

文章编号: 1001-3555(2019)06-0531-11

Ni-Co-Al 混合氧化物的制备及其丙烷氧化脱氢催化性能

高晓霞, 王 奖*, 徐爱菊*, 贾美林

(内蒙古师范大学 化学与环境科学学院, 内蒙古自治区绿色催化重点实验室, 内蒙古 呼和浩特 010022)

摘要: 采用恒定 pH 共沉淀法制备不同 Ni/Co 摩尔比的 $3(\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x})\text{-Al}$ 类水滑石前驱体, 600 °C 焙烧得 $3(\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x})\text{Al}$ 混合氧化物(MMO)催化剂 ($x=1, 0.95, 0.90, 0.75, 0.50, 0.25, 0$), 通过电感耦合等离子体发射光谱、 N_2 物理吸附-脱附、X 射线衍射和透射电子显微镜表征其组成、表面织构、晶相和微观形貌, 考察 Ni/Co 摩尔比对其丙烷氧化脱氢制丙烯催化性能的影响. 结果表明, $3(\text{Ni}_{0.90}\text{Co}_{0.10})\text{Al}$ MMO 催化剂催化性能最佳: 丙烯选择性随反应温度升高未发生明显降低, 反应温度 500 °C 时丙烷转化率 31%、丙烯选择性 48%, 丙烯收率 15%, 且催化剂寿命良好. 通过 X 射线光电子能谱、 H_2 程序升温还原和原位电导测试研究发现, 掺杂少量 Co 后催化剂表面 Ni (II) 与 Co (II/III) 间存在电子相互作用, 表面类 NiO 相分散性提高, 晶格氧物种增多, 催化剂具有优良的氧化还原可逆性.

关键词: 类水滑石; 混合金属氧化物; 镍; 钴; 丙烷氧化脱氢

中图分类号: O643.38 **文献标志码:** A

丙烯是一种重要的石油化工原料, 主要生产途径有蒸汽裂解、煤或甲醇转化以及丙烷直接脱氢 (Dehydrogenation of propane, DHP) 等^[1-2]. 近年来, 天然气和页岩气开采量加大, 利用其副产物丙烷直接脱氢工艺生产丙烯比例逐年上升^[3]. 在基础研究层面, 因丙烷氧化脱氢 (Oxidative dehydrogenation of propane, ODHP) 过程较 DHP 过程在热力学上更为有利, 而受到研究者普遍重视, 但却受制于高温条件下丙烷易深度氧化、裂解等瓶颈^[3-4]. 应对这一挑战, 一些研究者探索发现纳米碳材料^[5]、六方 BN 等^[6] 非金属催化剂具有优异的丙烯选择性; 同时也有研究者设法调控传统过渡金属氧化物催化剂组成、形貌和结构等物性, 从而改善其 ODHP 催化性能^[3,7-12]. 其中, 以类水滑石 (即层状双金属氢氧化物, Layered double hydroxide, LDH) 为前驱体焙烧所得高分散多组分纳米混合金属氧化物 (Mixed metal oxide, MMO), 如 Mg-Al-V^[7]、Ni-Al^[8]、Ni-Al-V^[9]、Mg-Co-Al^[10]、Co-Al^[11]、Zn-Al-V^[12] MMO 等, 是一类具有开发潜质的 ODHP 催化剂. 这主要

是因为此类材料具有比表面积大、金属元素分散度高及酸碱度可调等优良特性^[13]. 如 Smoláková L 等^[8] 考察了 Ni 含量对催化剂 ODHP 催化性能的影响, 认为增加 Ni 含量, 活性物种分散性降低, 丙烯选择性随反应温度升高明显下降. Huang M X 等^[11] 研究 2CoAl MMO 的 ODHP 催化性能发现层间阴离子 (SO_4^{2-} , PO_4^{3-}) 存在有利于提高 CoO_x 分散性, 从而提高其丙烯选择性. Mitran G 等^[10] 将 Co 掺杂于 3Mg-Al LDH 中高温焙烧获得 $3(\text{MgCo}_x)\text{Al}$ MMO, 认为 Co 含量较低时分散性较好的四面体配位 Co 物种是催化活性中心, 可获得较高的丙烯选择性, Co 含量较高时形成 Co_3O_4 尖晶石相利于 CO_x 生成, 导致催化剂丙烯选择性降低.

我们通过文献调研发现, 一方面, Ni-Co 体系催化性能研究已有报道, 如 Sun Y F 等^[14] 用一锅法制备了 $10\text{Ni}10\text{Co}$ -介孔 Al_2O_3 催化剂, 发现其 ODHP 催化性能 (450 °C, 丙烯收率 10.3%) 优于浸渍法所得催化剂 (450 °C, 丙烯收率 2.4%); Cai T 等^[15] 研究表明, 由简单共沉淀法所制备的 Ni-Co-O 固溶体

收稿日期: 2019-10-10; **修回日期:** 2019-11-15.

基金项目: 内蒙古自治区水环境安全协同创新培育中心项目 (XTCX003); 内蒙古自然科学基金 (2019MS02016); 内蒙古师范大学研究生科研创新基金资助项目 (CXJJS18084) (Supported by the Collaborative innovation cultivating center for water environmental security of Inner Mongolia Autonomous Region (XTCX003); Natural Science Foundation of Inner Mongolia (2019MS02016); and Inner Mongolia Normal University graduate students' research & innovation fund (CXJJS18084)).

作者简介: 高晓霞 (1994-), 女, 硕士研究生 (Gao Xiao-xia (1994-), female, Master degree candidate).

* 通讯联系人, E-mail: wangjfree@163.com, xuaj@imnu.edu.cn; Tel: +86-471-4393376.

纳米晶在低温(170 °C)丙烷燃烧反应中的比速率是纯 Co_3O_4 的 2.5 倍. 另一方面, 以 LDH 为前驱体的 Ni 基 MMO 催化剂仍存在高温丙烯选择性明显降低的问题, 但利用调变组成改善其 ODHP 催化性能的研究未见报道. 我们长期致力于 Ni 基 ODHP 催化剂的研究^[16], 采用恒定 pH 共沉淀法制备不同 Ni/Co 摩尔比的 $3(\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x})\text{-Al LDH}$ 前驱体, 经 600 °C 焙烧得 $3(\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x})\text{Al MMO}$ 催化剂, 考察 Ni/Co 摩尔比对其 ODHP 催化性能的影响, 并通过 X 射线光电子能谱(XPS)、 H_2 程序升温还原($\text{H}_2\text{-TPR}$) 和原位电导测试等探究其原因.

1 实验部分

1.1 原料与试剂

实验所用试剂(分析纯): $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (阿拉丁试剂有限公司); NaOH (天津市北联精细化学品开发有限公司); 无水 Na_2CO_3 (天津市盛奥化学试剂有限公司); 无水 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (天津永晟精细化工有限公司).

1.2 样品制备

1.2.1 $3(\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x})\text{Al LDH}$ 前驱体制备 采用恒定 pH 共沉淀法^[13a,17] 制备系列 $3(\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x})\text{Al LDH}$ 前驱体(摩尔比 $\text{M}^{2+}/\text{Al}^{3+} = 3 : 1$). 以 $3(\text{Ni}_{0.95}\text{Co}_{0.05})\text{Al LDH}$ 为例. 取 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 42.75 mmol, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 2.25 mmol 和 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 15 mmol 加一定量二次水溶解后于 250 mL 容量瓶定容得溶液 1. 取 Na_2CO_3 50 mmol 和 NaOH 200 mmol 加一定量二次水至完全溶解得溶液 2. 取 Na_2CO_3 1 mmol 加 100 mL 二次水至完全溶解得溶液 3. 将溶液 1 逐滴加入溶液 3 中, 用溶液 2 调节混合液 pH 为 10 ± 0.2 , 得浅绿色悬浊液, 室温静置陈化 24 h, 离心, 水洗至上清液 pH 值至中性, 将固体于 60 °C 干燥过夜. 研磨备用, 标记为 $3(\text{Ni}_{0.95}\text{Co}_{0.05})\text{Al LDH}$. 采用相同的制备方法, 通过调变 Ni/Co 比例, 制备一系列 $3(\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x})\text{Al LDH}$ 前驱体 ($x = 1, 0.95, 0.90, 0.75, 0.50, 0.25, 0$).

1.2.2 $3(\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x})\text{Al MMO}$ 制备 在马弗炉中将 $3(\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x})\text{Al LDH}$ 样品于空气气氛 600 °C 焙烧 4 h, 升温速率 2 °C/min, 得 $3(\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x})\text{Al MMO}$ 催化剂, 标记为 $3(\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x})\text{Al MMO}$ ($x = 1, 0.95, 0.90, 0.75, 0.50, 0.25, 0$).

1.3 样品物性表征

Ni, Co 含量分析: 电感耦合等离子体发射光谱

仪(ICP-MS, 美国 ThermoScientific iCAP RQ). 表面织构分析: 孔结构及比表面积分析仪(美国 Micromeritics 公司 ASAP2020), 样品 100 °C 真空脱气预处理 5 h, 液氮 77 K 静态 N_2 物理吸附-脱附, 8 点 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 模型计算得样品比表面积. 样品晶相分析: X 射线衍射仪(XRD, 日本理学 Rigaku Ultima IV), Cu 靶, $\text{K}\alpha$ 辐射源 ($\lambda = 0.1540$ nm), 扫描速度 10 °/min, 扫描范围 $5^\circ \sim 80^\circ$, 管电压 40 kV, 管电流 40 mA. 形貌分析: 场发射透射电子显微镜(TEM, 美国 FEI 公司 Tecnai G2 F20), 电压 200 kV. $\text{H}_2\text{-TPR}$: 多功能化学吸附分析仪(美国 Quantachrome 公司, Chem BET TPR/TPD), 热导率检测器(TCD), 催化剂 50 mg, 还原气 10% H_2/Ar 混合气, 升温速率 10 °C · min⁻¹. 表面金属价态分析: X 射线光电子能谱仪(XPS, 美国 Thermo-Fisher 公司的 ESCALAB 250Xi), 单色化 X 射线源, Al 阳极靶(1486.6 eV), 功率 150 W, 结合能校准 C 1s 284.8 eV. 固体电导分析: 采用自主搭建多功能电导分析仪(Fluke8840A)测定电阻值, 电导率 σ ($\text{s} \cdot \text{m}^{-1}$) = $L/(R \cdot S)$ (R/Ω ; 电阻, L/m; 样品片厚度, S/m²: 样品横截面积)^[16a]; 改变氧分压 P_{O_2} 测定电导率 σ , 得 $d\sigma/dP_{\text{O}_2} > 0$, 表明 $3(\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x})\text{Al MMO}$ 均为 p 型半导体氧化物^[18]; 450 °C, 通过循环切换不同气氛($\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2 + \text{C}_3\text{H}_8$), 测定催化剂的原位电导率变化.

1.4 催化活性评价

催化剂的 ODHP 催化性能测试在固定床石英管反应器中完成, 催化剂装量 0.2 g, 常压, 反应温度 350~550 °C, $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2/\text{N}_2$ 体积比为 2 : 2 : 16, 总流量 20 mL · min⁻¹, 空速(GHSV) 6000 mL · g⁻¹ · h⁻¹. 采用岛津 GC-2010 Plus 气相色谱仪(ShinCarbon ST 80/100 mesh 微填充柱, BID 检测器)对反应物和产物进行分析. 空白实验表明在测试温度范围内丙烷无转化. 催化剂寿命实验条件: $\text{C}_3\text{H}_8 : \text{O}_2 : \text{N}_2 = 2 : 2 : 16$, $T = 450$ °C, 连续在线测试 12 h.

2 结果与讨论

2.1 样品物性表征结果

2.1.1 样品的组成和表面织构 由表 1 催化剂组成数据可见, Ni/Co 摩尔比与理论值一致, 表明合成 LDH 前驱体过程 Ni^{2+} 和 Co^{2+} 共沉淀完全. 图 1 为催化剂的 N_2 吸附-脱附等温曲线图. 根据 IUPAC 分类^[19], 所制备的 $3(\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x})\text{Al MMO}$ 催化剂均呈

表 1 催化剂的化学组成、比表面积及孔容

Table 1 Chemical composition, specific area and pore properties of 3(Ni_xCo_{1-x})Al MMO catalysts

Catalysts	Ni/% (Percent weight)	Co/% (Percent weight)	Ni/Co molar ratio	S _{BET} /(m ² · g ⁻¹)	Pore volume /(cm ³ · g ⁻¹)
3NiAl MMO	53.38	0	1 : 0	169.9	0.68
3(Ni _{0.95} Co _{0.05})Al MMO	50.37	2.62	0.96 : 0.05	179.2	0.72
3(Ni _{0.90} Co _{0.10})Al MMO	48.97	5.36	0.92 : 0.10	179.4	0.77
3(Ni _{0.75} Co _{0.25})Al MMO	36.37	12.30	0.74 : 0.25	157.2	0.66
3(Ni _{0.50} Co _{0.50})Al MMO	26.14	25.37	0.52 : 0.50	125.7	0.64
3(Ni _{0.25} Co _{0.75})Al MMO	13.69	40.23	0.26 : 0.75	79.1	0.62
3CoAl MMO	0	52.80	0 : 1	56.8	0.55

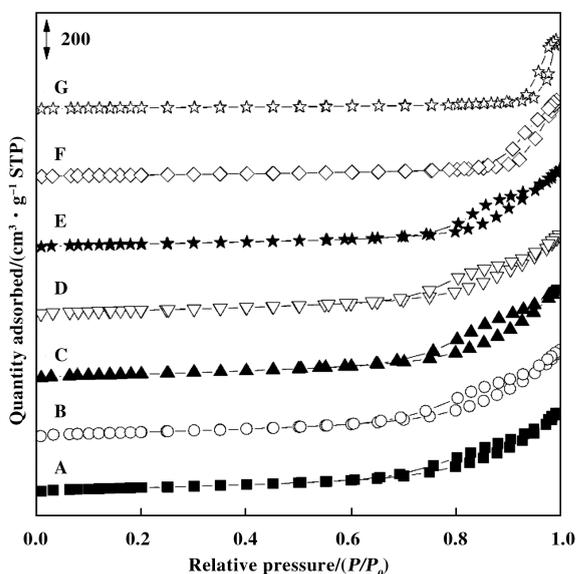


图 1 3(Ni_xCo_{1-x})Al MMO 的 N₂ 吸附-脱附等温曲线

Fig.1 N₂ adsorption-desorption isotherms of

3(Ni_xCo_{1-x})Al MMO

A~G: x=1, 0.95, 0.90, 0.75, 0.50, 0.25, 0

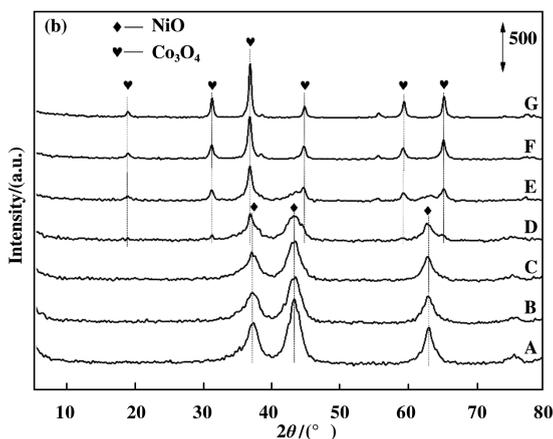
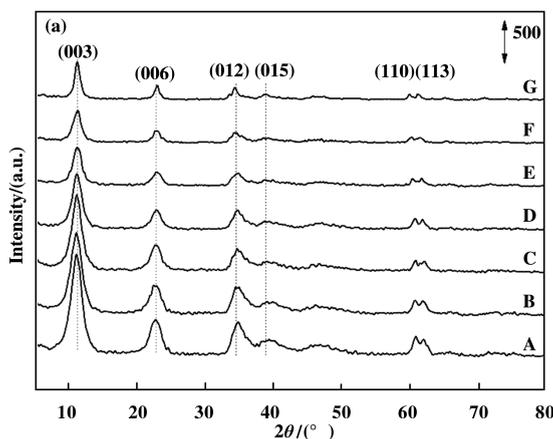


图 2 3(Ni_xCo_{1-x})Al LDH (a) 和 3(Ni_xCo_{1-x})Al MMO (b) 的 XRD 谱图

Fig.2 XRD patterns of 3(Ni_xCo_{1-x})Al LDH (a) and 3(Ni_xCo_{1-x})Al MMO (b)

A~G: x=1, 0.95, 0.90, 0.75, 0.50, 0.25, 0

现典型的层状粘土所具有的 II 型吸附-脱附等温线, 并伴有 H3 型迴滞环, 无均匀孔径分布. 随 Co 含量增加, 迴滞环闭合点明显向高比压区移动, 表明层片尺寸变大, 层片堆叠形成的狭缝也相应变宽. 由表 1 比表面积和孔容数据可见, Co 含量较低 ($x \geq 0.90$), 比表面积和孔容先略有增大, 但当 Co 含量增加 ($x \leq 0.90$), 二者均明显减小.

2.1.2 样品晶相分析 图 2 为 3(Ni_xCo_{1-x})Al LDH 前驱体 (a) 和 3(Ni_xCo_{1-x})Al MMO (b) 的 XRD 谱图. 在图 2 a 中, 2θ 为 11.3°、22.8°、34.7°、39.1°、60.6°、61.9° 处出现 LDH 的特征衍射峰, 分别对应 (003)、(006)、(012)、(015)、(110) 和 (113) 晶面 (JCPDS 35-0965)^[20], 且峰型宽化, 表明合成的 3(Ni_xCo_{1-x})Al LDH 晶粒均较小; 随着 Co 掺杂量增大, 衍射峰强度顺序递减, 表明在该合成条件下 Co(II) 可替代部分 Ni(II) 形成 Ni-Co-Al 三元 LDH, 但大量引入 Co(II) LDH 结晶度降低. 另外, 因 Ni(II) 和 Co(II) 离子半径非常接近 (0.72 Å vs. 0.78 Å^[15]), 故以上

LDH 衍射峰位随 Co(II) 掺杂并未发生明显偏移. LDH 前驱体经 600 °C 焙烧后所得 MMO 催化剂仅呈现对应氧化物特征衍射峰, 这是由于焙烧温度相对较低, 不能形成 Al_2O_3 、 NiAl_2O_4 和 CoAl_2O_4 尖晶石等晶相^[20-21]. 另外, 在 LDH 焙烧形成 MMO 过程中 Al(III) 会少量进入所形成的氧化物晶相中, 形成类氧化物晶相, 但因引入 Al(III) 量较少导致很难分辨其特征衍射峰变化^[8,11]. 由图 2 b 可见, 随 Co 含量增加, 类 NiO 相特征衍射峰 (JCPDS 75-0197) 37.3° (111)、43.4° (200) 和 63.0° (220) 强度逐渐

减弱, Co(II) 可能取代部分 Ni(II) 进入类 NiO 晶相; 当 $x=0.75$ 时开始出现类 Co_3O_4 相特征衍射峰 (JCPDS 74-1656), 分别为 19.0° (111)、31.3° (220)、36.9° (311)、44.9° (400)、59.5° (511) 和 65.4° (440). 当 $x=0.50$ 时, 则明显以类 Co_3O_4 相为主. 当 $x=0.25$ 时, 已经完全观测不到类 NiO 相, 即 Ni(II) 可能替代部分 Co(II) 进入类 Co_3O_4 晶相.

2.1.3 样品形貌分析 图 3 为部分 $3(\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x})\text{Al}$ MMO 的 TEM 图像. 由图可见, 当 $x < 0.50$ 时 (图 3A~C), Ni-Co-Al MMO 形貌保持 Ni-Al MMO 特征,

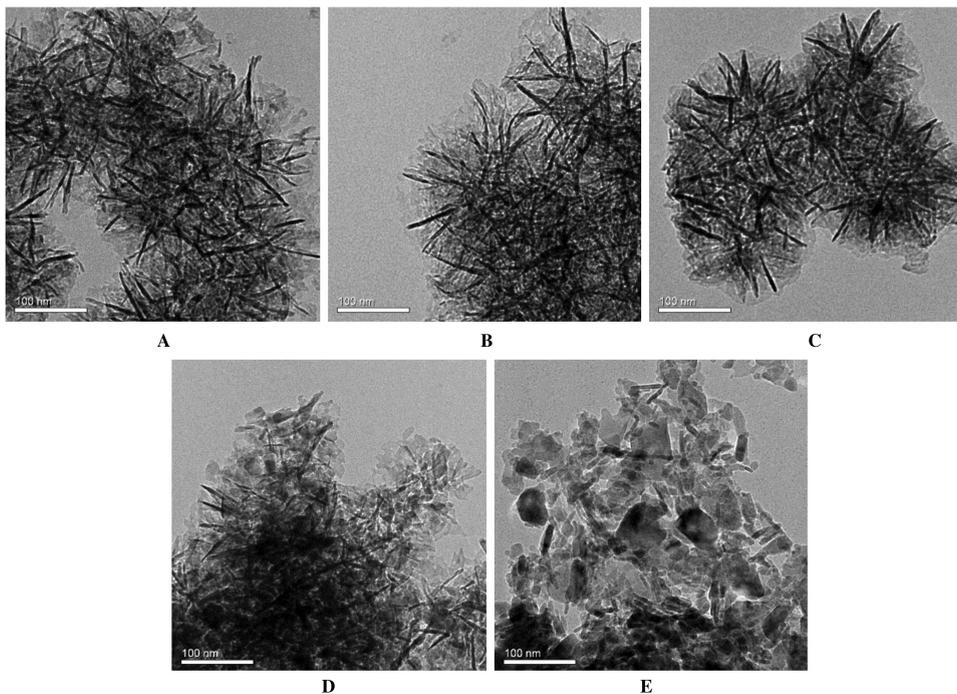


图 3 $3(\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x})\text{Al}$ MMO 的 TEM 图像

Fig.3 TEM images of $3(\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x})\text{Al}$ MMO

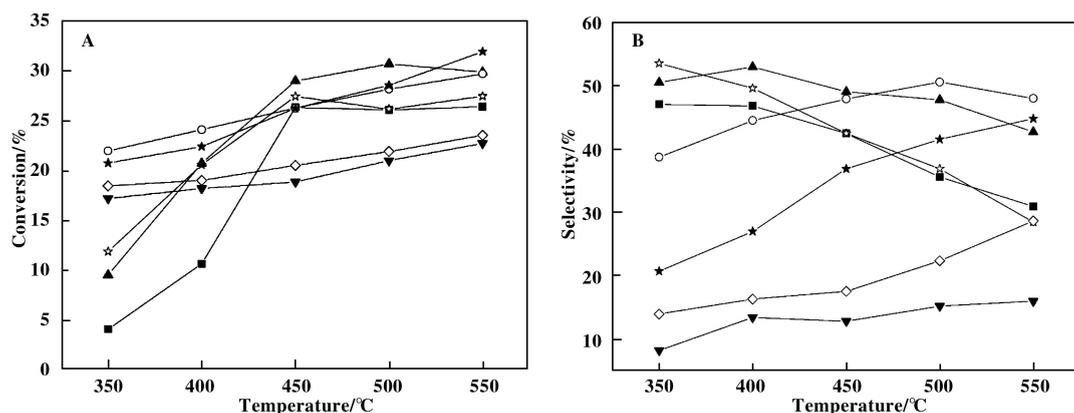
A~E: $x = 1, 0.90, 0.75, 0.50, 0$

为二维层片基底上的针状结构 (可能是二维层板卷曲所致), 而当 $x \geq 0.50$ 时 (图 3D、E), 其形貌明显出现 Co-Al MMO 特征, 为不规则较大层片结构, 且 3CoAl MMO 层片明显团聚. 这与上述 N_2 吸附-脱附以及 XRD 表征结果吻合.

2.2 催化活性评价结果

2.2.1 Ni/Co 摩尔比对催化性能的影响 图 4 给出 $3(\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x})\text{Al}$ MMO 催化剂的 ODHP 催化性能测试结果. 图 4 A 和 B 分别为丙烷转化率和丙烯选择性随反应温度的变化关系. 由图 4A 可见, 在 350~550 °C 测试范围内, 当 Co 掺杂量较小 ($x = 0.95, 0.90$) 时, $3(\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x})\text{Al}$ MMO 催化剂上丙烷

转化率随温度变化规律与 3NiAl MMO 相同, 350~450 °C 间丙烷转化率迅速增大至 25% 以上, 450 °C 以上基本平稳; 但不同的是, 掺杂 Co 后低温丙烷转化率较掺杂前明显增大. 当 $x=0.75$ 时, 低温丙烷转化率达 22% 以上, 继续增大 Co 含量反而使低温丙烷转化率降低, 但仍高于 3CoAl MMO; 同时当 $x \geq 0.75$ 时, 由于低温丙烷转化率增大, 使丙烷转化率随反应温度升高而增大的变化率明显变小, 与 3CoAl MMO 上丙烷转化率随温度变化规律逐渐趋于一致. 总体而言, 少量 Co 掺杂 ($x \geq 0.50$) 有利于提升低温丙烷转化率, 并可保持相对较高的高温丙烷转化率. 由图 4B 可见, Co 掺杂对丙烯选择性的影响规律与其

图 4 $3(\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x})\text{Al MMO}$ 催化剂的 ODHP 催化性能Fig.4 Catalytic performances of $3(\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x})\text{Al MMO}$ catalysts for ODHP

A: Propane conversion as a function of temperature, B: Propylene selectivity as a function of temperature.

(Reaction conditions: 350~550 °C, $\text{C}_3\text{H}_8 : \text{O}_2 : \text{N}_2 = 2 : 2 : 16$)

—■— $x=1$; —☆— $x=0.95$; —▲— $x=0.90$; —○— $x=0.75$; —★— $x=0.50$; —◇— $x=0.25$; —▼— $x=0$

对丙烷转化率的影响规律类似。3NiAl MMO 上丙烯初始选择性(50%)明显高于 3CoAl MMO (<10%)，但前者随温度升高明显降低，而后者则仅略有升高。掺杂少量 Co($x=0.95$)时，低温丙烯选择性有所提升，但高温时与 3NiAl MMO 趋于一致。有意思的是，当 $x=0.90$ 时，即 Ni/Co 摩尔比=9:1 时，丙烯初始选择性(50%)高于 3NiAl MMO 且随反应温度升高降低不明显，550 °C 时仍可保持在 42% 以上。继续增加 Co 含量($x=0.75, 0.50, 0.25$)，丙烯初始选择性低于 3NiAl MMO 且依次减小，但随反应温度升高，丙烯选择性提高。综合对比，500 °C 时 $3(\text{Ni}_{0.90}\text{Co}_{0.10})\text{Al MMO}$ 上 ODHP 催化性能最佳，丙

烷转化率 31%，丙烯选择性 48%，明显优于 3NiAl MMO 和 3CoAl MMO 在相同条件下的催化性能。文献研究表明，Ni 基催化剂因表面存在高活性 NiO 相而普遍使高温丙烯选择性迅速下降^[8]；Co 基催化剂中 Co_3O_4 相存在利于生成 CO_x ，但丙烯选择性随温度变化并不大^[11]。我们也发现高 Co 含量对 ODHP 反应不利，与文献结果一致。但通过以上实验也表明，掺杂少量 Co，特别是 Ni/Co 摩尔比=9:1 时，有利于同时提高丙烷转化率和丙烯选择性，这一发现未见相关文献报道，其原因在下文中分析。表 2 将我们的催化剂 ODHP 催化性能结果与文献中同类催化剂进行了对比， $3(\text{Ni}_{0.90}\text{Co}_{0.10})\text{Al MMO}$

表 2 $3(\text{Ni}_{0.90}\text{Co}_{0.10})\text{Al MMO}$ 与文献同类催化剂的 ODHP 催化性能对比Table 2 Comparison of the catalytic performance for the ODHP between $(\text{Ni}_{0.90}\text{Co}_{0.10})\text{Al MMO}$ and previously reported catalysts

Catalyst	Calcination Temp./°C	Reaction Temp./°C	C_3H_8	C_3H_6	C_3H_6	Refs.
			Conv. /%	Sel. /%	Yield/%	
4NiAl MMO	500	450	17.5	48.9	8.6	[8]
4NiAl MMO	500	500	58.8	0	0	[8]
$3(\text{Mg}_{0.71}\text{Co}_{0.29})\text{Al MMO}$	750	500	17.5	50.3	8.8	[10]
2CoAl MMO	400	500	25.6	23.5	6.0	[11]
2CoAl-P MMO	400	500	28.3	32.4	9.2	[11]
10Ni10Co-Meso Al_2O_3	600	450	25.0	41.4	10.3	[14]
$3(\text{Ni}_{0.90}\text{Co}_{0.10})\text{Al MMO}$	600	450	29.0	49.1	14.2	This work
$3(\text{Ni}_{0.90}\text{Co}_{0.10})\text{Al MMO}$	600	500	30.7	47.8	14.7	This work

上丙烯收率明显优于文献值。

2.2.2 催化剂寿命 图5为 $3(\text{Ni}_{0.90}\text{Co}_{0.10})\text{Al MMO}$ 催化剂连续反应的测试结果. 由图可见, $450\text{ }^\circ\text{C}$, $V_{\text{C}_3\text{H}_8} : V_{\text{O}_2} : V_{\text{N}_2} = 2 : 2 : 16$, $\text{GHSV} = 6000\text{ mL} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ 条件下, 反应12 h后 $3(\text{Ni}_{0.90}\text{Co}_{0.10})\text{Al MMO}$ 的丙烷转化率(28%)和丙烯选择性(44%)较初始值下降1%~5%, 表明该催化剂在此反应条件下寿命稳定性较好.

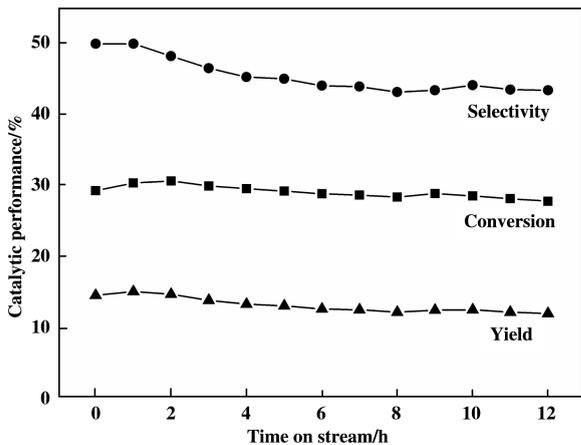


图5 $3(\text{Ni}_{0.90}\text{Co}_{0.10})\text{Al MMO}$ 催化剂寿命测试

Fig.5 The lifetime test of $3(\text{Ni}_{0.90}\text{Co}_{0.10})\text{Al MMO}$ catalyst (reaction conditions: $T = 450\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{C}_3\text{H}_8 : \text{O}_2 : \text{N}_2 = 2 : 2 : 16$, $\text{GHSV} = 6000\text{ mL} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$)

2.3 机理分析

2.3.1 表面金属价态分析 图6为 $3(\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x})\text{Al MMO}$ 催化剂的 $\text{Ni } 2p_{3/2}$ (A)和 $\text{Co } 2p_{3/2}$ (B) XPS谱图, 表3为对应的XPS分析结果. 3NiAl MMO 中854.7、856.4和861.8 eV处能谱峰分别为 Ni(II) 自旋-轨道裂分 $2p_{3/2}$ 主峰(MP)和对应卫星峰S(I)、S(II)^[22-23]. S(I)与表面 Ni^{2+} 空位或 Ni^{3+} 相关, S(II)与金属配体电荷转移有关^[23]. S(I)/MP峰强度比值与烯烃选择性存在相关性, 比值在1左右时, 相对大的比值有利于提高烯烃选择性^[22]. 3CoAl MMO 中780.1和781.2 eV处能谱峰分别为 Co(III) 和 Co(II) 的自旋-轨道裂分 $2p_{3/2}$ 主峰. Li Z等^[24]研究发现, 具有尖晶石结构的 Co(III) 物种有助于ODHP反应, Huang M X等^[11]研究发现 CoAl MMOs 中 $\text{Co(III)}/\text{Co(II)}$ 比值与层板和层间离子的主客体作用有关, 额外的 Co(III) 可以促进氧活化和氧化还原循环. 对 $3(\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x})\text{Al MMO}$ 的XPS谱图分析不难发现, Ni(II) $2p_{3/2}$ 的S(II)/MP比值随 Ni/Co 比例基本无变化, 但 $3(\text{Ni}_{0.90}\text{Co}_{0.10})\text{Al MMO}$ 中S(I)/MP和 $\text{Co(III)}/\text{Co(II)}$ 比值较 3NiAl MMO 和 3CoAl MMO 均明显增大, 而其他 $3(\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x})\text{Al MMO}$ 则变化相对较小, 这与其ODHP催化性能随 Ni/Co 比例的变化趋势一致. 另外, 掺杂少量 Co ($x = 0.90$,

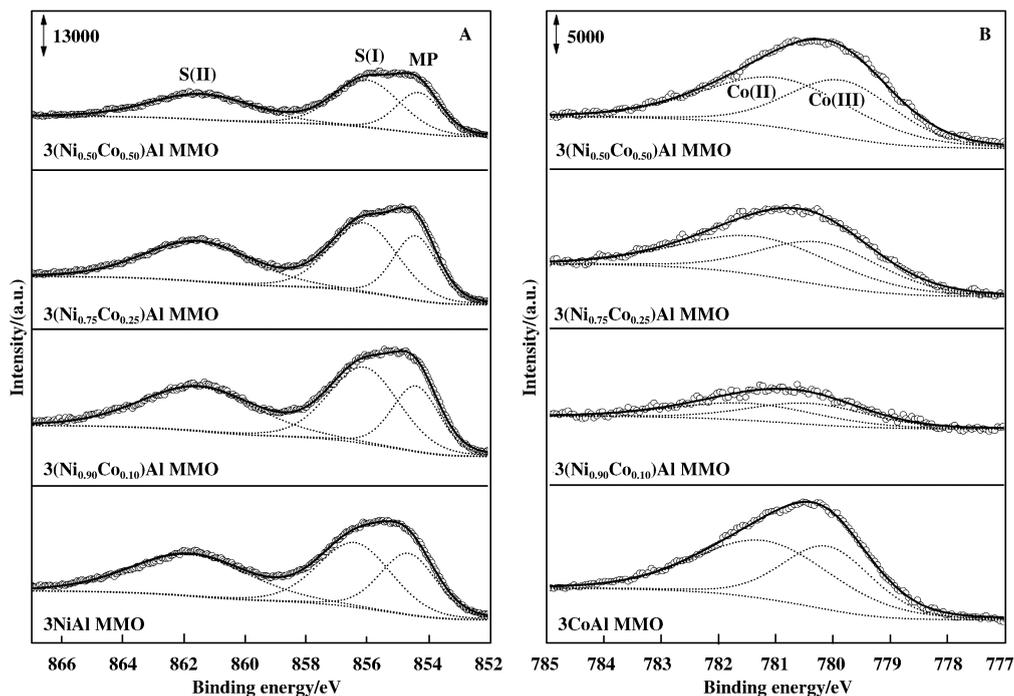


图6 $3(\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x})\text{Al MMO}$ 的 $\text{Ni } 2p_{3/2}$ (A)和 $\text{Co } 2p_{3/2}$ (B) XPS谱图

Fig.6 XPS spectra of $\text{Ni } 2p_{3/2}$ (A) and $\text{Co } 2p_{3/2}$ (B) of $3(\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x})\text{Al MMO}$

表 3 ($\text{Ni}_{0.90}\text{Co}_{0.10}$) Al MMO 催化剂的 XPS 分析结果
Table 3 XPS analysis of ($\text{Ni}_{0.90}\text{Co}_{0.10}$) Al MMO catalysts (eV)

Catalysts	Ni $2p_{3/2}$ ^a					Co $2p_{3/2}$		
	MP	S(I)	S(II)	S(I)/MP ^b	S(II)/MP ^b	Co(II)	Co(III)	Co(III)/Co(II) ^c
3NiAl MMO	854.7	856.4	861.8	1.0	0.7	—	—	—
3($\text{Ni}_{0.90}\text{Co}_{0.10}$) Al MMO	854.4	856.1	861.5	1.2	0.7	781.5	780.4	1.3
3($\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}$) Al MMO	854.4	856.1	861.5	1.1	0.6	781.3	780.2	1.2
3($\text{Ni}_{0.50}\text{Co}_{0.50}$) Al MMO	854.3	856.0	861.4	1.1	0.6	781.0	779.9	1.1
3CoAl MMO	—	—	—	—	—	781.2	780.1	1.1

a. MP: Main peak, S(I): Satellite (I), S(II): Satellite (II); b. S/MP intensity ratio; c. Co(III)/Co(II) intensity ratio

0.75)后使 Ni(II) $2p_{3/2}$ 主峰较 3NiAl MMO 向低结合能方向移动, 而 Co(III) 和 Co(II) $2p_{3/2}$ 主峰较 3CoAl MMO 均向高结合能方向移动, 在 3($\text{Ni}_{0.90}\text{Co}_{0.10}$) Al MMO 中变化尤为明显, 表明表面 Ni(II) 与 Co(II/III) 间通过 Ni—O—Co 键发生电子交互作用, 从而可能使 S(I)/MP 和 Co(III)/Co(II) 比值增大。

2.3.2 H_2 -TPR 分析 图 7 为 3($\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}$) Al MMO 催化剂的 H_2 -TPR 谱图, 对应分析结果列于表 4。3NiAl MMO 催化剂还原峰为一范围较宽的不对称峰(图 7A), 根据耗氢量将其归属于 Ni(II) \rightarrow Ni(0), 并可大致分为 568 $^\circ\text{C}$ 低温还原峰, 对应表面非化学计量 Ni(II) 物种还原; 666 和 735 $^\circ\text{C}$ 高温还原峰, 对应体相 Ni-O 和 Ni-O-Al 中 Ni(II) 物种还原^[25]。3CoAl MMO 催化剂呈现低温 (350~550 $^\circ\text{C}$) 和高温 (550~900 $^\circ\text{C}$) 两个还原阶段, 前者对应 Co(III) \rightarrow Co(II), 后者对应 Co(II) \rightarrow Co(0)^[11]。

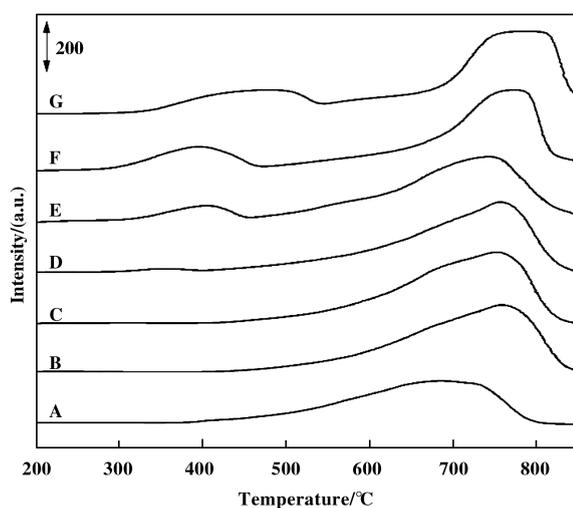


图 7 3($\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}$) Al MMO 催化剂的 H_2 -TPR 谱图
Fig.7 H_2 -TPR profiles of 3($\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}$) Al MMO catalysts
A~G: $x=1, 0.95, 0.90, 0.75, 0.50, 0.25, 0$

表 4 3($\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}$) Al MMO 催化剂的 H_2 -TPR 分析结果
Table 4 H_2 -TPR analysis of ($\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}$) Al MMO catalysts

Catalysts	H_2 consumption /($\text{mmol H}_2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Oxidation state	Temperature/ $^\circ\text{C}$				
			Peak 1	Peak 2	Peak 3	Peak 4	Peak 5
3NiAl MMO	8.9	2.05 (Ni)	—	568	666	—	735
3($\text{Ni}_{0.95}\text{Co}_{0.05}$) Al MMO	12.0	—	—	617	709	—	776
3($\text{Ni}_{0.90}\text{Co}_{0.10}$) Al MMO	12.8	—	—	614	705	—	768
3($\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}$) Al MMO	13.1	—	—	607	707	—	769
3($\text{Ni}_{0.50}\text{Co}_{0.50}$) Al MMO	12.9	—	391	569	672	705	750
3($\text{Ni}_{0.25}\text{Co}_{0.75}$) Al MMO	12.7	—	390	577	709	758	790
3CoAl MMO	12.0	—	459	—	—	765	800

3(Ni_xCo_{1-x})Al MMO 高温还原峰位均高于纯 NiO 或 Co₃O₄, 这主要是惰性 Al(III) 物种对 M(II) 的分散作用所致, 亦表明表面金属氧化物分散性较高^[8, 11]. 当 Co 含量较低 ($x \geq 0.75$) 时, 3(Ni_xCo_{1-x})Al MMO 催化剂的 H₂-TPR 谱图峰型(图 7B~D)与 3NiAl MMO 类似, 还原峰低温起始温度略有升高, 各还原峰位明显升高. 在 3(Ni_{0.75}Co_{0.25})Al MMO 中低温区出现微弱的 Co(III)→Co(II) 还原峰. 当 Co 含量继续增加至 Ni/Co = 1 : 1 ($x = 0.50$) 时, Co(III)→Co(II) 低温还原峰明显可见(图 7E), 呈现与 3CoAl MMO 相似的双还原宽峰, 但还原峰位较 3CoAl MMO 均明显偏低 50~60 °C. $x = 0.25$ 时, Co(III)→Co(II) 还原峰位受少量 Ni(II) 影响仍偏低, 但高温还原峰已与 3CoAl MMO 接近(图 7F). 整体而言, 随着 Co 含量增加, 高温还原峰位并未呈现逐渐升高趋势, 而是先升高, 再降低 ($x = 0.50$), 而后又升高. 因此, 掺杂少量 Co ($x \geq 0.75$) 后, 高温还原峰(主要源自 Ni(II)→Ni(0))向高温方向移动可主要归因于少量 Co 掺杂增大样品比表面积, 金属离子分散性提高, 不易被 H₂ 还原, 而非因 Co(II)→Co(0) 还原温度较高所致. 相反, Co 含量较高 ($x \leq 0.50$) 时, 高温还原峰(主要源自 Co(II)→Co(0))位置移动则应主要源于 Co(II)→Co(0) 还原温度较高. 以上分析也可从高温还原峰位变化与催化剂比表面积(表 1)和晶相(图 2)变化规律的一致性上得到佐证. 此外, 因 Co 存在变价, 且难以准确定量, 故对含 Co 样品并未通过耗氢量进行氧化态分析. 但掺杂少量 Co 后, 催化剂耗氢量明显增大, 3(Ni_{0.90}Co_{0.10})Al MMO 尤为显著, 表明其中 Co(III) 含量较 Co(II) 高, 且可能存在 Ni(III), 这与 XPS 表征结果一致.

2.3.3 固体原位电导分析 图 8 为 3(Ni_xCo_{1-x})Al MMO 在不同气氛中的原位电导率变化图. 在 N₂+O₂ 气氛中 p 型半导体氧化物催化剂空穴增加, 被氧化, 电导率随接触时间先增加后稳定; 通入烷烃后, 消耗空穴, 催化剂被还原, 电导率立即减小, 之后可达到稳定值; 再次切换上述气氛, 若此过程可重复出现, 表明催化剂表面晶格 O²⁻ 物种(催化活性位)可循环再生, 氧化还原可逆性良好^[26], 这与 ODH 氧化还原机理, 即 Mars-van Krevelen 机理^[27] 一致. 由图 8 可见, 3NiAl MMO 和掺杂少量 Co ($x \geq 0.75$) 的 3(Ni_xCo_{1-x})Al MMO 催化剂的原位电导率随气氛变化循环规律变化, 即氧化还原可逆性均良

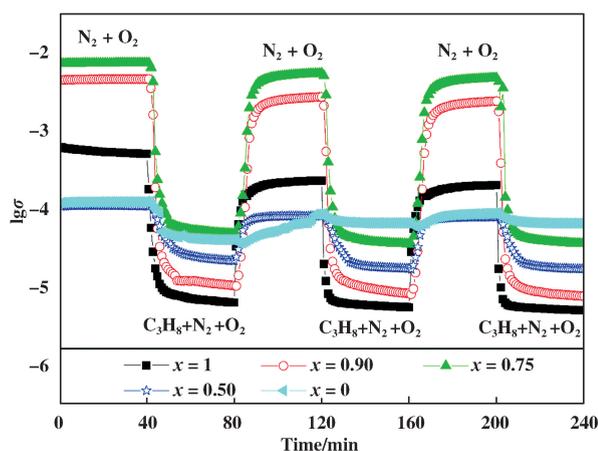


图 8 450 °C 时 3(Ni_xCo_{1-x})Al MMO 在 N₂+O₂ 和 C₃H₈+N₂+O₂ 气氛下的原位电导率变化图

Fig.8 Variation of the *in-situ* electrical conductivity of 3(Ni_xCo_{1-x})Al MMO during sequential exposures to N₂+O₂ and C₃H₈+N₂+O₂ stream at 450 °C (σ in $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) ($x = 1, 0.90, 0.75, 0.50, 0$)

好; 而掺杂大量 Co 的 3(Ni_{0.50}Co_{0.50})Al MMO 和 3CoAl MMO 氧化还原可逆性差. 此外, $\Delta[\lg(\sigma)]$ 表示在不同气氛中稳态电导率的差值, 被认为是在 C₃H₈+N₂+O₂ 气氛相对于 N₂+O₂ 气氛从催化剂中去除表面晶格氧物种数目的量度, 即相对较大的 $\Delta[\lg(\sigma)]$, 表明催化剂表面晶格氧物种数较多, 低碳烷烃 ODH 催化活性增强^[18]. 由图 8 可见, $\Delta[\lg(\sigma)]$ 按如下顺序减小: 3(Ni_{0.90}Co_{0.10})Al MMO (2.6) > 3(Ni_{0.75}Co_{0.25})Al MMO (1.9) > 3NiAl MMO (1.6) > 3(Ni_{0.50}Co_{0.50})Al MMO (0.7) > 3CoAl MMO (0.5). 这与其 ODHP 催化性能一致.

3 结论

综上所述, 以不同 Ni/Co 比例的 3(Ni_xCo_{1-x})Al LDH 前驱体 600 °C 焙烧得 3(Ni_xCo_{1-x})Al MMO 催化剂, 其表面织构、晶相和形貌随 Ni/Co 比例规律变化. ODHP 催化性能测试结果表明, 掺杂大量 Co 对反应不利, 而掺杂少量 Co 的 3(Ni_{0.90}Co_{0.10})Al MMO 上催化活性最佳; 丙烯选择性随反应温度升高降低不明显, 500 °C 时丙烷转化率 31%, 丙烯选择性 48%, 丙烯收率 15%. 分析表明, 将少量 Co 引入 3NiAl LDH 前驱体替代部分 Ni (Ni/Co 摩尔比 = 9 : 1), 焙烧后获得的 3(Ni_{0.90}Co_{0.10})Al MMO 表面 Ni(II) 与 Co(II/III) 间存在明显电子相互作用, 类 NiO 相分散性提高, 表面晶格氧物种增多, 具有优

良好的氧化还原可逆性。以上实验表明, 在 $3(\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x})\text{Al MMO}$ 中, Ni (II) 与少量掺杂的 Co (II/III) 间存在协同作用, 在恰当比例时可展现出良好的 ODHP 催化活性, 但其相互作用的根本机制仍需深入研究。

参考文献:

- [1] a. Fan X, Liu D, Zhao Z, *et al.* Influence of Ni/Mo ratio on the structure-performance of ordered mesoporous Ni-Mo-O catalysts for oxidative dehydrogenation of propane [J]. *Catal Today*, 2020, **339**: 67–78.
b. Wang L, Chu W, Jiang C, *et al.* Oxidative dehydrogenation of propane over Ni-Mo-Mg-O catalysts [J]. *J Nat Gas Chem*, 2012, **21**(1): 43–48.
- [2] a. Sattler J J H B, Ruiz-Martinez J, Santillan-Jimenez E, *et al.* Catalytic dehydrogenation of light alkanes on metals and metal oxides [J]. *Chem Rev*, 2014, **114**(20): 10613–10653.
b. Grabowski R. Kinetics of oxidative dehydrogenation of C₂-C₃ alkanes on oxide catalysts [J]. *Catal Rev*, 2006, **48**(2): 199–268.
c. Zhang Qiao (张巧), Zhang Ke-ting (张客厅), Wang Chen-guang (王晨光), *et al.* The performance of propane dehydrogenation over PtSn metal loaded on calcined Mg-Al layered double hydroxide (负载 PtSn 金属助剂的镁铝水滑石上的丙烷脱氢反应研究) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2018, **32**(4): 359–369.
d. Zhang Ya-liu (张亚柳), Yang Shuang (杨双), Shi Mian (师勉), *et al.* Preparation of Cr/MCM-41 catalyst and its application for nonoxidative dehydrogenation of propane (Cr/MCM-41 催化剂的制备及其用于丙烷非氧化脱氢反应) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2018, **32**(5): 425–433.
- [3] a. Védrine J C, Fehete I. Heterogeneous partial oxidation catalysis on metal oxides [J]. *C R Chimie*, 2016, **19**(10): 1203–1225.
b. Li Z, Peters A W, Platero-Prats A E, *et al.* Fine-tuning the activity of metal-organic framework-supported cobalt catalysts for the oxidative dehydrogenation of propane [J]. *J Am Chem Soc*, 2017, **139**(42): 15251–15258.
c. Sun M, Zhang J, Putaj P, *et al.* Catalytic oxidation of light alkanes (C₁-C₄) by heteropoly compounds [J]. *Chem Rev*, 2013, **114**(2): 981–1019.
- [4] Guo Jian-ping (郭建平), Yi Xiao-dong (伊晓东), Wu Zhong-fang (吴钟芳), *et al.* Effect of cesium loading on catalytic activity of VO_x/SBA-15 catalysts for propane oxidative dehydrogenation (铯添加对 VO_x/SBA-15 催化剂丙烷氧化脱氢性能影响) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2011, **25**(5): 415–420.
- [5] Qi W, Su D S. Metal-free carbon catalysts for oxidative dehydrogenation reactions [J]. *ACS Catal*, 2014, **4**(9): 3212–3218.
- [6] a. Grant J T, Carrero C A, Goeltl F, *et al.* Selective oxidative dehydrogenation of propane to propene using boron nitride catalysts [J]. *Science*, 2016, **354**(6319): 1570–1573.
b. Yan B, Li W C, Lu A H. Metal-free silicon boride catalyst for oxidative dehydrogenation of light alkanes to olefins with high selectivity and stability [J]. *J Catal*, 2019, **369**: 296–301.
- [7] Valverde J A, Echavarría A, Eon J G, *et al.* V-Mg-Al catalyst from hydrotalcite for the oxidative dehydrogenation of propane [J]. *Reac Kinet Mech Catal*, 2014, **111**(2): 679–696.
- [8] Smoláková L, Capek L, Botková Š, *et al.* Activity of the Ni-Al mixed oxides prepared from hydrotalcite-like precursors in the oxidative dehydrogenation of ethane and propane [J]. *Top Catal*, 2011, **54**(16/18): 1151–1162.
- [9] Valverde J A, Echavarría A, Ribeiro M F, *et al.* Decavanadate-intercalated Ni-Al hydrotalcites as precursors of mixed oxides for the oxidative dehydrogenation of propane [J]. *Catal Today*, 2012, **192**(1): 36–43.
- [10] Mitran G, Cacciaguerra T, Loridant S, *et al.* Oxidative dehydrogenation of propane over cobalt-containing mixed oxides obtained from LDH precursors [J]. *Appl Catal A: Gen*, 2012, **417**: 153–162.
- [11] Huang M X, Wu X, Yi X D, *et al.* Highly dispersed CoO_x in layered double oxides for oxidative dehydrogenation of propane: guest-host interactions [J]. *RSC Adv*, 2017, **7**(24): 14846–14856.
- [12] Álvarez M G, Urdá A, Rives V, *et al.* Propane oxidative dehydrogenation over V-containing mixed oxides derived from decavanadate-exchanged ZnAl-layered double hydroxides prepared by a sol-gel method [J]. *C R Chimie*, 2018, **21**(3/4): 210–220.
- [13] a. Xu M, Wei M. Layered double hydroxide-based catalysts: Recent advances in preparation, structure, and applications [J]. *Adv Funct Mater*, 2018, **28**(47): 1802943.
b. Zhu Lin-hua (祝琳华), Li Feng-long (李奉隆), Si Tian (司甜), *et al.* Preparation of layered clay-support-

- ted gold catalysts and catalytic activity for CO oxidation at room temperature (层状粘土负载的金催化剂制备及其常温催化氧化活性) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2016, **30**(1): 46–53.
- [14] Sun Y F, Li G C, Pan X D, *et al.* Oxidative dehydrogenation of propane to propylene over mesoporous alumina supported Ni-Co oxide catalysts [J]. *Acta Phys Chim Sin*, 2012, **28**(9): 2135–2140.
- [15] Cai T, Yuan J, Zhang L, *et al.* Ni-Co-O solid solution dispersed nanocrystalline Co_3O_4 as a highly active catalyst for low-temperature propane combustion [J]. *Catal Sci Technol*, 2018, **8**(21): 5416–5427.
- [16] a. Zhaorigetu B, Li W Z, Xu H Y, *et al.* Correlation between the characteristics and catalytic performance of Ni-V-O catalysts in oxidative dehydrogenation of propane [J]. *Catal Lett*, 2004, **94**(1/2): 125–129.
b. Li T, Wang J, Zhaorigetu B, *et al.* Effect of preparation parameters on the catalytic performance of mesoporous NiO for the oxidative dehydrogenation of propane to propylene [J]. *Reac Kinet Mech Catal*, 2013, **110**(2): 421–435.
- [17] Lv Zhi (吕志), Duan Xue (段雪). Controllable preparation of layered anionic materials (阴离子层状材料的可控制备) [J]. *Chin J Catal* (催化学报), 2008, **29**(9): 839–856.
- [18] Ivan Ş B, Popescu I, Fecheté I, *et al.* The effect of phosphorus on the catalytic performance of nickel oxide in ethane oxidative dehydrogenation [J]. *Catal Sci Technol*, 2016, **6**(18): 6953–6964.
- [19] Thommes M, Kaneko K, Neimark A V, *et al.* Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) [J]. *Pure Appl Chem*, 2015, **87**(9/10): 1051–1069.
- [20] Kovanda F, Rojka T, Bezdiecka P, *et al.* Effect of hydrothermal treatment on properties of Ni-Al layered double hydroxides and related mixed oxides [J]. *J Solid State Chem*, 2009, **182**(1): 27–36.
- [21] Rotan M, Tolchard J, Rytter E, *et al.* On the solid solution of the spinel phase in the system $\text{NiO-Al}_2\text{O}_3$ [J]. *J Solid State Chem*, 2009, **182**(12): 3412–3415.
- [22] a. Solsona B, Nieto J M L, Concepción P, *et al.* Oxidative dehydrogenation of ethane over Ni-W-O mixed metal oxide catalysts [J]. *J Catal*, 2011, **280**(1): 28–39.
b. Solsona B, Concepción P, Demicol B, *et al.* Selective oxidative dehydrogenation of ethane over SnO_2 -promoted NiO catalysts [J]. *J Catal*, 2012, **295**: 104–114.
- c. Heracleous E, Lee A F, Wilson K, *et al.* Investigation of Ni-based alumina-supported catalysts for the oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene: structural characterization and reactivity studies [J]. *J Catal*, 2005, **231**(1): 159–171.
- [23] a. Biju V, Khadar M A. Electronic structure of nanostructured nickel oxide using Ni 2p XPS analysis [J]. *J Nanopart Res*, 2002, **4**(3): 247–253.
b. Van Veenendaal M A, Alders D, Sawatzky G A. Influence of superexchange on Ni 2p x-ray-absorption spectroscopy in NiO [J]. *Phys Rev B*, 1995, **51**(20): 13966–13971.
c. Alders D, Voogt F C, Hibma T, *et al.* Nonlocal screening effects in 2p x-ray photoemission spectroscopy of NiO (100) [J]. *Phys Rev B*, 1996, **54**(11): 7716–7719.
d. Van Veenendaal M A, Sawatzky G A. Nonlocal screening effects in 2p x-ray photoemission spectroscopy core-level line shapes of transition metal compounds [J]. *Phys Rev Lett*, 1993, **70**(16): 2459–2462.
- [24] Li Z, Peters A W, Bernales V, *et al.* Metal-organic framework supported cobalt catalysts for the oxidative dehydrogenation of propane at low temperature [J]. *ACS Cent Sci*, 2016, **3**(1): 31–38.
- [25] Wang J, Lang X, Zhaorigetu B, *et al.* Aerobic oxidation of alcohols on Au nanocatalyst: Insight to the roles of the Ni-Al layered double hydroxides support [J]. *Chem-CatChem*, 2014, **6**(6): 1737–1747.
- [26] a. Popescu I, Heracleous E, Skoufa Z, *et al.* Study by electrical conductivity measurements of semiconductive and redox properties of M-doped NiO (M = Li, Mg, Al, Ga, Ti, Nb) catalysts for the oxidative dehydrogenation of ethane [J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2014, **16**(10): 4962–4970.
b. Popescu I, Skoufa Z, Heracleous E, *et al.* A study by electrical conductivity measurements of the semiconductive and redox properties of Nb-doped NiO catalysts in correlation with the oxidative dehydrogenation of ethane [J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2015, **17**(12): 8138–8147.
- [27] Herrmann J M, Vernoux P, Béré K E, *et al.* *In situ* study of redox and of p-Type semiconducting properties of vanadyl pyrophosphate and of V-P-O catalysts during the partial oxidation of n-butane to maleic anhydride [J]. *J Catal*, 1997, **167**(1): 106–117.

Preparation of Ni-Co-Al Mixed Oxides and Their Catalytic Performance for Oxidative Dehydrogenation of Propane

GAO Xiao-xia, WANG Jiang, XU Ai-ju, JIA Mei-lin

(College of Chemistry and Environmental Science, Inner Mongolia Key Laboratory of Green Catalysis, Inner Mongolia Normal University, Hohhot 010022, China)

Abstract: A series of $3(\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x})\text{-Al}$ layered double hydroxide (LDH) precursors with different Ni/Co molar ratios were prepared by a constant pH coprecipitation method. The $3(\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x})\text{Al}$ mixed oxide (MMO) catalysts ($x = 1, 0.95, 0.90, 0.75, 0.50, 0.25, 0$) were obtained after calcination of the LDH precursors at $600\text{ }^\circ\text{C}$. The composition, surface texture, crystal phase and micromorphology of the catalysts were characterized by Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy (ICP-MS), N_2 Physical Adsorption-desorption, X-ray Diffraction (XRD) and Transmission Electron Microscope (TEM). And the effects of Ni/Co molar ratios on their catalytic performance for oxidative dehydrogenation of propane (ODHP) to propylene were investigated. The results showed that $3(\text{Ni}_{0.90}\text{-Co}_{0.10})\text{Al}$ MMO catalyst had the best catalytic performance: The propylene selectivity was not decreased obviously with the increase of reaction temperature; the propane conversion was 31%, the propylene selectivity was 48% and the propylene yield was 15% at $500\text{ }^\circ\text{C}$; furthermore the stability of the catalyst was excellent. It was considered that there was an electronic interaction between the surface Ni(II) and Co(II/III), the dispersion of the surface NiO-like phase was improved and the surface lattice oxygen species were increased after a small amount of Co doping, then the catalyst showed an excellent reversibility of oxidation-reduction, through the study of X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), H_2 Temperature Programmed Reduction ($\text{H}_2\text{-TPR}$) and *In-situ* conductivity measurements.

Key word: layered double hydroxide; mixed metal oxide; nickel; cobalt; oxidative dehydrogenation of propane