

Co-Mo-P 氧化物催化剂的甲苯选择性氧化制苯甲醛

葛欣 张惠良* 时杰 陈见强

(南京大学化学系, 南京 210093)

TQ244.1

0643.36

研究了一系列铈钼磷复合氧化物对甲苯选择性氧化制苯甲醛反应的催化性能。实验表明:当 Ce : Mo : P 比为 2 : 1 : 0.2、温度为 485℃、空气/甲苯为 10 时,反应活性最好。采用了 XRD、IR、UV-DRS、XPS 和其他技术对催化剂样品的组成、结构、表面状态及性质进行了表征。

关键词: 铈钼磷氧化物 甲苯 苯甲醛 选择氧化

催化剂

从规模效益和环境保护的角度来考虑,空气催化氧化甲苯法取代苯氯水解制备苯甲醛具有潜在的应用前景,关键是选取合适的催化剂,其中钼基或钒基复合氧化物体系表现出较为良好的反应性能^[1-4]。前文^[2,4]的研究结果表明:在钼基氧化物中,Mo⁶⁺是选择性氧化反应的活性中心,其他离子如 Fe³⁺、Ce⁴⁺等通过 Mars-Van Krevelen 机理中的电子循环转移,使 Mo⁶⁺得以保持,从而改善了催化性能。元素 P 的加入^[5],可增强催化剂表面的酸性,提高甲苯的活化能力。本文报道了制备一系列不同原子配比的铈钼磷复合氧化物作为催化剂,研究了其对甲苯选择性氧化制苯甲醛反应活性的影响,并试图将催化剂的组成、结构和表面性质等与反应活性进行关联。

1 实验部分

1.1 样品的制备

按一定的 Ce : Mo : P 原子配比,称取相应重量的硝酸铈氨、仲钼酸氨和磷酸,配成水溶液,搅拌混合,并用氨水调节至一定 pH 值,将所得悬浊液在旋转薄膜蒸发器中蒸发去水,经 110℃ 烘烤 17 h 后,于空气中 500℃ 焙烧 10 h,压片成型,粉碎过筛,取 20-40 目的样品备用。

1.2 样品催化活性的测定

固定床反应器,催化剂用量 1 g,用催化剂用量的 3 倍体积石英砂稀释,床层温度 485℃,空气 : 甲苯为 10,空速为 1200 h⁻¹,产物于液氮下收集,以对-二甲苯为内标,采用气相色谱分析。产物中除苯甲醛以外,还有苯、苯醌、苯甲酸、马来酸酐、CO 和 CO₂ 等。

1.3 样品的表征

采用 ASAP2000 型孔径/比表面积仪,He 载气,N₂ 吸附质,在液氮温度下测定比表面积(σ)。运用 D/MAX-RA 型 X 射线衍射仪,Cu 靶,石墨单色器,在电流 50 mA、电压 30 kV 功率下

收稿日期:1997-10-07。 收修改稿日期:1998-01-13。

南京大学现代分析中心测试基金资助项目。

* 通讯联系人。

第一作者:葛欣,男,36岁,副教授,研究方向:物理化学及多相催化的研究。

进行样品的 X 射线衍射分析。红外光谱的测定采用 Nicolet FT-IR-170X 谱仪, KBr 压片, 扫描范围 400-1200 cm^{-1} 。X 光电子能谱(XPS)分析采用 VG ESCALAB MARKII 能谱仪, $\text{MgK}\alpha$ 为 X 光源, 以 C_{1s} 能级结合能(284.6 eV)为标准。紫外漫反射光谱(UV-DRS)的测定采用日本岛津 UV-2100 型紫外漫反射光谱仪, 扫描波长范围 190-700 nm, 以 BaSO_4 作为参比物。

2 结果与讨论

2.1 样品的组成和催化性能

表 1 为铈钼磷系列氧化物的组成、物相、比表面积和催化活性的测定结果。由前文^[4]可知简单氧化物 MoO_3 对苯甲醛的选择性较低, CeO_2 则只有完全氧化产物 CO 和 CO_2 。而当铈钼氧化物中形成复合氧化物如 $\text{Ce}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$ 时, 则对甲苯的催化活性以及对苯甲醛的选择性均得到提高。由表 1 可见, 添加了适当含量元素磷的铈钼氧化物体系对甲苯均具有较高的催化活性, 但生成苯甲醛的选择性却相差显著。样品中随着 Ce 含量的增加, 苯甲醛的选择性逐渐提高。当 Ce : Mo : P 比为 2 : 1 : 0.2 时, 苯甲醛的选择性和产率最好, 样品的比表面积也最大。而 Ce 含量进一步增加后, 苯甲醛的选择性和产率开始有所下降。

表 1 铈钼磷系列氧化物的物相分析和催化性能
Table 1 Phases and Catalytic Activities of Ce-Mo-P Oxides

sample	Ce : Mo : P	XRD	$\sigma/\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	conversion of	selectivity of	yield of
				toluene (mol %)	benzaldehyde (mol %)	benzaldehyde (mol %)
1	0.1 : 1 : 0.2	MoO_3 , $\text{Mo}_2\text{P}_2\text{O}_{11}$	0.60	30.9	9.0	2.8
2	0.2 : 1 : 0.2	MoO_3 , $\text{Mo}_2\text{P}_2\text{O}_{11}$	14.11	46.4	6.7	3.1
3	0.5 : 1 : 0.2	CeO_2 , $\text{Mo}_2\text{P}_2\text{O}_{11}$, $\gamma\text{-Ce}_2\text{Mo}_3\text{O}_{13}$	13.35	41.0	14.9	6.1
4	1 : 1 : 0.2	CeO_2 , $\text{Mo}_2\text{P}_2\text{O}_{11}$, $\gamma\text{-Ce}_2\text{Mo}_3\text{O}_{13}$	14.05	40.7	38.8	15.8
5	2 : 1 : 0.2	CeO_2 , $\gamma\text{-Ce}_2\text{Mo}_3\text{O}_{13}$	17.25	37.8	42.4	16.1
6	3 : 1 : 0.2	CeO_2 , $\gamma\text{-Ce}_2\text{Mo}_3\text{O}_{13}$	13.59	43.2	33.3	14.4

2.2 X 射线衍射的测定

图 1 为样品的 X 射线衍射图谱, 物相的分析结果(表 1)表明, 当 Ce 的含量较低时, 样品中存在的物相为 MoO_3 、 $\text{Mo}_2\text{P}_2\text{O}_{11}$, 没有观察到 Ce 氧化物的衍射峰。随着 Ce 含量的增加, 样品中开始有 CeO_2 出现, 并发现 d 值为 3.51、4.08 和 3.71 的 $\gamma\text{-Ce}_2\text{Mo}_3\text{O}_{13}$ 特征衍射峰^[6], 同时 MoO_3 物相消失。当 Ce 含量进一步提高时, 样品中只有 CeO_2 和 $\gamma\text{-Ce}_2\text{Mo}_3\text{O}_{13}$ 特征衍射峰, 没有观察到其他物相。其中对于 $\text{Mo}_2\text{P}_2\text{O}_{11}$, 有可能是在高含量 Ce 的样品中, $\text{Mo}_2\text{P}_2\text{O}_{11}$ 的相对量较低, 导致衍射峰强度大大降低, 而未能检测到。在上述系列的铈钼磷氧化物样品中, XRD 的测定均未发现 Ce-P 复合氧化物。

2.3 红外光谱的测定

图 2 为样品的红外光谱图。前文的结果表明^[7], 对于金属氧化物在 900-1100 cm^{-1} 范围的红外吸收峰可归属为 $\text{M}=\text{O}$ 的伸缩振动, 而 CeO_2 在 400-1200 cm^{-1} 范围内基本上没有吸收。因此, 对于低 Ce 含量的 1 号和 2 号样品, 在图 2 中的 992、957 cm^{-1} 处的吸收峰可归属为 $\text{Mo}_2\text{P}_2\text{O}_{11}$ 中的 $\text{Mo}=\text{O}$ 的伸缩振动, 而当存在有 MoO_3 时, 也可归属为 MoO_3 中 $\text{Mo}=\text{O}$ 的伸缩振

动。873 cm^{-1} 处的强度最强的宽吸收谱带则是 $\text{Mo}_2\text{P}_2\text{O}_{11}$ 或 MoO_3 中, 每个 Mo 连接的三个末端氧原子 ($\text{Mo}(\text{O}_\text{末})_3$) 中 Mo-O 键的强吸收谱线。740 cm^{-1} 处的吸收峰应是 Ce-O-Mo 或 Mo-O-Mo 桥氧键振动吸收叠加的结果。在 700-400 cm^{-1} 之间的吸收峰归属于八面体结构中的 Mo-O 伸缩振动。对照文献结果^[8], P-O 键的伸缩振动在 819 cm^{-1} 产生吸收峰, 而 1090 cm^{-1} 左右的吸收峰则可归属于 P-O-P 桥氧键振动吸收的叠加^[7]。结合该两样品的 XRD 测定结果, 表明存在有 MoO_3 和 $\text{Mo}_2\text{P}_2\text{O}_{11}$ 。当样品中 Ce 的含量增加时, IR 图谱中除上述的吸收峰外, 还在 940、780、720 cm^{-1} 处出现吸收峰。对照文献结果^[8]可知这些吸收峰应是 Ce 与 Mo 形成的复合氧化物 $\gamma\text{-Ce}_2\text{Mo}_3\text{O}_{13}$ 的贡献。此外, 由图 2 也可看到, 随着样品中 Ce 的含量增加, P-O 键伸缩振动在 819 cm^{-1} 处产生的吸收峰相对强度下降, 表明样品中 P 的相对含量降低, 也即 $\text{Mo}_2\text{P}_2\text{O}_{11}$ 物相逐渐减少, 这一结果与 XRD 测定的结果一致。

2.4 紫外漫反射光谱的测定

紫外漫反射光谱可测定催化剂表面上金属离子的电荷转移及 $d-d$ 电子跃迁来确定金属离子的价态、配位对称性等。样品中含有 d 电子的金属元素如 Ce、Mo 的简单氧化物属于 n 型半导体, 其禁带宽度均在 2.9 eV 左右, 因此紫外漫反射光谱表现为峰顶位置是在 350 nm, 左右的吸收峰^[10,11]。铈钼磷氧化物体系的紫外漫反射光谱如图 3 所示, 所有样品均在 300-400 nm 处有逐渐升高并宽化的吸收峰, 可归属为含 Mo^{6+} 和 Ce^{4+} 离子的氧化物吸收峰的迭加, 表明样品表面 Mo 或 Ce 分别以 Mo^{6+} 、 Ce^{4+} 的价态存在。对于低价态 Ce 的氧化物如 Ce_2O_3 , 其禁带宽度为 6.0 eV, 图 3 中没有观察到 588 nm, 处有 Ce_2O_3 的特征吸收峰^[11], 结合 XRD 和 IR 的结果表明样品的体相及其表面上没有低价态的 Ce 离子存在。

2.5 X 光电能谱的测定

由表 1 可知在铈钼磷氧化物体系中, 组成为 Ce : Mo : P 等于 2 : 1 : 0.2 的 5 号样品的催

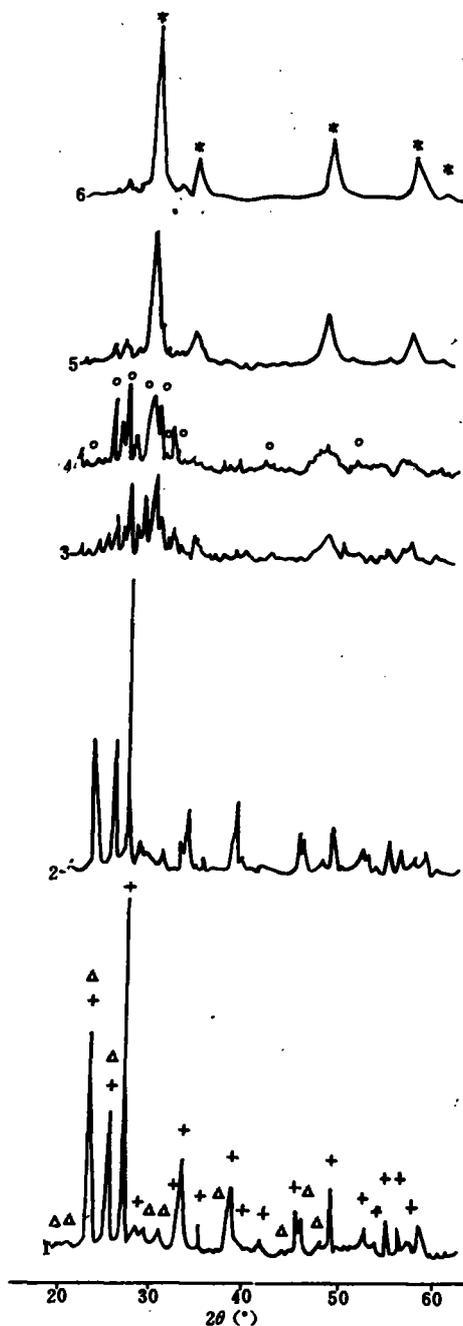


图 1 Ce-Mo-P 氧化物样品的 X 射线衍射图谱

Fig. 1 XRD patterns of Ce-Mo-P oxides

Symbols for the phases and the members of JCPDS cards are: +; MoO_3 (35-609); *; CeO_2 (34-349); O; $\gamma\text{-Ce}_2\text{Mo}_3\text{O}_{13}$ (31-322); Δ; $\text{Mo}_2\text{P}_2\text{O}_{11}$ (15-610)

化活性最好。X 光电能谱对该样品表面性质的考察表明： O_{1s} 在 530.4 eV 处有一能峰(图 4-a)，其位置是金属氧化物中氧阴离子的特征。元素 Mo 的 $3d_{3/2}$ 和 $3d_{5/2}$ 的两个能级(结合能 232.8、235.9 eV)分别为两个较尖锐的独立峰(图 4-b)，对照 MoO_3 和 $\gamma-Ce_2Mo_3O_{13}$ 的文献结果^[9,13]可确认为是 Mo^{6+} 离子的特征峰。样品中没有观察到 Mo^{5+} 等低价离子的信号，表明在催化剂表面上 Mo 是以 +6 价离子状态存在的，这与 XRD 中没有检测到低价态的钼化合物的结果一致。元素 P 的 $2p$ 能级结合能(图 4-c)为 134.8 eV，参考文献^[13]中 P_2O_5 的结果，样品表面上 P 的价态可以认为是 +5 价，结合 Mo 的价态分析和上述 XRD、IR 测定，样品中含有少量的 $Mo_2P_2O_{11}$ 物相。

属于 4f 族的过渡希土多属元素 Ce 的 XPS 能谱由于具有伴峰结构而显得较为复杂^[9,12-14]，由图 4-d 可见，电子结构为 $3d^94f^0$ 的 Ce^{4+} 的主要的 $3d_{5/2}$ 特征峰出现在 883.6 和 899.4 eV 处，以及在 120-125 eV 处的 $Ce(4d)$ 能峰(图 4-e)也表明了 Ce^{4+} 的存在。同时，在 901.4、917.2 eV 处的 $Ce3d_{5/2}$ 的能峰，则表明了部分 +4 价的元素 Ce 与 Mo 形成了 $\gamma-Ce_2Mo_3O_{13}$ ^[9]。图 4-d 中还出现强度微弱的结合能为 880.5、904.4 eV 的三价态 Ce 的 $3d_{3/2}$ 、 $3d_{5/2}$ 的特征峰，说明样品表面上 Ce^{3+} 离子极少，与上述 XRD、IR 和 UV-DRS 测定的结果相符。

对于甲苯氧化制苯甲醛反应，多组分复合氧化物的催化选择性比简单氧化物有明显的提高。由前文的讨论可知^[4,7]，在还原条件下铈钼催化剂表面上的 Mo^{6+} 和 Ce^{4+} 离子均能被部分还原成低价态的 Mo^{5+} 和 Ce^{3+} 。在反应中，甲苯分子在表面上吸附，使 Mo^{6+} 还原成 Mo^{5+} ， Ce^{4+} 与 Mo^{5+} 之间通过反应 $Ce^{4+} + Mo^{5+} \rightarrow Mo^{6+} + Ce^{3+}$ 发生电子转移，使 Mo^{5+} 恢复为 Mo^{6+} 而继续参与反应，从而催化活性得以提高。对照表 1 的结果，在铈钼催化剂中加入元素 P，催化活性得到了一定的改善。结合上述测定的结果，样品中不存在 +3 价的 Ce 的化合物，似可认为 P 的

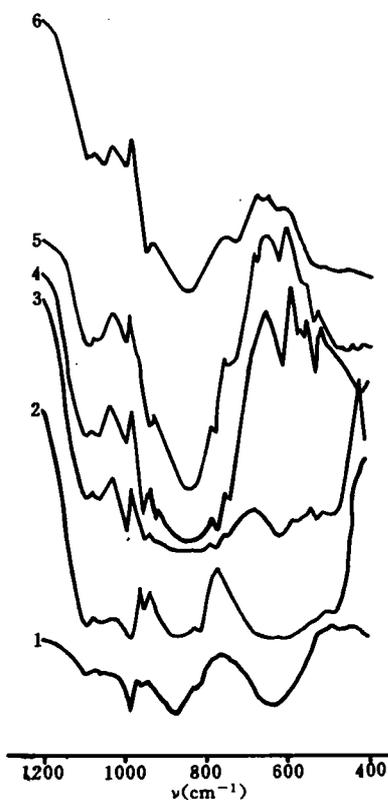


图 2 Ce-Mo-P 氧化物样品的红外光谱
Fig. 2 IR spectra of Ce-Mo-P oxides

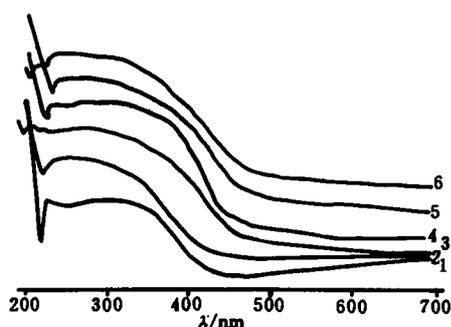


图 3 Ce-Mo-P 氧化物样品的紫外漫反射光谱
Fig. 3 UV-DR spectra of Ce-Mo-P oxides