

介孔 Ni 基催化剂上乙烷氧化脱氢制乙烯

李建辉, 李仁贵, 汪彩彩, 黄传敬, 翁维正, 万惠霖

厦门大学化学化工学院化学系, 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建厦门 361005

摘要: 以十二烷基硫酸钠为模板剂, 尿素为沉淀剂制备了介孔氧化镍, 并将该方法成功拓展至介孔 NiMgO 催化剂的合成. 考察了这两种催化剂以及采用溶胶-凝胶法制备的纳米氧化镍催化剂对乙烷氧化脱氢反应的催化性能. 结果表明, 介孔氧化镍较纳米氧化镍在相同乙烷转化率条件下乙烯选择性更高, 且前者反应温区大为扩展, 因而乙烯收率更高. 介孔氧化镍经 Mg 调变后, 其催化性能进一步提高, 在 450 °C, C₂H₆:O₂:N₂ = 1:1:4 和 GHSV = 18000 ml/(g·h) 条件下, 介孔 NiMgO 催化剂上乙烷转化率和乙烯收率分别为 56.6% 和 30.1%, 其乙烯收率远高于纳米氧化镍 (15.9%) 和介孔氧化镍 (22.5%).

关键词: 镍基催化剂; 介孔材料; 镁; 乙烷; 氧化脱氢; 乙烯

中图分类号: O643 **文献标识码:** A

乙烯是重要的石油化工基本原料, 目前主要通过石脑油或乙烷的水蒸气裂解制取. 然而该过程操作温度高, 能耗大, 乙烯选择性低, 且伴有积碳生成. 而乙烷氧化脱氢 (ODE) 制乙烯是放热反应, 可在较低温度下获得较高的乙烷转化率和乙烯选择性, 因而受到人们的极大关注. 近年文献报道^[1~5], 镍基催化剂对 ODE 反应表现出良好的催化性能. 相对于常规尺寸 NiO, 纳米 NiO 有更高的低温催化活性^[2]. Nakamura 等^[5]研究表明, 高比表面积 MgO 负载 NiO 可有效抑制 Ni 物种的还原, 从而显著改善其催化性能, 但反应所需温度 (600 °C) 较高.

介孔材料具有高的比表面积、窄的孔径分布和大的孔体积, 在许多领域有着广泛的应用, 因而近年来受到人们的普遍关注. 若采用金属氧化物纳米粒子为基本单元构筑介孔材料, 则其可同时具有介孔和纳米尺度性质, 可望表现出独特的催化性能^[6]. Banerjee 等^[7]采用阴离子表面活性剂为模板剂, 尿素为沉淀剂, 首次合成了介孔 NiO. 邢伟等^[8]采用类似方法合成了 NiO, 发现其介孔结构是由 NiO 纳米粒子构筑而成. 迄今, 有关介孔 NiO 的合成、表征及其在电化学方面的应用已多有报道^[7~11], 但介孔 NiO

应用于催化反应的研究鲜有报道. 本文采用文献^[7]方法合成介孔 NiO, 并将该方法拓展至介孔 NiMgO 复合氧化物的合成, 首次报道了该类催化剂上乙烷氧化脱氢反应结果.

介孔 NiO 采用与文献类似的方法制备^[7,8]. 将 NiCl₂·6H₂O、十二烷基硫酸钠 (SDS)、尿素和蒸馏水以摩尔比 1:2:30:60 混合, 40 °C 搅拌溶解后转移至烘箱于 80 °C 处理 20 h. 得到的沉淀经离心分离、水及乙醇数次洗涤后, 在 60 °C 干燥过夜, 再经 400 °C 焙烧 (升温速率 1 °C/min) 即得介孔 NiO, 记为 meso-NiO. 制备介孔 NiMgO 时, 将 MgCl₂·6H₂O 和 NiCl₂·6H₂O 以 Ni:Mg 摩尔比 = 10:1 混合, 再与 SDS、尿素和去离子水搅拌混合, 其它步骤与介孔 NiO 的制备相同, 所得产物记为 meso-NiMgO. 为了比较, 采用溶胶-凝胶法^[2]制备了纳米 NiO (记为 nano-NiO), 将 Ni(NO₃)₂·6H₂O 和柠檬酸分别加水溶解, 然后混合, 加热干燥, 于马弗炉中 400 °C 焙烧.

N₂ 吸附-脱附等温线在美国 Micromeritics 公司的 TriStar 3000 型物理吸附仪上测定. 程序升温还原 (H₂-TPR) 实验采用热导检测器, 5% H₂/Ar 混合气, 流量 20 ml/min, 升温速率 10 °C/min. 乙烷氧化

收稿日期: 2009-06-10.

联系人: 黄传敬. Tel: (0592)2186569; Fax: (0592)2183047; E-mail: huangcj@xmu.edu.cn

万惠霖. Tel: (0592)2186569; Fax: (0592)2183047; E-mail: hlwan@xmu.edu.cn

基金来源: 国家重点基础研究发展计划 (973 计划, 2005CB221401, 2005CB221408); 福建省自然科学基金 (2009J01038); 国家基础科学人才培养基金 (J0630429).

本文的英文电子版由 Elsevier 出版社在 ScienceDirect 上出版 (<http://www.sciencedirect.com/science/journal/18722067>).

脱氢反应在常压、连续流动固定床微型反应装置上进行。将 0.1 g 催化剂混合等量的石英砂装入内径为 5 mm 的直立石英管中, 原料气组成为 $C_2H_6:O_2:N_2 = 1:1:4$ (体积比), 空速为 18000 ml/(g·h), 尾气采用装有 Porapak Q 柱和 5A 分子筛柱的 GC-960 型气相色谱仪在线检测。

N_2 吸附-脱附测定结果示于表 1 和图 1。可见, meso-NiO 的比表面积远大于 nano-NiO。经 Mg 调变后, 其比表面积和孔体积减小, 孔径增大, 但两种介孔样品的吸附-脱附等温线均带有明显的滞后环, 说明二者确为介孔结构。这说明用来合成介孔 NiO 的以表面活性剂为结构导向剂的均匀沉淀法^[7,8]可以拓展至多组分介孔镍基催化剂的合成。

图 2 为不同催化剂的 H_2 -TPR 谱。由图可见, nano-NiO 和 meso-NiO 催化剂均出现一个还原峰, 分别位于 316 和 330 °C, 该峰归属为 Ni^{2+} 到 Ni 的还原。meso-NiO 可能由于氧化物纳米粒子堆积形成介孔结构, 其还原峰移向较高温。与 meso-NiO 样品不同, meso-NiMgO 催化剂分别在 330 和 394 °C 出现两个还原峰。前者很可能来自少量类似介孔

表 1 不同样品的比表面积和孔结构

Table 1 Surface area and pore structure of the catalysts

Catalyst	Specific surface area (m ² /g)	Pore volume (cm ³ /g)	Average pore size (nm)
nano-NiO	118	—	—
meso-NiO	181	0.30	5.1
meso-NiMgO	91	0.18	6.5

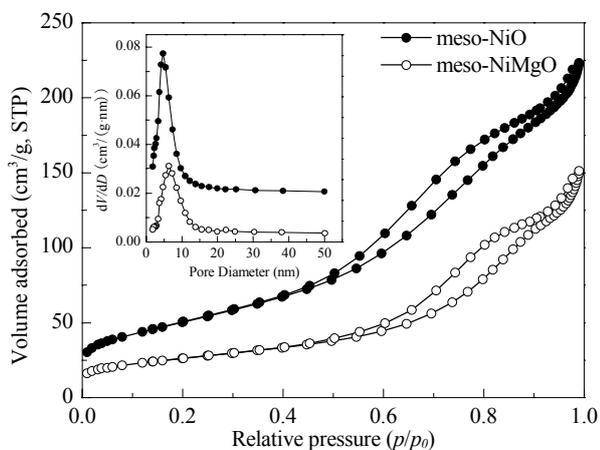


图 1 meso-NiO 和 meso-NiMgO 催化剂的 N_2 吸附-脱附等温曲线 (插图为 BJH 孔径分布)

Fig. 1. N_2 adsorption-desorption isotherms of meso-NiO and meso-NiMgO catalysts (Inset: BJH pore diameter distributions).

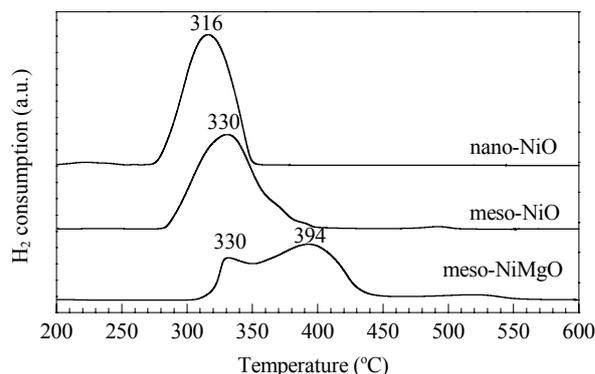


图 2 不同催化剂的 H_2 -TPR 谱

Fig. 2. H_2 -TPR profiles of the catalysts.

NiO 物种的还原, 后者则归属为 Mg 修饰介孔结构 NiO 或 (Ni, Mg)O 固溶体的还原。其中高温还原峰面积较大, 说明大部分 Ni 物种与 Mg 物种发生了相互作用而较难还原。XRD 结果表明, 上述所有样品均检测到 NiO 的晶相衍射峰, 但在 meso-NiMgO 样品上未检测到任何含 Mg 物相, 说明 Mg 物种处于高分散状态。

不同催化剂上的乙烷氧化脱氢反应结果列于表 2。nano-NiO 上乙烷转化率随反应温度的升高而急剧增加, 350 °C 时乙烯收率最高, 为 15.9%, 但当反应温度升至 400 °C 时, 产物中有大量 CH_4 生成, 乙烯选择性大幅度降低。XRD 结果表明, 400 °C 反应时纳米 NiO 被部分还原为金属镍, 这可能是该催化剂性能突变的重要原因。与 nano-NiO 相比, meso-NiO 在乙烷转化率相同条件下表现出更高的

表 2 不同催化剂的乙烷氧化脱氢反应性能

Table 2 Catalytic performance of the catalysts for oxidative dehydrogenation of ethane

Catalyst	$t/^\circ C$	$X(C_2H_6)/\%$	Selectivity (%)			$Y(C_2H_4)/\%$
			C_2H_4	CO_2	CH_4	
nano-NiO	300	9.8	42.1	57.9	—	4.1
	350	35.0	45.4	54.6	—	15.9
	400	93.8	4.6	50.2	45.2	4.3
meso-NiO	300	15.3	35.2	64.8	—	5.4
	350	25.4	43.5	56.5	—	11.1
	400	36.4	53.2	46.8	—	19.4
	450	43.3	51.5	48.5	—	22.5
meso-NiMgO	300	13.3	31.2	68.8	—	4.2
	350	23.5	48.6	51.4	—	11.4
	400	36.2	58.9	41.1	—	21.3
	450	56.6	53.1	46.9	—	30.1

GHSV = 18000 ml/(g·h), $C_2H_6:O_2:N_2 = 1:1:4$.

乙烯选择性,且其乙烷氧化脱氢反应温区大为扩展.当反应温度提高至 450 °C 时,该催化剂依然保持了较高的乙烯选择性(51.5%),此时乙烯收率达 22.5%,远高于 nano-NiO 所获得的最高收率.介孔 NiO 经 Mg 调变后,其 ODE 反应性能进一步改善.可能由于 Mg 助剂的添加导致催化剂比表面积减小和可还原性能降低,介孔 NiMgO 催化剂的低温活性略有降低,但除 300 °C 反应外,乙烯选择性明显提高,450 °C 反应所获得的乙烯最高收率亦大幅度增加.

meso-NiO 和 nano-NiO 在结构上的不同可能是导致二者催化性能差别的一个重要原因.大比表面积和丰富的介孔孔道有利于反应物和产物分子在催化剂中的扩散传质,从而减弱 ODE 反应过程中乙烯的深度氧化而使其选择性得以提高.在所研究的催化剂中,meso-NiMgO 的 ODE 反应性能最佳,这可能主要是由于 Mg 助剂减弱了催化剂的表面酸性,从而有利于产物乙烯脱附所致.此外,结合 H₂-TPR 和反应结果可以看出,催化剂晶格氧的活泼性与 ODE 反应性能之间可能有关联.纳米 NiO 的晶格氧反应性强,NiO 易被还原,所以随反应温度提高,虽然乙烷转化率快速上升,但由于 NiO 被还原,目标产物选择性急剧下降.而介孔 NiO,特别是 Mg 改性的介孔 NiO,晶格氧反应性明显降低,在相同反应温度下乙烷转化率下降,但乙烯选择性明显提高,因此在较高温度下可获得较理想的 ODE 反应结果.通常,乙烷氧化脱氢镍基催化剂的性能受表面氧化物

种、Ni 阳离子价态和空缺等许多因素影响^[3,4,12,13],而这些因素与催化剂结构和制备有关^[14].有关这方面的详细表征和进一步研究工作正在进行中.

参 考 文 献

- Zhang X J, Liu J X, Jing Y, Xie Y Ch. *Appl Catal A*, 2003, **240**: 143
- 吴瑛, 陈铜, 操小栋, 翁维正, 万惠霖. 催化学报(Wu Y, Chen T, Cao X D, Weng W Zh, Wan H L. *Chin J Catal*), 2003, **24**: 403
- Heracleous E, Lee A F, Wilson K, Lemonidou A A. *J Catal*, 2005, **231**: 159
- Heracleous E, Lemonidou A A. *J Catal*, 2006, **237**: 175
- Nakamura K I, Miyake T, Konishi T, Suzuki T. *J Mol Catal A*, 2006, **260**: 144
- 刘欣梅, 阎子峰, Lu G Q. 科学通报(Liu X M, Yan Z F, Lu G Q. *Bull Sci Technol*), 2004, **49**: 522
- Banerjee S, Santhanam A, Dhathathreyan A, Rao P M. *Langmuir*, 2003, **19**: 5522
- 邢伟, 李丽, 阎子峰, Lu G Q. 化学学报(Xing W, Li L, Yan Z F, Lu G Q. *Acta Chim Sin*), 2005, **63**: 1775
- Xing W, Li F, Yan Z F, Lu G Q. *J Power Sources*, 2004, **134**: 324
- Sreethawong T, Chavadej S, Ngamsinlapasathian S, Yoshikawa S. *Colloids Surf A*, 2007, **296**: 222
- Yu Ch Ch, Zhang L X, Sh J L, Zhao J J, Gao J H, Yan D Sh. *Adv Funct Mater*, 2008, **18**: 1544
- Schuurman Y, Ducarme V, Chen T, Li W, Mirodatos C, Martin G A. *Appl Catal A*, 1997, **163**: 227
- Zhang X J, Gong Y Q, Yu G, Xie Y Ch. *J Mol Catal A*, 2002, **180**: 293
- Iwamoto M, Yoda Y, Egashira M, Seiyama T. *J Phys Chem*, 1976, **80**: 1989

Oxidative Dehydrogenation of Ethane to Ethylene over Mesoporous Ni-Based Catalysts

LI Jianhui, LI Rengui, WANG Caicai, HUANG Chuanjing*, WENG Weizheng, WAN Huilin*

State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China

Abstract: Mesoporous nickel oxide was prepared using sodium dodecyl sulfate as the template and urea as the hydrolysis agent. The method was extended successfully to the synthesis of a mesoporous multicomponent Ni-based catalyst, NiMgO. The mesostructured catalysts were compared with a nanosized NiO catalyst prepared by a sol-gel process. These catalysts were used for oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene. The meso-NiO showed higher ethylene selectivity than the nano-NiO at the same ethane conversion. The temperature range for the reaction on meso-NiO was larger, which gave a higher ethylene yield. The catalytic performance of meso-NiO was improved by Mg modification. On meso-NiMgO, a 56.6% ethane conversion with 30.1% ethylene yield was obtained at 450 °C, C₂H₆:O₂:N₂ = 1:1:4, and GHSV = 18000 ml/(g·h). This ethylene yield was much higher than the best obtained with nano-NiO (15.9%) or meso-NiO (22.5%).

Key words: nickel-based catalyst; mesoporous material; magnesium; ethane; oxidative dehydrogenation; ethylene