min, 并在 O_2 (99.995%) 气流中降至室温。然后, 切入 He (99.995%) 吹扫系统中的 O_2 直至基线平稳, 再向系统中切入 H_2/N_2 混合气 5% H_2 (纯度 99.9%) + 95% N_2 (纯度 99.999%), 流量 15 ml/min, 并以 283 K/min 的速率程序升温。

XPS 实验在 VG ESCLAB MK-II 型光电子能谱仪(英国 VG 公司产)上进行, $Al K\alpha$ (1486.6 eV,

[收稿日期] 2001-12-18; [修改稿日期] 2002-02-11。

[作者简介] 张昕(1972-), 男, 陕西省西安市人, 博士后, 电话 010-62772592, 电邮 zhang-xinzhang@263.net。

[基金项目] 国家重点基础研究规划项目(G1999022408)。

10.1 kV)。以表面污染碳的 C_{1s} 结合能 284.7 eV 为内标校正其它元素的结合能。

2 结果与讨论

2.1 催化剂性能评价

由表 1 可见, 在 Mo_{0.5}P_{0.3}O_x 催化剂中添加助剂 Ag 可影响催化剂丙烷氧化脱氢的性能。

Mo_{0.5}P_{0.3}O_x 催化剂具有较低的丙烷转化率和

较低的丙烯选择性。随着 Ag-Mo-P-O 催化剂中 Ag 含量的增加, 丙烷的转化率增加, 丙烯的选择性先升再降。Ag_{0.3}Mo_{0.5}P_{0.3}O_y 催化剂上丙烯的选择性和收率最高。在 Mo_{0.5}P_{0.3}O_x 催化剂中加入 Ag 后, CO、CO₂ 的选择性降低; 但随着 Ag-Mo-P-O 催化剂中 Ag 含量的增加, CO、CO₂ 的选择性增加。还没发现 Ag₂O 具有丙烷氧化脱氢制丙烯的性能。

表 1 (Ag)-Mo-P-O 催化剂丙烷氧化脱氢性能

Table 1 Catalytic performance of (Ag)-Mo-P-O catalysts for oxidative dehydrogenation of propane

Catalyst	C ₃ H ₈ Conversion/ %	Selectivity/ %				Yield/ % C ₃ H ₆
		C ₃ H ₆	C ₃ -O	C ₂	CO _x	
Mo _{0.5} P _{0.3} O _x	2.1	5.7	7.7	15.9	70.7	0.1
Ag _{0.1} Mo _{0.5} P _{0.3} O _y	6.2	75.2	8.4	6.3	10.1	4.6
Ag _{0.3} Mo _{0.5} P _{0.3} O _y	10.9	67.9	10.4	3.2	18.5	7.4
Ag _{0.5} Mo _{0.5} P _{0.3} O _y	14.4	22.5	-	25.2	52.3	3.2
Ag ₂ O	-	-	-	-	-	-

Reaction conditions: $n(\text{C}_3\text{H}_8)/n(\text{O}_2)/n(\text{N}_2) = 3/1/4$, 773 K, 2400 ml/(g·h), 0.1 MPa; C₃-O: acrolein, acetone, propionaldehyde; C₂: ethane and ethene; acetaldehyde; CO_x: CO and CO₂.

2.2 催化剂的表征

从表 2 可看出, 在 Mo_{0.5}P_{0.3}O_x 催化剂中添加助剂 Ag 改变了催化剂的相组成。Mo_{0.5}P_{0.3}O_x 催化剂主要由 MoO₃ 和 P₂O₅ 及少量的 Mo₂P₂O₁₁ 组成。Ag_{0.3}Mo_{0.5}P_{0.3}O_y 催化剂中主要存在这 AgMoO₂PO₄ 和 MoO₃ 两相, 还有少量的 Ag₂MoO₄ 相。另外, 随着催化剂中 Ag 含量的增加, 催化剂的电导率增加。这表明助剂 Ag 调变了催化剂传递电子的能力。

表 2 (Ag)-Mo-P-O 催化剂的相组成和电导率

Table 2 Phase composition and electric conductivity of (Ag)-Mo-P-O catalysts

Catalyst	Phase composition (XRD)	Conductivity/ Ω·cm ⁻¹
Mo _{0.5} P _{0.3} O _x	MoO ₃ , P ₂ O ₅ , Mo ₂ P ₂ O ₁₁	0.52
Ag _{0.3} Mo _{0.5} P _{0.3} O _y	AgMoO ₂ PO ₄ , MoO ₃	0.86
Ag _{0.5} Mo _{0.5} P _{0.3} O _y	AgMoO ₂ PO ₄ , MoO ₃ , Ag ₂ MoO ₄	0.95

图 1 是催化剂的 H₂-TPR 谱图。Mo_{0.5}P_{0.3}O_x 催化剂在 846 K 和 989 K 处有两个 H₂ 还原峰。它们分别归属为 Mo⁶⁺ → Mo⁴⁺ 和 Mo⁴⁺ → Mo⁰ 还原过程^[12]。Ag_{0.3}Mo_{0.5}P_{0.3}O_y 催化剂分别在 771 K、879 K、962 K 出现 3 个 H₂ 还原峰, 可能分别是 Mo⁶⁺ → Mo⁵⁺、Mo⁵⁺ → Mo⁴⁺ 和 Mo⁴⁺ → Mo⁰ 的还原过程^[12, 13]。相似的, Ag_{0.5}Mo_{0.5}P_{0.3}O_y 催化剂在 760 K、846 K、914 K 附近也出现 3 个 H₂ 还原峰。由此可见, 随着催化剂中 Ag 含量的增加, 催化剂中相应的 Mo 还原过程的 H₂ 还原峰顶温度降低, 并且单位

质量催化剂还原峰面积增大。这表明随着催化剂中 Ag 含量的增加, 催化剂的可还原性增强。

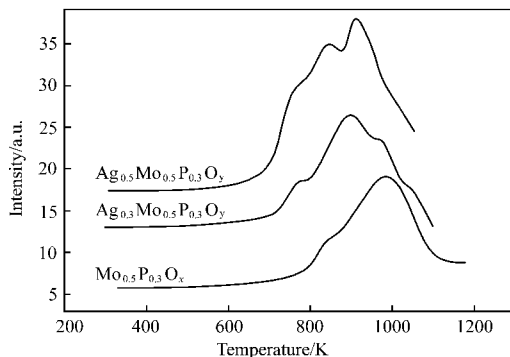


图 1 (Ag)-Mo-P-O 催化剂的 H₂-TPR 谱图

Fig. 1 H₂-TPR spectra of (Ag)-Mo-P-O catalysts.

催化剂表面元素的 XPS 表征表明(见图 2), 随着催化剂中 Ag 含量的增加, Mo_{3d}(5/2) 的结合能由 233.2 eV 降低到 232.6 eV, 不同于 Mo_{3d}⁶⁺(5/2) 的结合能^[14], 表明催化剂表面 Mo 的配位环境发生变化, Mo 周围的氧缺位增多。另外, 在 Ag_{0.3}Mo_{0.5}P_{0.3}O_y 和 Ag_{0.5}Mo_{0.5}P_{0.3}O_y 催化剂表面检测到在 235.0 eV 处的肩峰, 可能是 Mo_{3d}⁵⁺(3/2) 的 XPS 峰^[14]。由图 3 可见, 随着 Ag-Mo-P-O 催化剂中 Ag 含量增加, 表面 Ag_{3d}⁺ 的结合能(367.6 eV) 略有降低, 并且在 368.2 eV 处检测到可归属为 Ag_{3d}⁰(5/2) 的肩峰^[14~16]。通常情况下, 金属阳离子氧化态越高, 结合能越高, 并且高于相应的金属原子的结

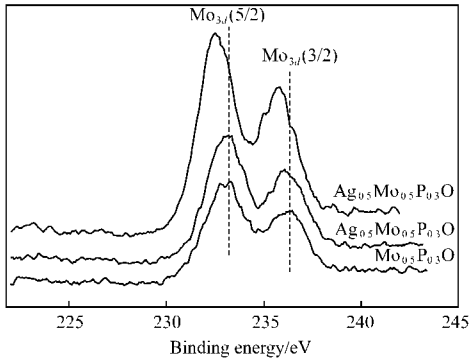


图 2 (Ag)-Mo-P-O 催化剂上 Mo_{3d} 的 XPS 谱图

Fig. 2 XPS spectra of Mo_{3d} of (Ag)-Mo-P-O catalysts.

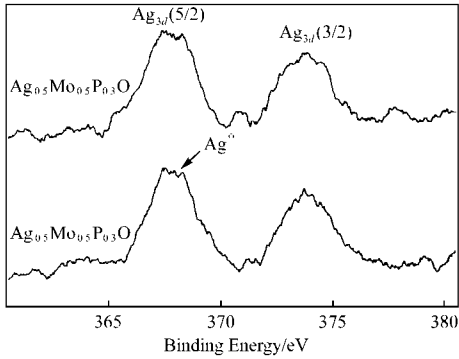


图 3 Ag-Mo-P-O 催化剂上 Ag_{3d} 的 XPS 谱图

Fig. 3 XPS spectra of Ag_{3d} of Ag-Mo-P-O catalysts.

合能, 决定该金属阳离子结合能的主要因素是核外电子密度。Ag 的结合能除受核外电子密度的影响外, 还受晶格能、功函的变化、外层电子弛豫能的影响。所以, 在这些效应的共同作用下, 出现 Ag⁺ 的结合能低于 Ag⁰ 的结合能^[14-16]。

实验结果表明, 在 Mo_{0.5}Po_{0.3}O_x 催化剂中添加 Ag 影响了催化剂丙烷氧化脱氢的性能, 增强了催化剂传递电子的能力和催化剂的可还原性, 使催化剂表面 Mo 周围的氧缺位增加。这归功于 Ag_{0.1~0.5} Mo_{0.5}Po_{0.3}O_y 催化剂中 Ag 和 Mo 发生了相互作用。Mo⁶⁺ / Mo⁵⁺ 的氧化还原潜能约为 -0.3 eV, Mo⁶⁺ / Mo⁴⁺ 的氧化还原潜能约为 -0.6 eV, Ag⁺ / Ag⁰ 的氧化还原潜能约为 0.8 eV^[17], Mo⁶⁺ / Mo⁵⁺ (Mo⁴⁺) 和 Ag⁺ / Ag⁰ 之间可形成如 Mo⁶⁺ + Ag⁰ ⇌ Mo⁵⁺ (Mo⁴⁺) + Ag⁺ 的氧化还原循环, 提高了 Ag_{0.1~0.5} Mo_{0.5}Po_{0.3}O_y 催化剂中传递电子的能力, 使催化剂可还原性增强。另外, Ag_{0.1~0.5} Mo_{0.5}Po_{0.3}O_y 催化剂主要由 AgMoO₂PO₄ 和 MoO₃ 相组成。AgMoO₂PO₄ 中 Mo 落在在类似 [MoO₆]⁶⁻ 八面体的结构中, Ag 落在在由 [MoO₆]⁶⁻ 八面体和 [PO₄]³⁻ 四面体围成的孔道中, [MoO₆]⁶⁻ 八面体和 [PO₄]³⁻ 四面体相连构成 AgMoO₂PO₄ 的层状结构^[18]。MoO₃ 中的 Mo

落在在 [MoO₆]⁶⁻ 八面体中, [MoO₆]⁶⁻ 八面体共边和共角相连构成 MoO₃ 的层状结构。由此看来, MoO₃ 和 AgMoO₂PO₄ 具有相似的结构。因此, 当两相接触时, 两相之间产生“一致性界面”效应。这样两相界面能垒降低, 将有利于 Ag-Mo-P-O 催化剂中晶格氧、电子通过界面进行扩散, 也提高了催化剂传递电子的能力和还原性。

丙烷氧化脱氢反应中, 催化剂上配位不饱和的 Mo (如 Mo⁵⁺) 周围的氧缺位不仅可以和分子氧作用生成负责丙烷脱氢活化的活性氧物种, 而且还为吸附中间物种丙基、正丙氧基和产物丙烯提供了活性位。提高催化剂上 Mo⁵⁺ (氧缺位) 的量和催化剂的可还原性, 有利于丙烷活化和转化为丙烯。所以, 随着催化剂中 Mo⁵⁺ (氧缺位) 量的增加和催化剂的可还原性增强, 其丙烷氧化脱氢的活性增加, 丙烯的选择性增加。但是, 催化剂的氧缺位过多、可还原性过强, 也将使反应中间体丙基、丙氧基或中间产物丙烯过强地吸附在催化剂表面上, 并使它们发生深度氧化, 从而降低催化剂对丙烯的选择性。因此, 在催化剂中适量的添加 Ag 有利于提高催化剂丙烷氧化脱氢性能。

3 结论

在 Mo_{0.5}Po_{0.3}O_x 催化剂中添加助剂 Ag 后, 催化剂中 Ag 和 Mo 之间形成氧化-还原循环, 催化剂中 AgMoO₂PO₄ 和 MoO₃ 相间发生相互作用, 导致催化剂传递电子的能力和催化剂的可还原性增强, 催化剂表面 Mo 周围的氧缺位增加。适当的添加助剂 Ag 有助于提高催化剂丙烷氧化脱氢性能。

致谢 感谢张红平博士和黄怀国博士在催化剂电导率测定方面的帮助。

参 考 文 献

[1] Corma A, Lopez-Nieto J M, Paredes N. [J]. *Stud Surface Sci Catal*, 1992, **72**: 213~ 219.
 [2] Gabowski R, Crzybowska B, Samson K. [J]. *Appl Catal A*, 1995, **125**: 129~ 144.
 [3] Eon J G, Oliver R, Volta J. [J]. *J Catal*, 1994, **145**: 318~ 326.
 [4] Sam D S H, Soenen V, Volta J. [J]. *J Catal*, 1990, **123**: 417~ 435.
 [5] Corma A, Lopez-Nieto J M, Paredes N. [J]. *Appl Catal A*, 1993, **104**: 161~ 174.
 [6] Smits R H, Seshan K, Ross J R H. [J]. *J Chem Soc Chem Commu*, 1991, (5): 558~ 569.
 [7] Yoon S Y, Fujikawa N, Ueda W. [J]. *Chem Lett*, 1994, (8): 1635~ 1636.

- [8] Zhang W D, Zhou X P, Tang D L. [J]. *Catal Lett*, 1994, **23**: 103~106.
- [9] Bettahar M M, Costentin G, Savary L. [J]. *Appl Catal A*, 1996, **145**: 1~48.
- [10] Abell M C, Gomez M F, Cadus L E. [J]. *Catal Lett*, 1998, **53**: 185~192.
- [11] 张昕. Ce-Ag-Mo-P-O 催化剂上丙烷选择氧化制丙烯醛反应研究 [D]. 厦门: 厦门大学, 2001.
- [12] Parmaliana A, Arena F, Frusteri F. [J]. *Stud Surface Sci Catal*, 1997, **110**: 347~353.
- [13] Arena F, Parmaliana A. [J]. *J Phys Chem*, 1996, **100**: 19995~20005.
- [14] Wagner C D, Riggs W D, Davis L L. *Handbook of X-Rays, Photoelectric Spectroscopy*, Physical Electronics Division [M]. Minnesota, U S: Perkin-Elmer Corporation, 1989. 112.
- [15] Wolan J T, Hoflund G B. [J]. *Appl Surface Sci*, 1998, **125**: 251~258.
- [16] Kundakovic L, Flytzani-Stephanopoulos M. [J]. *Appl Catal A*, 1999, **183**: 35~51.
- [17] Weast R C, Astle M J, Beyer W H. *Redox potential*. In: *Handbook of Chemistry and Physics 64th Edition (1983-1984)* [C]. Boca Raton, Florida: CRC press, 1984. D156~163.
- [18] Savary L, Costentin G, Mauge F. [J]. *J Catal*, 1997, **169**: 287~300.

Effect of Promoter Ag on Oxidative Dehydrogenation of Propane over Molybdenum Phosphate Catalysts

ZHANG Xin¹, WAN Hui-lin², WENG Wei-zheng², YI Xiao-dong²

(1. State Key Laboratory of C₁ 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 Fujian 361005, China)

[Abstract] The effect of promoter Ag on oxidative dehydrogenation of propane over Mo_{0.5}P_{0.3}O_x catalyst was investigated by catalyst performance evaluation, XRD, electric conduction, H₂-TPR and XPS techniques. The results indicate the formation of the redox cycle Mo⁶⁺ + Ag⁰ ⇌ Mo⁵⁺ (Mo⁴⁺) + Ag⁺ and occurrence of synergistic effect between AgMoO₂PO₄ and MoO₃ in Ag-Mo-P-O catalyst, leading to improving the reduction properties and transfer of electron. Higher selectivity in propene and activity can be obtained in the case of Mo_{0.5}P_{0.3}O_x catalysts doped with proper amounts of Ag.

[Keywords] propane; oxidative dehydrogenation; propene; promoter; Ag

(编辑 赵红雁)

PP 熔 喷 滤 芯

内外径: (mm) $\phi 30 \times 65$
 精度: (μm) 1,5,10,20,30,50,70,100

本产品广泛用于水处理、食品、饮料、化工、石油、电子等行业液体过滤。
 另有多种型号的活性炭滤芯、线绕滤芯等。

明光市明清过滤设备厂

地址: 安徽省明光市大郢街 59 号 邮编: 239471
 电话: 0550-8761303 传真: 8761307
 手机: 13905506063 13955083459

250mm
3元

500mm
6元

750mm
9元

1000mm
12元

厂价直销
全国统一