

乙烷氧化脱氢制乙烯反应中制备方法及助剂对镍基催化剂性能的影响

孙建², 余林^{1, 2*}, 郝志峰¹, 方奕文², 孙长勇², 孙明¹

(1. 广东工业大学 轻工化工学院, 广东 广州 510006; 2. 汕头大学 化学系, 广东 汕头 515063)

摘要: 采用不同方法制备了镍基催化剂, 并考察了乙烷氧化脱氢制乙烯(ODE)的反应活性, 结果表明, 在3种不同制备方法的催化剂上, ODE反应的活性及产物选择性存在明显差异, 浸渍法制备的催化剂性能最佳. 在相同的条件下, 以共浸渍法引入CeO₂助剂后, NiO/ γ -Al₂O₃催化剂上的低温选择氧化活性显著提高, 而目的产物C₂H₄的选择性变化不大. XRD, 还原TG和XPS对催化剂进行表征的结果显示: 反应的活性物相可能是易于还原的高度分散于催化剂表面的微晶NiO和表面尖晶石NiAl₂O₄物相; 高分散的微晶NiO, 类似于纯NiO, 有利于ODE反应低温选择氧化生成目的产物C₂H₄, 而易还原的表面尖晶石NiAl₂O₄物相的存在则可能是在高温下获得高选择氧化活性和选择性的主要原因之一.

关键词: 氧化脱氢; 镍基催化剂; 制备方法; 氧化铈

中图分类号: O643.3

文献标识码: A

随着石油资源的日益短缺, 天然气资源的不断发现, 低碳烷烃已经成为制取重要化工中间体——乙烯的潜在廉价的基础原料. 乙烷是天然气中的第二组分, 约占6%~10%, 其合理转化是天然气资源有效利用的重要途径之一. 在乙烷催化氧化脱氢制乙烯反应(ODE)中, 由于水的生成, 在热力学上非常有利, 且产物易于分离, 应用前景十分广阔, 故成为近年来催化领域的研究热点之一. 研究表明^[1], NiO/ γ -Al₂O₃催化剂是性能优良的ODE催化体系之一, 而催化剂中活性组分在载体上的分散状况、活性组分与载体之间的相互作用对镍基催化性能有着重要的影响. 本文采用浸渍法、固相交换法和热处理法制备了相同Ni含量[$\omega(\text{Ni}) = 17\%$]的NiO/ γ -Al₂O₃催化剂, 考察了它们在ODE反应中的催化性能. 同时鉴于稀土氧化物添加剂不仅能提高氧化镍的分散度, 还直接影响表面镍原子的电子状态, 这可能成为改进烷烃氧化脱氢催化活性的一个有效途径, 我们还考察了助剂CeO₂的引入对催化活性和产物选择性的影响, 并利用XRD、还原TG和XPS等表征手段进一步阐明了催化剂制备方

法和助剂对催化性能的影响, 以求解决和处理好催化剂制备与结构控制对催化剂的活性和选择性的调控, 从而获得性能优良的ODE催化剂体系.

1 实验部分

1.1 催化剂制备

1.1.1 γ -Al₂O₃载体和NiO的制备 载体 γ -Al₂O₃, 由市售拟薄水铝石, 研磨粒径0.071 mm过筛, 经550℃空气中焙烧5 h制备而成. NiO^[2], 由市售的Ni(NO₃)₂·6H₂O[AR级]于马弗炉空气中500℃焙烧7 h制备而成.

1.1.2 催化剂的制备 a. 浸渍法(impregnation method) 硝酸镍(或硝酸镍和硝酸铈)用去离子水溶解后, 加入 γ -Al₂O₃中搅拌至糊状, 空气中放置10 h后于120℃下烘干, 再于500℃下空气中焙烧3 h. b. 固相交换法(solid-state exchange method) 固相交换法是基于高温下金属盐类和/或氧化物在高比表面积载体上发生表面或气相迁移的原理, 载体与活性组分机械混合后, 通过加热引发固相反应, 即将 γ -Al₂O₃与NiO充分混合后于500℃空气中焙烧3 h

收稿日期: 2006-05-07; 修回日期: 2006-08-21.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20203012). 广东省自然科学基金团队项目(4205301); 广东省科技攻关项目(2004B33401003, 2005B10201053), 广州市科技计划项目(2006J1-C0501).

作者简介: 孙建, 男, 26岁, 硕士.

* 通讯联系人, E-mail: gyeh@gdut.edu.cn.

制成. c. 水热处理法 (hydrothermal treatment method) 硝酸镍用去离子水溶解后, 加入 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中搅拌均匀至糊状, 将糊状物放入高压釜中, $120\text{ }^\circ\text{C}$ 下恒温 10 h, 取出后再于 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 下烘干, 而后于 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 下空气中焙烧 3h 制成所需样品.

1.2 催化剂的活性评价

催化剂的活性评价在常压流动微型反应器中进行, 反应混合气的配比为: $n(\text{C}_2\text{H}_6): n(\text{O}_2): n(\text{He}) = 2: 1: 9$. 质量流量计控制各反应气路的流量, 用程序温度控制仪控制反应温度, 产物由气相色谱仪的热导池 (TCD) 进行定量分析, 色谱柱材料为 TDX-01 分子筛, 分别检测 C_2H_4 , C_2H_6 , O_2 , CO_2 和 CO . 经 GC-MS 鉴定, 在我们所研究的体系产物中未发现 C_3 及 C_3 以上的物质.

1.3 催化剂的表征

X 射线衍射分析 (XRD), 采用 Rigaku D/MAX

RB 粉末 X 射线衍射仪, 用 $\text{Cu K}\alpha$ 射线源, 室温下摄取, 管压 40 KV, 管流 30 mA, 扫描速度 $8^\circ/\text{min}$, 扫描 2θ 范围为 $15^\circ \sim 80^\circ$. 还原 TG, 日本岛津 TGA-50 热重分析仪. 首先用 N_2 进行吹扫, 然后在 H_2/N_2 (H_2 体积占 10 %) 混合气中, 程序升温还原, 气体流量 30 mL/min, 升温速率 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. 光电子能谱 (XPS), 采用英国 VG 公司生产的 ESCALAB MK-2 X 光电子能谱仪进行 XPS 分析. 激光源采用 $\text{Cu K}\alpha$ 射线, 工作电压 12.5 kV, 功率 250 W.

2 结果与讨论

2.1 制备方法对催化剂性能的影响

由图 1 可知, 催化剂活性和 $\text{S}(\text{C}_2\text{H}_4)/\text{S}(\text{CO}_2)$ 比值 (选择氧化产物 C_2H_4 选择性/深度氧化产物 CO_2 选择性) 随反应温度的升高而增加, 在固相交换法制备的催化剂上, 当反应温度上升至 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 后

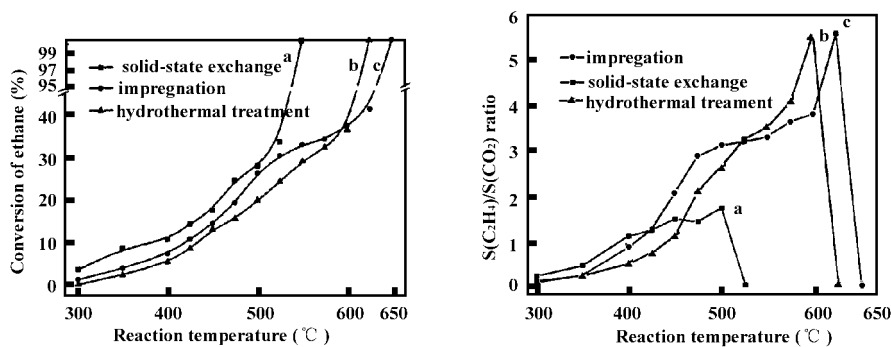


图 1 制备方法对催化性能的影响

Fig. 1 The effect of preparation methods on catalytic performance of $\text{NiO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts

(Reaction conditions: atmospheric pressure, $n(\text{C}_2\text{H}_6): n(\text{O}_2): n(\text{He}) = 2: 1: 9$, Space Velocity: $12\ 000\text{ mL}/(\text{g} \cdot \text{h})$)

就突然失去选择氧化活性, 发生深度氧化, $\text{S}(\text{C}_2\text{H}_4)/\text{S}(\text{CO}_2)$ 比值迅速降低至零附近, 此时乙烷 (包括部分氧化产物乙烯) 完全燃烧产生深度氧化产物 CO_2 , 乙烷的转化率达到 100 %; 而在浸渍法和水热处理法制备的催化剂上, 只有当反应温度上升至 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 以上时才失去选择氧化活性, 此时 $\text{S}(\text{C}_2\text{H}_4)/\text{S}(\text{CO}_2)$ 比值降低至很低值 (接近零值); 当反应温度高于 $460\text{ }^\circ\text{C}$, 浸渍法和水热处理法制备的催化剂的 $\text{S}(\text{C}_2\text{H}_4)/\text{S}(\text{CO}_2)$ 比值远高于固相交换法制备的催化剂, 表明浸渍法和水热处理法制备的催化剂在 ODE 反应中选择氧化活性明显优于固相交换法制备的催化剂, 且 $525\text{ }^\circ\text{C}$ 后水热处理法制备的催化剂又优于浸渍制备的催化剂体系; 固相交换法制备的催化剂选择氧化为目的产物 C_2H_4 的活性较低, 温度范围也较窄, 而浸渍法和水热处理法制

备的催化剂拥有较好的选择氧化活性, 其催化剂的有效温度范围也较宽, 其中浸渍法又比水热法制备的催化剂更优一些.

2.2 助剂对催化剂的性能影响

图 2 为采用浸渍法添加 Ce (Ce 含量基于载体) 后对 $\text{NiO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂性能的影响. 添加 CeO_2 后, 催化剂的乙烷转化率有很大变化, 当反应温度 $T \leq 550\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 随着 CeO_2 担载量的增加, 乙烷转化率先升后降, 只是随着反应温度的提高, 转化率的极值逐渐向 CeO_2 担载量减少的方向移动, $\omega(\text{Ce}) = 1.3\%$ ($450\text{ }^\circ\text{C}$) $\rightarrow \omega(\text{Ce}) = 1.0\%$ ($500\text{ }^\circ\text{C}$) $\rightarrow \omega(\text{Ce}) = 0.8\%$ ($550\text{ }^\circ\text{C}$); 但反应温度 $T > 550\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 乙烷转化率随着 CeO_2 担载量增加, 先降后略升, 选择氧化产物乙烯的选择性随着 CeO_2 担载量的增加微有下降, 当 $T < 600\text{ }^\circ\text{C}$ 时 C_2H_4 的选择性均在 55% 以

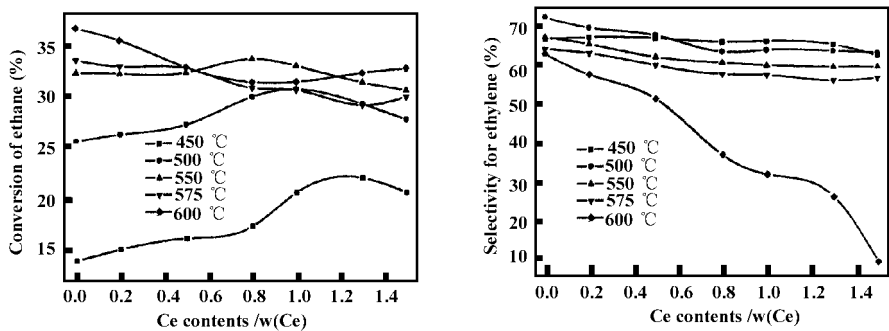


图 2 Ce 的添加量对催化性能的影响

Fig. 2 The effect of different Ce contents over NiO/ γ -Al₂O₃ catalysts on the ODE reaction performance

(Reaction conditions: atmospheric pressure, $n(\text{C}_2\text{H}_6): n(\text{O}_2): n(\text{He}) = 2: 1: 9$, Space Velocity: 12 000 mL/(g · h))

上, 但当反应温度达到 600 °C 时乙烷的选择性快速下降. 乙烯的收率与乙烷的转化率有相同的变化趋势, 只有到反应温度 600 °C 时乙烯的收率才快速下降. 可见, CeO₂ 的添加有利于提高 NiO/ γ -Al₂O₃ 催

化剂低温 ODE 活性, 而不利于其高温的选择氧化反应.

2.3 催化剂的表征分析

2.3.1 XRD 分析 图 3(A) 是不同方法制备的催

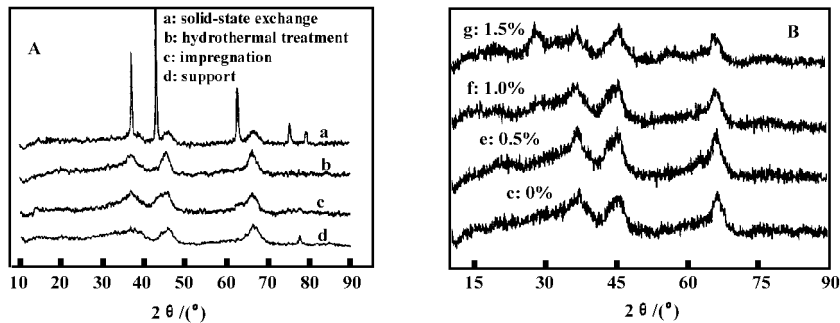


图 3 镍基催化剂的 XRD 谱图

Fig. 3 XRD patterns of Ni-based catalysts (A): different preparation methods

(B) different Ce contents

化剂的 XRD 谱图. 很明显水热处理法(b)和浸渍法(c)制备的 NiO/ γ -Al₂O₃ 催化剂与载体 γ -Al₂O₃ 有几乎相同体相结构, 但水热处理法和浸渍法制备的催化剂在 35.5、43.3、63 和 75.5° 处有较弱的弥散形 NiO 衍射峰^[3], 这些衍射峰可能归属于分散在载体表面上的 NiO 微晶, 而催化剂(b)较之催化剂(c)其 NiO 微晶的衍射峰更为弥散, 这充分的说明在水热处理法制备的 NiO/ γ -Al₂O₃ 催化剂上, NiO 微晶在载体表面上分散得更加均匀; 而固相交换法制备的催化剂(a)则表现出明显不同的体相结构. 在催化剂(a)中, 不仅出现载体 γ -Al₂O₃ 的衍射峰, 同时也出现体相的 NiO 晶相的衍射峰, 且 NiO 晶相的衍射峰非常尖锐, 表明镍物种仍以晶相 NiO 的形式存在于催化剂的体相中, 没能充分均匀地分散于载体表面上. 由此可见, 不同方法制备的 NiO/ γ -Al₂O₃ 催化剂上, Ni 物种在催化剂表面上的分散状况也不

同. 图 3(B) 为不同 CeO₂ 负载量的用浸渍法制备的 CeO₂-NiO/ γ -Al₂O₃ 催化剂的 XRD 谱图. 添加 [ω(Ce) = 0.5 %] 的催化剂(e)同未添加 CeO₂ 的催化剂(c)有几乎相同的体相结构, 体相中没有观察到含铈相的存在, 这一结果表明, 当 CeO₂ 负载量较低时, 催化剂中的 CeO₂ 高度分散在催化剂表面上; 但随着 CeO₂ 负载量的增加, 催化剂(f)和(g)在 28.6 和 56.6° 处出现了 CeO₂ 的特征衍射峰^[4], 且其强度逐渐增加, 衍射峰变得高而尖锐, 这表明当 CeO₂ 负载量较高时, CeO₂ 形成微晶颗粒; 图中未发现有明显的 Ni 氧化物的衍射峰, Wang^[5] 和牛雪平等^[6] 的研究认为在以 γ -Al₂O₃ 为载体的镍基催化剂中添加助剂 CeO₂, 有利于减弱催化剂中 Ni 物种与载体 γ -Al₂O₃ 的相互作用, 提高 NiO 在 γ -Al₂O₃ 上的分散度, 此类高度分散的 Ni 物种可归属于在催化剂表面上的 NiO 微晶.

2.3.2 还原 TG 分析 研究表明^[1]：活性组分 NiO 易与载体 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 发生相互作用，阻止 NiO 的还原，从而提高催化剂的稳定性。图 4 为不同制备

方法和不同 CeO_2 负载量的镍基催化剂的还原 TG 曲线。

由文献[2]可知，纯 NiO 的还原温度约为 300 ~

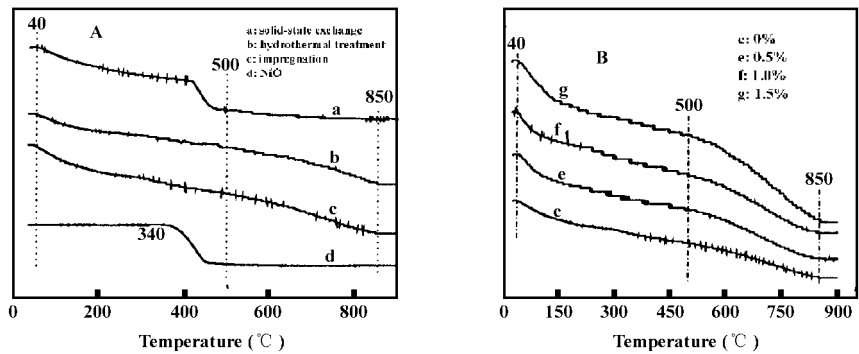


图 4 镍基催化剂的还原 TG 曲线

Fig. 4 The reductive TG curve over Ni-based catalysts

(A): different preparation methods (B): different Ce loadings

500 °C，为了便以讨论，把 500 °C 前作为第一阶段，500 °C 后作为第二阶段。由图 4 和表 1 可以看出，

表 1 催化剂的还原 TG 分析

Table 1 Reductive TG analysis over different catalysts

Catalysis	Step 1	Step 2
	weight loss (%)	weight loss (%)
a.	12.0	9.4
b.	8.2	3.9
c.	8.7	4.3
d.	21.3	0.5
e.	9.9	7.4
f.	11.6	10.5
g.	14.0	16.0

纯 NiO(d) 在 340 °C 开始还原，到 500 °C 时基本还原完全；催化剂(a)与纯 NiO(d) 的失重曲线相似，在 410 ~ 480 °C 有一个较陡的失重阶梯，但催化剂(a)比纯 NiO(d) 的还原温度滞后了约 70 °C，表明固相交换法制备的 NiO/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的还原组分与载体存在着一定相互作用，但催化剂中的 Ni 物种主要还是以晶相 NiO 形式存在，这与以上 XRD 的结果吻合；催化剂(b)和催化剂(c)的失重曲线也很相似，整个失重曲线较平缓，表明 Ni 物种在载体 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上的分散较为均匀。在第二阶段，纯 NiO(d) 和催化剂(a) 的失重量都很少，可忽略不计；而催化剂(b)和催化剂(c) 的失重量较大，催化剂(c) 的失重量稍大于催化剂(b)，这说明催化剂(b) 和催化剂(c) 的还原组分 NiO 与载体 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 间存在着较固相交换法制备的催化剂(a) 更强的相互作用，阻止了 NiO 的还原，其中催化剂(c) 与载体的

相互作用略弱于催化剂(b)，还原 TG 的两个失重阶梯与文献[1]报道的 TPR 的两个耗氢峰相吻合。图 4(B) 为不同 CeO_2 负载量的浸渍制备的催化剂的还原 TG 曲线，助剂 CeO_2 的引入对催化剂的还原失重有很大的影响。从表 1 可见，随着 CeO_2 添加量的不断增加，催化剂的失重量也在不断的增加。有利于提高 Ni 物种在催化剂表面上的分散，提高催化剂中可还原性 Ni 物种的含量。这与 Wang、金荣超和林维明等^[5, 7, 8] 的研究结果一致，Wang 等^[5] 认为在以 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为载体的镍基催化剂中添加助剂 CeO_2 ，催化剂活性提高的原因在于 CeO_2 能有效地阻止 NiO 与 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 生成 NiAl_2O_4 ，并在很大程度上提高 NiO 在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上的分散度，金荣超、林维明等^[7, 8] 的研究表明：添加 CeO_2 后催化剂还原峰温向低温移动， Ni^{2+} 和 CeO_2 之间发生了较强的相互作用，这种作用有利于抑制活性组份的烧结和流失。

2.3.3 催化剂的 XPS 分析 图 5 和表 2 是镍基催化剂中 Ni(2p) 特征峰的 XPS 谱图和电子结合能及其变化。从图 5(A) 所示，固相交换法(a)、浸渍法(b)和水热处理法(c) 制备的催化剂的 Ni(2p) 电子结合能有较大的变化，可以看出催化剂(a) 的 Ni(2p) 峰较强，但很宽，而催化剂(b) 和(c) 的 Ni(2p) 峰较弱；图 5(B) 为浸渍法制备的不同 CeO_2 负载量的催化剂 Ni(2p) 特征峰的 XPS 谱图，随着助剂 CeO_2 的添加， $\text{CeO}_2\text{-NiO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 Ni(2p) 特征峰逐渐增强，并逐渐向低结合能方向位移。催化剂(a) 表面的 Ni(2p) 电子结合能为 855.5 eV，而其它催化剂中 Ni(2p) 的电子结合能均处于

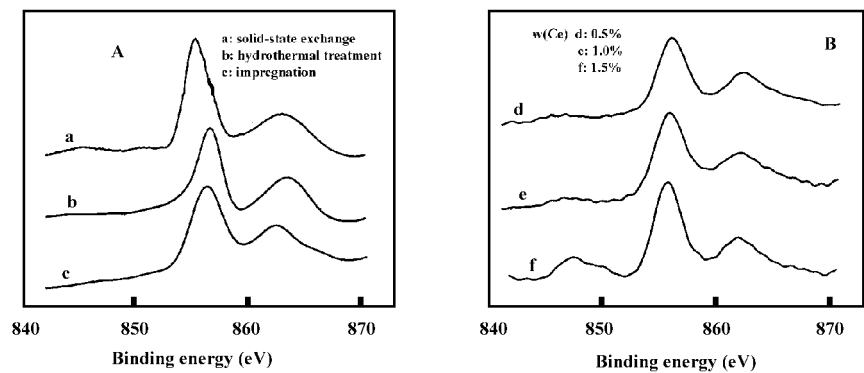


图 5 镍基催化剂中 Ni(2p) 的 XPS 谱

Fig. 5 XPS spectras in Ni(2p) region of Ni-based catalysts in the catalyst prepared by impregnation method

(A): different preparation methods (B): different Ce loadings

表 2 镍基催化剂中 Ni(2p) 的电子结合能及变化

Talbe 2 E_b and Δ E_b of Ni(2p) on Ni-based catalysts

Catalysts	E _b (eV)	Δ E _b (eV)	
	Ni 2 p	Ni(2p) NiO	Ni(2p) NiAl ₂ O ₄
solid-state exchange	855.5	0	-1.6
hydrothermal treatment	856.8	+1.3	-0.3
impregnation	856.5	+1.0	-0.6
CeO ₂ -NiO/γ-Al ₂ O ₃ [ω(Ce) = 0.5%]	856.3	+0.8	-0.8
CeO ₂ -NiO/γ-Al ₂ O ₃ [ω(Ce) = 1.0%]	856.1	+0.6	-1.0
CeO ₂ -NiO/γ-Al ₂ O ₃ [ω(Ce) = 1.5%]	855.8	+0.3	-1.3

855.5eV (NiO) 和 857.1eV (NiAl₂O₄) 之间, 说明催化剂表面上的 Ni 物种均存在 NiO 和 NiAl₂O₃ 两种表面物相. 浸渍法和水热处理法制备的催化剂中 Ni (2p) 特征峰的结合能分别为 856.5eV 和 856.8eV, 与表面 NiAl₂O₄ 物相较为接近, 我们将此 Ni 物种归属于 Ni²⁺ 和 γ-Al₂O₃ 间的相互作用形成的“表面尖晶石”NiAl₂O₄ 物相^[9, 10, 11], 这种表面尖晶石在光谱定性方面与通常的尖晶石相似. 这说明固相交换法制备的催化剂的表面 Ni 物种主要以微晶相 NiO 的形式存在, 而在浸渍法和水热处理法制备的催化剂表面上, Ni 物种主要以微晶相 NiO 和表面尖晶石 NiAl₂O₄ 物相共同存在, 这说明催化剂表面的 Ni 物种, 由于制备方法不同, 使 Ni 物种与载体 γ-Al₂O₃ 之间的相互作用也不同; 而 CeO₂ 的添加使催化剂表面的 Ni 物种的颗粒变得细小, 提高了 Ni 物种在催化剂表面的分散度^[4, 5], 另外也减弱了催化剂表面的 Ni 物种与载体 γ-Al₂O₃ 的相互作用, 使催化剂表面微晶相 NiO 物种的相对含量不断增加, 而表面尖晶石 NiAl₂O₄ 物相的相对含量则有所下降.

3 讨 论

关联催化剂的活性、XRD 和还原 TG 的表征结

果, 发现催化剂表面的 NiO 微晶相与 ODE 反应的低温活性有很好的顺变关系, 易还原的“表面尖晶石”NiAl₂O₄ 物相与催化剂的高温活性有很好对应关系. 分散于催化剂表面的 NiO 微晶, 类似于纯 NiO, 易于还原, 对催化剂的低温选择氧化活性有很大影响^[2], 失重量越大, 还原能力越强, 在催化剂表面的 NiO 含量越高, 反应的选择氧化活性也越高, 所以固相交换法制备的催化剂的低温选择氧化活性明显优于浸渍法和水热处理法制备的催化剂. 当引入助剂 CeO₂ 后的催化剂, 低温活性得到很大程度的提高, 但同时含微晶 NiO 的催化剂也类似于纯 NiO 催化剂, 一旦有 Ni 金属出现, 催化剂的选择氧化活性立即下降为零^[12], 这可能是添加助剂 CeO₂ 后高温活性下降的原因之一. 高温下还原的 Ni 物种显然与载体有一定的相互作用, 我们把它归属于表面尖晶石 NiAl₂O₄ 物相, 其还原性能越好, 在催化剂表面的比例越大, 其催化剂的高温选择氧化活性也越优异, 这可能是浸渍法和水热处理法制备的催化剂高温选择氧化活性优于固相交换法的原因, 另外, 采用浸渍法制备的催化剂中, 其 Ni 物种与载体 γ-Al₂O₃ 的相互作用适中, 因而具有较高的 ODE 选

择氧化活性;而采用水热处理法制备的催化剂,形成难以还原、均匀分布于载体表面和体相的 Ni 物种,因而 ODE 的选择氧化活性稍逊于浸渍法制备的催化剂.就 $\text{CeO}_2\text{-NiO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂而言,在高温还原气氛下,部分 Ce^{4+} 易被还原成 Ce^{3+} , Ce^{3+} 进入 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶格,在增强 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的抗烧结能力的同时,却使催化剂表面 Ce 的含量下降,削弱了表面活性 Ni 物种(可能是微晶 NiO 物种)与 CeO_2 之间的强相互作用,造成表面活性 Ni 物种在表面迁移的速度加快,导致活性物种 NiO 晶粒在催化剂表面聚集长大和部分流失^[13],从而导致 ODE 反应的高温选择氧化活性的降低.

参考文献:

- [1] Chen Tong (陈 铜), Li Wen-Zhao (李文钊), Yu Chun-Ying (于春英). *Acta. Phys. Chem. Sin.* (物理化学学报) [J], 1999, **15**(7): 613 ~ 618
- [2] Chen Tong (陈 铜), Li Wen-Zhao (李文钊), Yu Chun-Ying (于春英). *Chin. J. Catal.* (催化学报) [J], 1998, **19**(1): 37 ~ 41
- [3] Li Guo-jun (李国军), Ren Rui-ming (任瑞铭), Huang Xiao-xian (黄校先), *et al.* *Chin. J. Inorg. Chem.* (无机化学学报) [J], 2004, **20**(3): 287 ~ 290
- [4] Wang Bin (王 彬), Wu Jie-da (吴介达), Li Xiong-ping (李雄平), *et al.* *Fine Chem.* (精细化工) [J], 2004, **21**(12): 881 ~ 883
- [5] Wang Hai-tao (王海涛), Li Zhen-hua (李振花), Tian Shu-xun (田树勋), *et al.* *J. Fuel. Chem. Technol.* (燃烧化学学报) [J], 2004, **32**(4): 475 ~ 480
- [6] Niu Xue-ping (牛雪平), Yao Yi-chun (姚亦淳), Hao Mao-rong (郝茂荣), *et al.* *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 1999, **13**(1): 21 ~ 26
- [7] Jin Rong-chao (金荣超), Chen Yan-xin (陈燕馨), Li Wen-zhao (李文钊), *et al.* *Acta. Phys. Chem. Sin.* (物理化学学报) [J], 1998, **14**(8): 737 ~ 741
- [8] Ji Tao (姬 涛), Deng Xin-Fa (董新法), Lin Wei-Ming (林维明). *Natural Gas Chem. Indus.* (天然气化工) [J], 2000, **25**(6): 23 ~ 25
- [9] Puxley D C, Kitchener I J, Komodromos C, *et al.* the Effect of Preparation Methods over Ni. / Al_2O_3 Catalyst on Structure, Stability and Interaction between Metal and Supports (在镍/氧化铝催化剂中制备方法对结构、稳定性和金属/载体作用的影响) [A]. Beijing: Chemistry Industry Press, 1991. 168 ~ 222
- [10] Cervello J Hermana, E, Jimenez J F, *et al.* Preparation of Catalysts [M]. Elsevier, Amsterdam, 1997. 251 ~ 263
- [11] Doesburg J R H, Orr S, Zeini-Isfahani A. *J. Catal.* [J], 1978, **52**: 280 ~ 290
- [12] Chen Tong (陈 铜), Li Wenzhao (李文钊), Yu Chunying (于春英). *Acta. Chim. Sin.* (化学学报) [J], 1999, **57**: 986 ~ 991
- [13] Yu Lin (余 林), Yuan Shuhua (袁书华), Tian Jiuying (田久英), *et al.* *Chin. J. Catal.* (催化学报) [J], 2001, **22**(4): 383 ~ 386

Influence of Preparation Methods and CeO_2 Promoter on Oxidative Dehydrogenation of Ethane to Ethylene over Ni Based Catalysts

SUN Jian², YU Lin^{1, 2*}, HAO Zhi-feng¹, FANG Yi-wen², SUN Chang-yong², SUN Ming¹

(1. The Faculty of Chemical Engineering and Light Industry, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China;

2. Department of Chemistry, Shantou University, Shantou 515063, China)

Abstract: Ni-Based catalysts were prepared by different methods and the activity of oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene(ODE) was investigated. The results showed that the activity and selectivity of ODE over three types of catalysts are different from one another, of which the catalyst synthesized by impregnation method exhibit the best catalytic performances. Under the same conditions, the activity of $\text{NiO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ introduced of CeO_2 as promoter is increased greatly at low temperature, however the selectivity doesn't changed distinctly. The characterization of XRD, XPS and H_2 -TG showed that the easily reducible and high-distributed NiO microcrystalline and the 'surface spinel' NiAl_2O_4 may be the active species; The high-distributed NiO microcrystalline is similar to pure NiO favors for the activity under low temperature; The existence of 'surface spinel' NiAl_2O_4 is one of the main reason for the activity under high temperature and selectivity for ODE.

Key words: Oxidative dehydrogenation; Ni-based catalysts; Preparation methods; CeO_2