

# 乙烷氧化脱氢制乙烯纳米 $\text{Sm}_2\text{O}_3$ 催化剂的研究

袁艳萍, 翁维正\*, 李建梅, 陈 铜, 廖远琰, 万惠霖\*

(厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室, 化学系, 物理化学研究所, 福建 厦门 361005)

**摘要:** 采用 XRD, TEM, BET,  $\text{CO}_2$ -TPD,  $\text{O}_2$ -TPD 和催化剂性能评价等方法对溶胶-凝胶法制备的纳米  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  的物相、颗粒度、比表面、碱性、吸附活化氧物种的能力和催化剂的 ODE 性能进行了表征和评价, 并与常规  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  进行了比较. 实验结果表明, 纳米  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  催化剂具有较佳的低温 ODE 反应性能, 在 500 ~ 600 的温度范围内, 纳米  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  的乙烷转化率和乙烯选择性均优于常规  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ , 其原因主要与纳米催化剂体系具有较大比表面, 较多的表面缺陷位, 较弱的碱性和不同于常规催化剂体系的物相结构并因此更有利于吸附和活化氧物种等因素有关. 采用高温原位显微 Raman 光谱对纳米  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  上 ODE 反应活性氧物种的表征结果表明,  $\text{O}_2^{2-}$  是  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  催化剂上 ODE 反应的活性氧物种.

**关键词:** 乙烷; 氧化脱氢; 乙烯; 纳米  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ; 活性氧物种; 原位显微 Raman 光谱

**中图分类号:** O 643

**文献标识码:** A

乙烷是天然气、煤层气、油田气及炼厂气的重要成分, 也是甲烷氧化偶联的主要产物之一. 乙烯是重要的石油化工原料. 与乙烷的高温裂解制乙烯相比, 乙烷氧化脱氢(ODE)制乙烯是一条低能耗和更能有效地利用丰富的乙烷资源的途径. 从 70 年代至今已开发出一些具有较好反应性能的 ODE 催化剂, 其中包括阳离子价态不变的稀土氧化物催化剂<sup>[1~7]</sup>. 人们发现在稀土基催化剂上添加卤素(特别是氯化物)、可显著提高催化剂的 ODE 性能<sup>[2,5~7]</sup>, 但这类催化剂上 ODE 反应的温度通常较高, 催化剂容易因卤素流失而失活. 如何在维持催化剂 ODE 性能不降低的前提下降低反应的温度对减少卤素流失和实用 ODE 催化剂的研究和开发都具有重要意义, 此外, 该类催化剂上 ODE 反应的活性氧物种的本质还有待阐明. 不久前 Au 等对纳米和大颗粒  $\text{Er}_2\text{O}_3$  和  $\text{BaCl}_2$  摩尔百分含量为 30% 的  $\text{BaCl}_2/\text{Er}_2\text{O}_3$  上 ODE 反

应进行了比较考察, 发现纳米催化剂体系可在较低的反应温度下获得与大颗粒体系相当的  $\text{C}_2\text{H}_6$  转化率和  $\text{C}_2\text{H}_4$  选择性<sup>[5]</sup>. 本文采用 XRD、SEM、TEM、BET、 $\text{CO}_2$ -TPD 和  $\text{O}_2$ -TPD 等方法对常规  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  和溶胶-凝胶法制备的纳米  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  催化剂的物相、粒度、比表面、碱性和吸附活化氧物种的能力等进行了比较考察, 并与催化剂的 ODE 性能进行了关联. 在此基础上, 进一步采用高温原位显微 Raman 光谱技术对纳米  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  上 ODE 反应的活性氧物种进行了表征.

## 1 实 验

### 1.1 催化剂的制备

纳米  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  由溶胶-凝胶法制备. 将市售的  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  (99.9%) 溶于硝酸, 在 70 下加入适量柠檬酸和乙二醇搅拌成高度粘稠状胶体后在空气中 300 分解, 将所得产物在 400 和 700 下分别焙烧 6 h 即得纳米  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ . 将市售的  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  原料在 800 焙烧 6 h 即得常规  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ .

### 1.2 催化性能评价

催化剂性能评价在微型石英管 (i. d. = 4.8 mm) 固定床反应器中进行. 催化剂 (0.10 mL) 置于石英管中间, 采用宇光智能程序控温仪 (AI708) 控制和检测反应温度, 控温热电偶平

收稿日期: 2002-08-08

基金项目: 国家重点基础研究发展规划项目 (G1999022408) 和国家自然科学基金 (20023001, 20021002) 资助项目

作者简介: 袁艳萍 (1971 - ), 女, 硕士研究生.

\* Corresponding author, Email: wzweng@xmu.edu.cn;  
Email: hlwan@xmu.edu.cn

表 1 催化剂的 ODE 性能  
Tab. 1 ODE performance of the catalysts

催化剂	温度/	转从率/ %		选择性/ %				产率/ %
		$\text{C}_2\text{H}_6$	$\text{O}_2$	$\text{C}_2\text{H}_4$	$\text{CH}_4$	$\text{CO}$	$\text{CO}_2$	$\text{C}_2\text{H}_4$
空白(石英砂)	650	2.5	3.7	78.2	4.2	0	17.6	2.0
常规 $\text{Sm}_2\text{O}_3$	500	33.7	99.6	44.4	3.2	13.9	38.5	15.0
	550	37.1	99.3	53.9	3.2	10.5	32.4	20.0
	600	42.1	99.6	57.8	3.7	10.1	28.4	24.3
	650	50.2	99.8	66.0	4.4	7.6	22.0	33.1
纳米 $\text{Sm}_2\text{O}_3$	500	47.7	99.9	60.1	4.2	13.7	22.0	28.7
	550	50.7	99.9	60.4	5.6	14.9	19.1	30.6
	600	54.7	100.0	61.9	5.1	14.5	18.5	33.9
	650	59.2	100.0	63.4	5.4	13.7	17.5	37.5

反应条件:原料气  $V(\text{C}_2\text{H}_6) : V(\text{O}_2) = 2 : 1$ , 流速 = 60 mL/min, 空速 = 36 000  $\text{h}^{-1}$ .

反应开始后 30 min 进行数据采集和分析.

行固定于反应管外壁,其顶端与催化剂床层中部对齐.原料气组成为  $V(\text{C}_2\text{H}_6) : V(\text{O}_2) = 2 : 1$  (体积比,下同),总流速为 60 mL/min,总空速为 36 000  $\text{h}^{-1}$ .反应气和尾气由装有 5A 分子筛填充柱(分离  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$ )、GDX-502/401(分离  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ) 填充柱和热导池检测器的上海计算技术研究所 GC-950 型气相色谱仪分析检测.实验数据系在指定的反应温度下通入  $\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2$  混合气 30 min 后取样测定的.

### 1.3 催化剂的表征

X-射线粉末衍射实验在日本理学(Rigaku)公司的 Rotaflex D/Max-C 型 X-射线粉末衍射仪上进行.管电流 40 mA,管电压 30 kV,扫描区间为  $10 \sim 70^\circ$ ,扫描速度  $6^\circ/\text{min}$ .

催化剂的比表面数据采用 BET 法在意大利 Carlo Erba 公司 Sorptomatic 1900 比表面上测定.催化剂用量约为 5 g.在吸附  $\text{N}_2$  之前,催化剂样品先在 300  $^\circ\text{C}$  抽空处理约 3 h.

催化剂的 TEM 测试在 JEM-100CX 型透射电镜上进行,加速电压 10 kV.催化剂的 SEM 测试在德国里奥公司场发射扫描电子显微镜 LEO-1530 上进行,发射电压 10 kV.

催化剂的程序升温脱附( $\text{O}_2$ -和  $\text{CO}_2$ -TPD)实验在自建的 TPD-MS 装置上进行,尾气用瑞士 Balzers Omni Star 200 型四极质谱仪在线检测.催化剂(0.40 g)先在 800  $^\circ\text{C}$  下用空气处理 30 min 并在空

气中降至室温,用氦气(99.999%,20 mL/min)吹扫至基线平稳后以  $15^\circ/\text{min}$  的速率升温至 800  $^\circ\text{C}$ .

原位显微 Raman 光谱表征实验采用自制的高温原位显微 Raman 样品池在英国 Renishaw UV-Vis 1000 型显微 Raman 光谱仪上进行,光源为  $\text{Ar}^+$  激光(514.5 nm),功率约 5 mW,CCD 检测器.纳米  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  样品在  $\text{O}_2$ (99.995%)气流中加热到 650  $^\circ\text{C}$  并保持 90 min 后在  $\text{O}_2$  中降温至 500  $^\circ\text{C}$  记录  $\text{O}_2$  气氛下催化剂的 Raman 光谱,然后在相同温度将催化剂下切入 He(99.999%)吹扫除去气相  $\text{O}_2$ ,再分别切入  $V(\text{H}_2) : V(\text{Ar}) = 5 : 95$  或  $V(\text{C}_2\text{H}_6) : V(\text{O}_2) = 2 : 1$  混合气并记录相应的 Raman 光谱.

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的乙烷氧化脱氢性能

表 1 列出了 500 ~ 650  $^\circ\text{C}$  下常规和纳米  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  的 ODE 性能及 650  $^\circ\text{C}$  下以石英砂代替催化剂样品的空白实验结果.由表 1 结果可以看出,纳米  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  在较低反应温度(500  $^\circ\text{C}$ )下即可获得相对较高的  $\text{C}_2\text{H}_4$  选择性( $> 60\%$ ),且  $\text{C}_2\text{H}_6$  转化率大大高于相同反应温度下的常规  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  催化剂.当反应温度低于 600  $^\circ\text{C}$  时,纳米  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  上 ODE 反应的乙烷转化率和乙烯选择性均优于常规  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ .与常规催化剂相比,纳米  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  在乙烷转化率和乙烯选择性上的

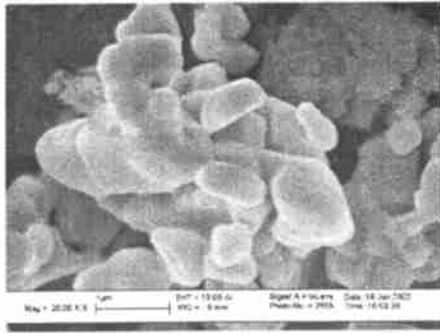


图 1 常规 Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 SEM 照片

Fig. 1 SEM photo of the conventional Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

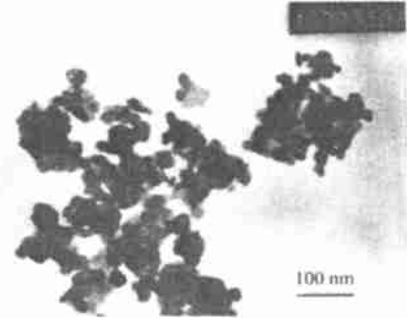


图 2 纳米 Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 TEM 照片

Fig. 2 TEM photo of the nanoscale Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

优势在较低反应温度(如 500 )下更为显著. 2.2 催化剂的相结构、比表面和颗粒度

XRD 分析结果表明(表 2),常规 Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含单斜 ( $d = 3.209, 3.060, 2.990, 2.861, 2.795$ )和立方 ( $d = 4.476, 3.155, 2.733, 1.933, 1.644$ )两种晶相;纳米 Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 只含对称性较高的立方 ( $d = 4.485, 3.158, 2.736, 1.934, 1.649$ )晶相. 从催化剂的 BET 比表面数据(表 2)可以看出,纳米 Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的比表面积较常规 Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 大了约一个数量级,且反应前后催化剂的比表面变化不大. 图 1 和图 2 分别为常规 Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和纳米 Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 SEM 和 TEM 照片. 由图可知,纳米 Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的颗粒大小在 30 ~ 40 nm 左右,常规 Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的颗粒大小在 300 ~ 1 000 nm 之间.

表 2 催化剂的结构和比表面积

Tab. 2 Structure and surface area of the catalysts

催化剂	相结构*	比表面/ m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	
		反应前	反应后**
常规 Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (c), Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (m)	2.3	2.6
纳米 Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (c)	24.3	23.0

\*: c = 立方; m = 单斜; \*\*: 催化剂于 500 以上在 V(C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) V(O<sub>2</sub>) = 2 : 1 混合气流中反应 1 h

对阳离子价态不变的稀土氧化物催化剂体系,氧化物晶格中存在的阴离子空位对于 ODE 反应过程中分子氧的吸附和活化起着重要的作用<sup>[8]</sup>. 从结构上看,立方 Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶格中含 25% 的固有氧空位<sup>[9]</sup>,而单斜 Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的固有阴离子缺位比相应的立方晶型低约 1/3<sup>[8]</sup>,因此,与含单斜和立方混合相的常规 Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相比,纯立方结构的纳米 Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 将更有利于对氧分子的吸附和活化. 除结构因素外,纳米

Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 还具有较常规催化剂大得多的比表面积和较多的表面缺陷位,这些因素也有利于提高催化剂对气相氧的吸附和活化能力.

2.3 催化剂的 O<sub>2</sub>-和 CO<sub>2</sub>-TPD 表征

图 3 为两种 Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的 O<sub>2</sub>-TPD 谱. 在常规 Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上的 O<sub>2</sub> 的脱附峰峰温位于约为 425 ,但该峰的强度很弱. 纳米 Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 O<sub>2</sub> 脱附主峰峰温位于 325 ,在 215 和 280 附近还出现两个肩峰. 与常规 Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相比,纳米 Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 O<sub>2</sub> 脱附峰温较低,但峰面积大得多,这一结果进一步说明了纳米催化剂体系因具有较大的表面积、较多的固有阴离子空位和较多的表面缺陷位,而更有利于吸附和活化气相氧. 图 4 为两种 Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的 CO<sub>2</sub>-TPD 谱. 由图可知常规 Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂上的 CO<sub>2</sub> 脱附峰温较高,温度升到 800 时脱附峰强度仍未达到最大值. 相比之下,纳米 Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 CO<sub>2</sub> 脱附峰峰温较低,仅为约 564 ,峰强度也比常规 Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 低得多,说明在 ODE 反应条件下,纳米 Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的表面较不易被 CO<sub>2</sub> 所毒化,这可能也是导致纳米 Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的低温 ODE 性能显著优于常规 Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的重要原因之一,其

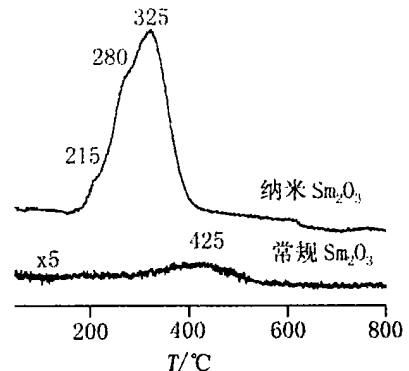


图 3 催化剂的 O<sub>2</sub>-TPD 谱

Fig. 3 O<sub>2</sub>-TPD profiles of the catalysts

本质可能也与纳米催化剂具有较多的表面缺陷位、表面晶格氧碱性较弱有关。

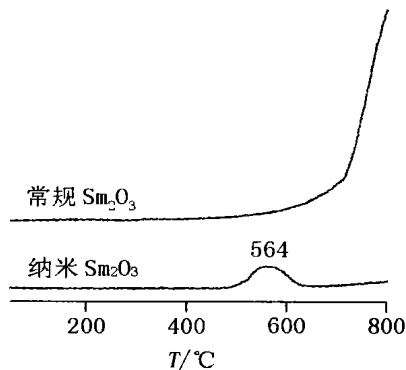


图 4 催化剂的  $\text{CO}_2$ -TPD 谱

Fig. 4  $\text{CO}_2$ -TPD profiles of the catalysts

## 2.4 纳米 $\text{Sm}_2\text{O}_3$ 催化剂上 ODE 反应活性氧物种的原位显微 Raman 光谱表征

为了进一步探明  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  催化剂上 ODE 反应的活性氧物种,我们采用原位显微 Raman 光谱技术在 500 °C 下对纳米  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  催化剂进行了表征. 催化剂经 650 °C  $\text{O}_2$  预处理并在  $\text{O}_2$  中降至 500 °C 后, Raman 光谱在 500 ~ 1 600  $\text{cm}^{-1}$  范围内检测到三个较强的 Raman 谱带(图 5a), 其中位于 545 和 1 070  $\text{cm}^{-1}$  处的谱带可分别指认为  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  的骨架振动和吸附于样品上的碳酸盐物种, 位于 845  $\text{cm}^{-1}$  处的谱带可归属为吸附于  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  表面的  $\text{O}_2^{2-}$  (过氧)物种. 将预吸附了  $\text{O}_2^{2-}$  物种的纳米  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  样品在 500 °C

下切入  $V(\text{H}_2)/V(\text{Ar}) = 5/95$  混合气后, 与  $\text{O}_2^{2-}$  物种对应的谱峰很快消失, 其他谱峰的强度则不变(图 5b), 这表明在 500 °C 下, 催化剂上的  $\text{O}_2^{2-}$  物种极易与  $\text{H}_2$  反应. 将预吸附了  $\text{O}_2^{2-}$  物种的纳米  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  样品在 500 °C 下切入  $V(\text{C}_2\text{H}_6)/V(\text{O}_2) = 2/1$  混合气, 位于 845  $\text{cm}^{-1}$  的谱峰强度较纯氧气氛中的样品有所降低, 但仍可被清晰地观察到; 与此同时, 位于 1 070  $\text{cm}^{-1}$ 、与表面碳酸盐物种对应的 Raman 谱峰较纯氧或  $\text{H}_2/\text{Ar}$  气氛下的样品明显增强, 但与  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  骨架振动对应的 Raman 峰(545  $\text{cm}^{-1}$ ) 强度不变(图 5c). 从表 1 的数据可以看出, 500 °C 时纳米  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  已具有良好的 ODE 性能, 因而 ODE 反应是造成图 5c 所对应的纳米  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  上  $\text{O}_2^{2-}$  谱峰减弱和碳酸盐谱峰增强的原因, 这表明  $\text{O}_2^{2-}$  物种是纳米  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  上 ODE 反应的活性氧物种. 虽然上述原位显微 Raman 光谱的表征结果不能排除催化剂上

同时存在  $\text{O}^-$  物种的可能性, 但考虑到  $\text{O}^-$  是较  $\text{O}_2^{2-}$  更为活泼的氧物种, 在  $\text{C}_2\text{H}_6\text{-O}_2$  共进料的条件下, 纯氧气氛下与  $\text{O}_2^{2-}$  物种共存的  $\text{O}^-$  物种势必因其反应活性高于  $\text{O}_2^{2-}$  而优先与  $\text{C}_2\text{H}_6$  反应并从催化剂表面消去.

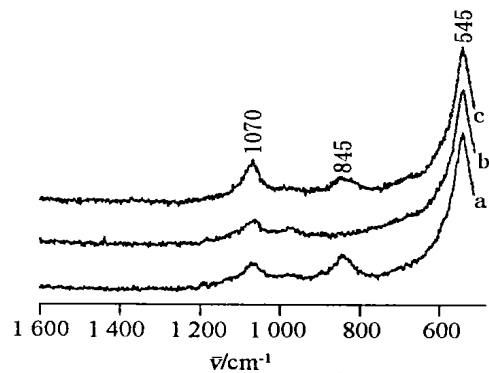


图 5 500 °C 下纳米  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  的 Raman 光谱

Fig. 5 Raman spectra of the nanoscale  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  at 500 °C

a)  $\text{O}_2$  中, b)  $\text{H}_2/\text{Ar}(5/95)$  混合气中, c)  $\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2(2/1)$  混合气中

## 3 结 论

纳米  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  催化剂具有较佳的低温 ODE 反应性能, 在 500 ~ 600 °C 的温度范围内, 纳米  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  的乙烷转化率和乙烯选择性均优于常规  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ , 其原因主要与纳米催化剂体系具有较大的比表面积, 较多的表面缺陷位, 较弱的碱性和不同于常规催化剂体系的物相结构并因此更有利于吸附和活化氧物种等因素有关. 采用高温原位显微 Raman 光谱对纳米  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  上 ODE 反应活性氧物种的表征结果表明,  $\text{O}_2^{2-}$  是  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  上 ODE 反应的活性氧物种.

## 参考文献:

- [1] Choudhary V R, Mulla S A R, Rane V H. Oxidative coupling of methane and oxidative dehydrogenation of ethane over strontium-promoted rare earth oxide catalysts [J]. J. Chem. Tech. Biotech., 1998, 71: 167 - 172.
- [2] Wan H L, Zhou X P, Weng W Z, et al. Catalytic performance, structure, surface properties and active oxygen species of the fluoride-containing rare earth (alkaline earth)-based catalysts for the oxidative coupling of methane and oxidative dehydrogenation of light alkanes [J]. Catal. Today, 1999, 51: 161 - 175.
- [3] Kennedy E M, Cant N W. Comparison of the oxidative dehydrogenation of ethane and oxidative coupling of

- methane over rare earth oxides[J]. *Appl. Catal.*, 1991, 75: 321 - 330.
- [4] Ciambelli P, Lisi L, Pirone R, et al. Comparison of behaviour of rare earth containing catalysts in the oxidative dehydrogenation of ethane[J]. *Catal. Today*, 2000, 61: 317 - 323.
- [5] Zhong W, Dai H X, Ng C F, et al. A comparison of nanoscale and large-size BaCl<sub>2</sub>-modified Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for the selective oxidation of ethane to ethylene[J]. *Appl. Catal. A: General*, 2000, 203: 239 - 250.
- [6] Dai H X, Liu Y W, Ng C F, et al. The performances and characterization of BaO<sup>-</sup> and BaX<sub>2</sub> (X = F, Cl, and Br)-promoted Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for the selective oxidation of ethane to ethene[J]. *J. Catal.*, 1999, 187: 59 - 76.
- [7] Au C T, Chen K D, Dai H X, et al. Oxidative dehydrogenation of ethane to ethene over BaO<sup>-</sup> and BaBr<sub>2</sub>-modified H<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts[J]. *J. Catal.*, 1998, 179: 300 - 308.
- [8] Voskresenskaya E N, Roguleva V G, Anshits A G. Oxidant activation over structural defects of oxide catalysts in oxidative methane coupling[J]. *Catal. Rev. Sci. Eng.* 1995, 37: 101 - 143.
- [9] Wells A F. *Structural Inorganic Chemistry* 5<sup>th</sup> Ed. [M]. Oxford: Clarendon Press, 1984. 545 - 546.

## Study of the Nanoscale Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for the Oxidative Dehydrogenation of Ethane to Ethylene

YUAN Yan-ping, WENG Wei-zheng, Li Jian-mei,  
CHEN Tong, LIAO Yuan-yan, Wan Hui-lin

(State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry and Institute of Physical Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

**Abstract:** A comparative study of the conventional Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and the nanoscale Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prepared by the sol-gel method for the oxidative dehydrogenation of ethane (ODE) to ethylene was carried out. The catalysts were characterized by XRD, SEM, TEM, BET, CO<sub>2</sub>-TPD and O<sub>2</sub>-TPD techniques, as well as by the catalytic performance evaluation for ODE reaction from 500 to 650 °C. It was found that nanoscale Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> demonstrated better low temperature ODE performance than the conventional Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> conversion of 47.7% with C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> selectivity of 60.1% was achieved at 500 °C. When the reaction temperatures were lower than 600 °C, both C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> conversion and C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> selectivity over the nanoscale Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were higher than those over the conventional Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The nanoscale Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is characterized by having much higher surface area, more surface defective sites, different phase structure and weaker surface basicity as compared to the conventional Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. All of these factors will be favorable to increase catalyst's ability of oxygen activation, and to the improvement of catalyst's ODE performance at low temperature. The results of high temperature in situ microprobe Raman spectroscopic characterizations on the oxygen species over the nanoscale Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> suggest that O<sub>2</sub><sup>2-</sup> is the active oxygen species for the ODE reaction over the catalyst.

**Key words:** ethane; oxidative dehydrogenation; ethylene; nanoscale Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; active oxygen species; in situ microprobe Raman spectroscopy