

添加金属对 $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 碳化过程的影响*

朱全力, 赵军, 张兵, 季生福, 扬建, 王嘉欣, 汪汉卿**

(中国科学院兰州化学物理研究所, 羰基合成与选择氧化国家重点实验室, 兰州 730000)

摘要: 通过对镍、铜和钾改性的 $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 样品进行与甲烷的程序升温表面反应(TPSR)研究以及其碳化样品的 BET 测定, 发现镍的添加对于甲烷还原以及碳化氧化钼具有促进作用, 并对甲烷在碳氧化物或碳化物表面上的活化也具有促进作用, 镍改性的碳化物样品具有较大的比表面和对甲烷比较高的本征活性, 铜的添加对于甲烷还原以及碳化氧化钼稍有促进作用, 对于甲烷在碳氧化物或碳化物表面上的活化稍有促进作用, 但铜的引入也会加快催化剂的烧结, 钾的添加对氧化钼被甲烷的还原以及碳化都不利, 对于甲烷的活化也不利, 钾的加入还会促使催化剂烧结. 因此, 钾的添加对于甲烷在碳氧化物或碳化物上的转化是不利的.

关键词: 程序升温表面反应(TPSR); 碳氧化物; 碳化物; BET; 甲烷

中图分类号: O643.32 文献标识码: A

Effects of Doping Metal on the Carburization of $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$

Zhu Quanli, Zhao Jun, Zhang Bin, Ji Shengfu, Yang Jian, Wang Jiixin, Wang Hanqing**

(State Key Laboratory for Oxo Synthesis and Selective Oxidation, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000)

Abstract The investigation on $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ sample or its modifiers with nickel, copper or potassium was performed using temperature programmed surface reaction (TPSR) technique and measurements of BET surface area. The results indicate that addition of nickel promotes the methane reduction, further the carburization, of MoO_3 , and addition of nickel also promotes the activation of methane over the surface of oxycarbide or carbide due to the increase of active sites per unit area and intrinsic activity of catalytic centers. This is favorable to the conversion of methane. The addition of copper promotes the methane reduction, further the carburization, of MoO_3 to some extent, while the introduction of copper also accelerates the sintering of catalyst to a degree. Thus copper doped carbide catalyst exhibits its exceptionally catalytic performance. However, potassium prevents the MoO_3 from reduction with methane, which is unfavorable to the carburization. Potassium also restrains methane from being activated over the surface of oxycarbide or carbide. $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ doped with potassium is of lower specific area, which originates from its boosting sintering of catalyst. This causes the inferior methane conversion over potassium doped carbide catalyst.

Keywords TPSR, Oxycarbide, Carbide, BET, Methane.

* Project supported by the Basic Research Program of China (G1999022406).

** Corresponding author, E-mail: whqwt@hotmail.com Received 24 March 2003; in final form 23 December 2003.

1 引 言

碳化物、特别是钼和钨的碳化物具有一些可贵的催化性质,近些年来对于碳化物替代贵金属催化剂用于甲烷转化的研究已越来越多^[1-7].在 Green 及其同事的工作中,利用碳化钼和碳化钨在加压的情况下催化甲烷部分氧化(POM)制合成气显示出了可与贵金属铑相比拟的催化活性^[1-3].但在常压下,由于碳化物在反应过程中转化为氧化物使其很快失活.这种碳化物在氧化物存在下的不稳定性也见于其它文献报道^[4-7].

为了改善碳化钼催化剂在 POM 反应中性能,对一系列添加其它金属的催化剂进行了评价,发现添加少量的金属镍(0.5%)就能明显改善催化剂的活性和稳定性,而添加少量的金属 K 则明显不利于 POM 反应.有趣的是添加少量金属铜在反应的开始阶段表现出了一定的促进作用,但随后则转而对 POM 反应不利.其 XRD 的结果表明,样品除了 β - Mo_2C 相之外,没有明显其它添加金属的物相生成.为了解这些添加金属的作用,我们利用程序升温表面反应(TPSR)对催化剂的前驱物进行了考察,本文报道的就是这些添加金属对 $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 碳化过程的影响.

2 实 验

2.1 样品的制备

氧化钼由钼酸铵(A. R.,北京市庆盛达化工技术有限公司)在 773 K 加热 3 h 得到. $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 采用计量的钼酸铵-氨水溶浸渍计量的 Al_2O_3 的方法制备(Al_2O_3 为兰化研究院产品, 0.07 ~ 0.15 mm),改性的样品由计量的钼酸铵和硝酸镍或者硝酸铜(A. R.,均为天津科密欧化学试剂开发中心)氨水溶液浸,或者氢氧化钾(A. R.,天津化学试剂有限公司)的水溶液浸渍 Al_2O_3 而得到. 样品在 773 K 焙烧 4 h 后分别得到 50% $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、0.5% Ni-50% $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、1.2% CuO-50% $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、1.0% K₂O-50% $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (样品分别标记为 Mo、Mo-Ni、Mo-Cu、Mo-K). 碳化物样品则是由该氧化态前驱物用 CH_4 与 H_2 体积比为 20%(均为高纯气体,下同)的混合气体进行程序升温碳化,从室温升到 573 K,升温速率为 10 K/min;从 573 升到 1123 K,升温速率为 1 K/min,在 1123 K 恒温 2 h 后,用 H_2 吹扫 0.5 h,再在 He 气氛中冷却到室温,并用体

积比为 1% 的 O_2 与 He 的混合气体钝化 12 h 后取出以作表征之用.

2.2 样品的表征

TPSR 试验在 AMI-100 型(Altamira Instrument, U. S. A)催化微反应装置上进行. 样品的装填量通常为 0.15 g,产物采用四极质谱仪(Ametek Instruments, Dycor system 1000)检测. 样品在 773 K 用氦气吹扫 0.5 h,冷却到 473 K 以下后,切换成甲烷进行 CH_4 -TPSR 试验,升温速率为 10 K/min,检测 473 ~ 1123 K 的脱附产物.

钝化的碳化物样品的 BET 比表面采用 ASAP 2010 吸附仪(Micrometrics Instrument Corp.)进行测试,利用 N_2 的等温吸附曲线进行计算.

3 结果与讨论

3.1 CH_4 -TPSR 结果

CH_4 与 $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的反应还是比较复杂的,检测到的脱附产物的信号有 $m/e = 2, 12, 17, 18, 28, 30, 32, 44$ 等,根据分析,分别对应的物种是 H_2 、C、OH 基团离子(与 H_2O 相伴)、 H_2O 、 CO 、 C_2H_6 或者 HCHO、 CH_3OH 、 CO_2 等. 相比之下, $m/e = 12, 32$ 的物种的信号很弱也没有什么变化,未能给出; $m/e = 17$ 的物种与 $m/e = 18$ 的物种相伴随,有相似的信号变化,也未给出. 其它物种的信号的变化分别如图 1 所示.

图 1 为 CO_2 的脱附随温度的变化. 对于 $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 样品,在约 908 和 973 K 分别出现了一个脱附峰. 当用氧化钾改性之后,这两个峰分别移到 911 和 1035 K;当用氧化铜改性之后,这两个峰分别移到 885 和 955 K,而用氧化镍改性后,图中只给出一个峰,在 911 K. 但从其对称性来判断,应该是不止一个峰的重叠.

图 2 为 CO 的脱附随温度的变化. 对于 $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 样品,在约 860 K 出现了一个很弱的峰,但当温度达到 959 K 之后, CO 含量超出了仪器的检测范围;当用氧化钾改性之后,在 936 K 出现了一个很弱的峰,在 1039 K 出现了一个强的脱附峰;当用氧化铜改性之后,在 860 K 出现一个很小的脱附峰,在 966 K 为一个很强的峰;当用氧化镍改性之后,在 860 K 左右出现了一个极小的峰,而在 912 K 的脱附峰则很强.

图 3 为 H_2O 的脱附随温度的变化. 对于 $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 样品,在约 754 ~ 935 K 出现了一个脱附的斜

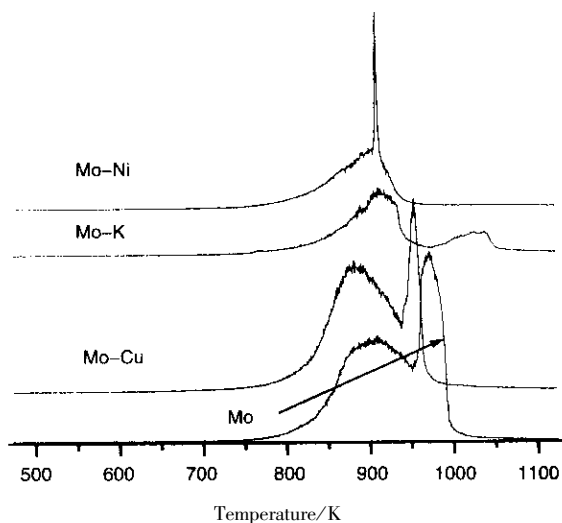


图 1 CO₂ 的脱附随温度的变化

Fig. 1 Desorption of CO₂ during CH₄-TPSR over supported MoO₃ or its modifiers

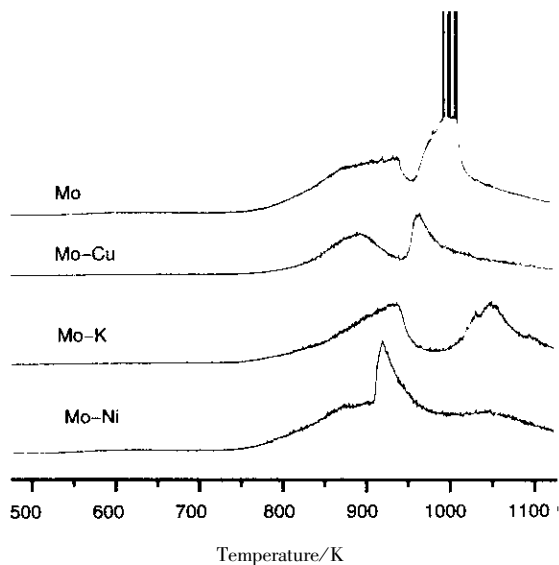


图 3 H₂O 的脱附随温度的变化

Fig. 3 Desorption of water during CH₄-TPSR over supported MoO₃ or its modifiers

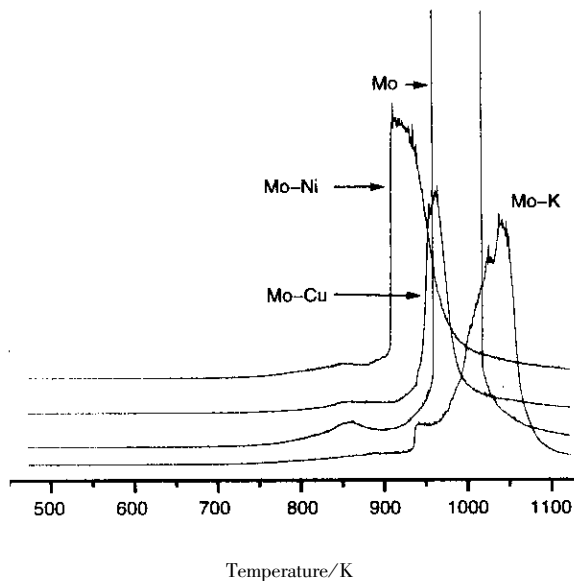


图 2 CO 的脱附随温度的变化

Fig. 2 Desorption of CO during CH₄-TPSR over supported MoO₃ or its modifiers

脱附峰,在约 971 K 有一肩峰.当添加钾之后,在 942 K 有一很小的峰出现,在 1043 K 有一脱附强峰,并在 1026 K 有一肩峰.添加铜之后,其脱附峰出现在 965 K 处,而添加镍之后,其脱附峰出现在约 914 K 处.

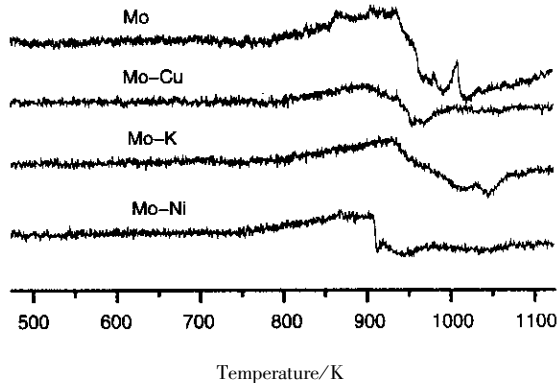


图 4 m/e = 30 物种的脱附随温度的变化

Fig. 4 Desorption of m/e = 30 species during CH₄-TPSR over supported MoO₃ or its modifiers

坡,而在 993 ~ 1010 K 脱附的 H₂O 的含量也超出了仪器的检测范围.对于氧化钾改性的样品,出现的两个脱附峰分别在 936 和 1049 K.氧化铜改性的样品,也出现了两个脱附峰,分别在 888 和 963 K.而对于氧化镍改性的样品,在 920 K 出现了一个强峰,但从 750 K 以上一直有 H₂O 的脱附.

图 4 为 m/e = 30 的物种的脱附随温度的变化.对于 MoO₃/Al₂O₃ 样品来说,在 994 K 出现一个强的

图 5 为 H₂ 的脱附随温度的变化.对于 MoO₃/Al₂O₃ 样品来说,当温度达到 948 K 时,尾气中氢气的含量急剧增大,很快超出了仪器的检测范围.而对于氧化铜和氧化镍改性的样品,当温度分别达到 948 和 910 K 之后,氢气的含量也很快超出了仪器的检测范围.但对于氧化钾改性的样品,在 936 K 仅出现一个很弱的峰,当温度达到 989 K 之后,尾气中

氢气的含量也超出了仪器的检测范围.

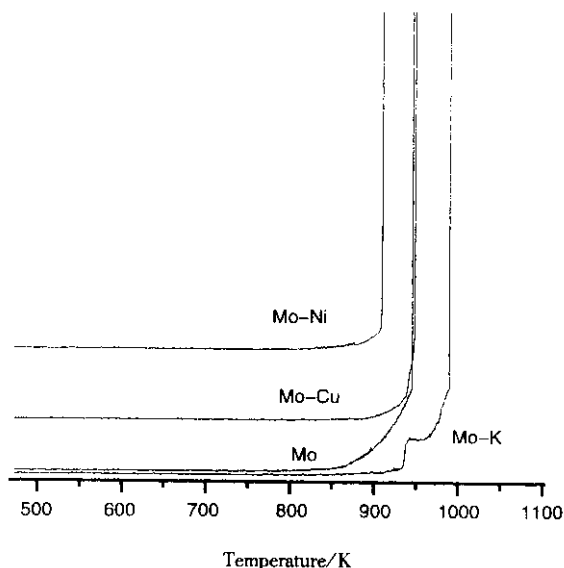


图 5 H_2 的形成随温度的变化

Fig. 5 Formation of hydrogen during CH_4 -TPSR over supported MoO_3 or its modifiers

3.2 BET 比表面

对于钝化了的碳化物样品的比表面结果列于表 1. 从添加金属对比表面的影响来看,有如下变化趋势,钾的添加明显会减小样品的比表面,镍的添加有增大比表面的趋势,而铜的添加有减小比表面的趋势.但由于添加镍和铜的量比较小,所以,比表面变化的量也不可能很大.

表 1 碳化物样品(钝化后)的比表面

Table 1 BET specific area of the passivated carbide catalysts

Sample	Specific area/(m^2/g)
$50MoO_3/Al_2O_3$	100.4
Ni-modifier	101.3
Cu-modifier	97.2
K-modifier	66.0

3.3 讨论

有很多因素诸如担载或未担载、颗粒大小、颗粒表面的粗糙程度、样品量、还原气体的流速以及升温速率等等,都可以影响到氢气还原氧化钼^[8,9].显然这些因素也会影响到甲烷还原氧化钼.在 H_2 -TPR 曲线中,通常只出现两个峰,低温峰对应于 MoO_3 到 MoO_2 的还原,而高温峰对应于 MoO_2 还原到更低的

价态,甚至到金属状态.而对于本试验中甲烷对 MoO_3/Al_2O_3 的还原,如图 1~图 3 所示,也只出现两个还原峰.由此来看,氧化钼被甲烷的还原和被氢气的还原具有一定的相似性.

在图 1~图 3 中,从产物脱附峰的位置来看,当添加镍之后,相应的脱附峰都向低温方向发生了移动,这说明镍的添加有助于 MoO_3 被甲烷还原.镍的这一促进作用与用氢气还原时相似^[10].而铜的添加稍有助于甲烷还原 MoO_3 .但是,由此来判断,钾的添加则对于甲烷还原氧化钼是不利的.添加金属对甲烷还原氧化钼的影响可以从两个方面来说明:一是添加金属对 MoO_3 表面的作用;另一是添加金属对甲烷在氧化钼表面活化的作用.

从添加金属对表面结构的影响来看,添加碱金属 K 会与氧化钼形成钼酸盐物种^[11],从而增强 Mo-O 键的强度^[12],使得氧化钼不易还原.添加镍时,也会形成钼酸盐物相^[13],但增加的是 Mo-O 结合比较松弛的八面体配位的 MoO_6 物种,因而较易被甲烷还原.在铜的复合氧化物中也会因为铜而使其还原容易^[14].在氧化钼的还原过程中,会由于氧的脱除而在表面形成氧空位,而这些氧空位通常都是表面反应的活性中心.一方面有利于氧化钼还原的因素就会促进表面氧空位的形成,继而有利于随后发生的反应;另一方面,添加金属和表面钼物种的作用会改变 Mo 的电子结构,而按照甲烷在氧化钼表面可能的活化机理^[15],有利于增加 Mo 的 d 电子的因素就有利于过渡态的形成,即有利于甲烷的活化,从而也有利于甲烷和氧化钼的反应. Ni 由于核外有较多的 d 电子,通常表现出给电子的作用,而对于铜来说则取决于其氧化态. $Cu^{2+}(d^9)$ 通常表现出吸电子的作用; $Cu^{1+}(d^{10})$ 几乎没有这种电子作用; Cu^0 稍有一定的电子给予作用. K 有电子给予作用,但由于处于 Mo-O-K 之间的 O 一方面其亲电性得到了相当程度的满足,另一方面与金属键合很强,故形成表面 OH 之后不易脱除.甲烷开始解离所形成的甲基 H_3C-Mo 因结合得比较紧,也不易继续解离,从而也不易继续进行表面反应.这些因素实际上造成添加 K 之后抑制了甲烷和氧化钼的反应.

对于甲烷解离之后的 H,一方面可以与周围的 O 结合以 H_2O 的形式脱除;另一方面又可以互相结合以 H_2 的形式逸出.对于甲烷解离的 C 既可以与 O 结合形成 CO_2 又可以沉积在表面.当 Mo 周围的 O 比较稀少时,后一种趋势就变为主导地位.从氢气的

形成曲线来看(图 5)其量随温度的增加如此之快,显然不仅仅是由于温度的增加所引起,这其中由于表面结构的改变所引起的活性位的本征活性的改变可能是主要的。

在表面的氧被脱除的过程中,就会不断有氧空位形成,当在氧空位被活化的甲烷解离之后,解离的 C 就可能占住该空位. 随温度和氧化钼还原程度的增加,这一趋势也增加. 这一过程就会导致碳化物的形成^[16],随着氧不断被脱除,最终就形成碳化物^[17]. 在 C 原子取代 O 原子之后,由于原子半径的差异,就会导致 Mo 的 d 带收缩,d 带收缩的结果是 d 带填充程度增大,其费米能级附近的态密度增加,从而表现出类似 VIII 族金属的行为^[18,19]. 因此,碳化程度越高,就越具有类似贵金属的行为. 图 5 中氢气形成的量突然增加就与表面相的转变有关,即增强了表面相活性位的本征活性. 从图 5 中添加金属对氢气的形成来看,添加镍具有明显的促进作用,添加铜从图中还不能判断,但即使有也会很小,而钾的添加明显不利于氢气的形成. 这一变化与添加金属对氧化钼还原性能的影响是一致的. 从图 5 来看,在氢气大量形成的时候,也还有 O 物种的不断逸出,因此表面不可能为纯碳化钼相. 虽然镍也具有催化甲烷解离的作用^[20],但在积碳存在时,易转化为镍的碳化物而很少有这种作用^[21],若为氧化镍,这一作用也很弱,因此可以推测,氢气是在钼的碳化物物种表面形成的. 并且,从氢气形成的变化趋势还可以推测,碳化钼对甲烷的解离也是高度活性的。

从图 4 来看,对于 $m/e = 30$ 的物种有可能是乙烷或者甲醛物种,虽然都有可能形成,但根据文献[22]的结果,应当有甲醛产生. 若主要为乙烷,其形成与氢气的形成都要经历甲基的形成过程,因此具有相似性. 但从图 4 来看,该物种的形成与氢气的形成不具有这种相似性. 所以该物种主要为甲醛,从图中甲醛产生的峰温来看,几乎在相同的位置,这也表明甲醛是在碳氧化物的表面形成的. 添加金属所引起的甲醛形成的峰温变化也表明添加镍促进了甲烷的活化,铜稍有促进作用,而钾则具有抑制作用。

氧化钼中的氧根据其键合情况可以分为两种或者三种^[23],在还原过程中,其桥连氧比较容易形成氧空位. 在碳化时存在一个解离的碳向体相扩散和体相的氧向表面扩散的过程,由于 C 和 O 原子半径的差异,以及甲烷解离选择性发生在某些位置,就会导致晶体结果的碎裂,形成更小颗粒,随碳化程度的增

加而加剧. 一方面,这会引入颗粒表面的缺陷增加,而这些表面缺陷通常都是催化剂的活性中心;另一方面,这也会引起比表面的增加^[17]. 从表 1 的结果来看,镍的添加对比表面稍有增加,尽管比较小;而钾的添加则引起了比表面的明显降低. 对于铜来说,上面的结果表明铜对于氧化钼的碳化有一定促进作用,但比表面的减少可能是由于铜在碳化时所引起的烧结^[24].

从上面的讨论可以看出,添加镍或者铜有助于氧化钼的还原以及碳化,得到样品具有比较高的活性位密度,因而具有比较高的 POM 反应活性;而添加钾不利于碳化,因而也不利于 POM 反应. 但对于添加铜的样品,反应一段时间后所引起的活性与选择性降低则是由于铜所引起的烧结^[24]以及铜的氧化态的变化所引起的^[25],因为高价铜对甲烷通常具有很好的深度氧化能力. 在 POM 反应中,碳化物催化剂的失活主要是由于碳化物向氧化物的转变^[26],对于有助于碳化的镍的加入,可以在反应过程中保持更多的碳化物相,从而具有稳定的活性,铜虽然可以促使碳化,但同时也加快催化剂的烧结,故铜的加入对于催化剂的稳定性无益. 而钾的加入即对碳化不利,也促使催化剂的烧结^[24],在反应过程中还可能活化 CO 而使其深度氧化^[27],因此,钾的添加对催化剂的活性和稳定性都无益处。

4 结 论

添加金属镍可以促进氧化钼被甲烷的还原以及碳化,得到的样品具有较大的比表面和比较高的活性位密度,对甲烷活化的本征活性也比较高,添加金属铜可以促进甲烷还原氧化钼以及其碳化,添加铜的样品也具有比较大的活性位密度,但铜会促使催化剂的烧结,在甲烷的部分氧化过程中会转变为高价的铜,钾的添加不利于氧化钼被甲烷的还原,从而也不利于其碳化,钾还会引起催化剂的烧结,故钾改性的样品对甲烷的活化具有比较弱的本征活性。

参 考 文 献

- [1] York A P E, Claridge J B, Brungs A J, Márquez-Alvarez C, Tsang S C, Green M L H. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1997, **110**: 711
- [2] Claridge J B, York A P E, Márquez-Alvarez C, Brungs A J, Sloan J, Tsang S C, Green M L H. *J. Catal.*, 1998, **180**: 85

- [3] Xiao T C , Wang H T , York A P E , Green M L H. *Catal. Lett.* ,2002 ,**83** :241
- [4] Brungs A J , York A P E , Claridge J B , Márquez-Alvarez C , Green M L H. *Catal. Lett.* ,2000 ,**70** :117
- [5] Brungs A J , York A P E , Green M L H. *Catal. Lett.* , 1999 ,**57** :65
- [6] Tsuji M , Miyao T , Naito S. *Catal. Lett.* ,2000 ,**69** :195
- [7] Sehested J , Jacobsen C H J , Rokni S , Rostrup-Nielsen J R. *J. Catal.* ,2001 ,**201** :206
- [8] Arnoldy P , de Jonge J C M , Moulijn J A. *J. Phys. Chem.* , 1985 ,**89** :4517
- [9] Ressler T , Timpe O , Neisius T , Find J , Mestl G , Dieterle M , Schlögl R. *J. Catal.* ,2000 ,**191** :75
- [10] Lambiev D K , Tomova T T , Samsonov G V. *Powder Metall. Int.* ,1974 ,**4** :17
- [11] Li Zhongrui (李忠瑞) , Fu Yilu (伏羲路) , Jiang Ming (姜明) , Xie Yaning (谢压宁) , Hu Tiandou (胡天斗) , Liu Tao (刘涛). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报) ,2000 ,**13** :623
- [12] Chen K D , Xie S B , Bell A T , Iglesia E. *J. Catal.* , 2000 ,**195** :244
- [13] Atanasova P , Lopez Cordero R , Mintchev L , Halachev T , Lopez Agudo A. *Appl. Catal. A* ,1997 ,**159** :269
- [14] Kundakovic L , Flytzani-Stephanopoulos M. *Appl. Catal. A* ,1998 ,**171** :13
- [15] Xu X , Faglioni F , Goddard W A III. *J. Phys. Chem. A* , 2002 ,**106** :7171
- [16] Delporte P , Meunier F , Pham - Huu C , Vennegues P , Ledoux M J , Guille J. *Catal. Today* ,1995 ,**23** :251
- [17] Hanif A , Xiao T C , York A P E , Sloan J , Green M L H. *Chem. Mater.* ,2002 ,**14** :1009
- [18] Siegel R. *Semiconductors and Insulators* ,1979 ,**5** :47
- [19] Heine V. *Phys. Rev.* ,1967 ,**153** :673
- [20] Chen Chengwen (陈程雯) , Cai Yun (蔡云) , Lin Yinzong (林银钟) , Lin Jingdong (林敬东) , Chen Hongbo (陈鸿博) , Liao Daiwei (廖代伟). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报) ,2002 ,**15** :123
- [21] Zhou Jiping (周吉萍) , Li Chunyi (李春义) , Shen Shikong (沈师孔). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报) ,2000 ,**13** :736
- [22] Banares M A , Alemany L J , Lopez Granados M , Faraldos M , Fierro J L G. *Catal. Today* ,1997 ,**33** :73
- [23] Hermann K , Michalak A , Witko M. *Catal. Today* ,1996 ,**32** :321
- [24] Martyn V T , Michael S S. *Appl. Catal. A* ,2001 ,**212** :161
- [20] Komova O V , Simakov A V , Rogov V A , Kochubei D I , Odegova G V , Kriventsov V V , Paukshtis E A , Ushakov V A , Sazonova N N , Nikoro T A. *J. Mol. Catal. A* , 2000 ,**161** :191
- [20] Claridge J B , York A P E , Brungs A J , Marquez-Alvarez C , Sloan J , Tsang S C , Green M L H. *J. Catal.* ,1998 ,**180** :85
- [20] Wangjian (汪健) , Zhang Hanjie (张寒洁) , Yan Zhaojun (颜朝军) , Li Haiyang (李海洋) , Bao Shining (鲍世宁) , Xu Yabai (徐亚伯) , Liu Fengqin (刘凤琴) , Kui Rexi (奎热西) , Qian Haijie (钱海杰). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报) ,2000 ,**13** :243