

用升华流失方法研究 $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

单分子层特征

李焦峰 刘大壮

(化工系)

提 要: 采用把氮气(800℃)、水蒸汽(700℃)通过 $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的升华流失方法, 得到 MoO_3 脱附程度不同的催化剂样品。用XRD技术和化学分析测定证明, 钼化物特征峰的强度与催化剂上 MoO_3 含量呈良好的线性关系, 从而求出 MoO_3 在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上单分子层饱和吸附量。与文献结果相符。

本文的结果说明, 多层分散在载体上的 MoO_3 在脱附时, 先脱多层部分。这为“盐类或氧化物在载体上自发单层分布倾向”的理论提供了新的证据。

关键词: 催化、催化剂失活、

〔1〕曾经指出: 催化剂的活性组分如盐类或氧化物, 当其含量又不足以在载体表面上敷满单层时, 常常是以单层分散方式存在。由于用这类催化剂生产化学品的工厂很多, 因此这个理论的提出, 引起了人们的广泛注意。

这类活性组分在载体表面上单层分布的自发倾向意味着: 只有在第一层吸附完全时, 才有可能进行多层吸附。从这里得出一个必然的推论: 当这类活性组分在载体表面上呈多层分布时, 在脱附过程中, 必然先脱附多层部分, 只有在多层脱完之后, 才会再脱附单层。如果这个推论能够直接用实验证实, 对于单层分布自发倾向的理论, 将是一个有力的旁证。

目前研究单层分布量的一个常用手段是x射线衍射技术, 我们设想, 对于一个既定的多层分布的催化剂, 当活性组分脱附程度不同时, 活性组分含量与其XRD峰强度, 同样应呈线性关系, 象吸附时一样, 可以找出其单层分布量, 而且其结果应与吸附法所得量大体相符。当然如果这个推论不能成立, 规律的线性关系就难以存在了。我们采用升华流失方法, 进行活性组分脱附的研究。

实际上, 在化工厂, 以盐类或氧化物为催化剂活性组分的装置不少, 有不少活性组分具有挥发性, 在反应过程中, 活性组分不断升华流失, 造成催化活性衰化。象丙烯氨氧化的钼催化剂, 合成氯乙烯的氯化汞催化剂^[2], 合成醋酸乙烯使用的醋酸锌催化剂^{[3][4]}等等都是常见的例子, 我们曾把这类催化剂称为升华型催化剂。并对其升华流失规律进行过一些研究。现在, 我们将在实验室研究升华流失的装置, 用在多层脱附的研究中。显然, 研究脱附

XRD图系张润吉同志所做, 特此致谢

收到日期: 1988. 10. 14.

过程与单分子分布的关系, 本身也具有重要的实践意义。

我们选择近期引人注目的 $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂为例, 进行这项工作。关于这个催化剂的单层分布问题, 做了不少工作,^[6]做了进一步的工作并作了全面总结, 给我们开展这项研究, 带来了很大的方便。

实验部分

1、催化剂的制备: 选用抚顺石化三厂生产的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 小球型加催化剂载体, $\phi=1\sim2$ mm, 钼酸铵为分析纯, 首先配制一定含量的钼酸铵水溶液, 在超级恒温水浴中, 一定温度下加入定量的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体, 浸渍一定时间后, 过滤除去剩余溶液, 在 110°C 下烘箱中烘干 $5\sim6$ 小时, 然后, 在马弗炉中于 550°C 下焙烧 $5\sim6$ 小时, 即得所用催化剂。为了便于脱附方法的实验研究, 所制得的催化剂, MoO_3 含量均超过文献上单层分布的高限。

2、 MoO_3 的升华流失: 把制得的催化剂装入管式反应器(LW-4型微型反应器), 在一定温度下, 通入一定介质的气体, 将从固相升华到气相的钼化物带出系统, 进行脱附, 得到不同残余含量的 $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂。 MoO_3 总量用化学分析方法测定。同时把脱附程度不同的催化剂进行x-射线衍射测定。

3、X-射线衍射测定: 实验在粉末X-射线衍射仪上进行, 机型为日本“理学D/MAX-RA”。

4、 MoO_3 总含量测定: $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂中 MoO_3 总量的测定, 在紫外可见分光光度计上进行。标准 MoO_3 为高纯试剂(含量为99.99%), 样品处理采用硫氰酸盐法, 还原剂为抗坏血酸, 显色剂为硫氰酸钾。

5、比表面的测定: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体的比表面采用BET法进行。

实验结果

1、多层吸附的确认

作新催化剂的X-衍射图(图1(a₁)), 可以看到, 有明显的 $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ 晶相峰存在, 可能与我们焙烧温度达 550°C , 且 MoO_3 含量较高($\text{MoO}_3:\text{Al}_2\text{O}_3=0.3866:1$)有关, MoO_3 与载体 Al_2O_3 作用, 生成了 $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$, 与文献报道相符。

把经升华流失过的催化剂作X-衍射图, 虽然 MoO_3 含量比新催化剂低(例如 $\text{MoO}_3:\text{Al}_2\text{O}_3=0.3096:1$), 但是 $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ 峰确比新催化剂高得多, 可能因为在升华流失过程中, 温度高达 800°C (或 700°C), 又经过大约10小时的处理, 载体出现了烧结。为了证实这一点, 我们将纯 Al_2O_3 载体在 800°C 下焙烧10小时, 测定其比表面, 发现比表面从 $227.2\text{m}^2/\text{g}$ 下降到 $132.9\text{m}^2/\text{g}$; 在 700°C 下焙烧10小时, 比表面从 $227.2\text{m}^2/\text{g}$ 下降到 $146.4\text{m}^2/\text{g}$ 。因此, 在升华过程中, 载体和活性组分都出现了烧结现象, 多层分布的特征更为突出。因为升华流失过程的温度和时间条件相同, 因此 MoO_3 含量与X-衍射峰强度呈序列变化, 两组实验都在多层分布的范围之内。

2、 800°C 时氮气氛下的结果

将新催化剂装入反应器(约1克), 在 800°C 恒温下, 通氮气处理, 先后作了四个样品, 其X-衍射图见图1。

将经过脱附后的 $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂经硫氰酸盐分光光度法分析, 得到以 MoO_3 计

的总含量。催化剂上未分散的 MoO_3 量用XRD图中的特征峰强度来代替。由于我们的试样中除 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ 的特征峰外,没有 MoO_3 峰出现,也没有其它化合物出现。并经化学分析证明确实如此,所以,这样代替是合理的,用催化剂中的 MoO_3 总含量对未分散的 $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ 特征峰强度作图。然后外推出未分散的 $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ 晶相峰强度为零时的 MoO_3 总含量,就是在我们实验条件下 MoO_3 在载体 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上单分子层饱和容量。如所预期,线性关系良好,最小二乘法算出,单分子层饱和容量为 $2.9\mu\text{mol}/\text{m}^2$ (BET),与Okamoto等的实验结果相当接近。800℃下线性关系图见图2。

3、700℃下水蒸汽气氛下的结果

在700℃下,用水蒸汽代替氮气,又进行了一组实验,处理了五个样品,结果和上组类似。X-衍射结果指出,仍是 $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ 晶相峰。其特征峰强度和 MoO_3 含量也呈良好的线性关系。用最小二乘法算出,单分子层饱和容量为 $5.2\mu\text{mol}/\text{m}^2$ (BET),与文献报道的结果相一致。结果见图3和图4。

700℃下的结果与800℃下的单分子层饱和容量不同,可能与实验温度有关,也可能与介质氮气、水汽与 MoO_3 的作用不同有关。但是在同一条件下,多层吸附的活性组分在不同脱附程度下,晶相特征峰强度与活性组分含量呈良好的线性关系,从而证明:多层吸附的活性组分在脱附时,先脱多层部分,多层脱完才脱单层,这一点与所预期的结果一致,这时于这类活性组分在载体上自发单层分布倾向的理论,从逆过程提供了证据。

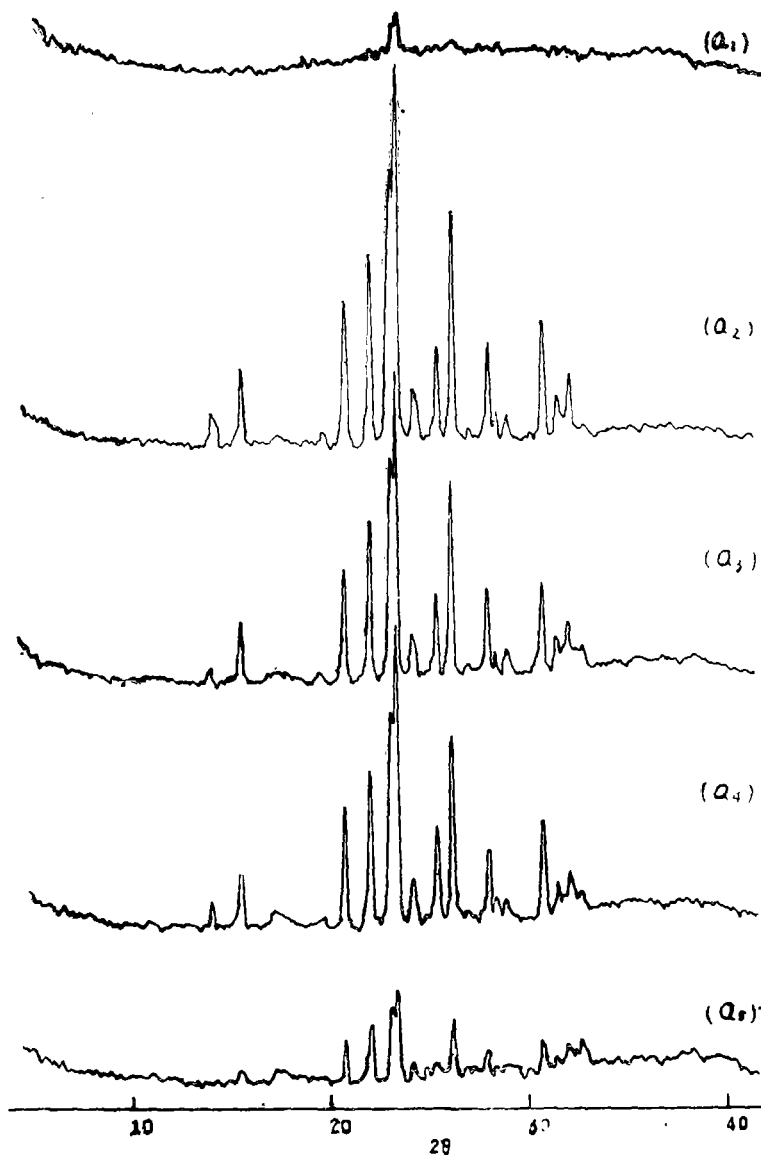


图1 800℃时 $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的XRD图

(a_1) 0.3866; (a_2) 0.3158; (a_3) 0.2399; (a_4) 0.2225; (a_5) 0.1120

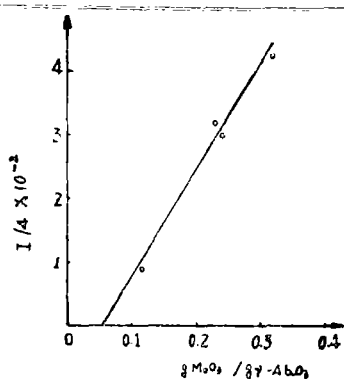


图2 I与催化剂的 MoO_3 含量关系 (800°C)

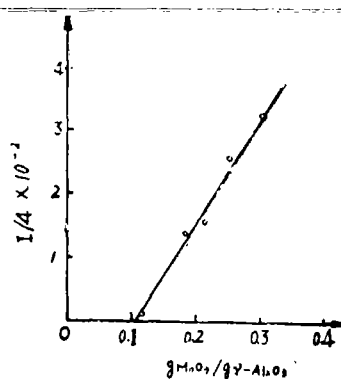


图4 I与催化剂的 MoO_3 含量关系 (700°C)

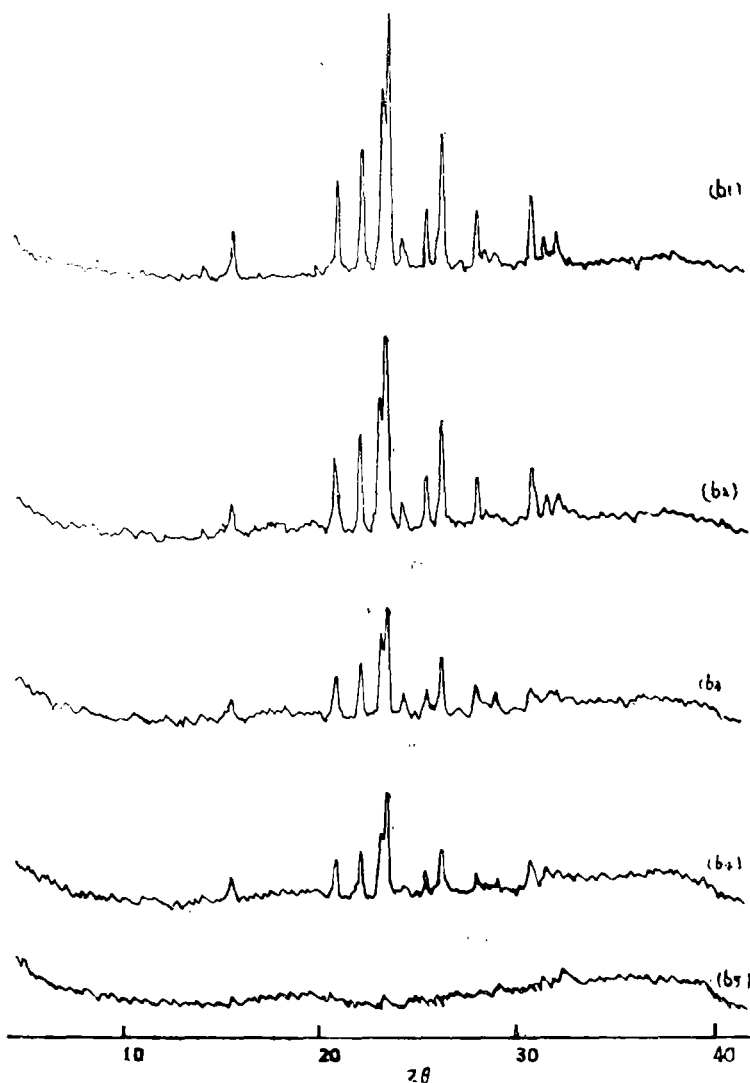


图3 700°C时 $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的XRD图
(b_1) 0.3096; (b_2) 0.2508; (b_3) 0.2173; (b_4) 0.1815; (b_5) 0.1169

参 考 文 献

- [1] 谢有畅 杨乃芳 刘英骏 唐有祺 中国科学 (B辑) No.8, 674 (1982)
[2] Zhenxing Zhao (赵振兴) Dazhuang Liu (刘大壮) 第三届中日美催化学术讨论会 (论文集) P.107
1987.8 厦门
[3] 刘大壮 赵振兴 程爱珠 杨碧光 罗大江 化学反应工程与工艺 Vol.3, No.1, 85 (1987)
[4] 杨碧光 刘大壮 化学反应与工艺 Vol.3, No.3, 88 (1987)
[5] 桂琳琳 刘英骏 郭沁林等 中国科学 (B辑), 509 (1985)
[6] 张谊华 徐奕德 石映祯等 催化学报 Vol.8, No.1, 27 (1987)

Study of Characterization of Monolayer State of MoO₃ Supported on γ -Alumina by the Method of Loss by Sublimation

Li Jiaofeng Liu Dazhuang

(Department of Chemical Engineering Zhengzhou Institute of Technology)

Abstract: Nitrogen (800℃) and steam (700℃) is respectively passed through MoO₃/γ-Al₂O₃ catalyst. The samples of catalyst in which the MoO₃ is desorbed with the different degree are obtained. It is proved that MoO₃ adsorbed on γ-Al₂O₃ in these samples are all multilayer by XRD. It is found that there is a linear relationship between the intensity of XRD peak of MoO₃ and the content of MoO₃. Therefore the monolayer saturated capacity of MoO₃ supported on γ-Al₂O₃ is obtained. This capacity chime with the capacity of literature.

The result proves that if MoO₃ adsorbed on γ-Al₂O₃ is multilayer state only after the part of multilayer state of MoO₃ is all desorbed does the part of monolayer state of MoO₃ begin to desorb. This result provides a new evidence for the theory of "Many solids can disperse spontaneously onto supports to form a monolayer or submonolayer".

Keywords: Catalyst, Deactive of Catalyst