

乙烷在纳米氧化镍上温和氧化脱氢制乙烯

吴 瑛 陈 铜* 操小栋 翁维正 张晋芬 万惠霖*

(厦门大学化学系固体表面物理国家重点实验室 厦门 361005)

摘要 用溶胶-凝胶法制备的纳米氧化镍具有较好的乙烷氧化脱氢低温反应活性. 380 °C 下焙烧的 NiO 粒子大小在 8 nm 左右, 与大尺寸氧化镍相比, 获得相同收率时反应温度大约下降 125 °C. 并通过 BET, TPR, TPD, XPS 等手段对不同焙烧温度的氧化镍催化剂进行表征, 研究其粒子大小与对氧的活化能力及反应活性的关联.

关键词 乙烷氧化脱氢, 纳米, 氧化镍, 溶胶-凝胶法

Comparison Study of Large and Nano-size NiO for Oxidative Dehydrogenation of Ethane to Ethylene

WU, Ying CHEN, Tong* CAO, Xiao-Dong
WENG, Wei-Zheng ZHANG, Jia-Fen WAN, Hui-Lin*

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

Abstract Nano size nickel oxide prepared by sol-gel method has better ethane oxidative dehydrogenation activity at lower temperature than by other methods. The diameter of particles calcinated at 380 °C is about 8 nm. Compared with large size nickel oxide catalyst, the reaction temperature over nano NiO was lowered about 125 °C when the same ethylene yield was obtained. The nickel oxide catalysts calcinated at different temperatures were characterized by BET, TPR, TPD, XPS, etc. And the particles size and its relationship with activation of oxygen and reaction activity were investigated.

Keywords oxidative dehydrogenation of ethane, nano, nickel oxide, sol-gel

纳米尺寸的超细粒子具有大的表面与体相原子比. 它作为一种新型材料在包括催化的各个领域中都受到越来越多的重视^[1]. 用纳米材料作催化剂已有不少的报道^[2,3], 一般均在反应转化率方面较常规尺寸催化剂有不同程度的改善, 但由于纳米材料的高表面能, 在使用过程中, 材料的聚集现象多有发生, 从而限制了其在催化领域的应用.

乙烷氧化脱氢(ODHE)是低碳烷烃综合利用的重要研究课题, 在催化剂研制、反应机理和反应活性物种方面已有较广泛研究^[4-6]. 但由于乙烷分子是仅次于甲烷的稳定烷烃分子, 其活化与转化需有高活性的催化剂才可能在较低温度下使其反应. 文献中报道的应用于该反应的催化剂大多都是常规尺寸的^[7], 反应温度一般都在 500 °C 以上^[8-12]. 前期研究发现, 作为单组分氧化物, 氧化镍有良好的低温乙烷氧化

脱氢制乙烯的性能^[13,14], 反应温度一般为 300~420 °C, 催化剂的活性相是高价氧化镍 NiO_{1+δ}^[15], 活性物种是亲电氧物种.

本工作采用溶胶-凝胶法, 制备出组成均匀、纯度高、粒度小且分布窄的纳米氧化镍催化剂, 用 X 射线粉末衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)等对纳米氧化镍晶相进行了表征, 考察了制备条件、前驱体的预处理对其粒子大小、晶相结构和对 ODHE 反应催化性能的影响, 同时与常规尺寸氧化镍催化剂的性能进行比较, 试图寻求更有效的低温 ODHE 催化剂; 利用程序升温还原(H₂-TPR), 程序升温脱附(O₂-TPD), X 光电能谱(XPS)等一系列手段对催化剂进行表征, 以期进一步揭示纳米尺寸氧化镍与常规尺寸氧化镍对氧的活化能力的差别及表面结构的变化与纳米催化剂的催化性能的内在

* E-mail: hlwan@xmu.edu.cn

Received April 14, 2004; revised and accepted August 13, 2004.

国家重点基础研究发展规划项目(No. G1999022408)及福建自然科学基金(No. E0210002)资助项目.

联系.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

采用溶胶-凝胶法^[6]制备纳米尺寸的NiO. 将Ni(NO₃)₂·6H₂O 溶解于去离子水中, 加入适量的柠檬酸作为络合剂, 得到的无色透明溶液在 70 °C水浴加热得到胶状溶胶. 在 110 °C干燥, 得到的凝胶置于马福炉中分别在 380, 400, 450 和 500 °C焙烧 4 h. 而尺寸在 100 nm 以上用于比较的常规尺寸 NiO 则按照文献[13]通过常规的热分解法制备, 由 Ni(NO₃)₂·6H₂O 在 500 °C焙烧而成.

1.2 催化性能测试

催化性能在石英微反应器(id= 5 mm)中测试. 催化剂的用量为 0.1 g. 空速为 10500 mL·h⁻¹·g⁻¹. C₂H₆: O₂: N₂(摩尔比)为 2:1:4. 产物用配有 Porapak Q 和 5 Å分子筛色谱柱的气相色谱仪上在线分析. 在空管反应中, 550 °C时石英砂没有反应活性, 表明在低于 550 °C的温度下, 气相反应可以被忽略.

1.3 催化剂的表征

晶体结构用 Model D/Max-C, Rigaku 型 X 射线粉末衍射仪测定, Cu 靶(λ= 0.15406 nm), 氧化物的形貌及粒径用扫描电镜(LEO-100)和透射电镜(JEM-100CX)观测, 平均粒径用 XRD 线宽分析方法估算. 比表面积采用 BET 方法测定. TPR 实验在自制的色谱上完成, 用 5% H₂/Ar 气体作为还原气, 流速为 17.5 mL/min, 催化剂用量为 2 mg, 升温速率为 10 °C/

min. 在 O₂-TPD-MS (Balzer Omni Star 200) 中分析时, 催化剂(0.2 g)在焙烧温度下用空气预处理 0.5 h 后, 冷却至室温, 后用 He 气吹扫至基线稳定, 加热速度为 15 °C/min. XPS 通过化学位移检测不同的氧化态.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的形貌和尺寸

图 1 是纳米 NiO 的扫描电镜照片和常规尺寸 NiO 的透射电镜照片. 照片清楚地显示了用溶胶-凝胶法制备的 NiO 粒子都达到纳米级, 形状为球形或类球形. 平均粒径为 8~35 nm 左右. 而常规尺寸的 NiO 大小为 400 nm 左右.

XRD 研究(图 2)表明, 用溶胶-凝胶法制备的 NiO 只有单一的相. 半峰宽随着催化剂的焙烧温度的降低而增加. 用 Sherrer 公式 $T = kV/\beta \cos \theta$ 计算得到焙烧温度为 380~500 °C 的粒子晶粒度(表 1)与电镜结果一致. 上述结果表明, 在相同制备方法中, 催化剂的焙烧温度是决定其粒子大小的主要因素. 焙烧温度越低, 粒子半径越小, 比表面积越大.

2.2 纳米氧化镍与常规氧化镍的 ODHE 性能比较及催化剂焙烧温度对催化性能影响

图 3 是常规尺寸和纳米尺寸的 NiO 在 ODHE 反应中的催化性能比较. 可以看出, 纳米氧化镍较常规氧化镍的乙烷转化率及乙烯选择性均有明显改善. 对于 380 °C焙烧的纳米 NiO 催化剂, 在约 280 °C的反应温度下, 随着反应温度升高, C₂H₆ 的转化率增加, C₂H₄ 的选择性和收率也呈增加之势. 当反应温度升高至 280 °C 以上, 氧气的转化率已经接近 100%.

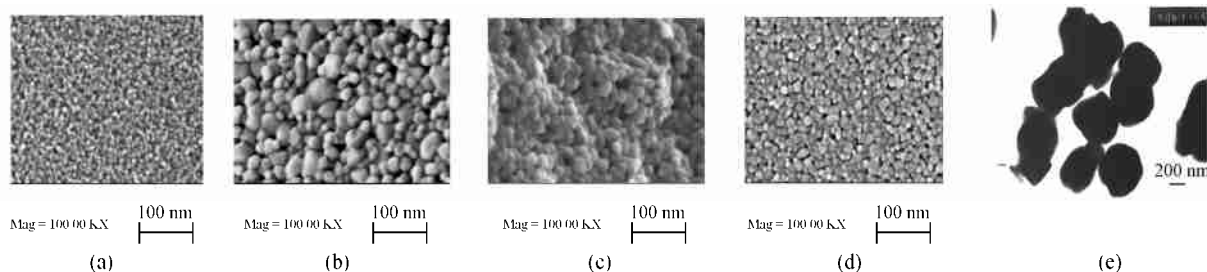


图 1 不同焙烧温度制备的纳米 NiO 的扫描电镜和常规尺寸 NiO 的透射电镜照片

Figure 1 SEM images of nano NiO calcinated at different temperatures and TEM images of large size NiO
a: 380 °C, b: 400 °C, c: 450 °C, d: 500 °C, e: NiO

表 1 纳米和常规尺寸 NiO 的物理性质

Table 1 Physical properties of nano and large size NiO

Catalyst	Calcination temperature/ °C	Particle size/ nm	BET surface area/(m ² ·g ⁻¹)
Nano NiO	380	7.5 ^a	90
	400	9.8 ^a	60
	450	18.4 ^a	28
	500	30.4 ^a	17
Large size NiO	500	~ 400 ^b	4

^a Calculated from Sherrer formula; ^b estimated from TEM.

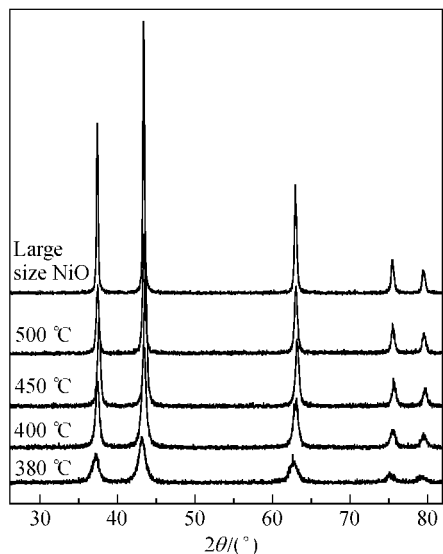


图2 纳米和常规尺寸氧化镍的XRD图

Figure 2 XRD pattern of large size and nano NiO calcinated at different temperatures

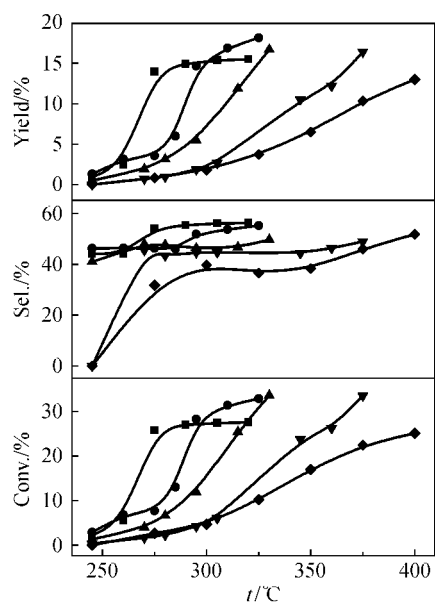


图3 纳米和常规尺寸氧化镍的乙烷氧化脱氢性能

Figure 3 Catalytic performance of the large size NiO (◆) and nano NiO catalysts calcinated at 380 °C (■), 400 °C (●), 450 °C (▲) and 500 °C (▼), respectively

此时如果继续升温, 该反应为氧限量反应, 转化率变化不大. 而对高于 380 °C 焙烧的纳米 NiO 催化剂, 随反应温度升高, C_2H_6 转化率增加, C_2H_4 选择性在高于一定反应温度 (约 270 °C) 后变化不大, 但其收率随反应温度升高单调增加. 作为对照, 当乙烯收率同为 13% 时, 用常规尺寸催化剂的反应温度为 400 °C, 而用 380 °C 焙烧的纳米氧化镍的反应温度仅为 275 °C, 反应温度下降了 125 °C. 另外, 如上已述, 随着催化剂焙烧温度的降低 (如为 380 °C), 其在一定反应温度范围内

(如低于约 280 °C) 的催化性能更佳. 由此看来, 催化剂粒子的大小与其催化性能密切相关.

2.3 纳米氧化镍催化剂的稳定性

用 380 °C 焙烧的纳米氧化镍作为 ODHE 反应的催化剂, 在 275 °C 下进行反应, 其它反应条件如上所述. 从图 4 中看出, 反应的前 24 h, 催化剂的乙烯选择性和乙烷转化率几乎没有变化; 在其后的 100 h 中, 选择性和转化率稍有下降, 其中转化率降低 2%, 选择性降低 3%. 这可能是由于随着反应时间的增长, 表面逐渐发生碳沉积, 覆盖了氧化镍表面的部分活性位, 导致催化剂的性能下降^[17, 18]. 纳米粒子聚集的可能性虽不能排除, 但考虑到反应温度较低, 其对催化性能的影响应为次要因素. 根据 BET 测定结果, 反应后的催化剂表面积 (79 m²/g) 与反应前相比下降不多, 且从 XRD 结果来看, 反应前后的谱图基本没有变化. 由此看来, 纳米尺度的镍催化剂对于反应温度为 275 °C 的乙烷氧化脱氢反应具有一定的稳定性.

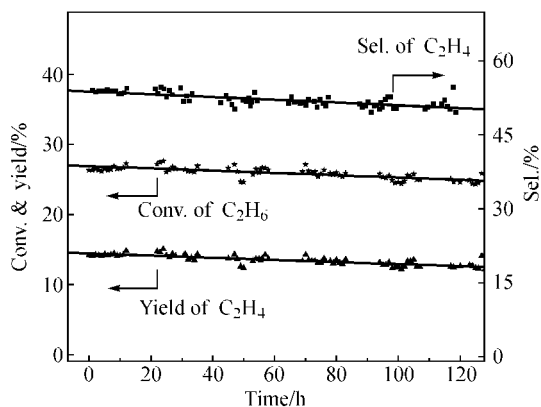
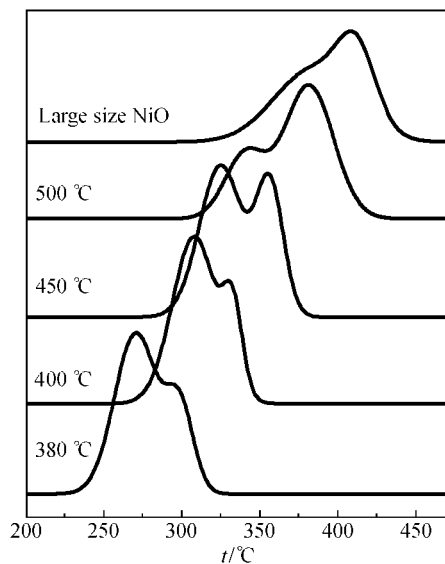


图4 溶胶-凝胶法制备的 380 °C 下焙烧的纳米 NiO 的稳定性实验结果

Figure 4 Effect of reaction time on the performances of nano NiO catalyst prepared by sol-gel method and calcinated at 380 °C

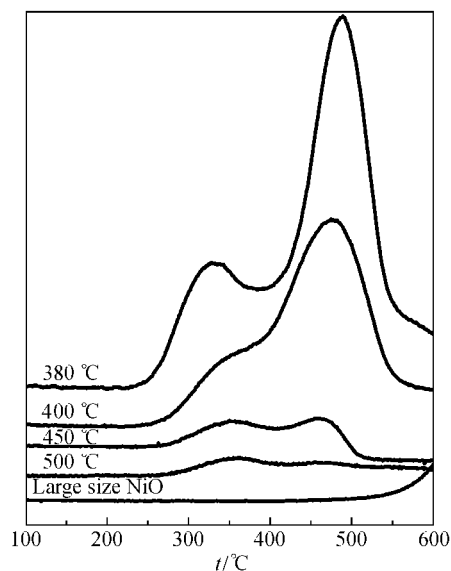
2.4 纳米氧化镍可还原性的 H₂-TPR 研究

图 5 是不同焙烧温度制备的纳米氧化镍和常规尺寸氧化镍的 H₂-TPR 曲线. 从图中可看出: (1) 纳米氧化镍的 TPR 曲线均有两个还原峰, 表明纳米氧化镍存在两种可还原性能不同的物种. 较低温度还原峰可能是表面较高价态的氧化镍的还原, 而较高温度的还原峰则为体相氧化镍的还原^[19]. 纳米氧化镍粒子越小, 表面粒子的配位不饱和性越大, 较常规尺寸氧化镍更易被还原. (2) 与反应活性数据的比较 (列于表 2) 可以看出, ODHE 的开始反应温度和氧化镍的起始还原温度, 乙烷裂解温度和氧化镍的完全还原温度分别一致, 均随着样品制备的焙烧温度的升高而升高. 这也表明纳米氧化镍较常规尺寸氧化镍更易还原, 且粒子愈小愈易还原. (3) 最佳的反应温度与低温还原峰位一致. 这表明较高价态的 NiO_{1+x} 催化剂是反应的活性组分. 还原态的 Ni 则不利于乙烷的部分氧化, 而容易使其裂解并深度氧化成 CO_x.

图5 纳米和常规尺寸 NiO 的 H_2 -TPR 图Figure 5 H_2 -TPR profiles of nano and large size NiO

2.5 纳米与常规尺寸氧化镍对氧活化能力的比较—— O_2 -TPD-MS 研究

图6的 O_2 -TPD-MS曲线显示了不同焙烧温度制备的纳米氧化镍和常规尺寸氧化镍的吸附氧的能力。

图6 纳米和常规尺寸 NiO 的 O_2 -TPD-MS 谱图Figure 6 O_2 -TPD-MS spectra of nano and large size NiO

常规尺寸的氧化镍在 500 °C 后才开始脱附。而纳米氧化镍的曲线皆有两个脱附峰, 低温峰位于 300~350 °C 之间, 可能对应于超氧化物 O_2^- [20, 21]。而且随着焙烧温度降低, 起始脱附峰稍稍往低温方向位移, 且其峰面积相应增大。与反应数据关联, 乙烯产生的温区大体与之对应。可以推断, 第一个脱附峰对应的氧可能是 ODHE 反应的活性氧物种。在反应稳态下, 反应的活性氧物种处于吸附(还原)-脱附(氧化)的平

衡态。纳米粒子焙烧温度降低, 粒径变小, 表面积增加, 因此有更多的表面晶格缺陷, 这是决定该氧化物量(峰面积)的主要原因, 可能也是纳米氧化镍具有低温 ODHE 催化性能的本质。

2.6 纳米氧化镍表面晶相的 XPS 研究

图7是 $Ni_{2p_{3/2}}$ (a) 和 O_{1s} (b) 的 XPS 谱图。从(a)中可以看出常规尺寸氧化镍的 $Ni_{2p_{3/2}}$ 主峰结合能为 853.2 eV, 纳米氧化镍的为 853.6 eV, 比常规尺寸的氧化镍蓝移大约 0.4 eV。与标准图谱比较可知: 纳米氧化镍含有较多的 Ni_2O_3 组分, 故其 $Ni_{2p_{3/2}}$ 结合能更接近于 Ni_2O_3 中 $Ni_{2p_{3/2}}$ 的结合能 [22-24]。

从(b)中可见, 纳米氧化镍与较大尺寸氧化镍的 O_{1s} 谱峰均在高结合能一侧出现一肩峰。常规尺寸氧化镍 O_{1s} 的主峰峰位在 528.8 eV, 而纳米氧化镍的峰位则在 529.1 eV, 稍有蓝移; 与标准图谱比较, 归属为表面晶格氧离子 (O_2^-)。而结合能位于 530.8 eV 的肩峰初步归属为与 Ni_2O_3 组分有关的氧化物 [25, 26]。该肩峰大小与样品焙烧温度呈反变关系, 即焙烧温度越低, 纳米粒子尺寸越小, 其峰面积越大。之所以在 XRD 中没有发现 Ni_2O_3 的晶相, 是因为 XRD 检测的是体相结构, 而 XPS 检测到的是表层信息。上述结果表明, 在纳米氧化镍表面可能有高价氧化镍 Ni_2O_3 的富集现象。

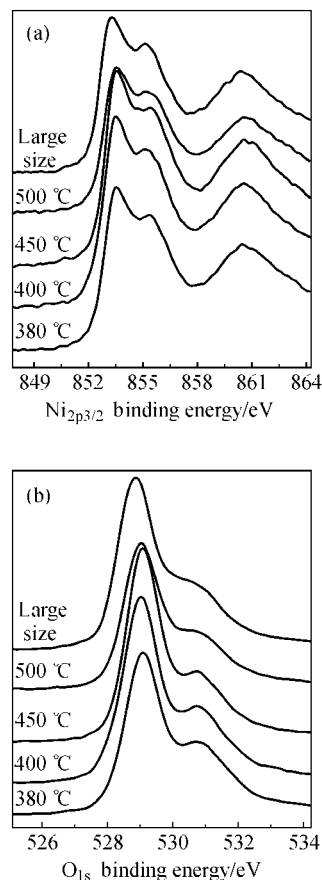
图7 纳米和常规尺寸 NiO 的 $Ni_{2p_{3/2}}$ (a) 和 O_{1s} (b) XPSFigure 7 $Ni_{2p_{3/2}}$ (a) and O_{1s} (b) XPS of nano and large size NiO

表 2 纳米 NiO 上反应的起动温度和裂解温度与其还原起迄温度变化趋势对照

Table 2 The comparison of change trend between reaction and reduction temperature of nano NiO

Calcination temperature/ °C	Reaction temperature/ °C		Reduction temperature/ °C	
	Start	Crack	Initial	Stop
380	215	315	230	320
400	230	325	260	350
450	245	340	290	380
500	280	375	310	420

3 结论

用溶胶-凝胶法可制备出粒径小于 10 nm 且分布很窄的纳米氧化镍,一般前驱体的焙烧温度越低,所制纳米 NiO 粒径越小.与常规尺寸氧化镍比较,纳米氧化镍有较好的低温乙烷氧化脱氢催化性能,不仅 C₂H₆ 转化率增加, C₂H₄ 的选择性也有较大改善,在相同乙烷收率下后者一般能降低反应温度 100 °C 以上.与此同时,纳米氧化镍催化剂亦具有较好的稳定性,在通常反应条件下,120 h 后催化剂的乙烷收率仅下降 3%.

与常规尺寸催化剂相比,纳米催化剂能更容易且更多地吸附并活化氧,更易被还原,在纳米氧化镍表层发现有高价氧化镍 NiO_{1+δ} 的富集现象,这些也许是导致纳米氧化镍催化剂有更好的催化反应性能及抗乙烷裂解性能的重要因素.

本文为“庆贺蔡启瑞教授九十华诞暨执教五十八年”征文

References

- Adair, J. H.; Li, T.; Havey, K.; Moon, J.; Meeholsky, J.; Morrone, A.; Talham, D. R.; Ludwig, M. H.; Wang, L. *Mater. Sci. Eng.* **1998**, R23, 139.
- Mahajan, D.; Gütlich, P.; Stumm, U. *Catal. Commun.* **2003**, 4, 101.
- Hair, L. M.; Owens, L.; Tillotson, T.; Wong, J.; Thomas, G. J.; Medlin, D. L.; Fröba, M. *J. Non-Crystal. Sol.* **1995**, 186, 168.
- Zhang, X.; Gong, Y.; Yu, G.; Xie, Y. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, 180, 293.
- Zhong, W.; Dai, H. X.; Ng, C. F.; Au, C. T. *Appl. Catal. A* **2000**, 203, 239.
- Schuurman, Y.; Ducame, V.; Chen, T.; Li, W.; Mirodatos, C.; Martin, G. A. *Appl. Catal. A* **1997**, 163, 227.
- Reverchon, E.; Della, P. G.; Samino, D.; Lisi, L.; Ciambelli, P. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1998**, 118, 349.
- Mulan, S. A. R.; Uphade, B. S.; Choudhary, V. R. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1998**, 113, 1023.
- Wang, D. J.; Rosynek, M. P.; Lunsford, J. H. *J. Catal.* **1995**, 151, 155.
- Au, C. T.; Chen, K. D.; Dai, H. X.; Liu, Y. W.; Luo, J. Z.; Ng, C. F. *J. Catal.* **1998**, 17, 300.
- Flick, D. W.; Huff, M. C. *J. Catal.* **1998**, 178, 315.
- Wang, S.; Murata, K.; Hayakawa, T.; Hamakawa, S.; Suzuki, K. *Chem. Commun.* **1999**, 103.
- Ducame, V.; Martin, G. A. *Catal. Lett.* **1994**, 23, 97.
- Chen, T.; Li, W.; Yu, C.; Jin, R.; Xu, H. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2000**, 130B, 1847.
- Chen, T.; Li, W.-Z.; Yu, C.-Y. *Acta Chim. Sinica* **1999**, 57, 986 (in Chinese).
(陈铜, 李文钊, 于春英, 化学学报, **1999**, 57, 986.)
- Zhao, Y.-X.; Wu, Z.-G.; Xu, L.-P.; Zhang, L.-Q.; Liu, D.-S.; Xu, X.-L. *Acta Chim. Sinica* **2002**, 60, 596 (in Chinese).
(赵永祥, 武志刚, 许临萍, 张临卿, 刘滇生, 徐贤伦, 化学学报, **2002**, 60, 596.)
- Trimm, D. L. *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **1987**, 21, 155.
- Zhang, Y. H.; Xiong, G. X.; Sheng, S. S.; Yang, W. W. *Catal. Today* **2000**, 63, 517.
- Chen, T.; Li, W.-Z.; Yu, C.-Y. *Chin. J. Catal.* **1998**, 19, 37 (in Chinese).
(陈铜, 李文钊, 于春英, 催化学报, **1998**, 19, 37.)
- Huff, M.; Torniaainen, P. M.; Schmid, L. D. *Catal. Today* **1994**, 113, 21.
- Iwamoto, M.; Yoda, Y.; Selyama, T.; Masakazu, I.; Yukihiko, Y.; Makoto, E.; Tetsuro, S. *J. Phys. Chem.* **1976**, 80, 1989.
- Carley, A. F.; Jackson, S. D.; O'Shea, J. N.; Roberts, M. W. *Surf. Sci.* **1999**, 440, 868.
- Uhlenbrock, S.; Schaufschwerdt, C.; Neumann, M.; Illing, G.; Freund, H. J. *J. Phys.: Condens. Mater.* **1992**, 4, 7973.
- Carley, A. F.; Jackson, S. D.; Roberts, M. W.; O'Shea, J. *Surf. Sci.* **2000**, 454, 141.
- Rao, C. N. R.; Vijaykrishnan, V.; Rajumon, M. K.; Kulkarni, G. U. *Appl. Surf. Sci.* **1995**, 84, 285.
- Hedge, M. S.; Ayyoob, M. *Surf. Sci.* **1986**, 173, L635.