

白钨矿型 (ABO_4) 氧化物催化剂的尿素燃烧法 制备工艺研究

季生福, 谭月平, 赵 平, 李成岳, 刘 辉

(北京化工大学 可控化学反应科学与技术基础教育部重点实验室, 北京 100029)

摘要 研究了白钨矿型 ABO_4 ($A =$ 碱土金属、过渡金属、镧系金属、主族金属离子等; $B = Mo, W$) 氧化物催化剂的尿素燃烧法制备工艺, 考察了燃烧剂尿素的用量、燃烧温度等制备条件与氧化物纯度的关系。结果表明, 尿素燃烧法可以获得 A 位离子为 $Mg, Ca, Sr, Ba, Cr, Mn, Co, Ni, Zn, Cd, Al$ 的纯 $AMoO_4$ 白钨矿型氧化物催化剂和 A 位离子为 $Mg, Ca, Sr, Ba, Mn, Co, Ni, Zn, Cd$ 的纯 AWO_4 白钨矿型氧化物催化剂, A 位离子为 La, Ce 时, 得到混合氧化物。

关键词 白钨矿型氧化物; 催化剂; 尿素燃烧法; 制备工艺

中图分类号 TQ 426.8 **文献标识码** A

白钨矿型 (ABO_4) 氧化物是常用的烃类选择氧化催化剂。最近 Dury 等^[1] 报道 $NiMoO_4$ 催化剂在较低温度下对 CO_2 氧化丙烷脱氢制丙烯具有好的催化活性, 但催化剂的制备采用共沉淀法, 需要多次洗涤、过滤等过程, 操作比较麻烦。文献^[2] 曾用尿素燃烧法制备了钙钛矿型 (ABO_3) 等多种复合氧化物催化剂, 发现此法可以非常简便地制备纯的复合氧化物。本文利用相同的方法制备了一系列不同 A 位离子的 Mo 或 W 的 ABO_4 型氧化物催化剂, 并对催化剂进行了 XRD 表征。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

按 ABO_4 型氧化物的化学计量比, 称取一定量的金属硝酸盐和金属离子物质的量总和 3~6 倍的尿素, 在室温下充分研磨混合均匀后, 转移到坩锅或石英舟中, 直接放入预先设定燃烧温度的恒温、高温炉中进行燃烧反应, 并保持预先设定的保持时间, 然后自然冷却, 即得到相应的 ABO_4 型复合氧化物催化剂粉末。

1.2 催化剂表征

ABO_4 型氧化物催化剂的物相采用日本 Rigaku D/Max 2500 VB2 +/PC 型 X 射线衍射仪测定, $Cu K_\alpha$ 射线, 管电压 40 kV, 管电流 200 mA。

2 结果与讨论

2.1 $AMoO_4$ 型氧化物催化剂的制备

当 A 位离子为 Mg, Ca, Sr, Ba 时, 尿素用量为 A 位离子和 Mo 物质的量总和的 4 倍, 燃烧温度为

$500\text{ }^\circ\text{C}$, 保温时间为 30 min, 可获得纯的氧化物。其 XRD 谱图见图 1(a~d)。当 A 位离子为 $Cr, Mn, Co, Ni, Zn, Cd, Al$ 时, 制备条件根据不同的金属离子有所不同。如 A 位离子为 Cr, Mn, Co, Ni, Zn 时, 尿素用量为 A 位离子和 Mo 物质的量总和的 5 倍左右, 燃烧温度为 $450\text{ }^\circ\text{C}$, 保温时间为 30 min, 可以获得纯的氧化物。其 XRD 谱图见图 2(a~e); 当 A 位离子为 Cd, Al 时, 上述制备条件不能得到纯的氧化物, 而选用尿素用量为 A 位离子和 Mo 物质的量总和的 4 倍, 燃烧温度为 $400\text{ }^\circ\text{C}$, 保温时间为 20 min, 可以获得纯的 $CdMoO_4$ 和 $Al_2(MoO_4)_3$ 氧化物。其 XRD 谱图见图 2(f) 和图 3(a)。

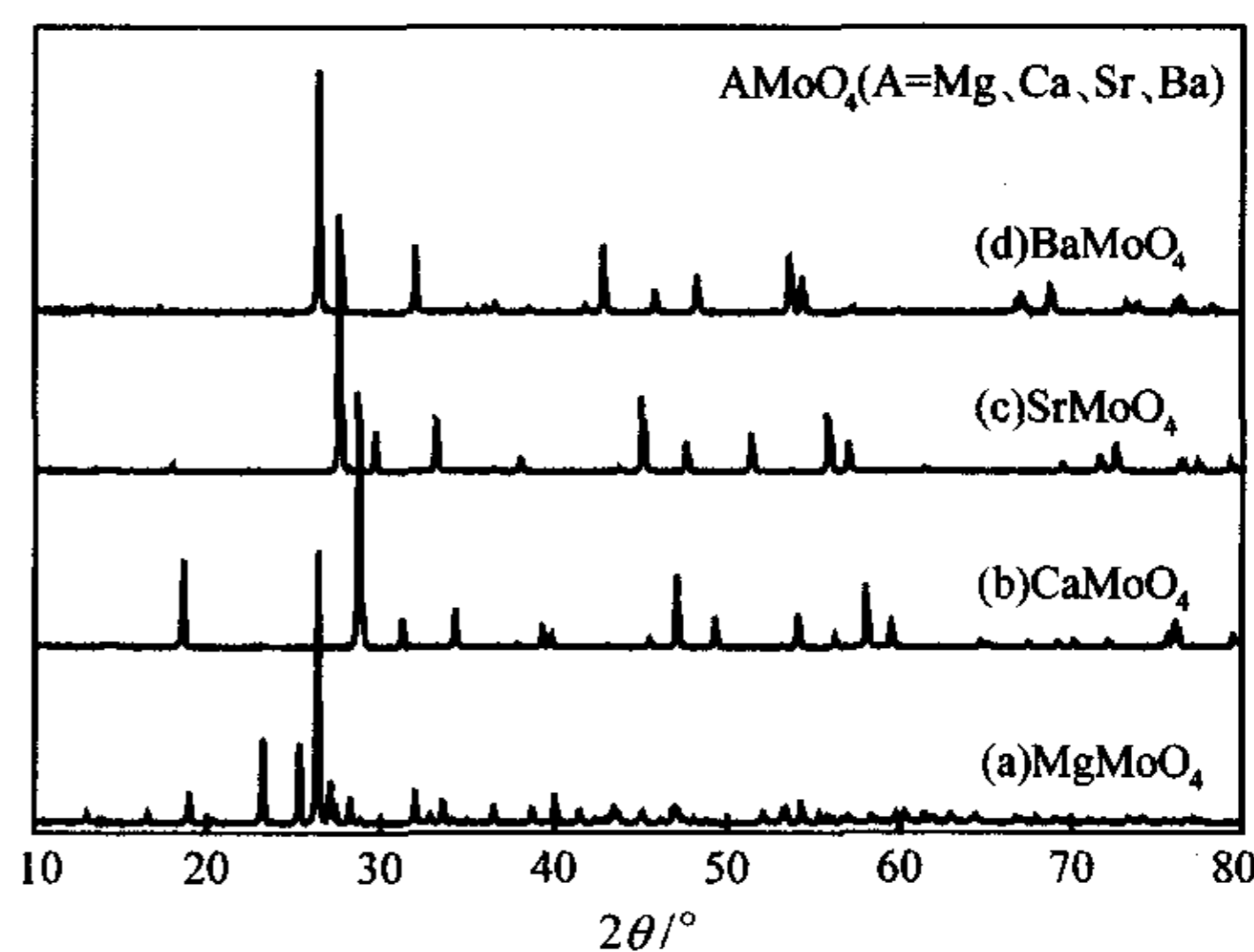


图 1 (Mg, Ca, Sr, Ba) MoO_4 型氧化物催化剂的 XRD 谱图

当 A 位离子为 Bi 时, 选用尿素用量为 Bi 和 Mo 物质的量总和的 3~5 倍, 燃烧温度为 $400\text{ }^\circ\text{C}$ ~ $550\text{ }^\circ\text{C}$,

作者简介 季生福 (1957 -), 男, 宁夏回族自治区银川市人, 博士, 教授, 电话 010-64412054, 电邮 jisf@mail.buct.edu.cn。

基金项目 国家自然科学基金重点项目 (20136010); 高等学校博士学科点专项科研基金资助课题 (20030010002); 北京化工大学青年教师自然科学基金资助 (QN0301)。

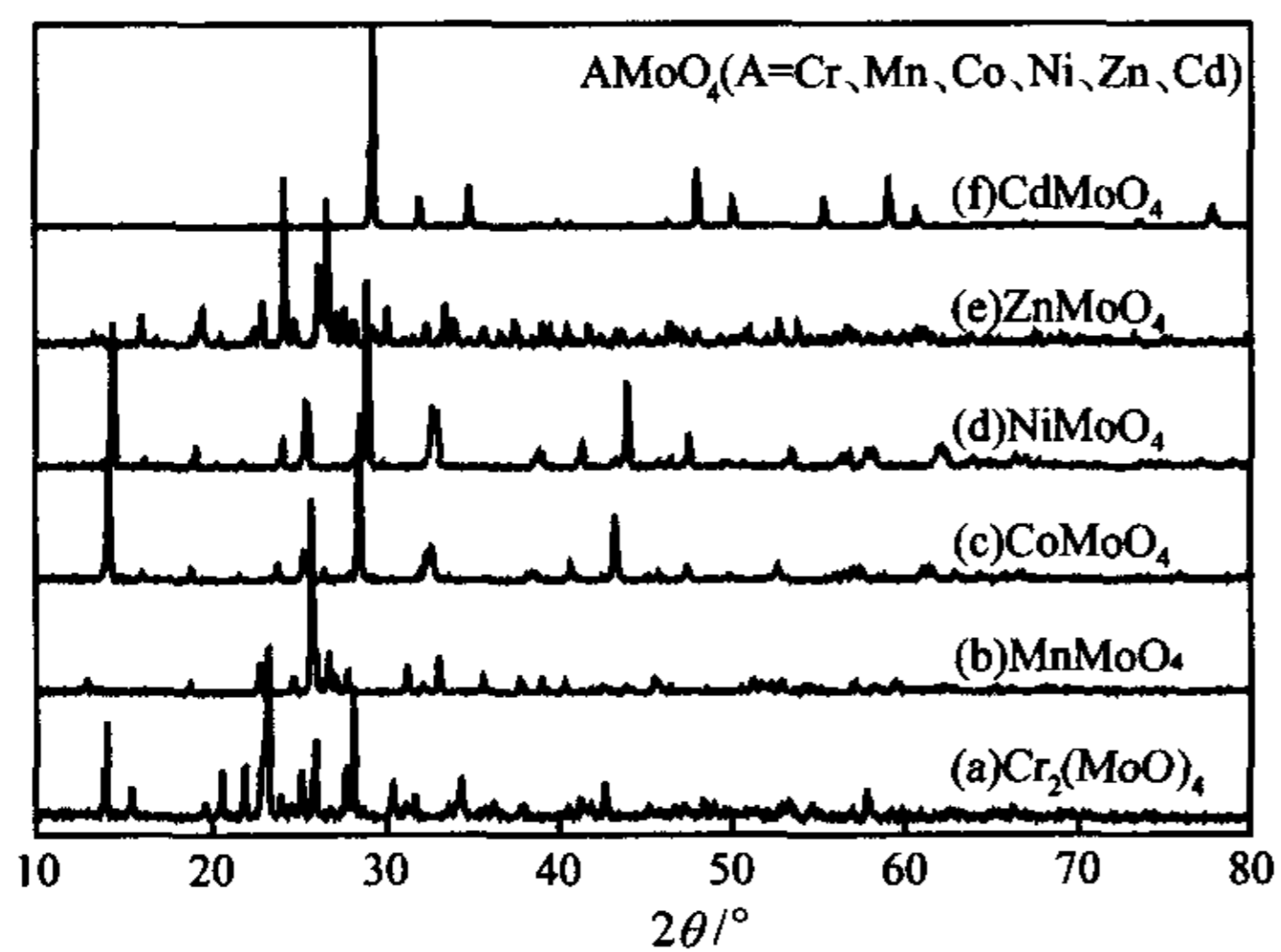


图2 (Cr, Mn, Co, Ni, Zn, Cd)MoO₄ 型氧化物催化剂的 XRD 谱图

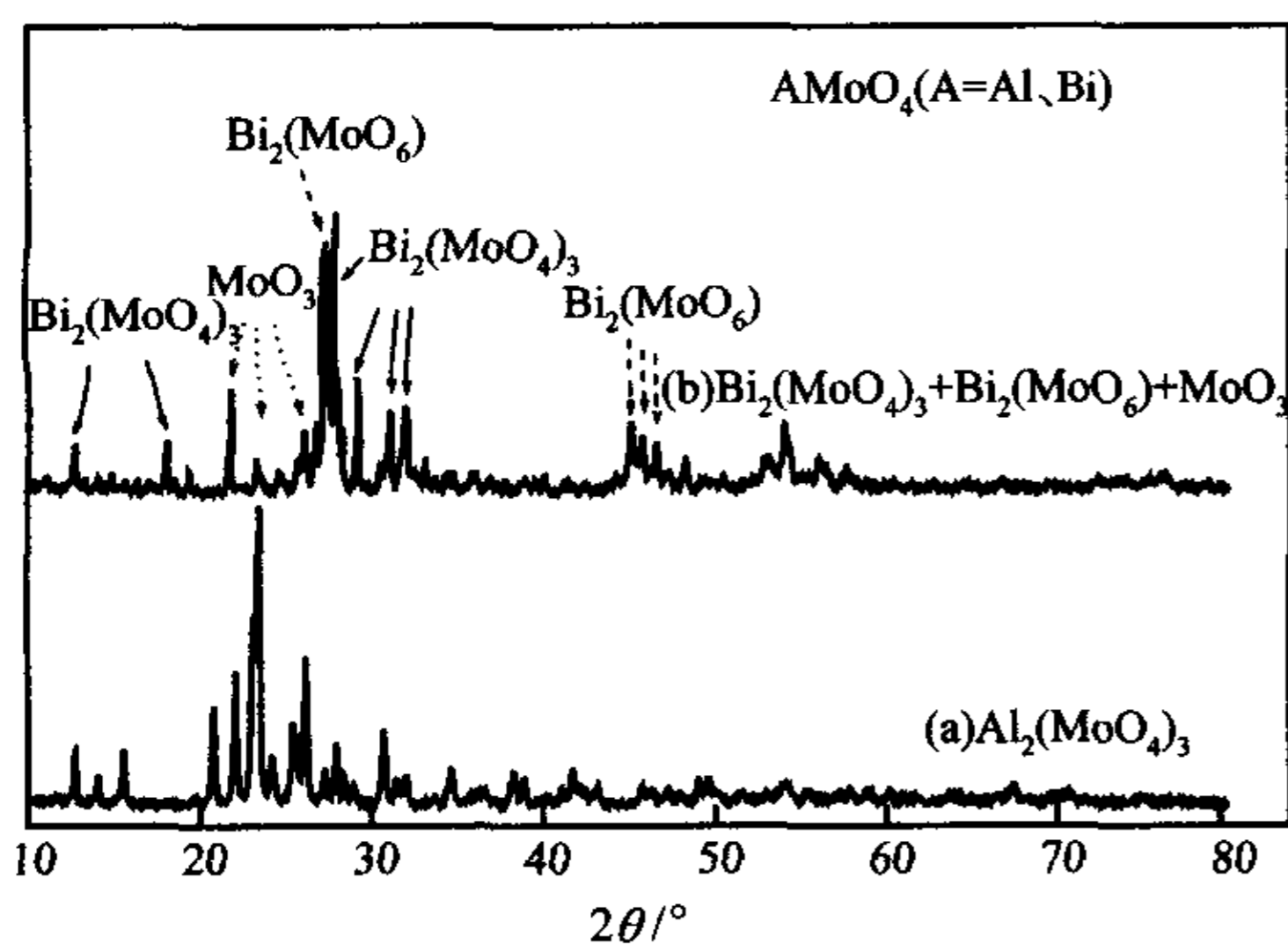


图3 (Al, Bi)MoO₄ 型氧化物催化剂的 XRD 谱图

保温时间为 20 ~ 50 min, 都得不到纯的 Bi₂(MoO₄)₃ 氧化物, 只能得到 Bi₂(MoO₄)₃ + Bi₂(MoO₆) + MoO₃ 的混合物, 其 XRD 谱图见图 3(b)。

当 A 位离子为 Cu 和 La 时, 选用尿素用量为 A 位离子和 Mo 物质的量总和的 3 ~ 6 倍, 燃烧温度为 350 ~ 600 °C, 保温时间为 10 ~ 60 min, 都得不到 CuMoO₄ 和 La₂(MoO₄)₃, 只能得到了 Cu₆Mo₅O₁₈ + MoO₂ 的混合物和 La₂Mo₂O₉ + MoO₃ 的混合物, 其 XRD 谱图见图 4(a 和 b)。

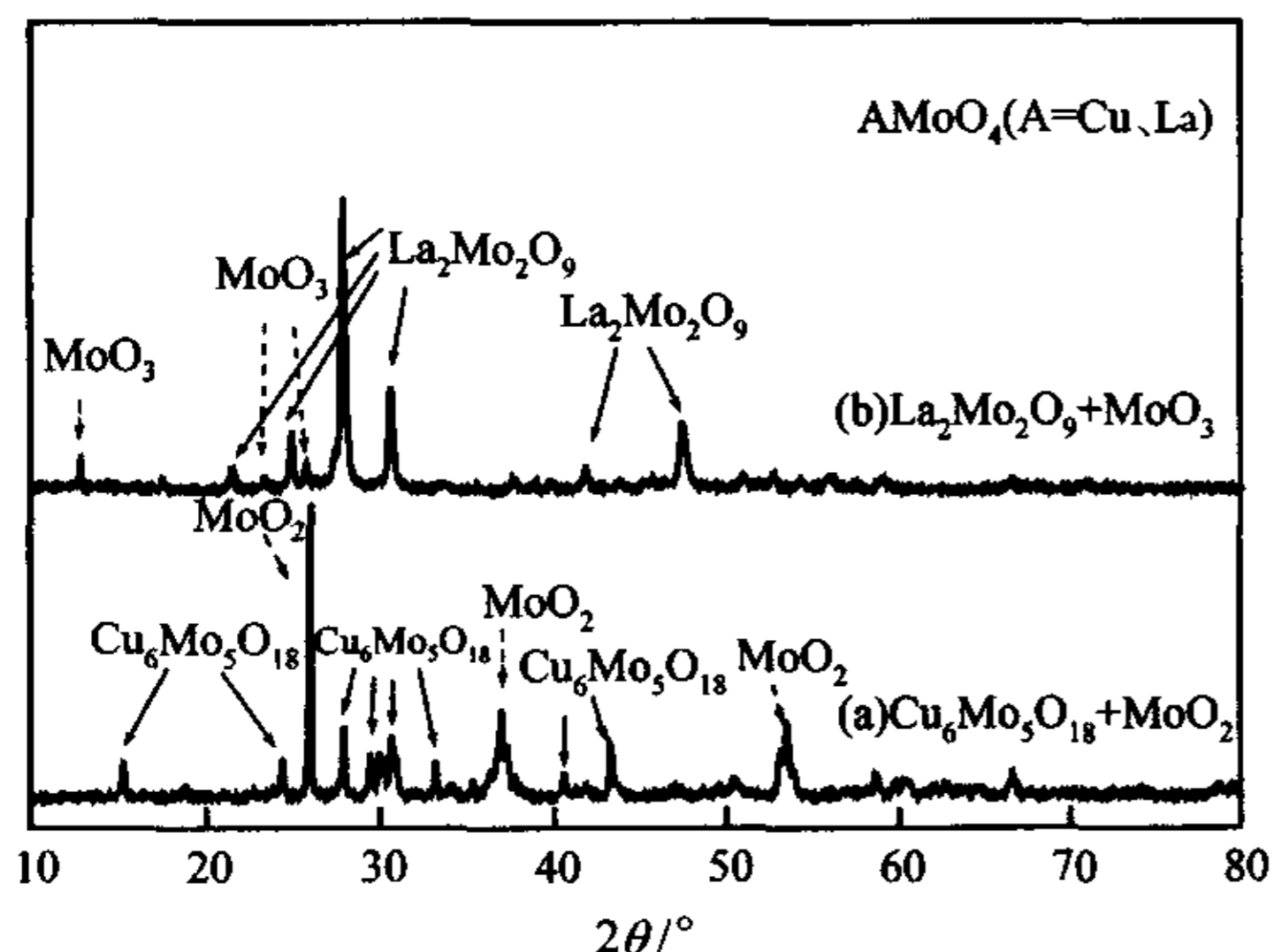


图4 (Cu, La)MoO₄ 型氧化物催化剂的 XRD 谱图

2.2 AWO₄ 型氧化物催化剂的制备

当 A 位离子为 Mg、Ca、Sr、Ba 时, 在尿素用量为 A 位离子和 Mo 物质的量总和的 4 倍, 燃烧温度为 500 °C, 保温时间为 30 min, 可获得纯的氧化物。

其 XRD 谱图见图 5(a ~ d)。

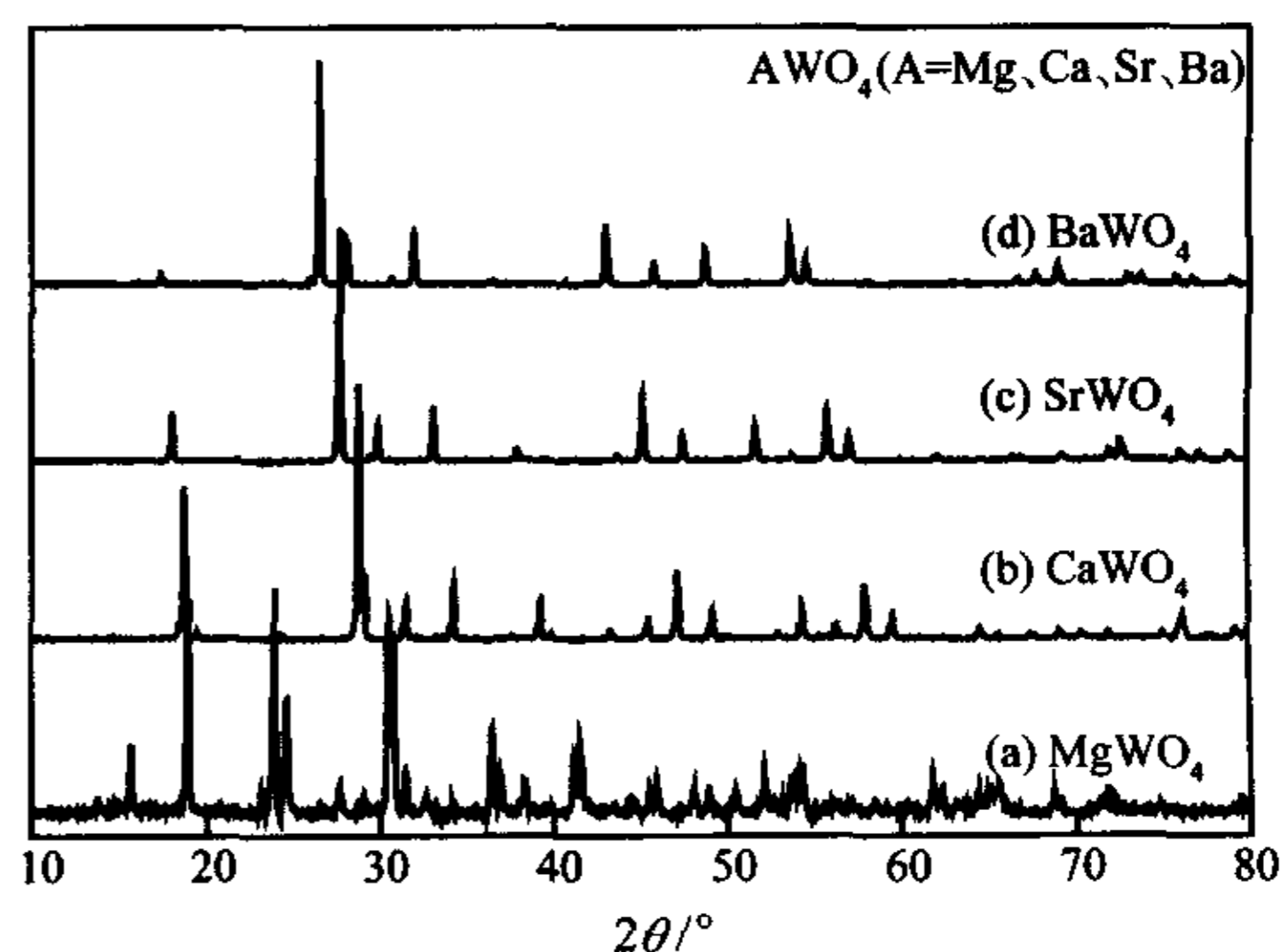


图5 (Mg, Ca, Sr, Ba)WO₄ 型氧化物催化剂的 XRD 谱图

当 A 位离子为 Mn、Co、Ni、Zn、Cd 时, 尿素用量为 A 位离子和 Mo 物质的量总和的 5 倍, 燃烧温度为 450 °C, 保温时间为 25 min, 可以获得纯的氧化物。其 XRD 谱图见图 6(a ~ e)。

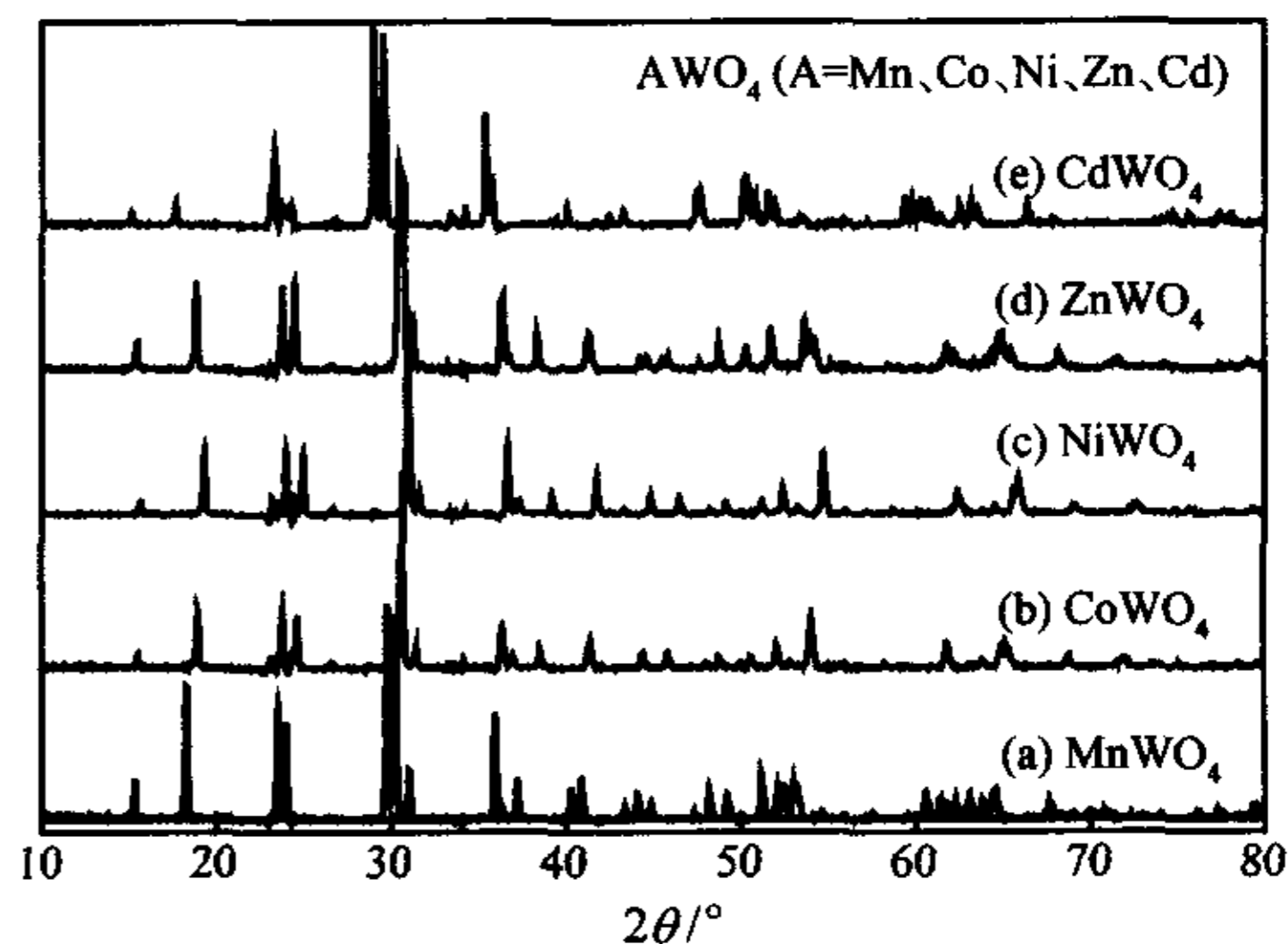


图6 (Mn, Co, Ni, Zn, Cd)WO₄ 型氧化物催化剂的 XRD 谱图

当 A 位离子为 Cu 和 Al 时, 选用尿素用量为 A 位离子和 Mo 物质的量总和的 3 ~ 5 倍, 燃烧温度为 400 ~ 550 °C, 保温时间为 20 ~ 50 min, 得不到纯的 CuWO₄ 和 Al₂(WO₄)₃ 氧化物, 只能得到 CuWO₄ + WO₃ 和 Al₂(WO₄)₃ + WO₃ 混合物, 其 XRD 谱图见图 7(a 和 b)。

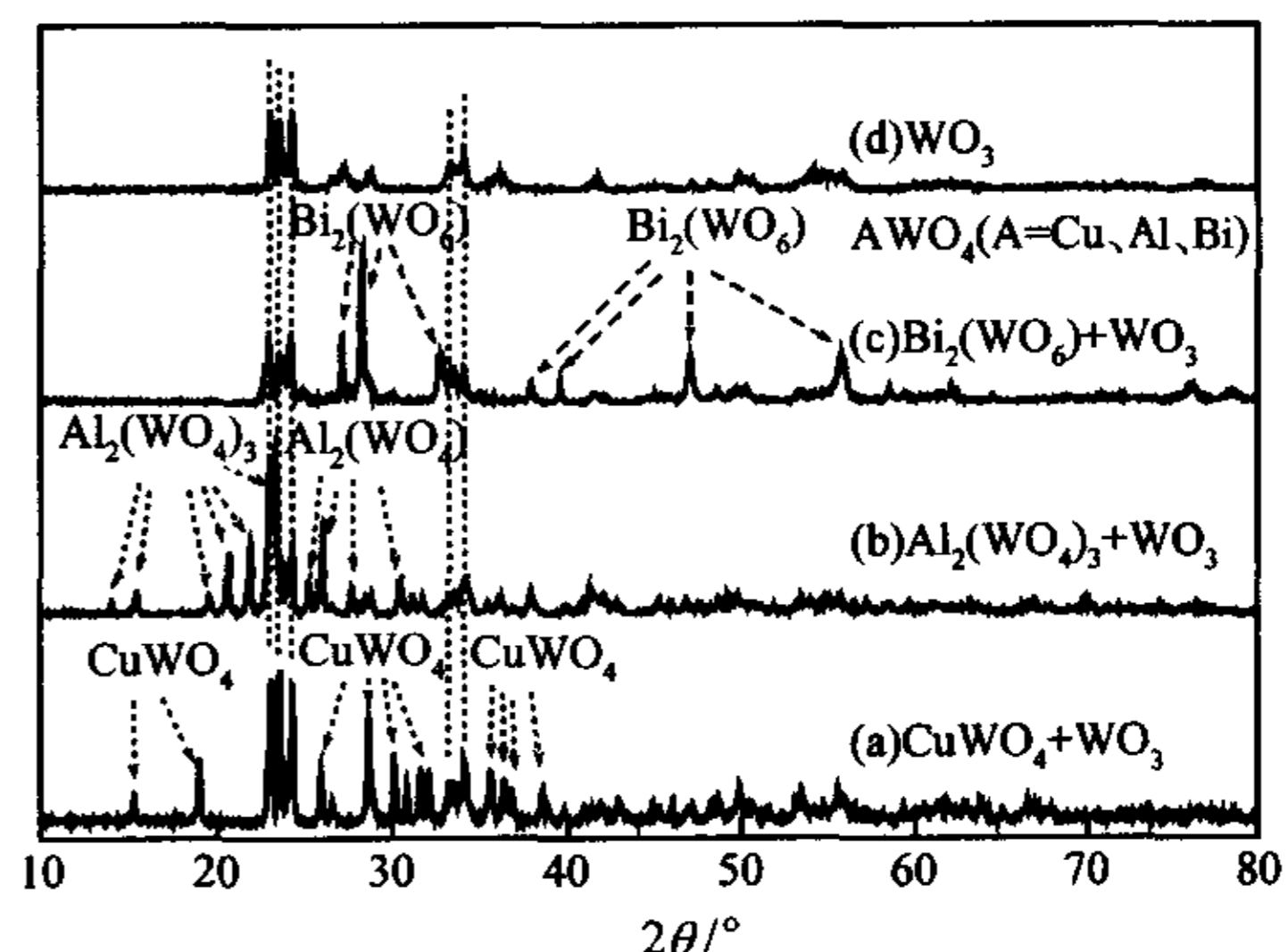


图7 (Cu, Al, Bi)WO₄ 型氧化物催化剂的 XRD 谱图

当 A 位离子为 Bi 时, 选用尿素用量为 Bi 和 Mo 物质的量总和的 3 ~ 6 倍, 燃烧温度为 400 ~

600 ℃,保温时间为 20 ~ 50 min,得不到纯 $Bi_2(WO_4)_3$ 氧化物,只能得到 $Bi_2(WO_6) + WO_3$ 的混合物,其 XRD 谱图见图 7(c)。

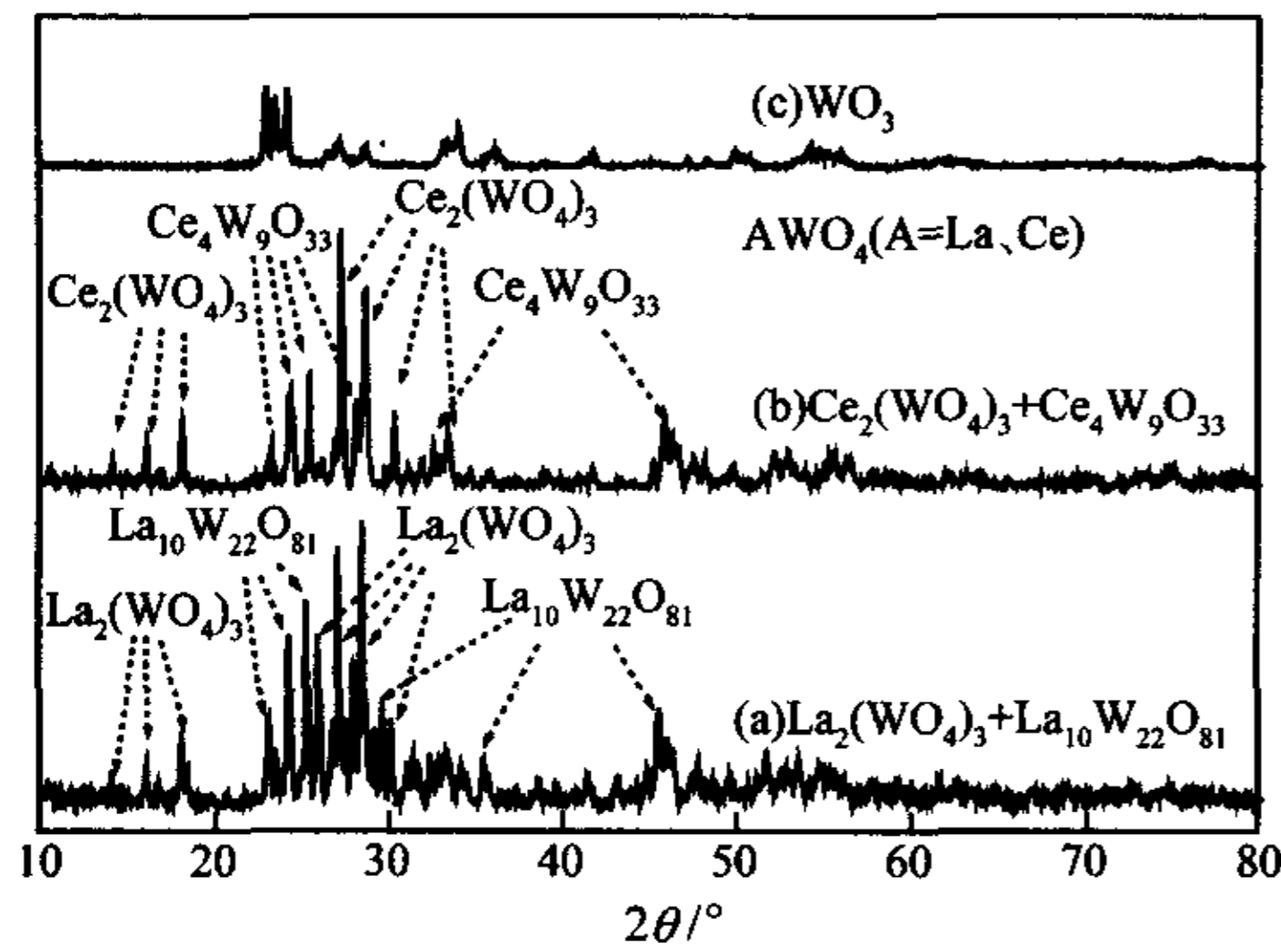


图 8 (La,Ce) WO_4 型氧化物催化剂的 XRD 谱图

当 A 位离子为 La 和 Ce 时,选用尿素用量为 A 位离子和 Mo 物质的量总和的 3 ~ 5 倍,燃烧温度为 400 ~ 550 ℃,保温时间为 20 ~ 50 min,得不到纯的

$La_2(WO_4)_3$ 和 $Ce_2(WO_4)_3$,只能得到 $La_2(WO_4)_3 + La_{10}W_{22}O_{81}$ 的混合物和 $Ce_2(WO_4)_3 + Ce_4W_9O_{33}$ 的混合物,其 XRD 谱图见图 8(a 和 b)。

3 结论

(1) 尿素燃烧法可以简便的制备一些白钨矿型 ABO_4 (A = 碱土金属、过渡金属、镧系金属、主族金属离子等; B = Mo、W) 氧化物催化剂。

(2) 制备工艺条件对氧化物的纯度有密切的关系,并且某些 A 位金属离子只能生成其对应的白钨矿和金属氧化物的混合物。

参 考 文 献

- [1] Dury F, Gaigneaux E M, Ruiz P. [J]. *Appl Catal A*, 2003, 242: 187 ~ 203.
- [2] 季生福,李成岳,雷志刚,等. 用尿素燃烧法制备系列金属氧化物固溶体的方法[P]. CN 200310117394, 2003 - 12 - 12.

(编辑 李明辉)