

稀土对 Keggin 结构磷钼酸催化剂结构和性能的影响

陈敏* 郑小明

(浙江大学西溪校区催化研究所, 杭州 310028)

合成了具有 Keggin 结构的杂多酸催化剂。选用稀土元素 La、Ce、Pr 对催化剂进行掺杂, 考察了添加稀土前后的结构、热性能以及对异丁酸的吸附情况, 讨论了稀土的添加对催化剂结构和性能的影响。

关键词: 稀土 杂多酸 催化剂
分类号: O614.3

由于杂多酸化合物具有氧化物和分子筛的结构特点, 同时具有酸性和氧化还原性, 使之在理论研究和应用前景方面引起了广大科技工作者的广泛兴趣。尤其近年来, 杂多酸体系作为一种新型的多功能催化剂, 在工业催化上得到广泛的应用^[1-5]。有关直链烷烃在钒钼磷以及钒磷氧催化剂上的催化氧化反应的研究报道较多, 而对于杂多酸催化剂用于异丁酸选择氧化则研究得甚少, 有关探讨稀土元素的掺杂对杂多酸催化剂性能的影响的报导也较少, 本研究工作合成具有 Keggin 结构的杂多酸 $H_3PMo_{12}O_{40}$ 基础上, 选择添加稀土元素 La、Ce、Pr, 考察了稀土元素的掺杂对杂多酸催化剂的作用; 并通过 X 射线衍射、变温红外光谱、TG-DTA 等实验技术, 讨论了稀土的掺杂对磷钼酸杂多化合物结构和热稳定性的影响, 获得了一些有参考意义的结果。

1 实验部分

1.1 样品制备

取一定化学计量的钼酸铵溶于苯甲醇与还原剂异丁醇的溶液中, 搅拌均匀, 120℃ 回流 6h, 加入适量 H_3PO_4 , 及异丁醇继续回流 2h, 将产物过滤, 120℃ 过夜烘干备用。取已合成的样品加入适量水, 缓慢加入硝酸铈、硝酸镧和硝酸镨溶液(稀土硝酸盐的质量分数为 0.02%), 用 KAc, NaAc 水溶液调 pH 至 5~6, 过滤、重结晶, 即得到掺杂稀土的磷钼酸杂多催化剂。

1.2 样品物相鉴定

用日本理学 D/max-型 X 射线衍射仪测定样品的物相组成, Cu $K\alpha$ 辐射, 电压 40kV, 电流 40mA。

1.3 DTA-TG 测定

样品的热分析测试在 USA PE TG-DTA 综合热分析仪上完成。测量条件: 样品用量 10mg 左右, N_2 气氛, 升温速率 $20^\circ C \cdot min^{-1}$ 。

1.4 FT-IR 光谱

1.4.1 Keggin 结构测定在 Nicolet 560 E. S. P Magna 仪器上测定

将样品与 KBr 以约 1:200 的质量比混合, 碾磨至 μm 级大小。压片, 在常温常压下测定其 FT-IR 光谱。

1.4.2 异丁酸吸附和吡啶吸附的 FT-IR 光谱也在 Nicolet 560 E. S. P Magna 仪器上测定

将样品碾磨至 μm 级, 称取 40mg, 压成薄片, 置于窗片为 CaF_2 的红外样品池中。300℃ 抽空至 10^{-2} Torr, 保持 30min, 然后降至 50℃, 摄得样品光谱, 分别将异丁酸或吡啶蒸汽导入样品池中, 吸附 30min, 分别在 50℃, 100℃, 200℃, 300℃ 条件下抽空脱附 15min, 降温至 50℃ 摄谱。

2 结果与讨论

2.1 XRD 物相分析结果

图 1 是掺杂稀土元素 La、Ce、Pr 前后催化剂的

收稿日期: 2002-01-04。收修改稿日期: 2002-03-15。

浙江省教委自然科学基金资助项目(No. 19990120)。

* 通讯联系人。E-mail: minchen_zju@sohu.com

第一作者: 陈敏, 女, 43 岁, 副教授; 研究方向: 多相催化。

XRD 衍射结果。由图可见未加稀土元素的催化剂上已检测到 $H_3PMo_{12}O_{40}$ 的晶相 (特征谱线 d 值为 8.19, 3.34, 4.09) 以及 MoO_3 衍射峰, 掺杂稀土元素后, MoO_3 衍射峰明显变小, 同时 $H_3PMo_{12}O_{40}$ 的衍射峰明显变尖锐, 这表明稀土的添加促进了 MoO_3 物种的分散, 对 $H_3PMo_{12}O_{40}$ 的结构形成和完善有利。在图上未能检测到与 Pr, Ce, La 有关的特征衍射峰, 这与 Pr, Ce, La 稀土元素在 $H_3PMo_{12}O_{40}$ 杂多化合物体系中分散度较高有关, 相比较, 掺杂稀土 Ce 的样品对生成 $H_3PMo_{12}O_{40}$ 杂多化合物的影响最为明显, Pr 次之, La 最小。

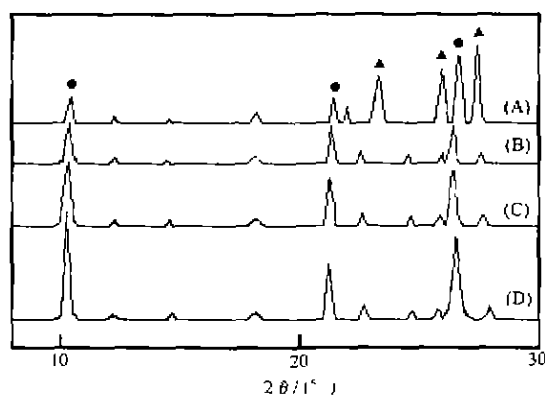


图 1 催化剂的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of catalysts

(A) Mo-P-O, (B) La/Mo-P-O,
(C) Pr/Mo-P-O, (D) Ce/Mo-P-O
●: $H_3PMo_{12}O_{40}$, ▲: MoO_3

同时由图 1 可以看出, 添加稀土 Pr, Ce, La 后, 表征 $H_3PMo_{12}O_{40}$ 杂多化合物的衍射峰的 2θ 位置有了一定的改变, 这可能由于离子半径比 Mo 大得多的稀土离子 Pr, Ce, La 的引入, 使杂多阴离子的结构发生一定程度的畸变所致。

2.2 Keggin 结构的测定和催化剂上异丁酸吸附结果

图 2 是添加稀土前后的催化剂的红外结构测定结果。图 2 表明, 在 $600 \sim 1000\text{cm}^{-1}$ 范围内, 各催化剂上均检测到了具有 Keggin 结构阴离子的特征吸收峰^[6], 分别归属为中心氧键 P-O, 端氧键 $M=O$ (M 为 Mo), 以及 M_2O_3 组内桥氧键、组间桥氧键 M-O-M 的振动吸收峰。同时, 样品 (B), (C), (D) 上较低波数方向的第一、第二特征吸收峰与未添加稀土的催化剂 (A) 相比, 没有明显位移, 而较高波数的第三、第四特征吸收峰, 出现了明显红移现象, 这是由于稀土

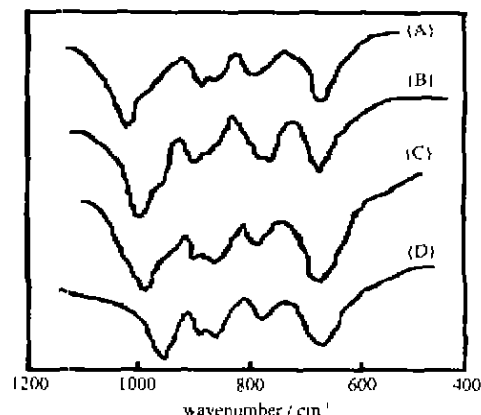


图 2 各催化剂的红外谱图

Fig. 2 IR spectra of catalysts

(A) Mo-P-O, (B) Pr/Mo-P-O,
(C) La/Mo-P-O, (D) Ce/Mo-P-O

元素配位后, 使 $Mo=O$ 的双键受到削弱, 导致红外谱图上特征峰震动频率降低, 这与文献报道相一致^[7], 这反映了稀土元素的添加对 Mo-O 之间的电子跃迁影响较大, 表明稀土离子的添加对磷钼杂多酸催化剂阴离子的电子结构有一定影响^[8], 相比较, 添加稀土的 (B), (C), (D) 样品中, 以掺杂 Ce 的样品红移程度为最大。由催化剂的 XRD 和红外结果不难分析, 掺杂稀土后的磷钼杂多酸催化剂中真正起作用的可能是杂多酸阴离子中的 Mo 和稀土元素 La, Ce, Pr。

我们制备的磷钼杂多酸催化剂拟用于异丁酸选择氧化制甲基丙烯酸反应, 考察反应物异丁酸在催化剂上的吸附方式, 对推测异丁酸氧化脱氢以及选择氧化反应机理, 具有重要的意义。图 3 是考察添加稀土前后的各催化剂对异丁酸吸附的红外谱图。图 3 表明了两方面的信息, 首先磷钼杂多酸吸附异丁

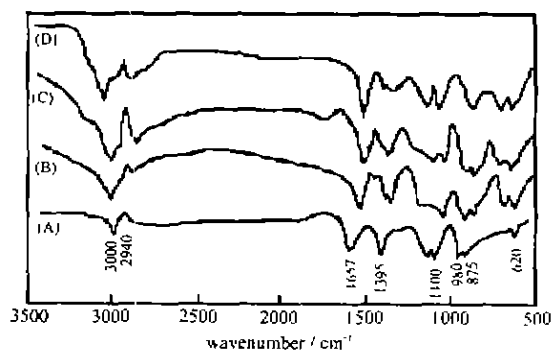


图 3 各催化剂上异丁酸吸附的红外谱图

Fig. 3 IR spectra of iso-butyrac acid adsorbed on catalysts

(A) Mo-P-O, (B) Pr/Mo-P-O,
(C) La/Mo-P-O, (D) Ce/Mo-P-O

酸后, 样品中表征 $\text{Mo}=\text{O}$ 的特征谱带由文献报道的 $191990, 1400\text{cm}^{-1}$ 红移到 $980, 1395\text{cm}^{-1}$ 附近, 同时在 2950cm^{-1} 附近的甲基上的 C-H 键伸缩振动吸收峰位移至 2940cm^{-1} , 这说明磷钼杂多酸对异丁酸有吸附作用, 而表征 O-Mo-O 键的振动吸收带 ($620, 875\text{cm}^{-1}$ 位置)^[9] 无明显变化, 从这一结果来看吸附位是催化剂中 $\text{Mo}=\text{O}$ 的端基 O 原子, 这种吸附有利于脱氢; 其次添加稀土元素 La、Ce、Pr 后, 除了以上红移现象更为明显外, 在 3000cm^{-1} 附近出现了较明显的 C-H 伸缩振动峰, 这表明添加稀土的催化剂, 除了促进 $\text{Mo}=\text{O}$ 的吸附作用外, 在甲基中的 C-H 键即 C-H 键的 C 端和 H 端也发生了异丁酸吸附, 这种吸附有利于 O 原子的嵌入^[10], 实验结果表明反应物异丁酸在添加稀土的具有 Keggin 结构的杂多酸催化剂上的主要吸附位是 $\text{Mo}=\text{O}$ 键, 同时在 M-O-M 键上也有一定的吸附。

2.3 催化剂的酸碱性能测定

Echigoya^[11] 研究了异丁酸在杂多酸催化剂上催化氧化的反应机理, 提出杂多酸的酸量和酸强度与产物的收率关系较大, 通过吡啶吸附 FT-IR 光谱我们测定了催化剂表面酸性。

图 4 是在室温下添加稀土 Ce 前后催化剂的吡啶吸附红外谱图。图中未加稀土的杂多化合物(A) 上吸收谱带在 $1450, 1581\text{cm}^{-1}$ 处出现特征峰, 这归属为 Lewis 酸位点; 同时还出现 $1630\text{cm}^{-1}, 1536\text{cm}^{-1}$ 特征峰, 该特征峰属 Brønsted 酸位点^[12], 但强度很弱, 表明杂多酸上同时有 L 酸和 B 酸二类中心, 但 B 酸中心弱得多。添加稀土 Ce 后的吡啶吸附曲线(B) 表明, 加入 Ce 后, 1630cm^{-1} 谱带位移到 1635cm^{-1} , 且强度也有增加, 1536cm^{-1} 的峰位置虽然未见改变, 但峰面积明显增大, 这表明稀土的掺杂对 B 酸

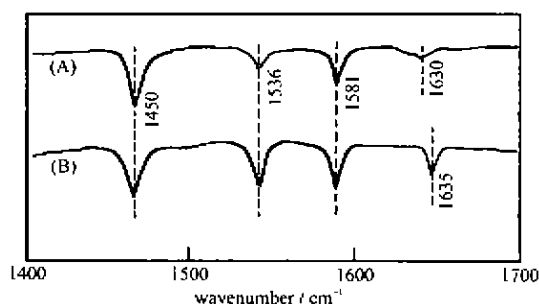


图 4 添加稀土前后的吡啶吸附 IR 谱图

Fig. 4 IR spectra of pyridine adsorbed on catalysts with or without rare earth

(A) Mo-P-O, (B) Ce/Mo-P-O

中心形成有利, 即掺杂稀土有着显著的酸碱性能调节作用。Centi 等人提出^[13] 钼钼磷杂多酸表面 B 酸酸量的增大, 能起到促进中间产物吸附和减小过度氧化的作用, 有利于提高生成产物的选择性, Bing 等提出^[14], 选择反应的氧化脱氢发生在 B 酸中心上, 由此看来, 添加稀土后的催化剂上 Brønsted 酸性位对异丁酸选择氧化反应是有利的。

2.4 热分析结果

杂多酸的热稳定性是影响其催化活性的重要性质, 研究杂多酸的热分解过程能为设计理想的催化剂提供依据。图 5 是添加稀土前后各催化剂的 DTA-TG 曲线, 由图可见各催化剂的 DTA 曲线在 100°C 附近和 430°C 附近出现两个吸热峰, 分别对应 TG 曲线的 $50^\circ\text{C} \sim 110^\circ\text{C}$ 的失重区和 $380^\circ\text{C} \sim 440^\circ\text{C}$ 的失重区, 从峰的归属来看, 第一吸热峰是样品中吸附水的脱去, 第二吸热峰和第二失重台阶对应为杂多化合物 $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 晶相的分解。由图 4 结果可见掺杂稀土元素的催化剂明显影响了磷钼杂多酸化合物的放热峰的峰温位置, 使磷钼杂多酸的最终分解温度逐步向高温方向移动, 各样品的分解容易程度为: $\text{La}/\text{Mo-P-O} > \text{Pr}/\text{Mo-P-O} > \text{Ce}/\text{Mo-P-O}$, 由此可以看出稀土元素的掺杂对保持磷钼杂多酸的晶相稳定有利。

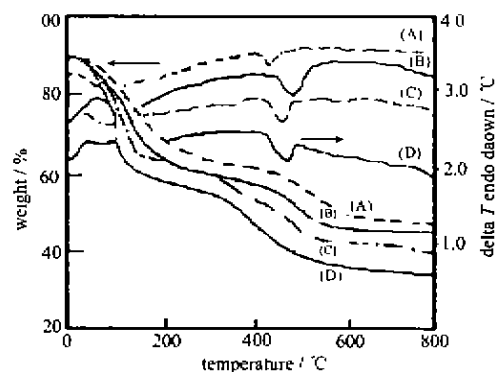


图 5 各催化剂的 DTA-TG 谱图

Fig. 5 DTA-TG patterns of catalysts

(A) Mo-P-O, (B) Ce/Mo-P-O,

(C) La/Mo-P-O, (D) Pr/Mo-P-O

分析掺杂三种不同稀土元素对钼磷杂多酸结构和热性能的影响, 不难发现与它们的电子性质有关。究其原因可能是稀土元素的 $4f$ 电子直接参与生成分子轨道, 或者杂多酸的阴离子的电子密度部分转移到稀土离子未充满的 s 轨道和 p 轨道, 使 La、Ce、Pr 离子与杂多酸阴离子存在弱的共价作用, 引

起结构和性质上的一些改变。而三种不同稀土元素中由于 Ce 的外层价电子与 Pr 和 La 的差别,影响到其与磷钼杂多酸中的 Mo 原子相结合的键能大小,使之容易与其相结合,从而引起结构上的变化^[15],另外由于 Ce 独特的储放氧性能,使之在三种不同稀土元素掺杂的催化剂中表现出较好的催化性能。

3 结 论

(1) 稀土元素的掺杂对保持钼磷酸杂多酸的晶相稳定有利。

(2) 稀土掺杂后的样品提高了杂多酸对反应物异丁酸的吸附能力,稀土的添加使催化剂组分间的相互作用增强,使 MO=O 键的键能减小,伸缩震动谱带发生红移,使催化剂更容易给出端基氧,这对提高选择性有利。

参 考 文 献

- [1] Misono M. *Appl Catal.*, **1990**, **64**, 1.
 [2] Cavani F. *Catal Today*, **1998**, **41**, 73.
 [3] XU Lin(许 林), HU Chang-Wen(胡长文), WANG En-Bo(王恩波) *Shiyou Huagong (Petrochemical Technology)*, **1997**, **26**, 632.
 [4] Kzhevnikov I. V. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **1995**, **37**, 311.
 [5] Centi G., Trifiro F., Enber J. R. et al *Chem. Rev.*, **1988**, **88**, 55.
 [6] WU Tong-Hao(吴通好), YANG Hong-Mao(杨洪茂), WANG Guo-Jia(王国甲) et al *Gaodeng Huaxue Xuebao (Chemical Journal of Chinese Universities)*, **1985**, **6**(13), 265.
 [7] ZHOU Bai-Bin(周百斌), SHAN Yong-Kui(单永奎), LIU Zong-Xu(刘宗绪) et al *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)*, **1992**, **8**(3), 315.
 [8] SHAN Yong-Kui(单永奎), LIU Zong-Xu(刘宗绪), ZHOU Hong-Li(周宏立) et al *Zhongguo Xitu Xuebao (Journal of the Chinese Rare Earth Society)*, **1989**, **7**(3), 5.
 [9] ZHONG Shun-He(钟顺和), GAO Feng(高峰), JIANG Shi-Ming(蒋世明) *Fenzi Cuihua (Journal of Molecular Catalysis (China))*, **2000**, **14**(2), 119.
 [10] TAO Yue-Wu(陶跃武), LING Yun(凌云), ZHONG Shun-He(钟顺和) *Cuihua Xuebao (Chinese Journal of Catalysis)*, **1999**, **20**(2), 129.
 [11] Akimoto M., Suchida Y. T., Sato K. et al *J. Catal.*, **1981**, **72**, 83.
 [12] Busca G., Centi G., Trifiro F. et al *J. Phys. Chem.*, **1986**, **90**, 1337.
 [13] Centi G., Golinelli G., Trifiro F. *Appl. Catal. (A)*, **1989**, **48**, 13.
 [14] Bing Z., Chuang K. T. *J. of Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1991**, **87**(22), 3695.
 [15] XU Guang-Xian(徐光宪) *Rare Earth. Vol. 3(稀土(下))*, Beijing: Metallurgy Industry Press, **1995**, p54) ~ 533.

Effect of Adding Rare Earth on Properties of Heteropolyacid with Keggin Structure

CHEN Min* ZHENG Xiao-Ming

(Institute of Catalysis, Zhejiang University, Xixi Campus, Hangzhou 310028)

In this study, the catalyst of heteropolyacid with Keggin structure was successfully synthesized. The influences of the rare-earth element La, Ce, and Pr used as additive in the catalysts has been studied by means of XRD, IR and TG-DTA technology. The results showed that the addition of rare earth to Mo-P-O heteropolyacid catalyst could improve its thermal stability and stabilizing the structure of H₃PMo₁₂O₄₀. However, iso-butyric acid can be adsorbed on surface of Mo-P-O heteropolyacid and it led to a strong adsorption after adding La, Ce and Pr.

Keywords: rare earth heteropolyacid catalyst