

研究简报

用程序升温法研究 Pd-V 氧化物 催化剂的氧化还原性能

吴志芸

(吉林大学化学系)

钯和钒的氧化物是乙烯部分氧化制乙醛、乙酸的很好的催化剂^[1]。一些工作已证明微量 Pd 氧化物的添加起关键作用。本文采用稳定流动条件下的程序升温还原法 (TPR) 及程序升温再氧化法 (TPO) 测定了不同 Pd 含量催化剂的氧化还原能力, 借助红外光谱法考查了氧化还原过程中催化剂某些成分的变化, 讨论了反应机理。

1. 催化剂还原能力随 Pd 含量的变化

在 TPR 谱图上, 衡量催化剂还原能力的指标有三: a. 还原温度; b. 还原速度 (可用峰形状表示: 起峰愈快, 速度愈快; 愈平坦, 愈慢); c. 还原容量 (还原峰面积)。我们对三种不同成分的催化剂进行 TPR 实验, 结果如表 1。三种催化剂机械混合后, 仍呈现各自的 TPR 峰。

表 1 不同成分催化剂还原能力比较

催 化 剂	催化剂重 (g)	峰温 T_M ($^{\circ}C$)	升温速度 β (度/分)	峰面积 (cm^2)
20% V_2O_5/SiO_2	0.7	>400	10	50
0.05% PdO/ SiO_2	0.7	120	10	3
0.05% PdO-20% V_2O_5/SiO_2	0.7	202	10	~5000

对五种含 PdO 量不同的 PdO- V_2O_5/SiO_2 催化剂进行 TPR 考查, 结果如表 2。

表 2. 含 PdO 量不同的催化剂还原能力比较

PdO%	β (度/分)	还原温度范围 ($^{\circ}C$)	峰温 ($^{\circ}C$)	还 原 至 400 $^{\circ}C$	
				峰面积(cm^2)	耗 H_2 量 (ml)
0.01	7.7	300-380	376	36	18
0.02	7.7	150-250	225	34	17
		300-380	350		
0.05	7.7	100-250	170	32	16
			202		
0.20	7.7	100-200	145	30	15
2.00	7.7	80-150	112	25	12.5

几个实验结果是重要的: PdO/ SiO_2 、 V_2O_5/SiO_2 及其机械混合物的还原能力远小于 PdO- V_2O_5/SiO_2 的还原能力 (还原至 400 $^{\circ}C$, 耗氢量减小 100 倍), PdO- V_2O_5/SiO_2 的 TPR 峰有区别于 PdO/ SiO_2 、 V_2O_5/SiO_2

的特征还原峰。随着 PdO 含量的增加, TPR 峰温逐渐降低。当 PdO 含量降至 0.02-0.05% 时, TPR 峰劈裂成两个部分, 表明 PdO- V_2O_5 的结构有所变化。

2. 乙烯做为还原气与催化剂的作用

由于已将可能的反应产物全部吸收掉, 故热导池给出的信号就是乙烯浓度降低的信

号, 在各种 Pd 含量下 (2% 除外) 均出现两个峰, 峰温随 Pd 含量变化不明显. 经分段产物分析表明, 第一峰温区间几乎无氧化产物生成, 第二峰温区间, 则有大量部分氧化产物生成. 用无载体 PdO-V₂O₅ 催化剂在同样条件下进行 TPR (见表 3), 分别达 140° 及 250°C 后冷却、取样进行红外测定, 结果见图 1. 140°C 前催化剂结构并无变化, 而还原到 250°C, 则结构发生了变化.

表 3 乙烯为还原气的 TPR 数据

PdO (%)	催化剂重 (克)	β (度/分)	峰温(°C)		峰面积(cm ²)		耗烯量(ml)	
			T ₁	T ₂	S ₁	S ₂	V ₁	V ₂
0.02	0.7	7.7	91	192	2.16	18.8	0.2	1.9
0.05	0.7	7.7	96	194	3.0	18.3	0.3	1.8
0.20	0.7	7.7	98	194	0.5	22.5	0.05	2.3
2.00	0.7	7.7	—	192	—	24.0	—	2.4

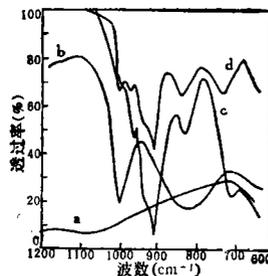
图 1 PdO-V₂O₅ 红外谱图

图 1 中, a: 用 H₂ 还原到 400°C; b: 新鲜催化剂或用乙烯程序升温还原到 140°C, 并在此温度下保持 16 小时, 或用乙烯程序升温还原到 250°C 立即冷却取样测定; c: 乙烯程序升温还原至 250°C 并在此温度下保持 3 小时; d: 用 H₂ 还原至 204°C 并在此温度下保持 10 分钟.

乙烯程序升温还原温度对 Pd 含量并不敏感, 计算了 PdO 为 0.05% 的催化剂的第一“程还峰”相当于乙烯量为 1.2×10^{-5} 摩尔/克催化剂. 这个量与脉冲法测得的乙烯总吸附量 1.3×10^{-5} 摩尔/克相近. 又此区间只消耗乙烯不生成氧化产物, 可推断第一峰是乙烯吸附作用造成的. 按 Evetanovic 及 Amenomiya 提供的方法, 按 $\ln(T_M^2/\beta) = E_a/RT_M + \ln(E_a/AR)$ 作图计算得两峰的表现活化能分别为 6kcal/mol, 7kcal/mol, 基本上相同, 故可推测乙烯的选择性氧化是经乙烯与催化剂间的吸附活化而后进行的. 由于吸附活化是控制步骤, 故按程还图求得两个活化能实际上都是吸附活化能.

3. 程序升温再氧化

被乙烯还原过的催化剂在 O₂-He 流中进行程序升温再氧化, 结果见图 2. 还原

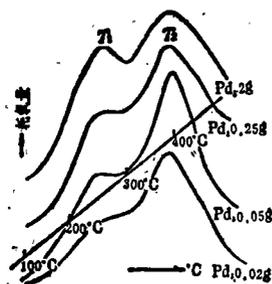


图 2 TPO 谱图

型催化剂有两个吸氧峰 (260°C, 380°C) 且峰温基本上不随 Pd 含量而变化. 如将还原型催化剂只在第一吸氧峰区间氧化后再进行 TPR 时, TPR 谱图可重复; 但如程序升温还原后不经再氧化, 再次程序升温还原则无任何峰出现. 这说明还原型催化剂是分两步再生的, 260°C 的第一吸氧峰代表气相氧被表面捕获, 补充到表面氧空位上去, 它们是氧化还原反应的直接参与者, 在有气相氧存在下, 只要不断补充这部分氧, 反应就能继续下去, 由于 Pd 的加入, 这步反应在 170—260°C 就可完成. 第二吸氧峰与失活后催化剂再生

有关, 它代表了使催化剂失活的新晶相 VO₂, VO₂·yH₂O^[1] 恢复到五价的氧化过程.

由于催化剂直接参与氧化还原反应, 似乎催化剂越易被还原, 越有利于反应进行. 但从表 2 可知, 当 PdO 含量高至 0.2—2.0% 时, 远在最佳氧化温度 (170—260°C) 之前, 催化剂已深度被还原. 这种被深度还原的催化剂, 须经高温氧化 (380°C 以上) 才能复原, 而 PdO 含量在 0.05% 左右时, 氧化、还原最佳温度最为接近, 这是这种组成的

催化剂活性最好的重要原因。催化剂的PdO含量过小时,须大大提高温度,才有足够的氧化还原能力,不过高温对乙烯部分氧化产物的稳定性不利。

参 考 文 献

- [1] 吉林大学物构催化研究室,石油化工, 2, 168 (1976).
- [2] Jenkins, J. W., *et al.*, *Techchem*, 5, 316 (1977).
- [3] Hiroshi, Miura, *et al.*, *J. Catal.*, 39, 22 (1975).

STUDY OXIDATION-REDUCTION PROPERTIES OF Pd-V OXIDES BY TEMPERATURE PROGRAMMED REDUCTION AND REOXIDATION

Wu Zhiyun

(Department of chemistry, Jilin University, Changchun)

ABSTRACT

Oxidation-reduction properties of Pd-V oxides supported on SiO₂ have been studied by TPR-TPO technique. The change in the structure of some components during the reduction-oxidation process has also been measured by IR-spectroscopy. The results indicate that a very small amount of Pd may lead to a significant decreasing in the reduction temperature of V₂O₅. The reduction temperature of the catalysts decreased with the increasing of Pd content, but the reoxidation temperature of the reduced catalysts don't change when the Pd-content varies. The oxidation temperature and the reduction temperature of the catalyst close with each other, when the content of PdO is 0.05%. So author concludes that the catalyst with such a component is the most profitable for the above oxidation reaction. Two consecutive stages in ethylene oxidation were observed, one of them is a stage of adsorptive activation of ethylene and the second is a stage of oxidation of ethylene. The reoxidation of reduced catalysts follows also two stages (at 170—260°C and 360—400°C respectively). The first stage refers to trapping process of oxygen in unchanged crystalline phase, and the second stage to the regeneration of the deactivated catalysts.