

【研究简报】

丙烷氧化脱氢催化剂正钒酸锆活性位的研究

张伟德^① 区泽堂^② 万惠霖^①

(①厦门大学化学系, 固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门 361005; ②香港浸会大学化学系, 香港)

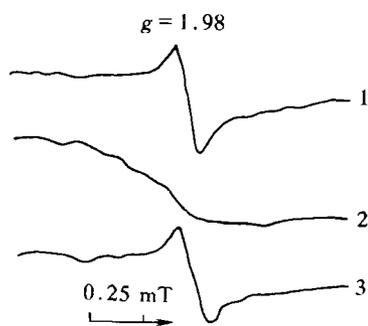
关键词 正钒酸锆 活性位 丙烷氧化脱氢 催化剂

钒基催化剂是很多重要的氧化反应的催化剂。工业上生产硫酸是用碱金属(如 K)助催的负载型 V_2O_5 催化氧化 SO_2 生成 SO_3 。正丁烷(烯)氧化制马来酸酐采用的是 VPO 催化剂^[1]。近年来发现的 VMgO 催化剂, 对丙烷、丁烷等低碳烷烃的氧化脱氢具有良好的催化作用^[2,3]。各种氧化物负载的钒基催化剂也被尝试用于低碳烷烃的选择氧化^[4-6]。但由于钒本身有多种价态(+5, +4, +3 等), 且可以与其他金属离子形成多种钒酸盐(正钒酸盐、焦钒酸盐、偏钒酸盐), 因此, 钒基催化剂一般比较复杂。研究钒基催化剂在催化反应中的活性相、活性位, 可以为设计和研制有效的低碳烷烃选择氧化催化剂提供理论基础。我们曾经报道纯相的稀土正钒酸盐在丙烷氧化脱氢中的催化作用^[7]。本文报道用顺磁共振(ESR)、程序升温脱附(NO-TPD, O_2 -TPD)、 $^{18}O_2$ -同位素交换等方法研究正钒酸锆的活性位。

1 实验

正钒酸锆采用柠檬酸络合法制备。所用原料为分析纯 $Pr(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 和 NH_4VO_3 。把等摩尔的锆盐和 NH_4VO_3 溶解在热水中并加入过量的柠檬酸, 在不断搅拌下蒸干, 在 $400^\circ C$ 分解 24 h, 然后在 $550^\circ C$ 焙烧 6 h。所制得的催化剂用 X 光衍射和 Raman 光谱测定其结构, 表明所制备的样品是纯相的四方晶系的 $PrVO_4$ 。ESR 采用 Bruker 200D-SRC 谱仪测定。NO-TPD, O_2 -TPD 和 $^{18}O_2$ -同位素交换采用 Hewlett Packard G1800A GCD 四极质谱仪检测。

2 结果与讨论

图1 $PrVO_4$ 的 ESR 谱

1——新鲜催化剂, 2—— $550^\circ C$ 通 O_2 ,
3——反应后

图1为 $PrVO_4$ 的 ESR 谱。由图可见, 新鲜催化剂在 g 值为 1.98 处有一强吸收信号(图 1-1), 同时可以观察到有超精细结构, 这是由于磁性核 ^{51}V ($S = 1/2$, $I = 7/2$) 存在所产生的分裂。根据文献报道, 只有在 V^{4+} 离子相距较远时, 才能得到分辨率良好的超精细结构^[8]。本工作结果所录得的 ESR 谱超精细结构分辨率较低, 说明表面 V^{4+} 具有一定的浓度, 相互影响较大。表面 V^{4+} 可在氧气氛下被 O_2 氧化。图 1-2 是 $PrVO_4$ 在 $550^\circ C$ 通 O_2 处理 10 min, 然后封管测得的, 表明 g 值为 1.98 的信号大大减弱。图 1-3 为反应后催化剂的 ESR 谱, 在 $g = 1.98$ 有一强吸收信号, 并有超精细结构, 表明反应后 $PrVO_4$ 催化剂存在 V^{4+} 物种。

NO-TPD 也可用来研究 $PrVO_4$ 中存在的 V^{4+} 离子。当作程序升温时, 吸附态的 NO 可与

V^{4+} 反应, 产生 N_2O . 因此, 检测尾气中的 N_2O 可跟踪 V^{4+} 与 NO 反应的情况. 由于 N_2O 的分子量为 44, 刚好与 CO_2 相同. 为排除 CO_2 的影响, $PrVO_4$ 样品预先在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 通纯 He (99.99%) 处理 2 h. 用 He 预处理后的 N_2O -TPD 谱(图 2-2), 在 $440\text{ }^\circ\text{C}$ 有一明显的谱峰, 表明在该温度下 NO 与 V^{4+} 反应, 产生相应的 N_2O . 相反, $PrVO_4$ 样品在 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 通 O_2 处理 1 h 后, 降至室温, 并吸附 NO , 后用 He 吹扫 30 min, 作程序升温, N_2O -TPD 谱(图 2-3)没有谱峰出现, 表明在预处理时 V^{4+} 已被 O_2 氧化, 从而没有 V^{4+} 与 NO 可反应. 这一结果与 ESR 结果相吻合. 催化剂的 CO_2 -TPD 谱表明在 $530\text{ }^\circ\text{C}$ 才开始有 CO_2 脱附(图 2-1). 因此经 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 预处理的 $PrVO_4$ 样品不受 CO_2 脱附的影响.

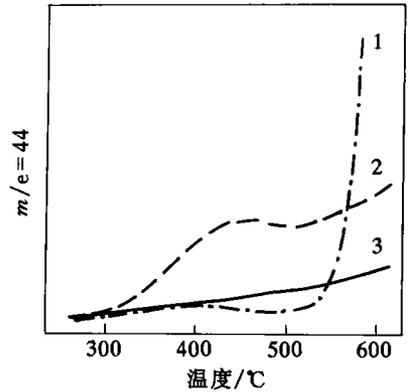


图 2 $PrVO_4$ 的 TPD 图

1— CO_2 -TPD, 2— N_2O -TPD, $600\text{ }^\circ\text{C}$ 通 He , 3— N_2O -TPD, $600\text{ }^\circ\text{C}$ 通 O_2

$PrVO_4$ 的 O_2 -TPD 如图 3 所示. 由图可见, 在 $410\text{ }^\circ\text{C}$ 时开始有 O_2 脱附. 在约 $510\text{ }^\circ\text{C}$ 有一肩峰, 对应于一种吸附态的氧. 主脱附峰出现在约 $690\text{ }^\circ\text{C}$. 这是晶格氧的脱附峰.

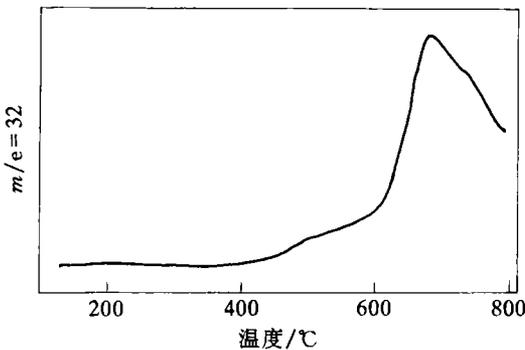


图 3 $PrVO_4$ 的 O_2 -TPD 图

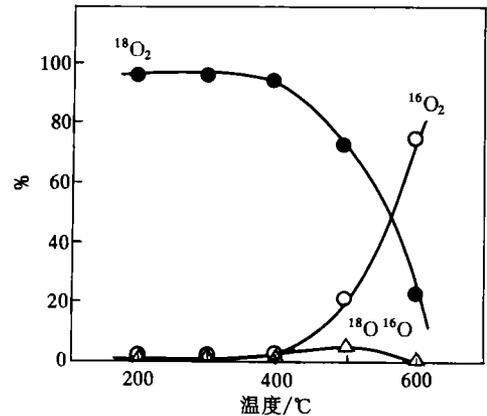
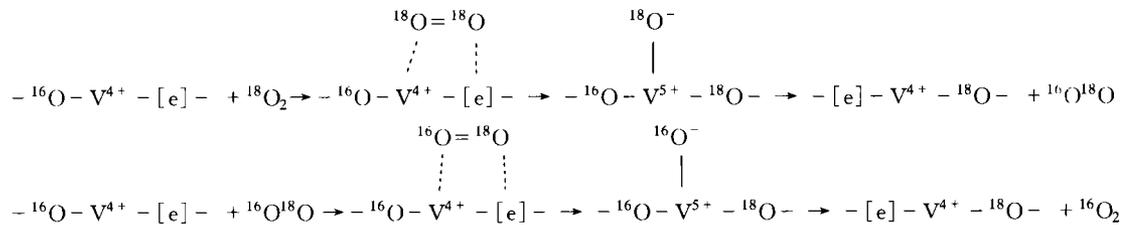


图 4 $^{18}O_2$ -同位素交换结果

图 4 为 $^{18}O_2$ 同位素交换结果. 表明在 $420\text{ }^\circ\text{C}$ 时开始有气相氧与晶格氧发生交换. 在 $420\text{ }^\circ\text{C}$ 以上的任何温度, 双交换(产生 $^{16}O_2$)都大大多于单交换(产生 $^{18}O^{16}O$). 双交换随着温度升高呈线性增大, 而单交换则在约 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 有一极大值. 在约 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 时几乎全部是双交换. 结合 ESR 和 NO -TPD 结果, 我们认为在纯相的 $PrVO_4$ 中氧交换机理为:



其中 $[e]$ 代表氧缺陷, $-O-$ 代表晶格氧. 由于晶格中 $-^{16}O-$ 远远多于 $-^{18}O-$, 故双交换产

【研究简报】

发射线星 3G71 的最新研究

杭恒荣^{①②} 夏剑萍^①

(①中国科学院紫金山天文台, 南京 210008; ②中国科学院光学天文联合实验室, 北京 100080)

关键词 Be/X 射线双星 发射线 IRAS 证认 Herbig Ae/Be 星

3G71 是一颗早型发射线星^[1], 1988 年 Touhy 等把它证认为 X 射线源 1H2214 + 589 的光学对应体^[2], 认为这是一由中子星和 Be 星组成的 Be/X 射线双星系统. 1993 年 Paradjls 已把

物总是多数. 由此, 我们可以推论, V^{4+} 在氧同位素交换中起重要的作用, 并且其浓度越大, 交换速度越快. 而氧交换速度可以反映催化剂在丙烷氧化脱氢中所起的催化作用. 这一结果表明, V^{4+} 是丙烷氧化脱氢的活性位, 通过活化 O_2 , 产生的化学吸附态的 $O_2(\text{ads})$ 或 O 是可能的活性氧物种.

3 结论

采用 ESR 和 NO-TPD 等方法研究丙烷氧化脱氢催化剂正钒酸镪活性相, 证明表面存在 V^{4+} 物种, 这有利于产生活性氧种. O_2 -TPD 和 $^{18}O_2$ 同位素交换结果揭示出表面吸附态的 O_2 或 O 是丙烷氧化脱氢反应的活性氧物种.

致谢 本工作为香港研究基金委员会(批准号:HKBC, 102/93E)和国家教委留学回国人员基金资助项目.

参 考 文 献

- 1 Hodnett B K. Vanadium-phosphorus oxide catalysts for the selective oxidation of C_4 hydrocarbons to maleic anhydride. *Catal Rev*, 1985, 27: 373
- 2 Chaar M A, Patel D, Kung M C, et al. Selective oxidative dehydrogenation of butane over V-Mg-O catalysts. *J Catal*, 1987, 105: 483
- 3 Carrazan S R G, Peres C, Vernard J P, et al. Catalytic synergy in the oxidative dehydrogenation of propane over MgVO catalysts. *J Catal*, 1996, 158: 452
- 4 Valenzuela R X, Fierro J L G, Corberan V C, et al. Ethane oxidhydrogenation selectivity and reducibility of mixed NiV/Sb oxides. *Catal Lett*, 1996, 40: 223
- 5 Nilsson J, Andersson A, et al. The Al-Sb-V-oxide system for propane ammoxidation: a study of regions of phase formation and catalytic role of Al, Sb, and V. *J Catal*, 1996, 160: 244
- 6 Koranne M M, Goodwin J G, Marcelin G. Oxygen involvement in the partial oxidation of methane on supported and unsupported V_2O_5 . *J Catal*, 1994, 148: 378
- 7 Au C T, Zhang W D, Wan H L. Preparation and characterization of rare earth orthovanadates for propane oxidative dehydrogenation. *Catal Lett*, 1996, 37: 241
- 8 Martini G, Trifiro F, Vaccari A. Spectroscopy investigation of vanadium-phosphorus catalysts. *J Phys Chem*, 1982, 86: 1 573

(1997-01-29 收稿, 1997-07-21 收修改稿)