

# 丙烷选择氧化催化剂

## AgMoO<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>·MoO<sub>3</sub> 相协同效应研究

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)

**摘要:** 借助催化剂反应性能的评价、XRD、H<sub>2</sub>-TPR、ESR 和 XPS 技术考察了丙烷选择氧化催化剂 AgMoO<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>·MoO<sub>3</sub> 中 AgMoO<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 和 MoO<sub>3</sub> 两相间的协同效应。结果表明, 两相间的协同效应导致 AgMoO<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>·MoO<sub>3</sub> 具有高的丙烷选择氧化性能。协同效应是由于在两相间产生“一致性界面”的缘故。“一致性界面”的生成有利于各物种在 AgMoO<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 和 MoO<sub>3</sub> 两相间发生扩散, 从而在催化剂表面生成“分立”的氧化中心。因此, 在 AgMoO<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>·MoO<sub>3</sub> 上获得高的丙烷选择性。

**关键词:** 协同效应; 一致性界面; 丙烷; 选择氧化

中图分类号: TQ426.83 文献标识码: A 文章编号: 1001-9219(2001)01-20-03

## 0 前言

协同效应是复合金属氧化物催化剂的一种重要现象, 它可以提高多相催化剂在低碳烃氧化反应中对选择氧化产物的选择性, 而且还可以提高催化剂的寿命。作者借助对催化剂性能的评价、XRD、H<sub>2</sub>-TPR、ESR 和 XPS 技术考察了丙烷选择氧化催化剂 AgMoO<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>·MoO<sub>3</sub> 中 AgMoO<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 和 MoO<sub>3</sub> 两相间的协同效应。

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备和反应性能的评价

把一定量的 Ag<sub>2</sub>O、MoO<sub>3</sub>、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 粉末和适量的去离子水充分混合, 然后在 110℃干燥, 接着在空气中 550℃焙烧 12h 分别制成 AgMoO<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 和 AgMoO<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>·MoO<sub>3</sub> 催化剂。催化剂的评价在连续流微型反应装置中进行。500mg 催化剂装于石英直管反应器(内径 6mm)内, 催化剂床层附近填充石英棉来减小丙烷气相反应。气相色谱在线分析反应物和产物。

### 1.2 催化剂的表征

XRD 实验在 Rigaku Rotaflex D/Max-C 粉末 X 射线衍射仪上进行, CuKα(λ= 0.15046nm)作激发源。H<sub>2</sub>-TPR 实验在 TPR-MS 装置上进

行, 40mg 催化剂在 O<sub>2</sub> 中升温到 500℃焙烧 30min, 然后在 O<sub>2</sub> 中降至室温, H<sub>2</sub> 组分用 Omnistar3000C 四极杆质谱仪在线检测, ESR 实验在 Bruker ER-200D-SRC 型顺磁共振仪上进行, 输出功率 20.4mV, 频率 9.7kHz, 调制振幅 6.7Gpp。XPS 实验在 VG ESCA MK-II 光电子能谱仪上进行, 激发源为 AlKα。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂反应性能评价

从催化剂反应性能评价结果(表 1)可看出, 在催化剂 MoO<sub>3</sub> 和 AgMoO<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 上可获得很高选择性的深度氧化产物; AgMoO<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>·MoO<sub>3</sub> 催化剂则主要表现出选择氧化的功能, 获得 10.9% 的丙烷转化率, 以及 67.9% 的丙烯选择性和 10.4% 的 C<sub>3</sub>-氧化物选择性。由此可见, 单独的 MoO<sub>3</sub> 或 AgMoO<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 表现出很弱的丙烷选择氧化功能, 而由 MoO<sub>3</sub> 和 AgMoO<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 两相组成的 AgMoO<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>·MoO<sub>3</sub> 催化剂则表现出较强的选择氧化功能, 所以, AgMoO<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>·MoO<sub>3</sub> 催化剂中, AgMoO<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 和 MoO<sub>3</sub> 两相之间产生了协同作用。

### 2.2 催化剂的表征

图 1 是 XRD 结果图, 由图 1 可见, AgMoO<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>·MoO<sub>3</sub>、AgMoO<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 和 MoO<sub>3</sub> 具有相似的结构。AgMoO<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 中 [MoO<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>]<sup>-</sup> 由有类似 [MoO<sub>6</sub>]<sup>6-</sup> 的结构单元组成, Ag 可能落在 Mo

收稿日期: 2000-11-13; 基金来源: 国家基础研究发展规划项目(GB1999022408); 作者简介: 张昕, 男, 1972 年生, 博士研究生; \* 通讯联系人。

结构单元围成的腔体中<sup>[1,2]</sup>;  $\text{MoO}_3$  是由  $[\text{MoO}_6]^{6-}$  结构单元共边联成的<sup>[1,3]</sup>;  $\text{AgMoO}_2\text{PO}_4 \cdot \text{MoO}_3$  体相也是由类似  $[\text{MoO}_6]^{6-}$  结构单元组成<sup>[1]</sup>。

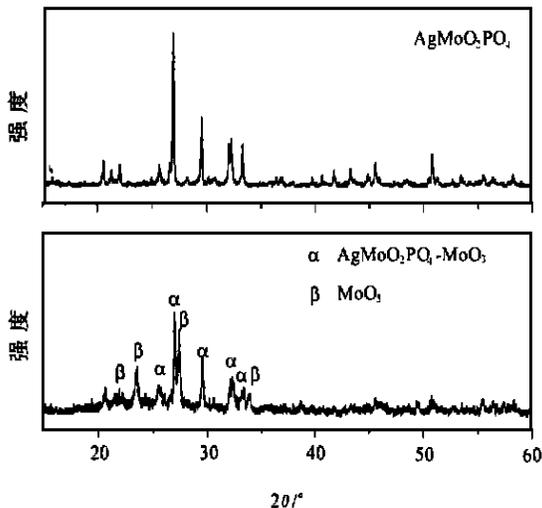


图 1  $\text{AgMoO}_2\text{PO}_4 \cdot \text{MoO}_3$  和  $\text{AgMoO}_2\text{PO}_4$  催化剂的 XRD 谱

Fig. 1 XRD of  $\text{AgMoO}_2\text{PO}_4 \cdot \text{MoO}_3$  and  $\text{AgMoO}_2\text{PO}_4$  catalysts

比较催化剂的  $\text{H}_2$ -TPR 谱图, 见图 2, 可看出催化剂的氧化-还原性质不同。催化剂的起始还原温度  $T_1$  具有如下顺序:  $\text{MoO}_3 < \text{AgMoO}_2\text{PO}_4 < \text{AgMoO}_2\text{PO}_4 \cdot \text{MoO}_3$ 。而且, 单位质量催化剂的还原峰面积  $\text{MoO}_3, \text{AgMoO}_2\text{PO}_4 > \text{AgMoO}_2\text{PO}_4 \cdot \text{MoO}_3$ , 因此,  $\text{AgMoO}_2\text{PO}_4 \cdot \text{MoO}_3$  催化剂氧扩散能力最低。另外,  $\text{AgMoO}_2\text{PO}_4 \cdot \text{MoO}_3$  和单独的  $\text{AgMoO}_2\text{PO}_4, \text{MoO}_3$  相比, 还原峰的个数、峰形、峰顶温度有较大的差别, 说明在  $\text{AgMoO}_2\text{PO}_4 \cdot \text{MoO}_3$  中  $\text{AgMoO}_2\text{PO}_4$  和  $\text{MoO}_3$  之间产生了相互作用, 从而导致了  $\text{AgMoO}_2\text{PO}_4 \cdot \text{MoO}_3$  和单独的  $\text{AgMoO}_2\text{PO}_4, \text{MoO}_3$  之间氧化-还原性质的差别。

图 3 是催化剂的 ESR 谱图, 由图 3 可见,  $g_1 = 1.943, g_2 = 1.891$  附近的峰可归属为  $\text{Mo}^{5+}$  的 ESR 信号<sup>[4]</sup>。在  $\text{MoO}_3$  中检测到  $\text{Mo}^{5+}$  的精细结构, 说明  $\text{MoO}_3$  中还还原态的 Mo 很少。和  $\text{AgMoO}_2\text{PO}_4$  相比,  $\text{AgMoO}_2\text{PO}_4 \cdot \text{MoO}_3$  中  $\text{Mo}^{5+}$  ESR 信号较宽, 说明  $\text{AgMoO}_2\text{PO}_4 \cdot \text{MoO}_3$  催化剂中  $\text{Mo}^{5+}$  的浓度较高。以  $Y_m$  表示 ESR 微商信号的

高度,  $\Delta H_{pp}$  表示微商信号的宽度, 按照公式  $Y_m (\Delta H_{pp})^2$  并和标准样品相比计算每克催化剂中  $\text{Mo}^{5+}$  的相对自旋浓度发现, 催化剂中  $\text{Mo}^{5+}$  的相对浓度  $\text{AgMoO}_2\text{PO}_4 \cdot \text{MoO}_3 (22.0) > \text{AgMoO}_2\text{PO}_4 (8.6)$ 。

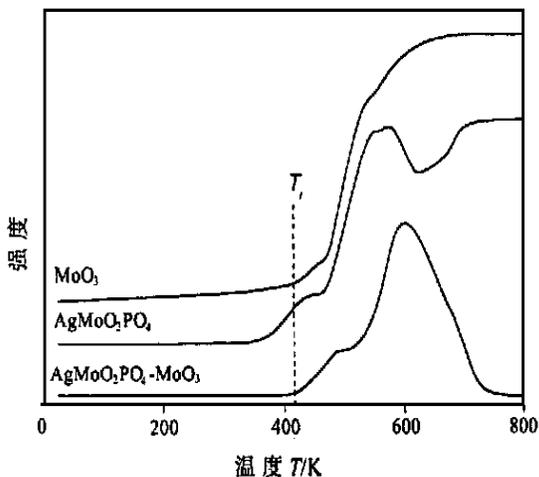


图 2  $\text{AgMoO}_2\text{PO}_4 \cdot \text{MoO}_3, \text{AgMoO}_2\text{PO}_4$  和  $\text{MoO}_3$  催化剂的  $\text{H}_2$ -TPR 谱

Fig. 2  $\text{H}_2$ -TPR of  $\text{AgMoO}_2\text{PO}_4 \cdot \text{MoO}_3, \text{AgMoO}_2\text{PO}_4$  and  $\text{MoO}_3$  catalysts

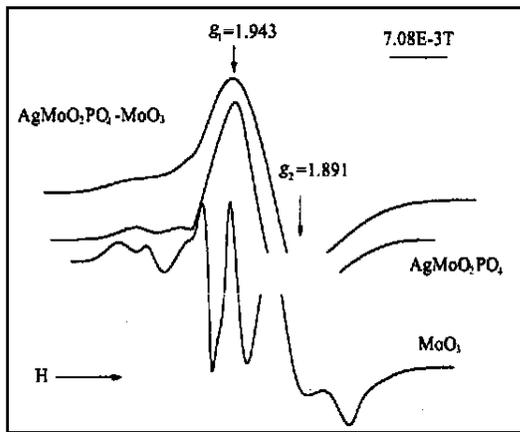


图 3  $\text{AgMoO}_2\text{PO}_4 \cdot \text{MoO}_3, \text{AgMoO}_2\text{PO}_4$  和  $\text{MoO}_3$  的 ESR 谱图

Fig. 3 ESR of  $\text{AgMoO}_2\text{PO}_4 \cdot \text{MoO}_3, \text{AgMoO}_2\text{PO}_4$  and  $\text{MoO}_3$  catalysts

借助 XPS 研究催化剂表面 Mo 的平均氧化态, 获得和 ESR 相似的结果。和  $\text{AgMoO}_2\text{PO}_4$  相比,  $\text{AgMoO}_2\text{PO}_4 \cdot \text{MoO}_3$  表面  $\text{Mo} 3d$  的峰变窄, 峰谷变深, 见图 4 所示。这直观地表明,  $\text{AgMoO}_2\text{PO}_4 \cdot \text{MoO}_3$  表面 Mo 的平均氧化态较低。

比较它们的主峰  $M_{o_{3d5/2}}$  的结合能和半高宽发现,  $AgMoO_2PO_4 \cdot MoO_3$  表面  $M_{o_{3d5/2}}$  的结合能比  $AgMoO_2PO_4$  表面  $M_{o_{3d5/2}}$  的结合能低 0.6 eV, 并且半高宽减少 0.2 eV。表面  $M_o$  的结合能降低, 表明其外层电子密度增加, 所以  $AgMoO_2PO_4 \cdot MoO_3$  表面  $M_o$  具有低的平均氧化态, 即表面还原态的  $M_o$  的浓度较高。

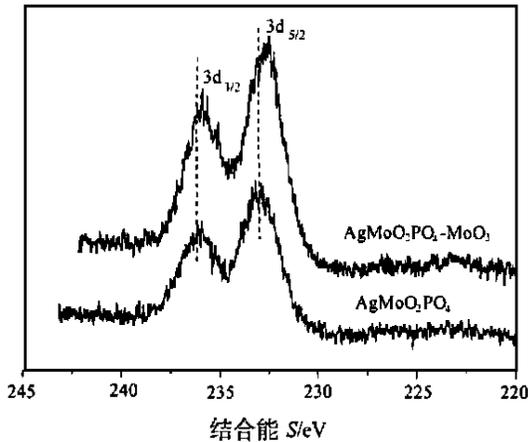


图 4  $AgMoO_2PO_4 \cdot MoO_3$  和  $AgMoO_2PO_4$  催化剂的 XPS 谱图

Fig. 4 XPS of  $AgMoO_2PO_4 \cdot MoO_3$  and  $AgMoO_2PO_4$  catalysts

ESR 和 XPS 的结果表明,  $AgMoO_2PO_4 \cdot MoO_3$  催化剂中还原态  $M_o$  的浓度分别高于单独  $MoO_3$  或  $AgMoO_2PO_4$  中的还原态  $M_o$  的浓度, 因此,  $AgMoO_2PO_4 \cdot MoO_3$  中的  $MoO_3$  和  $AgMoO_2PO_4$  两相发生了相互作用, 使  $AgMoO_2PO_4 \cdot MoO_3$  催化剂中还原态的  $M_o$  增加。这也是当  $AgMoO_2PO_4 \cdot MoO_3$  处于还原气氛(5%  $H_2$ + 95%  $N_2$ ) 中时, 单位质量的催化剂被还原量比  $MoO_3$  和  $AgMoO_2PO_4$  低的可能原因之一。

根据以上结果, 可以看出, 在  $AgMoO_2PO_4 \cdot MoO_3$  催化剂中  $AgMoO_2PO_4$  和  $MoO_3$  两相产生了协同作用, 从而导致  $AgMoO_2PO_4 \cdot MoO_3$  催化剂和单独的  $MoO_3$ 、 $AgMoO_2PO_4$  在反应性能和氧化-还原性能之间的差别。

协同作用的产生是因为两相之间形成“一致性界面”的缘故。研究表明<sup>[2, 6, 7]</sup>, 在一个由两相组成的催化剂中, 如果两相之间的结构适应程度高, 即它们的结构相似, 那么当两相接触时, 两相之间的界面被称为“一致性界面(coherent interface)”。此时, 由于两相的结构适应程度很高, 则

界面能垒非常低, 允许各种物种(原子、离子、电子)在非反应条件下就可以通过界面发生扩散。阳离子在通过“一致性界面”扩散的过程中, 参与其它阳离子还原过程中的电子交换, 促进另一变价阳离子的氧化还原。因此, 各种物种通过“一致性界面”扩散产生了如下结果: (1) 使得在催化剂的微区中形成一相承载另一相或一相镶嵌在另一相的情况; (2) 表面低氧化态的阳离子浓度增加。这样催化剂表面的  $O^{2-}$  插入位减少, 表面氧化位的数目得到控制, 减弱了催化剂传输氧的能力, 即在催化剂表面形成了“分立”的氧化中心, 降低了丙烷完全氧化的程度。

XRD 研究表明,  $AgMoO_2PO_4$  和  $MoO_3$  具有相似的结构, 因此, 在  $AgMoO_2PO_4 \cdot MoO_3$  催化剂中,  $AgMoO_2PO_4$  和  $MoO_3$  两相之间产生了“一致性界面”。 $AgMoO_2PO_4$  和  $MoO_3$  两相中的各物种在非反应条件下通过“一致性界面”可以发生相互扩散, 形成  $AgMoO_2PO_4$  和  $MoO_3$  两相互相承载的微区结构; 同时,  $Ag^+$  在迁移过程中促进  $Mo^{6+} \Rightarrow Mo^{5+}$  还原过程中的电子交换<sup>[2]</sup>。此时,  $AgMoO_2PO_4 \cdot MoO_3$  催化剂中就有较高浓度的低氧化态  $M_o$ , 并在  $AgMoO_2PO_4 \cdot MoO_3$  催化剂表面形成“分立”的氧化中心。由于表面存在“分立”的氧化中心和较高浓度的低氧化态  $M_o$  离子, 氧扩散性能减弱, 从而, 降低了丙烷完全氧化的程度。因此, 在  $AgMoO_2PO_4 \cdot MoO_3$  催化剂上表现出较高的丙烷选择氧化性能。

### 3 结论

(1) 丙烷选择氧化催化剂  $AgMoO_2PO_4 \cdot MoO_3$  中  $AgMoO_2PO_4$  和  $MoO_3$  两相间有协同效应。

(2) 两相间的协同效应导致  $AgMoO_2PO_4 \cdot MoO_3$  催化剂和单独的  $MoO_3$ 、 $AgMoO_2PO_4$  在反应性能和氧化-还原性能之间的差别, 使  $AgMoO_2PO_4 \cdot MoO_3$  催化剂具有高的选择氧化性能。

(3) 两相间的协同效应是由于在两相间产生“一致性界面(coherent interface)”的缘故。“一致性界面”的生成有利于各物种在  $AgMoO_2PO_4$  和  $MoO_3$  两相间发生扩散, 从而在催化剂表面生成“分立”的氧化中心。因此, 能够在  $AgMoO_2PO_4 \cdot MoO_3$  上获得高的丙烯选择性。 (下转第 26 页)

- gas over supported Rh catalysts [ J ]. Catal. Today, 1994, 21: 579- 587.
- [ 7 ] 姬涛, 林维明. CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> 和氧气制合成气的研究 [ J ]. 天然气化工, 1998, 23(3): 24- 28.
- [ 8 ] D C Puxley, I J Kitchener, C Komodromos, *et al.*, 在镍/氧化铝催化剂中制备方法对结构、稳定性和金属/载体作用的影响 [ A ]. G 庞斯莱斯, 催化剂的制备 [ C ]. 北京: 化学工业出版社, 1991. 168- 122.
- [ 9 ] D C Puxley, Proceedings of 6th European Crystallographic Meeting [ M ]. Barcelona, 1980. 166.
- [ 10 ] J Cervello, E Hermana, J F Jimenez, *et al.*, Preparation of Catalysts [ M ]. Elsevier, Amsterdam, 1976. 251- 263.
- [ 11 ] J R H Doesburg, S Orr and A Zeini- Isfahani, Evidence for the Participation of surface nickel aluminate sites in the steam reforming of methane over nickel/alumina catalysts [ J ]. J. Catal., 1978, 52: 280- 290.

## Studies on Ni-based catalysts for reformation of CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> to syngas

### ④ Effects of additive CeO<sub>2</sub>

JI Tao, DONG Xir-fa, LIN Wei-ming

(Chemical College, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

The addition of rare rearth Ce into catalysts for reformation of CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> to syngas can increase activity, stability, and ability of anticoke. The catalysts were characterized by XRD, XPS and TPR. It was found that addition of CeO<sub>2</sub> can adjust the strong interaction between Ni and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and promote xNi-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solid solution formation. This solid solution is more like NiO with low reduce temperature. The high stability and the less carbon deposition may be due to high dispersion of reduced Ni.

**Key words:** methane; carbon; oxygen; syngas; Ni-based catalysts; cerium

(上接第22页)

### 参考文献

- [ 1 ] Powder Diffraction File Inorganic and Organic, Compiled by the International Center for Diffraction Data [ M ]. 1993. Pennsylvania, U S A.
- [ 2 ] Savary L, Constantin G, Mauge F, Characterization of AgMo<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>14</sub> catalyst active in propane mild oxidation [ J ]. J. Catal., 1997, 169: 287- 300.
- [ 3 ] Mestl G, Raman spectroscopy of monolayer-type catalyst: supported molybdenum oxides [ J ]. Catal. Rev. Sci. Eng., 1998, 40(4): 451- 570.
- [ 4 ] Sancier K M, Dozono T, Wise H, ESR spectra of metal oxide catalyst during propylene oxidation [ J ]. J. Catal., 1971, 23: 270- 280.
- [ 5 ] Courtine P, Bordes E, Synergic effect in multicomponent catalyst for selective oxidation [ J ]. Stud. Surf. Sci. Catal., 1997, 110: 177- 197.
- [ 6 ] Cavani F, Trifiro F, Selective oxidation of light alkanes: interaction between the catalyst and the gas phase on different classes of catalytic materials [ J ]. Catal Today, 1999, 51: 561- 580.
- [ 7 ] Sokolovskii V D, Principles of oxidative catalysis on solid oxides [ J ]. Catal. Rev.-Sci. Eng., 1990, 32(1&2): 1- 49.

## Synergetic effect of AgMoO<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>•MoO<sub>3</sub> catalyst for selective oxidation of propane

ZHANG Xin, WENG Wei-zheng, WAN Hui-lin

(State Key Laboratory for Physical Chemistry of the Solid Surfaces, Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Synergetic effect of AgMoO<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>•MoO<sub>3</sub> catalyst for selective oxidation of propane was investigated by catalytic performance, XRD, H<sub>2</sub>-TPR, ESR and XPS techniques. The results show synergy effect between AgMoO<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> and MoO<sub>3</sub> in catalyst resulted in higher selectivity for propene, synergy effect is due to the formation of "coherent interfaces" in AgMoO<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>•MoO<sub>3</sub> catalyst. The formation of "coherent interfaces" was in favor of the diffusion of various species between AgMoO<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> and MoO<sub>3</sub> phase. Therefore, the "isolate" oxidation site formed on the AgMoO<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>•MoO<sub>3</sub> catalyst surface. It is reason that high selectivity for propene was obtained on AgMoO<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>•MoO<sub>3</sub> catalyst.

**Key words:** synergetic effect; coherent interfaces; propane; selective oxidation