

# (K, Mo)Y 分子筛中钼组分的 EXAFS 研究\*

叶树集, 韦世强<sup>a</sup>, 孟明, 卞国柱, 姜明<sup>\*\*</sup>(中国科学技术大学 化学物理系, <sup>a</sup> 国家同步辐射实验室, 合肥 230026)

**摘要:** 应用同步辐射 Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS) 技术研究固态法制备的 KHM<sub>o</sub>Y 分子筛的氧化态和硫化态样品以及硫化态 KHY/MoO<sub>3</sub> 样品中钼组分的局域配位环境结构, 并与 KHM<sub>o</sub>Y 和 KHY/MoO<sub>3</sub> 样品催化加氢活性结果进行对照。结果表明, 随原子比 (K+2Mo)/Al 的变化, 钼原子周围的配位环境有显著的差异。当 (K+2Mo)/Al < 1 时, KHM<sub>o</sub>Y 和 KHY/MoO<sub>3</sub> 硫化后, 钼组分主要以 MoS<sub>2</sub> 小原子簇分散在分子筛超笼中; (K+2Mo)/Al > 1 时, 钼组分则有两种存在环境, 即分子筛超笼中的和分子筛外表面的钼组分。分子筛超笼中的 MoS<sub>2</sub> 原子簇的催化加氢合成醇选择性较高; 分子筛外表面的 MoS<sub>2</sub> 微小颗粒的尺寸相对于超笼中的要大许多, 其合成醇选择性较低。

**关键词:** EXAFS; 固态离子交换; Y 分子筛; 钼组分

中图分类号: O634.36

文献标识码: A

## 1 引言

钼系催化剂广泛应用于有机合成和石油化工领域, 由于钼的电负性较大, 缺乏能够稳定存在于水溶液中的简单钼或钼氧离子, 用常规水溶液方法难以将其引进分子筛中, 因而通常将其制备成  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 负载型钼催化剂<sup>[1]</sup>。但在反应气氛下, 利用固态离子交换反应方法可将钼组分引进分子筛, 制备成含钼组分分子筛催化剂<sup>[2,3]</sup>。与负载在 SiO<sub>2</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体的钼催化剂比较, 碱金属-Mo-Y 分子筛具有两个特点: 一是碱金属离子直接占据分子筛笼中阳离子位, 与载体有较强的作用, 改变了笼中的电学和化学性质, 形成所谓的碱性分子筛, 和一般添加碱金属组分调变催化剂酸碱性有所区别; 二是分子筛具有高度规则的孔结构, 活性组分所处环境将会影响催化剂性能, 因此碱金属-Mo-Y 分子筛催化剂性能有别于一般负载型钼催化剂<sup>[3]</sup>。本文在研究 (K, Mo)Y 分子筛催化剂催化性能基础上, 应用同步辐射 EXAFS 技术研究了固态法制备的 KHM<sub>o</sub>Y 分子筛的氧化态和硫化态样品以及硫化态 KHY/MoO<sub>3</sub> 样品中钼组分的局域配位环境结构, 并与 KHM<sub>o</sub>Y 和 KHY/MoO<sub>3</sub> 样品催化加氢活性结果进行对照。

## 2 实验部分

将 NaY (Degussa, Si/Al 原子比 2.5, 分子式为 Na<sub>56</sub>Al<sub>56</sub>Si<sub>138</sub>O<sub>384</sub>) 在 0.1 mol/L NH<sub>4</sub>Cl 溶液中交换 10 次得到 NH<sub>4</sub>Y (98%)。据 NH<sub>4</sub>Y 的铝含量, 按 K/Al 原子比 0.8 混合 KCl 和 NH<sub>4</sub>Y, 以 1°C/min 的速率将其加热至 150°C, 2 h 后继续加热至 400°C, 并焙烧 10 h 得到固态交换样品 KHY。再按 Mo/Al 比为 0.09 和 0.18 混合 KHY 和 MoO<sub>3</sub>, 在 H<sub>2</sub> 气氛 (40 mL/min) 中以

\* 国家自然科学基金资助项目 (29873044)。

\*\* 通讯联系人。

收稿日期: 2000-05-15; 修回日期: 2000-07-21。

1°C/min 的速率将其加热至 150°C, 2 h 后再加热至 450°C, 其间, 于 400°C 时切换成 H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O 饱和蒸汽, 于此气氛下焙烧 10 h 得到固态制备 KHMoy。

KHY 与 MoO<sub>3</sub> 的机械混合物记为 KHY/MoO<sub>3</sub>, 以 H<sub>2</sub> (30 mL/min) 通过 0°C 的 CS<sub>2</sub>, 在 400°C 分别硫化 KHMoy 和 KHY/MoO<sub>3</sub> 样品 6 h, 得到相应的硫化态 SKHMoy 或 SKHY/MoO<sub>3</sub>。

EXAFS 实验在北京正负电子对撞机同步辐射装置 (BSRF) 4W1B 光束线上的 EXAFS 实验站进行, 储能环能量 2.2 GeV, 以透射法在室温下测试粉末样品上 Mo K 边吸收 EXAFS 谱, 能量扫描范围 19.7 ~ 21 keV, 充 Ar 电离室为探测器, 平均电流约为 50 mA, 双晶 Si(111) 单色器。用中科院物理所陆坤权研究员提供的 EXAFS 计算程序处理数据, 以商品 Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O、MoO<sub>3</sub>、MoS<sub>2</sub> 为标样, 根据文献给出的结构参数<sup>[4-6]</sup>, 求出 Mo-O、Mo-S 和 Mo-Mo 的振幅和相移校正, 以此求出未知样品的结构参数。

### 3 结果和讨论

利用标准的 EXAFS 数据分析方法<sup>[7]</sup>, 图 1~3 为 MoO<sub>3</sub>, MoS<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, K-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, KHMoy, 和 KHY/MoO<sub>3</sub> 样品的 K 吸收谱曲线经背景扣除、μ<sub>0</sub> 拟合、E→k 转换并加权后得到的 EXAFS 函数 χ(k)k<sup>3</sup>, 再通过 Fourier 变换后得到的径向结构函数图 (RDF), 图中的键长未经过标样校正。

标样 Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> 和 MoS<sub>2</sub> 的径向分布函数 RDF 中, Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> 的 Mo-O 配位峰在 0.133 nm, MoS<sub>2</sub> 的 Mo-S 和 Mo-Mo 配位峰分别在 0.192 和 0.286 nm, 经标样校准后的标准配位数和配位距离见表 1。

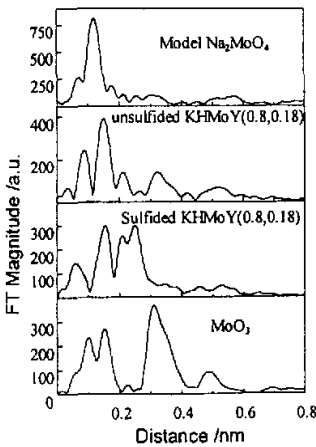


图1 Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>、MoO<sub>3</sub>、KHMoy 和 SKHMoy 径向分布函数

Fig. 1 RDFs of Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, MoO<sub>3</sub>, KHMoy and SKHMoy

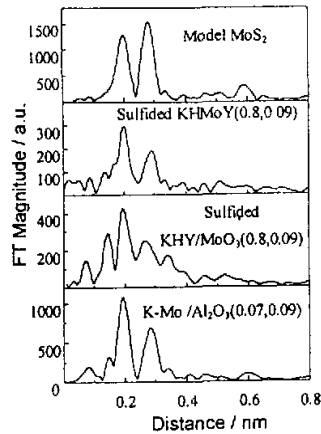


图2 MoS<sub>2</sub>、SKHMoy、SKHY/MoO<sub>3</sub> 和 K-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 径向分布函数

Fig. 2 RDFs of MoS<sub>2</sub>, SKHMoy, SKHY/MoO<sub>3</sub> and K-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

在  $\text{MoO}_3$  的径向分布函数 RDF 中(见图 1), 在 0.110、0.165 和 0.320 nm 处有 3 个配位峰存在, 前两个峰对应于 Mo-O 配位层, 后一峰包含距离较远的 Mo-O 和 Mo-Mo 配位峰。与  $\text{MoO}_3$  样品比较, 未硫化的  $\text{KHMoy}(0.8, 0.18)$  的配位峰形状(见图 1)有很大差别, Mo-O 的第一配位强峰向大  $R$  值方向移动了 0.04 nm 左右, 即移到 0.155 nm 处, 说明大部分钼原子已交换进入分子筛孔道中; 同时在 0.10 nm 左右还存在一个次强配位峰, 说明尚有部分钼组分处于分子筛外表面, 其结构近似于  $\text{MoO}_3$  物种。表 1 的结果进一步说明, 未硫化的  $\text{KHMoy}(0.8, 0.18)$  样品的 Mo-O 配位距离为 0.199 nm, 其键长既不同于  $\text{MoO}_3$  标样也有别于  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  标样, 表明大部分钼物种不可能存在于分子筛的外表面, 而是迁移入分子筛超笼中或占据的分子筛骨架氧配位的八面体空隙, 我们将  $\text{MoO}_3$  通过固态反应引入  $\text{NaHY}$  后, 也观察到分子筛笼内  $R$  为 0.203 nm 的 Mo-O 配位峰存在<sup>[3]</sup>, 这进一步说明  $\text{KHMoy}(0.8, 0.18)$  样品的 Mo-O 配位距离变化原因是 Mo 组分已迁入分子筛笼中, 而不是 Mo 组分在分子筛外表面高度分散所致。

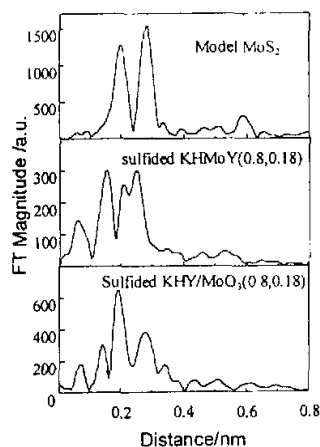


图3 SKHMoy, SKHY/MoO<sub>3</sub> 和 MoS<sub>2</sub> 径向分布函数

Fig.3 RDFs of SKHMoy, SKHY/MoO<sub>3</sub>, and MoS<sub>2</sub>

表 1 钼组分分子筛催化剂的 EXAFS 拟合结果  
Table 1 Fitting results for the molybdenum zeolite catalysts from EXAFS data

Sample	Shell	$N$	$R/\text{nm}$
Model $\text{Na}_2\text{MoO}_4$	Mo-O	4.0	0.176
Model $\text{MoS}_2$	Mo-S	6.0	0.241
	Mo-Mo	6.0	0.316
SKHMoy(0.8, 0.09)	Mo-S	4.0	0.243
	Mo-Mo	5.0	0.315
SKHY/MoO <sub>3</sub> (0.8, 0.09)	Mo-S	3.3	0.245
	Mo-O	1.5	0.198
	Mo-Mo	3.0	0.311
KHMoy(0.8, 0.18)	Mo-O	5.2	0.199
SKHMoy(0.8, 0.18)	Mo-S	4.5	0.247
	Mo-O	0.5	0.200
SKHY/MoO <sub>3</sub> (0.8, 0.18)	Mo-S	4.1	0.244
	Mo-O	0.8	0.198

对于硫化态  $\text{KHMoy}(0.8, 0.09)$  和  $\text{KHY/MoO}_3(0.8, 0.09)$  (括弧中的值分别代表 K/Al 和 Mo/Al 原子比) 样品, 其  $(K + 2\text{Mo})/\text{Al}$  为 0.98, 均低于分子筛  $\text{NH}_4\text{Y}$  中的羟基质子的计量交换

值。前者的钼组分相对容易被硫化还原,表现在其 RDF 上未被还原的 Mo-O 配位峰较低(图 2),且 Mo-Mo 配位数较高,为 5.0(表 1), Mo-S 和 Mo-Mo 拟合配位距离与标样 MoS<sub>2</sub> 的很接近,但配位数相对 MoS<sub>2</sub> 标样要小,说明 KHMoy(0.8, 0.09)硫化后,钼组分主要以微小晶粒分散在超笼中。红外测试观察到分子筛羟基谱带(3645 和 3542 cm<sup>-1</sup>)已变得很微弱<sup>[3]</sup>,这也表明钼组分已迁入分子筛笼内。而对硫化态 KHY/MoO<sub>3</sub>(0.8, 0.09),最近邻配位中不但有 Mo-S 和 Mo-Mo 配位,还在 0.150 nm 处出现了 Mo-O 配位峰,表明硫化过程中,有部分钼组分迁移入分子筛超笼中或占据的分子筛骨架氧配位的八面体空隙,并与分子筛骨架氧配位,与骨架氧配位的钼组分不易被硫化。

对 KHMoy(0.8, 0.18)(图 1 和图 3),其(K+2Mo)/Al 为 1.16,硫化前,钼组分部分进入分子筛笼中,部分处于分子筛外表面。硫化后,与骨架氧配位的钼组分不易被硫化,但因其钼含量相对较高,被硫化的钼组分(包括笼内钼组分和笼外钼组分)较 KHMoy(0.8, 0.09)多。

对 KHY/MoO<sub>3</sub>(0.8, 0.18)(图 3)混合物,硫化后,Mo-O 配位峰较小,Mo-S 峰较高,与硫化态 KHY/MoO<sub>3</sub>(0.8, 0.09)比较,峰形相似,但因前者的钼含量相对较高,因而硫化态 KHY/MoO<sub>3</sub>(0.8, 0.18)处于分子筛外表面的 MoS<sub>2</sub> 晶粒较硫化态 KHY/MoO<sub>3</sub>(0.8, 0.09)多。

从图 2 看,与硫化态 MoO<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0.07, 0.09)(括弧中的值分别代表 K/Al 和 Mo/Al 原子比)比较,硫化态 KHMoy 和 KHY/MoO<sub>3</sub> 的 Mo-S 和 Mo-Mo 配位峰幅度较小,表明 MoS<sub>2</sub> 在分子筛中的无序程度较高。

从样品制备过程来看,焙烧 NH<sub>4</sub>Y 和 KCl 混合物(K/Al 原子比为 0.8)即发生固态离子交换反应得到 KHY,IR 光谱测试表明 NH<sub>4</sub>Y 中约 80% 的羟基质子被 K<sup>+</sup> 交换<sup>[9]</sup>。H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O 气氛中高温焙烧 KHY/MoO<sub>3</sub> 混合物,MoO<sub>3</sub> 首先和 H<sub>2</sub>O 作用形成 MoO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>,再和 H<sub>2</sub> 反应产生体积较小的 (MoO)<sup>2+</sup> 并交换分子筛中羟基质子,形成阳离子位的钼物种,按羟基质子交换容量,当(K+2Mo)/Al 原子比小于 1 时,分子筛中羟基质子被 K<sup>+</sup> 和钼氧离子交换,IR 测试表明钼组分主要处于分子筛超笼中<sup>[3]</sup>;对 KHY/MoO<sub>3</sub> 混合物,硫化会使其分散,并有相当部分钼组分进入分子筛结构中。

此外,催化剂反应性能测试表明,钼组分所处环境对催化剂性能有显著的影响。表 2 给出用量为 0.5 mL (0.30~0.35 g),反应压力 4.0 MPa,温度 300℃,空速 4800 h<sup>-1</sup> 的硫化态 KHMoy 和 KHY/MoO<sub>3</sub>(0.28~0.48 mm)催化剂上 CO 加氢反应 15 h 并收集产物 3 h 分析得到的活性数据,表中同时给出对 K-Mo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的测试结果以作比较。

表 2 硫化态(K, Mo)Y 的 CO 催化加氢活性  
Table 2 Performances of the sulfided (K, Mo) Y catalysts for CO hydrogenation

Sample	Conversion%	ROH selectivity/%					C <sub>1</sub> OH/ C <sub>2</sub> +OH	Alcohol STY g (L·h) <sup>-1</sup>	HC STY g (L·h) <sup>-1</sup>
		Total	MeOH	EtOH	PrOH	BuOH			
KHMoy(0.8, 0.09)	2.20	83.3	20.2	18.3	15.5	29.3	0.32	24.3	3.12
KHY/MoO <sub>3</sub> (0.8, 0.09)	3.23	78.8	37.1	24.6	7.0	9.4	0.89	30.4	5.8
KHMoy(0.8, 0.18)	3.14	67.0	33.4	19.7	5.3	8.6	0.99	28.2	8.70
KHY/MoO <sub>3</sub> (0.8, 0.18)	2.18	51.7	12.8	7.4	14.6	17.0	0.33	15.0	9.0
K-Mo/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>[10]</sup>	3.20	39.5	24.4	11.2	2.7	1.2	1.62	19.1	15.8

从表 2 看出, (K, Mo)Y 合成醇选择性明显高于 K-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 且醇产物不符合 Schulz-Flory (SF) 分布规律, 另外 KHMoy(0.8, 0.09) 与 KHY/MoO<sub>3</sub>(0.8, 0.09) 的醇选择性较 KHMoy(0.8, 0.18) 与 KHY/MoO<sub>3</sub>(0.8, 0.18) 高出 10% 以上。一般硫化钼基催化剂上, CO 加氢合成醇醇产物符合 SF 分布规律, 反应过程中 CO 插入吸附的烷基物种而形成酰基中间物, 生成直链低碳混合醇。

在 KHY 制备过程中, K<sup>+</sup> 直接进入分子筛超笼和  $\beta$  笼交换羟基质子, 在以后钼组分的引进过程中, 已交换进入超笼的 K<sup>+</sup> 可继续扩散进入小笼交换其中的羟基质子, 而钼组分主要处于超笼中<sup>[3]</sup>。因此视 (K+2Mo)/Al 不同, 钼可有两种不同环境, 当 (K+2Mo)/Al < 1 时, 钼组分主要交换 KHY 中剩余的羟基质子, 形成超笼中的钼组分; 当 (K+2Mo)/Al > 1 时, 将有部分钼组分不能进入分子筛笼结构内, 而是分散在其外表面, 形成笼外环境的钼组分。超笼中的钼组分在硫化还原过程中形成笼内高度分散的 MoS<sub>2</sub> 微晶, 由于分子筛笼效应的影响, 结果醇选择性大大提高, 且醇产物分布偏离 SF 分布(表 2 中 KHMoy(0.8, 0.09) 和 KHY/MoO<sub>3</sub>(0.8, 0.09)); 笼外钼组分的催化作用与其它载体如  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上的钼活性组分相同, 对 KHMoy(0.8, 0.18) 和 KHY/MoO<sub>3</sub>(0.8, 0.18), 部分钼组分处于笼外环境, 部分处于笼内环境, 因而其醇选择性有所下降。可见从 EXAFS 获得 KHMoy 和 KHY/MoO<sub>3</sub> 样品的结构参数能很好地用于解释其催化加氢合成醇选择性的规律。

#### 参 考 文 献

- [1] Reddy B M, Chowdhury B. *J. Catal.*, 1998, **179**: 413
- [2] Yao Jianlong (姚建龙), Xu Song (徐松), Huang Minming (黄敏明). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 1993, **6**: 143
- [3] Ye Shuji (叶树集), Jiang Ming (姜明), Li Zhongrui (李忠瑞), et al. *Chin. J. Catal.* (催化学报), 1998, **19**: 268
- [4] Lagarde P, Dexpert H. *Adv. Phys.*, 1984, **33**: 567
- [5] Mensch C T J, Veen H A R, Wingerden B, et al. *J. Phys. Chem.*, 1988, **92**: 4961
- [6] Hayden T F, Dumesic J A. *J. Catal.*, 1987, **105**: 299
- [7] Sayers D E, Bunker B A. *X-ray Absorption, Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*, Koningsberger D C, Prins R (Eds), Wiley (New York), 1988: 211
- [8] Wei Shiqiang (韦世强), Wang Qiwu (王其武), Huang Minming (黄敏明), et al. *Chin. Sci. Bull.* (科学通报), 1995, **40**: 520
- [9] Jiang Ming (姜明), Ye Shuji (叶树集), Shan Shaochun (单绍纯), et al. *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 1997, **19**: 377
- [10] Li Zhongrui (李忠瑞), Jiang Ming (姜明), Fu Yilu (伏义路). *Chin. J. Fuel Chem. Technol.* (燃料化学学报), 1997, **25**: 266

## Study of Molybdenum Components in (K, Mo) Y - zeolites by EXAFS

Ye Shuji, Wei Shiqiang\*, Meng Ming, Bian Guozhu, Jiang Ming\*\*

(Department of Chemical Physics, a. National Synchrotron Radiation  
Laboratory, University of Science & Technology of China, Hefei 230026)

**Abstract** The local structures of the oxidic and sulfided molybdenum loaded KHM<sub>o</sub>Y zeolites prepared by solid - state reaction and the sulfided mixtures of KHY/MoO<sub>3</sub> have been investigated by EXAFS. The alcohol synthesis of CO hydrogenation is used to characterize catalytic performance for the sulfided (K, Mo)Y catalysts which is well explained by the EXAFS results. The results indicate that the local structures of Mo(VI) species depend on the atomic ratio of (K + 2Mo)/Al. At the ratio of (K + 2Mo)/Al lower than the exchange capacity, i. e. , 1, the molybdenum species are completely dispersed into the supercages of the zeolites as small atomic cluster of MoS<sub>2</sub>. At the ratio of (K + 2Mo)/Al larger than 1, the molybdenum species could exist in two phases, including both inside and outside of the zeolite supercages. Moreover, the size of MoS<sub>2</sub> located at the out - surface of the zeolite supercages is much larger than the one in the zeolite supercages. We present that MoS<sub>2</sub> cluster in the zeolite supercages of zeolites has a higher selectivity of alcohol synthesis for the CO hydrogenation than the MoS<sub>2</sub> particles located at the out - surface of the zeolite supercages.

**Key words** EXAFS, Solid - state ion exchange, Y - zeolites, Molybdenum component

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China(29873044).

\*\* To whom correspondence should be addressed.