

文章编号: 0253-9837(2000)03-0204-05

可动氧与载体对钴基催化剂的乙烷氧化脱氢性能的影响

陈 铜¹, 李文钊², Guy A. Martin³, 陈国平¹, 万惠霖¹

(1 厦门大学化学系固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门 361005; 2 中国科学院大连化学物理研究所, 大连 116023;

3 法国国家科学研究中心催化研究所, 维勒班 69626, 法国)

摘要: 报道了未负载的氧化钴与负载在 SiO₂ 和 Al₂O₃ 上的氧化钴的乙烷氧化脱氢行为, 发现未负载的氧化钴在 150 °C 的低温下就有活性. XRD 研究表明, Co₃O₄ 为活性晶相组分, 其含量与催化剂的焙烧温度密切相关, 经 500 °C 和 1000 °C 焙烧的未负载的氧化钴中 Co₃O₄ 晶相分别占 100 % 和 66 %. 对于负载型氧化钴催化剂, 载体与氧化钴间的相互作用以及不同的氧化钴负载量导致催化性能发生明显改变. 氧化钴与载体间的作用越强, 催化活性越低. Co₃O₄ 也是负载型氧化钴催化剂的活性晶相. 催化剂的 O₂-TPD-MS 和 H₂-TPR 研究结果表明, 反应的活性氧物种为在低温下易脱除和易还原并具有较高流动性的可动氧.

关键词: 氧化钴, 乙烷, 氧化脱氢, 乙烯, 可动氧物种

中图分类号: O643 **文献标识码:** A

铁、钴、镍这些相对便宜的金属或其氧化物常常作为氧化还原反应的催化剂活性组分, 如铁是著名的合成氨催化剂的主催化剂, 钴被发现是活性很高的 F-T 合成催化剂^[1,2], 镍常被用来替代贵金属作甲烷制合成气的催化剂^[3]. 把这些金属或其氧化物分散在高比表面的载体如 SiO₂ 和 Al₂O₃ 上通常是更好地利用这些活性组分的方法, 也是利用金属氧化物与载体的相互作用及载体的酸碱性来调变催化性能的有效方法.

对于 Co 基催化剂, 一般是先将氧化钴负载在载体上, 使用前再预还原成金属钴^[4], 氧化钴不需预还原而直接作为催化剂的报道还不多见. 我们的前期工作发现, 过渡金属氧化物无需还原处理便具有较好的乙烷氧化脱氢 (ODHE) 性能^[5]. Martin 等^[6-8] 在研究负载型 族金属催化剂的脱氢性能时, 报道了氧化钴对 ODHE 反应有较好的低温活性. 但系统地讨论 Co 基催化剂的 ODHE 催化行为、反应机理及载体的作用还未见报道.

具有 p 型半导性的氧化钴^[9] 在空气气氛下一般以 Co₃O₄ (CoO_{1.33}) 的形式存在, 催化剂中有大量的可活动氧, 其活泼性高^[10,11]. 本文研究了不同系列与类型 Co 基催化剂的乙烷氧化脱氢性能, 并与催化剂的 O₂-TPD-MS 及 H₂-TPR 结果相关联, 试图揭示乙烷活化与催化剂中可动氧活泼性的关系以及载体与金属氧化物之间的相互作用对催化剂反应性能

影响的内在规律.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备 未负载的氧化钴由 Co(NO₃)₂·6H₂O 经氨沉淀后采用热分解法制备. Co/SiO₂ 和 Co/Al₂O₃ 催化剂采用氨配合法制备, 为了避免 Co²⁺ 接触空气而氧化, 整个制备过程均在 Ar 气氛保护下进行. 在 150 ml 水 (通 Ar 吹 10 min 后) 中加入相应质量的 Co(NO₃)₂·6H₂O, 再加入 28 % 的氨水 150 ml, 搅拌溶液, 分别加入 SiO₂ 或 Al₂O₃ 载体 10 g, 搅拌 2 h 后离心分离, 倾去上层清液, 再加入 100 ml 水, 洗涤, 离心分离, 倾去上层清液, 如此反复 5 次, 然后在 80 °C 真空干燥箱中干燥 10 h, 于 500 °C 空气气氛下焙烧 5 h. 催化剂的 Co 负载量由催化剂彻底还原后用 Weiss 磁测量法确定^[12].

1.2 催化剂的反应性能 将 100 mg 催化剂装入内径为 4 mm 的 U 形石英反应管中, 催化剂床层高度约为 15 mm, 一个精密热电偶紧贴于催化剂床层中部管外. 反应气组成 (体积分数): 5 % 乙烷, 2.5 % O₂, He 为稀释气, 在大气压力下总流速为 3.6 L/h. 在此条件下无催化剂时, 没有发现乙烷氧化反应发生. 反应产物由在线气相色谱热导及离子捕获检测, 其中 FID 用 Porapak R 色谱柱, TCD 用 Porapak Q 色谱柱. 产物除乙烯, CO₂ 和水外, 未发现 CH₄, CO 和 C₃ 以上产物.

收稿日期: 1999-09-20. 第一作者: 陈铜, 男, 1961 年生, 博士, 讲师.

联系人: 陈铜. Tel: (0592) 2182440; E-mail: chentong@jingxian.xmu.edu.cn.

1.3 O₂-TPD-MS 实验 O₂-TPD-MS 实验在 Balzers Omnistar QMS200 型四极质谱仪上完成. 催化剂在氧气(25 ml/min)中升温至 500 , 吸附 1 h 后在 O₂ 气氛中冷却至室温, 用 He 吹扫, 再在 He 下以 15 /min 的升温速率升至 800 , 用在线质谱记录 O₂ 的脱附谱.

1.4 H₂-TPR 实验 实验在程序升温仪上进行, N₂, O₂ 及 N₂ + 5 % H₂ (自配) 均为钢瓶气, 并用硅胶和 5A 分子筛脱水. 装样量为 5 ~ 50 mg (10 ~ 20 目). 样品先在其分解温度(500 或 1000) 下用 O₂(25 ml/min) 预处理 0.5 h, 冷却至室温, 切换 N₂ + 5 % H₂ 混和气(25 ml/min), 基线稳定后, 程序升温还原, 升温速率为 10 /min. 热导检测.

2 结果与讨论

2.1 不同焙烧温度对纯氧化钴的晶体结构与 ODHE 性能的影响 从图 1 可以看出, 经 500 和 1000 焙烧的两个氧化钴样品上乙烷转化率与乙烯选择性随温度的变化规律相似, 500 焙烧制备的氧化钴对 ODHE 的活性较高, 在 150 就有 1 % 的乙烷发生转化, 其乙烯选择性随温度的升高而下降, 225 时反应物中的 O₂ 被消耗完, 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. 1000 焙烧的样品, 300 时才发生乙烷的转化, 370 时 O₂ 才被消耗完. XRD 相结构测定结果(谱图略)表明, 500 焙烧的样品中钴均以 Co₃O₄ 的形式存在(下文以该分子式表示在 500 焙烧的未负载的氧化钴); 而 1000 焙烧的样品中钴则以 Co₃O₄ 和 CoO 的混合晶相存在, 根据二者三个最强衍射峰的峰强度之比近似得出该样品中 2/3 的钴以 Co₃O₄ 形式存在, 1/3 的钴以 CoO 的形式存在. 反应性能的差异可能正是来源于样品晶格差异而导致的活性氧的多寡. 显然, 催化剂中 Co₃O₄ 是 ODHE 反应的活性晶相, 该晶相的多少与样品的焙烧温度密切相关.

2.2 不同类型载体与不同钴负载量对 ODHE 性能影响 图 2 示出了未负载的氧化钴及负载在常用的且与氧化钴具有不同相互作用的 SiO₂ 和 Al₂O₃ 载体上的氧化钴催化剂的 ODHE 性能, 其负载量均限制在理论单层分散阈值以内. 从乙烷开始转化所对应的温度来看, 显然载体对氧化钴催化剂的催化性能影响甚大, 使反应活性降低. 从后面 2.4.2 节的结果可以看到, SiO₂ 与氧化钴的作用强于 Al₂O₃, 故载体与氧化钴的作用越强, 催化剂活性的下降越大.

比较乙烯的选择性可知, 未负载的氧化钴及负载在 Al₂O₃ 上的氧化钴其变化趋势一致, 乙烯选择

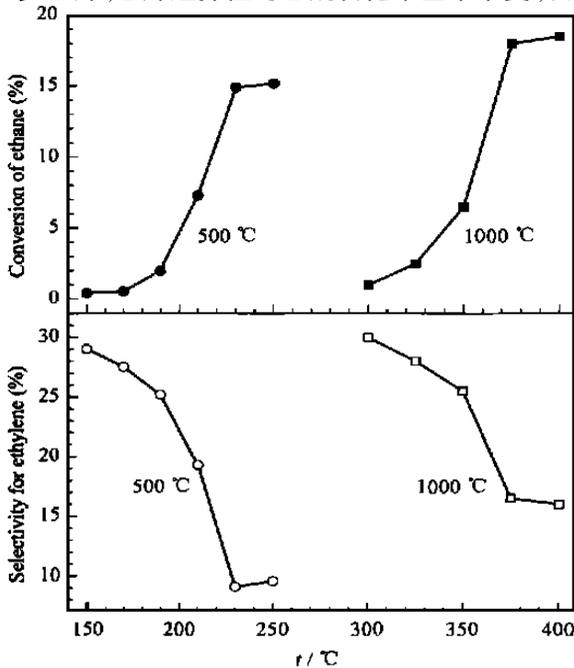


图 1 经 500 和 1000 焙烧的氧化钴的 ODHE 性能

Fig 1 Catalytic behavior of cobalt oxide calcined in air for 5 h at 500 and 1000 , respectively, in the oxidative dehydrogenation of ethane (ODHE)

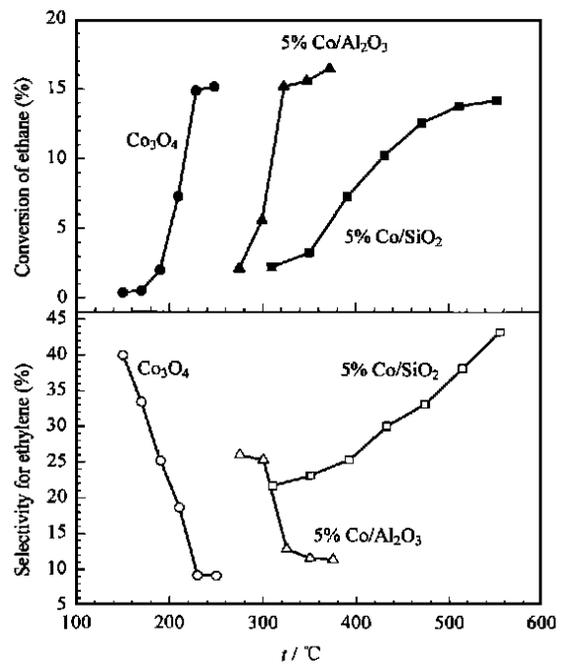


图 2 载体对钴基催化剂的 ODHE 性能的影响

Fig 2 Influence of supports on the ODHE behavior of Co-based catalysts

性均随温度的升高而下降,产物中检测不到 O_2 时的温度分别为 200 和 300 ,高于该温度,乙烷转化率与乙烯选择性基本保持不变,这表明反应强烈取决于反应气的组成,特别是氧分压;而担载在 SiO_2 上的氧化钴催化剂则相反,乙烷转化率与乙烯选择性均随温度的升高而单调增加,550 时产物中仍有剩余氧.这可能是由载体与活性相间相互作用的强弱不同所致.文献[13]报道,550 下制备的 25 %Co/ SiO_2 催化剂中,Co 除以 Co_3O_4 的形式存在外,由于氧化物与载体的相互作用,有较稳定的 Co_2SiO_4 晶相生成,导致催化剂的 F-T 反应活性降低.因此,载体与氧化钴间的作用使反应活性降低,且作用越强,活性下降越大的规律具有一定的普遍性.实验结果还表明,不同担载量 (3.38 %, 7.78 %, 11.6 %, 14.5 %) 的 Co/ SiO_2 催化剂上,乙烷转化率与乙烯选择性随反应温度的变化趋势一致,其中以 11.6 % Co/ SiO_2 催化剂的反应结果最佳,425 时,该催化剂上的乙烷转化率为 16 %,乙烯选择性为 31 %.

2.3 催化剂中可动氧与催化性能的关系 从前面的结果不难看出,未担载氧化钴的活性相为 Co_3O_4 , 其晶格中可能有较多的可动氧;而担载型氧化钴催化剂的活性相首先应是载体具有弱相互作用的氧化钴相,且与催化剂中氧化物种的活泼性有关,为此我们用 O_2 -TPD-MS 研究了几类催化剂,以考察氧化物种与催化性能的关系.

2.3.1 不同焙烧温度对纯氧化钴中可动氧量的影响 图 3 是在不同焙烧温度下处理的氧化钴的 O_2 -TPD-MS 曲线,不难发现,随着焙烧温度从 500 提高到 1000 ,由三个氧脱附过程衍变成两个脱附过程,其中低温 (< 270) 氧脱峰消失,700 以下的脱附峰面积明显减小.另外,二样品上氧开始脱附的温度分别为 150 和 300 ,这很好地与样品的 ODHE 反应的启动温度相对应(参见图 1). 根据文献[13]报道,该类催化剂在 700 以上脱附的氧才是晶格氧.可见,催化剂中可动氧量及其脱附的难易可间接度量该催化剂活性的高低,即催化剂处理温度越高,催化剂中可动氧量越少、越不活泼,其催化活性越低.

2.3.2 不同载体的氧化钴催化剂中的可动氧量 从图 4 (各样品已校正到相同钴量)可以清楚地看出:与未担载的氧化钴样品相比较,担载型氧化钴催化剂的第一低温脱附峰 (150 ~ 250) 消失,第二

低温脱附峰 (250 ~ 700) 面积较纯氧化钴也有明显的减小,各样品开始脱附的温度 (分别为 150, 250, 350) 和相应的低温峰面积与其催化性能有很好的对应关系.

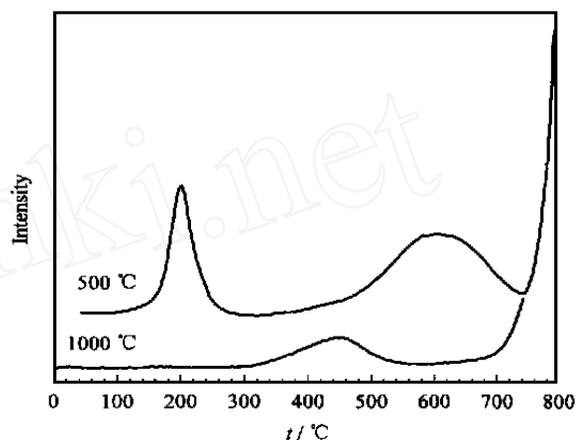


图 3 经 500 和 1000 焙烧的氧化钴的 O_2 -TPD-MS 曲线
Fig 3 The O_2 -TPD-MS curves of cobalt oxide calcined in air for 5 h at 500 and 1000 , respectively

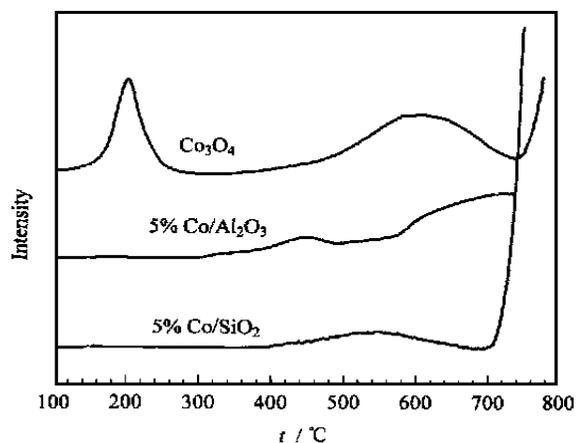


图 4 钴基催化剂的 O_2 -TPD-MS 曲线
Fig 4 The O_2 -TPD-MS curves of Co-based catalysts (corrected to the same Co amount)

2.4 催化剂可还原性的 H_2 -TPR 研究 为了补充催化剂中活性氧的研究并且了解载体与氧化物间的相互作用,我们研究了相关催化剂的可还原性能.

2.4.1 不同焙烧温度对未担载氧化钴可还原性的影响 从图 5 可知,经不同焙烧温度处理的样品,其还原的难易程度不同,其中 500 焙烧的样品在 200 就开始还原,330 时彻底还原;而 1000 焙烧的样品 280 才开始还原,380 时彻底还原,且其还原峰明显变宽.与催化剂活性数据对照发现,样品开始还原的温度和其在 ODHE 反应中有乙烷转化的最低温度相当,而样品在较低温度下还

原所对应的氧一般是可动氧,故此类催化剂中的可动氧在 ODHE 反应中起着十分重要的作用. 该结果与我们在镍基催化剂上得到的结论一致^[15,16].

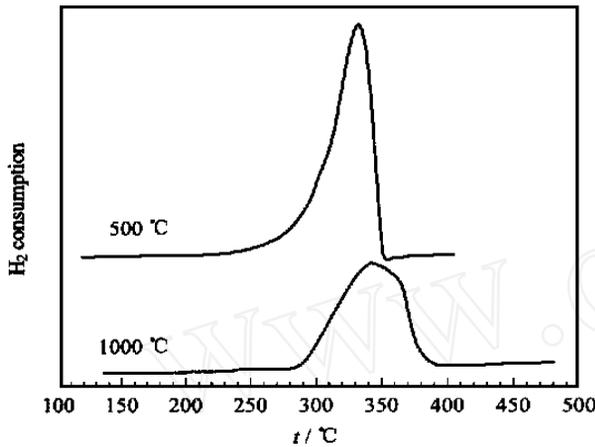


图 5 经 500 和 1000 焙烧的氧化钴的 H₂-TPR 曲线
Fig 5 The H₂-TPR curves of cobalt oxide calcined in air for 5 h at 500 and 1000 , respectively

2.4.2 不同载体负载的氧化钴催化剂的可还原性能 图 6 示出了载体对催化剂可还原性的影响,可以看出,SiO₂ 与氧化钴的作用较 Al₂O₃ 强. 在 Co/Al₂O₃ 上,250 时开始还原,第一个峰出现在 250 ~ 550 的范围内,与纯氧化钴的 H₂-TPR 曲线比较,可以推测,该峰可能是与载体作用较弱的氧化钴的还原峰. 第二个峰出现在 550 ~ 750 的范围内,对应的是与载体作用较强的氧化钴的还原. 而在 Co/SiO₂ 上,除 350 处有一很小的还原峰(可能是催化剂中少量与载体作用较弱的氧化钴的还原峰)外,催化剂明显开始还原的温度为 750 ,第一还原峰位于 750 ~ 860 ,第二还原峰出现在 910 . 显然由于载体的不同,氧化钴与其作用的强弱不同,

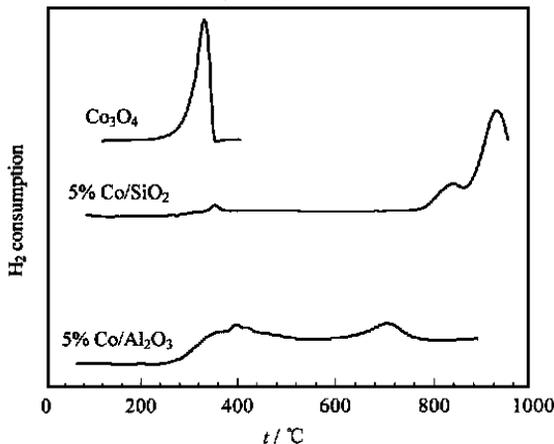


图 6 不同载体负载的钴基催化剂的 H₂-TPR 曲线
Fig 6 The H₂-TPR curves of Co-based catalysts

催化剂的可还原性不同,因而表现出不同的催化性能.

2.4.3 不同担载量的 Co/SiO₂ 催化剂的可还原性能 从图 7 可以清楚地看出,随着 Co 担载量的增加,在 320 附近的还原峰逐渐增大,意味着与载体具有弱相互作用的氧化钴的数量逐渐增加,表明担载型催化剂中 Co 已由单层分散变成多层分散. 另外,随着 Co 担载量的增加,在 820 和 920 出现两个还原峰,可能分别对应于 Co³⁺ → Co²⁺ 和 Co²⁺ → Co⁰ 的过程^[10,11].

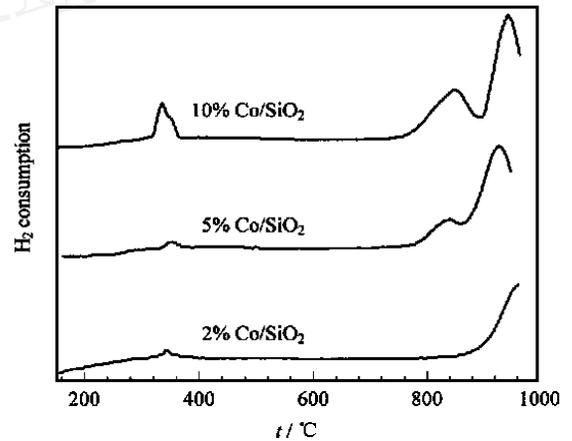


图 7 不同担载量的 Co/SiO₂ 的 H₂-TPR 曲线
Fig 7 The H₂-TPR curves of Co/SiO₂ catalysts with different Co loadings

综上所述,催化剂中的可动氧是影响催化性能的一个重要的因素,其脱除温度与反应的启动温度相对应,其数量与反应活性的高低相对应. 对于未担载的和担载的氧化钴催化剂,Co₃O₄ 晶相由于富含可动氧,因而是 OHDE 反应的活性相. 较高的焙烧温度或 SiO₂ 和 Al₂O₃ 等载体与氧化钴之间的相互作用均导致催化活性下降,相互作用越强,催化性能下降越大. 有关催化机理及活性物种的进一步指认结果已在整理中.

参 考 文 献

- 1 Bessell S. *Appl Catal A*, 1993, **96**: 253
- 2 Reuel R C, Bartholomew C H. *J Catal*, 1984, **85**: 63
- 3 Dissanayake D, Rosynek M P, Kharas K C C *et al.* *J Catal*, 1991, **132**: 117
- 4 Coulter K E, Sault A G. *J Catal*, 1995, **154**: 56
- 5 陈铜,李文钊,于春英等. 石油化工 (Chen T, Li W Zh, Yu Ch Y *et al.* *Petrochem Technol*), 1997, **26**: 212
- 6 Martin G A, Bernal S, Perrichon V *et al.* *Catal Today*, 1992, **13**: 487

- 7 Ducarme V, Martin G A. *Catal Lett*, 1994, **97**: 23
- 8 Schuurman Y, Ducarme V, Martin G A *et al.* *Appl Catal A*, 1997, **163**: 227
- 9 Busca G. *Catal Today*, 1996, **27**: 457
- 10 Castner D G, Watson P R, Chan I Y. *J Phys Chem*, 1989, **93**(8): 3188
- 11 Castner D G, Watson P R, Chan I Y. *J Phys Chem*, 1990, **94**(2): 819
- 12 Primet M, Dalmon J A, Martin G A. *J Catal*, 1977, **46**: 25
- 13 Ernst B, Libs S, Chaumette P *et al.* *Appl Catal A*, 1999, **186**: 145
- 14 Iwamoto M, Yoda Y, Egashira M *et al.* *J Phys Chem*, 1976, **80**: 1989
- 15 陈铜, 李文钊, 于春英. 化学学报 (Chen T, Li W Zh, Yu Ch Y. *Acta Chim Sin*), 1999, **57**: 986
- 16 陈铜, 李文钊, 于春英. 物理化学学报 (Chen T, Li W Zh, Yu Ch Y. *Acta Phys-Chim Sin*), 1999, **15**: 613

Effects of Support and Mobile Oxygen Species on the Behavior of Co-Based Catalysts for Oxidative Dehydrogenation of Ethane

CHEN Tong¹, LI Wenzhao², Guy A. Martin³, CHEN Guoping¹, WAN Huilin¹

(1 *Institute of Chemistry and Chemical Engineering, State Key Laboratory of Physical Chemistry for the Solid Surfaces, Xiamen University, Xiamen 361005, China;*

2 *Dalian Institute of Chemical Physics, The Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China;*

3 *Institut de Recherches sur la Catalyse, CNRS, 2 avenue A Einstein, 69626 Villeurbanne, France*)

Abstract : The catalytic behavior for oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene (ODHE) has been investigated over unsupported and supported-cobalt oxides. Ethylene is found at a low temperature of 150 °C over unsupported-cobalt oxide calcined at 500 °C in which the only crystallized phase detected by XRD is Co₃O₄ spinel. As the calcination temperature increasing from 500 °C to 1 000 °C, the mixed crystallized phases of Co₃O₄ and CoO are detected, and the catalytic activity decreases. It has been observed that an appreciable decrease of the catalytic activity is due to the interaction between cobalt oxide and support over supported-cobalt oxide catalysts, such as Co/SiO₂ and Co/γ-Al₂O₃. O₂-TPD-MS and H₂-TPR results reveal a good relationship among the temperature of desorption of the mobile oxygen species in the active phase of catalysts, the temperature of starting reduction of catalysts and the initial reaction temperature of ODHE. These experimental results suggest strongly that the mobile oxygen species is the active oxygen species for ODHE on this type of catalysts.

Key words : cobalt oxide, ethane, oxidative dehydrogenation, ethylene, mobile oxygen species

(Ed L YX)