

文章编号 : 1004-5929(2002)02-0072-04

稀土改性的氧化镍基低温乙烷氧化脱氢催化剂^{*} 活性物种的 Raman 光谱研究

陈 铜, 沈艺程, 吴 瑛, 金明宫, 翁维正, 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, 厦门 361005)

摘 要: 利用共沉淀法制备了几种稀土金属氧化物改性的氧化镍催化剂, 考察了其乙烷氧化脱氢(ODE)制乙烯的催化性能, 讨论了不同稀土金属氧化物掺杂浓度对催化剂催化性能的影响, 利用 Raman 光谱技术初步表征反应在该类催化剂上的活性物种为 Raman 谱带出现在 1060cm^{-1} 的表面双原子超氧物种 O_2^- , 该谱峰的大小与催化剂的 ODE 性能有很好的对应关系。

关键词: Raman 光谱; 乙烯; 乙烷; 氧化脱氢; 氧化镍; 稀土氧化物; 活性物种

中图法分类号: O657.37 文献标识码: A

Raman Spectroscopic Study of Active Oxygen Species for Oxidative Dehydrogenation of Ethane to Ethylene Over Rare Earth Metal Modified Nickel Oxide

CHEN Tong, SHEN Yi-cheng, WU Ying, JIN Ming-gong,
WENG Wei-zheng, WAN Hui-lin^{*,**}

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

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

Abstract: Rare earth metal modified nickel oxides have been prepared by coprecipitation method, and which catalytic behaviour of oxidative dehydrogenation of ethane (ODE) to ethylene has been researched. The results indicated that the catalytic behaviour of ODE have been apparent improved on the rare earth metal oxide modified nickel oxide catalysts. With the Raman spectroscopy preliminary investigation, it has been found a good relation between the catalytic activity of the catalyst and the Raman band area of O_2^- , which located at 1060cm^{-1} . So it was proposed that the active oxygen species of ODE to ethylene reaction is the O_2^- , which on the catalyst surface.

Key words: Raman spectroscopy; ethylene; ethane; oxidative dehydrogenation; nickel oxide; rare earth metal oxide; active oxygen species

低碳烷烃转化为具有高附加值的烯烃是当今催化领域具有挑战性的课题之一, 如果烷烃能高效

* 收稿日期: 2001-08-15

** 通讯联系人

基金项目: 国家重点基础研究发展规划项目(G1999022408)

地脱氢制成相应的烯烃,将具有十分重要的应用和经济价值。

乙烷是除甲烷外最稳定的烷烃小分子,广泛存在于天然气,油田气,炼厂气中。乙烷氧化脱氢: $C_2H_6 + 1/2O_2 = C_2H_4 + H_2O$,由于有 H_2O 生成,使得这个反应在热力学上非常有利,即使在低温下也能完全进行,另外产物比较单一,易于分离。但其大多数气相副反应,如:氧可以和乙烯和乙烷反应生成各种醇,醛和酸,在热力学上更加有利,且反应温度越高,副反应越易发生,这就要求我们在研究问题时尽可能在较低的温度下,尽可能让反应在催化剂表面上进行,利用表面动力学因素达到高效脱氢反应的目的。因此寻求低温高乙烷产率的催化剂便成为我们重要的研究课题。

前期研究表明^[1-4]:NiO 体系催化剂具有良好的低温催化性能,该类催化剂上非化学计量氧(可能包含 O_2^- 、 O_2^{2-} 、 O^- 和低配位的 O^{2-} 等氧物种)是反应的活性氧物种,催化剂中该氧物种的量与乙烷转化率及乙烯选择性有很好的关联。载体的性质可直接影响催化剂性能,只有那些能促进 $Ni^{(2+)} + Ni^{2+}$ 过程,而阻碍 $Ni^{2+} \rightarrow Ni^0$ 过程的载体对改善催化性能有利^[5]。本论文主要探讨几种稀土元素及含量对催化性能的影响,利用稀土元素对 NiO 催化剂进行改性,寻求低温高效催化剂,并对催化剂性能、结构进行表征,利用 Raman 光谱技术进一步确定该类催化剂上乙烷氧化脱氢反应的活性物种。

实验方法

催化剂的制备 按一定计量比取稀土金属氧化物 M_2O_3 ($M = Nd, Gd, Sm, La$), 加适量的硝酸在 70 - 80 下溶解,加入 $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$,再加入适量的水使之溶解。在上述温度下边搅拌边滴加 KOH 溶液,使稀土与镍离子完全共沉淀下来($pH = 11 - 12$)。用二次水洗净 K^+ ,抽滤,烘箱 120 干燥,然后在空气气氛下于 300 培烧 0.5 小时,再加热到 550 培烧 5 小时,自然冷却后取出备用。

催化剂的性能实验 反应管为长 35cm,内径 4mm 的石英管,催化剂用量 100mg,催化剂床层两边填充石英砂,反应气组成为 $Air : C_2H_6 = 12.5 : 5$,总流速为 17.5ml/min,产物由在线气相色谱分离,热导检测,色谱数据站录谱,结果以碳、氧归一化法计算获得。其中 Porapak - Q 柱用来分离 CH_4 、 CO_2 、 C_2H_4 、 C_2H_6 ,5A 分子筛柱用来分离 O_2 、 N_2 、 CH_4 、 CO_2 。

催化剂的表征 用 X 射线粉末衍射法测定催化剂的物相结构,结果表明,实验所用样品均保持了氧化镍的基本晶体结构,未观测到游离的稀土氧化物晶相。取新鲜催化剂在英国 Renishaw 公司生产的 Uv - Vis Raman System 1000 上室温测得 Raman 谱。

结果与讨论

几种稀土元素氧化物不同质量百分比的氧化镍催化剂的 ODE 性能

为了比较,利用相同的方法与条件制备了纯 NiO 样品,其 ODE 性能列如表 1:

由表 1 可以清楚地得出:适量稀土氧化物的掺杂对 NiO 催化剂性能均有较好的改善,改性后的 NiO 催化剂其乙烷转化率有较大提高,乙烷明显转化 ($> 10\%$) 的温度由纯氧化镍的 350 降为 300 以下,由于催化剂的选择性不高,各样品在 350 时,产物中氧含量所剩无几,表现为氧限量反应。各稀土对氧化镍的改性以 Sm、La、Nd、Gd 的顺序依次增加,而乙烯选择性基本上与纯氧化镍的相当;稀土氧化物的掺杂量对催化剂的 ODE 性能影响也较大,过多的稀土氧化物反而使催化性能下降,其中 La、Nd、Gd 以 5wt % 比例的催化剂性能最好,Sm 以 2wt % 比例的性能最佳;NiO 经过稀土氧化物改性后,乙烷的裂解温度都有所提高,通常由纯氧化镍的 375 提高到 425 左右,从而拓宽了该类催化剂稳定制乙烯的反应温度范围。

Table 1 Catalytic behaviour of rear earth metal oxides doped nickel oxide catalysts, x wt %M₂O₃/NiO (M = La, Nd, Sm, Gd), for the oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene

Catalyst	Loading	Temp. ()	Conv. (%)		Sel. (%)		Yield(%)
			C ₂ H ₆	O ₂	C ₂ H ₄	CO ₂	C ₂ H ₄
NiO		300	4.40	26.9	28.7	81.3	0.80
		350	24.1	95.4	47.7	52.3	11.5
x wt %La ₂ O ₃ /NiO	2 %	300	19.1	94.5	24.2	75.8	4.60
		350	25.3	96.1	43.6	56.4	11.1
	5 %	300	23.7	87.9	45.5	54.5	10.8
		350	28.9	96.3	47.0	53.0	13.6
	10 %	300	25.1	92.9	39.8	60.2	10.0
		350	26.2	96.0	39.4	60.6	10.3
x wt %Nd ₂ O ₃ /NiO	2 %	300	23.8	93.7	31.9	68.2	7.40
		350	25.1	96.2	30.3	69.7	7.60
	5 %	300	22.7	91.0	44.1	55.9	10.0
		350	27.3	95.9	48.0	52.0	13.1
	10 %	300	25.6	94.6	46.0	54.0	11.8
		350	28.9	95.8	46.3	53.7	13.7
x %Sm ₂ O ₃ /NiO	2 %	300	24.6	94.1	47.8	59.2	11.8
		350	25.6	95.8	47.6	52.4	12.3
	5 %	300	20.9	93.9	33.3	66.7	7.00
		350	25.6	95.5	29.3	70.0	7.50
	10 %	300	25.1	95.4	43.1	56.9	10.8
		350	26.9	96.0	39.5	60.5	10.6
x wt %Gd ₂ O ₃ /NiO	2 %	300	27.0	96.1	37.7	62.3	10.2
		350	28.4	94.9	42.1	57.9	12.0
	5 %	300	27.0	96.1	37.7	62.3	10.2
		350	28.4	94.9	42.1	57.9	12.0
	10 %	300	8.90	52.0	15.4	84.6	1.40
		350	20.1	95.0	28.7	71.3	5.80
x wt %Gd ₂ O ₃ /NiO	2 %	300	6.30	26.1	33.9	66.1	2.10
		350	29.8	95.1	49.7	50.3	14.8
	5 %	300	25.1	86.6	36.8	63.2	10.9
		350	27.6	96.0	45.9	54.1	11.9
	10 %	300	12.0	63.0	31.4	68.6	3.80
		350	24.5	95.7	45.0	55.0	11.0
15 %	300	25.1	95.5	36.3	63.7	9.00	
	350	25.0	96.0	33.5	66.5	8.40	

图 1 是不同稀土氧化物、不同含量改性后的氧化镍新鲜催化剂在室温下测得的 Raman 光谱图, 由谱图看出, 不同稀土元素不同质量百分比改性后的催化剂在波数 500cm⁻¹ 左右处所对应的 Ni - O 骨架振动拉曼峰没有太大的变化, 而 1060cm⁻¹ 左右处所对应的 O₂⁻ 拉曼谱峰则有较明显的差别^[6,7], 其中, 5wt % Gd₂O₃/NiO、5wt % Nd₂O₃/NiO、2wt % La₂O₃/NiO、2wt % Sm₂O₃/NiO 的压迫样品在同种元素改性后的催化剂中所对应的 O₂⁻ 的拉曼谱峰中是最大的, 对比表 1, 它们分别在同组催化剂中乙烯收率又是最高; 同样, 相同质量百分比不同稀土元素改性后的催化剂在波数为 1060cm⁻¹ 左右处所对应的 O₂⁻ 拉曼谱峰与其 ODE 性能也存在上述相同关系, 说明该峰越高, 一般对应的催化剂反应性能越好。15 % 比例的催化剂该峰都比较小, 可以推测其活性在各组中都为最低, 这与表一的活性数据相一致。上述结果可以初步证明 O₂⁻ 是该类催化剂的活性氧物种。

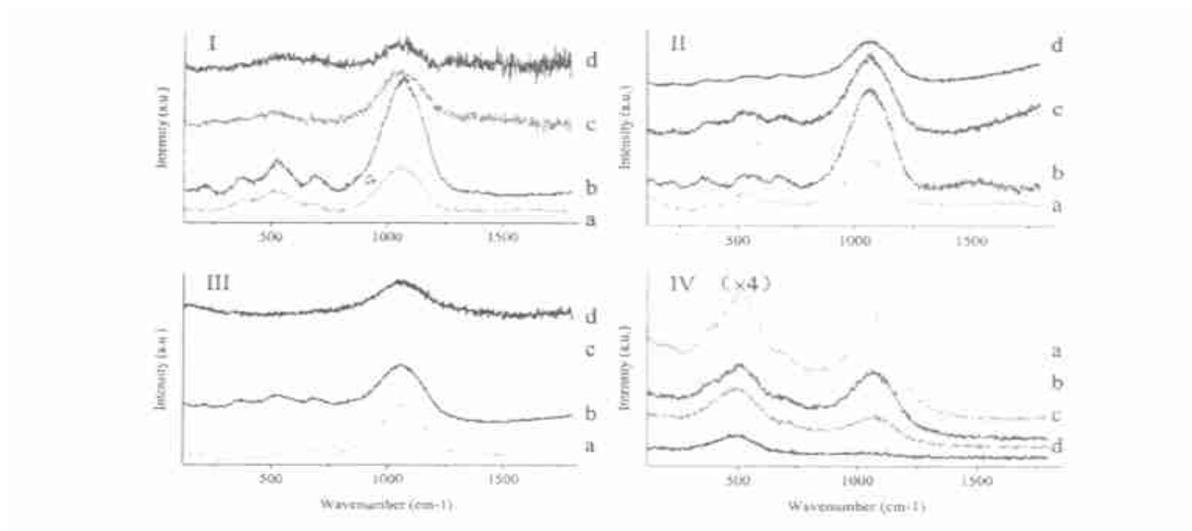


Fig. 1 Raman spectra of x wt % M_2O_3/NiO ($M = La, Nd, Sm, Gd$)

: Gd_2O_3/NiO ; : Nd_2O_3/NiO ; : La_2O_3/NiO ; : Sm_2O_3/NiO ;

a: 2wt %; b: 5wt %; c: 10wt %; d: 15wt %

结 论

适量稀土氧化物的掺杂对 NiO 催化剂性能有一定的改善作用,尤其是低温催化性能,乙烷转化率有明显提高,以 Sm、La、Nd、Gd 的顺序依次增加,而乙烯选择性基本不变;La、Nd、Gd 以 5% 的比例性能最好,Sm 则以 2% 的比例性能最佳;NiO 经过稀土氧化物改性后,乙烷的裂解温度都有所提高。

1060cm^{-1} 左右处所对应的 O_2^- 拉曼谱峰大小与催化剂的 ODE 性能有很好的关联,该谱峰越大,催化剂的 ODE 性能越好,乙烯收率越高,该物种是稀土氧化物掺杂的 NiO 催化剂催化 ODE 反应的活性物种。

参考文献:

- [1] 陈铜,李文钊,于春英. 氧化镍中非化学计量氧在乙烷氧化脱氢中的作用[J]. 催化学报,1998, 19:37.
- [2] 陈铜,李文钊,于春英. 乙烷在氧化镍上催化氧化脱氢机理研究[J]. 化学学报,1999,57: 986 - 991.
- [3] 陈铜,李文钊,于春英. 氧化镍与载体相互作用对乙烷氧化脱氢的影响[J]. 物理化学学报, 1999,15(7):613.
- [4] Tong Chen, Wenzhao Li, Chunying Yu et al. Importance of Nonstoichiometric Oxygen in NiO for the Catalytic Oxidative Dehydrogenation of Ethane [J]. Studies in surface science and catalysis, 2000, 103(B):1847.
- [5] 陈铜. 乙烷氧化脱氢制乙烯研究. 中科院大连化物所博士学位论文[A]. 1997.
- [6] Dai H X, Ng C F, Au C T, Raman spectroscopic and EPR investigations of oxygen species on SrCl₂-promoted Ln₂O₃ (Ln = Sm and Nd) catalysts for ethane - selective oxidation to ethene [J]. Appl. Catal., 2000, 202:1.
- [7] Long R Q, Wan H L, Oxidative coupling of methane over SrF₂/Y₂O₃ catalyst [J]. Appl. Catal., 1997, 159:45.