

金属氧化物催化剂及其催化作用

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

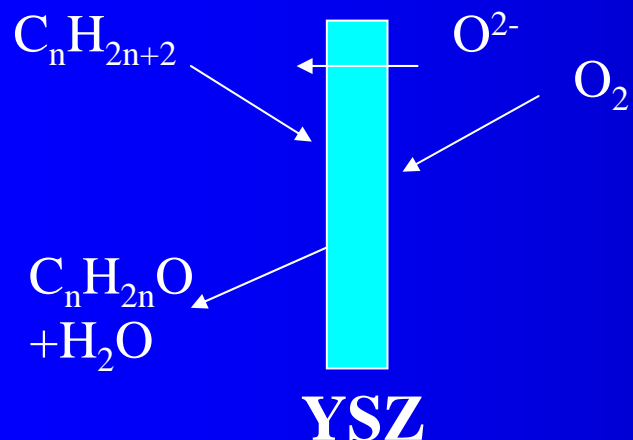
- 氧化物表面的M=O键性质与催化活性的关联
- 晶格氧 (O=) 的催化作用：对于金属氧化物催化剂表面发生氧化反应时，作为氧化剂的氧存在吸附氧与晶格氧两种形态。晶格氧由于氧化物结构产生。选择性氧化 (Selective Oxidation) 是固体氧化物催化剂应用主要方向之一。在选择性氧化中，存在典型的还原-氧化催化循环 (Redox mechanism)。这里晶格氧直接参与了选择性氧化反应。
- 根据众多的复合氧化物催化氧化可以概括出：1 选择性氧化涉及有效的晶格氧；2 无选择性完全氧化反应，吸附氧和晶格氧都参加了反应；3 对于有两种不同阳离子参与的复合氧化物催化剂，一种阳离子M⁺承担对烃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)
- 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

烃类晶格氧选择氧化应用

- 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条件下进行反应，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。
- 示例：
- 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）
- 甲烷氧化偶联反应制乙烯和乙烷

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



- 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)

传统的反应器：固定床反应器

金属氧化物催化作用机制-3

- 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。

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
- **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)

介孔材料 (Mesoporous materials)

按照国际纯粹和应用化学联合会 (IUPAC) 的规定, 介孔材料是指孔径介于2-50nm之间的一类多孔无机材料, 也称为中孔材料。

*其中孔径小于2nm和大于50nm的材料分别称为微孔和大孔材料

介孔材料特征:

- 具有大而规整的孔径和极大的比表面积, 有利于反应物的扩散和表面吸附
- 可控制的吸附脱附性能, 可剪裁的化学活性
- 在一定范围可调节的孔径

介孔材料制备

是90年代初迅速兴起的一类新型纳米结构材料。它利用有机分子——表面活性剂作为模板剂,与无机源进行界面反应,以某种协同或自组装方式形成由无机离子聚集体包裹的规则有序的胶束组装体,通过煅烧或萃取方式除去有机物质后,保留下无机骨架,从而形成多孔的纳米结构材料。

介孔材料结构的形成与制备工艺与条件密切相关,对制备反应条件十分敏感,即使原料和制备过程相同,但工艺参数的微小不同,如表面活性剂浓度、反应温度、反应压力、反应时间以及水热条件的不同得到的材料结构也往往有很大差别。

因此,对于介孔材料的合成过程的化学工程与工艺基础研究是十分必要的。

介孔材料的分类

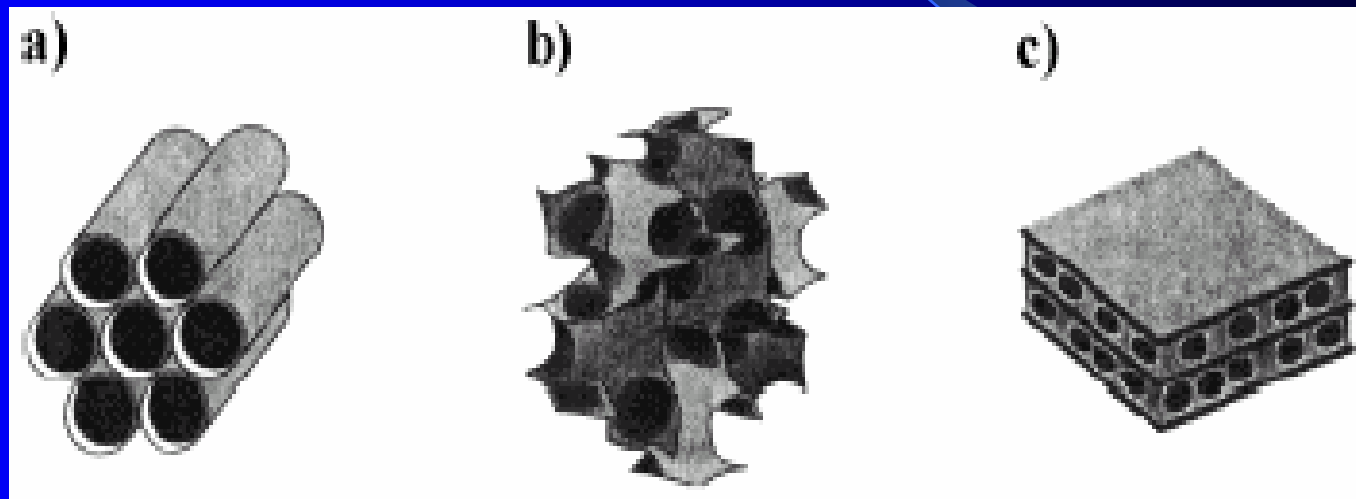


Fig. 1 Illustrations of mesoporous M41S materials
a)MCM-41, b)MCM-48, c)MCM-50

硅基介孔材料:

纯二氧化硅介孔材料、掺杂的硅基介孔材料

非硅基介孔材料:

Al_2O_3 、 PbO_2 、 Fe_2O_3 、 WO_3 、 V_2O_5 、 MoO_3 、 ZrO_2 、 TiO_2 等金属氧化物介孔物质以及部分金属硫化物、磷酸盐分子筛

硅基介孔材料的研究

除了纯硅介孔材料外，以硅介孔材料为载体，掺杂一些过渡金属可以达到一些特殊的物理化学性能，这样更加拓宽了介孔材料的研究空间。HMS、MSU、SBA硅基分子筛系列的成功制备，在局部氧化绿色催化、完全燃烧、 NO_x 的降解、加氢脱硫过程、光催化降解有机化合物，以及固体酸催化等方面有很大的应用前景。

非硅基介孔材料的合成

- 1995年Antonelli和Ying等人用一种改进过的溶胶凝胶法（Sol-Gel）来制备出纯二氧化钛的介孔材料。

液晶模板机理 (LCT)

Liquid crystal templating

surfactant micelle



Fig.3 Two possible pathways of LCT mechanism

液晶模板机理 (LCT)

Liquid crystal templating

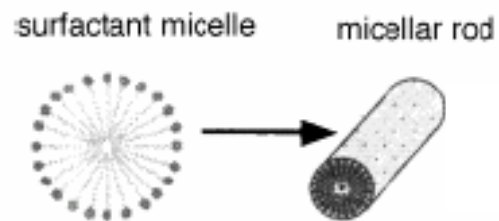


Fig.3 Two possible pathways of LCT mechanism

液晶模板机理 (LCT)

Liquid crystal templating

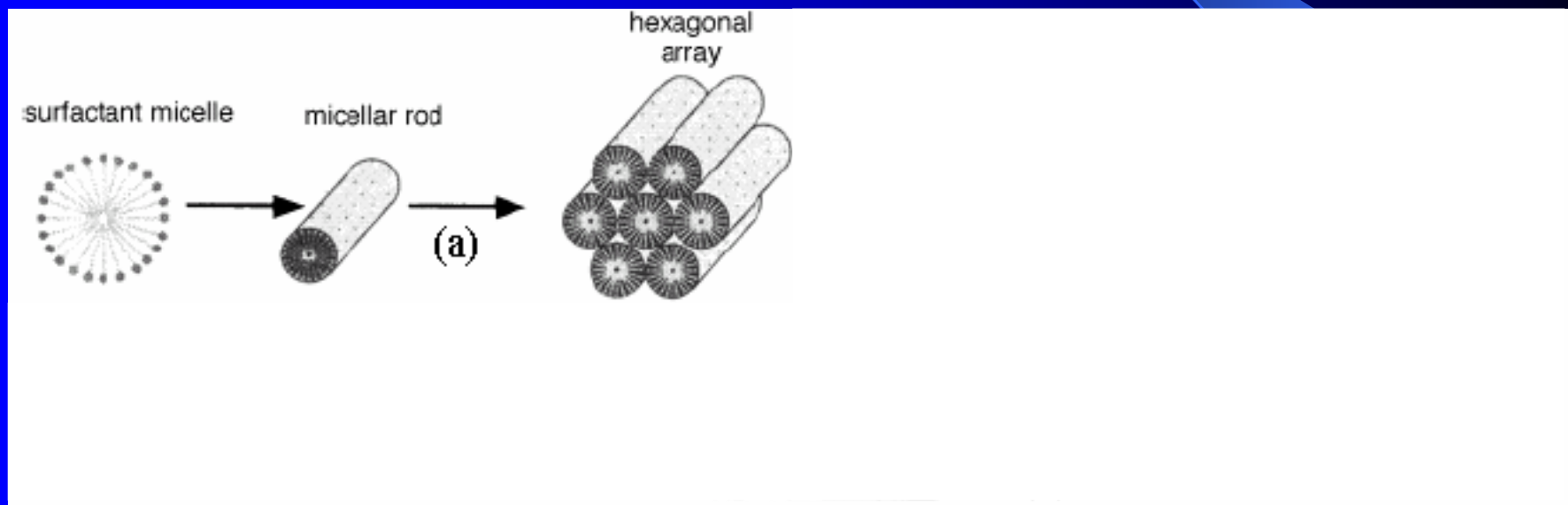


Fig.3 Two possible pathways of LCT mechanism

液晶模板机理 (LCT)

Liquid crystal templating

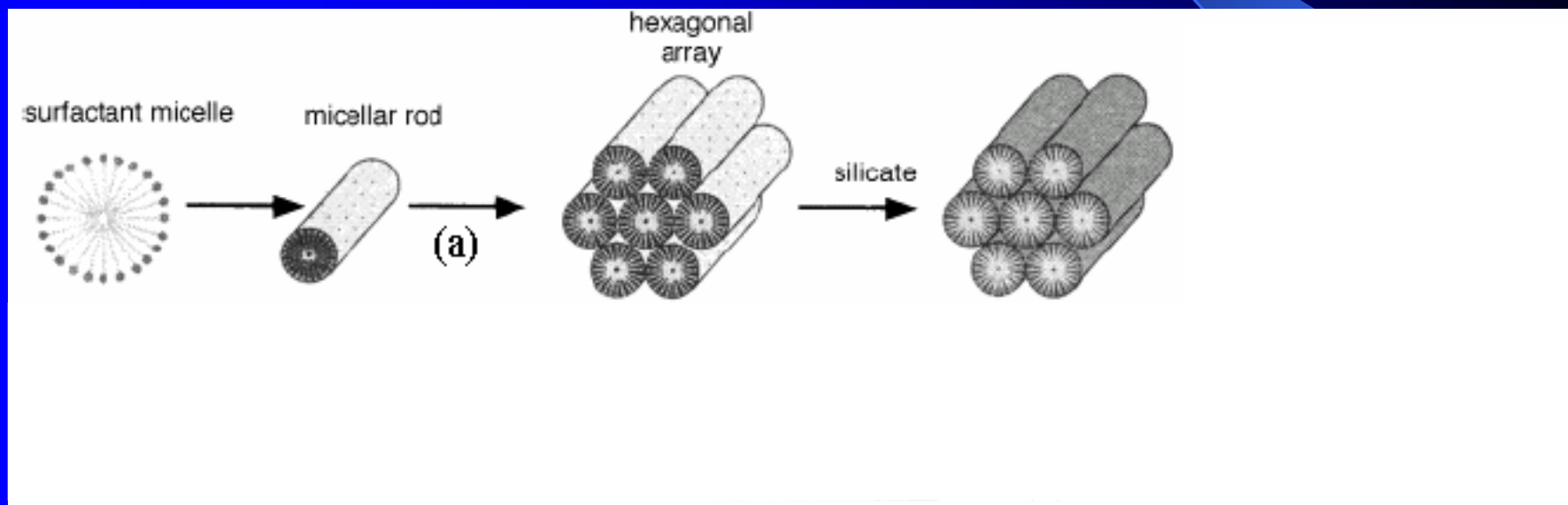


Fig.3 Two possible pathways of LCT mechanism

液晶模板机理 (LCT)

Liquid crystal templating

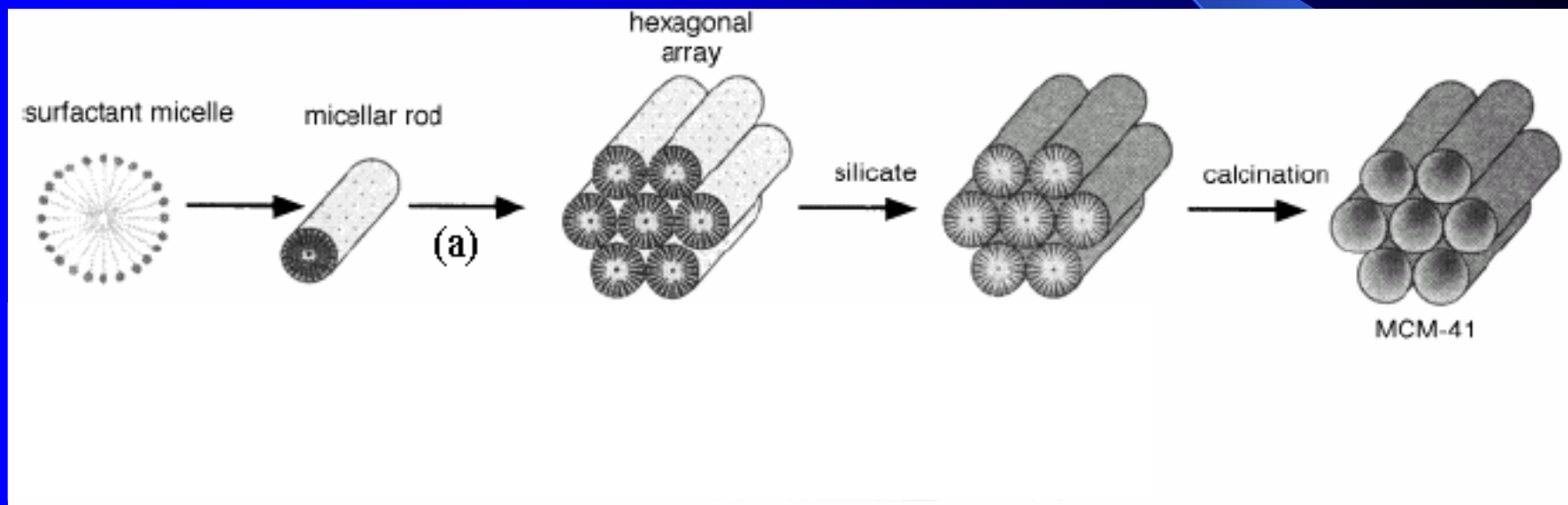


Fig.3 Two possible pathways of LCT mechanism

液晶模板机理 (LCT)

Liquid crystal templating

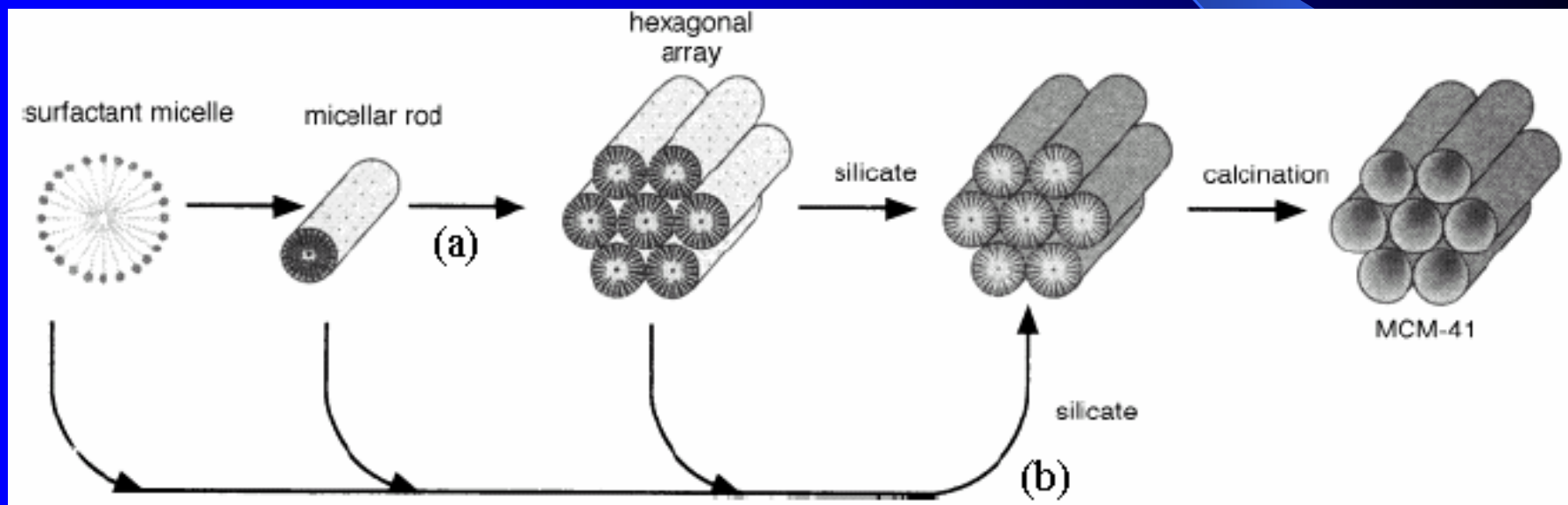


Fig.3 Two possible pathways of LCT mechanism

介孔材料形成的棒状自组装机理

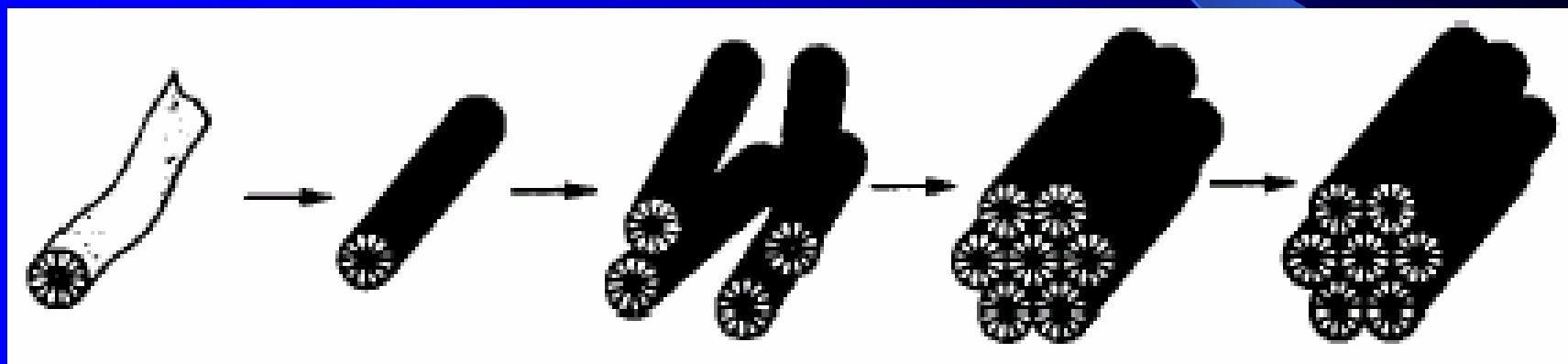


Fig.4 Assembly of silicate-encapsulated rods

介孔材料形成的协同作用机理

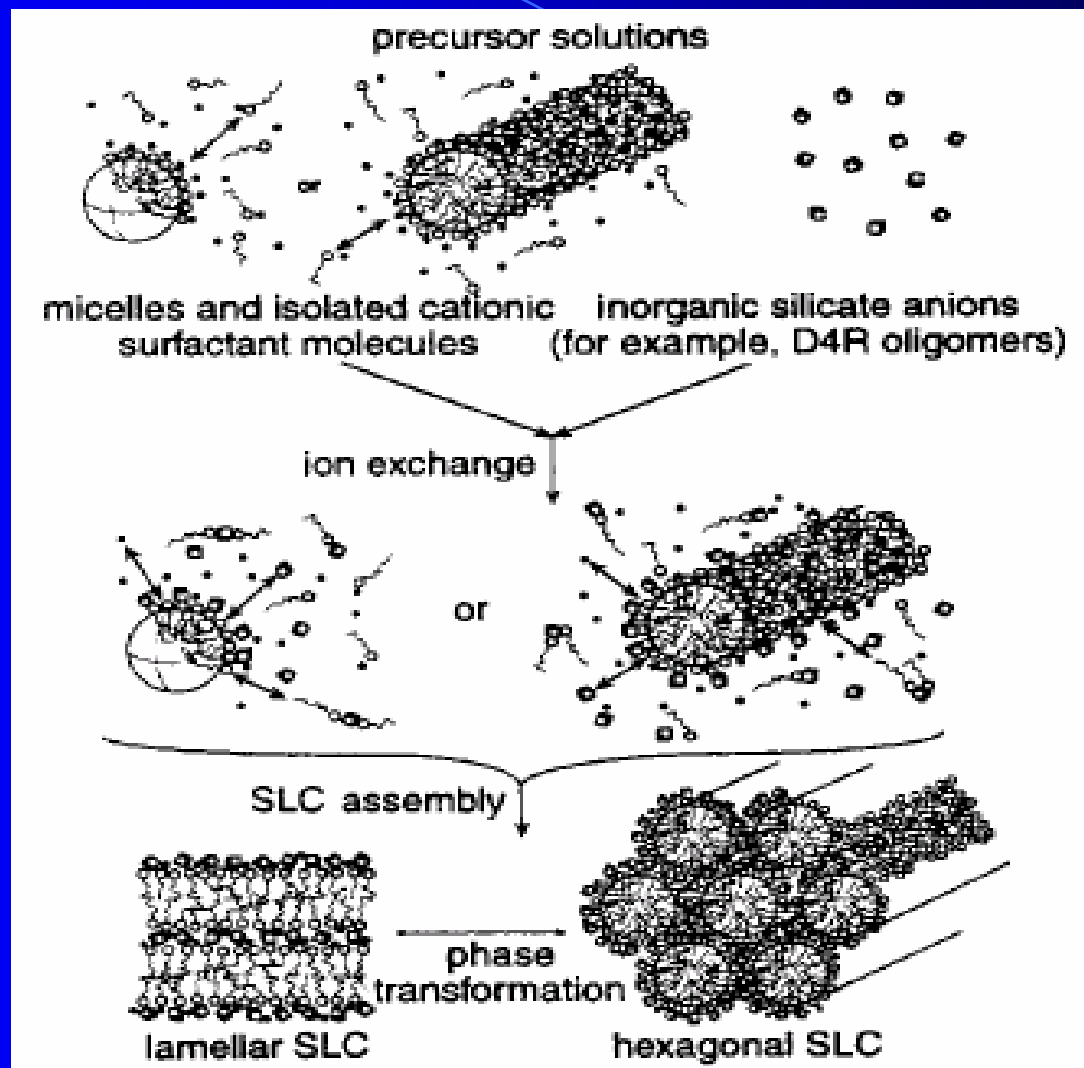


Fig.5 Scheme of the cooperative formation mechanism of mesoporous materials

纯二氧化钛介孔材料的制备

根据表面活性剂种类的不同，从而钛源与表面活性剂之间的结合方式不同，到目前为止，人们所进行的一系列实验大致可以分为以下三种：

- 电荷作用的场力结合，如阴、阳离子表面活性剂；
- 氢键结合，如烷基胺；
- 以非离子表面活性剂如聚氧乙烯醚为模板进行反应的按 N^0I^0 机理进行。

另外还有人利用非表面活性剂有机小分子作为模板进行介孔材料的合成。

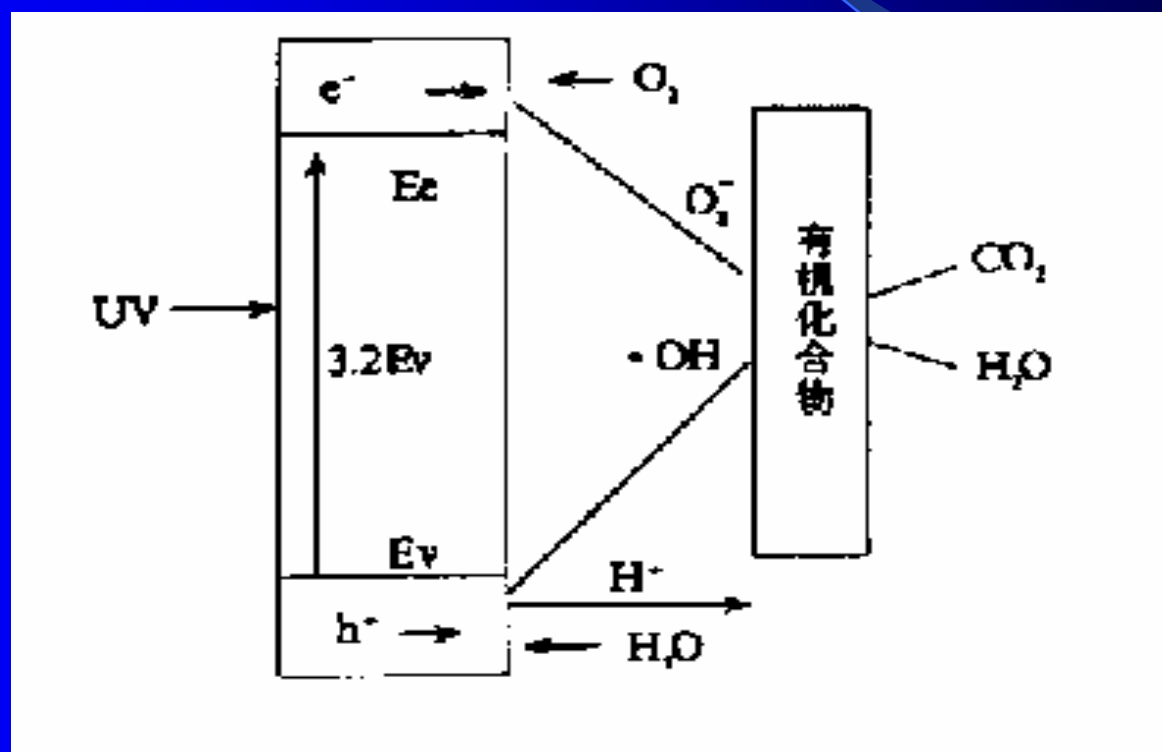
二氧化钛介孔材料应用前景：

二氧化钛纳米粒子作为一种典型的半导体材料，具有卓越的光催化活性已广为人知，主要用于分解微生物、细菌，回收贵金属，处理废水，净化空气等方面，但这些 TiO_2 纳米材料都不是多孔结构，而 TiO_2 的光催化活性与 TiO_2 的尺寸、晶型以及表面积密切相关；

介孔材料具有高度有序的大孔径、极大的比表面积和比表面能，以及具有极为优异的吸附催化性能，所以在最近不到10年的时间里受到极大的关注。

介孔二氧化钛与常规 TiO_2 材料相比，在 NO_x 的降解、加氢脱硫过程、光催化降解有机化合物以及固体酸催化的绿色制备等环境友好工艺方面都将具有独特的性能和强大的应用前景。

光催化氧化机理



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

含锰催化剂

- 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

含过渡金属氧化物

- 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

含贵金属的臭氧分解催化剂

- 这是一种含Pt、Pd、Rh等贵金属，具有良好催化性能的臭氧分解催化剂，成本较昂贵

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