

1371-74

V₂O₅-SiO₂表面复合物金属催化剂载体的制备与表征

邵宇 钟顺和*

(天津大学化学工程系 天津 300072)

72426-65

摘要 采用VOCl₂的盐酸溶液等体积浸渍SiO₂载体的表面反应方法制备了键联型V₂O₅-SiO₂(VSO)表面复合物。利用红外光谱法(IR)研究了其表面结构状态以及对C₂H₆的化学吸附性能;并利用程序升温还原技术(TPR)考察了该表面复合物载体对负载金属Pd、Cu氧化物还原过程的影响。结果表明,VSO具有类同于载体SiO₂的孔结构和机械强度;VSO对C₂H₆有一定的化学吸附能力,C₂H₆分子C-H键中的H吸附在VSO表面V=O键的氧上,形成分子化学吸附态;PdO、CuO和PdO-CuO与VSO之间可形成的Pd-O-V⁵⁺或Cu-O-V⁵⁺,此键中的氧促进了活性组分的还原,使PdO、CuO的还原温度降低。

关键词 V₂O₅-SiO₂, 表面复合物, 表面改性法, 红外光谱, 程序升温还原

二氧化硅

催化剂载体

五氧化二钒

金属和载体间相互作用的研究,已使人们认识到过渡金属氧化物作为催化剂载体的特殊化学性质^[1]。V₂O₅的可还原性及其与被负载的活性组分之间的较强相互作用将使以V₂O₅为载体的金属催化剂表现出特殊的催化性能。但由于V₂O₅本身的比表面积小、机械强度差,使其工业应用困难。为克服这些缺陷,近年来有些研究者开发了二元复合氧化物载体。制备V₂O₅-SiO₂二元复合物载体的常用方法是直接用NH₄VO₃的草酸溶液浸渍硅胶(SiO₂)表面^[2]。这种方法的缺点在于V₂O₅与SiO₂间不能形成表面键。另一种制备方法是气相沉积法^[3]。这种方法需VOCl₃蒸汽多次沉积,耗时多,不能成为一种有效的工业生产方法。本研究采用VOCl₂的盐酸溶液与硅胶载体表面改性反应法制得V₂O₅-SiO₂表面复合物载体,并表征了其表面结构状态、化学吸附性能和对负载金属Pd、Cu氧化物还原过程的影响。

1 实验方法

1.1 VSO表面复合物的制备 以V₂O₅为原料,在自行设计的一套玻璃反应器中于90℃下与过量的浓盐酸(HCl含量36~38%,密度1.18g/ml)反应制得VOCl₂的盐酸溶液,再加热蒸出过量的盐酸。浸渍液的浓度是按VSO表面上V₂O₅半单层覆盖SiO₂表面,即表面V⁵⁺/Si⁴⁺原子比为0.5的模型计算配制的。将浸渍液在室温和空气气氛下等体积浸渍到经120℃干燥2h的SiO₂内孔中,经振荡使浸渍达到均匀一致。所得浸渍样密封后在90℃下进行表面反应24h。再经干燥、氨水浸泡和洗涤过滤至无Cl⁻离子,110℃下烘干5h,在马弗炉中450℃煅烧5h。

1.2 表面复合物载体的表征

1.2.1 比表面测定 采用双气路流动色谱法,利用热解吸ST-03型比表面与孔径测定仪测定,CDWC-1B型色谱数据处理机处理数据。

1.2.2 红外光谱测定 固体红外光谱在HITACHI 270-30红外光谱仪上测定。铜质红外池具有KBr窗口,并连接高真空(1.33×10⁻⁴Pa)净化表面系统和高纯气体引入系统。待测样品研细至2μm以下后制成乙醇悬浮液,再负载于Φ13×0.3mm的KBr薄片上,用红外灯烘烤去除乙

* 收稿日期: 1997-01-27

** 通讯联系人。

醇。进行红外光谱测定前,样品片在红外池中用 6.67×10^{-3} Pa 高真空净化表面2h。红外扫描采用双光路法于室温下进行。

1.2.3 化学吸附性能测定 固体样品的化学吸附性能用 C_2H_6 分子探针红外光谱表征。分子探针红外光谱的测定装置系统与固体红外光谱测定相同。试样在测定了固体红外光谱后,通过气体引入系统通入超纯 C_2H_6 气体于室温和 6.67×10^{-3} Pa 压力下吸附2h后,进行红外扫描,得到气相分子-固体表面体系的红外谱图,用低真空 (1.33×10^{-1} Pa) 消除吸附后余气,接着进行吸附态的红外光谱测定。

1.3 负载 Pd、Cu 氧化物样品的制备 分别以 $PdCl_2$ 或 $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ 为原料,加过量氨水制得相应的金属氨络合物溶液,再浸渍于载体上得到浸渍样。室温下放置老化,110℃干燥6h,然后在适当的温度下进行煅烧。实验中 Pd 催化剂活性组分氧化物含量为1%(w);Cu 催化剂为2%(w);Pd-Cu 双金属催化剂总活性组分氧化物含量为3%(w),其中 Pd/Cu=1:2(原子比)。

1.4 程序升温还原实验 实验中还原气用浓度5%(V/V)的 H_2/N_2 混合气。还原气流速25ml/min,升温速率8℃/min,用 XWT 系列台式自动平衡记录仪记录热导池给出的耗氢信号及温度信号,实验测得了各样品的 TPR 谱图。

2 结果与讨论

2.1 VSO 的比表面 VSO 的 BET 比表面测定结果为: SiO_2 385 m^2/g , VSO 330 m^2/g 。后者比前者下降1/7。这是由于在 SiO_2 载体内孔表面上铺上(或结合)了 V_2O_5 的结果。由 SiO_2 载体表面改性法制得的 VSO 表面复合物,其本身仍保持着 SiO_2 的骨架结构。这种表面复合物具有类同于载体 SiO_2 的孔结构和机械强度。

2.2 VSO 的表面构造 图1是 VSO 样品的 IR 谱图。为了便于比较,图中还列出了 SiO_2 和

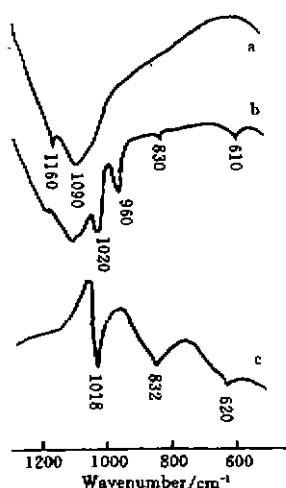


图1 $V_2O_5-SiO_2$ 固体 IR 谱图

Fig. 1 IR spectra of $V_2O_5-SiO_2$

a- SiO_2 ; b-VSO; c- V_2O_5

V_2O_5 的固体 IR 谱图。图中的吸收谱带归属如下: SiO_2 (图1a) 在波数1300~900 cm^{-1} 范围内有一个强而宽的吸收带,其中峰值波数1090、1160 cm^{-1} 是 Si-O 四面体键的伸缩振动谱带^[4]; V_2O_5 (图1c) 在波数1018 cm^{-1} 处有一个具有双键性质的 V=O 伸缩振动吸收峰,在波数832和620 cm^{-1} 处有两个 V-O-V 键的特征吸收峰; VSO (图1b) 在波数1020、960、830、

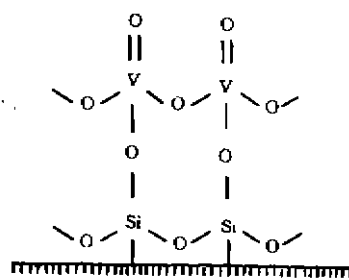


图2 VSO 表面构造模型

Fig. 2 Surface structure model of VSO

610 cm^{-1} 处出现四个吸收谱带,其中830和610 cm^{-1} 是由 V_2O_5 中 V-O-V 键振频(832和620 cm^{-1}) 位移而来,1020 cm^{-1} 是由 V=O 键振频位移而来,波数960 cm^{-1} 处的新谱带与单纯的 V-O-V 及 Si-O-

Si 的振频相差很大,它是 V_2O_5 与 SiO_2 之间形成了 V-O-Si 键的表征。

通过上述谱图分析可知:在 VSO 表面复合物中,其体相仍保持着 SiO_2 的化学结构状态;

其表面既有 $V-O-V$ 键和 $V=O$ 键, 又有 $V-O-Si$ 键, 但 $V-O-V$ 键和 $V=O$ 键的振频已与纯 V_2O_5 固体有所不同。这说明 V_2O_5 与 SiO_2 表面间形成了键联型表面化合物, VSO 的表面构造可用图2表示。

2.3 VSO 的化学吸附性能 我们用 C_2H_6 为探针分子, 研究了 VSO 的化学吸附性能。实验研究证明, 乙烷在 SiO_2 表面上不产生化学吸附。图3给出了 VSO- C_2H_6 体系的 IR 测定结果。通过对比图 b 和 c 可知: 在吸附 C_2H_6 的 VSO 谱图 b 中, 峰值波数 2928 和 2750cm^{-1} 附近的吸收带是吸附态乙烷中 C-H 键不对称及对称伸缩振动的谱带(对应图 c 中的 2928 和 2768cm^{-1}); 峰值波数 1470 和 1396cm^{-1} 附近的吸收带是吸附态乙烷中 C-H 键不对称及对称变形振动的谱带(对应图 c 中的 1458 和 1378cm^{-1}); 峰值波数 820cm^{-1} 附近的吸收带是吸附态乙烷中 C-C 键伸缩振动的谱带(对应图 c 中的 830cm^{-1})^[5]。由于吸附态分子中 C-H 键振频变化比较大

(约 18cm^{-1}), C-C 键振频比较小(约 10cm^{-1}), 可以确定 C_2H_6 分子是以 C-H 键中 H 吸附在 VSO 表面上。通过对比图 a 和 b 发现: 吸附了 C_2H_6 后, VSO 表面 $V=O$ 键伸缩振动的波数有明显变化(从 VSO 固体谱中的 1020cm^{-1} 下降至 VSO(固)- C_2H_6 (吸)谱中的

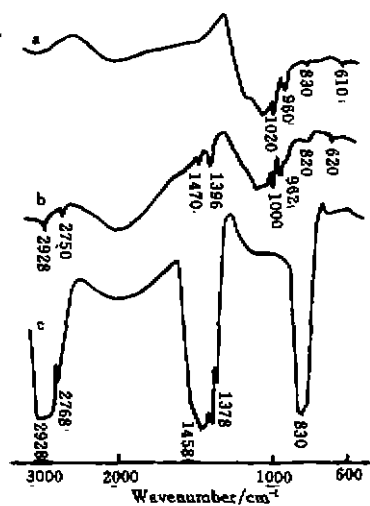


图3 C_2H_6 -VSO IR 谱图

Fig. 3 IR spectra of C_2H_6 adsorbed on VSO

a-VSO; b-VSO- C_2H_6 (ad);

c-VSO- C_2H_6 (gas)

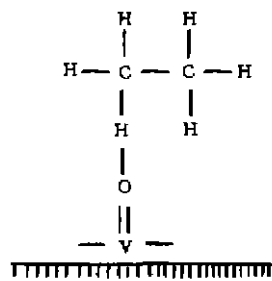


图4 C_2H_6 在 VSO 表面上的化学吸附态

Fig. 4 Chemisorption state of C_2H_6 on VSO

1000cm^{-1} , 红移 20cm^{-1}); 而其它表面键(如 $V-O-V$ 、 $V-O-Si$ 等)的振频基本未变或变化很少。这些说明 VSO 的吸附位为 $V=O$ 键上的表面氧原子。基于以上分析, 可以得出 C_2H_6 在 VSO 上的化学吸附模型, 如图4所示。

2.4 程序升温还原结果 $V_2O_5-SiO_2$ 复合氧化物负载 Pd、Cu、Pd-Cu 氧化物的 TPR 结果如图5所示。

从图 a 中可以看出: $V_2O_5-SiO_2$ 载体有三个还原峰, 峰顶温度分别为 380°C 、 476°C 和 600°C 。 V_2O_5 晶体结构 $[VO_5]$ 多面体中有一个氧原子容易用还原法除去, 当有 $1/3$ 的活泼氧脱除时, 还原产物为 $V_2O_{4.33}$, 当有 $1/2$ 的活泼氧脱除时, 产物为 V_2O_4 , 活泼氧全部脱除时, 产物为 V_2O_3 ^[6]。以上三步还原对应谱图 a 中三个还原峰。用 $5\%H_2/N_2$ 混合气还原纯 V_2O_5 固体时反应从 300°C 左右开始进行, 而 VSO 载体的 TPR 谱图中 V_2O_5 还原的起始温度升至 360°C , 这说明 VSO 中 V_2O_5 与 SiO_2 发生了较强相互作用, 使表面 $V=O$ 键难于被还原。

实验测得 PdO/ SiO_2 的还原峰温为 282°C 。从 Pd/VSO 的 TPR 谱图 b 中可知: PdO 的主还原峰峰顶温度为 208°C , 较 PdO 负载于 SiO_2 载体上的还原温度要低; 在 280°C 处的小凸包峰为少量负载于裸露 SiO_2 上的 PdO 的还原; 455°C 和 620°C 的两个峰为 VSO 载体的还原峰。

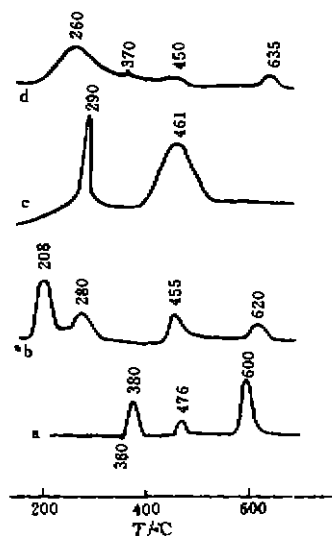


图5 样品的TPR谱图

Fig. 5 TPR patterns of samples

a-VSO; b-PdO/VSO;
c-CuO/VSO; d-PdO-CuO/VSO

实验测得CuO/SiO₂的还原峰温为352℃。从Cu/VSO的TPR谱图c中可知:290℃的峰为CuO的还原峰;461℃处的峰为VSO载体还原峰(起始温度380℃,终止温度550℃)。

从Pd-Cu/VSO的TPR谱图d中可以看出:370℃、450℃和635℃处的小凸包峰均为VSO载体还原峰。而260℃处的宽峰既不同于PdO的还原峰又不同于CuO的还原峰,它相当于CuO·yPdO复合物的还原。

TPR结果表明,CuO、PdO或CuO·yPdO在VSO上的还原温度均比它们负载在SiO₂上的还原温度低。这除了VSO载体提高了Cu、Pd氧化物的分散度而有利于还原之外,主要是由于Pd、Cu与载体表面V=O键间部分形成了Pd-O-V⁵⁺或Cu-O-V⁵⁺键(这从VSO载体380℃还原峰消失可证明)。处在Pd-O-V⁵⁺或Cu-O-V⁵⁺键中的O²⁻,由于其周围电子云的不对称性而较活泼,容易被H₂还原和从晶格中脱出,从而促进了活性组分氧化物的还原。

参考文献

- 1 钟顺和. 石油化工, 1986, 15(5):323
- 2 Hodnett B K. *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 1985, 27(3):380
- 3 Harrison P G, Hubberstey P. in *Specialist Periodical Report, Inorganic Chemistry of the Main Group Elements*, Senior Reporter C C Addison (The Chemical Society, London, 1977), vol. 4, p-188
- 4 杭州大学化学系分析化学教研室编. 分析化学手册. 第三分册, 第1版, 北京: 化学工业出版社, 1983. 617
- 5 王宗明等. 实用红外光谱学. 第2版, 北京: 石油工业出版社, 1990. 187
- 6 尾崎 萃等. 催化剂手册. 《手册》翻译小组, 第1版. 北京: 化学工业出版社, 1982. 367

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF V₂O₅-SiO₂ SURFACE COMPOUND

Shao Yu Zhong Shunhe

(Department of Chemical Engineering Tianjin University Tianjin)

ABSTRACT Bond-conjugated type V₂O₅-SiO₂(VSO) surface compound was prepared by impregnating silica with a hydrochloric acid solution of VOCl₂ followed by surface reaction, hydrolysis with aqueous ammonia and calcination at 450℃. The states of the surface-structure and C₂H₆ chemisorption properties of sample have been characterized using BET and IR techniques. The effect of the VSO support on Pd and Cu oxides reduction process has been investigated by temperature-programmed reduction techniques (TPR).

KEY WORDS V₂O₅-SiO₂ surface compound, method of modifying the surface character, infrared spectra, temperature-programmed reduction

第一作者: 邵宇, 女, 26岁, 1997年毕业于天津大学化工系, 硕士学位。