应用化学 5(2) 13—17 (1988)
Chinese Journal of Applied Chemistry

含铈多元氧化物的活性结构及在丙烯氨氧化中的作用

郑玉珍* 杨天荣 于作龙 赵景林 蔡鹤权 赵清越

(中国科学院长春应用化学研究所)

摘 要 本文利用流化床反应器研究了多元复合氧化物$PMo_{12}Bi_3Fe_{8-x}Ce_xK_{0.1}O_y$ ($x=0$—8) 中稀土元素铈对丙烯氨氧化的催化作用，并用x-射线衍射、红外光谱、扫描电镜和热重技术表征了催化剂的结构，发现 $x=2$—3 时，丙烯腈的收率最高。催化剂中存在 $Fe_2(MoO_4)_3$，$Ce_2(MoO_4)_3$、α-Bi_2O_3、$3MoO_3$。这三种物相的互相溶解和凝结形成固溶体和准均相，使活源。份在各物相表面或界面上均匀分布，由此产生的各活性组份的协调作用是催化活性的主要来性组铈能抑制MoO_3升华，稳定活性相结构。

关键词： 丙烯氨氧化 多相催化 丙烯腈 稀土催化剂

含稀土及过渡金属的多组份钼酸盐 ($M_a^{3+}M_b^{2+}Bi_xMo_yO_z$) 对烯烃选择氧化具有优异的催化活性，我们研制并已工业化的 DB-75、DB-83 催化剂就是含铈的多组份钼酸盐催化剂。

对于烯烃选择氧化催化剂使用的三价金属钼酸盐研究的较多，Trifro 等人研究了 Mo-Bi 氧化物结构与活性的关系[1,2]，Notermann 和Keulks 等研究了 Mo-Bi-Fe 三元化合物的结构特征[3,4]，Prasada Rao 等研究了 $Mg_{11-x}Fe_xBiMo_{12}O_n$ 体系中铁的作用[5]，但是关于稀土钼酸盐方面的研究较少[6,8]，Brazdil和Grasselli 研究了 $Bi_{2-x}Ce_x(MoO_4)_3$ 三元体系的固态结构[6]，含铈的多组份钼酸盐的研究尚未见详细报导。

本文通过X-射线衍射、红外光谱、热重、扫描电镜研究了 $PMo_{12}Bi_3Fe_{8-x}Ce_xK_{0.1}O_y$ ($0\leqslant x\leqslant 8$) 多元体系的固态结构。进行了活性测定，并找出了这一催化剂的物理化学特征与活性关系。

实 验 部 分

(一) 催化剂的制备

将$H_7[P(Mo_2O_7)_6]\cdot xH_2O$及Bi、Fe、Ce、K的硝酸盐分别制成一定浓度的溶液。将计算量的各溶液混合，用一定量40—120目硅胶球浸渍，快速干燥，620℃活化2小时。制成的催化剂用于活性考查。用上法制成无载体催化剂用于X-射线衍射、红外、热重、及扫描电镜等测试。

（二）催化剂的活性测定

催化剂活性测定用 Φ24mm 流化床反应器，装量 40ml，原料气丙烯:氨:空氧的体积比为1:1.2:10，反应温度450℃，空速900h^{-1}，反应产物丙烯腈、氢氰酸用化学法分析，丙烯醛，乙腈、CO_2，CO及尾气中剩余丙烯均用气相色谱分析。

（三）催化剂的表征

样品的X-射线衍射测定用日本理学 2028 型衍射仪；红外光谱测定用 KBr 压片方法，用 PE-580 型光谱仪；热重是在空气气氛、温速 10℃/min 下进行，使用 Thermoflex 仪器；催化剂的形貌图由JXA-840型扫描电镜完成。

结 果 与 讨 论

（一）催化剂的反应性能

为考查铈在催化剂中的作用，制备了不同铈铁比例的一系列催化剂。从图 1 可以看出加入铈以后，丙烯腈AN的单收和选择性明显提高，在铈铁原子比为 2 ～ 3 时，两者的数值最高，随此比数的增加又逐渐下降。

（二）催化剂的物理化学特征

1．X-射线衍射研究 对照文献中有关化合物的特征 X-射线衍射谱[3-6]从实验结果得出，$x=0$的样品是 $Fe_2(MoO_4)_3$(d=3.88，3.47，4.08)、α-$Bi_2O_3\cdot 3MoO_3$ (d=3.18，4.89，3.05)[3]、α-Fe_2O_3 (d=2.51、2.69) 和三元复合物 $Bi_3(FeO_4)\cdot(MoO_4)_2$ (d=3.17，3.15，4.88，4.78)[3,5]的混合物.Sleight 指出二重峰 3.17，3.15 和 4.88，4.78Å，以及 2.91Å 衍射峰是三元复合物$Bi_3(FeO_4)\cdot(MoO_4)_2$ 的特征[5]，$x=0$和1样品的XRD谱图上都能观察到。从$x=2$ 样品开始，XRD 谱图上游离的 α-Fe_2O_3 及三元复合物的特征峰消失，表明三元复合物分解成钼酸铁和钼酸铋；3.17，1.98，1.62Å 峰的增强表明 $Ce_2(MoO_4)_3$ 相逐渐增加[6]。在$x=3,4,5$的样品中α-$Bi_2O_3\cdot 3MoO_3$特征峰明显下降，表明随着铈量的增加α-$Bi_2O_3\cdot 3MoO_3$逐渐溶解到$Ce_2(MoO_4)_3$相中[6]。$x=5$时，铋在钼酸铈中的溶解度最大；随着铈量的增加钼酸铁特征峰逐渐减弱，表明钼酸铁同样在钼酸铈中溶解。在$x=6$时，钼酸铁相已经很难发现。当$x=7$时，又有少量α-$Bi_2O_3\cdot 3MoO_3$出现。当$x=8$时，出现了γ-$Bi_2O_3\cdot MoO_3$(d=2.74，1.92)、钼酸铈及游离的CeO_2，说明$Fe_2(MoO_4)_3$促进了Bi^{3+}在$Ce_2(MoO_4)_3$中的溶解。下表总结了 XRD 鉴定的不同样品的相组成。

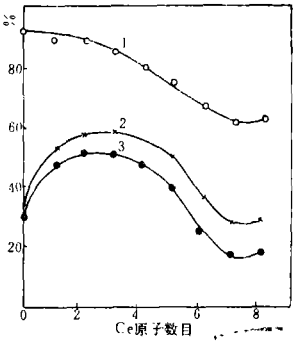


图1 催化剂中铈含量与丙烯腈单收、选择性的关系

1．——丙烯转化率，
2．——AN选择性，
3．——AN单收

2．红外光谱研究 $x=0$ 样品的红外光谱（图 2）显示出 α-$Bi_2O_3\cdot 3MoO_3$(960 cm^{-1})[1]，$Fe_2(MoO_4)_3$ (995cm^{-1}，840 cm^{-1}，560cm^{-1})以及三元复合物$Bi_3(FeO_4)(MoO_4)_2$(815cm^{-1}，840cm^{-1}) 相的特征谱带[5]。从$x=2$开始，在910cm^{-1}附近出现吸收带，参照 XRD 谱图可以认为这是

表1 样品的相组成

x	鉴定相	x	鉴定相	x	鉴定相
0	A D E H	3	A B D	6	B
1	A B D E H	4	A B D	7	A B
2	A B D	5	B D	8	A B C F

A. α-$Bi_2O_3\cdot 3MoO_3$, B. $Ce_2(MoO_4)_3$, C. γ-$Bi_2O_3MoO_3$, D. $Fe_2(MoO_4)_3$, E. α-Fe_2O_3, F. CeO_2, H. $Bi_3(FeO_4)(MoO_4)_2$

$Ce_2(MoO_4)_3$的特征吸收带，其强度随着铈量的增加而增加。从$x=0$的样品开始960cm^{-1}附近的峰移向935cm^{-1}，这可能是由于α-Bi_2O_3·3MoO_3逐渐溶解到$Ce_2(MoO_4)_3$相的结果；840cm^{-1}附近的吸收带是由$Fe_2(MoO_4)_3$及三元复合物形成的。从$x=0$到4样品815cm^{-1}吸收带逐渐减弱并消失，840cm^{-1}的吸收带变宽，这个变化是由三元复合物分解，$Fe_2(MoO_4)_3$减少，及钼酸铋在钼酸铈中溶解造成的。从$x=4$的样品开始，715cm^{-1}附近出现了CeO_2的吸收带，830cm^{-1}，840cm^{-1}的宽带主要是钼酸铁、钼酸铈吸收增加的结果：从$x=0$到$x=3$的样品375cm^{-1}的出现可能是少量游离的MoO_3所造成的。

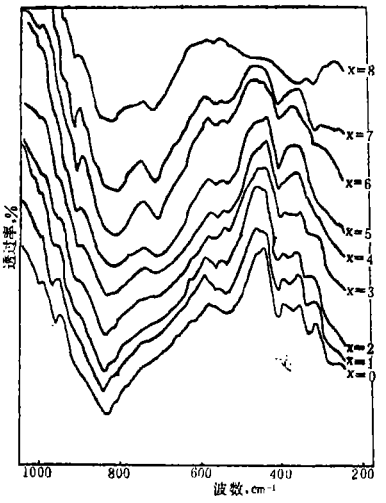


图2 不同样品的红外光谱图

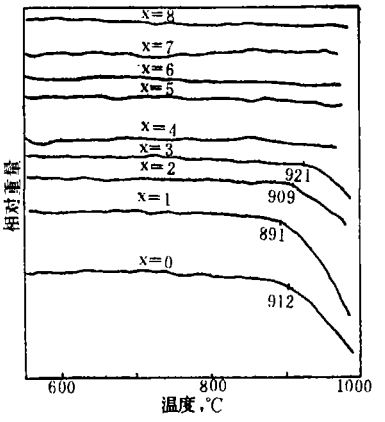


图3 催化剂的热失重曲线

3．热失重研究 从$x=0$到$x=3$在890℃以上有失重现象（图3），这可能是由于MoO_3的升华。随着铈量的增加，失重现象减轻，到$x=4$时，失重现象消失，说明铈有抑制钼升华、稳定催化剂性能，延长催化剂寿命的作用。

4．扫描电镜的观察 从扫描电镜图片可以看出各种晶体的外部形态明显不同，$x=1$的样品显示出多种不同形态的晶体。$x=2$和$x=3$的样品XRD分析鉴定都含有三种化合物$Fe(MoO_4)_3$、$Ce_2(MoO_4)_3$和α-Bi_2O_3·3MoO_3。电镜图片显示晶体形态相同，规整。表明各物相间紧密凝结，犹如同一种晶型，形成所谓准均相。$x=6$样品的晶型呈棒状，表面规整，成为另一种新的晶型，XRD分析证明它是单相的$Ce_2(MoO_4)_3$，$x=7$、8样品的结晶具有多种形态而不规整，这与XRD分析鉴定样品中存在多种物相的结果是一致的。

（三）催化剂的物理化学特征与活性的关系

从图1可见，丙烯腈的单收和选择性在$x=2$，3处呈现最大值，随着x值的继续增加又有些下降。上面对催化剂的表征结果表明，$x=2$，3时样品的结构特征之一是α-Bi_2O_3·3MoO_3、$Fe_2(MoO_4)_3$在$Ce_2(MoO_4)_3$中溶解形成固溶体。另一结构特征是α-Bi_2O_3·3MoO_3、$Fe_2(MoO_4)_3$、$Ce_2(MoO_4)_3$紧密凝结形成准均相。这两种结构使得活性组份在各物相的表面和界面上按适量均匀分布，它们对反应物的协同作用是催化剂最佳选择性的主要来源。$x=4$样品的物相虽然同$x=2$，3相同，但由于铁量减少，铈、铁、铋、钼各元素在相表面和界面上存在比例发生变化，所以选择性下降。

从反应结果看，α-Bi_2O_3·3MoO_3、$Fe_2(MoO_4)_3$、和$Ce_2(MoO_4)_3$单独存在时催化剂的活性和选择性不高，而在Mo-Bi-Fe氧化物中添加铈或者在Mo-Bi-Ce氧化物中添加铁都会

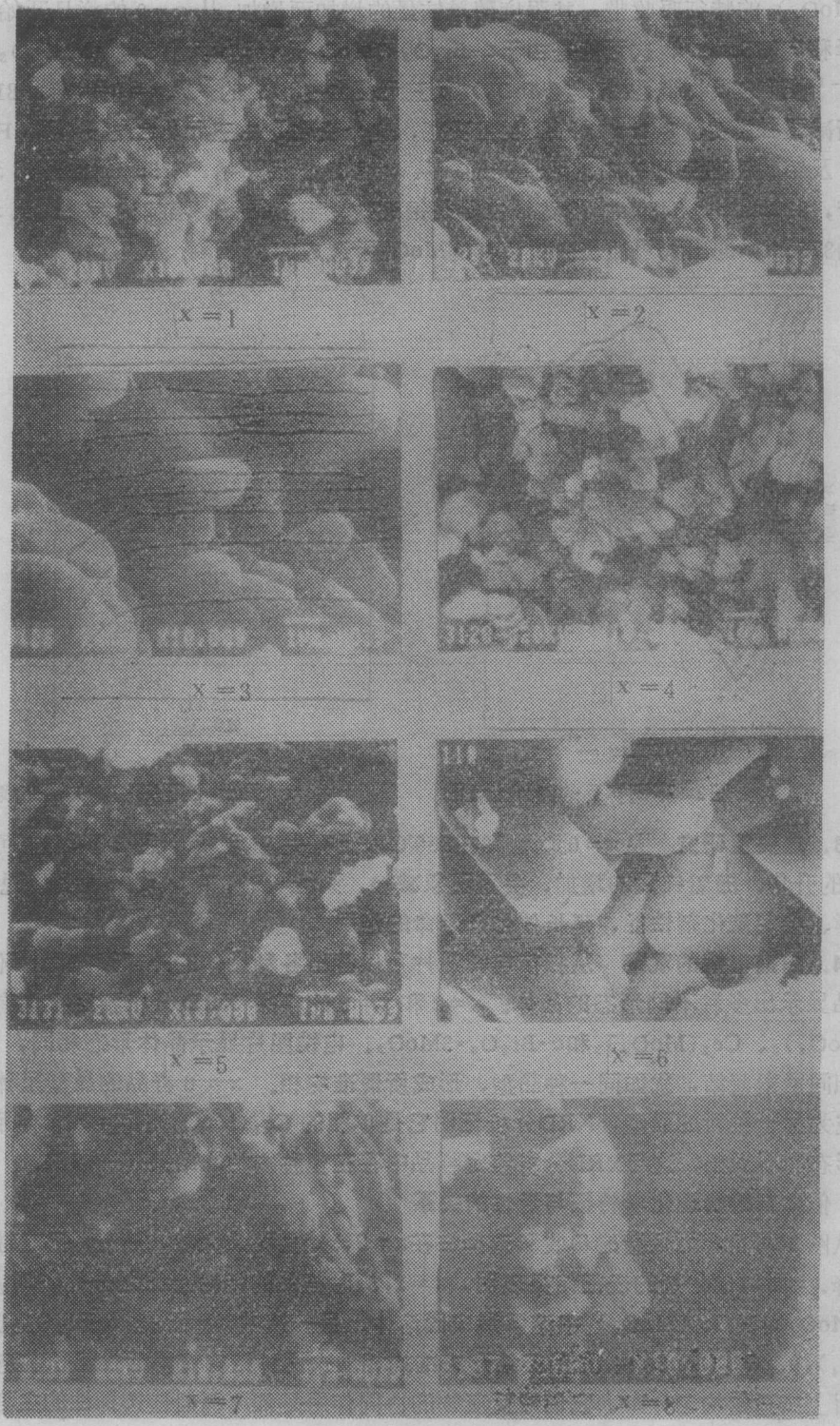


图4　不同样品的电镜图片

提高母体混合氧化物的催化活性，在Bi-Mo氧化物中单独添加Fe或Ce在丙烯选择氧化和氨氧化反应中的助剂作用已有报导[3, 4, 6, 8]。同时添加铁、铈使Mo-Bi氧化物的催化活性进一

步提高的事实表明铁和铈的助剂作用机理是不完全相同的。

参 考 文 献

〔1〕 Trifro, F., Hoser, H., Scarle, R.D., *J.Catal.* 25, 12(1972)

〔2〕 Batist, Ph. A., van De Moesdijk, C.G.M., Matsuura, I.,et al. *J. Catal.* 20, 40, (1971)

〔3〕 Lajacono, M., Notermann, T., Keulks, G. W., *J. Catal.* 40, 19(1971)

〔4〕 Notermann, T., Keulks, G.W., Skliatov, A. et al. *J.Catal.* 39,286(1975)

〔5〕 Prasada Rao, T.S.R., Krishnamurthy, K.R., *J.Catal.* 95,209(1985)

〔6〕 Brazdil, J. F., Grasselli, R.K., *J.Catal.* 79, 104(1983)

〔7〕 Brazdil, J. F., Suresh, Dev D., Grasselli, R.K., *J.Catal.* 66, 347(1980)

〔8〕 Woefs, M. J., Batist, Ph. A., *J.Catal.* 32,25(1974)

(收稿：1987年3月31日，修收稿：1987年9月3日)

THE STRUCTURE OF ACTIVE PHASES OF CERIUM-CONTAINING MULTICOMPONENT OXIDE AND ITS CATALYTIC BEHAVIOUR FOR AMMOXIDATION OF PROPYLENE

Zheng Yuzhen*, Yang Tianrong, Yu Zuolong

Zhao Jinglin, Cai Hequan and Zhao Qingyue

(*Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica*)

The effect of rare earth cation Ce^{3+} on the catalytic behaviour of multicomponent oxides consisted of $PMo_{12}Bi_3Fe_{8-x}Ce_x K_{0.1}O_y (x=0-8)$ for ammoxidation of propylene has been investigated in a fluidized bed reactor. The structure of the catalyst was characterized by XRD, IR, SEM and TG techniques. It is found that the highest yield of acrylonitrile could be obtained at $x=2$—3, with $Fe_2(MoO_4)_3$, $Ce_2(MoO_4)_3$ and α-$Bi_2O_6 \cdot 3MoO_3$ being coexisted in the catalyst. The dissolution and coagulation of the above three phases in the solid solution and the formation of a pseudohomogeneous phase make the active component uniformly distributed at the surface and boundaries of the phases. The activity of the catalysts is considered mainly caused by synergistic effect of the individual active components. Cerium inhibits the sublimation of MoO_3, stabilizing the structure of active phases.

Key words: Propylene Ammoxidation Heterogeneous catalysis Acrylonitrile Rare earth catalyst