

研究简报

(20) 105-108

铜-钼复合氧化物超细微粒催化剂结构

和甲苯选择氧化催化性能

0643.36

匡文兴 范以宁 陈开东 邱金恒 王镇浦 陈 懿

0625.11

(南京大学化学系, 南京 210093; *南京化工大学应化系, 南京 210009)

关键词: 铜-钼复合氧化物 超细微粒 结构 甲苯选择氧化

铜钼复合氧化物, 催化剂, 甲苯

近年来, 有关甲苯选择氧化方面的文献很多, 主要工作是研究第二组份如 Ag、Bi、Sn、Fe、W、Ti 等的加入对 V 基和 Mo 基氧化物催化剂催化性能的调变作用^[1-5]。迄今, 对希土-钼复合氧化物催化剂的甲苯催化氧化性能研究甚少, 特别是对希土-钼复合氧化物超细微粒催化剂催化特性的研究尚无文献报道。我们应用 TPR、FT-IR、UV-DRS 等手段研究了 sol-gel 法制备的铜-钼复合氧化物超细微粒催化剂组分间的相互作用及其对钼离子可还原性和钼-氧键强度的影响, 初步探讨了催化剂结构和甲苯选择氧化催化性能之间的关系。

1 实验方法

1.1 样品制备

将钼酸铵溶液与硝酸铜溶液混合(La/Mo=1.0), 加入一定量的柠檬酸使溶液中的沉淀物溶解。将该混合溶液水浴加热以促进金属离子水解、聚合形成溶胶(sol)。溶胶经老化转变为凝胶(gel)。将此湿凝胶于 120℃干燥, 后将所得干凝胶于 500℃下焙烧 4 h, 得 La-Mo 复合氧化物超细微粒催化剂。催化剂粒子大小分布为 40-80 nm, 比表面积为 21.3 m²/g, 详见文献^[6]。

1.2 甲苯氧化催化性能评价

在一自行设计的微型催化反应装置上评价催化剂的甲苯氧化催化性能。反应条件为: 480℃, 常压, 原料气(空气+甲苯), 流速 8 ml/min, 空气/甲苯比约 9:1(vol/vol), 催化剂用量 250 mg。

1.3 催化剂表征方法

程序升温还原(TPR)实验是以(Ar+5%H₂)混合气流经催化剂样品, 升温速率 10℃/min, 尾气经 Mg(ClO₄)₂ 脱水, 热导池响应耗氢信号。紫外-可见漫反射光谱(UV-VIS DRS)所用仪器为日本岛津 UV2100 型紫外光谱仪; 以 BaSO₄ 为参考样。富里叶变换红外光谱(FT-IR)所用仪器为 Nicolet-510P 型红外光谱仪, 仪器分辨率为 ±2 cm⁻¹。

• 收稿日期: 1996-03-22。 收修改稿日期: 1996-09-23。

国家自然科学基金及 85-06NMS 资助项目。

第一作者: 匡文兴, 30 岁, 博士生; 研究方向: 复合氧化物的超细微粒的制备、表征及性能。

2 结果与讨论

2.1 铜-钼复合氧化物超细微粒催化剂甲苯氧化催化性能

表 1 铜-钼复合氧化物超细微粒催化剂甲苯氧化催化性能

Table 1 Oxidation of Toluene over La-Mo Complex Oxide Ultrafine Particle Catalysts

catalyst	preparation method	conversion of toluene (mol %)	selectivity for C_6H_5CHO (mol %)	yield of C_6H_5CHO (%)
La_2O_3	sol-gel	53.8	0.1	0.1
MoO_3	sol-gel	24.0	6.0	1.4
La-Mo-O	sol-gel	19.1	9.9	1.9

表 1 给出 La-Mo 复合氧化物超细微粒催化剂的甲苯催化氧化性能。单元 La_2O_3 为甲苯完全氧化催化剂;单元 MoO_3 对甲苯催化氧化具有一定的选择性。与单元 MoO_3 催化剂相比, sol-gel 法制备的 La-Mo 复合氧化物超细微粒催化剂甲苯转化率下降, 但苯甲醛选择性和收率均高于单元 MoO_3 催化剂。这表明 La 的引入可以提高 Mo 氧化物催化剂甲苯选择氧化催化性能。

2.2 铜-钼复合氧化物超细微粒催化剂钼组分的可还原性

单元 MoO_3 催化剂和二元 La-Mo 复合氧化物催化剂程序升温还原 (TPR) 谱图示于图 1。在 MoO_3 的 TPR 曲线上有三个耗氢峰, 峰形与文献^[7]报道的相似, 此三峰的峰温为 670℃、755℃ 和 990℃, 分别对应于 $Mo^{6+} \rightarrow Mo^{5+}$ 、 $Mo^{5+} \rightarrow Mo^{4+}$ 和 $Mo^{4+} \rightarrow Mo^0$ 。其中 $Mo^{6+} \rightarrow Mo^{5+}$ 和 $Mo^{5+} \rightarrow Mo^{4+}$ 的耗氢峰明显重叠, 这可能是因为 Mo^{4+} 具有较稳定的闭壳层电子构型 ($4d^05s^2$), 当 Mo^{6+} 被还原为 Mo^{5+} 时, Mo^{5+} 更易于还原为 Mo^{4+} , 使 $Mo^{6+} \rightarrow Mo^{5+} \rightarrow Mo^{4+}$ 成为一连续的还原过程。在 La-Mo 复合氧化物超细微粒催化剂上有三个耗氢峰, 峰顶温度分别为 570℃、750℃ 和 925℃, 与单元 MoO_3 相比, La-Mo 复合氧化物超细微粒催化剂 TPR 峰温向低温方向位移, 表明在 La-Mo 复合氧化物超细微粒中 Mo 的可还

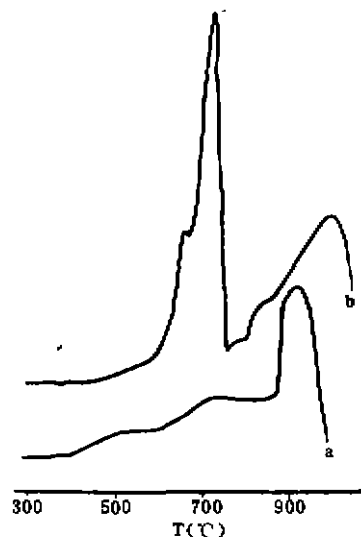


图 1 La-Mo 复合氧化物超细微粒催化剂的 TPR 谱

Fig. 1 TPR spectra of the La-Mo complex oxide ultrafine particle catalysts

a. La-Mo; b. MoO_3

原性增加, 这与催化剂对甲苯选择氧化的催化活性大小是一致的。

2.3 铜-钼复合氧化物超细微粒催化剂钼-氧键的性质

钼的可还原性是与钼-氧键的性质密切相关的, 而钼-氧键的性质又与钼所处配位环境和钼与其他组分相互作用有关。在图 2(A)所示单元氧化物和二元复合氧化物的紫外漫反射光谱 (UV-DRS) 上, MoO_3 在 320 nm 处有一吸收峰; La_2O_3 吸收峰位于 320 nm; 对于 La-Mo 复合氧化物超细微粒, 上述位置的吸收峰均已消失, 表明 La-Mo 复合氧化物超细微粒催化剂有关组

分所处配位环境均不同于相应的单元氧化物,钼-氧键的性质可能已发生变化。

应用 FT-IR 研究 La-Mo 复合氧化物超微粒催化剂钼-氧键的性质。文献研究结果表明金属氧化物在 $900\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ 范围内产生的吸收谱带属于金属-氧双键($\text{M}=\text{O}$)振动吸收,在 $800\sim 900\text{ cm}^{-1}$ 范围内产生的吸收谱带属于金属-氧-金属($\text{M}-\text{O}-\text{M}$)振动吸收^[8,9],且催化剂表面 $\text{M}=\text{O}$ 物种为烃类选择氧化的主要活性物种^[10]。从图 2(B) 可以看到,单元 MoO_3 的 $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$ 振动吸收峰位于 878 cm^{-1} ; La-Mo 复合氧化物超微粒催化剂在 851 cm^{-1} 有一宽化的吸收带,这是由 $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$ 和 $\text{Mo}-\text{O}-\text{La}$ 振动吸收叠加所致;单元 MoO_3 的 $\text{Mo}=\text{O}$ (端氧)振动吸收峰位于 992 cm^{-1} ,而 La-Mo 复合氧化物超微粒催化剂的 $\text{Mo}=\text{O}$ 吸收峰移至 918 cm^{-1} ,这种红移现象表明 $\text{Mo}-\text{O}-\text{La}$ 的键合作用使 $\text{Mo}=\text{O}$ 键受到削弱。

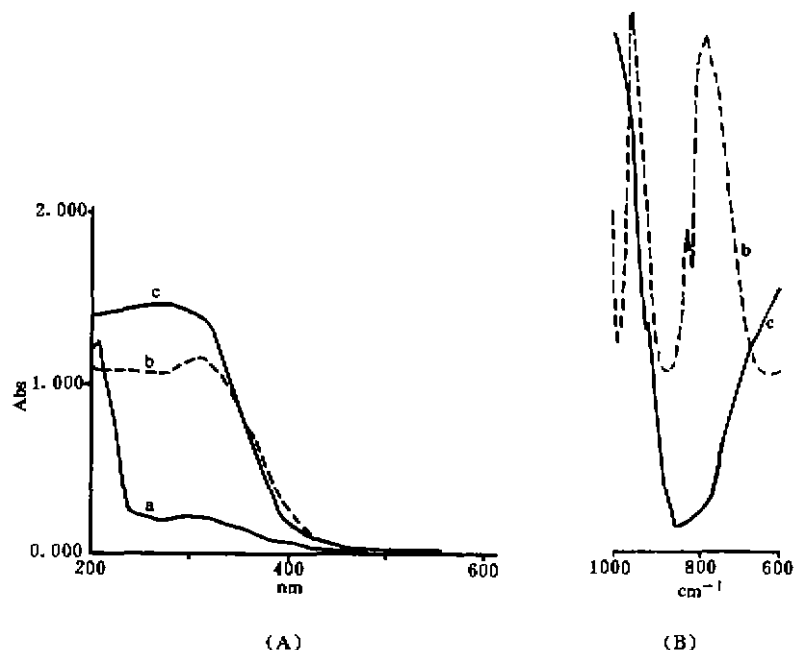


图 2 La-Mo 复合氧化物超微粒催化剂的 UV-DRS 谱(A)和 FT-IR 谱(B)

Fig. 2 UV-DRS spectra (A) and FT-IR spectra (B) of La-Mo complex oxide ultrafine particle catalysts

a. La_2O_3 ; b. MoO_3 ; c. La-Mo

结合上述 TPR 和 FT-IR 结果,可以认为 La 通过与 Mo 键合,使 $\text{Mo}=\text{O}$ 键受到削弱,Mo 的可还原性增加。La-Mo 复合氧化物超微粒催化剂由于晶格氧($\text{Mo}=\text{O}$)具有较大的可移动性,故具有较单元 MoO_3 催化剂高的甲苯选择氧化活性。

参考文献

- [1] Nago, K.; Frausen, T.; Mars, P. *J. Catal.*, 1981, 68, 77.
- [2] Mori, K. et al. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1987, 83(11), 3303.
- [3] Van Der Wiele, K.; Vom Den Berg, P. J. *J. Catal.*, 1975, 39, 437.
- [4] Wirtz, G. P.; Sis, L. B.; Wheeler, J. S. *J. Catal.*, 1975, 38, 196.
- [5] Zhang, H. L.; Zhong, W.; Duan, X. et al. *J. Catal.*, 1991, 129, 426.
- [6] 匡文兴,范以宁,陈开东等,物理化学学报,1996 9,861.

- [7] 吴兴亚、郭绪民、齐晓舟, 石油化工, 1991, 20(10), 665.
[8] Trifiro, F.; Centola, P.; Pasquon, I. *Proc. 4th Intern. Cong. Catal.*, Moscow, 1969, 310.
[9] Mitchell, P. C. H.; Trifiro, F. *J. Chem. Soc. A*, 1970, 18, 3183.
[10] Haber, J. *Proc. 8th Intern. Cong. Catal.*, Berlin, 1, 1955 85.

STRUCTURE AND CATALYTIC PROPERTY OF La-Mo ULTRAFINE COMPLEX OXIDE PARTICLE CATALYST FOR OXIDATION OF TOLUENE

Kuang Wenxing Fan Yining Chen Kaidong Qiu Jinheng Wang Zhenpu* Chen Yi

(Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210093)

(* Department of Applied Chemistry, Nanjing University of Chemical Technology, Nanjing 210009)

Structure and catalytic properties of La-Mo complex oxide ultrafine particles were studied by using TPR, FT-IR, UV-DRS and oxidation of toluene reaction test. It is shown that benzaldehyde selectivity for La-Mo complex particles is much higher than that of the MoO_3 . The mobility of lattice oxygen ($\text{Mo}=\text{O}$) species of the ultrafine La-Mo catalyst is larger than that of the MoO_3 catalyst due to the strong interaction between La and Mo, this leads to the higher benzaldehyde selectivity of La-Mo catalyst.

Keywords: La-Mo complex oxide ultrafine particle structure
selective oxidation of toluene