

钴基催化剂上乙烷氧化脱氢的催化作用

陈铜^{*,a,b} 李文钊^c 张晋芬^a 吴瑛^a 操小栋^a 万惠霖^{a*}^(a) 厦门大学化学系 固体表面物理化学国家重点实验室 物理化学研究所 厦门 361005^(b) 上海石油化工研究院 上海 201208^(c) 中国科学院大连化学物理研究所 大连 116023

摘要 比较了氧化钴、氧化镍分别对乙烯、乙烷氧化的催化性能,结果发现:乙烯在氧化钴较氧化镍上更易进一步深度氧化生成 CO₂。通过对新制担载型 Co-基催化剂随反应温度反复升、降温的乙烷氧化脱氢(ODHE)性能研究,展现了氧化钴活性相与 SiO₂ 载体相互作用对催化性能的影响。Weiss 原位磁研究结果表明:SiO₂ 担载的氧化钴催化剂较难还原,即使在反应气中氧被完全耗完时,钴仍停留在 Co²⁺ 的价态上。通过对数十个担载和未担载、不同载体、不同担载量的 Co-基催化剂的 ODHE 性能考察表明:在 Co-基催化剂上 ODHE 反应机理一般遵从 Hetero-homogeneous 机理。

关键词 氧化钴,乙烷,氧化脱氢,乙烯,机理,氧化物与载体的相互作用

Investigation of Catalysis Mechanism for Oxidative Dehydrogenation of Ethane over Cobalt-based Catalysts

CHEN, Tong^{*,a,b} LI, Wen-Zhao^c ZHANG, Jin-Fen^aWU, Ying^a CAO, Xiao-Dong^a WAN, Hui-Lin^a^(a) Department of Chemistry, State Key Laboratory for Physical Chemistry of the Solid Surface and Institute of Physicochemistry, Xiamen University, Xiamen 361005^(b) Shanghai Research Institute of Petrochemical & Technology, SINOPEC, Shanghai 201208^(c) Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023

Abstract The catalytic properties of unsupported cobalt and nickel oxide catalysts toward ethane and ethylene oxidation were compared, and the results indicated that more ethylene as intermediate product can be subsequently oxidized into degradation products, CO_x, over the former than over the latter. As increasing and/or decreasing reaction temperature, the catalytic behavior of CoO/SiO₂ prepared recently indicated that the aging of catalyst is very sensitive to the pretreatment condition. *In-situ* Weiss magnetism measurement result over supported cobalt oxide showed that the cobalt still remains as Co²⁺ even if the oxygen in feed has been consumed. It indicated that the cobalt reduction is difficult due to the interaction between active phase and support. That the catalytic activity is related to the ease of the Co³⁺ ⇌ Co²⁺ transition, and a hetero-homogeneous mechanism reflected in ODHE reaction over cobalt-based catalysts was suggested.

Key words cobalt oxide, ethane, oxidative dehydrogenation, ethylene, mechanism, metal oxide-support interaction

乙烷是除甲烷以外最为稳定的烷烃分子,其活化必须要 求催化剂具有较高活性的氧化物,而在空气气氛下焙烧制备的氧化钴一般以 Co₃O₄ 或 Co₂O₃ 与 CoO 的混合相形式存在^[1,2],催化剂中有大量的可活动氧,其活泼性高^[3~5],被广泛应用于催化氧化反应催化剂。前期工作我们已经报道了在

未担载的氧化钴或氧化钴担载在 SiO₂, Al₂O₃ 催化剂上无需 还原处理的乙烷氧化脱氢(ODHE)性能^[2,6],与同周期同族 元素镍相比,虽然均具有较好的低温乙烷氧化脱氢性能,但 表现的机理似乎又不大一样,而且,氧化钴与载体的作用较 氧化镍更为复杂,虽然钴基催化剂并不是乙烷氧化脱氢的优

* E-mail: tchen@sript.com.cn

Received March 18, 2004; revised May 21, 2004; accepted July 12, 2004.

国家重点基础研究发展规划项目(No. G1999022408)及福建自然科学基金(No. E0210002)资助项目。

良催化剂,但通过对它们反应机理的讨论,对进一步认识催化剂中活性物种的多寡和活泼性与稳定的低碳烷烃分子的催化活化与选择性氧化的催化反应本质,无疑具有很好的深化与促进作用.

本文通过乙烷、乙烯在氧化钴上氧化的难易对比,揭示乙烷在氧化钴催化剂上氧化脱氢反应网络各基元反应的相对难易,解释了其乙烯选择性随反应温度变化规律.通过对催化剂陈化过程的讨论,即:对新鲜担载型 Co-基催化剂随反应温度反复升、降温的 ODHE 性能研究,清楚地展现了活性相与载体相互作用对催化性能的影响.原位磁研究测得了催化剂中可变价成分 Co 离子价态的变化,从而揭示了担载型 Co-基催化剂在反应条件下催化剂自身氧化还原机制.提出了乙烷在 Co-基催化剂上氧化脱氢反应的一般模式.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

CoO 由 $\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 氨沉淀分解法制得,而 Co/SiO₂ 采用氨配位法制备,其整个制备过程均在 Ar 气氛保护下进行.催化剂中 Co 担载量及 Co 粒子直径(*D*)由催化剂彻底还原后用 Weiss 磁测量法确定^[7].

1.2 催化性能实验

反应器为长 35 cm,内径 6 mm 的石英管,取 0.10 g 催化剂,使用时无需还原预处理.乙烷空速为 3000 h^{-1} ,反应气组成为 $V(\text{C}_2\text{H}_6) : V(\text{O}_2) : V(\text{He}) = 2 : 1 : 21$.反应产物由在线气相色谱分离、热导及离子捕获检测,色谱数据站录谱.详见文献[8].

1.3 In situ Weiss 磁测量

用于磁研究的 Weiss 提升法见文献[9,10].100 mg 催化剂被装入内径为 6 mm 的特殊 U 型反应管中(图 1),一个精密的测温、控温热电偶并排置于反应管外,于催化剂床层中间平齐,在反应条件下,以不同温度处理,产物由在线色谱检测,然后在 He 气氛下骤冷至室温,进行磁测量.

2 结果与讨论

2.1 乙烷、乙烯在氧化钴、氧化镍催化剂上氧化活性比较

前期工作表明^[6]:氧化钴对 ODHE 的活性非常高,在 438 K 就有 1% 的乙烷转化率,其乙烯选择性随温度的升高而下降,490 K 时反应物中 O₂ 被耗尽,反应温度进一步上升,乙烯选择性与乙烷转化率基本不变,表现为氧限量反应,其高活性来源于催化剂晶格中高浓度、高活泼性的可活动氧.而乙烷在氧化镍上的 ODHE 性能是:523 K 乙烷开始转化,随着反应温度的提高,乙烯选择性始终在 50%~60%,基本不随温度而变^[11~14].为什么同周期、同族元素有如此大的催化性能差异呢?为此我们比较了乙烷、乙烯分别在氧化钴、氧化镍上的氧化行为,以揭示乙烷在氧化钴催化剂上氧化脱氢反应

网络各基元反应的相对难易,结果见图 2.可以清楚地看出:乙烷、乙烯在氧化钴上氧化曲线几乎重叠,而在氧化镍上乙烯氧化难于乙烷.

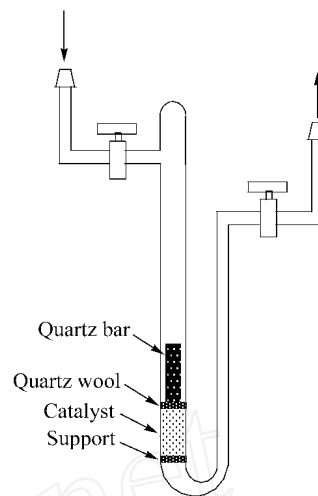


图 1 用于催化剂原位磁测量的 U 形石英反应器
Figure 1 U tube quartz glass reactor complete with catalyst

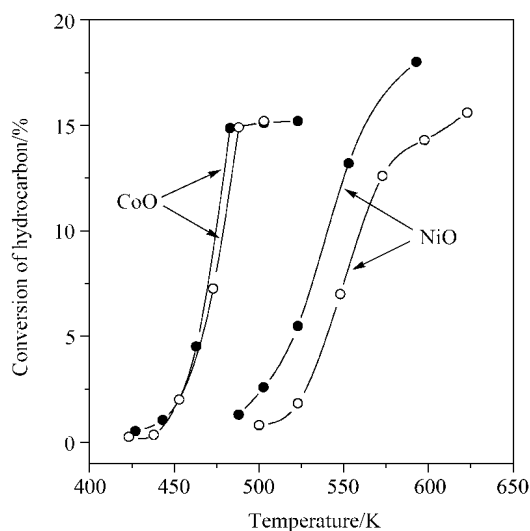
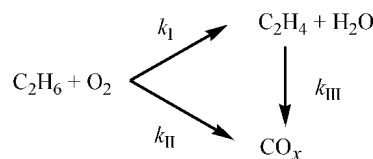


图 2 乙烷、乙烯在未担载的氧化钴、氧化镍催化剂上氧化反应转化率

Figure 2 Conversion of ethane and ethylene (solid and open circles, respectively)

一般认为乙烷氧化脱氢反应网络如下^[8]:



故对于氧化钴,网络中 k_1 、 k_{III} 基本相当,由此说明:在氧化钴催化剂上产物乙烯将易于进一步被氧化生成二次产物

CO_x, 这也解释了为什么乙烷在氧化钴催化剂上乙烯选择性随温度的升高而下降的原因. 对于氧化镍则 k_{in} 较小, 乙烯进一步氧化成 CO_x 的反应显得不重要, 故乙烯选择性随温度的升高变化不大.

2.2 担载型催化剂载体对催化性能的影响

文献[3,4]报道, 氧化钴与载体的相互作用将决定着催化剂的性能, 且这种作用十分复杂, 我们考察新近制备的样品与几个月前制备的样品的 ODHE 性能, 几个典型温度下的性能列于表 1.

从表中可以看出, 不论是新样品还是陈旧样品其乙烯选择性均随温度的升高而单调上升. 将二者的催化性能相比, 可清楚地发现前者活性较高而乙烯选择性较低 (在 20% ~ 25% 之间), 而后者则反之, 乙烷转化率 < 20%, 而乙烯选择性在 40% ~ 80% 之间, 其中担载量为 42% 和 59% 的催化剂, 虽然其氧化钴的担载量很高, 但放置几个月后其催化性能与较低氧化钴担载量的陈旧样品类似. 这些现象很可能是因为高担载量的催化剂其钴量已超过单层分散量, 超过部分首先以 Co₃O₄ 的活性相形式存在, 在放置或反应过程中氧化钴与载体 SiO₂ 相互作用形成新相, 使 Co 逐渐向载体体相扩散的结果.

2.3 Co 与载体相互作用过程对反应性能影响

在前一节中发现, 催化剂性能在经过一段时间的放置后其催化性能会明显改变, 这显然是氧化钴与载体间相互作用有关, 我们将新近制备的、中等氧化钴担载量的催化剂进行连续升温、降温 ODHE 性能考察, 结果见图 3. 在第一、二个升温、降温循环中乙烷转化率和乙烯选择性随温度变化曲线, 二者彼此不重合, 而随后的循环中, 乙烷转化率逐渐降低, 最终趋于一稳定值, 升温、降温曲线分别趋于重合, 乙烯选择性降低且与乙烷转化率的变化规律一致, 这可能是由于新近制备的催化剂在反应过程中结构在不断变化而导致催化性能的变化.

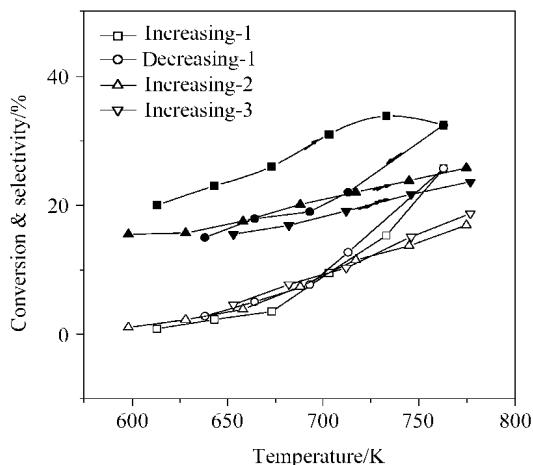


图 3 在 9.02% CoO/SiO₂ 催化剂上连续升、降温的 ODHE 性能
Figure 3 Conversion and selectivity (open and solid, respectively) as function of increasing and decreasing temperature over 9.02% CoO/SiO₂

图 4 是该催化剂在上述升、降温过程中对应的表观活化能曲线, 该图清楚地说明了反应分别在第一、第二、第三升温过程中表观活化能从大到小最终趋于一稳定值的变化规律, 对照纯氧化钴的升、降温 ODHE 反应活化能值发现, 第一升温过程的表观活化能与未担载的氧化钴催化剂上 ODHE 反应的表观活化能非常接近, 说明二者所涉及的活性位一致, 可能是因为在新的催化剂上, 由于已超过单层分散量, 部分氧化钴与未担载的氧化钴有类似的存在形式, 即以 Co₃O₄ 的形式存在, 随着反应的进行, 氧化钴与载体相互作用使 Co 由活性的 Co₃O₄ 形式向硅酸钴新相演变, 导致 Co 逐渐向载体体相扩散, 最终使结构趋于稳定. 表面反应的活性位也因此而转变, 该过程可用如下反应表示:

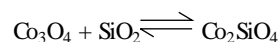


表 1 一些典型反应温度下钴担载量对 ODHE 反应性能的影响

Table 1 Catalytic behaviour of CoO/SiO₂ catalysts under a few typical temperatures

Loading / wt %	Preparing time ^a	600 K		650 K		700 K	
		Conv. / %	Sel. / %	Conv. / %	Sel. / %	Conv. / %	Sel. / %
59	Old	0.8	20	6.5	33	12	46
42	Old	1.0	25	2.5	27	6.0	35
4.78	Old	0.8	35	1.0	40	2.6	50
7.56	Old	0.8	40	2.5	55	7.0	60
3.38	New	3.0	23	5.7	27	8.0	27
7.78	New	14	15	14	26	14	32
11.13	New	1.7	45	3.7	46	7.8	48
11.6	New	27	13	14	22	18	32
14.5	New	11	16	12.5	21	16	31

^a Old—prepared a few months ago; New—prepared recently

而 Co_2SiO_4 是很稳定的,较 Co_3O_4 难于还原^[4]. 另一方面,从该反应的计量比可知,较少量的 SiO_2 能和较多量的氧化钴活性相作用,这也解释了很高氧化钴担载量的催化剂放置一段时间后催化性能与较低氧化钴担载量陈旧样品相似的原因.

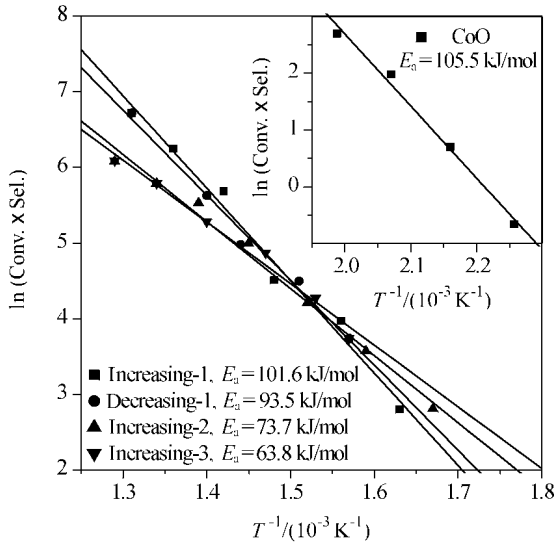


图 4 在 9.02% CoO/SiO_2 催化剂上连续升降温的 ODHE 性能的 Arrhenius 曲线

Figure 4 Arrhenius plots for ODHE as increasing and decreasing temperature over CoO and 9.02% CoO/SiO_2 catalyst

我们将相同方法、相同担载量而制备时间不同的一对样品的 ODHE 催化性能示于图 5,对照二者清楚地表明:催化剂的性能对其陈化环境条件十分敏感,即使在室温下存放,也可发生催化剂的活性组分与载体间的相互作用.

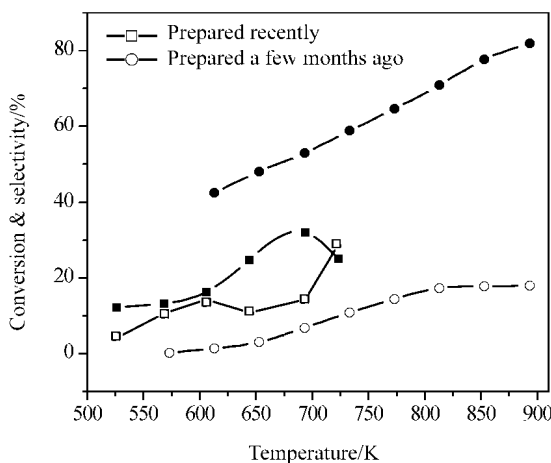


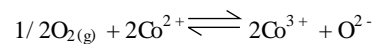
图 5 在 7.78% CoO/SiO_2 催化剂上的 ODHE 性能与反应温度的关系

Figure 5 Conversion and selectivity (open and solid, respectively) as a function of reaction temperature over 7.78% CoO/SiO_2

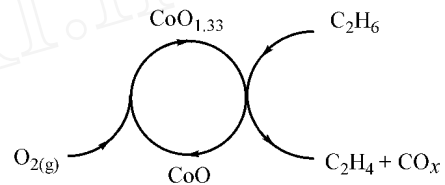
2.4 Co 价态的 In situ 磁研究

图 6 是催化剂 11.6% CoO/SiO_2 在不同处理条件下的原

位磁测量结果.从图中可以看出,新鲜催化剂、在 423 K He 气氛下处理 1 h, 583 及 688 K 反应气氛下、随后在大气气氛下室温过夜等的原位磁测量值均在 10^{-6} 数量级,该结果表明上述条件下,样品中均没有检测到金属钴,值得一提的是 688 K 反应气氛下的产物已经检测不到氧.以上实验结果表明:对于 SiO_2 担载的氧化钴催化剂即使在无氧的还原环境中 Co 也很难还原成金属钴,该结果与文献[3,4]一致即:氧化钴与载体 SiO_2 相互作用生成 Co_2SiO_4 后难以还原,在反应过程中 Co 始终以高氧化态的形式存在,可能是在 Co^{2+} 以上两个氧化态往复还原与再氧化.由于 Weiss 提升法不易区分 Co^{2+} , Co^{3+} ,故推测催化剂在反应过程中自身的还原与再氧化是借助于如下反应:



参与反应的活性物种为对应于 $\text{Co}^{3+} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+}$ 变换过程所涉及的可活动氧,该氧直接与 Co^{3+} 相键联,整个反应的 Redox 机理示意为:



该结果已被原位共焦显微 Raman 光谱研究所证实^[2].

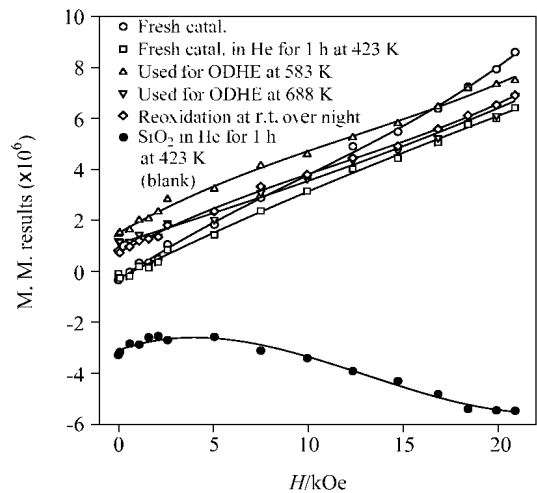


图 6 在 11.6% CoO/SiO_2 催化剂上原位磁测量结果与磁场强度的关系

Figure 6 *In situ* magnetic measurement results as a function of H under various treatment conditions over 11.6% CoO/SiO_2 result of blank to be removed

2.5 乙烷在 Co -基催化剂上氧化脱氢的一般反应模式

为了考察乙烷在 Co -基催化剂上反应机理的一般模式,数十个的担载或未担载、不同载体、不同担载量的 Co -基催化剂在指定乙烷转化率下的反应温度与乙烯选择性的关系见

图7.

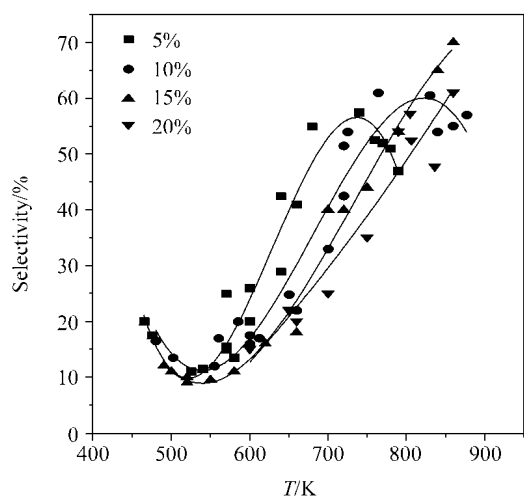


图7 系列钴基催化剂在几个典型乙烷转化率下乙烯选择性与反应温度的关系

Figure 7 Selectivity as a function of temperature at one given conversion over various of unsupported and supported Co-based catalysts

催化性能落在 < 550 K 的低温区内的催化剂活性越高, 乙烯选择性也越高. 表明在该类催化剂上 ODHE 反应主要是表面自由基机理, 反应的速控步为表面基元反应. 温度的升高有利于乙烯进一步氧化而使乙烯选择性下降, 故表现出活性越高的催化剂, 其乙烯选择性也越高. 催化性能落在 > 550 K 的中温区内的催化剂, 其活性越高, 乙烯选择性反而越低. 表明在该类催化剂上 ODHE 反应逐渐转向 Hetero-homogeneous 机理. 这是因为, 反应温度的提高, 乙基自由基的解离越来越容易, 而气相乙基自由基氧化脱氢的乙烯选择性较高, 故表现活性越低的催化剂, 其乙烯选择性反而越高. 对于那些催化活性极低的催化剂, 如 700 K 以上乙烷转化率才达到 5% 的催化剂, 800 K 以上乙烷转化率才达到 10% 的催化剂, 在如此高的温度下, 几乎所有在表面生成的乙基自由基均解离到气相再反应, 但高温下有利于乙烯在气相的进一步氧化, 从而表现出活性越低的催化剂, 其乙烯选择性也越低. 通常情况下乙烷在担载型 Co-基催化剂上的催化性能一般落在 > 550 K 的中温区内, 故其反应机理是典型的表面-均相 (Hetero-homogeneous) 机理, 即乙基自由基在催化剂表面生成, 与催化剂表面活性物种作用生成乙烯, 与此同时, 表面乙基自由基部分解离到气相与气相氧作用生成乙烯, 这与通常甲烷氧化偶联反应机理类似.

综上所述, 由于氧化钴较氧化镍更易让乙烯进一步氧化, 从而导致乙烯在前者的选择性随温度的上升而迅速下降; 后者则表现为变化不大. SiO₂ 载体与氧化钴之间有较强的相互作用, 可导致催化活性下降. 新制备催化剂, 其表面有较多的 Co₃O₄ 活性相存在, 活性高, 随着反应的进行或催化剂的放置, 活性组分与载体相互作用, 使活性相 Co₃O₄ 向稳定的相对惰性相 Co₂SiO₄ 转变, 而逐渐失去可活动氧, 催化剂活性降低. CoO/SiO₂ 在反应条件下, Co 始终处于高价态, 催

化剂自身 Redox 反应为: $1/2\text{O}_{2(g)} + \text{Co}^{2+} \rightleftharpoons \text{Co}^{3+} + \text{O}_{(s)}^{2-}$. 一般情况下, 乙烷在 CoO/SiO₂ 上的氧化脱氢机理为 Hetero-homogeneous 机理.

致谢 本文的磁测量研究是在法国催化研究所反应机理实验室, G. A. Martin 教授的指导下完成的, 作者在此表示衷心感谢.

本文为“庆贺蔡启瑞教授九十华诞暨执教五十八年”征文

References

- Busca, G. *Catal. Today* **1996**, *27*, 457.
- Chen, T.; Weng, W.-Z.; Liao, Y.-Y.; Chen, G.-P.; Wan, H.-L. In *Proceedings of the XVIIth International Conference on Raman Spectroscopy*, Eds.: Zhang, S.-L.; Zhu, B.-F., John Wiley & Sons Ltd., New York, **2000**, p. 676.
- Castner, D. G.; Watson, P. R.; Chen, I. Y. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 3188.
- Castner, D. G.; Watson, P. R.; Chen, I. Y. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 819.
- Bessel, S. *Appl. Catal.* **1993**, *96*, 253.
- Chen, T.; Li, W.-Z.; Martin, G. A.; Chen, G.-P.; Wan, H.-L. *Chin. J. Catal.* **2000**, *21*(3), 204 (in Chinese). (陈铜, 李文钊, Martin, G. A., 陈国平, 万惠霖, 催化学报, **2000**, *21*(3), 204.)
- Primet, M.; Dalmon, J. A.; Martin, G. A. *J. Catal.* **1977**, *46*, 25.
- Schuerman, Y.; Ducarme, V.; Chen, T.; Li, W.-Z.; Martin, G. A. *Appl. Catal. A* **1997**, *163*, 227.
- Martin, G. A.; Mirodatos, C. *Catal. Today* **1992**, *13*, 487.
- Martin, G. A.; Mirodatos, C.; Praliaud, H. *Appl. Catal.* **1981**, *1*, 367.
- Chen, T.; Li, W.-Z.; Yu, C.-Y. *Chin. J. Catal.* **1998**, *19*, 37 (in Chinese). (陈铜, 李文钊, 于春英, 催化学报, **1998**, *19*, 37.)
- Chen, T.; Li, W.-Z.; Yu, C.-Y. *Acta Chim. Sinica* **1999**, *57*, 986 (in Chinese). (陈铜, 李文钊, 于春英, 化学学报, **1999**, *57*, 986.)
- Chen, T.; Li, W.-Z.; Yu, C.-Y.; Jin, R.-C.; Xu, H.-Y. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2000**, *103B*, 1847.
- Chen, T.; Li, W.-Z.; Yu, C.-Y. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **1999**, *15*(7), 613 (in Chinese). (陈铜, 李文钊, 于春英, 物理化学学报, **1999**, *15*(7), 613.)
- Sexton, B. A.; Hughes, A. E.; Turney, T. W. *J. Catal.* **1986**, *97*, 390.
- Rosynek, M. P.; Polansky, C. A. *Appl. Catal.* **1992**, *73*, 97.
- Van 't Blik, H. F. J.; Konningsberg, D. C.; Prins, R. *J. Catal.* **1986**, *97*, 210.

(A0403182 CHENG, B.; DONG, H. Z.)