

负载型 $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂中晶格氧的丙烷氧化脱氢反应性能

赵小燕 许波连 范以宁*

(南京大学化学化工学院,教育部介观化学重点实验室,江苏省纳米技术重点实验室,南京 210093)

摘要: 采用 X 射线衍射(XRD),氢气程序升温还原(H_2 -TPR)和无氧脉冲反应评价等研究了 MoO_3 在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体表面的分散状态和负载型 $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂晶格氧物种的丙烷氧化脱氢反应性能。结果表明在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面 MoO_3 分散容量的实测值($4.73 \text{ Mo}^{6+}/\text{nm}^2$)与按照“嵌入模型”估算的理论分散容量($4.90 \text{ Mo}^{6+}/\text{nm}^2$)接近。在分散容量以下,键合在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面孤立的 Mo-O-Al 物种倾向于分散在相邻的空位上且通过 Mo-O-Mo 化学键相连形成聚合的表面 MoO_x 物种。随着 MoO_3 负载量增加, Mo-O-Al 键合方式逐步转变为 Mo-O-Mo 键合方式,钼离子周围的氧离子活性下降,导致丙烷氧化脱氢反应活性下降。超过分散容量以上的 Mo 离子以晶相形式存在。由于钼离子表面利用率下降,尤其是多层的晶相氧化钼表面 Mo-O-Mo 物种难以与载体表面铝离子键合,导致与钼离子相结合的氧离子可移动性下降、反应活性降低,催化剂的丙烷氧化脱氢反应活性急剧下降。

关键词: $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; 分散; 晶格氧; 丙烷; 氧化; 脱氢

中图分类号: O614.61⁺2; O614.3⁺2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)09-1489-05

Reactivity of Lattice Oxygen in Supported $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Catalysts for Oxidative Dehydrogenation of Propane

ZHAO Xiao-Yan XU Bo-Lian FAN Yi-Ning*

(Key Laboratory of Mesoscopic Chemistry of MOE, Jiangsu Provincial Key Laboratory of Nanotechnology,
School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093)

Abstract: The dispersion state and catalytic properties of molybdenum ions on the surface of $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts were studied by means of X-ray diffraction(XRD), H_2 Temperature-programmed reduction(H_2 -TPR) and pulse reaction test for propane oxidative dehydrogenation in absence of gaseous oxygen. It has been shown that the dispersion capacity of molybdenum oxide on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ is about $4.73 \text{ Mo}^{6+}/\text{nm}^2$ and this value is close to the theoretical value($4.90 \text{ Mo}^{6+}/\text{nm}^2$) estimated by “Incorporation Model”. When the loading of MoO_3 is below its dispersion capacity, the isolated Mo-O-Al species combined on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ surface is easily dispersed on the neighbor vacant site by Mo-O-Mo bond to form polymerized surface MoO_x species. With the increase of MoO_3 loading, the Mo-O-Al bond converts to Mo-O-Mo bond, and the reactivity of oxygen anions around Mo ion decreases, which leads to the decrease of activity for oxidative dehydrogenation of propane. When the MoO_3 loading is higher than the dispersion capacity, the excess Mo^{6+} ions form crystal phase, leading to the further decrease of activity for oxidative dehydrogenation of propane.

Key words: $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; dispersion; lattice oxygen ion; propane; oxidation; dehydrogenation

负载型钼氧化物用于催化低碳烷烃氧化脱氢反应已有大量研究^[1-6]。一般认为, $\text{C}_2\text{-C}_4$ 烷烃氧化脱氢

反应遵循 Mars-van Krevelen 循环机理^[1,5],即催化剂的晶格氧参与烷烃氧化脱氢反应,而部分还原的催

收稿日期:2008-04-26。收修改稿日期:2008-06-02。

国家重点基础研究发展计划(973)(No.2005CB221408),南京大学人才引进培养基金资助项目。

*通讯联系人。E-mail: ynfan@nju.edu.cn

第一作者:赵小燕,女,27岁,硕士研究生;研究方向:多相催化。

剂被气相氧重新氧化得以再生。因此,催化剂表面晶格氧状态与低碳烷烃氧化脱氢催化性能之间密切相关。已有研究结果表明,低负载量的 $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂表面分散态的二维 MoO_x 具有较高的烷烃氧化脱氢催化活性,负载量较高时形成晶相的 MoO_3 覆盖了催化剂表面分散态的钼氧物种,导致催化剂活性下降^[6]。 $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂表面分散态 Mo-O 物种的不同结合方式的氧物种的氧化脱氢活性是不同的, Mo-O-Al 的氧物种与丙烷氧化脱氢活性有关^[1,3],而端基 Mo=O 物种不是丙烷氧化脱氢的活性中心^[4]。过去的研究大多都是在有气相氧气参与反应的条件下进行的。本工作用无氧脉冲反应评价装置结合其它物理化学手段研究 $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂晶格氧物种的丙烷氧化脱氢反应性能与负载量之间的关系,为设计具有优良氧化脱氢性能的钼基氧化物催化剂提供参考信息。

1 实验部分

1.1 催化剂样品制备

称取所需的 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (A.R., 上海胶体化工厂), 加入 5 mL 的去离子水使之溶解。将 5 g $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体(抚顺石油化工研究院提供, 比表面为 $176 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) 浸渍在上述溶液中, 水浴蒸干后, 于 383 K 烘干, 研磨均匀, 置于马福炉中空气氛下 773 K 焙烧 4 h。

1.2 丙烷氧化脱氢反应性能评价

在自行组装的无氧脉冲催化反应装置上评价了负载型 $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂对丙烷氧化脱氢反应的反应性能。将催化剂粉末压片、破碎、过筛(20~40 目, $841\sim 420 \mu\text{m}$)。称取 0.3 g 催化剂颗粒, 置于 U 形石英反应管里。通入 He 气($30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) 升温至 773 K 预处理 2~2.5 h, 以置换、清洁系统和脱除催化剂表面可能的吸附氧, 然后通过六通阀脉冲进入除氧后的丙烷气体(每脉冲进样量为 $8.73 \mu\text{mol}$), 由 He 气载着流经催化剂床层进行反应。用 WL9790 气相色谱仪在线分析反应尾气, 色谱柱为 $4 \text{ mm} \times 5 \text{ m}$ GDX105 填充柱, 柱温 60 $^\circ\text{C}$, 热导检测器(TCD), 检测器温度 150 $^\circ\text{C}$ 。

1.3 催化剂表征

1.3.1 BET 比表面积测试

在 Micromeritics ASAP 2000 型比表面和孔径测定仪上采用氮气吸附进行。样品预先在 573 K 下活化, 并抽真空至 4 Pa, 然后在液氮温度为 77 K 下进

行比表面测试。

1.3.2 X-射线粉末衍射法(XRD)

所用仪器为 Philips XPert Pr X 射线衍射仪, $\text{Cu K}\alpha$ 射线($\lambda=0.15418 \text{ nm}$), Ni 滤波片滤波, 管压 40 kV, 管流 40 mA, 扫描速率: $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ 。计算不同负载量 $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 样品中 $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ (121) 面和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (400) 面两个衍射峰的相对强度 $I_{\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3(121)}/I_{\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(400)}$, 用外推法求 MoO_3 在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上的分散容量。

1.3.3 氢气-程序升温还原($\text{H}_2\text{-TPR}$)

用(H_2+Ar)混合气(含 H_2 5.0 %, Vol)流经催化剂, 催化剂用量 0.1 g, 气体流速 $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 升温速率为 $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$, 升温至 1273 K 后恒温, 热导池检测耗氢信号得 TPR 谱。

2 结果与讨论

图 1 为反应原料中无气相氧存在的条件下 $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂(MoO_3 负载量 $17.05 \text{ wt\%}$, $4.22 \text{ Mo}^{6+}/\text{nm}^2$ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) 的丙烷转化率与丙烯选择性。反应产物除检测到丙烷脱氢生成的丙烯, 还检测到 CO 、 CO_2 等完全氧化产物。从图 1 可见, 随脉冲进入催化剂床层的丙烷原料量增加, 丙烷转化率逐渐减少, 生成的丙烯选择性逐渐增加。第 10 个脉冲后, 丙烷转化率已很低, 表明催化剂几乎失活。以前 10 个脉冲进入的丙烷总转化率表示催化剂的反应活性, 以生成丙烯的摩尔数表示催化剂的丙烷脱氢活性, 结果示于图 2。在所采用的反应条件下, 单纯 MoO_3 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 对丙烷转化几乎无活性。从图 2 可见, 随 MoO_3 负载量增加, 丙烷转化活性和丙烯收率均大幅度增加, 这说明分散的钼氧物种具有较高的丙烷氧化脱氢活性。但是, 当 MoO_3 负载量超过 $6.69 \text{ Mo}^{6+}/\text{nm}^2$, 丙烷转化

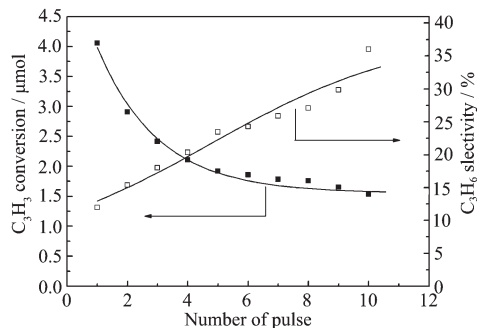


图 1 $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂($4.22 \text{ Mo}^{6+}/\text{nm}^2$)晶格氧的丙烷氧化脱氢反应性能

Fig.1 Reactivity of lattice oxygen in $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst($4.22 \text{ Mo}^{6+}/\text{nm}^2$) for oxidative dehydrogenation of propane

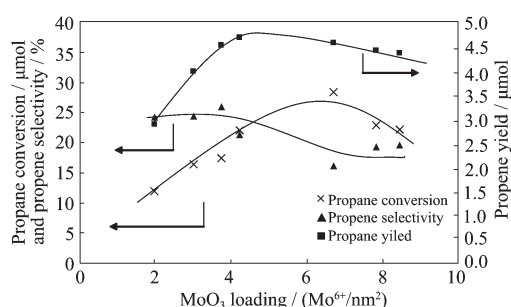


图2 不同负载量 $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂晶格氧的丙烷氧化脱氢反应性能

Fig.2 Reactivity of lattice oxygen in $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts with different Mo loadings for oxidative dehydrogenation of propane

活性和丙烯收率有所下降。值得注意的是,丙烷转化生成丙烯的选择性在 MoO_3 负载量低于 $4.0 \text{ Mo}^{6+}/\text{nm}^2$ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 变化不大,但超过此负载量,生成丙烯的选择性有明显下降。

图3为 $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的平均每个 Mo^{6+} 离子转化的丙烷量和生成的丙烯量。从中可看出,平均每个 Mo^{6+} 离子转化的丙烷量和生成丙烯量均随 MoO_3 负载量增加而逐渐下降,这说明 $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的丙烷氧化脱氢性能与催化剂组成密切相关。

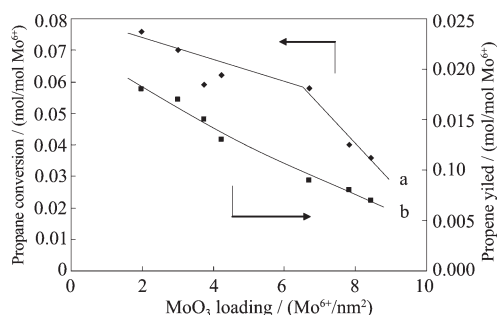
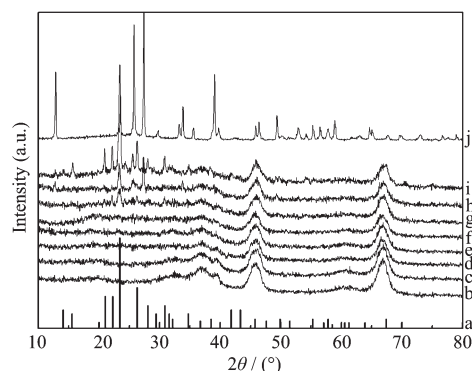


图3 不同 $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的丙烷氧化脱氢反应活性

Fig.3 Reactivity per Mo^{6+} of $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts with different Mo loadings for oxidative dehydrogenation of propane

为探讨 $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂组成与丙烷氧化脱氢性能之间的关系,研究了 $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂表面 Mo-O 物种的分散状态。图4给出了不同负载量 $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 XRD 谱图,当 MoO_3 负载量低于 $5.77 \text{ Mo}^{6+}/\text{nm}^2$ 时,仅观察到载体 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的晶相衍射峰,说明此时 MoO_3 高度分散在载体 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面。随负载量的进一步增加,观察到晶体 $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ 和 MoO_3 的衍射峰,且随 MoO_3 负载量增加而增强,说明此时 MoO_3 不能继续在载体表面分

散。为准确测定 MoO_3 在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上的分散容量,我们采用了 XRD 相定量分析方法,结果如图5所示。用外推法求 MoO_3 在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上的分散容量为 $4.73 \text{ Mo}^{6+}/\text{nm}^2$ 。研究载体表面 Mo-O 物种的分散状态,载体表面结构是一个不可或缺的重要因素。嵌入模型^[7,8]认为,离子型化合物在氧化物载体表面的分散是通过其金属阳离子嵌入载体表面的空位,与阳离子相伴的阴离子定位其上以保持电中性而实现的,据此离子型化合物在氧化物载体表面的分散容量与载体表面空位数密切相关。 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 具有缺陷尖晶石结构,其优先暴露面为(110)面存在八面体空位和四面体空位,密度分别为 $4.41 \text{ sites}/\text{nm}^2$ 和 $15.29 \text{ sites}/\text{nm}^2$ ^[9]。考虑到与 Mo 离子相伴的氧离子的屏蔽效应,按嵌入模型估算 MoO_3 在 $\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面的理论分散容量是 $4.90 \text{ Mo}^{6+}/\text{nm}^2$ ^[10],与上述采用 XRD 相



a: $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$; b: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; c: 1.98; d: 3.00; e: 3.73; f: 4.22; g: 5.77; h: 6.69; i: 7.83; j: MoO_3

图4 不同负载量($\text{Mo}^{6+}/\text{nm}^2$) $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂 XRD 图

Fig.4 XRD patterns of $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts with different MoO_3 loadings

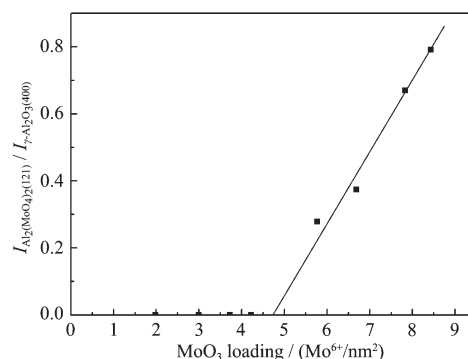


图5 不同 $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 XRD 相定量分析结果

Fig.5 XRD quantitative analysis result of $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts

定量分析法测得的分散容量 $4.73 \text{ Mo}^{6+}/\text{nm}^2$ 基本一致。

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体表面负载的 Mo-O 物种依 Mo 负载量的不同可以多种形式存在如孤立 MoO_x 物种、多聚 MoO_x 物种和晶相 MoO_3 [3]。我们认为,很低负载量的 $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上钼离子主要以孤立 MoO_x 物种形式位于 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面的八面体和四面体空位上,在 Mo-O-Al 三者之间存在化学键合作用(如图 6-I 所示),催化剂表面的这种 Mo-O-Al 物种可能是丙烷氧化脱氢的主要活性物种。在分散容量以下,随 Mo 离子负载量增加,即使 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面仍有一些空位未被 Mo 离子占据,但孤立 MoO_x 物种可能比较倾向于分散在相邻的空位上且通过 Mo-O-Mo 化学键相连形成聚合的 MoO_x 物种(如图 6-II 和 6-III 所示)。

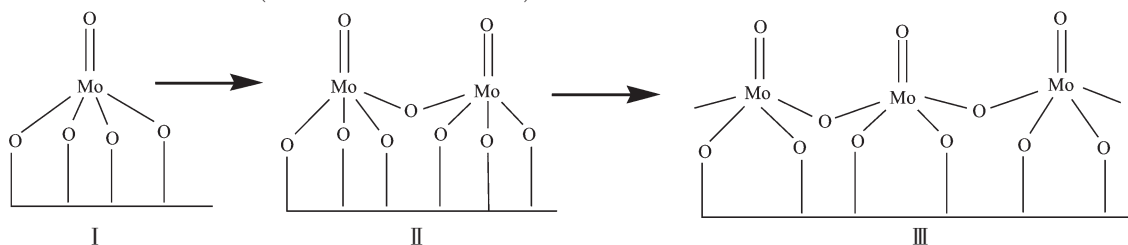


图 6 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体表面 MoO_3 分散示意图

Fig.6 Schematics of dispersed MoO_3 on the surface of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

为进一步说明负载型 $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂表面钼离子的结合方式与丙烷氧化脱氢反应性能之间的关系,考察了 $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂金属阳离子的可还原性。 $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂 H_2 -TPR 图示于图 7,单纯 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 在 1000 K 以下无明显的耗氢信号,而单纯 MoO_3 在 1010 K 和 1170 K 有 2 个还原峰。与 MoO_3 相比,负载型 $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的起始还原温度都明显低于晶相 MoO_3 的起始还原温度,这表明 MoO_3 与载体的相互作用改变了六价钼离子的还原历程,使得钼离子易于还原,导致负载型 $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂对丙烷氧化脱氢反应具有较优良的催化性能。在分散容量以下,随 MoO_3 负载量增加, $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂 TPR 图峰顶温度变化不大,但还原峰谱线在高温端有所宽化。如前所述,在分散容量以下, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面孤立 MoO_x 物种倾向于分散在相邻的表面空位上且通过 Mo-O-Mo 化学键相连形成多聚 MoO_x 物种。随着 Mo-O-Al 化学键数目减少,移去钼离子周围的氧离子变得较为困难。由于氧物种的活泼性较低,丙烷氧化脱氢反应活性逐渐下降。在分散容量以上, $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂 TPR 图上 945 K 出现了一个新的还原峰,且该峰面积随 MoO_3

图 5 给出了随负载量增加 MoO_3 在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面逐渐聚合的示意图。由于多聚 MoO_x 物种的存在着 Mo-O-Mo 键合方式,这种表面物种的丙烷氧化脱氢活性低于仅与表面 Al 离子键合的 Mo-O-Al 物种,故在分散容量以下随 Mo 离子负载量增加,催化剂的丙烷氧化反应活性逐渐下降,如图 3a 中的第一条直线所示。而在分散容量以上的 $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂表面,所增加的 Mo 离子主要是通过 Mo-O-Mo 化学键相连形成多层的晶相 MoO_3 。晶相 MoO_3 的形成一方面无疑会导致 Mo 离子表面利用率下降,另一方面晶相 MoO_3 表面的 MoO_x 物种仅有 Mo-O-Mo 化学键而无 Mo-O-Al 化学键,故随 Mo 离子负载量增加,催化剂的丙烷氧化反应活性急剧下降,如图 3a 中的第二条直线所示。

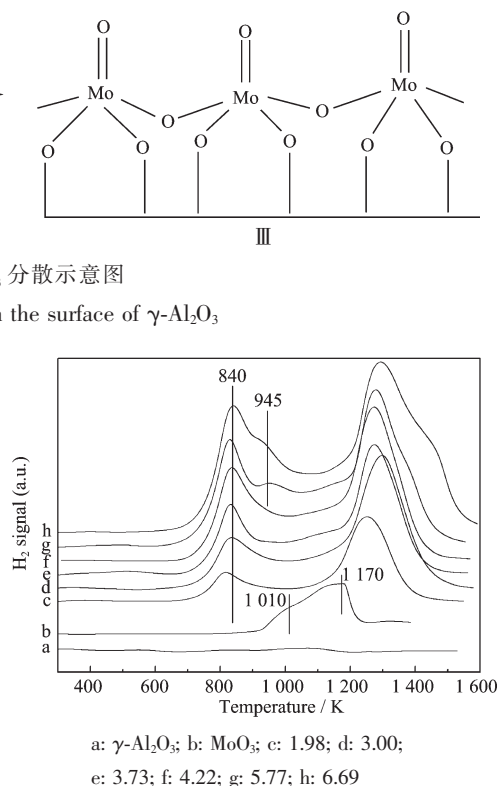


图 7 不同负载量($\text{Mo}^{6+}/\text{nm}^2$)的 $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 H_2 -TPR 图

Fig.7 H_2 -TPR profiles of $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts with different MoO_3 loadings

负载量增加而逐渐增加。由于 Mo-O-Mo 化学键相连的氧物种的活泼性比 Mo-O-Al 的氧物种的活泼性更低,丙烷氧化脱氢反应活性急剧下降。显然, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面不同结合方式的钼离子移去氧离子难易程度不同而具有不同的丙烷氧化脱氢反应活性。具有优良的丙烷氧化脱氢反应活性的 $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂应

包含较多孤立的 Mo-O-Al 物种。

3 结 论

(1) 在分散容量以下, 键合在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面孤立的 Mo-O-Al 物种比较倾向于分散在相邻的空位上且通过 Mo-O-Mo 化学键相连形成聚合的表面 MoO_x 物种。随着 MoO_3 负载量增加, Mo-O-Al 键合方式逐步转变为 Mo-O-Mo 键合方式, 钼离子周围的氧离子活泼性下降, 导致丙烷氧化脱氢反应活性下降。

(2) 超过分散容量以上的 Mo 离子以晶相形式存在。由于钼离子表面利用率下降, 尤其是多层的晶相氧化钼表面 Mo-O-Mo 物种难以与载体表面铝离子键合, 导致与钼离子相结合的氧离子可移动性下降、反应活泼性降低, 催化剂的丙烷氧化脱氢反应活性急剧下降。

参考文献:

- [1] Heracleous E, Machili M, Lemonidou A A, et al. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2005**, **232**:29~39
- [2] Heracleous E, Lemonidou A A, Lercher J A. *Appl. Catal. A*, **2004**, **264**:73~80
- [3] Christodoulakis A, Heracleous E, Lemonidou A A, et al. *J. Catal.*, **2006**, **242**:16~25
- [4] Abello M C, Gomez M F, Casella M, et al. *Appl. Catal. A*, **2003**, **251**:435~447
- [5] Abello M C, Gomez M F, Ferretti O. *Appl. Catal. A*, **2001**, **207**:421~4319
- [6] Chen K, Xie S, Bell A T, et al. *J. Catal.*, **2001**, **198**:232~242
- [7] Chen Y, Zhang L F. *Catal. Lett.*, 1992, 12:51~62
- [8] DONG Lin(董 林), CHEN Yi(陈 懿). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2000**, **16**(2):250~260
- [9] Conzalez J J, Schmeiber D. *Surf. Sci.*, **1991**, **250**:59~70
- [10] LIU Ying-Jun(刘英骏), XIE You-Chang(谢有畅), XIE Gang(解 刚), et al. *Chin. J. Catal. (Cuihua Xuebao)*, **1985**, **6**(2): 101~106