

h-BN 掺杂 $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-Mn/SiO}_2$ 催化剂用于 乙烷氧化脱氢制乙烯

张琦^{1,2}, 童金辉^{1*}, 丑凌军², 宋焕玲², 赵军², 赵华华², 闫亮², 杨建^{2*}

(1. 西北师范大学 化学化工学院, 甘肃省高分子材料重点实验室生态环境相关高分子材料教育部重点实验室, 甘肃 兰州 730070;

2. 中国科学院兰州化学物理研究所 碳基合成与选择氧化国家重点实验室, 甘肃 兰州 730000)

摘要: 采用混浆法制备了一系列六方氮化硼掺杂的 $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{Mn}/\text{B}_x\text{Si}_y$ 催化剂, 并应用于乙烷氧化脱氢制乙烯 (ODHE). 考察了 $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{Mn}/\text{B}_x\text{Si}_y$ 催化剂的 ODHE 反应性能, 并详细探讨了反应温度、稀释气比例等条件对催化剂反应活性的影响. 结果表明, h-BN 的掺杂显著提高了 $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{Mn}/\text{B}_x\text{Si}_y$ 催化剂 C_2H_4 选择性. $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{Mn}/\text{B}_{5.0}\text{Si}_{95}$ 催化剂在 700 °C 时, 表现出相对较高的活性并且 CO_2 生成量极低 (>70% 乙烯选择性, 46.5% 的乙烯收率, 1.80% 的 CO_2 选择性). 通过 X-射线粉末衍射 (XRD)、扫描电镜 (SEM)、 H_2 程序升温还原 ($\text{H}_2\text{-TPR}$)、 O_2 程序升温脱附 ($\text{O}_2\text{-TPD}$) 和 C_2H_6 程序升温脱附 ($\text{C}_2\text{H}_6\text{-TPD}$) 等手段对催化剂进行了表征. 研究发现, h-BN 的加入对改变催化剂表面元素的化学状态, 形成更多具有低温活性的物相, 抑制深度氧化均起到重要作用. 同时, h-BN 的掺杂也调变了催化剂的导热能力, 避免床层热点的形成, 提高了 C_2H_4 的选择性.

关键词: 乙烷; 氧化脱氢; $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-Mn/SiO}_2$; 六方氮化硼; 乙烯

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

乙烯是世界上产量最大的化工产品之一, 被誉为“石化之母”, 是衡量一个国家化学工业发展水平的标志. 目前, 工业上生产乙烯的主要方法是蒸汽裂解法, 但此过程反应温度高、能耗高、产品组成复杂分离成本高, 而且完全依赖不可再生的石油资源. 随着北美“页岩气革命”与我国非常规天然气开发的成功, 天然气资源日益丰富, 而作为天然气第二大组成的乙烷资源也越来越丰富 (天然气中体积含量约 2%~20%), 乙烷也是油田伴生气与炼厂气的主要成分之一. 乙烷氧化脱氢制乙烯 (ODHE) 工艺, 由于有氧参与是一个放热反应, 即使在较低的温度下也有很高的转化率, 有利于乙烯的生成, 且反应产物较简单, 分离成本低^[1]. 该工艺反应条件温和, 装置投资和操作费用低, 近些年来受到越来越多的关注, 成为工业生产乙烯潜在的应用途径之一^[2]. Schmidt L D 研究团队^[3]采用 Pt/Sn 催化剂进行乙烷氧化脱氢反应, 可得到 >70% 乙烷转化率及不低于 85% 乙烯选择性, 但其反应条件苛刻 (反应温度 950 °C), 且需加入大量氢气作为稀释气, 不利于工业化推广. 香港浸润大学的 Au C T 团队^[4],

报道了 $\text{SrFeO}_{3.6}\text{Cl}_x$ 钙钛矿型氧化氯化物用于乙烷氧化脱氢反应, 在较低温度下可获得 63% 乙烯收率的优异结果, 但反应空速较低, 且催化剂中氯元素易造成腐蚀而对设备材质要求较高, 限制了其规模化应用.

$\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-Mn/SiO}_2$ 催化剂是世界公认的最有效的甲烷氧化偶联 (OCM) 催化剂之一. 也已被证实其具有良好的乙烷氧化脱氢催化性能以及长期稳定性^[5-6], 但由于此反应放热剧烈, 催化剂导热性较差, 容易形成床层热点, 导致产物中的乙烯易进一步发生深度氧化反应生成 CO_x 副产物, 进而阻碍此反应获得更高的乙烯选择性和收率. 六方氮化硼 (h-BN) 是一种类石墨烯材料, 在氧化气氛下具有很高的热稳定性和化学稳定性, 在多相催化中的应用主要基于它的化学和热稳定性以及良好的导热性^[7-10]. 近些年发现 h-BN 作为催化剂或者助剂, 由于产生 B-O/B-OH 活性中心, 在低碳烷烃选择氧化制烯烃反应中具有优异的催化性能和长期稳定性, CO_2 生成量也极低^[11-14]. 我们对不同含量 h-BN 掺杂 $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-Mn/SiO}_2$ 催化剂进行比较, 探究 h-BN 对

收稿日期: 2020-10-22; 修回日期: 2020-11-12.

作者简介: 张琦 (1991-), 男, 硕士研究生, 主要从事多相催化研究 (Zhang Qi (1991-), male, Master's degree, engaged in heterogeneous catalysis).

* 通讯联系人, E-mail: jinhuitong@126.com; E-mail: yjian@licp.cas.cn.

ODHE 反应性能的影响规律, 并通过 XRD、SEM、 H_2 -TPR、 O_2 -TPD 和 C_2H_6 -TPD 等一系列表征, 进一步研究 h-BN 掺杂 Na_2WO_4 -Mn/SiO₂ 催化剂的作用机制.

1 实验部分

1.1 催化剂制备

h-BN 掺杂的 Na_2WO_4 -Mn/SiO₂ 催化剂采用混浆法制备. 首先将 h-BN (99%, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司) 分散在过氧化氢溶液 (浓度 30%, 利安隆博华 (天津) 医药化学有限公司) 中搅拌 24 h, 将混合物移入水热釜中 120 °C 下保温 24 h, 以提高 h-BN 的水溶性, 滤膜过滤后并于 120 °C 烘干 12 h 待用; 根据催化剂组成 (最佳浓度为 5% (质量分数) Na_2WO_4 和 2% (质量分数) $\text{Mn}^{[15-16]}$ 称取一定量硅溶胶 (浓度 20%~30%, pH 值 9~10, 上海硅源材料有限公司), 在油浴中搅拌加热至 80 °C, 再缓慢加入计算量处理后的 h-BN 直到搅拌均匀, 再依次将计算量的 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (分析纯, 天津试剂厂) 和 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ (分析纯, 50%, 上海试剂厂) 溶液滴加到混合溶液中, 搅拌老化 5 h 后, 蒸干溶液并于 120 °C 烘干 12 h, 之后在 850 °C 焙烧 8 h, 制得 $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{Mn}/\text{B}_x\text{Si}_y$ 催化剂 (Na_2WO_4 -Mn/ B_xSi_y , $x+y=100\%$ (质量分数)).

1.2 催化剂评价及产物分析方法

乙烷氧化脱氢反应在常压固定床反应装置上进行. 采用内径为 10 mm 的石英反应器, 催化剂装量为 0.2 g (粒径 0.450~0.280 mm). 原料气体 C_2H_6 、 O_2 和 N_2 的流量由质量流量计控制, 按所需比例混合后进入反应器. 反应产物采用气相色谱仪 (GC-2018, 岛津) 在线分析, Al_2O_3 毛细管柱用于分析 CH_4 、 C_2H_6 、 C_2H_4 、 C_3H_8 、 C_3H_6 等组分, FID (氢火焰检测器) 检测; TDX-01 填充柱用于分析 CH_4 、 CO 、 CO_2 等组分, TCD (热导检测器) 检测, 面积归一化法计算反应结果.

1.3 催化剂表征

1.3.1 多晶粉末 X-射线衍射分析 (XRD) 催化剂的物相分析在 X'pert Pro 多功能衍射仪上进行, 采用 $\text{CuK}\alpha$ 靶 ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), 工作电流 40 mA, 电压 40 kV, 扫描范围 2θ 为 $10^\circ \sim 80^\circ$.

1.3.2 程序升温还原 (H_2 -TPR) 采用美国康塔 ChemBET Pulsar TPR/TPD 化学吸附仪在 Y-型石英反应器中进行, 四极质谱在线检测. 测试样品 (200

mg) 先用氦气 (30 mL/min) 在 500 °C 下预处理 1 h 除去催化剂表面的吸附杂质和水分, 然后冷却至 40 °C, 切换 10% H_2/Ar 混合气 (30 mL/min) 吹扫 1 h 后, 以 10 °C/min 升温速率, 在 10% H_2/Ar 混合气氛中升至 920 °C.

1.3.3 程序升温脱附 (TPD) 采用美国康塔 ChemBET Pulsar TPR/TPD 化学吸附仪在 Y-型石英反应器中进行, 四极质谱在线检测. O_2 -TPD 测试, 催化剂样品 (200 mg) 先用氦气 (30 mL/min) 在 300 °C 下预处理 1 h 除去催化剂表面的吸附杂质和水分, 然后冷却至室温, 在 O_2 气氛 (30 mL/min) 中吸附 1 h, 吸附完成后切换氦气 (30 mL/min) 吹扫 1 h 后以 10 °C/min 升温速率, 升至 900 °C. C_2H_6 -TPD 测试催化剂样品 (200 mg), 先用氦气 (30 mL/min) 在 300 °C 条件下预处理 1 h 除去催化剂表面的吸附杂质和水分, 然后降至室温, 在 C_2H_6 气氛 (30 mL/min) 中吸附 1 h, 吸附完成后切换氦气 (30 mL/min) 吹扫 1 h, 除去催化剂表面物理吸附的 C_2H_6 , 随后以 10 °C/min 升温速率, 升到 900 °C.

1.3.4 扫描电子显微镜 (SEM) 用于观察催化剂表面形貌的 SEM 照片, 通过配备 Oxford EDS Inca Energy Coater 能谱仪的德国卡尔蔡司 Ultra55 型扫描电子显微镜所得. 在测试前, 将适量的样品涂覆于导电胶上, 喷金时长为 60 s.

2 结果与讨论

2.1 温度对乙烷氧化脱氢的影响

由图 1 可见, $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{Mn}/\text{B}_x\text{Si}_y$ 催化剂在 600~650 °C 范围内已经发生 ODHE 反应, 此时 C_2H_6 转化率很低, 随着温度的升高, C_2H_6 转化率逐渐提高, 但具有很高的 C_2H_4 选择性. 在 650~700 °C 范围内 $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{Mn}/\text{Si}_{100}$ 和 $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{Mn}/\text{B}_{2.5}\text{Si}_{97.5}$ 催化剂 C_2H_6 转化率急剧升高, C_2H_4 选择性下降而 CO 选择性迅速提高, 这是由于随着温度的升高导致 C_2H_6 被深度氧化产生 CO_x . 在 $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{Mn}/\text{B}_{5.0}\text{Si}_{95}$ 催化剂上, 随着温度的升高, 乙烷转化率增加相对较缓慢, 在 750 °C 时才与其他催化剂相当, 但其乙烯选择性在 700 °C 以下一直维持在较高水平且几乎没有 CO_2 生成. 整体来看, 在反应温度低于 750 °C 时, h-BN 的掺杂对催化剂乙烯选择性的提高都是有利的, 这可能是因为 h-BN 的掺杂导致催化剂表面活性氧化物种发生了变化, 产生了更多具有低温活性且氧化能力较弱的氧化物种, 使得产物 C_2H_4 没有

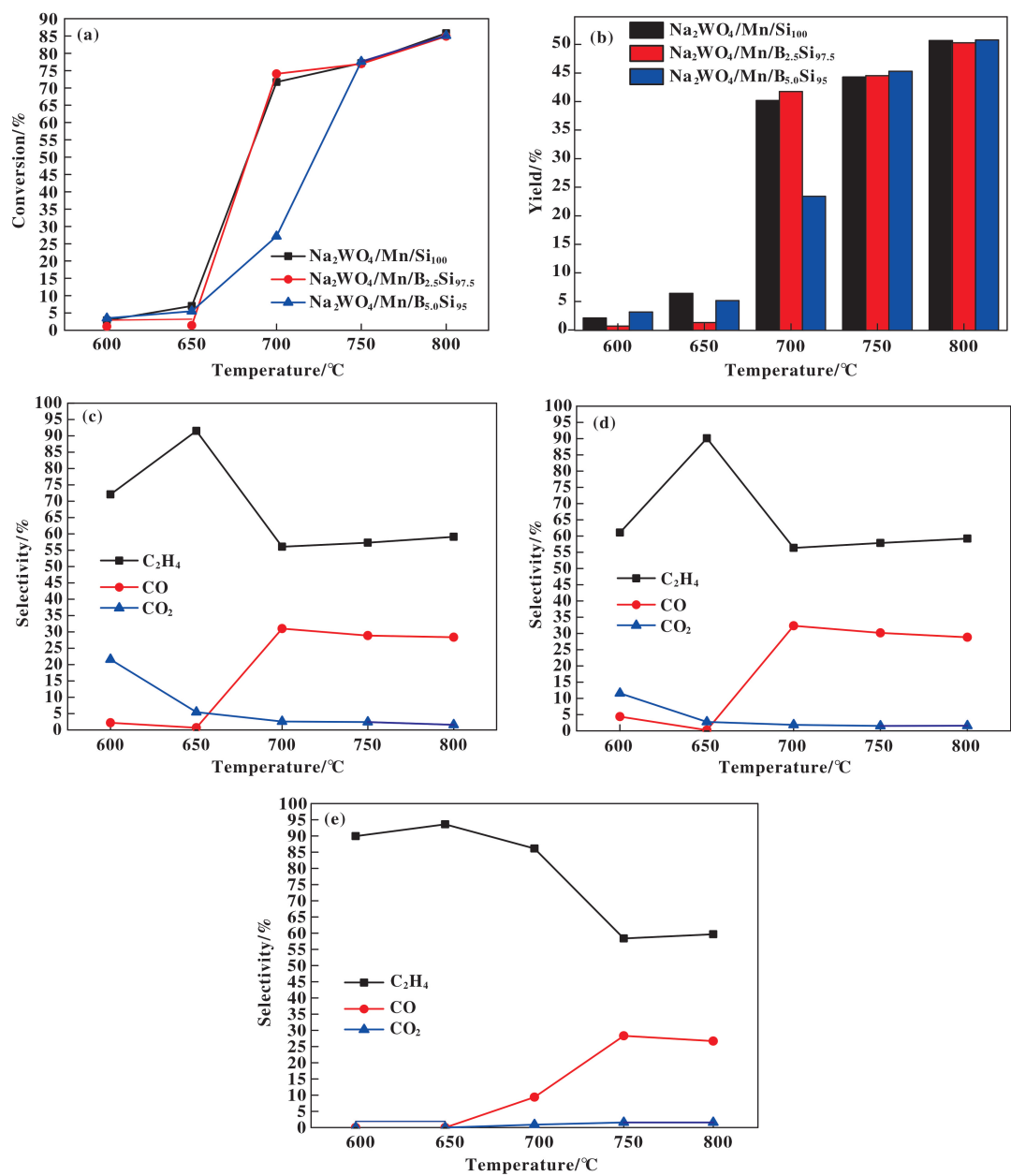


图 1 温度对 Na₂WO₄/Mn/B_xSi_y 催化剂 ODHE 性能影响

Fig.1 Effect of temperature on ODHE performance of Na₂WO₄/Mn/B_xSi_y catalyst

(a) Na₂WO₄/Mn/B_xSi_y C₂H₆ Conersion/%; (b) Na₂WO₄/Mn/B_xSi_y C₂H₄ Yield/%; (c) Na₂WO₄/Mn/Si₁₀₀ Selectivity/%; (d) Na₂WO₄/Mn/B_{2.5}Si_{97.5} Selectivity/%; (e) Na₂WO₄/Mn/B_{5.0}Si₉₅ Selectivity/%

Reaction conditions: Na₂WO₄/Mn/B_xSi_y 0.2 g, GHSV = 15 000 h⁻¹, (C₂H₆) : V(O₂) : V(N₂) = 1.5 : 1 : 4

被进一步氧化为 CO_x. 在 750~800 °C 范围内, 3 种催化剂具有相似的活性, C₂H₆ 转化率和 C₂H₄ 选择性缓慢提高并达到最大值, 我们推测这可能是由于在较高的温度下, 部分 C₂H₆ 进行了热脱氢反应.

2.2 氮气比例对乙烷氧化脱氢的影响

从图 2 可看出, 随着稀释气比例的增加, 在

Na₂WO₄/Mn/Si₁₀₀ 和 Na₂WO₄/Mn/B_{2.5}Si_{97.5} 催化剂上表现出相同的变化趋势, CO 和 CO₂ 选择性没有明显变化, C₂H₆ 转化率、C₂H₄ 选择性、C₂H₄ 收率均略有增加, 这与文献报道的基本一致^[6]. 当 h-BN 掺杂量达到 5%(质量分数)时, 对应 Na₂WO₄/Mn/B_{5.0}Si₉₅ 催化剂, CO 选择性显著下降, C₂H₄ 选择性明显

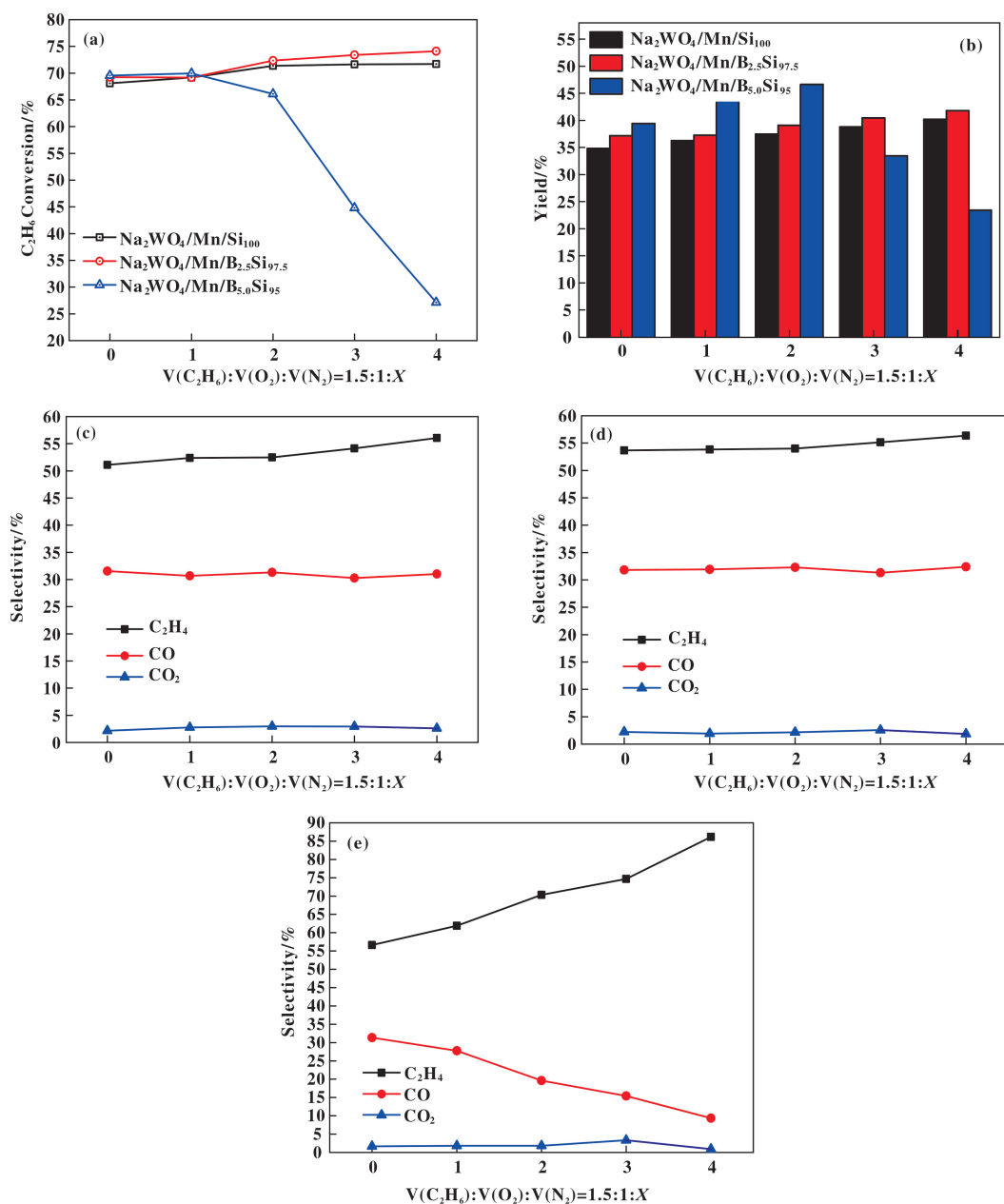


图 2 稀释气(N_2)对 $Na_2WO_4/Mn/B_xSi_y$ 催化剂 ODHE 性能影响

Fig.2 Effect of diluent (N_2) on ODHE performance of $Na_2WO_4/Mn/B_xSi_y$ catalyst

(a) $Na_2WO_4/Mn/B_xSi_y$ C_2H_6 Conersion/%; (b) $Na_2WO_4/Mn/B_xSi_y$ C_2H_4 Yield/%; (c) $Na_2WO_4/Mn/Si_{100}$ Selectivity/%; (d) $Na_2WO_4/Mn/B_{2.5}Si_{97.5}$ Selectivity/%; (e) $Na_2WO_4/Mn/B_{5.0}Si_{95}$ Selectivity/%

Reaction conditions: $Na_2WO_4/Mn/B_xSi_y$ 0.2 g, 700 $^{\circ}C$, GHSV = 15 000 h^{-1} , $(C_2H_6) : V(O_2) : V(N_2) = 1.5 : 1 : X$ ($X=0\sim4$)

增加,最高可达到 86%, CO_2 选择性变化不明显, C_2H_4 收率随着稀释气比例的增加先缓慢升高之后下降,而 C_2H_6 转化率随着稀释气的增加先缓慢降低,在稀释气比例大于 2 后急速下降.我们推测可能有两个原因导致此现象,一是由于 h-BN 的掺杂

改善了催化剂的导热性,在气体总空速不变的情况下,大量稀释气的加入会带走反应产生的热量,使催化剂床层真实温度降低,从而乙烷转化率也相应下降;另一方面可能 h-BN 的掺杂,改变了催化剂表面活性氧物种的状态及数量,催化剂表面以弱氧

化性的氧化物种为主且数量不足,使得乙烷转化率大幅下降而乙烯选择性则逐渐升高.

2.3 h-BN 含量对乙烷氧化脱氢的影响

h-BN 的掺杂可显著提高 Na₂WO₄-Mn/SiO₂ 催

化剂的乙烷氧化脱氢制乙烯反应性能,尤其对于副产物 CO_x 生成的抑制较明显. 我们比较了不同 h-BN 含量 Na₂WO₄-Mn/B_xSi_y 催化剂乙烷氧化脱氢性能,评价结果列于表 1.

表 1 h-BN 含量对 Na₂WO₄-Mn/B_xSi_y 催化剂 ODHE 性能影响
Table 1 Effect of h-BN contant on ODHE performance of Na₂WO₄-Mn/B_xSi_y catalyst

Catalyst	Conversion/%		Selectivity/%		Yield/%
	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄
Na ₂ WO ₄ /Mn/Si ₁₀₀	71.38	52.47	31.33	2.95	37.45
Na ₂ WO ₄ /Mn/B _{2.5} Si _{97.5}	72.36	54.01	32.28	2.17	39.09
Na ₂ WO ₄ /Mn/B _{5.0} Si ₉₅	66.12	70.32	19.60	1.80	46.50

Reaction conditions: Na₂WO₄/Mn/B_xSi_y 0.2 g, 700 °C, GHSV=15 000 h⁻¹, V(C₂H₆): V(O₂): V(N₂)=1.5:1:2

表 1 结果表明,掺杂 h-BN 的 Na₂WO₄/Mn/B_xSi_y 催化剂,其 C₂H₄ 选择性和 C₂H₄ 收率均高于未掺杂催化剂. 随着 h-BN 含量的增加,Na₂WO₄/Mn/B_xSi_y 催化剂 C₂H₄ 选择性明显提高,从 52.47% 增加到 70.32%. 而 C₂H₆ 转化率先略微升高,之后下降到 66.12%,相应地 CO_x 选择性明显下降. 在 Na₂WO₄/Mn/B_{5.0}Si₉₅ 上得到最高的乙烯选择性(70.32%)和乙烯收率(46.50%). 这表明 h-BN 含量增加对 C₂H₆ 转化提高不明显,但对提高 C₂H₄ 选择性和降低 CO_x 生成有显著作用. 我们认为,这可能是由于乙烷氧化脱氢是一个放热反应, h-BN 加入改善了催化剂的导热性,反应放热可快速移出,避免了床层热点的形成,从而抑制了反应产物乙烯进一步深度氧化生成 CO_x. 同时,随着 h-BN 掺杂量的增加,反应热移出效率更高,热量得不到累积而使反应床层实际温度相对降低,造成乙烷转化率有一定程度的下降.

2.4 Na₂WO₄/Mn/B_xSi_y 催化剂 O₂-TPD 研究

图 3 是 Na₂WO₄/Mn/B_xSi_y 催化剂 O₂-TPD 图. 由图可见, h-BN 的掺杂使得催化剂都在较低温度产生了活性氧化物种, Na₂WO₄/Mn/Si₁₀₀ 催化剂和 Na₂WO₄/Mn/B_{2.5}Si_{97.5} 催化剂均有一个大于 600 °C 表面晶格氧脱附峰和一个 800 °C 附近体相晶格氧脱附峰. 与 Na₂WO₄/Mn/Si₁₀₀ 催化剂相比, Na₂WO₄/Mn/B_{2.5}Si_{97.5} 催化剂晶格氧脱附峰向低温移动,说明晶格氧的移动性增强,有利于 C₂H₆ 的活化,提高 C₂H₆ 转化率,同时体相晶格氧的扩散可以补充表面晶格氧的消耗,因此温度在 700 °C 左右时 C₂H₆ 转化率高于 Na₂WO₄/Mn/Si₁₀₀ 催化剂. 然而

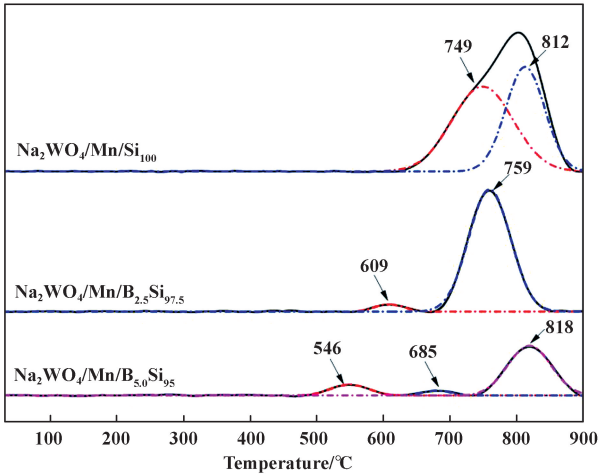


图 3 Na₂WO₄/Mn/B_xSi_y 催化剂的 O₂-TPD 谱图
Fig.3 O₂-TPD results of Na₂WO₄/Mn/B_xSi_y catalyst

Na₂WO₄/Mn/B_{2.5}Si_{97.5} 催化剂表面晶格氧脱附峰明显减小,导致温度在 600~650 °C 范围内, Na₂WO₄/Mn/B_{2.5}Si_{97.5} 与 Na₂WO₄/Mn/B_{5.0}Si₉₅ 催化剂相比 C₂H₆ 转化率较低,这与反应结果一致. Na₂WO₄/Mn/B_{5.0}Si₉₅ 催化剂在小于 600 °C 时有一个表面化学吸附氧脱附峰,大于 600 °C 时有一个表面晶格氧脱附峰和一个 800 °C 附近体相晶格氧脱附峰^[17-19]. 与 Na₂WO₄/Mn/B_{2.5}Si_{97.5} 催化剂相比晶格氧脱附峰向高温偏移,表明掺杂大量 h-BN 可能阻碍了催化剂中晶格氧的迁移并且减少了体相晶格氧. 有研究表明^[20] 500 °C 左右的中温氧化物种氧化能力较弱,仅能将 C₂H₆ 转化为 C₂H₄, 高于 600 °C 时高温氧化物种可以将 C₂H₆ 或者 C₂H₄ 进一步转化为 CO_x. 值得注意的是 Na₂WO₄/Mn/B_{5.0}Si₉₅ 催化剂在 546 °C 处的一个

中温氧脱附峰,可能是 h-BN 的衍生物 BO_x 产生的. 由于催化剂表面高温晶格氧物种的减少,而中温氧物种的增加,导致 $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{Mn}/\text{B}_{5.0}\text{Si}_{95}$ 催化剂在较低温度下 C_2H_6 转化率高于 $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{Mn}/\text{B}_{2.5}\text{Si}_{97.5}$ 催化剂,并且明显提高 C_2H_4 选择性,同时 CO_x 选择性接近于零.

2.5 $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{Mn}/\text{B}_x\text{Si}_y$ 催化剂 H_2 -TPR 研究

图4是 $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{Mn}/\text{B}_x\text{Si}_y$ 催化剂 H_2 -TPR 的比

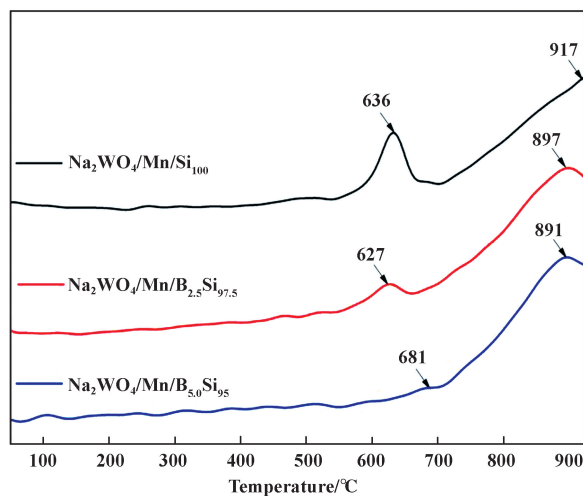


图4 $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{Mn}/\text{B}_x\text{Si}_y$ 催化剂的 H_2 -TPR 谱图

Fig.4 H_2 -TPR results of $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{Mn}/\text{B}_x\text{Si}_y$ catalyst

较. 由图可知, $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{Mn}/\text{B}_x\text{Si}_y$ 催化剂在 600 ~ 700 °C 中温区的还原峰是由 Mn 氧化物的还原产生的, 800 ~ 900 °C 高温区的还原峰则是由 Mn 和 W 氧化物的还原或者是 W 氧化物的还原产生的^[21-26]. 研究发现^[27] 过渡金属与 h-BN 之间存在强相互作用, 这种作用限制了金属氧化物在载体上的聚集, 促进了金属氧化物的分散, 由于分散度的提高, 使金属氧化物还原温度均有所降低 (636 °C → 627 °C; 917 °C → 897 °C → 891 °C), 有助于提高催化剂的活性. 但是这种强相互作用也同时在一定程度上抑制了金属氧化物的还原, 因此随着 h-BN 含量提高, $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{Mn}/\text{B}_x\text{Si}_y$ 催化剂中 Mn 的还原峰逐渐减小.

2.6 $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{Mn}/\text{B}_x\text{Si}_y$ 催化剂 C_2H_6 -TPD 研究

图5是 $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{Mn}/\text{B}_x\text{Si}_y$ 催化剂 C_2H_6 -TPD 的比较. 由图可以看出, 掺杂不同含量 h-BN 催化剂出峰位置明显不同. $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{Mn}/\text{Si}_{100}$ 催化剂在 836 °C 附近开始有脱附峰出现, $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{Mn}/\text{B}_{2.5}\text{Si}_{97.5}$ 催化剂在 768 °C 附近开始有脱附峰出现, $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{Mn}/$

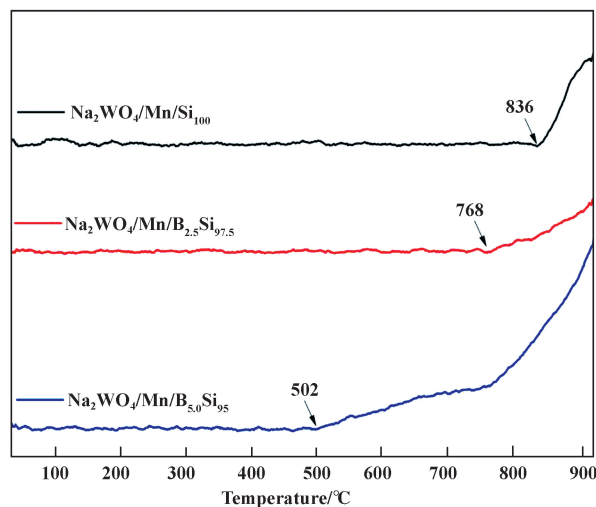


图5 $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{Mn}/\text{B}_x\text{Si}_y$ 催化剂的 C_2H_6 -TPD 谱图

Fig.5 C_2H_6 -TPD results of $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{Mn}/\text{B}_x\text{Si}_y$ catalyst

$\text{B}_{5.0}\text{Si}_{95}$ 催化剂在 502 °C 附近就开始有脱附峰出现, 并且脱附量明显大于其它催化剂. 说明 h-BN 组分对乙烷在催化剂上的有效化学吸附有促进作用, 或者 h-BN 与过渡金属氧化物的相互作用对乙烷在催化剂上的有效化学吸附有促进作用, 有效的化学吸附可促进乙烷的活化, 同时活化分子的相对增多, 使得催化剂在较低温度下 C_2H_6 转化率和 C_2H_4 选择性均有所提高.

2.7 $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{Mn}/\text{B}_x\text{Si}_y$ 催化剂 XRD 研究

图6是反应前后 $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{Mn}/\text{B}_x\text{Si}_y$ 催化剂 XRD 图谱. 图(a)可以看到, $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{Mn}/\text{Si}_{100}$ 催化剂和 $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{Mn}/\text{B}_{2.5}\text{Si}_{97.5}$ 催化剂的主要晶相为 α -方石英 (JCPDS No.00-003-0271)、 Na_2WO_4 (JCPDS No.12-772)、 Mn_2O_3 (JCPDS No.41-1442). 随着 h-BN 含量的增加, $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{Mn}/\text{B}_{2.5}\text{Si}_{97.5}$ 催化剂中 α -方石英晶相逐渐减少, 磷石英晶相逐渐增多. $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{Mn}/\text{B}_{5.0}\text{Si}_{95}$ 催化剂未检测到 Mn_2O_3 晶相, 并且 Na_2WO_4 峰极小, 主要以 MnWO_4 (JCPDS No.80-0152) 形式存在. 图(b)为反应后的 $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{Mn}/\text{B}_x\text{Si}_y$ 催化剂 XRD 图谱, 与图(a)相比反应前后的 $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{Mn}/\text{Si}_{100}$ 催化剂的晶体结构差异不大, 而 $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{Mn}/\text{B}_{2.5}\text{Si}_{97.5}$ 催化剂检测到 Na_2WO_4 峰强度减弱并且 Mn_2O_3 晶相消失, 而 MnWO_4 峰强度增强. $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{Mn}/\text{B}_{5.0}\text{Si}_{95}$ 催化剂反应前后晶体结构基本没有发生改变. 催化剂中 h-BN 掺杂可能促进 Na_2WO_4 和 Mn_2O_3 转化为 MnWO_4 , 生成的 Mn^{2+} 能和气相中氧发生反应生成晶格氧 (O^{2-}) 和 Mn^{3+} , 提高 C_2H_6 转化

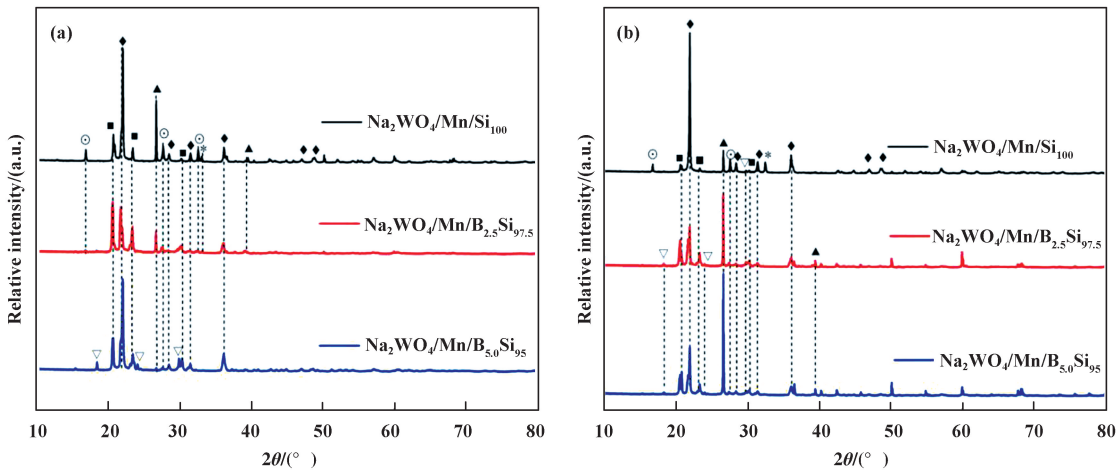


图 6 (a) 反应前的 Na₂WO₄/Mn/B_xSi_y 催化剂 (b) 反应后的 Na₂WO₄/Mn/B_xSi_y 催化剂

Fig.6 XRD patterns of (a) fresh Na₂WO₄/Mn/B_xSi_y (b) spend Na₂WO₄/Mn/B_xSi_y
(◆α-cristobalite ▲quartz ■tridymite □Na₂WO₄ *Mn₂O₃ ▼MnWO₄)

率. 文献报道中^[28] MnWO₄ 的生成有助于提高催化剂低温下的催化活性, 这与实验结果一致. 同时 h-BN 的衍生物 BO_x 对金属粒子存在包埋作用^[27], 覆盖中的孔隙允许反应物进入金属氧化物表面发生反应, 限制了金属氧化物焙烧温度和反应温度下的进一步聚集, 有利于金属氧化物在催化剂中的分散, 分散度越高担载的金属氧化物越难以形成晶相, 甚至以无定型形式存在. 这解释了 Na₂WO₄ 和

Mn₂O₃ 晶相峰强度减弱甚至消失. 同时由于 BO_x 的覆盖导致催化剂表面活性氧化物减少, 导致 Na₂WO₄/Mn/B_{5.0}Si₉₅ 催化剂在 700 °C 时, 随着稀释气含量提高 C₂H₆ 转化率下降而 C₂H₄ 选择性明显提高.

2.8 Na₂WO₄/Mn/B_xSi_y 催化剂 SEM 分析

由图 7 可以看出 Na₂WO₄/Mn/Si₁₀₀ 催化剂表面具有大量山丘状的凸起, 这是由于在 850 °C 焙烧条

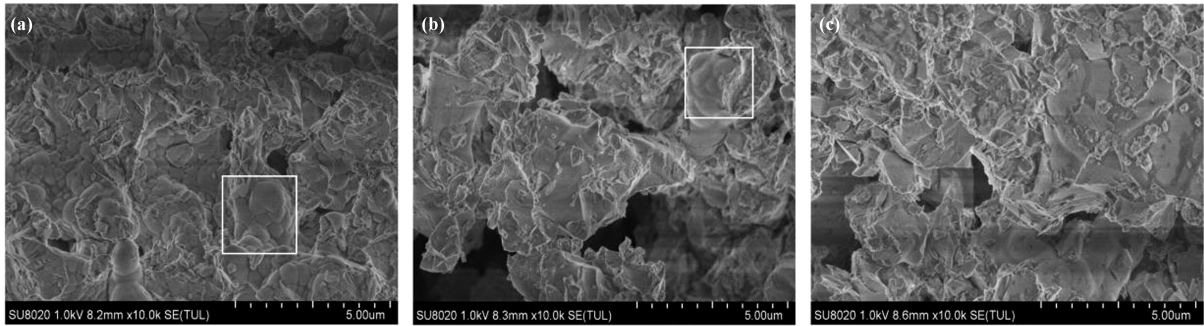


图 7 W-Mn/SiO₂- BN_x 催化剂的 SEM 谱图

Fig.7 SEM image of the fresh W-Mn/SiO₂ and W-Mn/SiO₂- BN_x

(a) Na₂WO₄/Mn/Si₁₀₀; (b) Na₂WO₄/Mn/B_{2.5}Si_{97.5}; (c) Na₂WO₄/Mn/B_{5.0}Si₉₅

件下, Na₂WO₄/Mn/Si₁₀₀ 催化剂中熔融态 Na₂WO₄ 冷却后在表面形成的. 随着 h-BN 含量提高, Na₂WO₄/Mn/B_{2.5}Si_{97.5} 催化剂表面山丘状的凸起逐渐减弱, Na₂WO₄/Mn/B_{5.0}Si₉₅ 催化剂表面基本没有发现. 这进一步说明随着 h-BN 含量的增加, 促进

MnWO₄ 的形成, 由于 MnWO₄ 在此条件下不具备熔融态, 同时使部分 Na₂WO₄ 高度分散, 导致催化剂表面山丘状的凸起逐渐减少甚至消失. 同时, 由于 BO_x 壳层存在, 反应物浓度降低, 导致 Na₂WO₄/Mn/B_{5.0}Si₉₅ 催化剂有效抑制了深度氧化, 明显提高

了 C_2H_4 选择性, 减少了 CO_x 的生成。

3 结论

考察了不同 h-BN 掺杂量的 $Na_2WO_4/Mn/B_xSi_y$ 催化剂的乙烷氧化脱氢反应性能, 并探讨了反应温度、稀释气(N_2)比例等条件, 对催化剂反应结果的影响。并采用 O_2 -TPD、 H_2 -TPR、 C_2H_6 -TPD、XRD、SEM 等手段对催化剂进行表征, 将 $Na_2WO_4/Mn/B_xSi_y$ 催化剂的表征结果与反应结果相关联, 得出以下结论:

(1) h-BN 的掺杂显著提高了 $Na_2WO_4/Mn/B_xSi_y$ 催化剂乙烷氧化脱氢反应性能, 有效地改善了催化剂的导热性, 避免催化剂床层形成热点, 抑制了产物乙烯的进一步深度氧化。在 700 °C 条件下, $Na_2WO_4/Mn/B_{2.5}Si_{97.5}$ 催化剂 C_2H_6 转化率均高于其它催化剂, C_2H_6 转化率最高可达到 74.09%。在温度低于 700 °C 时, $Na_2WO_4/Mn/B_{5.0}Si_{95}$ 催化剂具有较高 C_2H_4 选择性, 最高可达到 93.60%。稀释气的加入可优化催化剂反应结果, 但过多的稀释气会降低催化剂床层温度, 使得乙烷转化率出现较大幅度的下降。

(2) 少量 h-BN 的添加能提高晶格氧移动性, 提高催化剂 C_2H_6 转化, 随着 h-BN 含量继续增加, 催化剂表面产生了数量更多的氧化能力较弱的中温活性氧物种, 同时 h-BN 或者 h-BN 与金属氧化物的相互作用及协同性对 C_2H_6 的活化起到重要作用, 使金属氧化物在催化剂中分散度提高, 显著提高 C_2H_4 选择性。

(3) h-BN 的添加有助于 Na_2WO_4 和 Mn_2O_3 转化为 $MnWO_4$, 促进 Mn^{2+} 与气相中氧发生反应生成晶格氧(O^{2-})和 Mn^{3+} 。随着 h-BN 含量增加, h-BN 在催化剂表面形成 BO_x 壳层, 由于 BO_x 的覆盖导致催化剂表面氧物种减少, 也是造成 $Na_2WO_4/Mn/B_{5.0}Si_{95}$ 催化剂在 700 °C 时随着稀释气含量升高而 C_2H_6 转化率下降的原因之一。

参考文献:

- [1] Morales E, Lunsford J H. Oxidative dehydrogenation of ethane over a lithium-promoted magnesium oxide catalyst [J]. *J Catal*, 1989, **118**(1): 255-265.
- [2] a. Bodke A S, Olschki D A, Schmidt L D, *et al.* High selectivities to ethylene by partial oxidation of ethane[J]. *Science*, 1999, **285**(5428): 712-715.
- b. 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.
- c. Chai Hui-ning(柴会宁), Liu Bo(刘波), Liu Ai-qin(刘爱芹), *et al.* Research progress of nonprecious metal (Mn, Co, Fe) complex catalysts for dehydrogenation catalysis of alcohols (非贵金属 (Mn, Co, Fe) 配合物催化醇类脱氢偶联/缩合反应研究进展) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2018, **32**(5): 481-491.
- [3] a. Donsi F, Williams K A, Schmidt L D. A multistep surface mechanism for ethane oxidative dehydrogenation on Pt-and Pt/Sn-coated monoliths [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2005, **44**(10): 3453-3470.
- b. 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.
- c. Liu Meng-yang(刘梦洋), Rong Xin(荣欣), Gu Bin(顾彬), *et al.* Propane dehydrogenation of Pt-Sn metal loaded on aluminum-boron composite oxide (铝硼复合氧化物负载 Pt-Sn 催化剂的丙烷脱氢性能研究) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2019, **33**(5): 412-419.
- [4] a. Dai H X, Ng C F, Au C T. The catalytic performance and characterization of a durable perovskite-type chloro-oxide $SrFeO_{3-\delta}Cl_x$ catalyst selective for the oxidative dehydrogenation of ethane [J]. *Catal Lett*, 1999, **57**(3): 115-120.
- b. Gao Xiao-xia(高晓霞), Wang Jiang(王奖), Xu Ai-ju(徐爱菊), *et al.* Preparation of Ni-Co-Al mixed oxides and their catalytic performance for oxidative dehydrogenation of propane (Ni-Co-Al 混合氧化物的制备及其丙烷氧化脱氢催化性能) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2019, **33**(6): 531-541.
- [5] Chou L, Cai Y, Zhang B, *et al.* Oxidative coupling of methane over Na-W-Mn/SiO₂ catalysts at elevated pressures [J]. *J Nat Gas Chem*, 2002, **11**(3/4): 131-136.
- [6] Liu Hai-tao(柳海涛), Gao Run-xiong(高润雄), Yang De-xin(杨得信), *et al.* Catalytic performance of Na_2WO_4 -Mn/SiO₂ catalyst in ethane dehydrogenation (甲烷氧化偶联 Na_2WO_4 -Mn/SiO₂ 催化剂的乙烷脱氢性能研究) [J]. *Petrochem Techno(China)* (石油化工),

- 2006, **35**(11): 1044.
- [7] Hansen T W, Wagner J B, Hansen P L, *et al.* Atomic-resolution in situ transmission electron microscopy of a promoter of a heterogeneous catalyst[J]. *Science*, 2001, **294**(5546): 1508–1510.
- [8] Wu J C S, Lin Z A, Pan J W, *et al.* A novel boron nitride supported Pt catalyst for VOC incineration[J]. *Appl Catal A: General*, 2001, **219**(1/2): 117–124.
- [9] Postole G, Gervasini A, Caldararu M, *et al.* Is BN an appropriate support for metal oxide catalysts [J]. *Appl Catal A: General*, 2007, **325**(2): 227–236.
- [10] Zhu W, Wu Z, Foo G S, *et al.* Taming interfacial electronic properties of platinum nanoparticles on vacancy-abundant boron nitride nanosheets for enhanced catalysis [J]. *Nat Commun*, 2017, **8**(1): 1–7.
- [11] 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.
- [12] Huang R, Zhang B, Wang J, *et al.* Direct insight into ethane oxidative dehydrogenation over boron nitrides[J]. *ChemCatChem*, 2017, **9**(17): 3293–3297.
- [13] Shi L, Wang D, Song W, *et al.* Edge-hydroxylated boron nitride for oxidative dehydrogenation of propane to propylene[J]. *ChemCatChem*, 2017, **9**(10): 1788–1793.
- [14] 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.
- [15] Jiang Z C, Yu C J, Fang X P, *et al.* Oxide/support interaction and surface reconstruction in the sodium tungstate (Na_2WO_4)/silica system[J]. *J Phys Chem*, 1993, **97**(49): 12870–12875.
- [16] Fang Xue-ping(方学平), Li Shu-ben(李树本), Li Jing-zhi(李景治), *et al.* Oxidative coupling of methane on W-Mn catalysts(甲烷在 W-Mn 体系催化剂上甲烷氧化偶联制乙烯)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 1992, **6**(6): 427–431.
- [17] Wang X, Liu D, Li J, *et al.* Clean synthesis of $\text{Cu}_2\text{O}@ \text{CeO}_2$ core@ shell nanocubes with highly active interface [J]. *Npg Asia Mater*, 2015, **7**(1): e158–e158.
- [18] Voskresenskaya E N, Roguleva V G, Anshits A G. Oxidant activation over structural defects of oxide catalysts in oxidative methane coupling [J]. *Catal Rev*, 1995, **37**(1): 101–143.
- [19] Baronetti G T, Scelza O A, Castro A A, *et al.* Structure of unpromoted and alkali-metal promoted MnO_x -based catalysts for oxidative coupling of methane [J]. *Appl Catal*, 1990, **61**(1): 311–328.
- [20] Yu Lin(余林), Sun Jian(孙建), Sun Ming(孙明), *et al.* Study of oxygen species $\text{CeO}_2\text{-NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ for oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene(乙烷氧化脱氢制乙烯 $\text{CeO}_2\text{-NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上物种的研究) [J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2007, **21**(4): 344–350.
- [21] Delimaris D, Ioannides T. VOC oxidation over $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ catalysts prepared by a combustion method [J]. *Appl Catal B-Environ*, 2008, **84**(1/2): 303–312.
- [22] Fleischer V, Steuer R, Parishan S, *et al.* Investigation of the surface reaction network of the oxidative coupling of methane over $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{Mn}/\text{SiO}_2$ catalyst by temperature programmed and dynamic experiments [J]. *J Catal*, 2016, **341**: 91–103.
- [23] Palermo A, Vazquez J P H, Lee A F, *et al.* Critical influence of the amorphous silica-to-cristobalite phase transition on the performance of $\text{Mn}/\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ catalysts for the oxidative coupling of methane[J]. *J Catal*, 1998, **177**(2): 259–266.
- [24] Shahri S M K, Alavi S M. Kinetic studies of the oxidative coupling of methane over the $\text{Mn}/\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ catalyst [J]. *J Nat Gas Chem*, 2009, **18**(1): 25–34.
- [25] Jiang Z, Gong H, Li S. Methane activation over $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ catalyst and oxygen spillover//Studies in surface science and catalysis[M]. Amsterdam Capital of the Netherlands: Elsevier, 1997, **112**: 481–490.
- [26] Lomonosov V I, Gordienko Y A, Sinev M Y, *et al.* Thermochemical properties of the lattice oxygen in W, Mn-containing mixed oxide catalysts for the oxidative coupling of methane[J]. *Russ J Phys Chem A+*, 2018, **92**(3): 430–437.
- [27] Dong J, Fu Q, Li H, *et al.* Reaction-induced strong metal-support interactions between metals and inert boron nitride nanosheets[J]. *J Am Chem Soc*, 2020, **142**(40): 17167–17174.
- [28] Cheng F, Yang J, Yan L, *et al.* Enhancement of La_2O_3 to $\text{Li-Mn}/\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ for oxidative coupling of methane [J]. *J Rare Earth*, 2020, **38**(2): 167–174.

h-BN-Doped Na_2WO_4 -Mn/ SiO_2 Catalysts for Oxidative Dehydrogenation of Ethane to Ethylene

ZHANG Qi^{1,2}, TONG Jin-hui^{1*}, CHOU Ling-jun², SONG Huan-ling², ZHAO Jun²,
ZHAO Hua-hua², YAN Liang², YANG Jian^{2*}

- (1. *Key Laboratory of Polymer Materials of Gansu Province, Key Laboratory of Eco-Environment-Related Polymer Materials Ministry of Education, College of Chemistry and Chemical Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, China;*
2. *State Key Laboratory for Oxo Synthesis and Selective Oxidation, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China*)

Abstract: A series of h-BN doped $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{Mn}/\text{B}_x\text{Si}_y$ catalysts are prepared by mixture slurry method and evaluated by ODHE (oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene). The $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{Mn}/\text{B}_x\text{Si}_y$ catalyst were synthesized and the effect of reaction temperature and dilution gas ratio on the catalytic performance of the $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{Mn}/\text{B}_x\text{Si}_y$ catalysts was investigated. The results show that h-BN exerted remarkable influence on the catalytic C_2H_4 selectivity of $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{Mn}/\text{B}_x\text{Si}_y$. $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{Mn}/\text{B}_{5.0}\text{Si}_{95}$ catalyst showed relatively high activity and CO_2 production is very low ($>70\%$ C_2H_4 selectivity, 46.5% C_2H_4 yield, 1.80% CO_2 selectivity) at the condition of temperature 700 °C. And the catalysts are characterized by XRD, SEM, H_2 -TPR, O_2 -TPD, C_2H_6 -TPD. It is found that the addition of h-BN plays an important role in inhibiting the deep oxidation by changing the chemical state of the surface elements of the catalyst and forming more phases with low temperature activity. Meanwhile, the doping of the h-BN also modulates the thermal conductivity of the catalyst, avoids the formation of hot spots in catalyst bed, and improves the selectivity of the C_2H_4 .

Key words: ethane; oxidative dehydrogenation; Na_2WO_4 -Mn/ SiO_2 catalysis; hexagonal boron nitride; ethylene