

纳米 La_2O_3 催化剂上低温甲烷氧化偶联 和乙烷氧化脱氢

王丽华^{1,2}, 伊晓东¹, 翁维正¹, 万惠霖¹

(1. 厦门大学 化学化工学院固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005;

2. 福建师范大学 化学与材料学院, 福建 福州 350007)

[摘要] 采用沉淀法制备了纳米 La_2O_3 催化剂,并考察了该催化剂对甲烷氧化偶联和乙烷氧化脱氢反应的催化性能。实验结果表明,对于甲烷氧化偶联反应,在 450°C 、气态空速 (GHSV) = $7.5\text{ L}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 、 $n(\text{CH}_4)/n(\text{O}_2) = 3.0$ 的条件下,甲烷转化率和 C_2 烃收率分别达到 26.6% 和 10.8%,比商品化的 La_2O_3 催化剂的启动温度低 100°C ,具有较好的低温甲烷氧化偶联反应性能;对于乙烷氧化脱氢反应,在 450°C 、GHSV = $10\text{ L}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 、 $n(\text{C}_2\text{H}_6)/n(\text{O}_2)/n(\text{N}_2) = 1/1/4$ 的条件下,乙烷转化率和乙烯收率分别为 49.1% 和 25.9%,明显优于商品化的 La_2O_3 催化剂。对纳米 La_2O_3 催化剂的表征结果显示,沉淀法制备的纳米 La_2O_3 催化剂颗粒较小(粒径 $30\sim 50\text{ nm}$)、比表面积较大 ($12.0\text{ m}^2/\text{g}$),具有较强的吸附 O_2 能力,因此能在较低温度下活化甲烷和乙烷,具有较好的低温催化性能。

[关键词] 纳米催化剂;氧化镧;甲烷;氧化偶联;乙烷;氧化脱氢

[文章编号] 1000-8144(2007)05-0437-04

[中图分类号] TQ 426.81

[文献标识码] A

Oxidative Coupling of Methane and Oxidative Dehydrogenation of Ethane over La_2O_3 Nano-Catalyst at Low Temperature

Wang Lihua^{1,2}, Yi Xiaodong¹, Weng Weizheng¹, Wan Huilin¹

(1. State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, College of Chemistry and Chemical Engineering,

Xiamen University, Xiamen Fujian 361005, China; 2. College of Chemistry & Materials Science,

Fujian Normal University, Fuzhou Fujian 350007, China)

[Abstract] La_2O_3 nano-catalyst was prepared by precipitation method. Performance of the catalyst in oxidative coupling of methane (OCM) and oxidative dehydrogenation of ethane (ODE) at low temperature was studied. As OCM is concerned under conditions of gas hourly space velocity (GHSV) $7.5\text{ mL}/(\text{g}\cdot\text{h})$, $n(\text{CH}_4)/n(\text{O}_2) = 3.0$ and 450°C , which is 100°C lower than startup temperature of commercial La_2O_3 catalyst used in OCM, conversion of CH_4 and yield of C_2 hydrocarbon are 26.6% and 10.8%, respectively. As ODE is concerned under conditions of 450°C , GHSV $10\text{ mL}/(\text{g}\cdot\text{h})$ and $n(\text{C}_2\text{H}_6)/n(\text{O}_2)/n(\text{N}_2) = 1/1/4$, conversion of C_2H_6 and yield of C_2H_4 are 49.1% and 25.9% respectively. The results in both cases are superior to commercial La_2O_3 catalyst. Both commercial and La_2O_3 nano-catalysts were characterized by means of XRD, BET, TEM and O_2 -TPD. Average size and specific surface area of La_2O_3 nano-catalyst are $30\sim 50\text{ nm}$ and $12.0\text{ m}^2/\text{g}$ respectively, which would be favorable to absorption and activation of O_2 .

[Keywords] nano-catalyst; lanthanum oxide; methane; oxidative coupling; ethane; oxidative dehydrogenation

随着石油资源的日益枯竭,储量丰富的天然气将成为未来最有希望替代石油的能源和化工原料之一。自 20 世纪 80 年代, Keller 等^[1]报道了采用甲烷氧化偶联 (OCM) 反应制乙烯的研究结果以来,这一过程日益受到人们的重视,但大多数催化剂要在

高温下才具有较好的 OCM 反应性能^[2-4]。如 Ito

[收稿日期] 2007-01-01; **[修改稿日期]** 2006-02-28。

[作者简介] 王丽华 (1973—), 女, 福建省泉州市人, 博士生, 讲师, 电邮 wanglihua92036@sina.com。联系人: 万惠霖, 电邮 hkw@xmu.edu.cn。

等^[2]采用 Li/MgO 催化剂,在 $n(\text{CH}_4) : n(\text{O}_2) = 2 : 720$ 的条件下,甲烷转化率为 37.8%、 C_2 烃选择性为 50.3%;季生福等^[3]采用 Na-W-Mn/SiO₂ 催化剂,在 $n(\text{CH}_4) : n(\text{O}_2) = 3 : 800$ 的条件下, C_2 烃收率 19.2%。目前,低温(低于 600 °C)下 OCM 反应的研究报道较少。甲烷和乙烷的活化机理类似,都是形成烷基自由基,因此 OCM 催化剂也可用于乙烷氧化脱氢(ODE)反应。研究发现,在高温下 La₂O₃ 催化剂显示出中等的 OCM 反应活性^[5-7]和 ODE 反应活性^[8]。

本工作以碳酸氢铵为沉淀剂,用沉淀法制备了纳米 La₂O₃ 催化剂,对制备的纳米 La₂O₃ 催化剂进行了表征;并考察了纳米 La₂O₃ 催化剂在低温下对 OCM 和 ODE 反应的催化性能。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

商品化的 La₂O₃ 催化剂(记为 La₂O₃(A)):纯度 99.99%,中国医药(集团)上海化学试剂公司,在 800 °C 下焙烧 6 h,筛选出 40~80 目的颗粒备用。纳米 La₂O₃ 催化剂(记为 La₂O₃(B)):采用沉淀法制备,即按 $n(\text{硝酸镧}) : n(\text{碳酸氢铵}) = 1 : 3.3$ 称取一定量的硝酸镧和碳酸氢铵(AR,中国医药(集团)上海化学试剂公司),分别溶于一定量的蒸馏水中,然后将这两种溶液混合并在室温下搅拌 6 h,离心分离,所得沉淀物在 110 °C 下烘干后于 800 °C 下焙烧 6 h,筛选 40~80 目的颗粒备用。

1.2 催化剂的表征

采用 PANalytical 公司 X'Pert Pro 型转靶 X 射线衍射(XRD)仪测定催化剂的体相组成和结构,Cu K α ($\lambda = 0.15406 \text{ nm}$) 射线,X'Celerator 超能阵列探测器,管电压 40 kV,管电流 30 mA,扫描区间 20~70°。采用 BET 方法在 Micromeritics 公司 Tristar-3000 比表面仪上测定催化剂的比表面积,试样在 300 °C 下抽空处理 3 h,以氮气为吸附质,液氮温度下吸附。采用日本 JEOL 公司 JEM-100CX 型透射电子显微镜(TEM)观察催化剂的表面形貌。催化剂的程序升温脱附(O₂-TPD)实验在自建的质谱-TPD 装置上进行,尾气用瑞士 Balzers OmniStar 200 O 型四级质谱仪在线检测。催化剂(400 mg)先在 800 °C 下用空气处理 30 min 并在空气中降至室温,用氦气(纯度 99.999%,流量 20 mL/min)吹扫至基线平稳后以 10 °C/min 的速率升温至 800 °C,升温过程中用质谱仪连续跟踪 O₂ 脱附峰。

1.3 催化剂的性能评价

催化剂的性能评价在内径为 5 mm 的石英管反应器中进行,原料气和产物组成用上海分析仪器厂 102 型气相色谱仪分析,采用六通阀进样,双气路热导检测器检测。使用 5A 分子筛色谱柱分析 O₂, N₂, CO 组分的含量;用 GDX-502 色谱柱分析 CH₄, CO₂, C₂H₄, C₂H₆ 组分的含量。反应过程中也生成少量的水和氢气,但未测定其含量。

2 结果与讨论

2.1 La₂O₃ 催化剂的表面形貌和结构

La₂O₃ 催化剂的 TEM 图像见图 1 和图 2。TEM 和 BET 表征结果显示,La₂O₃(B) 催化剂的平均粒径为 30~50 nm,比表面积为 12.0 m²/g;而 La₂O₃(A) 催化剂的粒径较大且分布不均匀,比表面积仅为 0.9 m²/g。这说明沉淀法制备的纳米 La₂O₃ 催化剂颗粒较小,比表面积比商品化的 La₂O₃ 催化剂增大了 12 倍。由于 La₂O₃ 本身存在一定的缺陷位^[9],随比表面积增大,单位质量催化剂上缺陷位的数目增加,因此有利于 O₂ 的吸附。

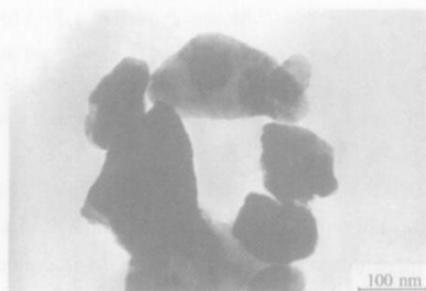


图 1 La₂O₃(A) 催化剂的 TEM 图像

Fig. 1 TEM image of commercial La₂O₃ catalyst(La₂O₃(A)).

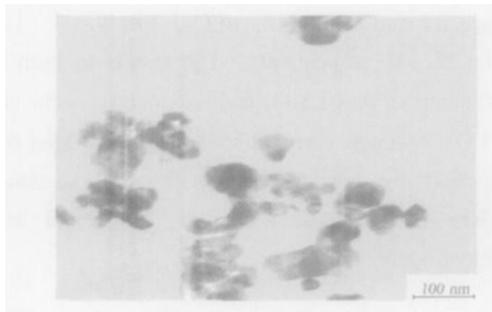


图 2 La₂O₃(B) 催化剂的 TEM 图像

Fig. 2 TEM image of self-made La₂O₃ nano-catalyst(La₂O₃(B)).

La₂O₃ 催化剂的 XRD 谱图见图 3。从图 3 可以看出,两种 La₂O₃ 催化剂试样均为六方晶相的 La₂O₃,但 La₂O₃(B) 催化剂的 XRD 谱峰略微宽

化,峰强度减弱,这与 La_2O_3 (B) 催化剂颗粒较小有关。

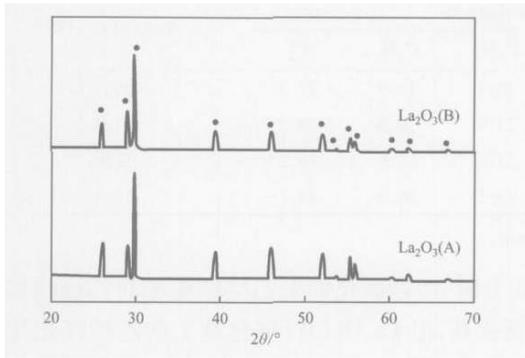


图 3 La_2O_3 催化剂的 XRD 谱图
Fig. 3 XRD spectra of La_2O_3 catalysts
 La_2O_3

CO_2 。 La_2O_3 (B) 催化剂较 La_2O_3 (A) 催化剂的启动温度低 100 , 具有较好的低温 OCM 反应性能。温度进一步升高时, 两种催化剂上的甲烷转化率和 C_2 烃选择性差别不大。

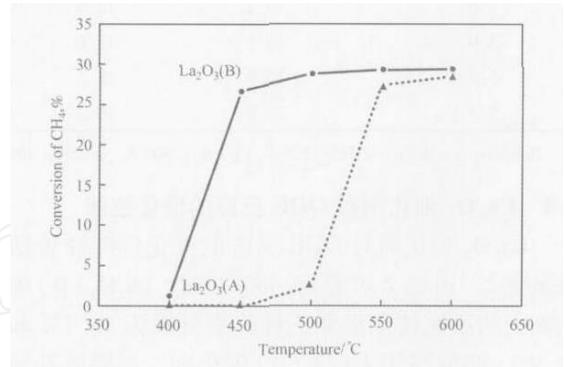


图 5 La_2O_3 催化剂上甲烷的转化率
Fig. 5 Conversion of methane over La_2O_3 catalysts

2.2 La_2O_3 催化剂的 O_2 - TPD 表征

La_2O_3 催化剂的 O_2 - TPD 谱图见图 4。由图 4 可看出, La_2O_3 (B) 催化剂具有较强的吸附 O_2 能力, 在 325 处出现了 O_2 的脱附峰, 而 La_2O_3 (A) 催化剂则未检测到 O_2 的脱附峰。这可能是由于 La_2O_3 晶体中存在缺陷^[9], 在这些缺陷处, 离子的配位数和有效电荷数都不同于体相。 La_2O_3 (B) 催化剂的颗粒较小, 比表面积较大, 其晶体表面存在较多的缺陷位, 易吸附和活化 O_2 。

Reaction conditions: gas hourly space velocity (GHSV) 7.5 L / (g · h),
 $n(\text{CH}_4) : n(\text{O}_2) = 3$, catalyst 400 mg, 30 min

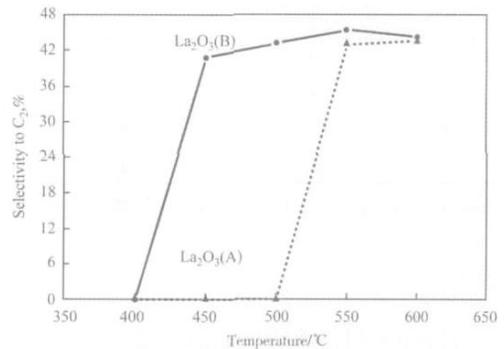


图 6 La_2O_3 催化剂上的 C_2 烃选择性
Fig. 6 Selectivity to C_2 hydrocarbon over La_2O_3 catalysts
Reaction conditions referred to Fig. 5.

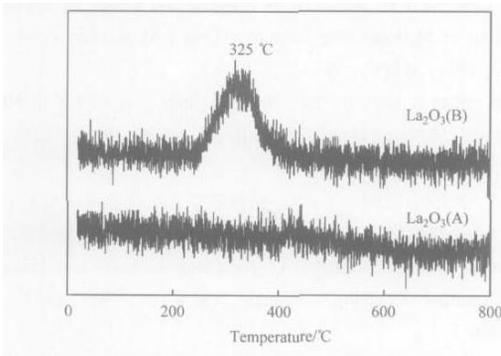


图 4 La_2O_3 催化剂的 O_2 - TPD 谱图
Fig. 4 O_2 - TPD curves of La_2O_3 catalysts

2.3 La_2O_3 催化剂对 OCM 反应的催化性能

2.3.1 La_2O_3 催化剂的低温 OCM 反应性能

La_2O_3 催化剂对 OCM 反应的催化性能评价结果见图 5 和图 6。由图 5 和图 6 可看出, 在 450 时, La_2O_3 (B) 催化剂上的甲烷转化率和 C_2 烃选择性分别达到 26.6% 和 40.8%; 而 La_2O_3 (A) 催化剂在此温度下没有活性。当温度升至 500 时, La_2O_3 (B) 催化剂上的甲烷转化率和 C_2 烃选择性略有增加; 而 La_2O_3 (A) 催化剂上只能生成少量的

2.3.2 烷氧比对 La_2O_3 (B) 催化剂催化 OCM 反应性能的影响

表 1 为烷氧比对 La_2O_3 (B) 催化剂催化 OCM 反应性能的影响。由表 1 可看出, 随原料气中 O_2 含量的减小 (烷氧比增大), CH_4 的转化率降低, 同时 C_2 烃选择性逐渐增加; 随烷氧比的增大, C_2 烃收率先增加, 达到极大值后又逐渐降低。这是由于随烷氧比的增大, 原料气中 O_2 含量减小, 抑制了 $\text{CH}_3 \cdot$ 自由基的生成, 因此甲烷的转化率降低。对于甲烷氧化偶联反应, 反应中间体 $\text{CH}_3 \cdot$ 自由基在偶联成 C_2H_6 的过程中, 可能在催化剂表面或气相中被深度氧化为 CO_x , 且产物中的 C_2 烃也可进一步被氧化为 CO_x 。因此, 随烷氧比的增大, 原料气中 O_2 含量减小, $\text{CH}_3 \cdot$ 自由基和 C_2 烃被深度氧化的几率减小, 导致 C_2 烃选择性增加。

表 1 烷氧比对 La_2O_3 (B) 催化剂催化 OCM 反应性能的影响Table 1 Effect of $n(\text{CH}_4)$ / $n(\text{O}_2)$ on oxidative coupling of methane over La_2O_3 (B) catalyst

$n(\text{CH}_4)$	$n(\text{O}_2)$	Conversion of CH_4 , %	Selectivity, %					Yield of C_2 , %
			CO	CO_2	C_2H_4	C_2H_6	C_2	
2.0		39.2	12.0	60.7	16.4	10.9	27.3	10.7
3.0		28.8	13.8	43.0	23.9	19.3	43.2	12.4
3.7		25.9	15.2	38.6	23.6	22.6	46.2	12.0
5.3		21.8	16.2	34.7	23.1	26.0	49.1	10.7

Reaction conditions: GHSV 7.5 L / (g · h), 500 °C, catalyst 400 mg, 30 min

2.4 La_2O_3 催化剂对 ODE 反应的催化性能

La_2O_3 催化剂对 ODE 反应的催化性能评价结果见表 2。由表 2 可看出, 450 °C 时, La_2O_3 (B) 催化剂上的乙烷转化率和乙烯收率分别为 49.1% 和 25.9%, 明显高于 La_2O_3 (A) 催化剂。当温度升到

500 °C 时, 两种催化剂上乙烷转化率和乙烯收率都有所提高, 但 La_2O_3 (B) 催化剂上的乙烷转化率和乙烯收率都较 La_2O_3 (A) 催化剂高, 说明沉淀法制备的纳米 La_2O_3 催化剂具有较好的低温 ODE 反应性能。

表 2 La_2O_3 催化剂对 ODE 反应的催化性能Table 2 Performance of La_2O_3 catalysts on oxidative dehydrogenation of ethane

Catalysts	Temperature / °C	Conversion of C_2H_6 , %	Selectivity, %				Yield of C_2H_4 , %
			CO	CO_2	C_2H_4	CH_4	
La_2O_3 (A)	450	10.2	23.4	38.5	37.0	1.1	3.8
	500	19.0	19.4	30.0	49.9	0.7	9.5
La_2O_3 (B)	450	49.1	13.0	32.5	52.7	1.8	25.9
	500	63.7	12.0	35.7	49.0	3.3	31.2

Reaction conditions: $n(\text{C}_2\text{H}_6)$ / $n(\text{O}_2)$ / $n(\text{N}_2) = 1 / 1 / 4$, catalyst 400 mg, GHSV 10 L / (g · h).

3 结论

(1) 沉淀法制备的纳米 La_2O_3 催化剂颗粒较小 (30 ~ 50 nm), 比表面积较大 (12.0 m² / g), 其晶体表面存在较多的缺陷位, 易吸附和活化 O_2 。

(2) 沉淀法制备的纳米 La_2O_3 催化剂具有较好的低温甲烷氧化偶联反应性能, 比商品化的 La_2O_3 催化剂的启动温度低 100 °C; 同时具有较好的低温乙烷氧化脱氢反应性能。

(3) 对于 OCM 反应, 采用纳米 La_2O_3 催化剂, 在 450 °C、GHSV = 7.5 L / (g · h)、 $n(\text{CH}_4)$ / $n(\text{O}_2) = 3.0$ 的条件下, 甲烷转化率和 C_2 烃收率分别达到 26.6% 和 10.8%。

(4) 对于 ODE 反应, 采用纳米 La_2O_3 催化剂, 在 450 °C、GHSV = 10 L / (g · h)、 $n(\text{C}_2\text{H}_6)$ / $n(\text{O}_2)$ / $n(\text{N}_2) = 1 / 1 / 4$ 的反应条件下, 乙烷转化率和乙烯收率分别为 49.1% 和 25.9%。

参 考 文 献

1 Keller G E, Bhasin M M. Synthesis of Ethylene via Oxidative Coupling of Methane. *J Catal*, 1982, **73** (1): 9 ~ 19

2 Ito T, Lunsford J H. Synthesis of Ethylene and Ethane by Partial Oxidation of Methane over Lithium - Doped Magnesium Oxide. *Nature*, 1985, **314** (4): 721 ~ 722

3 季生福, 李树本, 高玲等. Na - W - Mn/SiO₂ 催化剂体系中 Na 对甲烷氧化偶联制乙烯的作用. *催化学报*, 1998, **19** (6): 526 ~ 529

4 于春英, 李文钊, 陈铜等. ABO₃ 钙钛矿复合氧化物催化剂上甲烷和乙烷选择氧化制乙烯. *石油化工*, 1999, **28** (10): 653 ~ 656

5 Otsuka K, Jinno K, Morikawa A. The Catalysts Active and Selective in Oxidative Coupling of Methane. *Chem Lett*, 1985, **14** (4): 499 ~ 500

6 Maitra A M, Campbell I, Tyler R J. Influence of Basicity on the Catalytic Activity for Oxidative Coupling of Methane. *Appl Catal A*, 1992, **85** (1): 27 ~ 46

7 Dedov A G, Loktev A S, Moiseev I I, et al. Oxidative Coupling of Methane Catalyzed by Rare Earth Oxides Unexpected Synergistic Effect of the Oxide Mixtures. *Appl Catal A*, 2003, **245** (2): 209 ~ 220

8 Bernal S, Martin G A, Moral P, et al. Oxidative Dehydrogenation of Ethane over Lanthana: Actual Nature of the Active Phase. *Catal Lett*, 1990, **6** (2): 231 ~ 238

9 Long R Q, Wan H L. Promotion of Strontium Fluoride of Neodymium Oxide Catalysis of the Oxidative Coupling of Methane. *J Chem Soc, Faraday Trans*, 1998, **94** (8): 1 129 ~ 1 135

(编辑 安 静)