

V-Ag-Ni 系氧化物的表面氧性质 与甲苯选择性氧化的催化性能

上官荣昌⁺ 张惠良^{*} 葛 欣 洪建明^{**}

(南京大学化学系, 南京 210008)

制备了一系列 V、Ag、Ni 原子比不同的三元氧化物, 应用 TPD-MS 技术研究了样品表面氧的性质, 并测定了甲苯选择性氧化生成苯甲醛的催化活性。实验结果表明, 样品表面存在有多种吸附的氧物种。在脱附温度 $< 900^{\circ}\text{C}$: 当 Ni 含量对 Ag (或 V) 的原子比为 0.25 或 0.50 时, 仅在低温处出现有表面的 O^- 和 O^{2-} 两种氧物种的脱附峰; 当 Ni 含量对 Ag (或 V) 的原子比增高到 > 0.75 时, 除有表面的 O^- 和 O^{2-} 两种氧物种的脱氧峰外, 还有由于样品中的物相转变所生成的有晶格氧 (O^{2-}) 参与脱附的脱氧峰。随着 V-Ag 中 Ni 含量的改变, 脱氧峰的脱附活化能 E_d 值也发生变化, 3[#] 样品 (V: Ag: Ni = 1: 1: 0.75) 的 E_d 值最低, 生成苯甲醛的选择性也最高。因此, 样品的 E_d 值与生成苯甲醛的选择性之间存在着顺变关系。

关键词: V-Ag-Ni 氧化物 甲苯选择性氧化 表面氧性质

引 言

V_2O_5 是一种重要的烃类选择性氧化催化剂。Ag 添加后, 甲苯氧化为苯甲醛的选择性明显提高^[1]。专利^[2]报道了 V-Ag 氧化物中 Ni 添加后, 生成苯甲醛的选择性显著增大。对于用金属氧化物催化的烃类选择性氧化反应, 通常的认识是反应物与催化剂表面晶格氧作用, 并通过催化剂本身的还原和氧化的循环过程促使反应进行、生成产物。因此, 催化剂表面不同氧物种的热脱附性能应和催化反应密切相关。对于 V-Ag-Ni 系列样品的 TPD-MS 研究, 尚未见文献报道。为了能获得该方面的信息, 本文应用了程序升温热脱附-质谱检测 (TPD-MS) 联用技术, 对几种 Ni 含量不同的 V-Ag-Ni 氧化物样品, 进行了表面氧 TPD 谱测定和动力学参量等计算, 并与催化性能进行了关联。

实 验 部 分

不同 V、Ag、Ni 原子比的氧化物样品的制备见文献[2]。样品的比表面积是采用美国 Micromeritics Instrument Corporation ASAP 2000 型孔径/比表面积测定仪, 用 He 为载气、 N_2 为吸附质, 在液氮温度下测定。TPD-MS (O_2) 的测定, 是采用 ANELVA-100 型四级质谱仪和连有真空系统的 TPD 实验装置进行。样品的粒度为 20-40 目, 用量约 10mg, 置

本文于1993年5月6日收到。

中国科学院基金, 南京大学现代分析中心测试基金资助课题。

⁺ 在淮阴师范专科学校工作, 江苏省淮阴市, 223001。

^{*} 通讯联系人

^{**} 南京大学现代分析中心, 南京 210008。

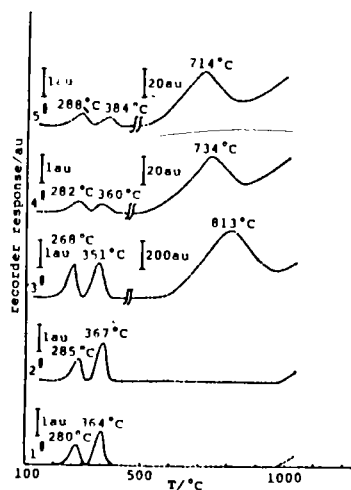
于石英样品管中, 室温下, 抽空至 $\sim 1.33 \times 10^{-2} \text{Pa}$ 后, 开启进样阀, 与压力为 $\sim 1.33 \times 10^{-6} \text{Pa}$ 的质谱仪连通, 同时开始程序升温, 升温速率 (β) 为 $17 \pm 1 \text{K} \cdot \text{min}^{-1}$, 及监测脱附产物中 $M/Z=32$ 的讯号。测定样品的温度经传热滞后校正。

结 果 和 讨 论

一. 样品的 TPD-MS(O_2) 的测定结果。图 1 为样品的 TPD-MS(O_2) 的实验谱, 样品的组成及各脱氧峰的实验参数等见表 1。由图 1 可见, 在 TPD 实验温度低于 1000°C 范围内: $1^\#$ 和 $2^\#$ 样品只出现二个完整的脱氧峰, 峰 III 因出峰时峰温 (T_m) 值高于 1000°C , 限于实验条件, 未能得出完整峰形; 样品 $3^\#$ – $5^\#$ 出现三个脱氧峰, 在温度高于 1000°C 也应限于实验的条件, 而未能测出的高温脱氧峰。随着样品中 Ni 含量的不同, 脱附峰面积和 T_m 值均明显改变。 $3^\#$ 样品的 I 峰和 II 峰的脱附峰温度 T_m 值均最低, III 峰的脱附峰温度 T_m 值比 $4^\#$ 和 $5^\#$ 样品的高, 相应的三个脱氧峰面积也都最大。

图 1 V-Ag-Ni 样品脱氧的 TPD-MS 谱($M/Z=32$)

Fig.1 TPD-MS spectra of oxygen from samples with various atomic ratio of V, Ag and Ni($M/Z=32$)



二. 样品中各脱氧峰的指认和氧含量。各脱氧峰的氧含量的定量处理, 是用实验测得的不同温度下的脱氧峰的面积, 再除以不同量的 Ag_2O 程序升温分解谱中氧峰面积与氧量的线性关系的斜率值而求得⁽³⁾, 结果列于表 1。 W_d/W_0 值表明在 TPD 实验中, 样品中脱附的氧含量均远低于样品中所含有的氧的总量。因此, 如能通过实验手段, 使制备的催化剂中的晶格氧, 在氧化反应时一一释放, 这将会导致选择性氧化的催化活性增大。 W_d/W_s 值表明, 样品的 I、II 脱氧峰均小于表面铺满单层 O^{2-} 的氧量。因此, 该脱氧峰应为样品中表面氧物种的脱除。而 $3^\#$ 、 $4^\#$ 、 $5^\#$ 样品的峰 III 的 W_d/W_s 均大于 1, 即脱氧量 (W_d) 均高于表面上单层 O^{2-} 含量 (W_s), 表明在脱除表面氧物种的同时, 已有部分的晶格氧脱出。根据甲苯氧化反应前后样品的 X 射线分析: $3^\#$ 样品中反应前的 $\text{Ni}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 、 AgVO_3 、 Ag_3VO_4 、 $\text{Ag}_4\text{V}_2\text{O}_7$ 物相; $4^\#$ 样品中反应前的 $\text{Ni}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 、 Ag_3VO_4 、 $\text{Ag}_4\text{V}_2\text{O}_7$ 物相; 以及 $5^\#$ 样品反应前的 NiO 、 $\text{Ag}_4\text{V}_2\text{O}_7$ 物相, 反应后均全部消失, 生成了 Ag 、 VO_2 、 $\text{Ag}_{0.68}\text{V}_2\text{O}_5$ 等新物相。因此, 清楚表明, 峰 III 中脱出的晶格氧是样品中的物相转变引起的脱氧过程所产生的。该三个样品, 由于 Ni 含量的不同, 第 III 峰的 T_m 值也发生变化, 并随着 Ni 含量的增高而降低, 这也表明 Ni 含量多的样品, 脱氧峰的温度向较低温度处移动, 其相变的脱氧过程提前发生。根据文献[4–6]的报道, 表面 O_2^- 的 T_m

值低于 200℃, 脱附活化能 E_d 值也较低 < 10 kJ/mol. 因此, 对于图 1 中的脱氧峰应作如下指认: I 峰为表面 O^- 的脱附; II 峰为表面 O^{2-} 的脱附; III 峰为相变过程中的晶格氧 O^{2-} 的脱附.

表 1 V-Ag-Ni 样品的催化活性、比表面积及 TPD-MS 测定中各脱氧峰的氧含量及动力学参数

Table 1 Catalytic Activity, Specific Surface Area, Oxygen Content and Kinetic Parameter of Desorbed Oxygen Peak of Various V-Ag-Ni Sample in TPD-MS Measurements

sample No.	1 [#]		2 [#]		3 [#]			4 [#]			5 [#]		
V : Ag : Ni(atomic ratio)	1 : 1 : 0.25		1 : 1 : 0.50		1 : 1 : 0.75			1 : 1 : 1			1 : 1 : 1.25		
conversion of toluene (mol%) at 400℃	23.6		27.2		30.9			24.1			21.2		
selectivity for C_6H_5CHO (mol%) at 400℃	22.9		26.2		32.0			31.0			27.3		
specific surface area(m^2/g)	0.97		0.80		1.62			2.13			3.46		
sample amount, W (mg)	10.18		10.20		10.00			9.70			9.92		
oxygen content in sample, W_o (mg)	2.35		2.34		2.28			2.21			2.25		
content of monolayer O^{2-} on sample surface, W_s (mg)	3.86×10^{-3}		3.19×10^{-3}		6.34×10^{-3}			8.08×10^{-3}			1.34×10^{-2}		
desorption peak No.	I II		I II		I II III			I II III			I II III		
desorption peak area, S (au)	367 618		393 632		582 742 1.34×10^6			332 228 1.14×10^5			325 201 9.67×10^4		
content of desorption oxygen, W_d (mg)	1.41×10^{-4} 2.37×10^{-4}		1.51×10^{-4} 2.42×10^{-4}		2.23×10^{-4} 2.85×10^{-4} 5.14×10^{-1}			1.27×10^{-4} 8.74×10^{-5} 4.37×10^{-2}			1.25×10^{-4} 7.71×10^{-5} 3.71×10^{-2}		
W_d/W_o	6.00×10^{-5} 1.01×10^{-4}		6.45×10^{-5} 1.03×10^{-4}		9.78×10^{-5} 1.25×10^{-4} 2.25×10^{-1}			5.75×10^{-5} 3.96×10^{-5} 1.98×10^{-2}			5.56×10^{-5} 3.43×10^{-5} 1.65×10^{-2}		
W_d/W_s	3.65×10^{-2} 6.14×10^{-2}		4.73×10^{-2} 7.59×10^{-2}		3.52×10^{-2} 4.50×10^{-2} 8.11×10^1			1.57×10^{-2} 1.08×10^{-2} 5.41×10^{-3}			9.33×10^{-3} 5.75×10^{-3} 2.77×10^{-2}		
peak temperature, T_m (℃)	280 364		285 367		268 351 813			282 360 734			288 384 714		
activation energy of desorption, E_d (kJ/mol)	71.2 106		65.3 99.5		61.8 80.8 109			79.1 85.4 119			86.8 95.3 215		
pre-exponential factor, A (s^{-1})	7.94×10^6 2.89×10^8		3.94×10^6 9.88×10^7		2.10×10^6 1.39×10^7 4.20×10^8			1.33×10^7 4.39×10^7 5.00×10^9			5.58×10^7 8.80×10^7 1.96×10^{14}		

* The radius of O^{2-} is 0.140nm.

三.样品的脱氧动力学参数与催化活性. 根据峰形判断⁽⁷⁻⁹⁾: 1[#]-5[#]的峰 I 和峰 II 呈现典型的一级脱附特征, 应按一级脱附处理; 3[#]-5[#]样品的峰 III, 根据其峰形应按二级脱附处理. 部分重叠峰则按照 θ_m 与 $\ln(A/\beta)$ 间对应规律进行剥离⁽⁷⁾. 由于程脱是在真空度为 1.33×10^{-2} Pa 下进行, 可以认为在 TPD 实验中, 样品表面无再吸附发生. 各脱氧峰的动力学参数均用“等脱附速率法 (IDRM)”⁽⁹⁾ 求得, 所得结果及 400℃测定的甲苯氧化的活性数据等均见表 1. 对比由实验室中 TPD-MS 测定的 V:Ag=1:1 样品的 E_d 值, I 峰为 87.4 kJ/mol, II 峰为 353 kJ/mol 及表 1 中 V-Ag-Ni 样品的 E_d 结果表明, 在 V-Ag-Ni 系列样品中, 由于 Ni 的加入, 其 E_d 值降低. 随着样品中 Ni 含量的增高, 表面 O^- 及 O^{2-} 的 E_d 值均明显改变, 3[#] 样品(V:Ag:Ni=1:1:0.75) 的表面 O^- 及 O^{2-} 的 E_d 值均最低, 生成苯甲醛的选择性也最

大。显然 E_d 值与苯甲醛生成的选择性之间存在着顺变关系。因此, 氧的 TPD-MS 结果表明在 V-Ag 中, Ni 添加的影响是进一步削弱了 O^- 和 O^{2-} 与钒离子表面的结合键能, 使苯甲醛生成的选择性提高。前文⁽¹⁾也得出 V_2O_5 中 Ag 加入后, 使 $V=O$ 的 IR 峰红移, 键强削弱, 苯甲醛生成的活性提高。显然, 该结果也相应支持, 在 V-Ag 氧化物中, Ni 加入后, 削弱了表面氧物种与钒离子的结合键能及使得 E_d 值减低的实验事实。

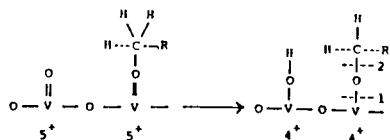


图2 含 V_2O_5 等 V-O 化合物表面上甲苯氧化的机理; R 为苯基

Fig.2 Mechanisms of toluene oxidation on the surface of V_2O_5 or V-O compounds; R = phenyl

在 V_2O_5 和 V-Ag-O 等样品表面上, 甲苯氧化为苯甲醛的机理^(1,10), 如图 2 所示。根据 Ni 添加后对活性的影响, 从而也可认为该机理也适用于 V-Ag-Ni 系列样品表面上的甲苯选择性氧化。当表面 O^{2-} 的 E_d 值愈低时, 应愈活泼, 愈易于与甲苯作用, 并使得甲基上的氢离解与表面上邻位 O^{2-} 结合, 同时将 V^{5+} 还原为 V^{4+} , 生成以氧单键与表面 V^{4+} 相键连的含氧化合物, 经“1”位断裂生成苯甲醛。这一图示机理也与 Haber 表明的亲核 O^{2-} 的插入生成氧化产物的论述一致⁽⁶⁾。当图 2 中“1”位的 $V^{4+}-O$ 的键能愈低时, 愈易断裂。其键能大小, 如由表 1 中表面 O^- 的 E_d 值推知, 应是 O^- 的 E_d 值愈低的, 生成苯甲醛的活性应愈高, 这与活性测定的结果也相互一致。含有 Ag、Ni 的 V_2O_5 样品, 由于 Ag、Ni 均是授电子原子, 有很强的给电子能力, 促进吸附的氧生成 O_2^- 和 O^- , 而生成的 Ag^+ 、 Ni^{2+} 等离子再与 V^{4+} 作用, 使 V^{4+} 重新氧化为 V^{5+} , 保持着催化剂本身的氧化还原连续不断, 甲苯的选择性氧化也不中断。反应中由于表面上存在着 O_2 (吸附) $\rightleftharpoons O_2^-$ (吸附) $\rightleftharpoons O^-$ (表面) $\rightleftharpoons O^{2-}$ (表面) $\rightleftharpoons O^{2-}$ (晶格) 的平衡⁽⁶⁾。当表面 O^- 与 O^{2-} 和甲苯反应掉时, 由于平衡的存在, 也同样保证着表面 O^- 与 O^{2-} 能不断地得到补充, 氧化反应能持续进行。因此, 在 V_2O_5 中除 Ag 添加外, 再加入 Ni 后, 应更有利于提高甲苯氧化的选择性。而当 V:Ag:Ni 原子比为一定值, 如 1:1:0.75 时, 由于 V、Ag、Ni 原子间的相互作用及调变性, 其 E_d 值最低, 甲苯氧化生成苯甲醛的催化活性也最高。

参 考 文 献

- [1] Zhang Huiliang, Zhong Wei, Duan Xiang, Fu Xiancai, *J. Catal.*, **129**, 426(1991).
- [2] 张惠良、钟伟、葛欣、傅献彩, 中国专利申请号 92107588 (1992)。
- [3] 张惠良、上官荣昌、葛欣、张琦, 高等学校化学学报, **15**(4), 592(1994).
- [4] 郑小明、周烈华、朱逸飞, 催化学报, **7**, 82(1986).
- [5] 张菊、郑小明、金松寿, 催化学报, **10**, 36(1989).
- [6] Haber, J., 8th Inter. Cong. on Catalysis, Berlin, I-85(1984).
- [7] 杨上闰, 催化学报, **4**, 57(1983).
- [8] 杨上闰, 催化学报, **6**, 179(1985).
- [9] 杨上闰、徐卫星, 物理化学学报, **5**, 541(1989).
- [10] Andersson, A., Lundin, S.T., *J. Catal.*, **58**, 383(1979).

NATURES OF OXYGEN SPECIES ON THE SURFACES OF V-Ag-Ni OXIDES AND CATALYTIC ACTIVITIES FOR THE SELECTIVE OXIDATION OF TOLUENE

Shang Guan Rongchang^b Zhang Huiliang^{a*} Ge Xin^a Hong Jianming^c

(*a* Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210008

b Huaiyin Specialized Normal School, Jiangsu, Huaiyin 223001

c Center of Materials Analysis, Nanjing University, Nanjing 210008)

A series of V-Ag-Ni trioxides with various atomic ratios of V, Ag and Ni were prepared. The catalytic activities for the selective oxidation of toluene to benzaldehyde were obtained, and the natures of oxygen species on the surfaces of these samples were studied by using temperature programmed desorption-mass spectrography (TPD-MS). The results showed that the oxygen species of multiple adsorption existed on the sample surfaces. And in the range of desorption temperature $< 900^{\circ}\text{C}$: for the samples in which the content of nickel versus Ag (or V) with atomic ratio equaled 0.25 (or 0.50), the desorption peaks of the species of surface O^- and O^{2-} appeared near the lower temperatures; for the samples in which the atomic ratio of nickel versus Ag (or V) was increased to a value of 0.75, not only the desorption peaks of O^- and O^{2-} species on surfaces of samples occurred, but also the O^{2-} species of lattice appeared due to the phase transformations in the samples. As the content of Ni in V-Ag oxide was changed, the activation energy of oxygen desorption (E_d) also changed. The E_d value of 3[#] sample (V : Ag : Ni = 1 : 1 : 0.75) is the lowest, the selectivity of benzaldehyde in toluene oxidation is the highest. Thus, a parallel relation between the E_d value and the selectivity for benzaldehyde existed in these V-Ag-Ni oxides.

Keywords: V-Ag-Ni oxide selective oxidation of toluene natures of oxygen species of surface