

SBA-15 负载高分散纳米 NiO 的丙烷氧化脱氢制丙烯催化性能

鲁怀乾 石磊 何冲 翁维正* 黄传敬 万惠霖*

(厦门大学, 固体表面物理化学国家重点实验室, 醇醚酯化工清洁生产国家工程实验室, 化学化工学院化学系, 福建 厦门 361005)

摘要: 采用浸渍法通过改变焙烧气氛制备了系列 NiO/SBA-15 ($w_{\text{NiO}}=20\%$) 催化剂, 并考察了催化剂的丙烷氧化脱氢(ODHP)反应性能. 实验结果表明, 与在静止和流动空气中焙烧的催化剂相比, 在 1%NO/He ($V_{\text{NO}}/V_{\text{He}}=1:99$) 气氛中焙烧的 NiO/SBA-15-NO 具有优异的低温丙烷氧化脱氢制丙烯性能, 在 350 °C 时, 丙烷的转化率和丙烯收率分别约达 29% 和 13%. 反应温度升至 450 °C 时, 丙烯的选择性仍保持在 45% 左右. X 射线粉末衍射(XRD)和透射电镜(TEM)测试结果表明, 1%NO/He 气氛可有效抑制焙烧过程中 NiO 纳米颗粒的团聚, 使 NiO 物种分散于 SBA-15 的孔道中. H_2 -程序升温还原(H_2 -TPR)和 O_2 -程序升温脱附(O_2 -TPD)测试结果表明, 随着 NiO 在 SBA-15 上分散度的提高, 催化剂的抗还原性增强, ODHP 活性氧物种 O⁻ 的含量增加, 进而使 1%NO/He 气氛中焙烧的 NiO/SBA-15-NO 在较宽的温度范围内(350–450 °C)均具有良好的丙烯选择性, 并显著提高了催化剂的低温活性.

关键词: NiO/SBA-15; 丙烷; 氧化脱氢; 丙烯; 焙烧气氛
中图分类号: O643

Highly-Dispersed NiO Nanoparticles on SBA-15 for Oxidative Dehydrogenation of Propane to Propylene

LU Huai-Qian SHI Lei HE Chong WENG Wei-Zheng*
HUANG Chuan-Jing WAN Hui-Lin*

(State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, National Engineering Laboratory for Green Chemical Productions of Alcohols, Ethers and Esters, Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian Province, P. R. China)

Abstract: A series of NiO/SBA-15 ($w_{\text{NiO}}=20\%$) catalysts were prepared by impregnating SBA-15 with an aqueous solution of nickel nitrate followed by calcining under three different atmospheres. The resulting materials were studied with regard to the oxidative dehydrogenation of propane (ODHP) to propylene. Compared to the catalysts calcined under either static or moving air, the NiO/SBA-15-NO catalyst calcined under flowing 1% NO/He ($V_{\text{NO}}/V_{\text{He}}=1:99$) atmosphere demonstrated greater activity for this reaction at low temperature. Propylene yield of ~13% with propane conversion of ~29% was obtained at 350 °C and the propylene selectivity remained at about 45% even when the reaction temperature was raised to 450 °C. X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), H_2 -temperature program reduction (H_2 -TPR), and O_2 -temperature program desorption (O_2 -TPD) characterizations were used to investigate the

Received: May 25, 2012; Revised: July 9, 2012; Published on Web: July 9, 2012.

*Corresponding authors. WENG Wei-Zheng, Email: wzweng@xmu.edu.cn; Tel: +86-592-2185192.

WAN Hui-Lin, Email: hlwan@xmu.edu.cn; Tel: +86-592-2186569.

The project was supported by the National Key Basic Research Program of China (973) (2010CB732303), National Natural Science Foundation of China (21173173, 21073148, 21033006), Program for Innovative Research Team of the Ministry of Education of China (IRT1036), and Key Scientific Project of Fujian Province, China (2009HZ0002-1).

国家重点基础研究发展计划(973) (2010CB732303), 国家自然科学基金(21173173, 21073148, 21033006), 教育部创新团队项目(IRT1036)和福建省重大科技专项(2009HZ0002-1)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

intrinsic differences between these NiO/SBA-15 catalysts. It was found that NiO species in the catalyst calcined under 1%NO/He atmosphere were highly dispersed inside the mesopores of SBA-15. With the increasing of NiO dispersion on the support, the quantity of NiO species with a reduction temperature above 450 °C increased significantly. In addition, the density of O⁻ species on the catalyst calcined under 1%NO/He was much higher than that in the case of the other two samples. These factors are responsible for the superior performance of the NiO/SBA-15-NO catalyst for the ODHP reaction over the temperature range 350 to 450 °C.

Key Words: NiO/SBA-15; Propane; Oxidative dehydrogenation; Propylene; Calcination atmosphere

1 引言

丙烷氧化脱氢(ODHP)制丙烯($C_3H_8 + 1/2O_2 \rightarrow C_3H_6 + H_2O$, $\Delta H_{298}^0 = -118 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)是低碳烷烃优化利用的重要途径之一. 近年来随着全世界对于丙烯需求日益增长, 该过程越来越受到人们的关注.¹⁻⁵ 与丙烷无氧脱氢制丙烯($C_3H_8 \rightarrow C_3H_6 + H_2$, $\Delta H_{298}^0 = 124 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)相比, ODHP 是一个放热反应, 具有反应温度低、不受热力学平衡限制、催化剂不需要反复再生等优点.^{6,7} 但由于丙烯最弱的 C-H 键键能(360.7 kJ·mol⁻¹)与丙烷最弱的 C-H 键键能(401.3 kJ·mol⁻¹)差距较大, 反应产物容易被分子氧深度氧化生成 CO₂,⁸ 降低了丙烯的选择性. 因此降低反应温度, 抑制丙烷的深度氧化和裂解, 对于提高丙烯的选择性具有重要意义.

纳米尺度的 NiO 具有优良的低温(<500 °C)烷烃氧化脱氢催化性能,⁹⁻¹¹ 但其在反应条件下容易被还原和烧结, 导致催化剂失活. 通过在 NiO 中添加 Ti、Ce 或 Zr 等第二组分可增强其抗还原能力, 进而提高纳米 NiO 的 ODHP 活性和稳定性.¹²⁻¹⁷ 研究表明将 NiO 负载于 Al₂O₃ 和 SiO₂ 等载体表面也有助于提高其抗还原性.¹⁸⁻²⁰ 近期 Li 等²¹ 以十二烷基硫酸钠为模板剂制备了具有蠕虫状孔道的介孔 NiO 并用于 ODHP 反应. 与纳米 NiO 相比, 介孔 NiO 具有更好的抗高温还原性, 同时介孔 NiO 固有的丰富的介孔孔道也有利于反应过程中的传质和传热, 因此在较宽的温度范围内均表现出良好 ODHP 反应性能. 可以预期, 将 NiO 高度分散于大比表面积的介孔硅基分子筛上也可显著改善其 ODHP 性能. 这一方面是由于 NiO 与 SiO₂ 之间的相互作用, 有利于改善 NiO 纳米颗粒的抗还原和抗烧结性能,¹⁸ 另一方面介孔分子筛规则的孔道结构和 SiO₂ 的化学惰性有利于传质、传热和产物丙烯的脱附. 但该催化剂的局限在于当 NiO 负载量较低时, 催化剂的活性不佳, 在较

高的负载量下, NiO 纳米颗粒则易在焙烧的过程中通过在载体表面的迁移而烧结, 导致催化剂的 ODHP 性能迅速下降, 故迄今为止尚未见到负载型 NiO 基催化剂用于 ODHP 反应的报道. 近期 de Jong 等^{22,23} 报道了以 1%NO/He ($V_{\text{NO}}/V_{\text{He}}=1:99$)为焙烧气氛制备 SBA-15 负载的纳米 NiO 催化剂. 研究表明 1% NO/He 气氛有助于降低硝酸镍前驱体在升温过程的分解速率, 进而抑制 NiO 物种的烧结和团聚, 在较高的负载量下仍可使 NiO 以较小的纳米颗粒高度分散于载体表面. 本文以 SBA-15 为载体, 以 1% NO/He 为焙烧气氛制备了高分散的 NiO/SBA-15 ($w_{\text{NiO}}=20\%$)催化剂, 并将其用于 ODHP 反应. 通过对催化剂结构、表面性质的表征以及与在静止和流动空气中焙烧所得催化剂的对比, 讨论了高分散 NiO/SBA-15 催化剂的构效关系.

2 实验部分

2.1 催化剂的制备

SBA-15 的制备: 参照文献²⁴方法, 将 8.0 g P123 (聚环氧乙烯-聚环氧丙烯-聚环氧乙烯三嵌段共聚物, EO₂₀PO₇₀EO₂₀, AR, $M=5800$, Aldrich)溶解于 300 mL 2 mol·L⁻¹ 的盐酸水溶液, 加入 21.5 mL 正硅酸四乙酯 (TEOS, AR, 国药集团化学试剂有限公司), 继续在 80 °C 水浴中反应 24 h, 而后将上述混合物转入聚四氟乙烯内衬的水热反应釜, 在 100 °C 老化 24 h. 所得白色固体用去离子水充分洗涤后在 100 °C 烘干 12 h, 再于 550 °C 焙烧 6 h 去除有机模板剂得到 SBA-15.

采用浸渍法制备 NiO/SBA-15 ($w_{\text{NiO}}=20\%$)催化剂. SBA-15 载体在 110 °C 真空干燥 4 h, 冷却至室温后将其浸渍于计量的 4 mol·L⁻¹ Ni(NO₃)₂·6H₂O (AR, 国药集团化学试剂有限公司)水溶液中, 于 80 °C 水浴中缓慢搅拌蒸干后, 所得固体在 120 °C 干燥 12 h.

干燥后的样品分别在下列条件下以 $1\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率升温至 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, 焙烧 3 h 制得催化剂样品. (1) 置于加盖的坩埚中焙烧, 记为 NiO/SBA-15-Air(S). (2) 在流速为 $90\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的空气气流中焙烧, 记为 NiO/SBA-15-Air(F). (3) 在流速为 $90\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的 $1\%\text{NO}/\text{He}$ 气流中焙烧, 记为 NiO/SBA-15-NO. 所得催化剂样品经压片、粉碎后筛取 60–80 目的颗粒备用. 常规 NiO 样品由 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (AR, 国药集团化学试剂有限公司) 在马弗炉中以 $1\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温至 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 焙烧 3 h 后制得, 经压片、粉碎后筛取 60–80 目的颗粒备用.

2.2 催化剂的表征

X 射线粉末衍射 (XRD) 实验在 Panalytical X'pert Pro 型 X 射线粉末衍射仪(荷兰)上进行. 采用石墨单色器滤光, $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=0.15406\text{ nm}$) 作为辐射源, 管电压 40 kV , 管电流 30 mA , 扫描步长为 0.0167° . 小角 XRD 扫描范围为 $0.5^{\circ}\text{--}5^{\circ}$, 每步时间为 2 s . 常规 XRD 扫描范围为 $30^{\circ}\text{--}90^{\circ}$, 每步时间为 20 s . 各催化剂样品上 NiO 的平均粒径根据 NiO(200) 晶面衍射峰的半峰宽采用 Scherrer 公式计算得到:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}$$

其中, D 为晶粒的平均粒径(nm), 常数 k 取 0.89; λ 为入射波长 0.15406 nm ; θ 为衍射角度; β 为晶粒因子函数的半高宽, 单位为弧度, $\beta = \beta_0 + \beta_s$, β_0 为实验中实测的半峰宽, β_s 为仪器展宽.

催化剂的比表面积、孔容和孔分布在 Micromeritics Tristar 3000 型物理吸附仪(美国)上测定. 以氮气为吸附质, 吸附温度为 $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$, 催化剂用量约 0.10 g . 测试前, 样品先在 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 抽空处理 6 h. 比表面积采用 BET 方法计算, 孔径分布根据脱附曲线采用 BJH 方法计算.

催化剂的透射电镜(TEM)表征在 Philips FEI Tecnai 30 型透射电镜(荷兰)上进行, 加速电压为 300 kV . 测试前, 样品经研磨和超声分散(乙醇为分散剂)后, 用喷有碳膜的铜网捞取悬浮液制样.

X 射线光电子能谱(XPS)测试在 PHI Quantum 2000 Scanning ESCA Microprobe 型能谱仪(美国)上进行. 测试时以 $\text{Al-K}\alpha$ 为 X 射线辐射源, 以表面污染碳的 $\text{C } 1s$ 结合能($E_b=284.8\text{ eV}$)为内标校正其他元素的结合能. 通过积分求出各元素特征谱的峰面积, 除以灵敏度因子, 计算得到催化剂表面各元素的组成.

H_2 -程序升温还原(H_2 -TPR)实验在自行搭建的 TPR-气相色谱(GC-950, 上海海欣气相色谱仪器有限公司)装置上进行. 以热导检测器(TCD)为检测器, H_2/Ar ($V_{\text{H}_2}:V_{\text{Ar}}=5:95$)混合气为载气($20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$)和还原气, O_2/Ar ($V_{\text{O}_2}:V_{\text{Ar}}=5:95$)混合气为氧化气, 催化剂用量 50.0 mg (60–80 目). 实验前催化剂先在 O_2/Ar 混合气中 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 处理 1 h, 降至室温后切入 H_2/Ar 混合气吹扫至基线平稳, 再从室温开始以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率进行程序升温还原, 终止温度为 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$. 以液氮调制的乙醇固-液混合物为冷阱除去还原过程中生成的 H_2O .

催化剂的 O_2 -程序升温脱附(O_2 -TPD-MS)实验在 Micromeritics AutoChem II 2920 型全自动化学吸附仪(美国)上进行. 以高纯 He (99.999%)为载气, O_2/He ($V_{\text{O}_2}:V_{\text{Ar}}=1:4$)混合气为吸附气和氧化气, 催化剂用量为 0.10 g . 采用 Hiden Analytical QIC-20 型质谱仪(英国)在线检测脱附 O_2 ($m/e=32$)的质谱信号. 实验前催化剂先在 O_2/He 混合气中 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 处理 1 h, 待温度降至 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后切入高纯 He ($20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$)吹扫 1 h, 再从 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 开始以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率进行程序升温脱附, 终止温度为 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$.

2.3 催化剂的性能评价

催化剂性能评价在固定床石英微型反应器中进行, 石英管的内径约为 5 mm , 采用自制的电炉加热, 控温热电偶紧贴于石英管外部, 其测温端与催化剂床层中部对齐. 催化剂用量为 0.10 g , 反应原料气组成为 $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2/\text{N}_2$, 体积比为 $1:1:4$, 反应空速(GHSV)为 $12000\text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$.

反应尾气由气相色谱仪(GC-950, 上海海欣气相色谱仪器有限公司)在线分析. 以 TCD 为检测器, 采用涂覆了角鲨烷的 Al_2O_3 柱和碳分子筛柱分析 C_3H_8 、 C_3H_6 、 C_2H_4 、 C_2H_6 、 CH_4 、 CO 和 CO_2 . 以氢火焰离子化检测器(FID)为检测器, 采用 GDX-103 色谱柱分析乙醛、丙烯醛、丙醛和丙酮等含氧有机物. 反应尾气的管道辅以加热带, 使其在进入 FID 取样阀前保持在 $125\text{ }^{\circ}\text{C}$, 以防反应产物冷凝. 通过 FID 检测器取样阀后的尾气经冰水混合物冷阱除去其中的 H_2O 和含氧有机物, 再进入 TCD 的取样阀采样分析.

3 结果与讨论

3.1 催化剂的丙烷氧化脱氢性能

不同气氛下焙烧所得 NiO/SBA-15 催化剂的丙烷氧化脱氢制丙烯性能见图 1. 由图 1A 可知, 在

350 °C时各催化剂的丙烯选择性均比较接近, 但丙烷转化率的差别较大. 在静态空气中焙烧的NiO/SBA-15-Air(S)上, 丙烷的转化率和丙烯收率仅分别为2.4%和1.1%, 相同反应条件下, 于1%NO/He气流中焙烧的NiO/SBA-15-NO上丙烷的转化率和丙烯收率分别可达约29%和13%. 这一结果优于目前文献中已报道的Ti-Ni-O, Ni-Zr-O和Ce-Ni-O等体系.¹⁴⁻¹⁶ 与介孔氧化镍催化剂相比, 后者在450 °C时才能获得相近的丙烯收率.²¹ 不同样品上丙烷转化率随温度的变化如图1B所示, 随着温度的升高, NiO/SBA-15-Air(S)和NiO/SBA-15-Air(F)上丙烷的转化率逐渐增大, 而NiO/SBA-15-NO上丙烷的转化率基本保持不变. 在350–450 °C温度区间内, 当反应温度相同时, 三种催化剂上丙烷转化率(C)的顺序为 $C_{\text{NiO/SBA-15-Air(S)}} < C_{\text{NiO/SBA-15-Air(F)}} < C_{\text{NiO/SBA-15-NO}}$. 随温度的升

高, NiO/SBA-15-Air(S)和NiO/SBA-15-Air(F)上丙烯的选择性均出现不同程度的下降, 而NiO/SBA-15-NO上丙烯选择性变化不大, 在450 °C时仍保持在45%左右(图1C).

3.2 催化剂的表征

催化剂的小角XRD和常规XRD图见图2. 由图2A可知, 经500 °C焙烧后的样品均出现SBA-15的特征 d_{100} 衍射峰, 表明负载NiO后的样品仍保持了SBA-15所固有的有序结构. 各个催化剂的常规XRD图上均可检测出位于 $2\theta=37.2, 43.3, 62.8^\circ$ 的衍射峰, 分别归属于NiO的(111)、(200)和(220)晶面的特征衍射峰, 但不同样品上NiO衍射峰的强度不同. 与其他两个样品相比, NiO/SBA-15-NO的衍射峰明显宽化. Scherrer公式的计算结果表明, NiO/SBA-15-NO中NiO颗粒的平均粒径仅为4 nm, 而在

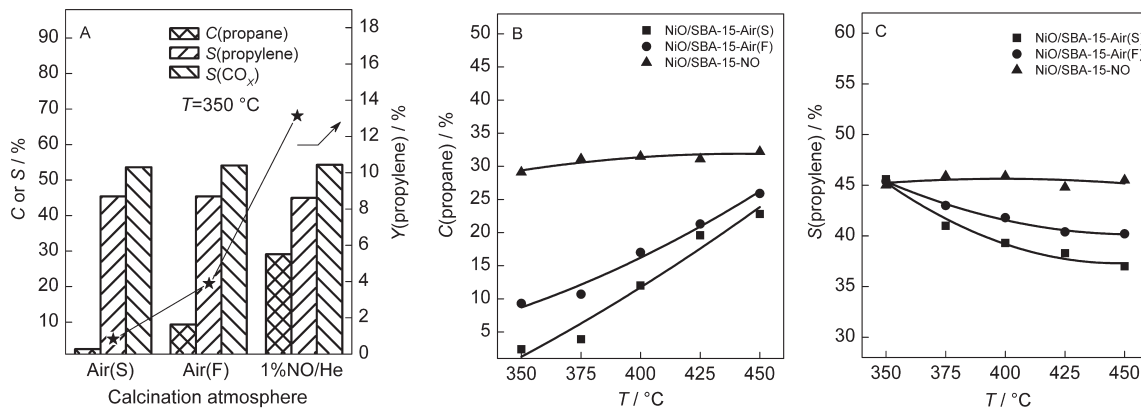


图1 不同气氛焙烧的NiO/SBA-15催化剂的ODHP性能

Fig.1 ODHP performance of the NiO/SBA-15 catalysts calcined under different atmospheres

C: conversion, S: selectivity, Y: yield; catalysts calcined under static air, flowing air, and flowing 1%NO/He ($V_{\text{NO}}/V_{\text{He}}=1:99$) mixture are denoted as NiO/SBA-15-Air(S), NiO/SBA-15-Air(F), and NiO/SBA-15-NO, respectively. reaction conditions: $m(\text{catalyst})=0.10$ g, gas hourly space velocity (GHSV)=12000 mL·g⁻¹·h⁻¹, $I(\text{C}_3\text{H}_8)/I(\text{O}_2)/I(\text{N}_2)=1:1:4$; the data were collected after 30 min on stream;

ODHP: oxidation dehydrogenation of propane

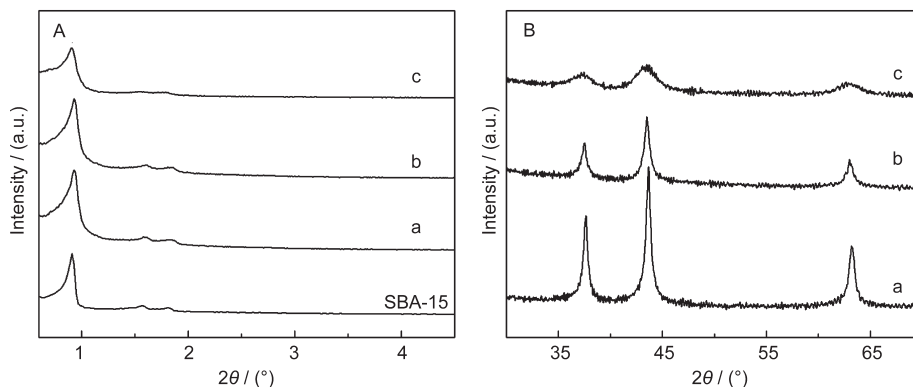


图2 不同气氛焙烧的NiO/SBA-15催化剂的小角(A)和宽角(B) XRD图

Fig.2 Small-angle (A) and wide-angle (B) X-ray diffraction (XRD) patterns of the NiO/SBA-15 catalysts calcined under different atmospheres

(a) NiO/SBA-15-Air(S); (b) NiO/SBA-15-Air(F); (c) NiO/SBA-15-NO

静态和流动空气中焙烧所得催化剂上 NiO 的平均粒径分别为 19 和 10 nm. Wu 等¹⁴在研究 Ti-Ni-O 体系上 ODHP 反应时发现, 在相同的条件下, 具有较小粒径的纳米 NiO 的丙烷转化率远高于粒径较大的 NiO 颗粒, 这与本文的实验结果是一致的.

表 1 给出了各个催化剂的比表面积、孔容和平均孔径等数据. 与 SBA-15 相比, 负载 NiO 后样品的比表面积、孔容和孔径都出现不同程度的下降. 由图 3B 的等温吸脱附曲线可以看出, 所有样品均显示了典型的 IV 型吸脱附等温线和 H1 型滞后环. 相比于载体 SBA-15, 负载 NiO 后, 催化剂样品的毛细凝聚起始压力减小, 同时显示出在较宽相对压力范围内扁平的滞后环, 这可能是由于负载的 NiO 纳米颗粒的阻塞作用, 形成了孔径较小的孔道(即“墨水瓶”形孔道),²⁵ 图 3A 中 b, c 和 d 等样品上出现的两种孔径分布也证明了这一点.

催化剂的 TEM 照片如图 4 所示. 图 4a 中可以明显观察到大片黑色区域(图中的圆圈区域), 表明于静止空气中焙烧所得 NiO/SBA-15-Air(S) 催化剂上 NiO 物种发生了明显的团聚. 当焙烧气氛改为流动空气时, NiO 物种的团聚得到了一定程度的改善(图中箭头所指示的区域), 但是 NiO 物种在 SBA-15 上的分布仍不太均匀. 从 NiO/SBA-15-NO 的 TEM 照片可以看出, 焙烧气氛改为 1%NO/He 后, NiO 物种在 SBA-15 上的分散状况得以明显改善, 这与 XRD 的表征结果也是一致的. de Jong 等²²采用原位 XRD

表 1 SBA-15 和不同气氛焙烧的 NiO/SBA-15 催化剂的物理性质和 XPS 表征结果

Table 1 Physical properties and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) results of SBA-15 and the NiO/SBA-15 catalysts calcined under different atmospheres

Sample	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_p/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	D_{BHV}/nm	$n_{\text{Ni}}/n_{\text{Si}}^a$
SBA-15	650	0.91	5.7	-
NiO/SBA-15-Air(S)	358	0.47	5.4	0.056
NiO/SBA-15-Air(F)	408	0.59	5.4	0.100
NiO/SBA-15-NO	443	0.60	5.1	0.027

^a Ni/Si molar ratio of the samples calculated from XPS results

和热重-质谱(TG-MS)分析等手段研究了不同气氛中 SBA-15 负载硝酸镍的分解过程, 结果表明采用 1%NO/He 为焙烧气氛可以消除分解过程中产生的氧自由基, 降低硝酸盐的分解速率, 从而抑制 NiO 纳米粒子的烧结, 制得高分散的 NiO/SBA-15 催化剂. 根据 XPS 的分析结果, 可以算出各 NiO/SBA-15 催化剂表面的 Ni/Si 比(表 1). 由计算结果可知, NiO/SBA-15-NO 表面的 Ni/Si 比远小于在其他两种气氛中焙烧所得到的催化剂, 表明在 1%NO/He 气氛中焙烧有助于使硝酸镍在 SBA-15 的孔道内部分解,²³ 并可有效抑制分解后的 NiO 纳米颗粒向孔道外部迁移, 阻止了 NiO 物种的团聚, 进而显著提高 NiO 物种的分散度.

NiO 基催化剂的抗还原性对其烷烃氧化脱氢性能有着重要影响. Ducarme 和 Martin²⁶在研究 NiO 基催化剂上乙烷的氧化脱氢反应时发现, 当反应处于稳态时, 催化剂中绝大部分的 Ni 处于氧化态(Ni^{2+}),

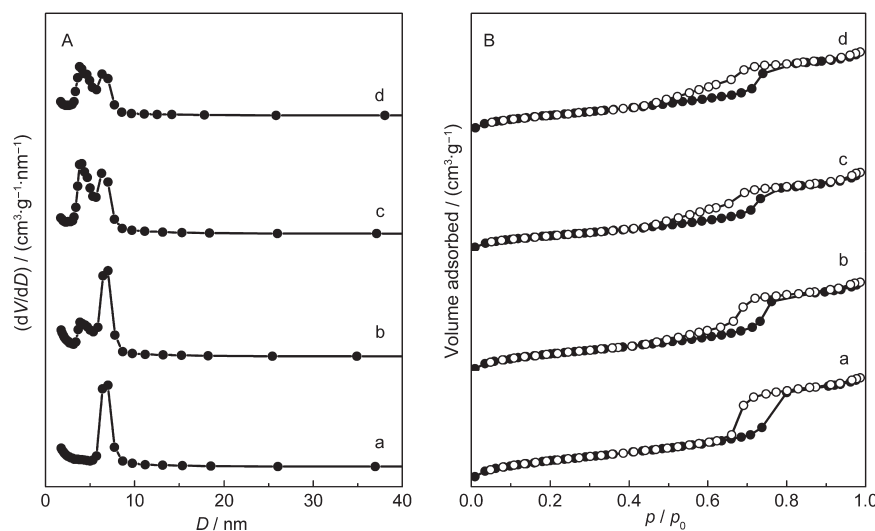


图 3 SBA-15 和不同气氛焙烧的 NiO/SBA-15 的孔径分布(A)和 N₂ 吸附-脱附等温线(B)

Fig.3 Pore size distribution (A) and N₂ adsorption-desorption isotherms (B) of SBA-15 and NiO/SBA-15 catalysts calcined under different atmospheres

(a) SBA-15; (b) NiO/SBA-15-Air(S); (c) NiO/SBA-15-Air(F); (d) NiO/SBA-15-NO

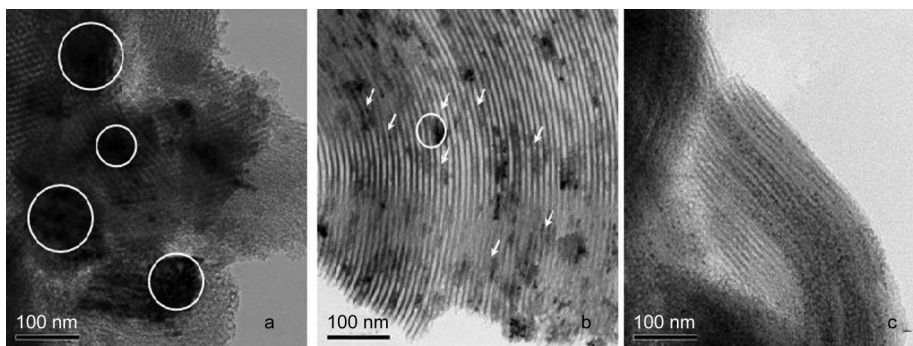


图4 不同气氛焙烧的NiO/SBA-15催化剂的TEM照片

Fig.4 Transmission electron microscopy (TEM) images of the NiO/SBA-15 catalysts calcined under different atmospheres

(a) NiO/SBA-15-Air(S); (b) NiO/SBA-15-Air(F); (c) NiO/SBA-15-NO

一旦有少量的 Ni^{2+} 被还原生成Ni单质(Ni^0), 乙烯的选择性迅速降为零. 为了进一步探明不同气氛下焙烧样品的抗还原性能, 对相关催化剂进行了 H_2 -TPR表征, 结果如图5所示. 由图可知催化剂的 H_2 -TPR图中均出现了两个还原峰, 通过与常规NiO的 H_2 -TPR图对比, 可将低温(约 370°C)还原峰归属为体相NiO的还原, 参照相关文献²⁷⁻²⁹ 可将位于约 580°C 的还原峰归属为与SBA-15具有较强相互作用的NiO物种的还原. 从图中可以看出, NiO/SBA-15上高温还原峰的面积随NiO粒径的减小而增大, 说明在1% NO/He中焙烧所得到的催化剂上与SBA-15具有较强相互作用的NiO物种的数量显著多于在其他两种气氛中焙烧所得的催化剂, 这与XRD和TEM等表征所得到的NiO/SBA-15-NO样品上NiO物种分散度高于NiO/SBA-15-Air(S)和NiO/SBA-15-Air(F)的结论也是一致的.

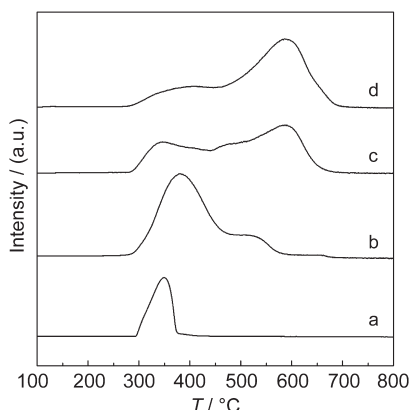


图5 NiO和不同气氛焙烧的NiO/SBA-15催化剂的 H_2 -TPR图

Fig.5 H_2 -temperature program reduction (H_2 -TPR) profiles of the NiO and NiO/SBA-15 catalysts calcined under different atmospheres

(a) NiO; (b) NiO/SBA-15-Air(S); (c) NiO/SBA-15-Air(F);
(d) NiO/SBA-15-NO

为了获得不同气氛焙烧的NiO/SBA-15上氧物种的相关信息, 探明催化剂丙烷氧化脱氢性能差异的本质, 我们对相关样品进行了 O_2 -TPD-MS表征, 所得结果见图6. NiO中的非化学计量氧物种主要为 O^- 和 O_2^- , 这些亲电性氧物种能够在低温下有效地活化烷烃分子. Chen等^{30,31}采用 O_2 -TPD-MS和脉冲反应等手段研究了NiO催化剂上乙烷氧化脱氢反应的活性氧物种, 结果表明 O^- 比 O_2^- 和 O^{2-} (晶格氧)具有更高的乙烯选择性, 一旦催化剂上的非化学计量氧耗尽并动用了NiO的晶格氧, 就会发生裂解和深度氧化反应. 如图6所示, 常规NiO的 O_2 -TPD-MS图上只出现一个位于 700°C 的脱附峰, 可将其归属为NiO晶格氧的脱附, 这与Zhang³²和Turkey³³等的实验结果一致. 将NiO负载于SBA-15上后, 除了位于 700°C 附近的晶格氧脱附峰外, 还可以观察到位于 180 和 400°C 附近的脱附峰, 它们源于NiO中非

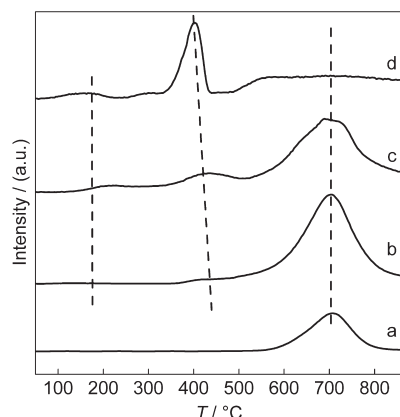


图6 NiO和不同气氛焙烧NiO/SBA-15催化剂的 O_2 -TPD-MS谱图

Fig.6 O_2 -temperature program desorption-mass spectrum (O_2 -TPD-MS) profiles of the NiO and NiO/SBA-15 catalysts calcined under different atmospheres

(a) NiO; (b) NiO/SBA-15-Air(S); (c) NiO/SBA-15-Air(F);
(d) NiO/SBA-15-NO

化学计量氧的脱附,其中位于180 °C附近的脱附峰归属为O₂的脱附,位于400 °C附近的脱附峰归属为O⁻的脱附.³⁴

从图6中可以看出,SBA-15负载的NiO催化剂上位于180 °C附近的O₂脱附峰面积均很小,随着NiO粒径的减小,位于400 °C附近的O⁻脱附峰面积逐渐增大,且峰温向低温方向移动,表明随NiO物种在SBA-15上分散程度的提高,催化剂上O⁻物种的含量逐渐增大.结合图1的催化剂性能评价结果可以看出,在相同的反应条件下,NiO/SBA-15上的丙烷转化率与其O₂-TPD图中O⁻脱附峰的面积呈顺变关系;在丙烯选择性基本相同的情况下(如350 °C),催化剂上O⁻物种的数量越多,丙烷的转化率也越高.据此可以合理地推断O⁻是NiO/SBA-15催化剂上丙烷氧化脱氢制丙烯反应的活性氧物种,这与Li等²¹得出的结论也是一致的.

4 结论

通过改变焙烧气氛制备了高分散的NiO/SBA-15催化剂,并考察了其ODHP反应性能.与在静止和流动空气中焙烧的催化剂相比,1%NO/He气氛中焙烧的NiO/SBA-15-NO表现出更为优异的低温ODHP性能.在350 °C时,NiO/SBA-15-NO上丙烷的转化率和丙烯收率分别可达约29%和13%,且该催化剂在较宽的温度范围内均表现出良好的ODHP性能,450 °C时丙烯选择性仍保持在45%左右.NiO/SBA-15-NO催化剂优良的ODHP性能可以归结为以下两个原因:(1)催化剂的介孔结构有利于反应过程中的传质和传热以及抑制丙烯的深度氧化;(2)以1%NO/He为焙烧气氛可有效抑制NiO纳米颗粒在焙烧过程中的团聚,使NiO物种高分散于SBA-15的孔道中.NiO分散度的提高不仅有助于增强催化剂的抗还原性,也使得催化剂上O⁻物种的含量显著增加,而O⁻是ODHP反应的活性氧物种,能够在低温下有效活化丙烷,在保持较高丙烯选择性的同时可显著提高丙烷的转化率.

References

- (1) Kung, H. H. *Adv. Catal.* **1994**, *40*, 1. doi: 10.1016/s0360-0564(08)60655-0
- (2) Chao, Z. S.; Ruckenstein, E. *J. Catal.* **2004**, *222*, 17. doi: 10.1016/j.jcat.2003.11.004
- (3) Cavani, F.; Trifiro, F. *Catal. Today* **1995**, *24*, 307. doi: 10.1016/0920-5861(95)00051-G
- (4) Liu, Y. M.; Cao, Y.; Yi, N.; Feng, W. L.; Dai, W. L.; Yan, S. R.; He, H. Y.; Fan, K. N. *J. Catal.* **2004**, *224*, 417. doi: 10.1016/j.jcat.2004.03.010
- (5) Chen, K. D.; Xie, S. B.; Bell, A. T.; Iglesia, E. *J. Catal.* **2001**, *198*, 232. doi: 10.1006/jcat.2000.3125
- (6) Guerrero-Pérez, M. O.; Bañares, M. A. *Catal. Today* **2006**, *113*, 48. doi: 10.1016/j.cattod.2005.11.009
- (7) Argyle, M. D.; Chen, K. D.; Resini, C.; Krebs, C.; Bell, A. T.; Iglesia, E. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 2345. doi: 10.1021/jp030989m
- (8) Cassidy, F. E.; Hodnett, B. K. *CATTECH* **1998**, *2*, 173.
- (9) Heracleous, D. E.; Lemonidou, A. A. *J. Catal.* **2010**, *270*, 67. doi: 10.1016/j.jcat.2009.12.004
- (10) Heracleous, D. E.; Lemonidou, A. A. *J. Catal.* **2006**, *237*, 162.
- (11) Nakamura, K.; Miyake, T.; Konishi, T.; Suzuki, T. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, *260*, 144. doi: 10.1016/j.molcata.2006.06.058
- (12) Boizumault-Moriceau, P.; Pennequin, A.; Grzybowska, B.; Barboux, Y. *Appl. Catal. A: Gen.* **2003**, *245*, 55. doi: 10.1016/S0926-860X(02)00611-7
- (13) Liu, Y. M.; Wang, L. C.; Chen, M.; Xu, J.; Cao, Y.; He, H. Y.; Fan, K. N. *Catal. Lett.* **2009**, *130*, 350. doi: 10.1007/s10562-009-9977-z
- (14) Wu, Y.; He, Y. M.; Chen, T.; Weng, W. Z.; Wan, H. L. *Appl. Surf. Sci.* **2006**, *252*, 5220. doi: 10.1016/j.apsusc.2005.08.002
- (15) He, Y. M.; Wu, Y.; Chen, T.; Weng, W. Z.; Wan, H. L. *Catal. Commun.* **2006**, *7*, 268. doi: 10.1016/j.catcom.2005.09.015
- (16) Wang, C. C.; Li, J. H.; Sun, Y. F.; Zhu, X. Q.; Huang, C. J.; Weng, W. Z.; Wan, H. L. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2011**, *27*, 2421. [汪彩彩, 李建辉, 孙毅飞, 朱晓权, 黄传敬, 翁维正, 万惠霖. 物理化学学报, **2011**, *27*, 2421.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20110932
- (17) Li, J. H.; Wang, C. C.; Huang, C. J.; Weng, W. Z.; Wan, H. L. *Catal. Lett.* **2010**, *137*, 81. doi: 10.1007/s10562-010-0333-0
- (18) He, S. F.; Wu, H. M.; Yu, W. J.; Mo, L. Y.; Lou, H.; Zheng, X. M. *Int. J. Hydrog. Energy* **2009**, *34*, 839.
- (19) Tomiyama, S.; Takahashi, R.; Sato, S.; Sodesawa, T.; Yoshida, S. *Appl. Catal. A: Gen.* **2003**, *241*, 349. doi: 10.1016/S0926-860X(02)00493-3
- (20) Song, Y. Q.; Liu, H. M.; Liu, S. Q.; He, D. H. *Energy Fuels* **2009**, *23*, 1925. doi: 10.1021/ef800954a
- (21) Li, J. H.; Wang, C. C.; Huang, C. J.; Sun, Y. F.; Weng, W. Z.; Wan, H. L. *Appl. Catal. A: Gen.* **2010**, *382*, 99. doi: 10.1016/j.apcata.2010.04.034
- (22) Sietsma, J. R. A.; Friedrich, H.; Broersma, A.; Versluijs-Helder, M.; Jos van Dillen, A. J.; de Jongh, P. E.; de Jong, K. P. *J. Catal.* **2008**, *260*, 227. doi: 10.1016/j.jcat.2008.10.007
- (23) Sietsma, J. R. A.; Meeldijk, J. D.; den Breejen, J. P.; Versluijs-Helder, M.; Jos van Dillen, A. J.; de Jongh, P. E.; de Jong, K. P. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2007**, *46*, 4547. doi: 10.1002/anie.200700608
- (24) Zhao, D. Y.; Feng, J. L.; Huo, Q. S.; Melosh, N.; Fredrickson,

- G. H.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. *Science* **1998**, *279*, 548. doi: 10.1126/science.279.5350.548
- (25) Li, C. L.; Zhang, Q. H.; Wang, Y.; Wan, H. L. *Chin. J. Catal.* **2008**, *29*, 37. [李常丽, 张庆红, 王 野, 万惠霖. 催化学报, **2008**, *29*, 37.]
- (26) Ducarme, V.; Martin, G. A. *Catal. Lett.* **1994**, *23*, 97. doi: 10.1007/BF00812135
- (27) He, S. F.; Jing, Q. S.; Yuan, W. J.; Mo, L. Y.; Lou, H.; Zheng, X. M. *Catal. Today* **2009**, *148*, 130. doi: 10.1016/j.cattod.2009.03.009
- (28) Mile, B.; Stirling, D.; Zammitt, M. A.; Lovell, A.; Webb, M. *J. Catal.* **1988**, *114*, 217. doi: 10.1016/0021-9517(88)90026-7
- (29) Lensveld, D. J.; Mesu, J. G.; van Dillen, A. J.; de Jong, K. P. *Microporous Mesoporous Mat.* **2001**, *44-45*, 401.
- (30) Chen, T.; Li, W. Z.; Yu, C. Y. *Chin. J. Catal.* **1998**, *19*, 37. [陈 铜, 李文钊, 于春英. 催化学报, **1998**, *19*, 37.]
- (31) Chen, T.; Li, W. Z.; Yu, C. Y.; Jin, R. C.; Xu, H. Y. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2000**, *130*, 1847. doi: 10.1016/S0167-2991(00)80470-X
- (32) Zhang, X. J.; Liu, J. X.; Yi, J.; Xie, Y. C. *Appl. Catal. A: Gen.* **2003**, *240*, 143. doi: 10.1016/S0926-860X(02)00426-X
- (33) Turkey, A. M. *Appl. Catal. A: Gen.* **2003**, *247*, 83. doi: 10.1016/S0926-860X(03)00089-9
- (34) Iwamoto, M.; Yoda, Y.; Egashira, M.; Seiyama, T. *J. Phys. Chem.* **1976**, *80*, 1989. doi: 10.1021/j100559a008