

金属氧化物催化剂与选择性氧化

催化剂设计理论基础、作用机理

金属氧化物催化剂

金属氧化物催化剂通常为复合氧化物 (complex oxides), 即多组分的氧化物。如 $V_2O_5-MoO_3$, $TiO_2-V_2O_5-P_2O_5$, $V_2O_5-MoO_3-Al_2O_3$ 。组分中至少有一个组分是过渡金属氧化物。组分与组分之间可能相互作用, 作用的情况因条件而异。复合氧化物系通常是多相共存, 如 $MoO_3-Al_2O_3$, 就有 α -、 β -、 γ -相。其结构十分复杂, 有固溶体、有杂多酸、有混晶等。

就催化作用与功能来说, 有的组分是主催化剂, 有的组分为助催化剂或者是载体。

金属氧化物催化剂的结构化学

- 具有某种特定晶格结构的新化合物生成，需要满足三个方面的要求：1 控制化学计量关系的价态平衡；2 控制离子间大小相互取代的可能；3 修饰理想结构的配位情况变化。这种理想结构是基于假定离子是刚性的、不可穿透的、非畸变的球体。
- 对于复合金属氧化物，实际结构常有晶格缺陷、非化学计量的情况，而且离子是可变形的。
- 任何稳定的化合物。无论它是晶态结构或无定形态结构，必须满足化学价态的平衡。当晶格中发生高价离子取代低价离子时，就要结合高价离子和因取代而需要的晶格阳离子空位以满足这种要求。

金属氧化物催化剂的结构特征

- 尖晶石结构 (AB_2O_4 , $LiMn_2O_4$, $MoAg_2O_4$, $MoLi_2O_4$, WLi_2O_4) $A_8B_{16}O_{32}$
- 钙钛矿型结构 (ABO_3 , $LaMnO_3$, $LaFeO_3$, $LaCrO_3$, $LaCoO_3$)
- 层状结构 $LiCoO_2$, $LiNiO_2$, $LiMn_2O_4$, $LiNi_xCo_{1-x}O_2$
- 新型介孔材料 TiO_2 , Al_2O_3 , PbO_2 , Fe_2O_3 , WO_3 , V_2O_5 , MoO_3 , ZrO_2 , TiO_2 , Mn_2O_4

金属氧化物催化剂的应用

- 尖晶石结构的催化剂： CoMn_2O_4 、 MnCo_2O_4 催化剂用于丙烯催化氧化； MnFe_2O_4 催化剂用于丁烯选择性氧化脱氢制丁二烯
- 钙钛矿型结构催化剂：1970年，研究发现， $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$ 电催化还原活性可以与铂催化剂比拟。在SOFC的阴极中普遍用作氧还原催化剂，也是CO气相氧化（催化燃烧）和 NO_x 还原分解的良好催化剂（汽车尾气处理潜在催化剂）
- 层状结构催化剂： LiCoO_2 、 LiNiO_2 在锂离子电池中的应用
- 介孔结构氧化物催化剂： TiO_2 、 MnO_2 、 Fe_2O_3 在光催化、臭氧分解中应用

举例：含锰催化剂分解臭氧

- 1. MnO_2 臭氧分解催化剂
 - 利用大比表面积 臭氧分解效率高
- 2. 以高分子材料为载体的锰氧化物臭氧分解催化剂
 - 不用粘结剂，不用高温烧结
- 3. 含银的锰、铜氧化物的混合物为臭氧分解催化剂
 - 空隙效能高，使用寿命长，稳定性
- 4. 纸状含锰臭氧分解催化剂
 - 薄纸状催化剂，有大的开孔率

催化氧化分解臭氧

- 1.含锰催化剂
- 2.含过渡金属氧化物的臭氧分解催化剂
- 3.含贵金属的臭氧分解催化剂
- 4.含钛的臭氧分解催化剂

含钛的臭氧分解催化剂

- 1. 钛硅氧化物的催化剂
 - 由二氧化钛和二氧化硅组成
- 2. 钛锰氧化物的臭氧分解催化剂
 - 将二氧化锰负载到二氧化钛上
- 3. 钛银锰氧化物的臭氧分解催化剂
 - 将二氧化锰二氧化银二氧化钛负载到氧化铝上

过渡金属氧化物

- 1.铁氧化的催化剂
- 将 Fe_2O_3 负载到硅铝上的催化剂
- 2.钴氧化物的催化剂
- 将 Co_3O_4 负载到沸石上的催化剂
- 3.镍氧化物的催化剂
- 将 NiO 负载到 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上

金属氧化物催化作用机制-1

- 半导体的能带结构
- 催化中重要的是非化学计量的半导体，有n型和p型两大类。非计量的化合物ZnO是典型的n型半导体（存在自由电子而产生导电行为）。NiO是典型的p型半导体，由于缺正离子造成非计量性，形成氧离子空穴，温度升高时，此空穴变成自由空穴，可在固体表面迁移，成为NiO导电的来源。
- Fermi能级 E_f 是表征半导体性质的一个重要物理量，可以衡量固体中电子逸出的难易，它与电子的逸出功 ϕ 直接相关。 ϕ 是将一个电子从固体内部拉到外部变成自由电子所需的能量，此能量用以克服电子的平均位能，Fermi能级 E_f 就是这种平均位能。
- 对于给定的晶格结构，Fermi能级 E_f 的位置对于其催化活性具有重要意义。如 N_xO 分解催化反应。
- XPS研究固体催化剂中元素能级变化

金属氧化物催化作用机制-2

- 金属氧化物表面的酸性催化作用
- 金属氧化物在催化过程中可以是主催化组分，也可以作为载体。作为主催化组分时，利用其酸性促进各类化学反应，如异构化反应、还原反应、脱水反应、脱卤化氢反应、聚合反应、脂化反应、水合反应、BECKMANN重排反应和醇醛缩合反应等

金属氧化物催化作用机制-3

- 晶格氧 ($O=$) 的催化作用：对于金属氧化物催化剂表面发生氧化反应时，作为氧化剂的氧存在吸附氧与晶格氧两种形态。晶格氧由于氧化物结构产生。选择性氧化 (Selective Oxidation) 是固体氧化物催化剂应用主要方向之一。在选择性氧化中，存在典型的还原-氧化催化循环 (Redox mechanism)。这里晶格氧直接参与了选择性氧化反应。
- 根据众多的复合氧化物催化氧化可以概括出：1 选择性氧化涉及有效的晶格氧；2 无选择性完全氧化反应，吸附氧和晶格氧都参加了反应；3 对于有两种不同阳离子参与的复合氧化物催化剂，一种阳离子 M^{+} 承担对烃分子的活化与氧化功能，它们再氧化靠晶格氧 $O=$ ；另一种金属氧化物阳离子处于还原态，承担接受气相氧。
(双还原-氧化催化循环机理) (dual-redox)

烃类晶格氧选择氧化概念

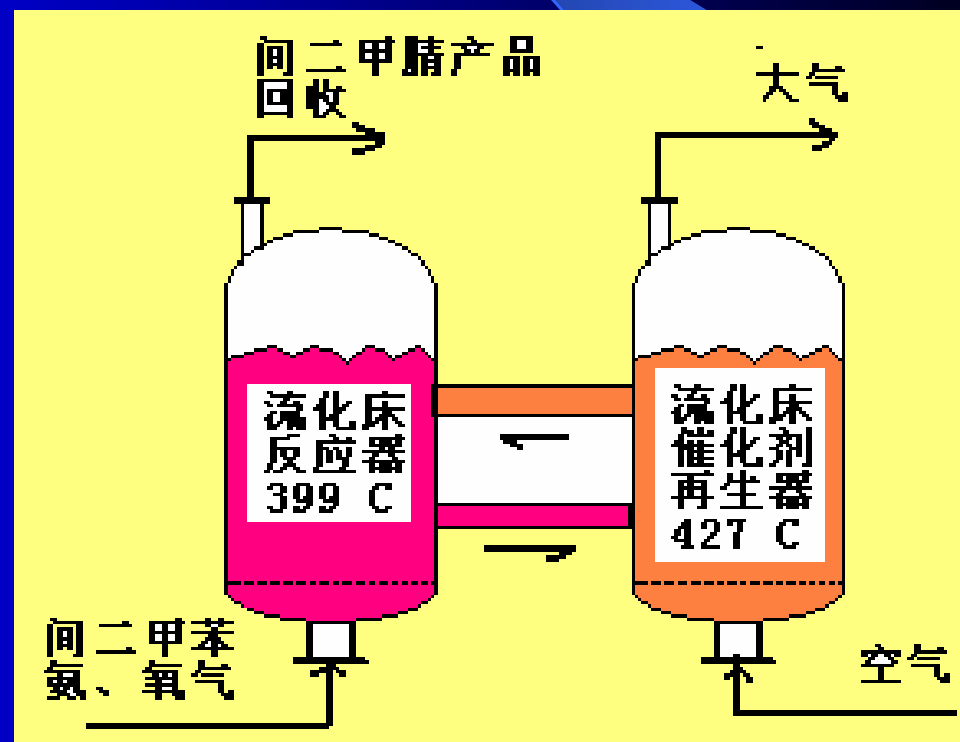
- 烃类的选择氧化，在工业上一般选择空气或氧气为氧化剂，催化剂多为可变价过渡金属复合氧化物。就反应机理而言，大多符合REDOX机理，它包括两个过程
主要过程：（1）气相烃分子与高价态金属氧化物（OM）催化剂表面的晶格氧作用，烃分子被氧化为目标产物。晶格氧参与反应后，催化剂的金属氧化物被还原为较低价态（M）；（2）气相氧将低价金属氧化物氧化到初始高价态，补充晶格氧，即：



- 晶格氧作为甲烷选择氧化制合成气的氧化剂
- 晶格氧在丁烷选择氧化制顺酐工艺中应用

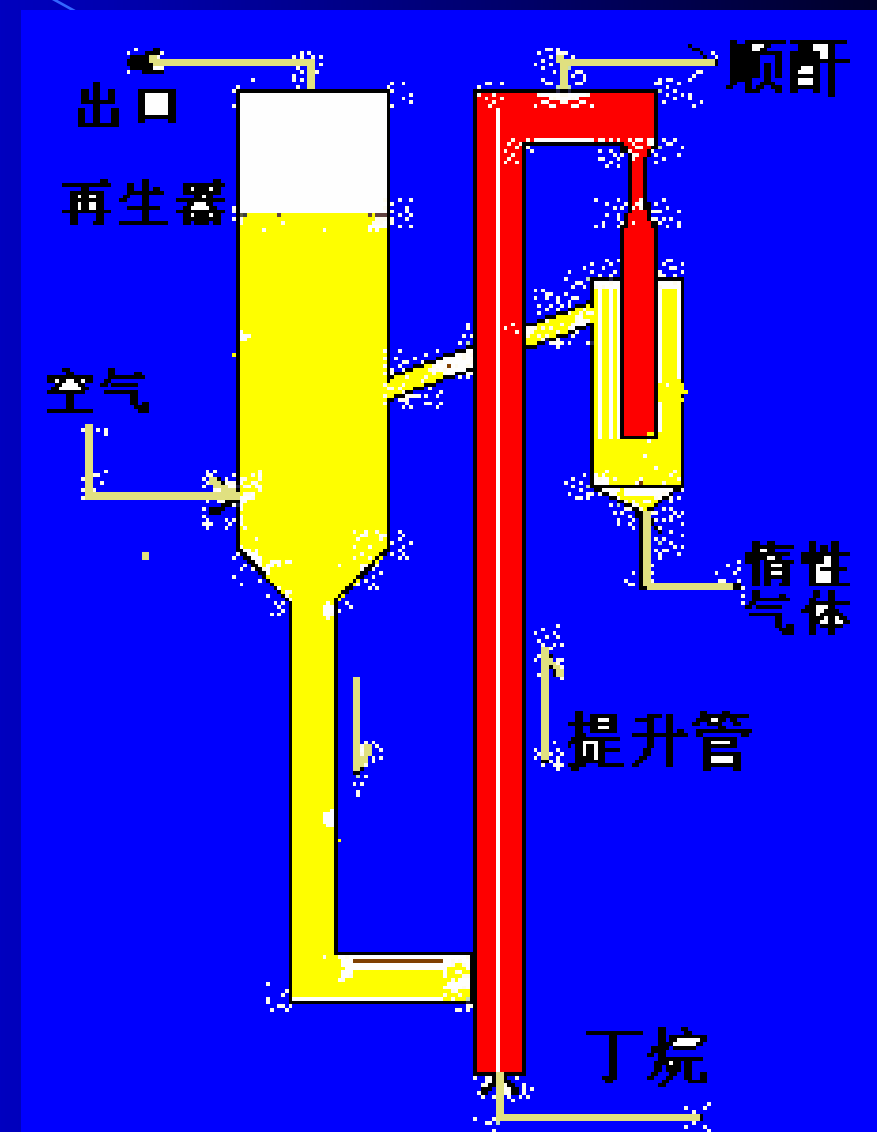
循环流化床反应器 (CFB)

- 工业化反应体系：间二甲苯氨氧化制间苯二甲腈（1976, Diamond Sham Rock）
- 甲烷氧化偶联反应(1982, Keller, Bhasin)（ARCO）
- Dupont的VPO催化剂应用于丁烷选择氧化制顺酐工艺 (Oklahoma, 1990, Auturas, 1996)



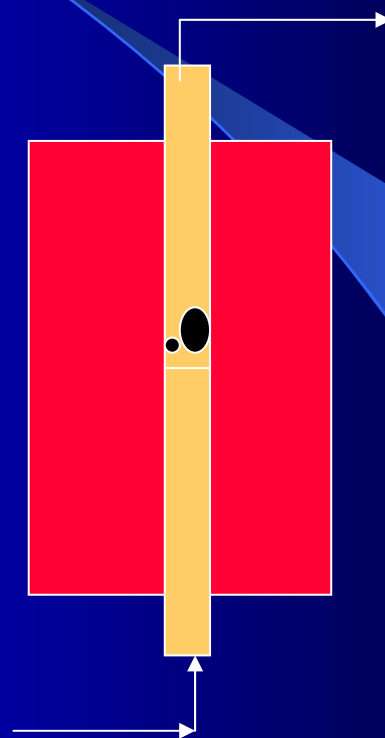
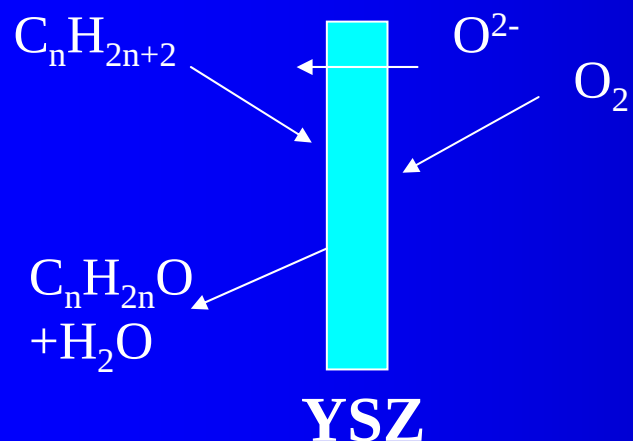
Dupont的丁烷选择氧化制顺酐工艺，产物选择性从45-50%提高到70-75%（摩尔分率）（1995）

- 用催化剂的晶格氧作为烃类选择氧化的氧化剂，按照REDOX催化循环模式，采用循环流化床提升管反应器，将烃原料与空气分开进料，在提升管反应器中发生反应生成氧化产物，失去晶格氧的催化剂被输送到再生器中用空气氧化到初始高价态，然后送入提升管反应器完成还原-再氧化循环。
- 这种新工艺在没有气相氧分子的情况下进行反应，可避免深度氧化反应，大幅度提高选择性，而且不受爆炸极限的限制，可提高原料浓度，使反应产物容易分离回收，是控制深度氧化、节约资源和环保的催化新工艺。



烃类晶格氧选择氧化反应器设计

- 膜反应器
- 典型反应体系：甲烷
氧化偶联反应



传统的反应器：固定床反应器

选择性氧化反应

- 举例：甲烷选择性氧化制备合成气、甲醇或甲醛
- $\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$ -136 kcal/mol
- $\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$ -22 kcal/mol
- $\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}$ -70 kcal/mol
- $\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ -189 kcal/mol