

分子探针方法研究氧化物表面 金属离子数目及分布*

王明 唐新硕 金松寿

(中国科技大学近代化学系) (杭州大学化学系)

本文提出了利用脉冲色谱技术研究氧化物催化剂表面金属离子数目及分布的分子探针新方法,并对不同组份及制法的 V_2O_5 、 $V_2O_5-P_2O_5$ 体系催化剂作了具体测定。

利用传统的化学方法、电子顺磁共振谱及磁化率等方法来测定氧化物中金属离子价态及数目,仅是整体的信息;即使采用能谱等近代表面测试技术,也无法获得接近反应条件下的催化剂表面原子的数目和分布。本文提出的分子探针方法有可能在接近反应条件下获得有关表面的原子(或离子)数目及其分布。

这一方法是根据集团结构适应理论和选择性分子间引力的概念^[1-3],选择具有特定特征基团的试剂分子作为吸附质,即分子探针。当催化剂表面的集团结构若与吸附质分子特征基团在空间和电子性质相互适应时,便将产生较强的相互作用,形成不可逆吸附。所以按不可逆吸附量之间的差异,就有可能推测催化剂表面的集团结构及其数目。

实验方法

(一) 不可逆吸附量测定

不可逆吸附量的测定采用脉冲色谱法^[4,5]。在改装的100型色谱仪上进行(见图1)。

实验条件:吸附柱:12cm × 3mm;内装1.1—1.4g,催化剂(40—80目);载气:高纯氮(99.999%);载气流速:20ml/min;吸附柱柱温:150 ± 0.5°C(保证吸附物不在吸附柱上反应,又使其与实际情况接近。)热导杆测室温100 ±

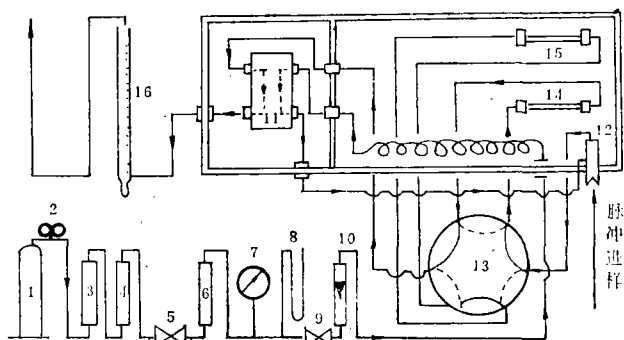


图1 脉冲色谱流程图示意图

1. N_2 钢瓶; 2. 减压阀; 3. 硅胶; 4. 4A分子筛; 5. 稳流阀;
6. 缓冲管; 7. 压力表; 8. 水银压差计; 9. 稳流阀; 10. 转子流量计;
11. 热导池; 12. 汽化室; 13. 六通阀; 14. 吸附柱; 15. 惰性柱;
16. 皂膜流量计。

本文于1983年7月16日收到。

* 1981年中国化学会第一届全国催化与动力学学术交流会上的宣读。

0.5°C; 柱前压0.8kg/cm² (表压); 进样量0.4μl; 衰减1/4或1/8; 纸速1200mm/hr.

一种试剂的不可逆吸附量测定之后, 换新鲜催化剂. 新装吸附柱在250°C下用高纯氮吹扫3小时, 然后降至吸附温度150°C, 继续吹扫1小时后可进行另一种试剂测定. 根据文献〔6〕采用以色谱峰面积计算不可逆吸附量.

(二) 催化剂

采用具有相近低表面的V₂O₅、V₂O₅-P₂O₅体系的熔融催化剂(见表1).

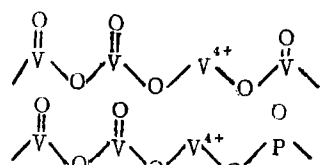
表1 催化剂组成、性能表

催 化 剂	800°C急冷 ^②	600°C慢冷 ^③	f _p =0慢冷 ^④	f _p =0.62慢冷 ^④
V ₂ O ₅ ·P ₂ O ₅ :SiO ₂ ^①	40:0:100	40:0:100	20:0:100	20:41.6:100
V:P	1:0	1:0	1:0	1:1.63
颜 色	桔红	桔红	桔红	灰 绿
比表面(m ² /g) ^⑤	3.90	3.60	3.36	0.3
粉末X射线衍射物相分析	(V ₂ O ₅)160	(V ₂ O ₅)160	(V ₂ O ₅)160	少量(V ₂ O ₅)160 大量低价未知峰

① 活性组份浸渍在经过1000°C灼烧3小时的微球硅藻土(40-80目)然后置于电炉上焙炒、待完全分解变色后置于灼烧熔融; ② 马福炉中升温至800°C, 保持2小时后; b: 取出在室温下急冷; ③ 自然降温至600°C取出在室温下急冷; ④ 在炉内自然降温至室温, f_p=P/(V+P); ⑤ 由自动吸附仪SOAPTOMATIC Ser 1251800测定.

基本模型设计及初步估计

红外光谱证明V₂O₅体系催化剂中具有V=O双键(表面双键凸出氧基)以及V—O—V键的伸缩振动. 在V₂O₅-P₂O₅体系催化剂上, 由于P₂O₅和V₂O₅的交联,



某些V可被P取代, 所以催化剂随活性组份的改变及制备条件的不同, 可改变钒的价态〔5,6〕, 造成双键氧缺位, 邻近的V⁵⁺变成暴露于催化剂表面的V⁴⁺离子. 可用右图的交联结构来示意〔7〕.

我们选择具有不同特征基团的吸附质分子作为分子探针, 按分子探针的几何构型及特征基团电性质的分析, 根据选择性分子间引力和集团结构适应理论, 就可初步推测这些分子探针在上述催化剂上的不可逆吸附情况(吸附量及吸附态构型). 下面是分子探针分析〔3〕:

(一) 正己烷(n-C₆H₁₄)、环己烷(C₆H₁₂)

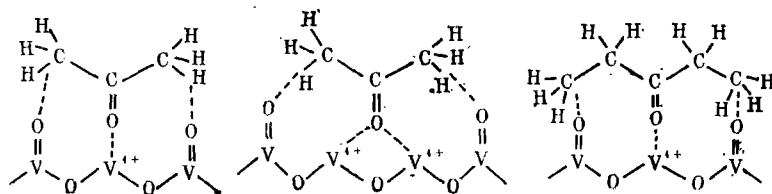
环己烷及正己烷分子上虽有氢集团, 但所带正电荷很弱, 故与没有负集团的催化剂表面不会有很大相互作用, 只能表现出一般的分子间引力, 不会产生明显的不可逆吸附.

(二) 丙酮(CH₃COCH₃)和戊酮-3(C₂H₅COC₂H₅)

这两种分子中均具有带颇强负电荷的羰基凸出氧, 但两个甲基(或乙基)上的H所带正电极弱.

羰基凸出氧可和催化剂表面V⁴⁺离子发生相互作用. 若两侧甲基或乙基可和邻近双键

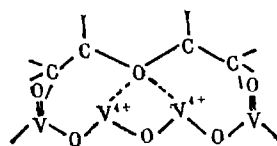
凸出氧基接近, 发生辅助作用, 则加强羰基凸出氧与 V^{4+} 离子的作用, 其作用形式如下:



以上作用方式从电性质看是非常适应的, 如果空间结构合适, 其作用应当是很强的 (尤其是 $>C=O$ 与双 V^{4+} 或多 V^{4+} 离子的作用), 即使在较高温度下也会产生不可逆吸附。

(三) 三聚乙醛(CH_3CHO)。

三聚乙醛分子具有三H集团和由三个氧组成的三氧负集团^[3]。该分子中的三H集团所带正电荷要比环己烷稍强, 可与表面相适应的凸出氧基发生一定的作用。而三氧负集团



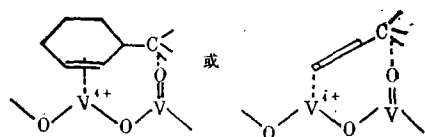
则可能和表面上相适应的三个 V^{4+} 离子作用, 但因旁边甲基的空阻使负氧不很凸出, 因而与表面正离子的接触及作用强度不如酮类。但若催化剂表面有多 V^{4+} 离子集团存在, 则有利于氧与 V^{4+} 离子的接近与作用。

(四) 苯(C_6H_6)

苯环带有 π 电子云, 它可能和暴露于表面的 V^{4+} 离子作用, 形成 π 络合物, 这种作用取决于 π 电子云和 V^{4+} 离子所带电荷及苯环和 V^{4+} 离子所能接近的程度。在高温下这种作用将迅速变小。

(五) 甲苯($C_6H_5CH_3$)及邻二甲苯($O-C_6H_4(CH_3)_2$)

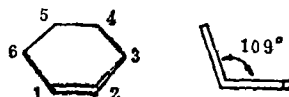
甲苯及邻二甲苯分子的苯环上有给电子的甲基三氢集团使苯环 π 电子云密度增加。当



甲基与邻近带负电双键凸出氧基协同作用时, 不可逆吸附的可能性大于单一的苯环; 其不可逆吸附的构型, 当空间允许时, 苯环水平地和 V^{4+} 离子产生较强的作用, 若空间结构不允许, 则更可能是翘立式的吸附, 如右图。

(六) 环己烯(C_6H_{10})

环己烯分子具有如下的结构, 环己烯含有一个双键 π 电子云密度大于苯环上两个C原子间的 π 电子云密度。因此, 苯环平躺吸附在多 V^{4+} 离子中心上, 则吸附强度大于环乙烯^[8]。若苯环是翘立式吸附于单 V^{4+} 离子上, 则吸附强度应比环己烯弱。



故比较苯环 (包括苯、甲苯、邻二甲苯) 和环己烯的不可逆吸附量, 便可判断苯环在催化剂上的吸附方式。

实验结果及讨论

(一) 实验结果及基本推论

各种分子探针在不同催化剂上测得的不可逆吸附量列于表 2 及图 2 中。

表2 不同催化剂单位比表面上的不可逆吸附量($\times 10^{-6} M/m^2$)

吸附质	催化剂		$f_p=0$ 慢冷		$f_p=0.62$ 慢冷		800°C急冷		600°C急冷	
	不可逆吸附量	相对比例	不可逆吸附量	相对比例	不可逆吸附量	相对比例	不可逆吸附量	相对比例	不可逆吸附量	相对比例
正己烷	~0*		~0		~0		~0		~0	
环己烷	~0		~0		~0		~0		~0	
苯	~0		~0		~0		~0		~0	
甲苯	0.09	0.05	0.93	0.20	0.36	0.12	0.32	0.14		
邻二甲苯	0.39	0.20	2.73	0.60	0.89	0.29	0.76	0.33		
环己烯**	0.50	0.26	3.51	0.76	1.83	0.59	1.14	0.50		
三聚乙醛	0.14	0.07	1.03	0.22	0.73	0.23	0.74	0.32		
丙酮	0.26	0.14	3.26	0.70	0.94	0.30	0.76	0.33		
戊酮-3	1.92	1.00	4.63	1.00	3.12	1.00	2.30	1.00		

* 正己烷、环己烷、苯的吸附量甚微或不吸附,一般小于 $0.03 \times 10^{-6} M/m^2$ 已在实验误差范围之内,故无法进行吸附量大小比较。

**环己烯数据其中一点不是在同一批催化剂上测的,仅供参考。

从表2及图2可得出如下基本推论,作为进一步分析讨论的基本点:

1. 正己烷和环己烷没有不可逆吸附或吸附甚少。这表明,催化剂表面上的双键凸出氧基的负电荷很弱,因而可推知三聚乙醛在表面上的不可逆吸附是分子中的氧集团与表面相适应的 V^{4+} 离子相互作用所引起。

2. 表2中所列各吸附质的不可逆吸附主要是表面上的钒正离子所引起,故正离子数目越多,对它们的吸附量就越大。表2及图2的实验结果证实了这种看法,且表明 V^{4+} 离子数目的大小次序为:

$$f_p = 0.62 \text{ 慢冷} > 800^\circ\text{C 急冷} > 600^\circ\text{C 急冷} > f_p = 0 \text{ 慢冷}.$$

3. 具有较强负电荷凸出氧的酮类比凸出程度小的三聚乙醛较易接近表面的 V^{4+} 离子,从而具有较强作用和较多的不可逆吸附量。实验结果证实了这种预测,且戊酮-3的不可逆吸附量远大于丙酮。这是由于戊酮-3 羰基两旁有两个较大的乙基更接近于邻近的双键凸出氧基而产生协同作用,因此,用戊酮-3的不可逆吸附量基本上表征不同催化剂表面上 V^{4+} 离子的多少。

4. 丙酮偶极矩(2.95D)比戊酮-3(2.72D)大,但其吸附量却小。这说明戊酮-3 两个乙基协同作用的重要性。在 150°C 下表面上并不是每个 V^{4+} 离子都能吸附丙酮分子。模型中两个或三个邻近 V^{4+} 离子共同吸附一个丙酮分子的可能性较大。对于氧凸出较小的三聚乙醛分子,更需双 V^{4+} 及多 V^{4+} 离子集团的共同作用。故其分子量虽较戊酮-3大,其不可逆吸附量却比戊酮-3小得多。

5. 由邻二甲苯、甲苯及苯三者的不可逆吸附量可推知,单单苯环所带负电荷还不

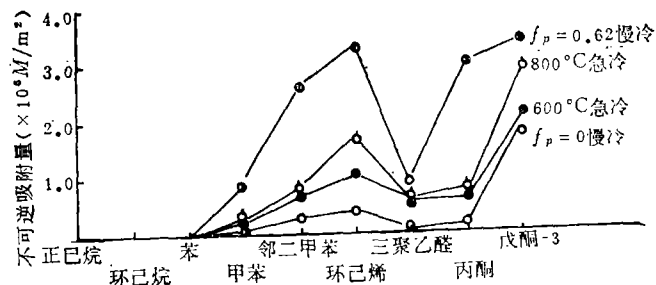


图2 各种吸附质分子在不同催化剂上单位表面不可逆吸附量比较

足以和表面的 V^{4+} 离子引起强烈的相互作用, 而苯环上甲基三H集团和邻近双键凸出氧基的协同作用是造成邻二甲苯和甲苯不可逆吸附的决定因素。可认为邻二甲苯的吸附中心是由一个 V^{4+} 离子和邻近两个凸出氧基组成的集团结构。

6. 环己烯不可逆吸附量远大于苯环分子的不可逆吸附量, 这说明苯环分子采取翘立式吸附可能性大。

(二) 讨论

1. 800°C和600°C急冷时催化剂的表面特征 这两种催化剂在邻二甲苯氧化制苯酐反应中虽组成相同, 但在相同反应条件下, 800°C急冷比600°C急冷时苯酐重量收率高10% (见表3)。

表3 不同急冷催化剂反应性能比较

催 化 剂	反应温度(°C)	反应物浓度(体积)%	苯酐重量收率(%)
800°C急冷	420	1.8-1.9	95
600°C急冷	420	1.8-1.9	84
800°C急冷	420	1.2-1.3	92
600°C急冷	430	~0.6	90

当600°C急冷时催化剂要得到800°C急冷时相同的收率, 则反应物浓度要低一倍, 反应温度要升高10°C^[9]。这两者差别用一般方法难以作出鉴别, 而从表2却清楚地显示出来。虽然两者比表面没有明显差别(见表1), 但800°C急冷时催化剂表面上的 V^{4+} 离子数比600°C大得多。相应邻二甲苯的不可逆吸附量也比600°C急冷时来得大。磁化率测定证明了这一结果, 800°C急冷催化剂 (6.63×10^{-3} c.g.s) 大于600°C急冷催化剂 (1.72×10^{-4} c.g.s)。

2. $f_p = 0, 0.62$ 两种催化剂的表面特征 自然冷却纯钒催化剂单位表面上 V^{4+} 离子数少于急冷时, 而 $f_p = 0.62$ ($V:P = 1.63$) 催化剂 V^{4+} 离子数远大于纯钒, 还大于两种急冷催化剂。这说明P的添加使钒价态降低, 与文献结果一致^[5]。在钒中加入 $f_p = 1.62$ 的P后, 钒的平均价态由4.97下降为3.78。

3. 催化剂表面 V^{4+} 离子分散度探讨 按推论4, 一个被吸附的三聚乙醛分子及丙酮分子常与两个或多个相邻 V^{4+} 离子作用。因此, 三聚乙醛或丙酮的不可逆吸附量小, 可大致表征催化剂表面 V^{4+} 离子主要是以分散成单个存在的。反之吸附量大, 反映相互邻近的 V^{4+} 离子的数目较多。从表2可见 $f_p = 0.62$ 的吸附量最大, 说明 V^{4+} 离子分散度最小, 两种急冷催化剂的吸附量次之, 且相近。而 $f_p = 0$ 的吸附量最小, 说明 V^{4+} 离子的分散度最大。

结 论

1. 提出了利用脉冲色谱技术的分子探针方法来研究催化剂表面结构, 监测表面 V^{4+} 离子数目及分布情况, 是估计表面吸附态构型的一种新的测试方法。

2. 实验初步表明: 甲苯、邻二甲苯分子上的甲基三H集团参予不可逆吸附的协同作用, 进而确定邻二甲苯的吸附中心是由表面上的 V^{4+} 离子和邻近两个双键凸出氧构成。

3. 实验初步表明: 丙酮-3的不可逆吸附量可表征催化剂表面 V^{4+} 离子的数目,

而三聚乙醛、丙酮等分子的不可逆吸附量则大致表征 V^{4+} 离子的分布。

4. 实验确定四种催化剂单位表面上 V^{4+} 离子数的次序是: $f_p = 0.62$ 慢冷 $> 800^\circ\text{C}$ 急冷 $> 600^\circ\text{C}$ 冷急 $> f_p = 0$ 慢冷。四种催化剂表面的 V^{4+} 离子分散度的次序是: $f_p = 0$ 慢冷 $>> 600^\circ\text{C}$ 急冷、 800°C 急冷 $> f_p = 0.62$ 慢冷。

参 考 文 献

- 〔1〕 全松寿, 多相催化研究的控制论方法和集团结构适应理论, 中国石油化工学会第一届石油化工催化会议大会专题报告, 1980年。
- 〔2〕 金松寿、唐新硕, 杭州大学学报, 3, 53(1979); 4, 59(1980)。
- 〔3〕 金松寿、唐新硕, 高等学校化学学报, 2(1), 77(1981)。
- 〔4〕 choudhary, V. R., et al., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.*, 10(3), 218(1971)。
- 〔5〕 Fricke, R., Jerschkewitz, H-G, *React. kinet. Catal. Lett.*; 5(1), 1(1976)。
- 〔6〕 Michinro Nakamura, *J. Catal.*, 34, 345(1974)。
- 〔7〕 杭州大学催化研究室, 邻二甲苯氧化制苯酐沸腾床催化剂的研制与集团结构适应理论, 杭州大学庆祝建国三十周年科学报告论文集, 1979年。
- 〔8〕 金松寿等, 杭州大学学报, 1(4), 111(1964)。
- 〔9〕 朱逸飞, 沸腾床邻二甲苯制苯酐熔钒催化剂的研究, 杭州大学八届毕业研究生硕士论文。

A Method for Studying the Numbers and Distribution of the Metal Ion on Oxide Catalyst Surface by Molecule Probe

Wang Ming

(Department of Modern Chemistry, University of Science
and Technology of China, Hefei)

Tang Xinshuo and Jin Songshou

(Department of Chemistry, Hangzhou University, Hangzhou)

In this paper, the author proposed a new method of molecule probe for studying the numbers and distribution of the metal ion (or oxygen vacancy) on oxide catalyst surface by pulse chromatography technique, and applied it to the investigation of some V_2O_5 , $V_2O_5-P_2O_5$ catalysts with different constituents or prepared by different methods.