

# 乙烷选择氧化生成醛类含氧化合物催化剂的研究进展

张 哲 赵 震\* 徐春明

(石油大学重质油国家重点实验室, 北京 102249. \* 联系人: [zhenzhao@bipeu.edu.com](mailto:zhenzhao@bipeu.edu.com))

**摘要** 乙烷部分氧化生成醛类含氧化合物是低碳烷烃选择氧化中较难于进行的反应过程, 与乙烷选择氧化制乙烯、制乙酸相比, 以醛类为目的产物的乙烷选择氧化催化过程的研究报道并不多. 本文综述了可以用于乙烷选择氧化生成醛类含氧化合物的催化体系和催化反应机理的最新研究进展, 涉及体相的和负载的金属氧化物催化剂、高分散隔离活性位催化剂及用于乙烷气相氧化和光转化的催化剂等.

**关键词** 乙烷 选择氧化 甲醛 乙醛 丙烯醛

在石油化工产品的生产过程中, 原料消耗的费用大约占总成本的 60%~70%<sup>[1]</sup>. 采用廉价的低碳烷烃(C1~C4 烷烃)逐步代替烯烃作为原料生产石油化工产品, 将会获得更大的经济效益, 这也为低碳烷烃直接转化的研究工作提出了目标. 基于合成气制备的间接转化仍然是目前甲烷大规模化工利用的主要途径<sup>[2~4]</sup>, 但正丁烷生产顺丁烯二酸酐过程的工业化为低碳烷烃直接转化利用带来了希望<sup>[5]</sup>. 在低碳烷烃中, 乙烷分子的稳定性仅次于甲烷, 乙烷直接催化转化过程中, 要应用高活性的催化剂并在相对苛刻的反应条件下活化乙烷分子, 而在反应过程中, 选择氧化的目的产物比反应物本身更容易深度氧化, 因此, 乙烷的高活性与其选择氧化产物的高选择性难以兼得. 提高乙烷活性的同时保持选择氧化产物分子稳定是乙烷直接氧化的关键和难点所在. 乙烷选择氧化催化过程的研究对于探索低碳烷烃活化和定向氧化、开发低碳烷烃高效选择氧化催化剂具有重要的基础理论意义.

在乙烷选择氧化反应中, 以醛类为目的产物的反应是比较难以控制的选择氧化过程. 与乙烷选择氧化生成乙烯和乙酸相比, 关于乙烷直接选择氧化生成醛类含氧化合物的研究报道并不多, 这一不成熟领域尚需深入研究. 尽管在负载型金属氧化物上乙烷转化的相关综述中, 有少量内容涉及乙烷直接转化生成乙醛<sup>[1]</sup>, 对于具有高分散隔离活性位结构的低载量负载型金属氧化物催化剂, 研究人员也曾做过归纳<sup>[6]</sup>, 但是乙烷选择氧化直接生成醛类含氧化合物的研究对于低碳烷烃的活化及低碳烷烃资源的有效利用有着重要的科学意义, 因此对这方面工作有必要进行更加全面的分析整理.

本文介绍了用于乙烷选择氧化生成醛类含氧化

合物的催化剂, 如: 体相的和负载的金属氧化物催化剂、用于乙烷部分氧化的气相 NO 催化剂和用于乙烷光转化的催化剂等. 为与其他负载型金属氧化物催化剂相区别, 对于具有高分散隔离活性位结构的较低载量金属氧化物催化剂, 本文将其作为相对独立的乙烷选择氧化催化体系加以讨论. 另外, 本文综述了乙烷转化为醛类含氧化合物的反应历程, 并对乙烷直接选择氧化的研究做一展望.

## 1 用于乙烷选择氧化生成醛类含氧化合物的催化体系

在乙烷选择氧化反应中, 生成醛类含氧化合物是较困难的催化过程, 目的产物的活性比反应物乙烷本身更强. 能够生成醛类含氧化合物的催化剂种类并不多, 产物分布及其选择性随催化剂不同有所差异, 反应条件对同一种催化剂的活性和选择性也有影响.

### 1.1 体相金属氧化物催化剂

Thorsteinson等<sup>[7]</sup>首先在 1978 年报道了乙烷在含 Mo 和 V 的混合氧化物上的氧化脱氢, 含钼、钒、钛和铬等多种过渡金属元素混合氧化物催化剂在 473 K 下就有活性. 自此以后, 乙烷在过渡金属氧化物上催化转化的研究日益活跃.

Iwamoto等<sup>[8]</sup>采用 N<sub>2</sub>O 为氧化剂, 在水蒸气存在的情况下, 研究了一系列过渡金属氧化物上乙烷的催化氧化反应, 在几种过渡金属氧化物上, 反应产物中有极少量乙醛生成, 结果如表 1<sup>[8]</sup>所示.

Morikawa等<sup>[9]</sup>对含 B 氧化物的混合氧化物体系上乙烷部分氧化反应进行了研究, 发现 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 是乙烷部分氧化的有效选择性催化剂, 其中 30%(质量分数)的

表 1 生成乙醛的过渡金属氧化物上乙烷的催化氧化反应结果<sup>[8]</sup>

| 催化剂                            | 乙烷转化率/% | 产物选择性/%         |                               |                     |      |                 |
|--------------------------------|---------|-----------------|-------------------------------|---------------------|------|-----------------|
|                                |         | CH <sub>4</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> | CH <sub>3</sub> CHO | CO   | CO <sub>2</sub> |
| V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 6.7     | 0.3             | 49.0                          | 0.2                 | 32.6 | 17.8            |
| MnO <sub>2</sub>               | 23.4    | 0.3             | 8.1                           | 0.1                 | 0.0  | 91.5            |
| Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> | 34.7    | 0.5             | 21.9                          | 0.1                 | 0.0  | 77.5            |
| CuO                            | 26.4    | 0.7             | 1.4                           | 0.1                 | 0.0  | 97.3            |
| ZnO                            | 52.0    | 9.9             | 80.0                          | 0.5                 | 3.6  | 1.4             |
| Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 16.3    | 2.4             | 88.0                          | 0.2                 | 0.8  | 3.1             |

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 活性最高, 乙醛和乙烯的收率分别达到 1.03% 和 14.6%.

表 2 归纳了 FePO<sub>4</sub> 催化剂<sup>[10]</sup>, 超细粉 Fe-Al-P-O 催化剂<sup>[11,12]</sup> 和超细粉 Fe-Mo-O 催化剂<sup>[13]</sup> 乙烷直接催化氧化生成醛类化合物的部分反应结果. 使用 FePO<sub>4</sub> 催化剂, 以分子氧为氧化剂 (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>+O<sub>2</sub>) 时, 反应产物为乙烯和 CO<sub>x</sub>. 在原料气中引入氢 (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>+O<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>) 后, 可以生成甲醛和乙醛<sup>[10]</sup>. 同样的催化剂体系<sup>[10]</sup>, 以 N<sub>2</sub>O 为氧化剂, 对比反应温度 673 K 时的结果可知, 在原料气中引入氢 (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>+N<sub>2</sub>O+H<sub>2</sub>) 后, 乙烷的转化率由 15.5% 提高至 19%, 乙醛的产率由 2.4% 提高至 2.7%; 在较低反应温度 (623 K) 时, 未加入氢反应, C<sub>2</sub> 含氧化合物 (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH+CH<sub>3</sub>CHO) 总产率为 0.5%. 氢的加入对于 C<sub>2</sub> 含氧化合物生成的影响更加显著, C<sub>2</sub> 含氧化合物 (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH+CH<sub>3</sub>CHO) 总产率达到 0.98%, 几乎提高一倍.

王希涛等<sup>[11,12]</sup> 采用溶胶-凝胶法在 FePO<sub>4</sub> 催化剂中加入 AlPO<sub>4</sub> 制备超细粉 Fe-Al-P-O 催化剂并用于乙烷选择氧化反应. 当原料气组成为 (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>+O<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>) 时, 反应产物主要是乙烯和 CO<sub>x</sub>, 当原料气中引入氢

(C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>+O<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>), 乙烷的转化率和产物分布都发生了变化. 在临氢条件下, 醛类的总选择性可达到 40.5% 以上. 当采用分子氧为氧化剂并在反应气氛中加入氢时, 与 FePO<sub>4</sub> 催化剂相比, Fe-Al-P-O 催化剂可以在低于前者的反应温度条件下达到与前者相接近的乙烷转化率和醛类产品选择性.

在 FePO<sub>4</sub> 催化剂中加入 AlPO<sub>4</sub> 后制成的 Fe-Al-P-O 超细粉催化剂具有均匀分布的超细粒子 (粒径为 10 nm), 其比表面积 (238 m<sup>2</sup>/g) 与 FePO<sub>4</sub> 的比表面积 (51 m<sup>2</sup>/g) 相比显著增加了, 但是 Fe-Al-P-O 超细粉催化剂中没有新的物相生成, 只是 AlPO<sub>4</sub> 和 FePO<sub>4</sub> 的混合, 二者之间存在较弱的相互作用. 在催化剂表面存在 Lewis 酸位 (Fe<sup>3+</sup> 和 Al<sup>3+</sup>) 和 Lewis 碱位 (桥氧和端氧). 通过 TPR 研究说明, Fe-O-P 中的晶格氧最活泼, 是参与化学反应的活性氧物种; 还原后的 Fe<sup>2+</sup> 从气相氧中吸附 O<sub>2</sub> 并将其转化为晶格氧 O<sup>2-</sup> 的活性中心. AlPO<sub>4</sub> 本身并无 TPR 活性, 但是, 通过 AlPO<sub>4</sub> 和 FePO<sub>4</sub> 的相互作用可以提高后者的分散度并且增加活性晶格氧的量<sup>[11,12]</sup>.

采用超细粉 Fe-Mo-O 催化剂<sup>[13]</sup>, 当原料气组成

表 2 FePO<sub>4</sub> 催化剂<sup>[10]</sup>、超细粉 Fe-Al-P-O 催化剂<sup>[11,12]</sup> 和超细粉 Fe-Mo-O 催化剂<sup>[13]</sup> 乙烷直接催化氧化生成醛类化合物的部分反应结果

| 催化剂               | 反应进料组成                                                                        | 反应温度/K | 转化率/% | 醛类产物选择性/% |      |
|-------------------|-------------------------------------------------------------------------------|--------|-------|-----------|------|
|                   |                                                                               |        |       | 甲醛        | 乙醛   |
| FePO <sub>4</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> +O <sub>2</sub>                                 | —      | —     | —         | —    |
|                   | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> +O <sub>2</sub> +H <sub>2</sub>                 | 623    | —     | 14.0      | 19.0 |
|                   |                                                                               | 673    | —     | 18.0      | 23.5 |
|                   | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> +N <sub>2</sub> O                               | 643    | 4.0   | —         | 21.0 |
|                   |                                                                               | 673    | 15.5  | —         | 15.0 |
| Fe-Al-P-O         | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> +N <sub>2</sub> O+H <sub>2</sub>                | 673    | 19.0  | —         | 14.2 |
|                   | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> +O <sub>2</sub> +N <sub>2</sub>                 | —      | —     | —         | —    |
|                   |                                                                               | 573    | 1.2   | 14.0      | 17.2 |
|                   | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> +O <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> +N <sub>2</sub> | 663    | 4.6   | 18.1      | 21.1 |
|                   |                                                                               | 693    | 6.2   | 19.0      | 21.5 |
| Fe-Mo-O           | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> +O <sub>2</sub> +N <sub>2</sub>                 | 573    | 1.6   | —         | 4.9  |
|                   |                                                                               | 663    | 4.9   | —         | 0.9  |
|                   |                                                                               | 693    | 6.4   | —         | —    |

为( $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{O}_2 + \text{N}_2$ )时, 反应温度 573 K 时, 乙烷的转化率为 1.6%, 乙醛的选择性为 4.9%; 反应温度 663 K 时, 乙烷的转化率为 4.9%, 乙醛的选择性为 0.9%; 当反应温度升至 693 K 时, 乙烷的转化率为 6.4%, 此时并无乙醛生成。

超细粉 Fe-Mo-O 催化剂采用溶胶-凝胶法制备, 在 723 K 下煅烧形成, 其粒径为 10 ~ 20 nm 左右, 其比表面积为  $48.1 \text{ m}^2/\text{g}$ , 其结构为非晶态; 煅烧温度提高 100 K, 即 823 K 时, 催化剂颗粒聚集长大, 变为长程有序的晶态结构。研究表明, 两种不同粒径的催化剂的表面结构都是  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  相, 钼氧化物与铁氧化物作用形成了 Fe-O-Mo, 催化剂的晶格氧与 Mo 原子的结合变弱了, 有利于增加催化剂的还原性能, 使晶格氧易于从催化剂脱除。超细颗粒催化剂氧化乙烷的性能优于粗颗粒催化剂, 因为超细粉催化剂具有较大的比表面积, 且催化剂的颗粒为纳米级时, Fe-Mo-O 复合氧化物更容易还原, 氧化物中的晶格氧物种具有更好的移动性, 催化剂表面较活泼的晶格氧及较多的表面缺陷会加速气相氧向晶格氧的转化, 使乙烷的氧化性能有所提高<sup>[13]</sup>。

## 1.2 负载型催化剂

在 20 世纪 90 年代以前, 对负载型钼基和钒基催化剂体系的研究大都集中于较高负载量的情况, 在多数研究工作中, 负载型钼基或钒基催化剂上钼或钒的负载量大于 1%(质量分数)。

Iwamoto 等<sup>[8]</sup>报道在以二氧化硅为载体负载  $\text{V}_2\text{O}_5$  或  $\text{MoO}_3$  为催化剂, 以  $\text{N}_2\text{O}$  为氧化剂的乙烷氧化脱氢过程中, 有微量乙醛生成。Mendelovici 等<sup>[14]</sup>曾进行了乙烷在负载型钼基催化剂上转化为乙烯和乙醛的研究。他们发现, 催化剂的制备方法、 $\text{SiO}_2$  的类型及钼的含量对反应性能都有很大的影响, 乙烷的转化率为 7% 时, 乙烯和乙醛选择性的总和超过 70%。Erdoheily 等<sup>[15,16]</sup>证明添加 K 的  $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$  体系也有很好的反应活性。在反应温度为 773 ~ 823 K 范围, 用  $\text{N}_2\text{O}$  为氧化剂, 主要产物为  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{CHO}$ ,  $\text{CO}$  及  $\text{CO}_2$ 。添加其他元素如 Rb, Zn, Mn, Mg 等都不同程度地提高了乙烷转化率。Erdoheily<sup>[17]</sup>和 Oyama<sup>[19]</sup>报道了以氧为氧化剂, 以二氧化硅或负载了钒氧化物的二氧化硅为催化剂时有少量的乙醛生成。Erdoheily 和 Solymosi<sup>[15~18]</sup>认为以碱金属钒酸盐或碱金属钼酸盐负载于二氧化硅为催化剂, 乙烷选择氧化反应中, 形成乙醛的氧化剂  $\text{N}_2\text{O}$  的性能优于  $\text{O}_2$ 。使用氧为氧化剂时, 醛类的选

择性较低(小于 10%), 但即使以  $\text{N}_2\text{O}$  为氧化剂, 生成醛类的产率通常也不大于 2%。

Erdoheily 等<sup>[16]</sup>对  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$  体系进行研究发现, 在以  $\text{N}_2\text{O}$  为氧化剂时, 乙烷的氧化产物中除了有乙醛生成, 另外还有乙烯、 $\text{CO}_x$  和少量的甲烷、 $\text{C}_3$  烃、 $\text{C}_4$  烃。823 K 时, 乙烯的选择性为 57.5%, 乙醛的选择性为 5.1%, 加入水后,  $\text{CO}$  和乙醛的选择性增加, 而乙烯的选择性降低了。  $\text{SiO}_2$  负载的碱金属钒酸盐为催化剂时<sup>[9]</sup>, 同样在 773 ~ 823 K 下, 以  $\text{N}_2\text{O}$  为氧化剂, 主要产物同  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$  体系类似, 并有少量乙醇产生。当选用  $\text{O}_2$  为氧化剂时, 主要产物种类仍未变, 但乙醛的选择性大大降低。同一催化剂上反应温度升高, 乙烷转化率增大。钒含量对反应性能也有很大影响, 一般说来, 钒含量增加, 乙烷转化率增加, 但乙烯和乙醛的选择性有一极大值范围<sup>[16,20]</sup>。由表 3 可以看到较高负载量( $\text{V}/\text{Si} \geq 1\%$ , 质量分数)的  $\text{V}/\text{SiO}_2$  体系上乙烷选择氧化的部分研究结果。

最近, Wang 等<sup>[21]</sup>报道在  $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{SiO}_2$  (1%~13.1%, 质量分数)催化剂上乙烷直接氧化的产物中有乙醛生成, 在 748 K 时, 当  $\text{Re}_2\text{O}_7$  负载量为 7.9% 时, 乙烷的转化率最高(3.6%), 产物中乙醛的选择性为 42%。

## 1.3 高分散隔离活性位催化剂

自 20 世纪 90 年代末, Zhao 等<sup>[22~26]</sup>考察了一系列加入碱金属的低负载型具有高分散隔离活性位的催化剂(alkali/M/ $\text{SiO}_2$ , alkali : M : Si = 10 : 1 : 1000, 摩尔比)乙烷选择氧化催化性能。与较高负载量( $\text{V}/\text{Si} \geq 1\%$ , 质量分数)的  $\text{V}/\text{SiO}_2$  体系上乙烷直接选择氧化的研究结果相比, 低载量高分散隔离活性位催化剂具有如下优越性: (1) 在加入碱金属的低载量高分散隔离活性位催化剂作用下, 乙烷选择氧化的反应活性和对醛类产物的选择性均有显著提高。(2) 高分散隔离活性位催化剂以便宜易得的分子氧为氧化剂, 而表 3 中的催化剂体系多以  $\text{N}_2\text{O}$  为氧化剂, 并在反应气氛中加入了水蒸气, 即使以氧为氧化剂, 水蒸气的加入也是必需的; (3) 使用高分散隔离活性位催化剂时, 在乙烷选择氧化的产物中不仅有与乙烷相同碳数的乙醛生成, 而且同时生成了丙烯醛。

分别以各碱金属元素对  $\text{V}/\text{SiO}_2$  ( $\text{V} : \text{Si} = 1 : 1000$ , 摩尔比)体系进行修饰后, 与  $\text{V}/\text{SiO}_2$  相比, 相同反应条件下, 乙烷的转化率和醛类产物的总选择性均有明显提高, 而且产物中除了甲醛和乙醛, 还生成了丙烯醛。其中, 加入铯的  $\text{Cs}/\text{V}/\text{SiO}_2$  催化剂乙烷选择氧化

表 3 较高负载量( $V/Si \geq 1\%$ 或 $Mo/Si \geq 1\%$ , 质量分数)的 $V/SiO_2$ 体系上的乙烷选择氧化的部分结果<sup>[8,14~19]</sup>

| 催化剂               | V, Mo/% | 原料组成                  | 反应温度/K | 乙烷的转化率/% | 乙烯的选择性/% | 乙醛的选择性/% |
|-------------------|---------|-----------------------|--------|----------|----------|----------|
| $V_2O_5/SiO_2$    | 4.2     | $C_2H_6+N_2O+H_2O+He$ | 823    | 16.6     | 57.3     | 1.0      |
| $V_2O_5/SiO_2$    | 3.5     | $C_2H_6+O_2+H_2O+He$  | 800    | 0.6      | 63.0     | 12.0     |
| $KVO_3/SiO_2$     | 2.0     | $C_2H_6+N_2O+H_2O+He$ | 823    | 7.7      | 20.7     | 22.1     |
| $K-V_2O_5/SiO_2$  | 2.0     | $C_2H_6+N_2O+H_2O+He$ | 823    | 3.2      | 14.3     | 15.0     |
| $RbVO_3/SiO_2$    | 2.0     | $C_2H_6+N_2O+H_2O+He$ | 823    | 3.0      | ~8.0     | ~45.0    |
| $Rb_2MoO_4/SiO_2$ | 2.0     | $C_2H_6+O_2+H_2O+He$  | 823    | 8.9      | 45.7     | 7.3      |

性能最佳<sup>[24]</sup>, 以 $Cs/V/SiO_2$  ( $Cs : V : Si=10 : 1 : 1000$ , 摩尔比)为催化剂, 以分子氧为氧化剂, 748 K 时, 乙烷转化率为 2.8%, 甲醛选择性为 1.6%, 乙醛选择性为 29.9%, 丙烯醛的选择性为 14.7%, 醛类产物的总选择性达到 46.2%; 而相同反应条件下, 以 $V/SiO_2$  ( $V : Si=1 : 1000$ , 摩尔比)为催化剂时, 乙烷的转化率为 0.3%, 甲醛选择性为 8.0%, 乙醛选择性为 12.6%, 醛类产物的总选择性为 20.6%, 且无丙烯醛生成<sup>[24]</sup>.

Zhao 等<sup>[22~26]</sup>考察一系列加入铯的低负载型金属氧化物催化剂( $Cs/M/SiO_2$ ,  $Cs : M : Si = 10 : 1 : 1000$ , 摩尔比)乙烷选择氧化的催化性能, 在乙烷的转化率为 2% 时(表 4<sup>[26]</sup>), 当催化剂体系中 $M = V, In, Ga, P, Zr, Sb$ 和 $La$ 时, 反应产物中醛类的选择性接近 50%, 反应温度范围为 733 ~ 793 K. 在较低反应温度(低于 723 K)时, 若 $M = Fe$ 和 $Bi$ , 乙烷转化率为 2% 时, 醛类产物的选择性仍然达到 35%<sup>[26]</sup>.

Zhao 等<sup>[25]</sup>通过研究不同钒载量 $V/SiO_2$  催化剂对乙烷氧化反应活性的影响, 同时比较有无碱金属铯氧化物对反应的影响, 并结合红外和紫外测试技术对催化剂的表征结果确定了不同催化剂结构对乙烷氧化反应的影响, 归属了有利于乙烷选择氧化生成含氧化合物及深度氧化生成 $CO_x$ 的钒氧物种. 与碱金属作用的高分散的隔离的钒氧物种是乙烷选择氧化生成乙醛和丙烯醛的活性物种, 而聚合的钒氧化物

种则是乙烷深度氧化的活性物种. 在低载量 $V/SiO_2$  ( $V : Si \leq 1 : 1000$ , 摩尔比)催化剂表面形成的高分散的隔离位的结构如图 1<sup>[25]</sup>所示. 在临氧条件下考察催化剂上的积碳的情况, 推测高分散的隔离活性物种对于 $C-H$ 键保持活化的稳定性非常重要, 隔离物种在二氧化硅载体表面呈四面体配位结构, 这种配位不饱和键往往表现为选择氧化的活性中心, 隔离活性位对控制产物深度氧化是有利的. 活性组分 $M$ 不同, 低载量高分散的 $Cs/M/SiO_2$  催化剂上乙烷反应性能也不尽相同(见表 4), 这种现象应归因于催化剂表面 $M-O$ 键强度和金属离子可能价态、离子结构及配位数有所差异.

值得注意的是, 尽管无  $Cs$  存在的隔离结构体系 $Fe/SiO_2$  和  $Bi/SiO_2$  都能生成一定数量的醛类, 但是在乙烷选择氧化中, 无  $Cs$  存在的  $V/SiO_2$  中隔离的钒氧物种的活性还是较差的. 引入碱金属  $Cs$  以后乙烷的

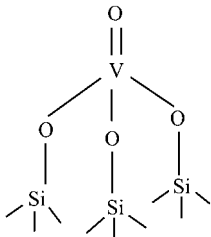


图 1<sup>[25]</sup> 在低载量 $Cs/V/SiO_2$  催化剂上隔离活性位结构

表 4 乙烷转化率为 2% 时的反应温度和醛类产物的选择性( $Cs/M/SiO_2$ ,  $Cs : M : Si = 10 : 1 : 1000$ , 摩尔比)<sup>[26]</sup>

| 催化剂        | 反应温度/K | 醛类选择性/% | 催化剂        | 反应温度/K | 醛类选择性/% | 催化剂        | 反应温度/K | 醛类选择性/% |
|------------|--------|---------|------------|--------|---------|------------|--------|---------|
| $Cs/Mn/Si$ | 705    | 0.8     | $Cs/Co/Si$ | 765    | 23.5    | $Cs/Al/Si$ | 790    | 45.6    |
| $Cs/Bi/Si$ | 713    | 37.0    | $Cs/Ga/Si$ | 766    | 49.2    | $Cs/Sb/Si$ | 790    | 48.2    |
| $Cs/Fe/Si$ | 716    | 34.7    | $Cs/P/Si$  | 768    | 48.7    | $Cs/B/Si$  | 798    | 29.5    |
| $Cs/Cr/Si$ | 722    | 8.8     | $Cs/Zn/Si$ | 776    | 41.8    | $Cs/Sn/Si$ | 803    | 33.6    |
| $Cs/V/Si$  | 736    | 48.4    | $Cs/W/Si$  | 777    | 42.8    | $Cs/Tl/Si$ | 808    | 37.4    |
| $Cs/In/Si$ | 742    | 48.8    | $Cs/Zr/Si$ | 778    | 48.9    | $Cs/SiO_2$ | 819    | 31.5    |
| $Cs/Ni/Si$ | 751    | 39.9    | $Cs/La/Si$ | 779    | 48.3    | $SiO_2$    | 825    | 6.5     |
| $Cs/Mo/Si$ | 755    | 41.5    | $Cs/Nb/Si$ | 782    | 40.7    |            |        |         |
| $Cs/Ti/Si$ | 764    | 37.4    | $Cs/Ce/Si$ | 783    | 8.8     |            |        |         |

转化率和醛类产物的选择性有了明显提高,但是 Cs 在隔离活性位上的存在状态以及 Cs 的加入对  $V=O$  键和  $V-O-Si$  键的影响机制等问题尚需深入研究.

与采用  $N_2O$  为氧化剂或在反应气氛中加入  $H_2$  等反应条件相比,乙烷在高分散隔离活性位催化剂上的选择氧化以洁净且便宜易得的分子氧为氧化剂使得该反应过程符合绿色催化的要求并具有重要的学术价值及潜在的应用前景;产物中丙烯醛的生成说明此催化体系对于将乙烷(含有 2 个碳原子)一步直接转化为丙烯醛(含有 3 个碳原子)的过程也有催化作用. Zhao 等<sup>[22~26]</sup>的研究对低载量的  $V/SiO_2$  ( $V:Si = 1:1000$ , 摩尔比)上加入碱金属后能够提高醛类产物的选择性给出了一定的解释,但对加入碱金属使乙烷选择氧化反应的转化频率(TOF)提高了将近 50 倍的原因尚需深入研究确定.

#### 1.4 气相氧化催化剂 NO

Ueda<sup>[27]</sup>和 Otsuka<sup>[28]</sup>等以气相 NO 为催化剂研究了低碳烷烃的部分氧化过程. 当以混合气( $C_2H_6+O_2+NO+He$ )为原料气,反应温度为 873 K,气速为 120 mL/min 时,乙烷的转化率为 31%,单程产率甲醛为 9.5%,乙醛为 1.0%. 当进料中没有氧时乙烷的氧化并不发生.

#### 1.5 乙烷光化学转化生成醛类含氧化合物反应中的催化剂

某些催化剂用于乙烷光转化的过程时反应物中有乙醛生成. Kaliaguine 等<sup>[29]</sup>证实了乙烷在  $V-P/SiO_2$  催化剂上的光转化. 在  $\gamma$  光源的照射下,主要产物为甲醛. Wada 等人<sup>[30]</sup>进行了负载型的钼基催化剂用于乙烷光化学转化成乙醛的研究. 以  $MoO_3/ZnO$  为催化剂,反应温度为 493 K 时,在紫外光照射下,产物中有少量乙醛,但是乙烷的转化率小于 1%. 在 2.5% (质量分数)的  $MoO_3/SiO_2$  催化剂上,493 K 时,当进料气组成为  $C_2H_6:O_2:He = 6:1:21$ ,流速为 7.5 mmol/h 时,在 75 W 高压汞灯的紫外光照射下,醛的选择性大于 90%,乙醛的产率为 22  $\mu\text{mol/h}$ ,另外有少量  $CO_2$  和乙醇生成,随着床层温度逐渐升高,总的活性增加,但是当温度高于 466 K 时,乙醛逐渐减少,甲醛逐渐增加<sup>[30]</sup>.

## 2 乙烷选择氧化生成醛类化合物的反应历程和机理

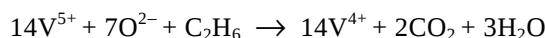
一般认为,乙烷选择氧化的反应机理是 Mars-

Van-Krevelen 氧化还原机理<sup>[31]</sup>. 虽然上述氧化还原机理具有普遍性,但不同的催化剂和反应体系中,乙烷氧化的历程不尽相同,醛类产物的分布也有所差异.

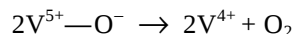
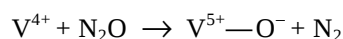
#### 2.1 乙醇为中间产物的反应历程

对于钒(钼)基催化剂,多数研究认为表面桥氧是选择氧化的活性氧种,是活性位所在<sup>[31]</sup>. 以  $N_2O$  为氧化剂时,关于在 V, Mo 氧化物上乙烷生成醛类产物的反应历程, Erdohelyi 等<sup>[16,20]</sup>推测反应机理如下(以 V 为例):

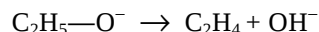
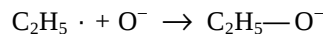
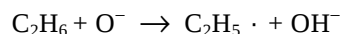
在乙烷氧化反应中,在较高反应温度时,  $V^{5+}$  被部分还原为  $V^{4+}$ :



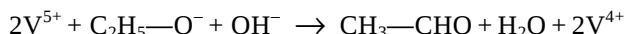
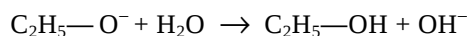
$V^{4+}$  在  $N_2O$  作用下可生成  $V^{5+}-O^-$  表面物种:



$V^{4+}$  和表面  $V^{5+}-O^-$  物种是乙烷部分氧化的活性中心. 反应历程如下列各式:



乙醇和乙醛的生成是在有水蒸气的情况下通过下列反应进行的:



同样以  $N_2O$  为氧化剂时, Wang 等<sup>[10]</sup>通过考察接触时间与产物的选择性之间的关系,发现乙醇是乙烷部分氧化的初始产物,乙醇的连续平行反应生成乙醛和乙烯,乙醛和乙烯进一步氧化生成甲醛和  $CO_x$ . 反应路径见图 2<sup>[10]</sup>.

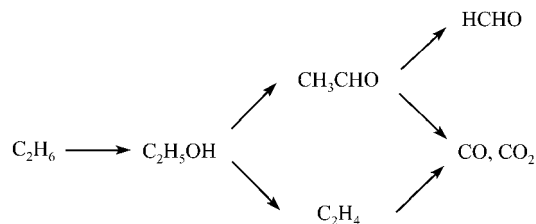


图 2<sup>[10]</sup> 乙烷在  $FePO_4$  催化剂上的反应路径

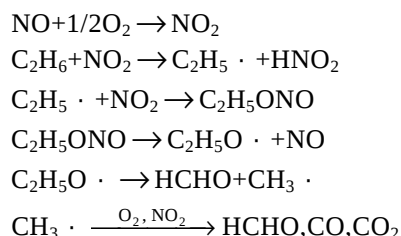
以  $FePO_4$  为催化剂,以分子氧为氧化剂时,进料中无氢和引入氢后,表观活化能分别为 190 和 134 kJ/mol,表观活化能的降低说明加入氢后新的活性物种在乙烷的活化中起作用<sup>[10]</sup>. 在临氧条件下,反应的

活性氧物种可能是催化剂表面的晶格氧, 该物种对于脱氢反应更有利, 产物中只有乙烯和 $\text{CO}_x$ ; 但是原料气中引入氢后, 反应产物发生了明显变化<sup>[10]</sup>, 这是因为 $\text{H}_2$ 首先还原催化剂表面, 形成 $\text{Fe}^{2+}$ 和表面羟基, 然后分子氧活化为过氧化物种, 乙烷与过氧化物种反应生成烷氧基物种, 烷氧基物种与表面 $\text{H}^+$ 结合生成乙醇, 并由表面脱附. 由于加入氢后形成了易于插入到乙烷分子当中的过氧化物物种, 使醛类产物的选择性有了明显提升<sup>[10]</sup>. 分子氧还原活化活性更高的过氧化物种, 是临氢条件下乙烷氧化生成含氧有机化合物的关键步骤. 乙烷在 $\text{Fe-Al-P-O}$ 催化剂上选择氧化反应的路径与在 $\text{FePO}_4$ 催化剂上是一致的. 随着反应温度升高, 乙烷的转化率逐渐升高, 乙醛和甲醛选择性均逐渐升高, 而乙醇和乙烯的选择性逐渐下降<sup>[11,12]</sup>. 甲醛选择性升高可能是由于升温后乙醛和乙醇发生分解所致, 乙醛选择性升高可能是乙醇进一步氧化所致, 乙醇为初始产物, 乙醛为中间产物.

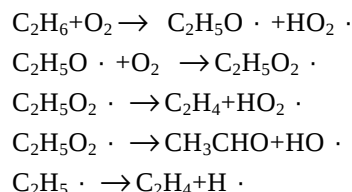
如上所述, 乙烷选择氧化反应机理和反应历程与反应气氛关系密切, 当以 $\text{N}_2\text{O}$ 或 $\text{O}_2$ 为氧化剂时, 在体相和担载的金属氧化物催化剂上, 表面晶格氧为活性氧种, 当反应气氛为 $\text{N}_2\text{O} + \text{H}_2$ 或 $\text{O}_2 + \text{H}_2$ 时,  $\text{H}_2$ 的还原作用促成了表面羟基的形成, 其反应过程中分子氧被还原活化活性更高的过氧化物种.

## 2.2 $\text{NO}$ 气相氧化和光催化转化生成醛类产物的反应历程

Otsuka等<sup>[28]</sup>提出了气相氧化催化过程的机理. 在低温反应时,  $\text{NO}$ 首先与氧反应生成 $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ 使烷基发生活化, 烷基自由基( $\text{R}\cdot$ )与 $\text{NO}_2$ 反应生成硝基烷基化合物( $\text{RONO}$ ), 硝基烷基化合物是生成含氧化合物的中间物种, 硝基烷基化合物分解为烷氧基( $\text{RO}\cdot$ )和 $\text{NO}$ , 烷氧基进一步分解为醛类及低级烷基, 低级烷基进一步氧化为甲醛和 $\text{CO}_x$ <sup>[28]</sup>.



在反应温度较高(大于 773 K)时, 主要产物为乙烯和乙醛等, 反应历程如下<sup>[28]</sup>:



在进行负载型的钼基催化剂用于乙烷光化学转化成乙醛的研究中, Wada等<sup>[30]</sup>认为, 乙烷反应的启动是由于光激发催化剂的表面, 使乙烷脱掉一个 $\text{H}$ , 形成Metal-alkoxide物种 $\text{Mo}^{5+}-\text{O}^-$ . 随着床层温度逐渐升高, 总的活性增加, 但是当温度高于 466 K后, 乙醛逐渐减少, 甲醛逐渐增加, 说明甲醛的生成是乙醛氧化的结果, 这与乙烷氧化的一般步骤是一致的.

## 2.3 高分散隔离活性位催化剂体系上的反应历程

当以分子氧为氧化剂时, 在所报道<sup>[22~26]</sup>的加入碱金属修饰的低载量 $\text{Cs/V/SiO}_2$  ( $\text{Cs}:\text{V}:\text{Si}=10:1:1000$ , 摩尔比)催化剂上, 不但生成了乙醛, 而且还有丙烯醛生成. 图3是Zhao等<sup>[25]</sup>提出生成丙烯醛的反应路径, 在反应过程中, 乙烷氧化并未经过生成乙醇这一步骤. 研究表明<sup>[27]</sup>丙烯醛生成的可能反应路径是在反应过程中甲醛和乙醛发生交叉缩合的结果.

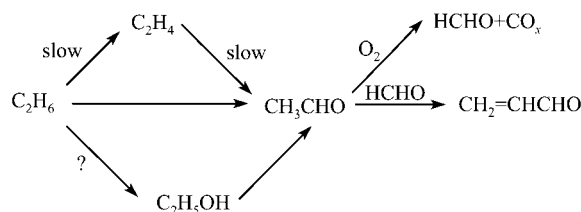


图3<sup>[25]</sup> 乙烷在低载量 $\text{Cs/V/SiO}_2$ 催化剂上的反应路径

研究表明 $\text{Cs/V/SiO}_2$  ( $\text{Cs}:\text{V}:\text{Si}=10:1:1000$ , 摩尔比)催化剂表面形成的高分散的隔离钒氧物种是乙烷选择氧化生成醛类含氧化合物的活性物种<sup>[25]</sup>. 虽然高分散隔离活性中心总量低于负载量高的 $\text{V/SiO}_2$ 催化剂体系活性中心, 但是碱金属的加入增加了催化剂的碱性, 中和了部分酸性中心, 抑制了 $\text{C}-\text{C}$ 键的断裂, 提高了乙醛的选择性, 这种活性位的形成是导致乙烷选择氧化反应产物分布与使用高载量的 $\text{V/SiO}_2$ 催化剂时不同的重要因素. 由乙醛和甲醛交叉缩合生成丙烯醛经历的不是氧化还原反应机理, 而是碱催化缩合机理.

最近, Zhao等<sup>[32]</sup>报道了二氧化硅担载的钒基催化剂的酸碱性和氧化还原性在乙烷选择氧化反应中

的作用。钒载量较低的样品,其还原性弱,此时,催化剂的酸碱性对于反应活性的影响起主要作用。碱金属Cs修饰的低载量( $V/Si < 0.5\%$ , 摩尔分数)催化剂样品则可以表现出良好的含氧化合物选择性<sup>[32]</sup>。

### 3 乙烷选择氧化生成醛类含氧化合物研究展望

乙烷选择氧化生成醛类含氧化合物的研究工作在开创天然气、炼厂气和煤层气优化利用新技术途径、以至最终实现将廉价低碳烷烃直接转化为高附加值的基础化学品和燃料等方面无疑具有积极的基础理论意义和潜在的应用价值。在乙烷选择氧化反应中,通常由于产物中最弱的C—C键比反应物中最弱的C—H键要弱得多,所以乙烷的高活性(高效活化)和高选择性(高效定向转化)两者很难兼得。为了深入认识乙烷催化选择氧化的本质规律,下述科学问题有待进一步研究。

#### 3.1 新型定向选择氧化催化剂的制备

乙烷等低碳烷烃是自然界中比较稳定的化学物质,为使这些小分子化合物有效地定向转化,需要开发研制高活性、高选择性的催化剂。由于醛类产物易于深度氧化,因此如何在乙烷选择氧化生成醛类含氧化合物的反应中提高目的产物的产率并同时控制氧化深度,是研究者最为关注的。

已见报道的高分散隔离活性位体系能够通过控制活性氧的供给量控制反应深度,使得此类催化剂不但具备活化反应物的功能,还同时具备保持产物稳定的功能,因而具有良好的醛类选择性,是适用于乙烷选择氧化的良好体系<sup>[22~26]</sup>。对于高分散隔离活性位体系,碱金属修饰后,催化剂表面碱性中和部分酸性中心从而抑制了酸性中心上C—C键的断裂,应进一步研究碱金属的修饰程度对改变醛类的选择性及丙烯醛生成的影响。利用其他不同硅源为载体合成具有高分散隔离活性位结构的新催化剂体系并考察其物化特性对于挖掘此类催化剂在乙烷选择氧化方面的潜力是很有必要的。

#### 3.2 深入了解乙烷选择氧化反应机理

对乙烷活化机制和催化反应途径的深入研究会指导催化剂的设计工作。在不同的反应体系上,对于乙烷分子的活化机制及反应机理的研究中,人们尚存在着不同的观点。虽然氧化还原机理被多数研究

者所接受,但采用低负载型高分散隔离活性位催化体系的乙烷选择氧化反应有可能以不同的历程进行。丙烯醛的生成更加说明了这一点,同时,这一新反应的出现使得研究低负载型高分散隔离活性位催化体系的工作更具吸引力。

#### 3.3 在催化研究中充分利用原位表征技术

由于研究者采用的催化剂体系、反应条件及仪器测试手段不同,对于乙烷选择氧化生成醛类含氧化合物这一催化反应过程的研究结果有一定的差异。另外,在反应条件下催化剂具有动态结构,因此,为了研制高效的乙烷选择氧化催化剂,就必须准确地揭示催化剂的构效关系,特别是反应条件下催化剂的构效关系。关于不同催化体系的作用和乙烷选择氧化的机理,有待于人们运用现代表面谱学仪器和先进的测试技术进行深入研究。在辨识反应中间体结构、揭示催化剂的组成与催化性能之间的关系以及了解反应机理方面,原位表征技术能够起到非常重要的作用,为催化剂的研制工作提供理论指导。

致谢 本工作为国家自然科学基金(批准号:20373043)资助项目。

### 参 考 文 献

- 1 Miguel A B. Supported metal oxide and other catalysts for ethane conversion: a review. *Catalysis Today*, 1999, 51(2): 319~348[DOI]
- 2 李文钊. 天然气化学转化新途径. *化学进展*, 1995, 7(3): 201~213
- 3 代小平, 余长春, 沈师孔. 费托合成制液态烃研究进展. *化学进展*, 2000, 12(3): 268~281
- 4 路勇, 沈师孔. 甲烷催化部分氧化制合成气研究新进展. *石油与天然气化工*, 1997, 26(1): 6~14
- 5 Michel A, Jean C V. Vanadium phosphorus oxides for n-butane oxidation to maleic anhydride. *Applied Catalysis A: General*, 1997, 157(1-2): 173~193[DOI]
- 6 Tetsuhiko K. Selective oxidation of light alkanes to aldehydes over silica catalysts supporting mononuclear active sites—acrolein formation from ethane. *Catalysis Today*, 2001, 71(1-2): 69~76[DOI]
- 7 Thorsteinson E M, Young F G, Kasai P H. The oxidative dehydrogenation of ethane over catalysts containing mixed oxides of molybdenum and vanadium. *Journal of Catalysis*, 1978, 52(2): 116~123
- 8 Iwamoto M, Taga T, Kaguwa S. Selective dehydrogenation of ethane by nitrous oxide over various metal oxide catalysts. *Chemistry Letters*, 1982, 129(8): 1469~1472
- 9 Morikawa Y, Otsuka K, Wada Y, et al. Partial oxidation of ethane

- over boron oxide added catalysts. *Chemistry Letters*, 1989, 208(3): 535~538
- 10 Wang Y, Kiyoshi O. Partial oxidation of ethane by reductively activated oxygen over iron phosphate catalyst. *Journal of Catalysis*, 1997, 171(1): 106~114[DOI]
- 11 王希涛, 钟顺和, 肖秀芬. 乙烷部分氧化制 C<sub>2</sub> 氧化物用 Fe-Al-P-O 催化剂的研究: . 超细 Fe-Al-P-O 催化剂的制备与表征. *催化学报*, 2003, 24(8): 605~608
- 12 王希涛, 钟顺和, 肖秀芬. 乙烷部分氧化制 C<sub>2</sub> 氧化物用 Fe-Al-P-O 催化剂的研究: . 超细 Fe-Al-P-O 催化剂的吸附及催化性能. *催化学报*, 2003, 24(8): 609~612
- 13 王希涛, 钟顺和, 肖秀芬. 乙烷部分氧化超细 Fe-Mo-O 催化剂的研究. *燃料化学学报*, 2003, 31(6): 600~604
- 14 Mendelovici L, Lunsford J H. Partial oxidation of ethane to ethylene and acetaldehyde over a supported molybdenum catalyst. *Journal of Catalysis*, 1985, 94(1): 37~50[DOI]
- 15 Erdohelyi A, Solymosi F. Partial oxidation of ethane over KVO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> and potassium promoted V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub> catalysts. *Applied Catalysis*, 1988, 39(1): L11~L14[DOI]
- 16 Erdohelyi A, Solymosi F. Partial oxidation of ethane over supported vanadium pentoxide. *Journal of Catalysis*, 1990, 123(1): 31~42[DOI]
- 17 Erdohelyi A, Solymosi F. Oxidation of ethane over silica-supported alkali metal vanadate catalysts. *Journal of Catalysis*, 1991, 129(2): 497~510[DOI]
- 18 Erdohelyi A, Solymosi F. Partial oxidation of ethane over silica-supported alkali metal molybdate catalysts. *Journal of Catalysis*, 1992, 135(2): 563~575[DOI]
- 19 Oyama S T. Adsorbate bonding and the selection of partial and total oxidation pathways. *Journal of Catalysis*, 1991, 128(1): 210~217[DOI]
- 20 Erdohelyi A, Solymosi F. Oxidation of ethane over silica-supported alkali metal vanadate catalysts. *Journal of Catalysis*, 1991, 129(2): 497~510[DOI]
- 21 Wang Y, Otsuka K, Wan H L. Partial oxidation of methane and ethane to oxygenates over silica supported rhenium oxide. *Reaction Kinetics Catalysis Letters*, 2003, 79(1): 127~133[DOI]
- 22 Zhao Z, Yusuke Y, Ueda A, et al. Effects of vanadyl structure and Cs addition on the partial oxidation of ethane over V/SiO<sub>2</sub>. *Catalysts & Catalysis (Shokubai)*, 1999, 41(6): 435~437
- 23 Nakagawa K, Teng Y H, Zhao Z, et al. Acrolein formation in the oxidation of ethane over silica catalysts supporting iron and cesium. *Catalysis Letters*, 1999, 63(2): 79~82[DOI]
- 24 Zhao Z, Yusuke Y, Ueda A, et al. Oxidation of ethane into acetaldehyde and acrolein over silica containing cesium and a very small amount of additives. *Applied Catalysis A: General*, 2000, 196(1): 37~42[DOI]
- 25 Zhao Z, Yusuke Y, Teng Yonghong, et al. Selective oxidation of ethane to acetaldehyde and acrolein over silica-supported vanadium catalysts using oxygen as oxidant. *Journal of Catalysis*, 2000, 190(2): 215~227[DOI]
- 26 Zhao Z, Tetsuhiko K. Partial oxidation of ethane into acetaldehyde and acrolein by oxygen over silica-supported bismuth catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 2001, 207(1-2): 139~149[DOI]
- 27 Ueda A, Yusuke Y, Tetsuhiko K. Novel catalysts having NO<sub>x</sub>-adsorption sites for the selective oxidation of ethane. *Applied Catalysis A: General*, 2001, 209(1-2): 391~399[DOI]
- 28 Otsuka K, Takahashi R, Amakawa K, et al. Partial oxidation of light alkanes by NO<sub>x</sub> in the gas phase. *Catalysis Today*, 1998, 45(1-4): 23~28[DOI]
- 29 Kaliaguine S L, Shelimov B N, Kanzansky V B. Reactions of methane and ethane with hole centers O<sup>-</sup>. *Journal of Catalysis*, 1978, 55(3): 384~393
- 30 Wada K, Yoshida K, Watanabe Y, et al. Selective conversion of ethane into acetaldehyde by photo-catalytic oxidation with oxygen over a supported molybdenum catalyst. *Applied Catalysis*, 1991, 74(1): L1~L4[DOI]
- 31 李新生, 徐杰, 林励吾, 主编. 催化新反应与新材料. 郑州: 河南科学技术出版社, 1996. 154~171
- 32 Zhao Z, Yamada Y, Ueda A, et al. The roles of redox and acid-base properties of silica-supported vanadia catalysts in the selective oxidation of ethane. *Catalysis Today*, 2004, 93~95: 163~171[DOI]

(2004-09-17 收稿, 2004-12-22 收修改稿)