

甲醇氧化沸腾床铁-钼催化剂的某些特性

中国科学院吉林应用化学研究所甲醛组

摘 要

通过对催化剂载体孔隙结构的系统研究,由商品微球型硅胶经扩孔处理,成功地制得了甲醇氧化制甲醛的沸腾床铁-钼氧化物催化剂。结果表明,载体以及催化剂的孔隙结构对催化剂活性和选择性均有显著影响,是决定催化剂性能的重要因素。在本催化过程中,催化剂表面以小于 $30\text{米}^2/\text{克}$ 、孔半径以大于 200Å 为宜。热差以及 X-衍射分析表明,催化剂的活性组分系由 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3 + \text{MoO}_3$ 所组成。通过对催化剂顺磁共振谱的分析,认为铁-钼氧化物催化剂的氧化中心,应和表面可还原的 Fe^{+3} 及 Mo^{+6} 离子有关。并以此为根据,按“氧化还原”机理,对甲醇氧化的机理做了理论上的阐述。

一、引 言

前十几年,有一种以铁钼氧化物取代银为催化剂的甲醇氧化制甲醛的新工艺问世。它无论在工艺上还是在经济上,投资和操作费用低,特别适合于工程塑料聚甲醛的生产等方面,都引起了人们的极大注意。但由于此方法所使用的原料气中甲醇浓度不能超过 7%,因此有一明显的缺点:反应设备的生产能力较低。要提高反应设备的生产能力,在固定床的情况下,就必须在甲醇-空气混合物的爆炸极限内操作,这是很不安全的^[1]。为了达到提高设备生产能力的目的,就只有采用沸腾床新工艺。因为在这种情况下,不仅能有效地消除反应热,而且可以把反应气——甲醇和空气分别引入反应区。这样,即使原料气中的甲醇浓度超过爆炸极限也能安全操作。文献上已有过这样的报道^[2],但详情未见。

众所周知,用于沸腾床的催化剂应有一定的机械强度。我们的初步试验表明,用种种方法由纯活性物质制得的催化剂,机械强度很差,根本无法使用。相反,用一般惰性载体,如硅胶、钢玉、金钢砂等浸渍活性物质制得的催化剂,虽然机械强度很好,但活性很差。对催化剂活性和强度的要求看来是矛盾的。毛主席教导我们:“研究任何过程,如果是存在着两个以上矛盾的复杂过程的话,就要用全力找出它的主要矛盾。抓住了这个主要矛盾,一切问题就迎刃而解了。”我们认为,在这个问题中,主要矛盾和载体的孔隙结构有关。于是,我们制备了一些孔隙结构不同,但具有一定强度的载体,广泛探讨了催化剂性能和载体本身以及催化剂孔隙结构之间的相互关系,制成了一种新型的沸腾床催化剂^[3]。在本文中,我们将着重介绍这种催化剂的一些物理化学性质。

二、实 验 部 分

1. 载体处理

为了改变载体的孔隙结构,我们试验了许多方法。这里,只介绍一种制取工作中一组样品的方法^[1]。此法系将一种商品微球型硅胶(山东青岛海洋化工厂)在不同条件下进行蒸煮,详细条件见后面表1。

2. 催化剂制备

催化剂系将载体先浸渍于含有活性物质的草酸溶液($d_{20} = 1.403$)中,再将溶液蒸干,并在120℃下干燥6小时,最后于马福炉中分解而成。分解时炉温务必在3—4小时内逐渐升高至420—440℃,然后在该温度下保持4小时。把这些过程重复一次,所不同的只是第二次浸渍时使用的溶液浓度较低($d_{20} = 1.336$)。

这样制得的催化剂,其比重为0.935—0.950,粒度为40—100目。

3. 活性测定

仪器是常见的流动型反应装置,装有测定控制温度以及反应物流速的设备,反应系在常压下进行。反应器用硬质玻璃制成,反应部分长400毫米,内径25毫米。在反应部分的上部,有长度为100毫米,内径为50毫米的扩大部分。在反应器中央有一外径为8毫米的玻璃管供装热电偶之用。在反应器下部,装有一块80—120目的烧结玻璃作为分布板,在反应部分则装有一由8—10目不锈钢网制成的螺旋圈作为分散板。

每次试验用10毫升催化剂。气体和液体产品都用色谱法进行分析。色谱柱为:13X分子筛和附载在耐火砖上的氧二丙腈以分析气体;附载在耐火砖上的二甘油和苯二甲酸二壬酯则用来分析液体中的甲醇。甲醛和甲酸用水吸收后,以滴定法分别测定之。

4. 催化剂特性

为了了解催化剂以及载体的孔隙结构和活性状态,使用了五种方法:吸附法、压汞法、热差分析、X-衍射以及ESR波谱法。

(1) 比表面及孔隙结构 氮的低温吸附采用标准的容量法。完整的吸附-脱附等温线是在-196℃下测定的。从这个等温线可以得到窄孔($r_{AV} < 110 \text{ \AA}$)载体和催化剂孔隙结构的有关数据。对宽孔($r_{AV} > 165 \text{ \AA}$)载体和催化剂孔隙结构的有关数据,则用自制的高压压汞仪进行测定。

表面积(S)从吸附等温线通过BET方程可直接算得。孔容(V_p)则由汞置换密度(d_p)以及水置换密度按公式 $V_p = 1/d_p - 1/d_s$ 算出。从表面积和孔容的值可求得平均孔径(r_{AV})。

(2) 热差分析 这是在自制的热差分析仪上于静止的空气状态中进行的。参考物质是经1200℃焙烧2小时的氧化铝,加热速度为8℃/分。

(3) X-线衍射分析 X-结构分析用的是日本岛津自动记录式X-衍射仪,型号VD-1A。工作电流为10毫安,电压为40千伏。使用的是铜靶Cu-K α 和镍过滤片。样品是粉末。

(4) ESR测定 使用的仪器是普通的高频调制式ESR-波谱仪。它具有975千周/秒的调制,使用9149 $\times 10^6$ 赫兹的微波频率,测定时用腔波仪测定之。

“g”值和波宽用标准样品DPPH和分散在MgO中的Mn²⁺离子的特征共振信号作为标尺,有时也用Co⁶⁰- γ 辐照的玻璃中的色心作为参考信号。

测定时使用了两个样品,一个是载附在氧化硅上的铁钼混合氧化物,另一个是载附在氧化硅上的单独氧化钼。样品的还原是在一个放置在电热炉中的石英管中进行的,还原时,将经过“去氧”装置清净后的氢气,徐徐通过石英管即可。测定温度为室温和 -196°C 。

三、结果和讨论

1. 载体的表面积和孔隙结构

催化剂的载体主要要满足机械强度以及活性对孔隙结构的要求。这方面文献报道很少。通常认为,商品载体是难以满足这些要求的。我们把商品硅胶在不同压力下蒸煮,达到了在不破坏硅胶机械强度的条件下调整其孔隙结构的目的。

我们考察了蒸煮压力,也就是蒸煮温度及时间对孔隙结构的影响,其结果归纳于表 1,与温度的关系则通过图 1 加以说明。蒸煮时间的影响看来是次要的,特别是在低温。

表 1 载体和催化剂的孔隙结构与催化活性

样品编号	硅胶扩孔条件			载体的孔隙结构			催化剂的孔隙结构			催化活性(收率,克分子%)*				
	温度 ($^{\circ}\text{C}$)	压力 (公斤/厘米 ²)	时间 (时)	比孔容 (毫升/克)	比表面 (米 ² /克)	孔半径 ($\text{\AA}$)	比孔容 (毫升/克)	比表面 (米 ² /克)	孔半径 ($\text{\AA}$)	HCHO	CO	HCOOH	CO ₂	总转化率
S ₂ -0		0	0	0.85	473	36	0.35	188	37	82.4	16.7	0.03	—	97.7
S ₂ -18	150	5	3	0.86	242	71	0.35	96	93	83.7	18.8	0.02	0.35	99.4
S ₂ -19	170	7	10	0.83	135	123	0.33	64	103	87.3	12.6	0.02	0.35	98.9
S ₂ -04	220	30	5	0.68	64	212	0.27	27	201	87.9	10.2	0.03	0.36	99.4
S ₂ -20	260	50	2	0.71	48	299	0.29	25	235	88.9	8.6	0.03	0.46	99.8
S ₂ -100	320	100	0.67	0.70	49	287	0.28	25	222	88.3	7.2	0.02	0.39	97.1
S ₂ -16	320	100	10	0.68	27	508	0.33	14	474	88.0	7.3	0.012	—	99.6
S ₂ -17	370	150	20	0.68	20	680	0.29	13	451	88.4	8.0	0.02	—	98.6

* 测试条件为: 反应温度 360°C , 空速 $14,000\text{ 时}^{-1}$, 甲醇浓度 15%。

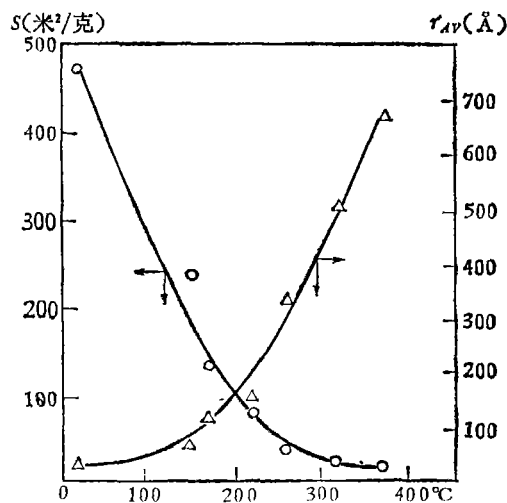


图 1 一种商品硅胶的表面积(S)、平均孔径(r_{av})和蒸煮温度($^{\circ}\text{C}$)的关系

表 1 数据表明,比表面是随蒸煮温度的升高而减少的。在处理时间相同的情况下,当温度从 170°C 升高至 320°C 时,它从 $135\text{ 米}^2/\text{克}$ 下降到 $27.0\text{ 米}^2/\text{克}$;同时平均孔径从 $123\text{ \AA}$ 扩大至 $508\text{ \AA}$ 。但是比孔容在比表面于 $80\text{ 米}^2/\text{克}$ — $20\text{ 米}^2/\text{克}$ 范围内变动时却保持不变。这和用高温焙烧法制取不同孔隙结构的载体时不同,在后一种情况下,比孔容往往是随表面积而变的,而且经常发生收缩现象。但用本方法处理时,从未发现载体因溶胀而开裂,表明硅胶的起始骨架没有破裂,这里所以要强调这点就是想说明这可能和载体的强度有关;以及为什么商品载体经这样处理后还能满意地用于沸腾床。

这一组样品的孔隙结构一部分是用吸附-脱附等温线(窄孔样品 S_3-0 , S_3-18 , S_3-14 及 S_3-19)。另一部分是用压汞法的工作线(宽孔样品 S_3-03 , S_3-100 , S_3-16 , 及 S_3-17)求得。窄孔样品以样品 S_3-0 为例,所得载体和催化剂的吸附-脱附等温线如图2所示。所有样品都有明显的滞后圈,在低压部分均能闭合。这些样品的孔分布曲线表示于图4的上端。宽孔样品 S_3-100 (载体和催化剂)的工作曲线关系如图3。这些样品的孔分布曲线如图4下端的曲线所示。孔分布曲线则把 $\Delta V/\Delta r$ 表示成为 r 的函数, r 的单位为 $\text{\AA}$ 。

所得孔分布曲线反映了一些特点,可归纳如下:

(1) 原料硅胶的孔径分布曲线窄而对称。孔径分布限于 $27-112 \text{\AA}$ 之间,孔径为 $30-40 \text{\AA}$ 的孔占绝大部分,相当均匀。

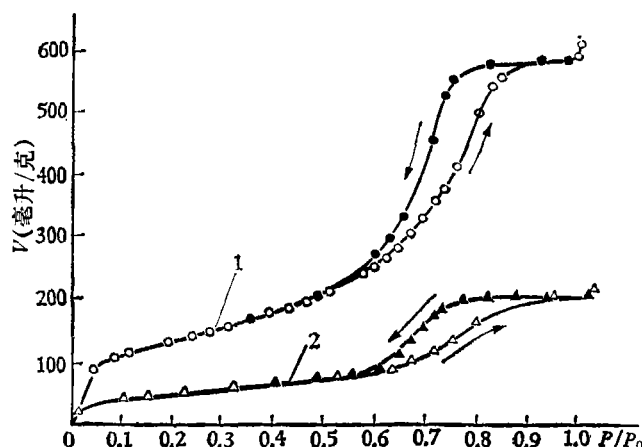


图2 由样品 S_3-0 所得载体和催化剂的 N_2 吸附-脱附等温线(经室温和真空处理)
1. 载体 2. 催化剂

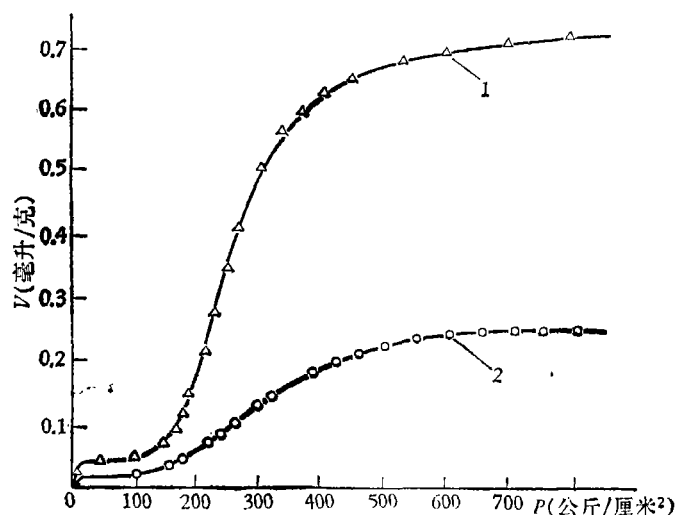


图3 由样品 S_3-100 制得的催化剂和载体的压力(P)和孔体积(V)的关系(在室温和真空中脱气)
1. 载体 2. 催化剂

(2) 升高处理温度, 分布曲线变宽, 曲线峰右移. 对称性很差, 表明有大量的宽孔, 孔径从 $100 \text{ \AA}$ 变化到 $2000 \text{ \AA}$, 估计孔径大于 $630 \text{ \AA}$ 的孔占 62% 左右, 可见经高温处理的样品孔径很不均匀.

(3) 样品 S_3-03 (表中未列) 和样品 S_3-04 不同的只是处理时间长些, 孔分布曲线表明大部分是孔径为 $110-120 \text{ \AA}$ 的孔 (76%). 这一结果说明, 如果处理温度不高, 即使处理时间稍长, 也可以得到比较均匀的孔. 相反, 如果处理温度较高, 那末, 蒸煮时间就不宜过长 (S_3-100), 否则, 孔径分布就不能均匀 (S_3-16).

2. 催化剂的催化活性

我们将处理过的硅胶作载体制成了一组催化剂, 并在前述装置中测定甲醇氧化的活性. 在同一条件下测得的催化剂活性值列于表 1 中. 由结果可见, 由扩孔硅胶制得的催化剂活性远大于由商品硅胶制成的. 比较表 1 结果可见, 制备样品 $S_{13}-19$ 的条件足以从原料硅胶制成适用于沸腾床的活性催化剂. 尽管载体的表面积及孔径随着处理温度的升高有显著的变化: 表面积从 $64 \text{ 米}^2/\text{克}$ 下降到 $20 \text{ 米}^2/\text{克}$, 孔径从 $212 \text{ \AA}$ 扩大到 $680 \text{ \AA}$. 但它们制成的催化剂仍能保持相同的转化率和甲醛收率. 另外值得指出的是: 甲酸的收率并不因催化剂的孔隙结构有很大改变而发生明显变化.

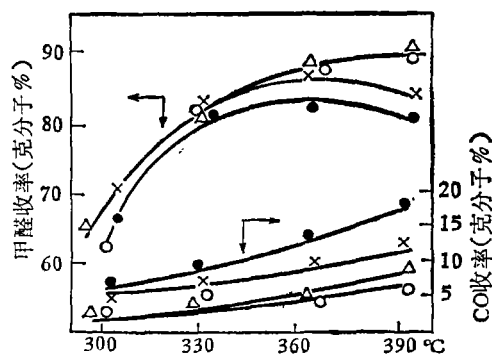
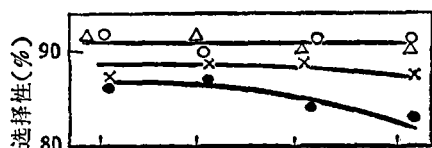


图5 载体结构对催化剂活性的影响

○ 为 S_3-100 , △ 为 S_3-17 ,
● 为 S_3-0 , × 为 S_3-19

经 370°C 处理的样品 S_3-17 的分布曲线

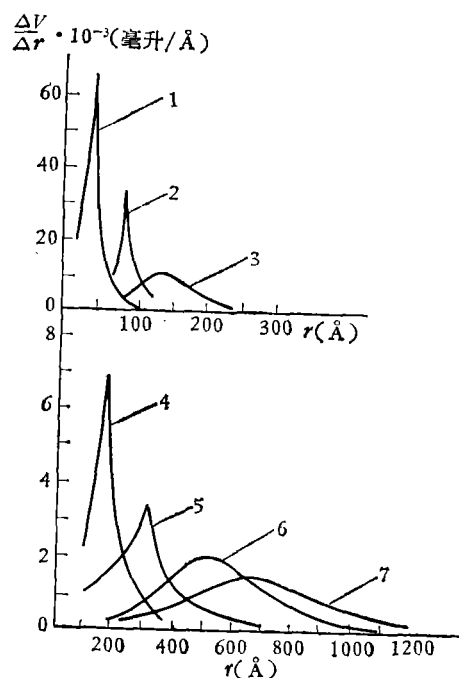


图4 各种载体的孔径分布

1. S_3-0 , 2. S_3-18 , 3. $S_3-14(S_3-19)$,
4. $S_3-03(S_3-04)$, 5. S_3-100 , 6. S_3-16 ,
7. S_3-17 .

为了研究载体对催化剂活性的影响, 我们选用了由四种结构上有明显差别的载体制得的催化剂, 在甲醇含量一定 (15%)、空速一定 ($18,000 \text{ 小时}^{-1}$) 的情况下, 作了温度实验 ($300-390^\circ\text{C}$). 结果如图 5 所示. 由图 5 可见, 所有催化剂在温度低于 330°C 时甲醛的收率几乎是相等的. 但是, 当温度升高时, 就出现了差异: 由宽孔载体, 例如 S_3-17 和 S_3-100 , 制得的催化剂, 在高温下, 甚至高达 390°C , 均能得到较高的甲醛收率 ($>89\%$).

图 5 的曲线表明, 一氧化碳的收率与孔径大小成反比. 在由原料硅胶制得的催化剂上, 其值比扩孔硅胶 (S_3-100 , S_3-17) 的甚至要大一倍. 这个结果还明显的反映在选择性中. 由宽孔硅胶制得的催化剂, 例如 S_3-17 和 S_3-100 , 它们的选择性几乎不变, 保持在 91% 左右. 但由原料硅胶制得

的那就和温度成反比,从 86.5% 下降到 82.5%。这是因为孔径过小,反应产物——甲醛不能尽速脱离表面而分解生成了一氧化碳,而且这个反应是随反应温度的升高而加速的。

关于载体和催化剂二者孔隙结构的关系,则可从表 1 看出,催化剂的表面积和孔容积都要比载体的小 60%。这里,我们列举二个例子来说明载体和催化剂中孔分布的不同(图 6)。对比一下每种载体及其催化剂的孔径分布就可以看出,这两种样品(S_3-0 , S_3-100)载负活性物质后,孔隙结构发生了变化:表面积和孔容减小了,孔径分布曲线稍有扩大,说明孔的均匀性比载体的差。尤其是由宽孔硅胶(S_3-100)制得的催化剂,其孔径分布曲线还略向右移,表明它比载体含有较窄的孔。这可能由于沉积在孔壁上的活性物质分布不均而且较厚的缘故。

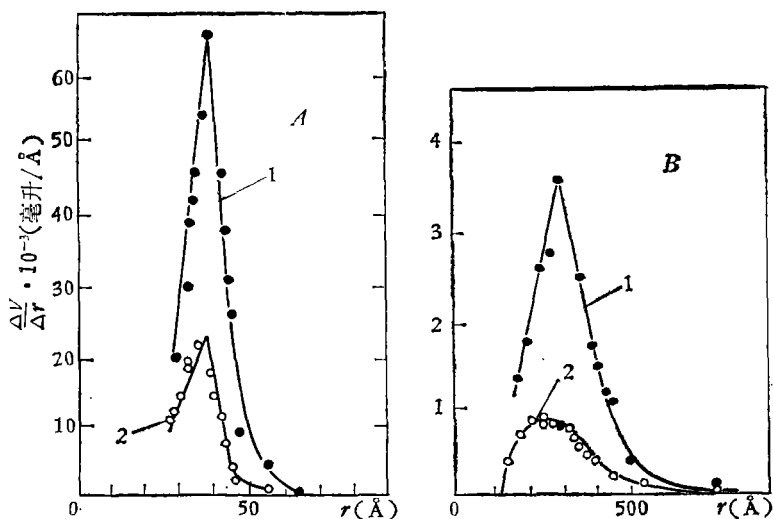


图 6 催化剂和载体的孔径分布

A. 由窄孔硅胶 S_3-0 制得的载体(1)和催化剂(2)

B. 由宽孔硅胶 S_3-100 制得的载体(1)和催化剂(2)

3. 载体催化剂的活性组分

为了研究载体对活性组分的影响,我们利用了热差分析和 X-线衍射分析。结果分别列于图 7 和表 2 中。在图及表中还列出了纯铁钼催化剂的结果以便比较。

如图 7 所示,这二种催化剂的热差分析曲线有类同特点:100℃左右的吸热峰是催化剂的失水峰,730℃左右的第二个吸热峰和 MoO_3 熔融相适应;在 290℃出现的放热尖峰,则是活性组分 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3-\text{MoO}_3$ 形成的热效应。曲线 1 与曲线 2 不同之处,仅是在曲线 2 上在 190℃处多一放热峰,证明这是由草酸分解成二氧化碳时产生的。

催化剂中的活性组分已经 X-线分析得到证明。由表 2 结果可见,这二种催化剂分别在 340℃ 和 42℃ 活

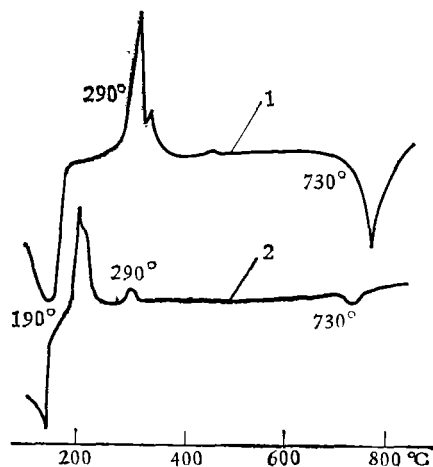


图 7 催化剂样品热差分析曲线

1. $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{MoO}_3$ 催化剂

2. $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ 催化剂

表2 催化剂的X-线衍射分析

序 号	hkl	Fe ₂ O ₃ -MoO ₃ (340℃ 活化)		Fe ₂ O ₃ -MoO ₃ /SiO ₂ (420 °C活化)	
		d/n	相对强度	d/n	相对强度
1	200	6.95	+	6.915	-
2		6.46	- -	/	
3	111	5.81	-	5.716	-
4		4.60	-	/	
5		4.40	-	4.670	- -
6	102	4.14	+	4.311	-
7	012	3.95	+ +	4.058 ^(a)	+
8	121	3.85 ^(a)	+ + +	3.850 ^(a)	+ + +
9	110	3.80 ^(b)	+	3.801 ^(b)	+ +
10	311	3.58	-	3.561	-
11	212	3.47 ^(c)	+	3.453 ^(c)	+
12	022	3.27 ^(c)	+ + +	3.243 ^(c)	+ +
13	122	/		3.121	+
14	312	2.98	-	2.949	-
15	411	/		2.831	- -
16	231	2.66 ^(c)	+	2.621 ^(c)	+
17	131	2.32 ^(b)	+	2.338 ^(b)	+
18	060	2.21 ^(c)	-	2.309 ^(c)	-
19	403	/		2.201	- -
20	431	/		2.127	- -

(a) Fe₂(MoO₄)₃ 的特征线 + 中 ++ 强 +++ 很强
(b) MoO₃ 的特征线 - 弱 -- 很弱
(c) Fe₂(MoO₄)₃ + MoO₃ 的特征线

化后所得 X-线衍射花样在活性组分上是一样的。而且由 ASTM 卡片查出了 Fe₂(MoO₄)₃ 和 MoO₃ 衍射花样的特征线。催化剂中 MoO₃ 的含量从样品量和衍射线的相对强度估计约为 15—20 %。另外,没有发现别的由铁和钼组成的杂多酸。载体催化剂和铁钼催化剂 X-线衍射图不同之处,在于前者的衍射图中,还有一些不很明显的衍射线,这可能是由二氧化硅组成的 X-线无定形化合物。

4. 氧化中心的可能状态

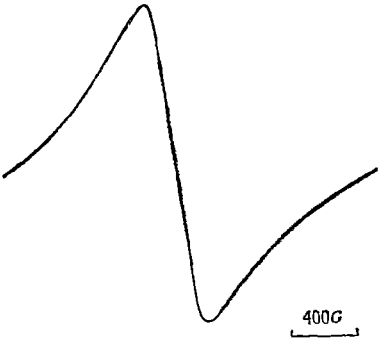


图8 Fe-Mo 氧化物载体 (SiO₂) 催化剂的 ESR 信号(室温)

铁钼氧化物载体催化剂于室温下在顺磁共振谱中有一 $g = 2.00$ 、线宽为 470 高斯的信号。如图 8 所示。这显然是由一个含铁的强顺磁性化合物提供的。

载在 SiO₂ 上的 MoO₃, 只有在还原后,钼离子发生价态变化时才有信号。信号强度随还原温度的增高而减弱。在 400—420℃ 温度下还原后的钼离子有一如图 9 所示的强信号,当还原温度较高时,这个信号即行消失。必须指出, MoO₃/SiO₂ 在 500℃ 还原后,在钼离子共振区的低场端,还出现一个来源于 F-中心的 $g=2.001$ 的信号。

载在硅胶上的铁钼催化剂,还原后的共振信号比较复杂。这时, $g = 2.00$ 的原始信号的强

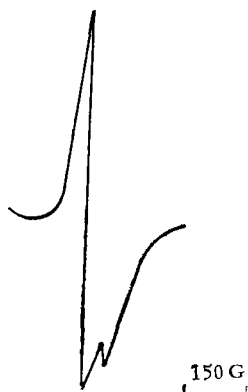


图 9 $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ 的 ESR 信号(室温)
(样品经 H_2 在 $400\text{--}420^\circ\text{C}$ 还原 4 小时)

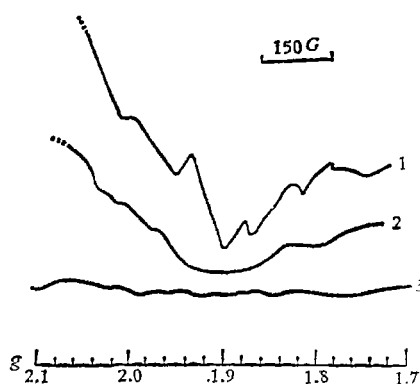


图 10 铁-钼催化剂的 ESR 谱 (77°K)

1. SiO_2 -载体, 经 H_2 在 $400\text{--}420^\circ\text{C}$ 还原 4 小时,
2. 无载体, 处理同上,
3. SiO_2 -载体, 在氢气中于 600°C 还原 4 小时

度随还原的深度而逐渐减弱, 同时, 在磁场强度 3400 高斯处出现一个钼离子信号。这个信号非常微弱, 在磁场全扫描的情况下常常被 Fe^{3+} 离子信号所掩盖。因此, 需要在钼离子共振区域内慢扫描磁场, 并在液氮温度 (77°K) 下仔细检测。图 10 是铁钼载体催化剂还原后的 ESR 谱。钼离子信号的强度和稳定性主要受 Fe^{3+} 的影响。另外它还和有无载体及载体的种类有关¹⁾。无载体的铁钼催化剂, 还原生成的 Mo^{+5} 离子不容易稳定下来, 因此不易观察到它的信号(图 10 中 2)。从实验中看出, 还原温度对信号的影响比较明显, 在 450°C 的还原温度下, 能得到比较强的信号, 而在 600°C 还原时, 信号就完全消失(图 10 中 3)。

载负在硅胶上的 MoO_3 和铁钼催化剂的顺磁共振测定结果总括于表 3 中。

表 3 在不同条件下处理的催化剂的 ESR-信号

实验编号	制备方法	还原条件	载负在 SiO_2 上的 MoO_3 (无色)		载负在 SiO_2 上的 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--MoO}_3$ (浅黄色)	
			颜色变化	ESR-信号 (室温)	颜色变化	ESR-信号 (77°K)
1	无载体	H_2 气 $400\text{--}420^\circ\text{C}$ 4 小时	白 色	无	黑 色	Fe^{3+} 信号减弱 无 Mo^{+5} 信号
2	浸渍法	H_2 气 $400\text{--}420^\circ\text{C}$ 4 小时	灰 色	Mo^{+5} 离子 $g_{\parallel} = 1.882$ $g_{\perp} = 1.931$	黑 色	Fe^{3+} 信号减弱 出现 Mo^{+5} 信号 $g_{\parallel} = 1.830$ $g_{\perp} = 1.939$
3	浸渍法	H_2 气 $450\text{--}500^\circ\text{C}$ 3 小时	褐 色	Mo^{+5} 离子 $g_{\parallel} = 1.883$ $g_{\perp} = 1.931$	黑 色	Fe^{3+} 信号减弱 但 Mo^{+5} 信号 变强
4	浸渍法	H_2 气 $500\text{--}560^\circ\text{C}$ 3 小时	褐 色	无	黑 色	无

1) 吉林应用化学研究所詹瑞云等的工作。

当这些样品在温度低于 500°C 的情况下还原、去氢,并在室温下暴露在空气中时,就可以看到一个氧阴离子自由基的信号,结果如图 11 所示. 这种信号比较复杂,它的 g 因子张量显然是各向异性的,平均 g 值接近而稍大于自由电子的 g_e 值.

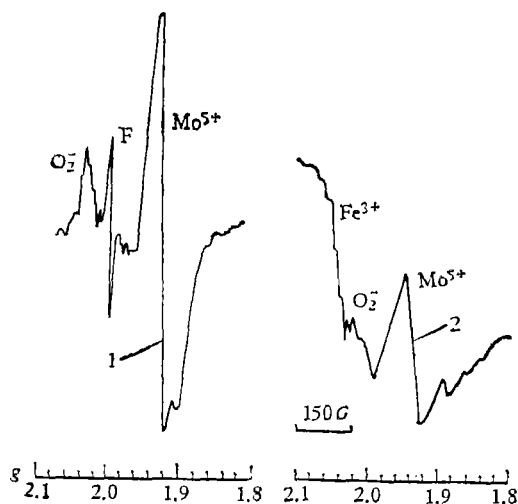


图 11 催化剂经 500°C 还原、去氢,并暴露在空气中后的 ESR 谱 (77°K)

1. $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ 2. $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3/\text{SiO}_2$

根据以上实验结果,我们认为铁钼催化剂的强而宽的共振信号是由 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 中的 Fe^{+3} 离子贡献的. 它的一次微分谱线非常对称,信号的 g 因子等于 2.00,接近自由电子的 g_e 值. 显然, $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 中的 Fe^{+3} 离子处于对称性比较高的八面体场环境之中. Fe^{3+} 离子周围的晶格作用场引起的劈裂并不太大, d -轨道中五个不成对电子处于所谓的“高自旋”状态. 在还原条件下,首先是表面上的,而后是体相中的 Fe^{+3} 被还原成 Fe^{+2} , ESR 信号也就消失. 虽然 Fe^{2+} 也是顺磁性的,但由于旋轨耦合非常强,一般要在比液氮温度还低的温度下,才能观察到它的信号 (4.2°K)^[5].

催化剂中的钼离子是六价状态的. 它是非顺磁性的. 而 Mo^{+5} , Mo^{+4} 和 Mo^{+3} 离子是顺磁性的,它们分别对应于 $4d^1$, $4d^2$ 和 $4d^3$ 的电子组态. 催化剂还原后,六价钼离子要还原成五价或低于五价的各种价态. 我们在还原样品的 X-线衍射实验和 ESR 测定中,都未发现有 Mo^{+3} (其 g 值应在 1.76 左右). 形成 Mo^{+4} 是可能的,但由于其中二个不成对电子的自旋驰豫时间很短,因此很难观测到它的共振信号. 可以肯定,我们所观测到的钼离子信号应是 Mo^{+5} 的共振吸收信号.

综上所述,可见催化剂表面层内的铁和钼二种离子,在还原过程中都要发生变价作用. 因此,铁钼催化剂的氧化中心一定和这二种可还原阳离子 Fe^{+3} 和 Mo^{+6} 有关.

现代一些氧化催化剂常常由一对金属离子所组成,它们由于在离子之间按下列形式: M-M (金属)或 M-O-M (氧化物)进行电子交换形成一个有效的“氧化-还原”体系^[6],例如: Cu-Pt , $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$, $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ 等等. 正如 Schmidt, J 等^[7]对 Höchst-Wacker 法所假定的那样: 其中一个离子除具有自反应物接受电子形成中间络合物的能力外,还可以被另一离子所氧化. 后者被还原后,则被空气或氧化剂所氧化. 这一机理可写成:



在金属氧化物体系中,这一“氧化-还原”体系,由于氧进入反应的形式可以各种各样: 既可以是晶格氧 (O^{2-}) 或吸附氧 (O_2), 也可以是氧阴离子自由基 (O_2^-), 使过程变得复杂得多. 目前这方面的知识还很贫乏. 只有少数涉及这方面的工作是以可靠的实验数据为根据和可信的.

在我们的情况下,根据 ESR 测定结果认为以下的步骤是可能的:

(1) 由于甲醇在催化剂六价钼离子上的吸附作用(有时可能有晶格氧参与)有可能形成一

个和五价钼离子相结合的中间络合物。

(2) Fe^{+3} 离子具有氧化 Mo^{+5} 的能力,并因而具有促进产物脱附的作用。

(3) Fe^{+2} 能为吸附氧分子或晶格氧所氧化。后者通过扩散作用则和吸附物: 氧分子或氧阴离子自由基处于平衡状态之下。

参 考 文 献

- [1] 吉林应用化学研究所甲醛组,应用化学, 1974, 1, 36—42.
- [2] Ger. Offen Pat. 1, 162, 343 (1964); 2, 304, 762 (1973).
- [3] 吉林应用化学研究所甲醛组、北京化工三厂、清华大学化工系, 应用化学, 1975, 1, 19—26.
- [4] Киселев, А. В., Никитин, Ю. С., Коллоидн. Журн., **31** (1969), 4, 525.
- [5] Low, W., *Paramagnetic Resonance in Solid*, Acad. Press, 1960, 87.
- [6] Margolis, L. Ya., *J. of Catal.*, **21**(1971), 93.
- [7] Schmidt, J., et al., *Angew. Chem.*, **71** (1959), 5, 176; **74** (1962), 3, 92.