

乙烷氧化脱氢制乙烯 CeO_2 -NiO/ Al_2O_3 催化剂上氧物种的研究

余林¹, 孙建², 孙明¹, 郝志峰¹, 方奕文²

(1. 广东工业大学 轻工化工学院, 广东 广州 510006; 2. 汕头大学 化学系, 广东 汕头 515063)

摘要: 在镍基催化剂上进行了乙烷氧化脱氢制乙烯的研究. 结果表明, 浸渍法制备的催化剂性能最佳. 以浸渍法引入 CeO_2 后, 催化剂的低温反应活性显著提高. 采用 O_2 -TPD-MS、TPR 和 XPS 等表征技术对催化剂进行了表征, 结果显示: 在 ODE 反应中, 在低温下起主导作用的是“非化学计量氧”(O_2^- 、 O^- 和 O_2^{2-}); 在高温下起主导作用的是晶格氧; CeO_2 的添加减弱了 NiO 与载体 γ - Al_2O_3 间的强相互作用, 提高了镍物种在载体上的分散度, 高分散于催化剂表面的微晶 NiO 的量明显增加, 此物种有利于催化剂的低温活性; 影响了催化剂表面氧物种的分布, 表面的晶格氧的相对浓度提高了, 非化学计量氧的相对浓度降低了.

关键词: 乙烷; 氧化脱氢; 乙烯; 镍基催化剂; 氧物种

中图分类号: O673.3

文献标识码: A

乙烯是重要的石油化工基础原料, 主要通过烷烃如乙烷的裂解得到. 与高温裂解相比, 乙烷氧化脱氢制乙烯 (ODE) 是一条低能耗的途径. 已开发的催化剂体系较多, 但尚存在某些缺点, 或能耗较大, 或收率较低. 因而有必要探索高活性、在低温下能够防止乙烯二次反应的长寿命的催化剂体系.

氧化铝上担载镍基的催化剂是广泛应用的催化剂, 研究表明^[1~2], NiO/ γ - Al_2O_3 是性能优良的 ODE 催化剂体系之一. 加入第三组分后, 其性能明显改善, 如 K、W^[3]、Mo、V、Nb、Ta 和 Co 等^[4]. Ni 与第三组分的相互作用对催化剂的稳定性、乙烷的转化率和乙烯的选择性都有重要影响, 然而, 对 Ni 和其它金属组分间相互作用对 ODE 反应氧物种影响的文献尚不多见, 已得到的部分结论也不尽相同. 陈铜、李文钊等^[5]研究了在 NiO 上的 ODE 反应, 认为非化学计量氧 (O_2^- 、 O_2^{2-} 和 O^-) 是反应的活性氧物种, 其中 O^- 更是高乙烯选择性的氧物种; 在较低温度下脱附的 α 氧 (可能是 O_2^- 、 O_2^{2-}) 存在于催化剂表面, 与气相氧交换迅速, 较高温下脱附的 β 氧 (可能是 O^-) 在催化剂表面和体相都存在, 且 β 氧较 α 氧表现出更高的乙烯选择性. Zhang^[3]等采用脉冲和 O_2 -TPD-MS 研究了经 C_2H_6 /

O_2/N_2 于 400 °C 热处理 5 h 前后 NiO/ Al_2O_3 的氧物种, 发现未经处理的催化剂上存在较高活性和较低活性的两种氧物种, 经混合气处理或者从 350 °C 加热到 800 °C 后仅存在较低活性的氧物种, 较高活性的氧物种可以一步把乙烷或者乙烯氧化为 CO_2 , 而较低活性的氧物种仅能把乙烷氧化为乙烯. 而 Heracleous^[6]等采用 ^{18}O 同位素交换实验研究了添加 Nb 后对 Ni-Nb-O 催化剂氧物种的影响, 则认为反应中有两类活性位参与: 第一类负责乙烷的氧化脱氢和乙烯的过氧化, 该活性位与晶格氧有关, 第二类能把乙烷直接氧化为 CO_2 , 该活性位与催化剂表面含量较低的非化学计量氧有关 (O^-); 在纯 NiO 上, 表面氧通过气相氧在阳离子空位的快速分解产生, 催化剂表面有大量的亲电性氧物种; 铌的引入填补了阳离子空位, 降低了气相氧分解的活性位, 从而减少了催化剂表面的非化学计量的亲电活性氧物种, 增加了氧化乙烷为乙烯的亲核性氧物种, 提高了 ODE 反应的转化率以及乙烯的选择性.

在前文中^[7], 我们选择 CeO_2 为助剂, 采用固相交换法、水热处理法和浸渍法 (以下标记为 Cat (a)、Cat (b) 和 Cat (c)) 制备了相同 Ni 含量 [ω

收稿日期: 2006-05-07; 修回日期: 2006-08-21.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (20203012). 广东省自然科学基金团队项目 (4205301),

广东省科技计划项目 (2004B33401003, 2005B10201053), 广州市科技计划项目 (2006J1-C0501).

作者简介: 余林, 男, 生于 1968 年, 博士, 教授.

(Ni) = 17 %] 的 $\text{NiO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂, 得到了比较好的低温乙烷转化率和乙烯收率, 并且讨论了制备方法以及助剂对镍基催化剂性能以及结构影响. 结果表明: 在 Cat(a) 上, 500 °C 后就突然失去选择氧化活性; 而在 Cat(b) 和 Cat(c) 上温度则放宽到 600 °C, 又以 Cat(c) 性能最佳. 共浸渍法引入 CeO_2 后, $\text{NiO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的低温选择氧化活性显著提高; 当反应温度 $T \leq 550$ °C 时, 随着 CeO_2 的增加, 乙烷转化率呈现谷形, 反应温度提高时, 其转化率最大值逐渐向 CeO_2 担载量减少的方向移动, $\omega(\text{Ce}) = 1.3\%$ (450 °C) $\rightarrow \omega(\text{Ce}) = 1.0\%$ (500 °C) $\rightarrow \omega(\text{Ce}) = 0.8\%$ (550 °C); 乙烯的选择性在 $T < 600$ °C 时, 均高于 55 %. 这表明 CeO_2 有利于提高催化剂的低温活性. 关联催化剂的活性、XRD 和还原 TG 的结果, 催化剂表面的 NiO 微晶相与 ODE 反应的低温活性有很好的顺变关系, 易还原的“表面尖晶石” NiAl_2O_4 物相与催化剂的高温活性有很好对应关系.

我们采用 TPR、 $\text{O}_2\text{-TPD-MS}$ 和 XPS 等表征手段进一步对助剂 CeO_2 和 $\text{NiO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 之间的相互作用及该反应体系的氧物种进行了深入探讨.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备和活性评价

分别采用浸渍法、水热处理法和固相交换法等制备催化剂, 具体处理过程参见文献[7]. 催化剂

的活性评价在常压流动微型反应器中进行, 混合气配比: $n(\text{C}_2\text{H}_6): n(\text{O}_2): n(\text{He}) = 2: 1: 9$. 产物由气相色谱仪的热导池(TCD)定量分析, 色谱柱为 TDX-01 分子筛, 分别检测 C_2H_4 , C_2H_6 , O_2 , CO_2 和 CO.

1.2 催化剂的表征

程序升温脱附($\text{O}_2\text{-TPD-MS}$) 在 TPR-MS 微型反应装置上进行. 尾气用 Balzers Omnistar QMS200 四极质谱仪在线检测, 300 mg(粒径约 0.30 ~ 0.84 mm) 的催化剂在 20 % O_2/He (vol/vol) 中升温到 250 °C 吸附 1 h 后, 冷却至室温, 然后切入系统, 用 He(99.995 %) 吹扫直至基线走平, 以 10 °C/min 的速率升温至 750 °C 进行程序升温脱附反应. 程序升温还原(TPR)采用多功能催化剂表征系统(AMI-100, 美国 Altamira Instruments Inc.), 称取一定量催化剂装于内径为 4.0 mm 的 U 型石英管中, 在 Ar 气中升温至 250 °C 后恒温吹扫 30 min, 冷却至室温再切换 5 % H_2/Ar (气体流量为 25 mL/min), 基线稳定后以 10 °C/min 速率升温至 750 °C, 并同时记录 TPR 谱图. XPS 表征详见前文^[7].

2 结果与讨论

2.1 $\text{O}_2\text{-TPD-MS}$ 分析

图 1 为不同方法制备的催化剂的 $\text{O}_2\text{-TPD-MS}$

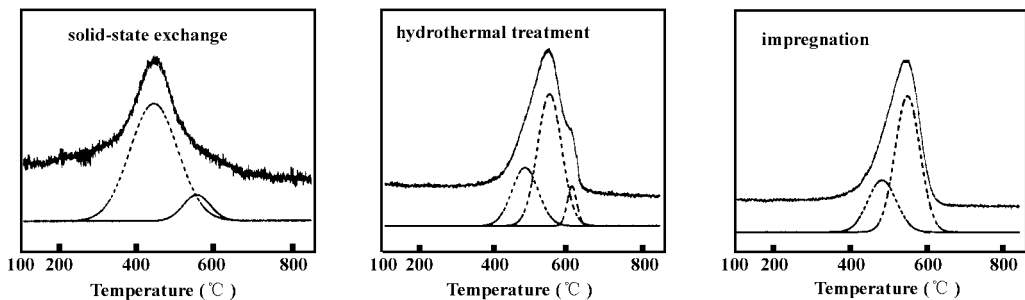


图 1 不同方法制备的镍基催化剂的 $\text{O}_2\text{-TPD-MS}$ 谱

Fig. 1 $\text{O}_2\text{-TPD-MS}$ curves of $\text{NiO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ prepared by different methods

曲线. 表 1 为拟合的结果. 由图 1, Cat(a) 显示出较强的低温脱附能力, Cat(b) 和 Cat(c) 的低温脱附温度滞后了约 40 °C; 在 550 °C 处三者都出现了一个中温脱附峰, 由表 1 的 A_2/A_1 可见, Cat(c) 的相对脱附峰的面积最大, 在这个温区三者的氧脱附峰相对面积大小顺序为: 浸渍法 $\approx$ 水热处理法 $>$ 固相交换法; 而 Cat(b) 在 610 °C 处还出现了第三个氧脱附峰.

氧气在催化剂表面上活化吸附后, 从催化剂获取电子, 形成 O_2^- 、 O_2^{2-} 、 O^- 和 O_2^- 等氧物种. 300 ~ 600 °C 之间的属于催化剂表面的脱附氧物种, 而 600 °C 以后脱附的氧为晶格氧; 300 ~ 600 °C 间脱附氧 $\text{O}^{\delta-}$ [O_2^- (ads)、 O_2^{2-} (ads)、 2O^- (ads)] 不是物理吸附氧, 可称之为“非化学计量氧”. 由表 1 的低温脱附峰面积: 固相交换法 $>$ 浸渍法 $\approx$ 水热法, 关联催化剂的低温反应活性, 可以发现, 低温脱附峰面

表 1 不同方法制备的镍基催化剂的 O₂-TPD-MS 拟合结果

Table. 1 O₂-TPD-MS result of NiO/ γ -Al₂O₃ prepared by different methods

Catalysts	Peak	Area	T (°C)	A ₂ /A ₁ (A ₃ /A ₁)
a	1	2.39	444.8	0.13
	2	0.30	554.2	
b	1	0.79	483.2	2.07
	2	1.64	549.8	
	3	0.20	610.4	0.25
c	1	1.06	483.9	2.28
	2	2.42	550.7	

a-solid-state exchange b- hydrothermal treatment
c- impregnation; 1-lower temperature peak;
2-medium temperature peak ; 3-higher temperature peak

积越大, 催化剂的低温活性越高. 陈铜、李文钊等^[5, 8]的研究表明, 纯 NiO 的低温峰中心为 450 ~ 500 °C, 较低温度下脱附的氧物种为乙烷氧化脱氢的高活性氧物, 我们的数据与之相吻合, 在低温处的脱附峰为类“纯 NiO”催化剂上的低温脱附峰, 此氧物种很可能是 O₂⁻、O₂²⁻, 有利于低温活性; 对比表 1 和活性数据曲线, 中温氧物种峰面积与催化剂的中温氧化选择活性有很好的对应关系, 对乙烯的生成有很重要的影响, 究其原因, 可能是催化剂的吸附能力较强使高温氧物种的脱除变得相对困难, 阻碍了催化剂中 Ni 物种的深度还原, 从而使反应在一个较大的温区内(相对纯 NiO)高选择性的生成乙烯, 浸渍法和热处理法制备的催化剂有利于形成中温氧脱附峰位. 研究表明^[8]中温的脱附峰是吸附氧, 该物种同时存在于催化剂表面和体相, 是 NiO/ γ -Al₂O₃ 催化剂中的乙烷的高选择性氧物种; 610 °C 处的脱附峰的氧物种可归属于引起深度氧化的晶格氧, 不利于 ODE 反应的乙烷的高选择性.

2.2 TPR 分析

图 2 为用浸渍法制备的添加不同 Ce 含量的催化剂样品的 TPR 曲线. 由图可见, Ce 含量增加时, 还原峰向低温位移. 处于低温区域被还原的 Ni 物种^[9], 主要是高度分散于载体 γ -Al₂O₃ 表面的微晶 NiO, 与纯 NiO 相似, 易被还原; 处于较高温度区域的被还原的 Ni 物种, 是进入 γ -Al₂O₃ 体相但没有与之发生强相互作用的 NiO, 或者是与载体 γ -Al₂O₃ 之间具有一定相互作用的 NiO, 形成了“表面尖晶石”NiAl₂O₄ 物相, 由于这一类 Ni 物种与载体间的作用而使还原能力下降, 其还原温度高于微晶 NiO. 这说明 CeO₂ 的添加减弱了催化剂中 Ni 物种

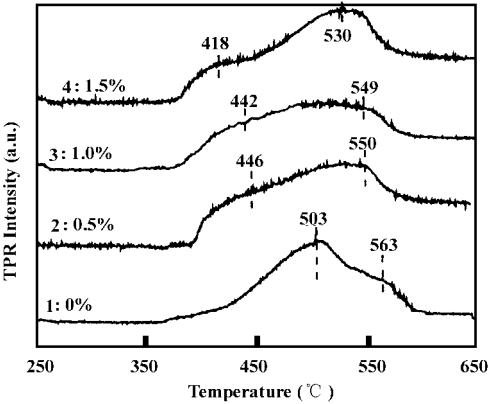


图 2 不同 Ce 含量的 CeO₂-NiO/ γ -Al₂O₃ 的 TPR 谱
Fig. 2 TPR profiles of CeO₂-NiO/ γ -Al₂O₃ with different Ce contents

与载体 γ -Al₂O₃ 的相互作用, 提高了 Ni 物种的分散, 增大可还原性 Ni 物种的含量, 使还原峰向低温位移, 因而提高了其低温活性. 李文钊、董新法等^[10, 11]的研究表明: 添加 CeO₂ 后催化剂还原峰温向低温移动, Ni²⁺ 和 CeO₂ 之间发生了较强的相互作用, 这有利于抑制活性组份的烧结和流失. 李振花等^[12]认为在镍基催化剂中添加 CeO₂, 催化剂活性提高的原因在于 CeO₂ 能有效地阻止 NiO 与 γ -Al₂O₃ 生成结构完整的 NiAl₂O₄, 并在很大程度上提高 NiO 在 γ -Al₂O₃ 上的分散度. 本文的研究与他们的结论基本一致.

2.3 XPS 分析

2.3.1 Ni(2p)特征峰的分析 由图 3, 随着Ce的

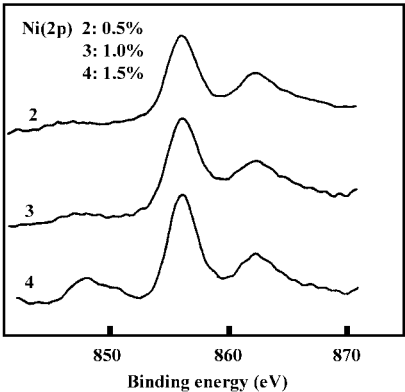


图 3 不同 Ce 含量的 Ni(2p) 的 XPS 谱图
Fig. 3 XPS spectra of Ni(2p) in catalyst with different Ce contents

添加, Ni(2p) 的特征峰逐渐增强, 说明在催化剂的表层镍物种颗粒逐渐细化, 分散度逐渐提高, 这正是催化剂易被还原的原因之一, 这与 TPR 的结果相

符合. 催化剂的峰面积逐渐增大, $\text{Ni}(2p)$ 的特征峰向低能位移. 这可能是由于 CeO_2 的加入使催化剂中的活性组分镍物种与 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 之间的相互作用发

生了变化. 基于镍物种在此类催化剂中有可能存在有 NiO 和表面尖晶石 NiAl_2O_4 两种物相, 我们对其特征峰进行了拟合, 结果如图 4 及表 2.

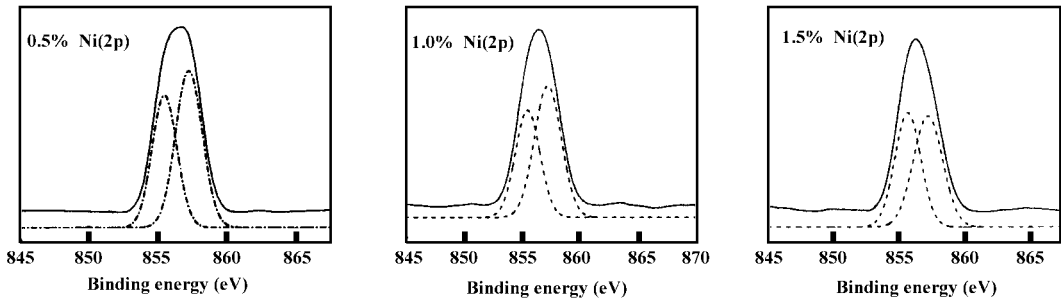


图 4 $\text{Ni}(2p)$ 的 XPS 的拟合峰
Fig. 4 XPS fit peak of $\text{Ni}(2p)$

表 2 $\text{Ni}(2p)$ 特征峰的 XPS 的拟合结果

Table 2 XPS result of $\text{Ni}(2p)$ on $\text{CeO}_2\text{-NiO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Catalysts	Area1	Area2	A_2/A_1
2	48888.48	72804.33	1.49
3	50677.79	71752.05	1.42
4	55967.22	70725.44	1.26

随着 Ce 的增加, $\text{Ni}(2p)$ 特征峰有较大的变化, 由表 2 可知, 催化剂表面的表面尖晶石 NiAl_2O_4 与 NiO 物相的比例逐渐变小. CeO_2 的加入减弱了催化剂表面的镍物种与 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的相互作用, 使催化剂表面的 NiO 物相的相对量不断增加, 表面尖晶石 NiAl_2O_4 物相的相对量有所下降. 董新法^[11] 等认为 CeO_2 的添加影响过渡态的 NiAl_2O_4 向 NiO 方向偏移. 对照标准谱峰, 并关联 TPR 的结果, 855.5 eV 左右的峰应归属为催化剂表面的微晶 NiO , 它类似于纯 NiO , 对催化剂的低温活性有很大的贡献; 而后一个特征峰归属为表面尖晶石 NiAl_2O_4 物相的 $\text{Ni}(2p)$ 特征峰, 此物相对催化剂的高温氧化选择活性有直接的影响, 这与 TPR 的分析结果一致.

2.3.2 $\text{O}(1s)$ 特征峰的分析 图 5 为不同 Ce 含量的催化剂的 $\text{O}(1s)$ 的 XPS 谱图. $\text{O}(1s)$ 特征峰的电子结合能分别为 531.17、531.1 和 531.02 eV, 随着 Ce 的添加, 电子结合能向低能方向位移. 从文献^[13~15] 知, $\text{O}(1s)$ 的 XPS 谱图比较复杂, 可能有几种不同价态的氧物种的特征峰, 晶格氧 O^{2-} 和吸附态的氧 O_2^- 、 O^- 和 O_2^{2-} , 其中 O_2^- 的结合能为 529.5 eV, 而来自表面强吸附氧物种 $\text{O}_2^{2-}[\text{O}^-]$ 、 O_2^- 等均大于 529.5 eV. 其中 O_2^- (ads)、 O_2^{2-} (ads)、 2O^- (ads), 这部分氧为“非化学计量氧”. 对 $\text{O}(1s)$ 的特征峰进行拟合后得到图 6 和表 3.

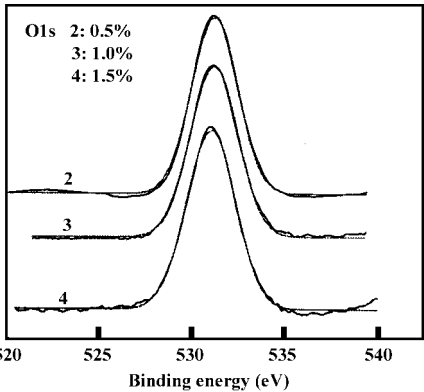


图 5 不同 Ce 含量的催化剂中 $\text{O}(1s)$ 的 XPS 的谱图
Fig. 5 XPS spectra in $\text{O}(1s)$ region of $\text{NiO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst with different Ce contents

由图 6 和表 3, $\text{O}(1s)$ 特征峰均可分成 3 个峰, 随着 Ce 的增加, 拟合峰的相对面积发生了较大的变化, 相对峰面积 A_2/A_1 和 A_3/A_1 逐渐减小; 第二个峰所代表的氧物种占的比例明显大于其它两个峰. 第一个峰为 O^{2-} , 第二个峰可能是表面强吸附氧物种 O_2^{2-} (或 O^-), 第三个峰可能是吸附氧物种 O_2^- . 这表明在催化剂的表面“非化学计量氧”占了很大的比例; 由于 CeO_2 的添加, 使氧物种的比例产生较大变化, 其中晶格氧 O^{2-} 的相对含量不断提高, 而“非化学计量氧”的含量却逐渐减少. 关联反应活性, 催化剂表面中晶格氧的提高有利于提高 ODE 反应的低温反应活性. 李树本等^[16] 研究 OCM 时发现, 活化 CH_4 的氧物种是高温下易于流动的表面晶格氧 O_2^- . 乙烷在低温下就能活化, 所以表面晶格氧不一定是 ODE 反应的氧化选择活性氧物种, 可能是深度氧化的氧物种, 因为反应温度较低时, 晶格氧的流动性得不到体现, 此时起主导作用的应

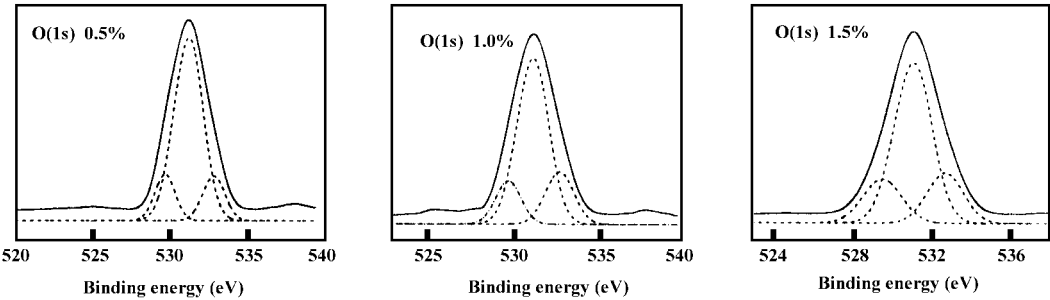


图 6 O(1s) XPS 的拟合峰
Fig.6 XPS fit peak of O(1s)

表 3 O(1s) XPS 的拟合结果
Table 3 XPS result of O(1s) on CeO₂-NiO/ γ -Al₂O₃

Catalysts	Area1	Center	Area2	Center	Area3	Center	A ₂ /A ₁	A ₃ /A ₁
2	1.18	529.6	6.71	531.1	1.24	532.8	5.68	0.0045
3	1.22	529.6	5.92	531.0	1.66	532.7	4.85	0.0044
4	1.78	529.5	6.39	531.0	1.92	532.7	3.59	0.0030

是吸附氧,但晶格氧的存在有利于低温活性.随着反应温度的上升,催化剂的反应活性下降,当温度达到 600℃ 以上时,乙烯选择性降至零.因此高温时,ODE 反应中晶格氧起了主导作用,引起乙烷的深度氧化.而吸附氧物种 O_2^- 、 O^- 和 O_2^{2-} 是 ODE 反应的选择性氧物种,有利于提高乙烯选择性,添加的 CeO_2 减少了吸附氧在催化剂表面的含量,因而,当催化剂中 Ce 的添加量由 0 增长到 1.5 % 时,乙烯的选择性趋势是下降的.陈铜、李文钊等^[5] 也认为 NiO 的催化活性高是因其含有非常活泼的、未完全还原的氧物种 (O_2^- 、 O^- 和 O_2^{2-}),我们的实验结果与之一致.

通常认为,在金属氧化物上进行氧化反应时,气相氧吸附在催化剂表面,与表面离子相互作用不断得到电子,由亲电的 O_2^- 变为亲核的晶格氧 O^{2-} ,气相氧、吸附氧以及晶格氧之间保持着动态平衡,过程^[11, 17] 为: $\text{O}_2(\text{gas}) < = > \text{O}_2(\text{ads}) < = > \text{O}_2^-(\text{ads}) < = > \text{O}_2^{2-}(\text{ads}) < = > 2\text{O}^-(\text{ads}) < = > 2\text{O}_2^-(\text{lattice})$. 这些氧物种的作用各异. Hanber^[18] 认为,亲电的氧化物种 (O_2^- , O^- , O_2^{2-}) 进攻烃类分子引起深度氧化;亲核的氧物种 (O^{2-}) 插入活化的烃类分子中导致烃的选择性氧化. 罗继忠等^[19] 认为:在较低的温度下,多相催化的 ODE 反应占主要地位,高表面吸附氧浓度有利于反应;在较高的温度下,气相反应和多相 ODE 反应竞争,且

温度越高,气相反应的贡献越大;催化剂的相结构和表面氧物种的浓度是造成催化剂活性差异的主要因素.根据本文的表征结果,可以推断:在 ODE 反应中,不是单一的氧物种对乙烷的转化率和乙烯的选择性起决定性的作用,在不同的温度下各个氧物种各有其作用.在此反应体系中,在低温下起主导作用的是“非化学计量氧” (O_2^- 、 O^- 和 O_2^{2-});在高温下起主导作用的是晶格氧.

3 讨 论

通过 TPR、 O_2 -TPD-MS 和 XPS 对镍基催化剂中助剂 CeO_2 和 NiO/ γ - Al_2O_3 之间的相互作用及该反应体系的氧物种进行了探索,结果如下.

3.1 浸渍法制备的催化剂性能最佳,与 O_2 -TPD-MS 的脱附峰有较好的对应关系,低温和中温的吸附氧物种的脱附峰温和峰面积与催化反应活性有很好的对应关系,峰温越高,催化剂的选择氧化的最佳温度点也越高,峰面积越大,选择氧化的温度范围也越宽,催化剂的氧化选择性越好.

3.2 添加的 CeO_2 调变了活性组分在载体表面的分散度.从 TPR 的结果可知,添加 CeO_2 后提高了催化剂表面的镍物种的还原能力:催化剂的还原峰向低温方向位移,其中高分散于催化剂表面的微晶 NiO 的量明显增加了,该物种有利于催化剂的低温活性.但随着温度升高,该镍物种也易被还原,

这是催化剂高温性能不佳的原因之一;此外,当反应温度提高时,添加过量的 CeO_2 高会导致 CeO_2 烧结,或进入催化剂体相,或覆盖催化剂表面,从而失去与镍物种的相互作用,镍晶粒在催化剂表面聚集长大而使催化活性下降. XPS 的结果表明,添加 CeO_2 后 $\text{Ni}(2\text{p})$ 结合能向低能方向移动. 这说明 Ni^{2+} 和 CeO_2 之间发生了较强的相互作用,减弱了镍物种与载体 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的相互作用,也影响了活性组分在载体上的分布状态,即提高了镍物种在载体上的分散度.

3.3 添加的 CeO_2 影响了催化剂表面氧物种的分布. XPS 的结果表明,添加 CeO_2 后催化剂表面的氧物种发生了较大变化,氧物种的 $\text{O}(1\text{s})$ 结合能向低能方向移动,且经拟合发现催化剂表面的有利于 ODE 反应低温活性的晶格氧的相对浓度提高了,有利于乙烯选择性的非化学计量氧的相对浓度降低了. 索掌怀等^[20]认为,一方面, CeO_2 良好的储存与释放氧性能明显有利于烷烃的活化;另一方面, CeO_2 所具有的碱性有利于稀释催化剂的酸性、提高催化剂的碱性,从而减轻因催化剂的酸性过强而引起 C_2H_4 的深度氧化. 李振花等^[12]发现 CeO_2 负载量较高时, CeO_2 形成微晶颗粒,降低了催化活性,故而,高温下 CeO_2 的添加量过高对反应是不利的. 在 ODE 反应中,不同的温度下各个氧物种各有其作用,在低温下起主导作用的是“非化学计量氧”;在高温下起主导作用的是晶格氧.

参考文献:

- [1] Chen Tong (陈 铜), Li Wen-Zhao (李文钊), Yu Chun-Ying (于春英). *Acta. Phys. Chem. Sin.* (物理化学学报) [J], 1999, **15**(7): 613 ~ 618
- [2] Zhang X J, Liu J X, Jing Y, Xie Y Ch. *Appl. Catal. A* [J], 2003, **240**: 143 ~ 150
- [3] Zhang X J, Gong Y Q, Yu G, Xie Y Ch. *J. Mol. Catal. A; Chem.* [J], 2002, **180**: 293 ~ 298
- [4] Heracleous E, Lee A F, Wilson K, Lemonidou A A. *J. Catal.* [J], 2005, **231**: 159 ~ 171
- [5] Chen Tong (陈 铜), Li Wen-Zhao (李文钊), Yu Chun-Ying (于春英). *Chin. J. Catal.* (催化学报) [J], 1998, **19**(1): 37 ~ 41
- [6] Heracleous E, Lemonidou A A. *J. Catal.* [J], 2006, **237**: 175 ~ 189
- [7] Sun Jian (孙 建), Yu Lin (余 林), Hao Zhi-Feng (郝志峰), *et al. J. Mol. Catal. (China)* (分子催化.) [J], 2007, **21**(3): 209 ~ 214
- [8] Chen Tong (陈 铜), Li Wenzhao (李文钊), Yu Chunying (于春英). *Acta. Chim. Sin.* (化学学报) [J], 1999, **57**: 986 ~ 991
- [9] Casaletto M P, . Lisi L, G Mattogno. Patrono P, Pinzari F, Tuoppo G E. *Catal. Today* [J], 2004, **91/92**: 271 ~ 274
- [10] Jin Rong-Chao (金荣超), Chen Yan-Xin (陈燕馨), Li Wen-Zhao (李文钊), *et al. Acta. Phys. Chem. Sin.* (物理化学学报) [J], 1998, **14**(8): 737 ~ 741
- [11] Ji Tao (姬 涛), Deng Xin-Fa (董新法), Lin Wei-Ming (林维明). *Natural Gas Chem. Indus.* (天然气化工) [J], 2000, **25**(6): 23 ~ 25
- [12] Wang Hai-Tao (王海涛), Li Zhen-Hua (李振花), Tian Shu-Xun (田树勋), *et al. J. Fuel Chem. d Technol.* (燃烧化学学报) [J], 2004, **32**(4): 475 ~ 480
- [13] Chen Tong (陈 铜), Li Wen-Zhao (李文钊), Guy A. Martin, *et al. Chin. J. Catal.* (催化学报) [J], 2000, **21**(3): 204 ~ 208
- [14] Yu lihua (于丽华), Huang Wei (黄 伟), Xie Kechang (谢克昌). *Natural Gas Chem. Indus.* (天然气化工) [J], 2003, **28**(1): 26 ~ 30
- [15] Zhao Rigetu (照日格图), Li Wenzhao (李文钊), Roger Kieffer. *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化.) [J], 2002, **16**(4): 279 ~ 283
- [16] Ji Shengfu (季生福), Li Shuben (李树本), Xue Jinzhen (薛锦珍), *et al. J. Mol. Catal. (China)* (分子催化.) [J], 2000, **14**(2): 107 ~ 110
- [17] Niu Xueping (牛雪平), Yao Yiting (姚亦淳), hao Rongzhen (郝茂荣), *et al. J. Mol. Catal. (China)* (分子催化.) [J], 1999, **13**(1): 21 ~ 26
- [18] Haber J. Catalysis and surface chemistry of oxides. Proc. 8th Intern. Congr. Catal. Berlin 1984 [M], 285 ~ 103
- [19] Luo Jizhong (罗继忠), Wu Yanhua (吴延华), Zhu Yimin (朱毅敏), *et al. Advances in Catalysis Research; Proceedings of the 9th Chinese National Conference on Catalysis.* Beijing: Haichao Press (第九届全国催化化学会议论文集. 北京: 海潮出版社) [M], 1998. 775
- [20] Jin Mingshan (金明善), Suo Zhanghuai (索掌怀), Xu Xiufeng (徐秀峰), *et al. Natural Gas Chem. Indus.* (天然气化工) [J], 2003, **28**(2): 19 ~ 22

Study of Oxygen Species on CeO₂-NiO/Al₂O₃ for Oxidative Dehydrogenation of Ethane to Ethylene

YU Lin^{1*}, SUN Jian², SUN Ming¹, HAO Zhi-feng¹, FANG Yi-wen²

(1. *Faculty of Chemical Engineering and Light Industry, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China;*

2. *Department of Chemistry, Shantou University, Shantou 515063, China*)

Abstract: Oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene (ODE) was investigated over Ni-based catalyst. The results showed that the catalyst prepared by impregnation has the best catalytic performance. Introduction of CeO₂ by impregnation favors the increase of catalytic activity at lower temperature. Characterization of O₂-TPD-MS, TPR and XPS revealed that the non-stoichiometric oxygen species (O₂⁻, O⁻ and O₂²⁻) played a critical role in the catalyst activity at relative low temperature, while the surface lattice oxygen species dominated at relative high temperature; The loading of CeO₂ reduced the reaction between NiO and γ -Al₂O₃, promoted the distribution of Ni species on the carrier, thus the amount of highly-distributed NiO microcrystalline which benefited the lower temperature activity was enhanced. Also CeO₂ influenced the distribution of surface oxygen species, which mean that the relative content of surface lattice oxygen was increased; however the content of non-stoichiometric oxygen was decreased.

Key words: Ethane; Oxidative dehydrogenation; Ethane; Ni-based catalyst; Oxygen species