

# Mo 与 H $\beta$ 分子筛之间的相互作用

刘盛林 辛文杰 黄声骏 白杰 谢素娟 徐龙伢\*

(中国科学院大连化学物理研究所 大连 116023)

**摘 要** 利用 XRD、FTIR 等手段考察了焙烧温度, 钼负载量和钼酸盐溶液的 pH 对 H $\beta$ 分子筛结构的影响。结果表明, 高温 680°C、较高的 MoO<sub>3</sub> 含量( $\geq 3.0$ (wt)%)并且 Mo 以 MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>形式存在的情况下, Mo 才与 H $\beta$ 分子筛发生较强的相互作用, 导致 H $\beta$ 脱铝生成 Al<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>。随着 Mo 含量的增加, 脱铝作用明显, 生成的 Al<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 越多。这种相互作用和 Mo 与其它分子筛如 HZSM-5、MCM-22 以及 SSY 的相互作用存在明显的区别。

**关键词** H $\beta$ 分子筛结构 Mo 的添加 XRD FTIR

## Interaction between Mo and H $\beta$ Zeolite

Liu Shenglin, Xin Wenjie, Huang Shengjun, Bai Jie, Xie Sujuan, Xu Longya

(Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023)

**Abstract** The effects of calcination temperature, Mo loading and pH value of molybdic acid salt solution on the H $\beta$  zeolite structure was investigated by XRD and FT-IR, etc. Under calcination temperature 680°C and MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> precursor of aqueous solution of ammonium heptamolybdate, Al<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> forms from dealumination in H $\beta$  zeolite due to the strong interaction between Mo and H $\beta$  zeolite, which exists difference from the other interactions such as Mo and HZSM-5, MCM-22 or SSY. The amount of Al<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> increases with the loading of Mo on H $\beta$  zeolite.

**Key words** H $\beta$  zeolite, Mo loading, XRD/FT-IR characterization

近几年来, 钼负载于分子筛的催化剂日益受到人们的关注。如 Mo/HZSM-5 或 MCM-22 表现出良好的甲烷无氧芳构化反应性能。甲烷在有氧条件下的转化速率与负载于 USY 分子筛上钼的分散度密切相关, 而产物甲醛的选择性却与钼的氧化态关联<sup>[1]</sup>。硫化后的 Mo/Y-分子筛具有很好的噻吩加氢脱硫和水煤气反应性能<sup>[2,3]</sup>。最近, 笔者发现 Mo 负载于 H $\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上催化剂, 即使在室温的情况下, 也具有与目前较好的 Re 基催化剂可比拟的丙烯反歧化催化性能<sup>[4]</sup>。

在制备钼负载于分子筛的样品时, 催化剂制备方法、钼的含量、前驱体的种类和焙烧温度等直接影响钼在分子筛中的存在形式以及分子筛的本身结构<sup>[5]</sup>。钼可能以 MoO<sub>3</sub> 的形式高度分散在分子筛的外表面上, 也可能进入分子筛的骨架。后者往往表现出较前者更优越的反应性能。因此, 钼有没有进入分子筛的骨架以及钼与分子筛相互作用后对分子筛结构的影响一直是大家研究的热点。肖丰收等报道 MoO<sub>3</sub> 在 NaY、MCM-41 上的分散状态与分子筛本身孔径, 比表面

刘盛林 男, 34 岁, 博士, 从事多相催化研究。\*联系人 E-mail: lyxu@dicp.ac.cn

国家自然科学基金资助项目。

积有关<sup>[5]</sup>。在制备 Mo/HZSM-5 或 MCM-22 催化剂时,高含量的钼引起分子筛的结晶度下降是由于稀释效应和钼与 HZSM-5 的弱相互作用。Fierro 等<sup>[2]</sup>报道,在制备 Mo/NaY 催化剂时,Mo-NaY 的结晶度和比表面积随钼的含量增加几乎线性下降。这现象是由于随钼的含量增加,钼与分子筛中的氧结合形成 Mo=O 键的量递增,从而引起分子筛的结构发生了部分改变。Y 与 H $\beta$ 分子筛的结构相似,但几乎没有文献报道 Mo 与 H $\beta$ 分子筛之间的相互作用。本文中,笔者就催化剂的焙烧温度、钼负载量和钼酸盐溶液的 pH 等方面考察 Mo 与 H $\beta$ 之间的相互作用。实验结果表明,Mo 与 H $\beta$ 分子筛的相互作用和 Mo 与 Y 分子筛之间的相互作用存在一些明显的区别。

## 1 实验部分

Mo/H $\beta$ 样品的制备采用常规浸渍法<sup>[4]</sup>。将相应的钼酸盐溶液在一定的 pH 下负载于 16~32 目的 H $\beta$ 分子筛载体上,浸渍 24h,120℃ 烘干 2h,200~700℃ 焙烧 2h,即得  $x$ Mo/H $\beta$ 样品(其中  $x$  指 MoO<sub>3</sub> 在 H $\beta$ 分子筛上的负载量(wt)% )。

Mo/H $\beta$ 样品的结构由 XRD 或 FT-IR 来确定。XRD 采用理学 D/MAX RB 粉末 X 射线衍射仪,用 CuK $\alpha$ 射线源室温下摄得,管压 40kV,管流 50mA,扫描速度 8°/min,扫描范围 5~50°。FT-IR 采用 Bruker Equinox 55 付利叶变换红外光谱仪,样品与 KBr 按 1:100 比例混合,研磨制片,室温记录谱图,扫描范围 400~1400cm<sup>-1</sup>,分辨率为 4cm<sup>-1</sup>。催化剂的比表面积用 BET 方法获得。Mo/H $\beta$ 样品的酸性由 NH<sub>3</sub>-TPD 来表征。TPR 表征 Mo/H $\beta$ 样品中 Mo 的还原行为。

## 2 实验结果和讨论

在催化剂制备的过程中,焙烧温度是影响催化剂本身结构的一个很重要因素。在钼酸铵溶液的 pH 为 9~11 的情况下,考察了焙烧温度对 3.0Mo/H $\beta$ 结构的影响。图 1 的 XRD 结果表明,只有在 680℃ 的高温下(3.0Mo/H $\beta$ 680),H $\beta$ 的结构才严重破坏,此时出现新晶相 Al<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(JCPDS No. 23-0764)。XRD 谱图中没有 MoO<sub>3</sub>相出现可能是 3.0Mo/H $\beta$ 中 MoO<sub>3</sub>的量太少。以原料 H $\beta$ (680℃ 焙烧 2h)的 2 $\theta$ :7.70 和 22.37°的强度为基准计算出不同焙烧温度下 3.0Mo/H $\beta$ 的 H $\beta$ 特征峰的相对强度即结晶度,结果表明 3.0Mo/H $\beta$ 样品的结晶度在焙烧温度为 200~300℃ 时下降明显,300~550℃ 时几乎不变;而从 550℃ 升高到 680℃,结晶度急剧变化(70%降到 28%)。以上结果表明,高温促使了 3.0Mo/H $\beta$ 中 H $\beta$ 的结构发生改变。

用 HNO<sub>3</sub>来调节钼酸盐溶液的 pH,在 680℃ 焙烧温度下(2h)追踪了 pH 对 H $\beta$ 结构的影响。XRD 结果表明,在考察的 pH 范围内,3.0Mo/H $\beta$ 中 H $\beta$ 结晶度与新鲜 H $\beta$ 的相比都有一定程度的下降,但只有 pH=9~11 对应的 3.0Mo/H $\beta$ 样品中才出现新晶相,H $\beta$ 结构破坏严重。pH=3 和 pH=7 时,钼酸铵溶液中 Mo 以 Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub><sup>6-</sup>存在为主;而 pH=9~11,钼酸铵溶液中 Mo 却以 MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>为主<sup>[5]</sup>,前者的半径大于后者,这样前者较后者难于进入 H $\beta$ 分子筛的孔道,从而有利于 H $\beta$ 结构的稳定。这说明钼酸铵溶液的 pH 也是影响 H $\beta$ 结构的因素之一。

在钼酸铵溶液的 pH=9~11 值,焙烧温度 680℃(2h)下,不同 Mo 负载量的  $x$ Mo/H $\beta$ 样品 XRD 谱图如图 2 所示。与图 1 相似,XRD 谱图中没有 MoO<sub>3</sub>相出现。XRD 的 H $\beta$ 特征峰强度随着 Mo 的负载量增加几乎呈线性下降。当 MoO<sub>3</sub>的量达 3.0%或更高时,XRD 谱图中出现了新峰(2 $\theta$ :12.6°, 23.3°, 25.6°, 26.5°)。这峰归属为 Al<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>。随 Mo 的负载量增加,Al<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>的强度增加。FT-IR

结果表明, 当 Mo 的量在 6.0% 时, 6.0Mo/H $\beta$  中 H $\beta$  全部转化为 SiO<sub>2</sub>。这与 Mo/Y 存在明显的区别。对于 Mo/Y, 即使 MoO<sub>3</sub> 的量达 15%, Y 分子筛的结构也不破坏<sup>[2]</sup>。这可能与 Y 分子筛有一 1.3nm 的超笼有关。结合 XRD 和 FT-IR 结果, 笔者认为在 pH=9~11 的钼酸铵溶液中, 高温 680°C 的情况下, Mo 与 H $\beta$  中骨架 Al 相互作用生成 Al<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, 导致 H $\beta$  脱铝。随着 Mo 含量的增加, 脱铝作用明显, 生成的 Al<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 越多。当 Mo 达 3.0% 或以上时, H $\beta$  结构破坏, 生成 SiO<sub>2</sub>。

TPR 结果表明 Mo 与 H $\beta$  分子筛主要生成 Al<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, 这一结果与 FT-IR 结果相吻合。不同 Mo 负载量的 Mo/H $\beta$  样品的 BET 比表面积和酸性随着 Mo 量的增加几乎呈线性下降。以上结果表明, 焙烧温度, Mo 的负载量和钼酸盐溶液的 pH 都影响 Mo 与 H $\beta$  分子筛的相互作用。

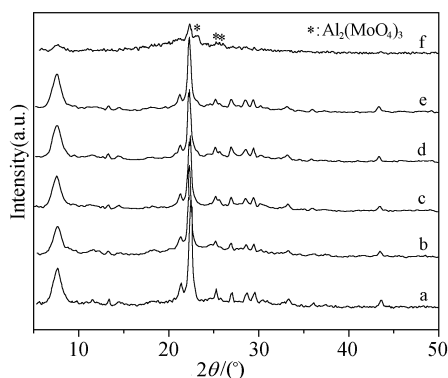


图 1 不同焙烧温度 Mo/H $\beta$  的 XRD 谱图

Fig.1 Mo/H $\beta$  XRD patterns under different calcination temperatures

a H $\beta$ ; b Mo/H $\beta$ 200; c Mo/H $\beta$ 300; d Mo/H $\beta$ 450; e Mo/H $\beta$ 550;  
f Mo/H $\beta$ 680

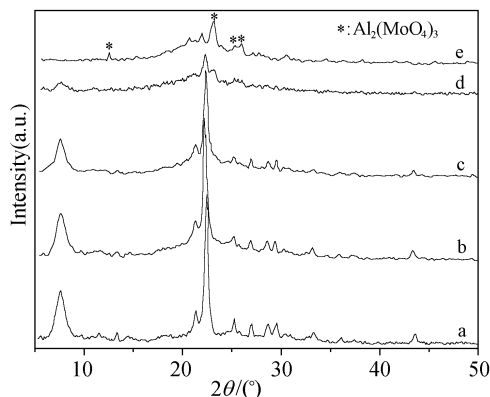


图 2 不同 Mo 负载量 Mo/H $\beta$  样品的 XRD 谱图

Fig.2 Mo/H $\beta$  XRD patterns of different Mo loadings

a H $\beta$ ; b 0.5Mo/H $\beta$ ; c 1.5Mo/H $\beta$ ; d 3.0Mo/H $\beta$ ; e 6.0Mo/H $\beta$

最后, Mo 与其它分子筛如 HZSM-5, MCM-22 以及 SSY 的相互作用也进行了比较。在钼酸铵溶液的 pH=9~11、焙烧温度 680°C(2h)和 MoO<sub>3</sub> 负载量为 3.0% 的条件下样品 XRD 谱图表明, Mo 添加到这些分子筛上后, 分子筛本身结晶度都有一定程度的下降, 但没有新晶相出现。这与 H $\beta$  情况存在明显的区别。浸渍 Mo 后引起分子筛结晶度下降程度由小到大的顺序为: HZSM-5 < MCM-22 < SSY < H $\beta$ 。这可能与分子筛的本身特性有关。

#### 参考文献

- [1] M A Banares, B Pawelec, J L G Fierro. Zeolite, 1992, 12: 882~888.
- [2] J L G Fierro, J C Conesa, L Agudo. J. Catal., 1987, 108: 334~345.
- [3] J A Anderson, B Pawelec, J L G Fierro et al. Appl. Catal. A, 1993, 99: 55~70.
- [4] S J Huan, S L Liu, W J Xin et al. Chin. Petrochemical Technology, 2003, 32: 191~194.
- [5] F Xiao, S Zheng, J Sun et al. J. Catal., 1998, 176: 474~487.