

[研究快报]

丙烷选择氧化催化剂 $\text{AgMoO}_2\text{PO}_4 \cdot \text{MoO}_3$ 活性表面结构研究

张 昕 翁维正 万惠霖

(固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门大学化学系, 厦门 361005)

关键词 丙烷; 选择氧化; 活性表面结构

中图分类号 O 643.1

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2001)08-1382-03

丙烷选择氧化制丙烯、丙烯醛(酸)是低碳烷烃优化利用的重要催化课题. 这类反应中烷烃的高效活化和定向转化很难兼得. 阐明有关催化剂的体相和活性表面结构具有重要意义^[1-3]. 由于受原位实验技术的限制, 相关研究较少^[4,5]. 本文采用原位共焦显微拉曼光谱、XRD 及 XPS 技术考察了丙烷选择氧化催化剂 $\text{AgMoO}_2\text{PO}_4 \cdot \text{MoO}_3$ 的活性表面结构.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备 $\text{AgMoO}_2\text{PO}_4 \cdot \text{MoO}_3$ 以 Ag_2O , MoO_3 和 $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$ 粉末为原料, 采用湿混合法制备: 将上述原料加入适量的去离子水充分混合, 在 110 °C 烘干, 在 550 °C 焙烧 12 h 制成.

1.2 仪器及测试方法 催化剂反应性能评价在连续流动微型反应装置上进行. 石英直管反应器(内径 6 mm), 催化剂床层上、下部填充石英棉以减小丙烷气相反应. 反应用气相色谱在线检测.

原位共焦显微拉曼光谱实验采用自制的原位共焦显微拉曼池^[6]及 LabRam I 型(Dilor, 法国)共焦显微拉曼光谱仪, 采集催化剂表面直径 3 μm 范围内的信号. 光源为 Ar^+ 激光($\lambda = 632.8 \text{ nm}$), 功率 5 mW. 将催化剂粉末样品置于样品池中, 样品先在 500 °C 下用 O_2 处理 15 min, 并在 O_2 气氛中降至室温. 随后切入 He 吹扫气相 O_2 , 再于室温下将各气体分别切入样品池. O_2 (99.99%), N_2 (99.999%), He (99.995%), C_3H_8 (99.9%) 气体流速为 20 mL/min.

XRD 实验在 Rigaku Rotaflex D/Max-C X 射线粉末衍射仪上进行, $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 0.15064 \text{ nm}$). XPS 实验在 VG ESCA LAB MK- 型 X 光电子能谱仪上进行, $\text{Mg K}\alpha$.

2 结果和讨论

在 400 °C 以下, $\text{AgMoO}_2\text{PO}_4 \cdot \text{MoO}_3$ 催化剂未对丙烷表现出明显的氧化性能(图 1). 当升温至 500 °C 时, 检测到较高的丙烷转化率和丙烯选择性, 此外还有一定量 C_3 -含氧有机化合物生成. 这表明在 400 ~ 500 °C 范围内, 催化剂主要表现出选择氧化丙烷的功能. 由图 2 可见, 催化剂中存在 MoO_3 , $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ 和 $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ 3 种结构. 996, 818 cm^{-1} 处的峰源于 MoO_3 中 $\text{Mo}=\text{O}$ 的伸缩振动和 $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$ 反对称伸缩振动^[7]. 943 cm^{-1} 处的峰源于 $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ 中 $\text{Mo}=\text{O}$ 的伸缩振动^[7-11]. 910 cm^{-1} 处的峰源于 $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ 中 $\text{Mo}=\text{O}$ 的伸缩

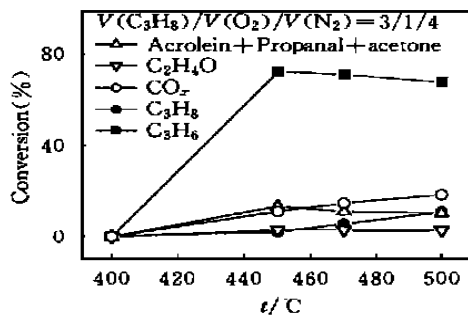


Fig. 1 Propane conversion and products distribution as a function of reaction temperature on the catalyst $2.400 \text{ mL}/(\text{g}\cdot\text{cat})\cdot\text{h}^{-1}$.

收稿日期: 2001-01-05.

基金项目: 国家基础研究发展规划项目(批准号: G1999022408)资助.

联系人简介: 万惠霖(1938年出生),男,教授,博士生导师,中国科学院院士,主要从事多相催化和酶催化研究.

<http://www.cnki.net>

振动^[9,10]. 887, 841, 370, 335, 284, 240 cm^{-1} 处的拉曼峰可能是含 Mo 的结构单元中 $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$ 反对称伸缩振动、弯曲振动及 $\text{Mo}=\text{O}$ 变形振动^[7-11].

在 400 以下, 无论是在 $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2/\text{N}_2(3/1/4)$, 体积比, 下同) 或 C_3H_8 气氛中, 还是在 O_2 或 N_2 气氛中, 在催化剂上都检测到 $\text{MoO}_3(996 \text{ cm}^{-1})$, $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}(943 \text{ cm}^{-1})$ 和 $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}(910 \text{ cm}^{-1})$ 的拉曼峰. 在 500 时, 催化剂的结构因在不同的气氛中而各异: 在 $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2/\text{N}_2(3/1/4)$ 中时, MoO_3 , $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ 的特征拉曼峰消失, 此时仅检测到 $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ 的特征拉曼峰, 峰强度在检测时间(15 min)内不随反应时间的延长而变化. 当在 C_3H_8 中时, MoO_3 , $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ 和 $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ 的拉曼峰分别随反应时间的延长而逐渐消失或大为减弱. 当在 O_2 中时, 都可以检测到 MoO_3 , $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ 和 $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ 的拉曼峰. 在 N_2 中时的现象类似于在 O_2 中的; 在 500 随通 N_2 时间的延长, 仍可检测到 MoO_3 和 $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ 的拉曼峰, 但 $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ 的谱峰消失.

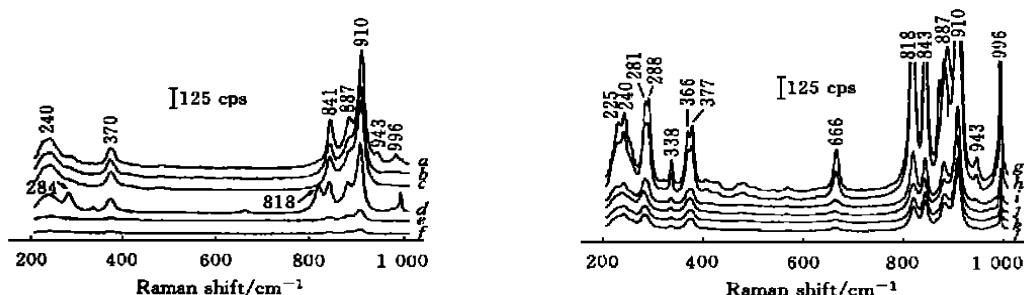


Fig. 2 *In situ* confocal microprobe Raman spectra of $\text{AgMoO}_2\text{PO}_4 \cdot \text{MoO}_3$ in different gas flows

a. 400, $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2/\text{N}_2$; b. 500, $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2/\text{N}_2$, 5 min; c. 500, $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2/\text{N}_2$, 15 min; d. 400, C_3H_8 ; e. 500, C_3H_8 , 5 min; f. 500, C_3H_8 , 15 min; g. 300, O_2 ; h. 400, O_2 ; i. 500, O_2 , 15 min; j. 300, N_2 ; k. 400, N_2 ; l. 500, N_2 , 15 min.

通过比较 MoO_3 , $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ 和 $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ 的特征峰面积在 $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2/\text{N}_2(3/1/4)$ 气氛中的变化(图 3)可以进一步看出 MoO_3 , $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ 和 $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ 在丙烷氧化反应中的作用. MoO_3 特征峰(996 cm^{-1})和 $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ 特征峰(943 cm^{-1})的面积均随温度升高而急剧降低, 并在 500 时, 随着反应时间的延长最终减小到 0, 此时在催化剂上仅存在 $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ 结构. 这表明, MoO_3 , $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ 可较快地以其晶格氧与丙烷分子反应, 而分子氧不能及时补充 MoO_3 和 $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ 中晶格氧的消耗, 因此, MoO_3 和 $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ 结构发生变化, 它们的特征拉曼峰消失. Spevack 等^[9]研究表明, 在 H_2 气氛中, 随温度升高, MoO_3 经中间态 $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ 和 $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ 逐渐重构为 MoO_2 . 因此, MoO_3 , $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ 在反应条件下可能被重构为 $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$, 或后者的晶格氧比之 MoO_3 , $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ 的稳定.

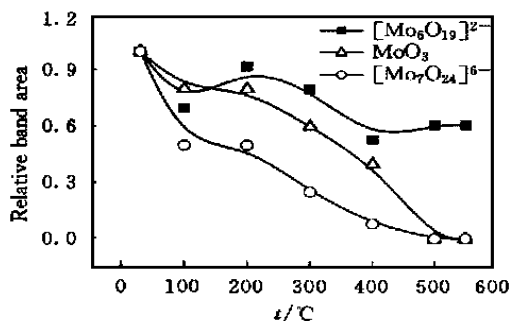


Fig. 3 Relative characteristic band areas of MoO_3 (at 996 cm^{-1}), $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ (at 943 cm^{-1}) and $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ (at 910 cm^{-1}) on the catalyst surface in $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2/\text{N}_2$

The catalytic reaction proceeded for 15 min at 500 .

$[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ 的特征峰面积在 $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2/\text{N}_2(3/1/4)$ 中缓慢降低(图 3), 且在 500 时, 不随时间变化. 这表明气相氧可以及时地补充 $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ 中晶格氧的消耗, 并在 500 时 $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ 和 $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2/\text{N}_2(3/1/4)$ 反应气之间建立了动态平衡, 即 $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ 能有效地参与反应中 Mars van Krevelen 氧化-还原循环, 从而该结构可以稳定存在, 所以在反应条件下仍可以检测到它的特征拉曼峰. 在 500 时, 该催化剂表现出较好的丙烷选择氧化性能, 此时, 在催化剂上仅检测到 $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$. 因此该催化剂上 $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ 是丙烷选择氧化的活性动态结构. 已有研究^[12]表明, 在 MgM_xO_y 催化剂上, 表面 MoO_3 没有选择氧化丙烷的能力, 参与选择氧化丙烷的是表面具有簇结构的 MoO_x . 本文结果与此相似.

催化剂表面结构在不同气氛中的变化支持上述结论(图 4). 当催化剂处于 500、丙烷气氛中时,

表面 $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ 随着时间的延长逐渐减弱直至消失,此时,将反应气氛切换到 $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2/\text{N}_2$ (体积比为3/1/4),则检测到 $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ 的高强度谱峰,但仍未检测到表面 MoO_3 和 $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ 的拉曼谱峰。若将反应气氛切换到 O_2 ,则在催化剂上同时检测到 $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ 以及 $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ 和 MoO_3 的拉曼谱峰。

XRD 结果(图 5)表明,反应前后催化剂体相结构无明显变化。反应中催化剂结构的改变仅发生在催化剂的表面层附近。XPS 检测到催化剂表面 $\text{Mo}_{3d_{5/2}}$ 的结合能反应前为 232.5 eV,反应后为 231.7 eV,表明 Mo 的配位环境发生了变化,催化剂发生了表面重构,这与原位拉曼光谱结果一致。

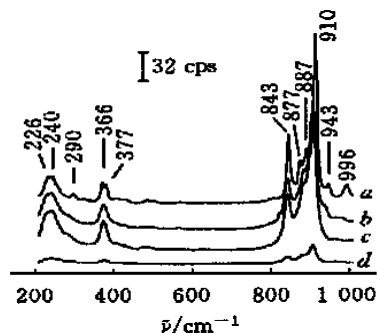


Fig. 4 *In situ* confocal microprobe Raman spectra of the catalyst at 500

a. In O_2 after exposed to C_3H_8 and $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2/\text{N}_2$; *b.* in $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2/\text{N}_2$ for 5 min after exposed to C_3H_8 ; *c.* in C_3H_8 , 5 min; *d.* in C_3H_8 , 5 min.

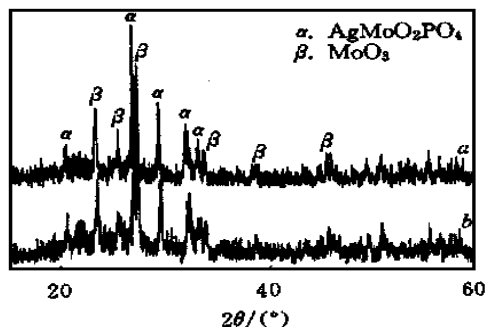


Fig. 5 XRD spectra of the fresh and the used $\text{AgMoO}_2\text{PO}_4 \cdot \text{MoO}_3$ catalyst for selective oxidation of propane

a. Fresh $\text{AgMoO}_2\text{PO}_4 \cdot \text{MoO}_3$;
b. used $\text{AgMoO}_2\text{PO}_4 \cdot \text{MoO}_3$.

参 考 文 献

- Albonetti S., Cavani F., Trifiro F. Catal. Rev-Sci. Eng. [J], 1996, **38**: 413—438
- Bettahar M. M., Costentin G., Savary L. Appl. Catal. A [J], 1996, **145**: 1—48
- ZHANG Wei-De(张伟德), SHA Kai-Qing(沙开清), LI Ji-Qing(李基清) *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 1999, **20**(4): 608—611
- Hutching G. T., Desmartin-Chomel A., Oller R. Nature [J], 1994, **356**: 41—45
- Pantazidis A., Burrows A., Kiely C. T. J. Catal. [J], 1998, **177**: 325—334
- LIAO Yuan-Yan(廖远琰). Chinese J. Light Scat. (光散射学报) [J], 1998, **10**(3—4): 135—139
- Mestl G., Srinivasan T. K. K. Catal. Rev-Sci. Eng. [J], 1998, **40**(4): 451—570
- Spevack P. A., McIntyre N. S. J. Phys. Chem. [J], 1992, **96**: 9 029—9 035
- Spevack P. A., McIntyre N. S. J. Phys. Chem. [J], 1993, **97**: 11 020—11 028
- Cotton F. A. Advanced Inorganic Chemistry [M], New York: John Wiley & Sons, 1980: 854—855
- Chen P. C., Schader G. L. J. Catal. [J], 1979, **60**: 276—294
- Lee K. H., Soon Y. S., Ueda W. *et al.* Catal. Lett. [J], 1997, **46**: 267—271

Active Surface Structure of $\text{AgMoO}_2\text{PO}_4 \cdot \text{MoO}_3$ Catalyst for Selective Oxidation of Propane

ZHANG Xin, WENG Wei-Zheng, WAN Hui-Lin*

(State Key Lab of Phys. Chem. for Solid Surf., Dept. of Chem., Xiamen Univ., Xiamen 361005, China)

Abstract The active surface structure of $\text{AgMoO}_2\text{PO}_4 \cdot \text{MoO}_3$ catalyst was investigated by *in situ* confocal microprobe Raman spectroscopy, evaluation of catalytic performance, XRD and XPS techniques. The results show that MoO_3 and $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ may be reconstructed to $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ under the reaction conditions. The structure change only occurred on the catalyst surface, and thus $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ may be an active dynamic surface structure responsible for the better catalytic performance of selective oxidation of propane.

Keywords Propane; Selective oxidation; Active surface structure. All rights reserved. (Ed. http://www.cnki.net)