

摘要

乙烯是世界上产量最大的化学产品之一，也是石化工业中一种非常重要的基础原料，世界上已将乙烯产品作为衡量一个国家石油化工生产水平的重要标志之一。随着世界经济的发展，对乙烯的需求量与日俱增。由于石油资源的日益短缺及其所导致的乙烯供不应求矛盾的日益尖锐，利用天然气资源直接或间接地生产乙烯的课题已经引起国内外化学家的重视。乙烷是天然气和液化石油气的主要成分之一，研究通过催化氧化脱氢的方法从乙烷生产乙烯对我国的石化工业发展具有重要的理论及实际意义。

本文中将由本课题组开发的Na-W-Mn-S-P-Zr/SiO₂六组分催化剂用于乙烷氧化脱氢反应，考察了不同组分、不同制备方法和不同加料顺序对催化剂活性的影响，研究了各催化剂在氧气和CO₂气氛下催化乙烷氧化脱氢的性能，并通过XRD和TPR表征等对各催化剂的结构和氧化还原性能进行了讨论。不同组成的催化剂在乙烷氧化脱氢和CO₂氧化乙烷脱氢两个反应体系上的活性顺序相同。混浆法制备的六组分催化剂活性最好。S/P元素的加入可以提高催化剂的活性。 α -方石英、Na₂SO₄、Na₂WO₄、ZrO₂和Mn₂O₃晶相等是乙烷氧化脱氢反应的活性晶相，ZrSiO₄晶相对乙烷氧化脱氢反应可能也具有一定的作用。氧化还原性能强的催化剂具有较好的乙烷氧化脱氢催化活性。

在固定床反应实验系统中，考察了反应气配比、温度与空速等反应条件对六组分催化剂上乙烷氧化脱氢反应和CO₂氧化乙烷脱氢反应的影响。得到660℃，烷氧比为1.5，空速为4800h⁻¹是六组分催化剂上进行乙烷氧化脱氢反应较适宜的实验条件。而在750℃，C₂H₆与CO₂的配比为1:2，空速为2400h⁻¹的实验条件下，六组分催化剂上CO₂催化氧化乙烷脱氢反应也得到了较好的效果，此时得到乙烯的收率为48.46%，这说明在合适的反应条件和较高活性的催化剂上，采用CO₂代替O₂氧化乙烷脱氢生成乙烯是可行的。

关键词：乙烷氧化脱氢；Na-W-Mn-S-P-Zr/SiO₂催化剂；CO₂；催化活性

Abstract

It is well known that ethylene is the essential organic chemicals and play a decisive role in the national petrochemical industry. Its technology level of development has become a measure standard of the country development level. The demand for ethylene is growing with the development of the world economy. Because of the lack of oil resources and the huge market gap of ethylene, the subject of using natural gas to produce ethylene has got great attention of many scientists from all over the world. Ethane is one of the principal components of natural gas and liquefied petroleum gas. It has great theoretic and practical meaning to study on the progress of oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene.

We used Na-W-Mn-S-P-Zr/SiO₂ catalyst which was developed by our team in the oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene. The catalytic performance of several catalysts in oxidative dehydrogenation of ethane with O₂ or CO₂ was investigated, and the effects of different components、different prepare methods and different addition sequence to the activities of catalysts were discussed, and the structure and redox capability of the catalysts were characterized by XRD and TPR. The activities rules of oxidative dehydrogenation of ethane with O₂ or CO₂ on different catalysts were similar. The catalyst prepared by mixture slurry method shows the best catalytic performance. The additions of S or/and P to the Na-W-Mn-Zr/SiO₂ catalyst can improve the activity of catalyst. Crystalline cristobalite、Na₂SO₄、Na₂WO₄、ZrO₂ and Mn₂O₃ species are the effective phases for oxidative dehydrogenation of ethane, and ZrSiO₄ species may be an effective phase too. The catalysts with high redox capability show good catalysis activities for oxidative dehydrogenation of ethane.

The effects of reaction conditions to oxidative dehydrogenation of ethane with O₂ or CO₂ were discussed. We found that T=660 °C, C₂H₆/O₂=1.5, GHSV=4800h⁻¹ is an optimum reaction condition for oxidative dehydrogenation of ethane on the Na-W-Mn-Zr-S-P/SiO₂ catalyst. And when the reaction condition is T=750 °C, C₂H₆/CO₂=1/2, GHSV=2400h⁻¹, the highest activity of catalysts for oxidative

dehydrogenation of ethane with CO₂ was obtained over the six-component catalyst, on which the ethylene yield was 48.46%, respectively. This suggested that it is possible for using CO₂ instead of O₂ in oxidative dehydrogenation of ethane.

key words: oxidative dehydrogenation of ethane; Na-W-Mn-S-P-Zr/SiO₂; CO₂; catalysis activity

浙江大学研究生学位论文独创性声明

本人声明所呈交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得 浙江大学 或其他教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示谢意。

学位论文作者签名： 杨晔 签字日期： 2010 年 3 月 9 日

学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解 浙江大学 有权保留并向国家有关部门或机构送交本论文的复印件和磁盘，允许论文被查阅和借阅。本人授权 浙江大学 可以将学位论文的全部或部分内 容编入有关数据库进行检索和传播，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编学位论文。

(保密的学位论文在解密后适用本授权书)

学位论文作者签名： 杨晔

导师签名： 叶季秋

签字日期： 2010 年 3 月 9 日

签字日期： 2010 年 3 月 9 日

致 谢

本论文是在我的导师陈丰秋教授的悉心指导下完成的。陈老师在学习和工作上都给我起了教育和榜样作用。陈老师渊博的学识，严谨的工作作风和勤奋的工作态度使我深受启迪和教益，其平易近人的态度更是让我深受感动。同时，詹晓力老师给予的诸多教诲学生也将铭记于心。还要特别感谢两位老师在生活上给予的无微不至的关怀及帮助。在此，向他们表示深深的敬意和最衷心的感谢，并祝愿两位老师工作顺利、身体健康、家庭合美。

感谢程党国和张庆华两位博士后师兄对我的指导，两位都已经或即将评上副教授，祝愿两位师兄在今后的科研工作和生活中一切顺利。

读研期间还得到了实验室众朋友们的大力帮助。特别感谢郑雯师姐，本课题的顺利完成一直依靠着她的帮助和指导，在此表示我衷心的感谢！感谢徐霞、罗振寰、曾炜、王琼燕、郑雯和朱宁，全是因为你们，我才得以快乐地度过这几年的光阴，希望大家今后都有美好的前程和幸福的生活。

感谢汪洋、石莹、陈碧、蒋波、刘金莉、颜志鹏、刘媛媛、郎添、戴晶滨、杜孟辉、赵晓旭、马利勇、梁耀彰、钱涛、王振希、于一涛、侯春阳、陈静、周薇、尹晓康等实验室的兄弟姐妹们对我学习和生活上的关心帮助，也让我感受到了我们这个实验室的团结友爱。

感谢无论何时都一直支持着我、关爱着我的父母，祝愿双亲身体健康，幸福快乐。

感谢所有陪伴着我和曾经陪伴着我的人，是你们一直鼓励着我。

最后再次感谢所有给予我帮助和关怀的师长、家人和朋友，感谢你们！

1 引言

乙烯是世界上产量最大的化学产品之一，也是石化工业中一种非常重要的基础原料，以乙烯为原料可以生产出塑料、化纤、橡胶等一系列有机化学品，这些产品被广泛地应用于国民经济的各个部门。石化产品中有 70% 以上为乙烯产品，而有机化工产品中则有 40% 来源于乙烯。因此，世界上已将乙烯产品作为衡量一个国家石油化工生产水平的重要标志之一。乙烯工业作为石油化工产业的核心，其发展一直是人们关注的重要课题。随着世界经济的发展，对乙烯的需求量将与日俱增。

在中国，乙烯存在巨大的市场缺口和消费增长空间，国产乙烯的市场占有率一直较低。为缓解国内乙烯供应紧张，满足国内经济发展需求，中国石油、中国石化和中海油已加快实施乙烯扩能计划，但预计到 2010 年中国乙烯当量消费供需缺口将达 1119 万吨。从整体情况看，中国乙烯工业还有较大的发展空间。

长期以来，乙烯主要来源于两大方面：一是通过原油、油田气等石油系原料的直接裂解而获得；二是将原油炼制后得到的气体和液体馏分(如炼厂气、轻油、柴油乃至重油和渣油)进行进一步裂解后得到。如今，石油资源的日益短缺与乙烯的供不应求之间的矛盾日益尖锐，开辟一条生产乙烯的新路线已经成为化学家们近年来所关注的课题，其中利用天然气资源直接或间接地生产乙烯的方法被认为是一种比较有应用前景的路线。

乙烷是天然气和液化石油气的主要成分之一，其合理利用将会产生显著的经济效益和社会效益。目前，对乙烷的开发利用尚处于研究阶段。利用乙烷生产乙烯，既可以缓解乙烯的供应压力，又可以充分利用乙烷，是一种较有开发前景的生产路线。目前国内外利用乙烷生产乙烯一般仍采用传统的水蒸汽裂解工艺^[1]，需要高温和大量的水蒸汽，且会生成大量副产物如焦炭、乙炔及 C₃ 组分等，增加了后处理难度。因此，研究开发出可以在较低温度下得到较高乙烯收率的乙烷制乙烯路线具有重要的理论及实际意义。如何充分利用乙烷使其转变成高附加值的乙烯，已经成为了当今世界性的研究热点。

2 文献综述

2.1 乙烷脱氢制乙烯的主要方法

2.1.1 乙烷催化脱氢

乙烷直接催化脱氢可得到乙烯和氢气： $C_2H_6 \rightarrow C_2H_4 + H_2$ 。

由方程式中可以看到反应物的分子数小于产物的分子数，因此较低的压力条件对该反应有利。Frey 和 Huppke^[2]对乙烷直接脱氢反应进行了热力学研究发现，该反应是一个强吸热反应，即使在催化剂存在的情况下，一般也需要在较高的反应温度下才能得到一定的乙烯收率。而在高温的条件下又易导致大量副产品的生成，如深度裂解产物甲烷甚至积炭的产量增多。从热力学的角度分析，反应时间的延长也会导致目标产物乙烯减少，深度裂解产物和积炭的生成量增加。因此，高温、短停留时间和低烃分压是对乙烷直接脱氢有利的反应条件，但这些反应条件给实际生产的工艺提出了较高的要求，需要具有很高的耐热性的设备材料，设备的供热和降温过程都要快速有效，以便使高温的反应物骤冷从而停止反应，缩短反应时间。目前采用的反应温度大约在 $850^{\circ}C \sim 900^{\circ}C$ ，接触时间大约为 $0.1 \sim 0.5$ 秒，乙烷的转化率约保持在 60%。但由于该过程受热力学平衡限制，转化率很难大幅提高，且实际操作过程中难以避免积炭等副产品的生成，再生和分离净化过程增加了工艺的复杂性^[3,4]，因此对该过程工艺和技术的进一步开发还存在一定的困难。

2.1.2 乙烷氧化脱氢

乙烷氧化脱氢是通过在脱氢反应中引入氧气作为氧化剂，使反应成为具有较低吉布斯自由能的放热反应，从而在较低的温度下获得较高的乙烷转化率。脱氢反应 $C_2H_6 = C_2H_4 + H_2$ 与强放热反应 $H_2 + 1/2O_2 = H_2O$ ($\Delta G_{298K} = -228.5 kJ/mol$) 耦合，得到的乙烷氧化脱氢总反应为 $C_2H_6 + 1/2O_2 \rightarrow C_2H_4 + H_2O$ ($\Delta G_{673K} = -193.2 kJ/mol$)，673K 时该反应放出的热量为 $104.2 kJ/mol$ ，氧气的引入大大提高了乙烷的平衡转化率。因此乙烷氧化脱氢具有反应温度较低、不受热力学平衡限制、催化剂上没

有积炭故不需要再生等优点。由于氧气廉价易得，对其作为氧化剂进行乙烷氧化脱氢的研究最多也最全面，使用的催化剂种类也很多。但由于氧气的氧化性能较强，反应物乙烷和反应产物乙烯容易被深度氧化，产生 CO 、 CO_2 和水等，而这些副产物在热力学上往往比乙烷氧化脱氢更有利，且反应温度越高，副反应越容易发生，从而不利于得到高的乙烯收率，对催化剂的选择性提出了较高的要求。因此现在研究的重点在于开发出一种具有高乙烯选择性的催化剂，或者采用一种能够代替氧气的合适的弱氧化剂来进行反应。

2.1.3 CO_2 氧化乙烷脱氢

反应物乙烷和目标产物乙烯容易发生深度氧化是氧气氧化乙烷脱氢反应中所存在的不足之处。选择一种比氧气较为惰性的弱氧化剂，如 CO_2 ，来代替氧气参与乙烷氧化脱氢反应，是弥补这一不足的方法之一。乙烷脱氢反应中 CO_2 的存在，可以降低反应温度，减少催化剂表面的积碳，提高乙烯的选择性和催化剂的稳定性，从热力学上分析是非常有利的。且将工业生产和日常生活所排放的废气之一 CO_2 充分利用到乙烯的生产中，对碳资源的回收以及防止环境污染和温室效应都具有一定的积极作用。因此，以 CO_2 作为氧化剂参与氧化乙烷脱氢反应具有重要的研究意义。目前国内外以 CO_2 代替氧气进行烃类的选择催化脱氢以制备相应烯烃已经有许多相关报道，主要涉及 CO_2 氧化乙烷、丙烷、丁烷、乙苯等制备相应的烯烃。但它作为一个较新颖的反应，仍然处于探索阶段。用 CO_2 作为氧化剂的乙烷脱氢反应，尽管反应较温和，但由于 CO_2 的稳定性和较弱的氧化性，导致该反应中乙烷的转化率较低，因此，开发出一种具有高活性、高乙烯选择性的催化剂是这一研究方向上所要解决的首要任务。

2.1.4 其它氧化剂氧化乙烷脱氢

大气污染物之一的 NO_x 所引起的环境污染问题严重且难以消除，已经引起了全球的关注。在催化剂存在的条件下利用烃类选择性还原 NO_x 是一个比较重要的研究方向。 N_2O 可以在催化剂表面解离出 O^- ，因而也可以用作乙烷氧化脱

氢反应中的氧化剂。Mendelovic 等^[5]较早地研究了在 Mo/SiO₂ 催化剂上用 N₂O 氧化乙烷的反应，但在 550℃ 时乙烷的转化率只有 7%，且产物中除乙烯外醇、醛的含量较多。根据这些实验结果有的研究者将 NO_x 与第二种氧化剂(如氧气)混合作为氧化剂来氧化乙烷脱氢制乙烯等，但得到的副产物较多，分离困难。NO_x 本身的毒性也给工业操作增加了难度。因此，将 NO_x 用于乙烷氧化脱氢制乙烯反应中目前还存在着很大的局限性，但其作为消除 NO_x 的一条新途径具有比较重要的意义，还需研究者们对其进行进一步的探索。

综上所述，对于乙烷脱氢制乙烯的方法科学家们已经探索出了很多种路径，但仍都存在着一定的不足，需要更加系统、完善的研究，以推动这一过程工业化的进程。目前，具有高活性、高乙烯选择性的催化剂的开发仍是各反应路径研究的重点。

2.2 乙烷氧化脱氢反应催化剂体系

在开发乙烷氧化脱氢反应的催化剂时，研究者想要得到的是一种在较低温度下，对乙烷有较高的转化率，对乙烯有较好的选择性的催化剂。目前国内外考察的用于乙烷氧化脱氢反应的催化剂体系大部分是甲烷氧化偶联反应及丙烷、丁烷选择氧化反应等催化剂应用的延伸，主要有以下几类：

2.2.1 碱金属、碱土金属氧化物催化剂

被广泛应用于甲烷氧化偶联反应的碱金属、碱土金属类氧化物催化剂，对乙烷氧化脱氢反应也具有较好的催化活性。Li-Mg-O 体系作为碱金属氧化物催化剂的代表被广泛研究。Kolts^[6]在 0.5%Li/MgO 催化剂上对乙烷氧化脱氢反应进行了考评，发现 700℃ 下乙烷的转化率为 56%，乙烯的选择性高于 92%，但反应活性会随着反应时间的增加大幅度下降；Lunsford 等^[7]对该类催化剂做了进一步的研究，降低了催化剂上的反应温度，在 600℃ 时得到 Li-MgO 催化剂上乙烷的转化率为 40%，乙烯的选择性为 75%。并认为此类催化剂随着反应的进行容易失活的原因是催化剂表面的 Li 容易流失。通过添加少量 Cl 元素对 Li-MgO 催化剂进

行改性，可以提高催化剂的稳定性和对乙烯的选择性。推测 Cl 元素可以改变催化剂表面氧化的反应方式，使其只能活化乙烷分子中较弱的碳氢键，而不能活化乙烯分子中较强的碳氢键，在气相通过自由基使乙烷脱氢，从而提高了乙烷的转化率和乙烯的选择性。

蔡炳新等^[8, 9]研究了 Li/MgO 催化剂上 Li 含量、反应温度、原料气组成、活化方式、空间速度等因素对乙烷氧化脱氢制乙烯反应的影响。在较适宜的反应条件下，得到乙烷的转化率在 30% 以上，乙烯的选择性在 70% 以上。又采用 XRD、IR、TG 等表征手段对 Li/MgO 催化剂上的反应机理做了研究。结果表明，催化剂上酸碱中心的数目、强度和催化活性与 Li 的添加量有关，起酸碱作用的表面金属离子、表面低配位氧集团、O⁻ 是该反应的活性物种，并推测该催化剂上的反应机理可能由离子基和游离基协同完成。

袁晓红等^[10]考察了 Li 质量含量为 0.5%~15% 的 LiCl/SO₄²⁻-ZrO₂ 催化剂。650 °C 时，在 Li 含量为 15% 的催化剂上，获得了 90.6% 的乙烷转化率、85.9% 的乙烯选择性和 77.8% 的乙烯收率，在 24h 的实验考察中，乙烯的收率一直保持在 71% 以上。采用 X 射线粉末衍射、低温 N₂ 吸附、程序升温脱附和 X 射线光电子能谱等方法对催化剂的体相结构、比表面积、表面酸碱性和表面元素组成等性质进行了表征。结果表明，LiCl 的添加可以降低催化剂中四方相 ZrO₂ 的含量，减小比表面积且增强表面碱性，同时提高其乙烷氧化脱氢催化性能，但 ZrO₂ 的体相结构对 LiCl/SO₄²⁻-ZrO₂ 的乙烷氧化脱氢反应性能没有明显影响。反应过程中，催化剂的选择性因 LiCl 的流失逐渐下降。通过对 ZrO(OH)₂ 进行回流处理，可大大增加 SO₄²⁻-ZrO₂ 的比表面积，从而可负载更多的 LiCl，明显改善催化剂对乙烷氧化脱氢反应的催化性能，并有利于延缓催化剂活性因 LiCl 的流失而下降。

碱金属、碱土金属氧化物催化剂对乙烷氧化脱氢有较好的催化活性，但它们存在由于碱金属元素易流失而导致催化剂易失活的缺点，且该类催化剂上乙烷和乙烯易被深度氧化为二氧化碳，因此对该类催化剂的研究重点在于如何提高催化剂的稳定性和控制乙烷氧化脱氢反应的程度。

2.2.2 稀土氧化物催化剂

稀土元素氧化物的性质差异较大,且对甲烷氧化偶联反应的选择性不好的稀土元素氧化物对乙烷氧化脱氢反应却可能具有优良的选择性,因此研究者对其作为乙烷氧化脱氢反应催化剂时的活性进行了一系列的考察。Kennedy 等^[11]对高纯的稀土氧化物(如 La_2O_3 、 Sm_2O_3 、 CeO_2 和 Pr_6O_{11})上的乙烷氧化脱氢反应进行了研究,发现在相同的条件下,单位重量催化剂的乙烷氧化脱氢反应活性顺序为 $\text{Pr}_6\text{O}_{11} > \text{Sm}_2\text{O}_3 > \text{La}_2\text{O}_3 > \text{CeO}_2$, 而单位比表面的活性顺序为 $\text{La}_2\text{O}_3 > \text{Sm}_2\text{O}_3 > \text{Pr}_6\text{O}_{11} > \text{CeO}_2$ 。在 800°C 时,乙烯的选择性顺序为 $\text{La}_2\text{O}_3 > \text{Sm}_2\text{O}_3 > \text{CeO}_2 > \text{Pr}_6\text{O}_{11}$ 。且乙烯的选择性随着温度的升高而增加。Choudhary 等^[12]也研究了多种纯稀土氧化物对乙烷氧化脱氢反应的催化性能,最好的结果是在 800°C 时在 Yb_2O_3 上获得的,乙烷的转化率为 84.5%, 乙烯的选择性为 85.5%, 乙烯收率为 72.2%。

徐桂芬等^[13]考察了乙烷在 La_2O_3 催化剂上的氧化脱氢反应。在 550°C 时得到乙烷的转化率为 10.8%, 乙烯的选择性为 13.9%。反应温度高时可检测到 CH_4 , 没有检测到 C_3 和 C_4 产物。随着温度的升高,乙烷的转化率和乙烯的选择性提高, CH_4 和 CO 的选择性提高, CO_2 的选择性降低。催化剂的表面积增加时,其固有活性下降,而对乙烯的选择性几乎不变,因此推测该反应是纯化学性质的表面反应。

丁娟等^[14]考察了沉淀法制备的纳米氟氧化镧上乙烷氧化脱氢的性能,发现 LaOF 具有较佳的低温 ODHE 反应性能,在 440°C 时即可获得 50.6% 的乙烷转化率和 63.9% 的乙烯选择性。

由以上结果可见,稀土元素氧化物对乙烷氧化脱氢制乙烯反应也有着较好的催化性能。

2.2.3 过渡金属氧化物催化剂

Huff 等^[15,16]研究了 Al_2O_3 负载的 Pt、Pd、Rh 催化剂上的乙烷氧化脱氢反应发现,贵金属催化剂用于乙烷氧化脱氢反应中对乙烯选择性的差别很大,如在 Pt 催化剂上当乙烷的转化率为 80% 时,对乙烯的选择性为 70%,而在 Rh 催化剂上得到的产物中主要是 CO 和氢气,在 Pd 催化剂上则迅速出现了积碳现象。

Ducarme 等^[17]进一步考察了第八族其它金属氧化物催化剂,发现 Fe、Co、Ni 氧化物对乙烷氧化脱氢反应表现出优良的低温催化性能。

卢萍等^[18]在 550~700℃ 的温度范围内研究了过渡金属单组分催化剂对湿天然气中乙烷的氧化脱氢催化反应。结果表明,在 700℃ 时,过渡金属单组分催化剂的活性、选择性与其离子半径的变化规律一致, MnSO_4 、 TiO_2 、 Cr_2O_3 的活性与晶格氧的活动性有顺应关系。添加不同阴离子后的催化剂表现出不同的活性,实验发现, MnSO_4 有较好活性,在 700℃ 时对乙烯的选择性为 68.48%, 乙烯收率为 30.54%。

对含 V 催化剂上乙烷氧化脱氢反应的研究也较多, Bars 等^[19,20]考察了乙烷在 V_2O_5 、 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ 和 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ 上氧化脱氢的结果,在 550℃ 时, $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上得到乙烷的转化率为 28%, 乙烯的选择性为 60%。在 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ 催化剂上,负载较少的 V_2O_5 有利于提高乙烯的选择性,而乙烷的转化率则随着 V 含量的增加而上升。提出该类催化剂的活性首先与活性 V 离子的分散度及配位数有关,其次与其酸性有关。Valenzuela 等^[21]研究了 Al_2O_3 做载体的 NiV、SbV、NiVSb 氧化物催化剂用于乙烷氧化脱氢的性能,发现最易被还原的 NiVSb 催化剂具有最高的乙烯选择性,推测该反应遵循氧化还原机理。Oyama^[22]考察了一系列 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ 催化剂上的乙烷氧化脱氢反应,发现不同浓聚情况下 V 元素的存在形态不同,高浓聚时会形成 V_2O_5 晶相。当乙烷的转化率较低时,产物中乙烯的选择性较高。

镍基催化剂^[23-29]对乙烷氧化脱氢反应也表现出良好的催化性能。相对于常规尺寸 NiO, 纳米 NiO 具有更高的低温催化活性^[24]。Nakamura 等^[27]的研究表明,高比表面积 MgO 负载 NiO 可有效抑制 Ni 物种的还原,从而显著改善其催化性能,但反应所需的温度较高。

操小栋等^[30]制备了不同含量的锆修饰的纳米氧化镍催化剂,并考察了其对乙烷氧化脱氢制乙烯反应的催化性能。结果表明,纯纳米氧化镍在优化条件下的最高乙烯收率为 21.7%,而锆修饰的纳米氧化镍催化剂对乙烯的选择性和高温下抗乙烷裂解性能都有明显改善。15% ZrO_2 -NiO 表现出最佳的催化性能,在 410℃ 下得到乙烷的转化率为 61.5%, 乙烯的选择性为 68.6%, 乙烯的收率为 42.2%, 且该催化剂具有较好的稳定性。

李建辉等^[31]进一步考察了介孔氧化镍和介孔NiMgO催化剂对乙烷氧化脱氢反应的催化性能,并与纳米氧化镍做了比较。结果表明,在相同的乙烷转化率条件下,介孔氧化镍较纳米氧化镍对乙烯的选择性更高,且前者的反应温区大为扩展,因而乙烯的收率更高。介孔氧化镍经Mg修饰后,其催化性能得到进一步的提高,在温度为450℃, $C_2H_6/O_2/N_2 = 1/1/4$ 和GHSV=18000 ml/(g·h)的反应条件下,介孔NiMgO催化剂上乙烷的转化率和乙烯的收率分别为56.6%和30.1%,其乙烯收率远高于纳米氧化镍(15.9%)和介孔氧化镍(22.5%)。

2.2.4 钙钛矿氧化物

钙钛矿氧化物是一种甲烷氧化偶联反应的优良催化剂^[32,33],对乙烷氧化脱氢反应也具有良好的催化性能^[34]。陈铜等^[35]在700~850℃范围内研究了掺杂CaTiO₃、SrTiO₃催化剂用于乙烷氧化脱氢的催化行为,发现这类催化剂对乙烷氧化脱氢反应均有一定的催化活性。用适量的Li元素对该类催化剂进行改性后可明显提高对乙烯的选择性。催化剂CaTi_{0.9}Li_{0.1}O_{3.5}在850℃时得到乙烷的转化率和乙烯的选择性分别为87.8%和71.7%,乙烯的单程收率为63.0%。催化剂Sr_{0.9}Ca_{0.1}Ti_{0.9}Li_{0.1}O_{3.5}可在极宽的温度范围(700~850℃)内保持很高的乙烯选择性(≥90%)。对反应条件的考察结果表明,低空速有利于乙烷的低温转化,高空速可抑制气相中非催化反应的进行,有利于乙烯的选择性,尤其是高温下乙烯的选择性。

2.3 乙烷氧化脱氢反应机理

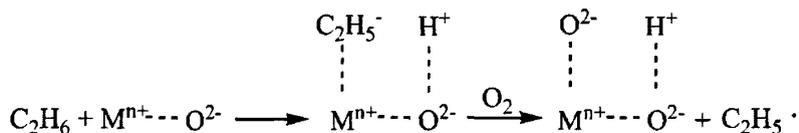
尽管乙烷氧化偶联反应在不同的催化剂上存在着较大的差异,但是Nelson等^[36]通过同位素交换实验发现,乙烷氧化脱氢反应的速度控制步骤是乙烷脱去一个氢生成乙基自由基的活化步骤。在碱土基氧化物和稀土基氧化物催化剂上的乙烷氧化脱氢反应,一般认为它们的反应机理为heterogenous-homogenous机理。而对于过渡金属基氧化物催化剂上的乙烷氧化脱氢反应,一般认为其遵循酸碱反应机理或氧化还原机理。

2.3.1 heterogenous-homogenous 机理

Morales 等^[37]研究了 Li/MgO 体系催化剂并提出, 在催化剂表面上活化的乙烷分子生成乙基自由基($C_2H_5 \cdot$), 乙基自由基被进一步氧化生成乙烯, 或与表面的氧离子作用生成乙氧基离子($C_2H_5O^-$), 再在表面上离解生成乙烯。另一条途径是表面生成的乙基脱附进入气相, 气相中的 O_2 夺取乙基中的氢原子 H 生成乙烯和过氧化氢基团 O_2H 。而碳氧化物则来自于乙烷的直接氧化或乙氧基、乙烯的二次氧化。

2.3.2 酸碱反应机理

Sokolovskii^[38]研究 V/MgO、V-Mo 等催化剂上的乙烷氧化脱氢反应时发现催化剂的酸碱性对其活性有较为显著的影响。催化剂表面的 $M^{n+}O^{2-}$ 酸碱对可以促进乙烷异裂生成 $C_2H_5^-$, 再将富余的电子转移给气相氧分子从而生成乙基自由基, 乙基自由基在催化剂的表面或气相发生进一步的反应。该反应机理如下式所示。



2.3.3 氧化还原机理

Anderson 等^[39]研究 $V_2O_5/\gamma-Al_2O_3$ 催化剂上的乙烷氧化脱氢反应发现, 这类价态可变的金属氧化物催化剂在没有气相氧的条件下仍可以将乙烷转化为乙烯, 且催化剂的活性与其自身的氧化还原性能有关。因此, 一般认为在这类催化剂上乙烷氧化脱氢反应遵循氧化还原机理。乙烷与高价态氧化物催化剂表面上的氧物种反应生成乙烯, 氧物种参与反应后, 催化剂的金属氧化物被还原为较低价态。气相氧将低价金属氧化物氧化到初始高价态, 补充催化剂表面的氧物种, 这样完成氧化还原的循环过程。

2.4 CO₂ 氧化乙烷脱氢制乙烯催化剂体系

CO₂ 作为一种会导致温室效应的废气和一种较弱的氧化剂, 将其代替氧气用于乙烷脱氢制乙烯反应中, 是一个非常具有工业应用前景的研究方向。1987年, Gaziev^[40]提出 CO₂ 的存在可以促进乙烷氧化脱氢制乙烯反应, 且计算证明该反应在热力学上是比较有利的^[41,42], 之后国内外对 CO₂ 氧化乙烷脱氢制乙烯反应的研究工作越来越丰富起来。

2.4.1 简单氧化物催化剂

Nakagawa等^[43]考察了多种简单氧化物对乙烷CO₂氧化脱氢制乙烯反应的催化活性。实验结果表明, 在650℃, $n(\text{CO}_2)/n(\text{C}_2\text{H}_6)=5/1$, 9000h⁻¹的反应条件下, MgO、CaO、SiO₂、Ta₂O₅、Al₂O₃、SnO₂、MoO₃和Ti₂O₃几乎没有催化活性, 而CeO₂、Nb₂O₅、Fe₃O₄和ZrO₂只有微弱的催化活性。Ga₂O₃、Cr₂O₃、V₂O₅、TiO₂、Mn₃O₄的活性相对较高, 其中Ga₂O₃上得到了最高的乙烯收率(18.6%), 乙烷转化率和乙烯选择性分别为19.6%和95.0%。Nakagawa等^[44]还利用脉冲技术研究了CO₂在Ga₂O₃/TiO₂催化剂上乙烷脱氢反应中的作用, 认为CO₂可以减少积碳和促进产物乙烯从催化剂表面的快速脱附。

2.4.2 复合氧化物催化剂

葛欣等^[45]用水滑石前驱体焙烧制备了Mg-Fe-O和Mg-Fe-Al-O氧化物催化剂, 研究了该催化剂在CO₂气氛中乙烷脱氢催化活性。实验结果表明, 该催化剂有较好的催化活性。在催化剂中添加Mg和Al元素后, 有利于活性组分Fe的分散, 提高催化活性和乙烯收率。在700℃和 $V(\text{CO}_2)/V(\text{C}_2\text{H}_6)=7$ 的反应条件下, MgFe_{0.5}Al_{0.5}O_x催化剂上可以得到20.6%的乙烷转化率和18.8%的乙烯收率。并认为CO₂的作用是通过逆水煤气变换反应($\text{CO}_2+\text{H}_2\rightarrow\text{CO}+\text{H}_2\text{O}$)推动乙烷脱氢反应并提高乙烯的选择性, 通过 $\text{CO}_2+\text{C}\rightarrow 2\text{CO}$ 反应消除表面积炭以提高催化剂的稳定性。

2.4.3 过渡金属氧化物催化剂

Krylav 等^[46-48]研究发现,含 Mn 的氧化物的催化剂体系对乙烷的氧化脱氢反应有很好的选择性。反应条件为 800℃, $n(\text{CO}_2)/n(\text{C}_2\text{H}_6)=1.5/1$, 空速为 3600h^{-1} 时, 17%MnO/SiO₂ 催化剂上得到乙烷和 CO₂ 的转化率分别为 73.1%和 49.0%, 乙烯选择性为 61.0%, 乙烯收率为 44.5%。催化剂表面积碳很少, 因此具有良好的稳定性。负载在 Al₂O₃ 上的类似的含 Mn 催化剂的选择性要相对较差。向催化剂中添加 Cr 元素和碱金属有助于催化剂活性的提高, 在 830℃ 的反应温度下 1.5%K-5.5%Cr-17%MnO/SiO₂ 催化剂上可以得到乙烷的转化率为 82.6%, CO₂ 的转化率为 55.7%, 乙烯的选择性为 76.8%。

徐龙偲等^[49-55]将 Fe/Si-2 和 Fe-Mn/Si-2 催化剂用于 CO₂ 氧化乙烷脱氢制乙烯反应, 实验结果说明 Fe-Mn/Si-2 催化剂比 Fe/Si-2 催化剂具有更好的反应活性和对乙烯的选择性, 8%K-9%Mn-9%Fe/Si-2 催化剂上可以得到乙烷的转化率为 68.6%, CO₂ 的转化率为 39.1%。并对两种催化剂进行了积炭和再生情况的考察, 再生后的 Fe-Mn/Si-2 催化剂的活性和对乙烯的选择性都达到了新鲜催化剂的水平, 而 Fe/Si-2 催化剂则不能完全再生。向 Cr/Si-2 催化剂添加 Mn 和 K 组分后, 活性显著提高, 在改性后得到的 5%K-0.5%Ni-9%Mn-7%Cr/Si-2 催化剂上可以得到乙烷的转化率为 66.9%, CO₂ 的转化率为 19.2%, 乙烯的选择性为 85.3%, 且该催化剂具有较好的稳定性。加入元素 Ni 对提高乙烷和 CO₂ 的反应活性也有一定的作用。

Cr 的氧化物^[56]是烷烃脱氢的一种活性组分, 杨宏等^[57-59]考察了一系列金属氧化物担载在 SiO₂、活性炭(AC)载体上对 CO₂ 氧化乙烷脱氢制乙烯的反应性能, 表明 Cr₂O₃ 是较佳的金属活性组分, 对二氧化碳氧化乙烷脱氢制乙烯反应具有较好的催化性能。在 $n(\text{CO}_2)/n(\text{C}_2\text{H}_6)=1/1$, 温度为 823 ~ 923K 的反应条件下, 6Cr/SiO₂ 和 6Cr/AC 催化剂上的乙烷转化率分别为 12.0% ~ 32.1%和 8.5% ~ 29.2%, 乙烯选择性分别为 85.2% ~ 77.3%和 87.5% ~ 69.6%。温度的升高可以提高乙烷转化率和乙烯收率, 但降低了乙烯的选择性。CO₂ 对乙烷脱氢起到促进作用, 并可以抑制乙烷脱氢过程中产生的炭沉积。但是, 当 Cr 负载的载体不同时, CO₂ 在乙烷氧化脱氢反应中所起的作用有所不同。如在 6%Cr/MCM-41 和 6%Cr/Al₂O₃ 催化剂上的乙烷氧化脱氢反应中, CO₂ 反而对乙烷脱氢起到抑制作用。

Wang 等^[60-63]考察了 Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 和 ZrO_2 等多种载体担载的 Cr_2O_3 催化剂对 CO_2 氧化乙烷脱氢反应的催化活性,发现载体的性质会影响 Cr_2O_3 的分布,从而对催化剂的活性造成较大的影响,其中 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 显示出了很好的催化活性。 Cr_2O_3 的负载量对催化剂的活性也具有较显著的影响,其中 $8\%\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 催化剂在 650°C 得到了 61% 的乙烷转化率和 55.5% 的乙烯收率,表现出了较好的催化活性。并认为在 CO_2 氧化乙烷脱氢反应中催化剂的酸碱性和氧化还原性能决定了其催化性能。用 SO_4^{2-} 对 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 催化剂进行修饰可以在一定程度上提高催化剂的活性。Kiyoharu 等^[64]发现 Cr_2O_3 负载在氧化后的金刚石载体上对 CO_2 氧化乙烷脱氢反应也有较好的催化活性。

葛欣等^[65-67]也考察了不同载体上担载的 Cr_2O_3 催化剂对 CO_2 氧化乙烷脱氢的反应活性。 $5\%\text{Cr}/\text{SiO}_2$ 表现出了较好的催化性能,在 973K 时得到乙烷的转化率为 30.7%, 乙烯的选择性为 96.5%。 Cr/CeO_2 催化剂也具有较好的活性,在 740°C 时,对乙烷转化率和乙烯选择性分别为 36.6% 和 97%。并通过 ESR 和 UV-DRSD 对催化剂表面的活性中心进行了表征研究,发现催化剂表面的 Cr^{5+} 和 Cr^{6+} 物种对该反应起着重要作用。

Fox 等^[68,69]考察了 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂对 CO_2 氧化乙烷脱氢反应的催化活性,在 700°C , $n(\text{CO}_2)/n(\text{C}_2\text{H}_6)=1/1$ 的反应条件下,得到乙烷的转化率为 27%, 乙烯的选择性为 89%。Nishama 等^[70]在 650°C , $n(\text{N}_2)/n(\text{CO}_2)/n(\text{C}_2\text{H}_6)=3/1/1$ 的反应条件下,得到 Cr_2O_3 催化剂上乙烷和 CO_2 的转化率分别为 40.1% 和 19.8%, 乙烯和 CO 的收率分别为 35.5% 和 24.6%。担载量不同的 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 催化剂表面上 Cr 的氧化态和聚集方式也有所不同,当 Cr_2O_3 的担载量为 5% 时催化剂对 CO_2 氧化乙烷脱氢反应的催化活性最高。

Bi 等^[71]考察了过渡金属掺杂的 M-MCM-41(M=Co、Ni、Cr)介孔分子筛催化剂对 CO_2 氧化乙烷脱氢制乙烯反应的催化活性。其中 Cr-MCM-41 催化剂表现出了较好的催化性能,在 450°C 就开始具有催化活性, 700°C 时得到 51.2% 的乙烷转化率和 94.5% 的乙烯选择性。Wang 等^[72]研究了 Cr-MCM-41 介孔分子筛催化剂上乙烷、丙烷、正丁烷等低碳烷烃与 CO_2 氧化脱氢制相应烯烃的反应,发现催化剂对这些反应表现出了相似的催化性能, CO_2 的存在可以提高烷烃的转化率且得到目标烯烃的选择性都在 90% 以上。

Mimura 等^[73]考察了 Cr/H-ZSM-5($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 190$)催化剂上 CO_2 氧化乙烷脱氢制乙烯的反应活性, 在 650°C 时, 乙烯的选择性超过 90%, 乙烯收率最高可达到 $0.516\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ 。 CO_2 加速了乙烷的脱氢, 并通过除去催化剂表面的积炭保持催化剂的活性。对催化剂的 TPR 表征说明催化剂上高氧化态的 Cr 物种在反应中起到了重要的作用。

邓双等^[74-77]制备了纳米 Cr_2O_3 及纳米 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ 等复合氧化物催化剂, 考察了该系列催化剂上 CO_2 氧化乙烷脱氢反应的性能, 并对催化剂的结构和物化性质进行了表征。实验结果表明, 纳米 Cr_2O_3 催化剂上乙烷和 CO_2 的转化率均明显高于常规 Cr_2O_3 催化剂, 在 700°C 下得到 77.1% 的乙烷转化率和 58.98% 的乙烯收率。催化剂表面 Cr 的还原性以及 $\text{Cr}^{6+}/\text{Cr}^{3+}$ 比值对乙烷的转化率和乙烯的选择性具有比较重要的影响。对于纳米复合催化剂, 其复合成分对催化剂的活性具有显著的影响。在 700°C 下的 10% $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ 纳米复合催化剂上可以得到乙烷的转化率为 61.54%, 乙烯的选择性为 94.79%。另外, 通过向 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 催化剂中添加 Ni、Fe、Co 和 Mn 的氧化物对催化剂进行了修饰, 活性评价结果表明, 添加 Fe、Co 和 Mn 的氧化物可以显著提高乙烯的选择性。在 650°C 时, 纳米 $\text{Fe}_5\text{-Cr}_{10}/\text{Zr}$ 催化剂上得到乙烷的转化率为 53.72%, 乙烯的收率为 50.05%。对催化剂的表征得出催化剂表面 Cr 物种、氧物种的分布和酸碱性决定了催化剂对 CO_2 氧化乙烷脱氢反应的活性。

2.4.4 贵金属氧化物催化剂

李青等^[78,79]对 $\text{Pd}/\text{V}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2(\text{Pd}/\text{VSO})$ 和 $\text{Pd-Cu}/\text{MoO}_3\text{-SiO}_2(\text{Pd-Cu}/\text{MSO})$ 催化剂进行了 CO_2 氧化乙烷脱氢制乙烯反应的研究。结果表明, 在两个催化剂上反应的主要产物都是乙烯、CO 和水。Pd/VSO 催化剂在 400°C 时具有 71.05% 乙烯选择性和较低的乙烷转化率。在 300°C 时 Pd-Cu/MSO 催化剂上乙烯的选择性为 84.58%, 但乙烷转化率较低。随着温度的升高, 这两个催化剂的活性都增大, 乙烷的转化率不断增大, 但乙烯的选择性降低, 深度氧化产物 CO 的选择性增加。并用 IR 和 TPD 技术对这两种催化剂进行了表征, 研究了其对 CO_2 和乙烷的吸附活化性能。表征结果显示, 乙烷在两种催化剂上的吸附方式类似, 是以 C-H 键中的 H 吸附于 VSO 载体表面 $\text{V}=\text{O}$ 键的端基氧上, 或 MoSO 载体表面 $\text{Mo}=\text{O}$ 键

的端基氧上。这两种催化剂对 CO_2 也都具有良好的化学吸附活化性能, CO_2 的吸附除有线式吸附态和剪式吸附态外, 还有一种新的卧式吸附态。催化剂上的晶格氧参与了化学反应。

2.4.5 稀土金属氧化物催化剂

徐奕德等^[80,81]考察了 CeO_2 催化剂上的 CO_2 氧化乙烷脱氢制乙烯反应, 在 953~993 的温度范围内, 得到了高于 60% 的乙烯选择性, 且非均相催化反应对乙烯生成的实际贡献约占 55%~75%。并发明了利用超细纳米 ZnO 粒子负载稀土氧化物作为活性组分, 采用等体积浸渍法制备催化剂。在 800°C , $\text{GHSV} = 1200\text{ml/g.h}$, $n(\text{CO}_2)/n(\text{C}_2\text{H}_6)=2/1$ 的反应条件下, 该催化剂上可获得乙烷转化率为 60%, CO_2 转化率为 30%, 乙烯选择性为 90%。Bernal 等^[82]研究了稀土金属氧化物催化剂 Pr_6O_{11} 在上的乙烷氧化脱氢反应, 并报道了 CO_2 存在造成的影响。 Pr_6O_{11} 催化剂在氧气氧化乙烷脱氢反应中的性能与 CeO_2 相近, 而在 CO_2 氧化乙烷脱氢反应中则表现出与 La_2O_3 的相似性。

Valenzuela 等^[83]考察了 CeO_2 催化剂作用下的 CO_2 氧化乙烷脱氢反应, 在 1023K 时得到乙烷的转化率约为 23%, CO_2 的转化率约为 19%, 乙烯的收率约为 22%。钙离子的存在可以提高乙烯的选择性和 CO_2 在该多相反应中的氧化性能。Ge 等^[84]考察了 $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上的 CO_2 氧化乙烷脱氢制乙烯反应, 反应开始时得到乙烷的转化率为 25%, 乙烯的选择性为 95%, 乙烷的转化率随着反应的进行逐渐降低, 原因可能是催化剂表面的积碳导致其活性的降低。

2.4.6 金属碳化物催化剂

Solymosi 等^[85]发现 SiO_2 负载的 Mo_2C 催化剂对 CO_2 存在下的乙烷氧化脱氢制乙烯反应具有较好的催化性能。在 $577\sim 650^\circ\text{C}$ 的考察范围内, 该催化剂上得到 8~30% 的乙烷转化率和 90~95% 的乙烯选择性。随着温度的升高, 乙烷与 CO_2 重整生成合成气的反应成为一个较为主要的过程。并认为 CO_2 与 Mo_2C 反应形成的 Mo 的碳氧化物对乙烷的活化起了重要的作用。

2.4.7 膜反应器上的催化反应

李青等^[86]设计、制备了能选择性分离反应产物乙烯的Ag/SiO₂-TiO₂/K-M复合陶瓷膜管,并将其用于CO₂氧化乙烷脱氢制乙烯反应。对该膜催化反应进行了热力学特性和动力学规律的研究,并对膜材料和膜催化反应过程进行了设计与优化。考评结果发现,膜催化反应较常规的催化反应明显有利于乙烷的转化和乙烯的收率,在500℃,n(CO₂)/n(C₂H₆)=1.5的反应条件下可以得到11.30%的乙烷转化率和90.08%的乙烯选择性,超过了热力学平衡值。该实验结果证实了利用膜在反应过程中选择性地移出某种产物,从而使反应突破热力学平衡的限制,以提高反应物的转化率这一设计思路的正确性。

2.4.8 脉冲电晕等离子体条件下的催化反应

Zhang 等^[87]在常温常压条件下,对脉冲电晕等离子体应用于不同催化剂上的CO₂氧化乙烷脱氢反应进行了研究。发现乙烷的转化率和产物的分布主要由使用的催化剂种类、原料气中n(CO₂)/n(C₂H₆)、以及等离子体的能量密度等因素决定。La₂O₃/γ-Al₂O₃和Ce/γ-Al₂O₃等稀土金属氧化物催化剂可以提高乙烷的转化率和乙烯、乙炔的选择性。金属催化剂Pd/γ-Al₂O₃表现出了较高的乙烯选择性。等离子体催化条件下乙烷氧化脱氢反应原料气的最佳n(CO₂)/n(C₂H₆)配比为1/1,乙烷的转化率和乙烯、乙炔的收率随着等离子体能量密度的增大而提高。

虽然近年来国内外学者对CO₂氧化乙烷脱氢制乙烯反应做了大量的实验工作,但到目前为止依然还没有开发出一种适合工业化生产的催化剂,关于这一领域的研究仍然任重而道远,有待科技工作者继续研究、探索。

2.5 CO₂氧化乙烷脱氢制乙烯的反应机理

CO₂氧化乙烷脱氢反应是个非常复杂的体系,同时有乙烷裂解(C₂H₆→2C+3H₂)、乙烷脱氢(C₂H₆→C₂H₄+H₂)、乙烷氢解(C₂H₆+H₂→2CH₄)、CO₂乙烷氧

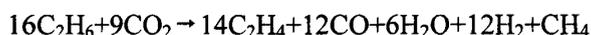
化脱氢($C_2H_6+CO_2 \rightarrow C_2H_4+CO+H_2O$)、 CO_2 乙烷重整($C_2H_6+2CO_2 \rightarrow 4CO+3H_2$)和逆水煤气反应($CO_2+H_2 \rightarrow CO+H_2O$)等多种反应发生。目前,对 CO_2 氧化乙烷脱氢制乙烯的基元过程及反应机理的研究结果,主要可以归纳为以下三种:

2.5.1 反应耦合机理

反应耦合机理认为: CO_2 氧化乙烷脱氢制乙烯反应是乙烷脱氢反应与逆水煤气反应的耦合。在适宜的反应条件下,该耦合可以有效提高乙烷脱氢反应的乙烷转化率和乙烯选择性,使乙烷转化率接近甚至超过热力学平衡转化率。

Fox 等^[68]较早地对 CO_2 氧化低碳烷烃脱氢制相应烯烃的反应进行了研究,他们认为 CO_2 的加入可引发逆水煤气反应,并同烷烃脱氢反应发生耦合从而提高烷烃的转化率和目标烯烃的收率。葛欣等^[88]也对该反应机理做了总结和研究。

Xu 等^[89,90]对担载型复合金属氧化物上的 CO_2 氧化乙烷脱氢反应进行了研究,通过对催化剂表面反应产物的分布进行分析,对催化剂体系动力学规律、热力学特性的计算,得出 CO_2 氧化乙烷脱氢制乙烯反应主要是乙烷脱氢反应与逆水煤气反应的耦合。并通过实验数据计算提出 Fe/Silicate-2 及 Cr/Silicate-2 催化剂上 CO_2 氧化乙烷脱氢可能的反应方程式为:



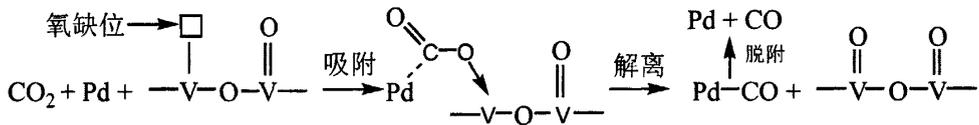
Yang 等^[59]研究 6Cr/AC 催化剂上的乙烷脱氢反应发现,有 CO_2 存在的乙烷脱氢反应中得到的乙烯选择性要比无 CO_2 存在时得到的乙烯选择性低,并认为造成该现象的原因是 CO_2 的存在可以促进乙烷发生与 CO_2 的重整反应生成 CO 。但由于有 CO_2 存在的乙烷脱氢反应中乙烷的转化率较高,综合的结果还是有 CO_2 存在时的乙烷脱氢反应中得到的乙烯收率较高。Nakagawa 等^[64,91]在 Ga_2O_3/TiO_2 催化剂上的反应中也发现了类似的现象,随着 CO_2 分压的增加,乙烷的转化率逐渐提高而乙烯的选择性逐渐降低。Xu 等^[51,53]认为, CO_2 乙烷氧化脱氢制乙烯反应是两个平行的连续反应:乙烷脱氢反应($C_2H_6 \rightarrow C_2H_4+H_2$)和逆水煤气反应,其中逆水煤气反应是控速步骤。Ge 等^[84]认为 $CeO_2/\gamma-Al_2O_3$ 催化剂上的对 CO_2 氧化乙烷脱氢制乙烯反应也遵循耦合机理,但乙烷和 CO_2 的活化中心不同,分别由催化剂的表面酸中心和表面碱中心活化。

2.5.2 氧化还原机理

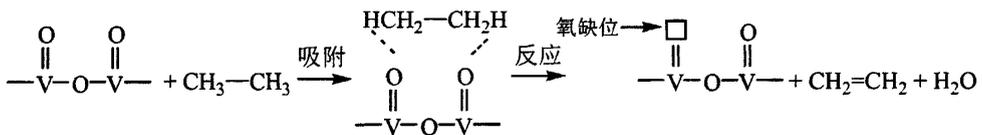
氧化还原机理认为：乙烷将高价态金属氧化物催化剂还原到较低价态并且生成乙烯，CO₂再将低价金属氧化物氧化到初始高价态并生成CO，完成氧化还原的循环过程。或者催化剂上的活性氧物种参与氧化还原循环过程，而消耗的活性氧物种由CO₂中的氧原子补充。

李青等^[78,79]研究了在Pd/V₂O₅-SiO₂催化剂和Pd-Cu/MoO₃-SiO₂催化剂上CO₂氧化乙烷脱氢反应中CO₂和乙烷的吸附状态，得出这两种催化剂上的反应机理是类似的，并推测这两种催化剂上的反应机理如下所示（以Pd/V₂O₅-SiO₂催化剂为例）：

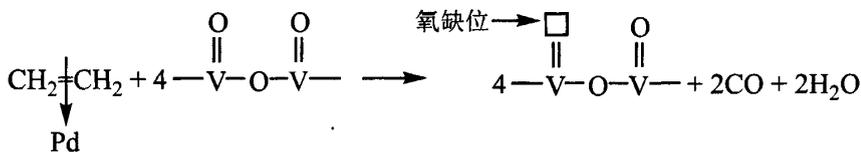
CO₂的吸附活化：



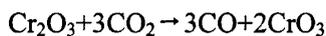
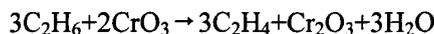
乙烷的化学吸附与反应：



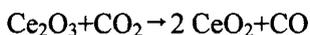
深度反应产物CO的生成：



Wang等^[61,63]通过采用TPR、XPS等表征手段对Cr/SiO₂催化剂进行研究后认为，Cr³⁺和Cr⁶⁺/Cr³⁺是该催化剂对CO₂氧化乙烷脱氢反应起作用的活性中心。具体的反应过程是乙烷将Cr⁶⁺还原成Cr³⁺同时生成H₂，CO₂产生的活性氧再将Cr³⁺氧化为Cr⁶⁺，如下式所示：



Valenzuela等^[83]认为CeO₂催化剂上的CO₂氧化乙烷脱氢制乙烯反应也遵循氧化还原机理，CeO₂与Ce₂O₃构成了氧化还原对，反应过程如下所示：



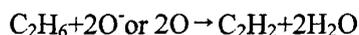
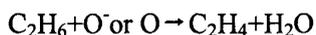
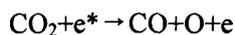
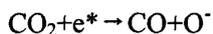
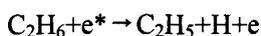
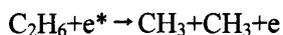
Solymosi 等^[85]利用 FT-IR 方法对 $\text{Mo}_2\text{C}/\text{SiO}_2$ 催化剂上的 CO_2 氧化乙烷脱氢反应进行了表征研究, 认为在该催化剂上可能存在的反应途径有两种: 一种是 CO_2 先将 Mo_2C 部分氧化成碳氧化钼, 然后乙烷在碳氧化钼上反应生成乙烯和水; 另一种是乙烷先在 Mo_2C 上活化并生成乙烯和 H_2 , 然后 CO_2 与 H_2 发生逆水煤气反应。

2.5.3. “活性氧” 机理

“活性氧” 机理认为: CO_2 在催化剂表面上解离生成氧物种并直接氧化乙烷生成乙烯。

Liu 等^[92]对 $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-Mn}/\text{SiO}_2$ 催化剂上的 CO_2 氧化乙烷脱氢反应进行了研究, 认为该反应遵循“活性氧”机理, 是由吸附在催化剂表面的 CO_2 分解生成的活性氧物种氧化乙烷生成乙烯。

Zhang 等^[87]研究了在脉冲电晕等离子体条件下, $10\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上的 CO_2 氧化乙烷脱氢反应, 推测反应机理如下:



2.6 Na-W-Mn 催化剂的研究进展

W、Mn 作为催化剂的有效组分已经被科学工作者广泛研究。季生福等^[93]对用于甲烷氧化偶联反应中的 Na-W-Mn 体系催化剂做了较为系统的研究。乙烷氧化脱氢作为甲烷氧化偶联的后续反应, 优异的甲烷氧化偶联催化剂应同时对催化

乙烷脱氢也具有较好的活性。

柳海涛等^[94]将 $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-Mn/SiO}_2$ 催化剂用于乙烷脱氢,考察了其催化性能。实验结果表明, $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-Mn/SiO}_2$ 催化剂在 800°C 以上可有效促进乙烷的高温热裂解脱氢反应,同时在 CO_2 存在时乙烷与 CO_2 发生明显的氧化脱氢反应;当强氧化剂氧气存在时,在较低的温度(660°C)下就可以发生剧烈的乙烷氧化脱氧反应,同时生成副产物 CO_x ,此时乙烷的转化率可达 63.3% ,乙烯选择性可达 68.2% 。考察了反应条件对乙烷与氧气氧化脱氢反应的影响,实验结果表明,乙烷与氧气的体积比大时,可有效提高目的产物乙烯的选择性,提高空速可抑制 CO_2 的生成,稀释气(水蒸气)的引入仅能部分抑制 CO_2 的生成,对 CO 选择性和乙烷转化率的影响不大。

Zhu等^[95]制备了不同Co含量修饰的 $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-Mn/SiO}_2$ 催化剂,并用于 CO_2 氧化乙烷脱氢制乙烯反应。采用XRD、XPS等表征手段对新鲜催化剂和反应后的催化剂的结构进行了研究。发现Co元素的存在有利于乙烷向合成气的重整转化。反应时Co物种被还原为金属Co,这可能是促进CO生成的活性相。Co元素的加入会抑制Na和W元素在催化剂表面的富集。在Co修饰的 $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-Mn/SiO}_2$ 催化剂上,该反应体系中的乙烷的氧化脱氢和 CO_2 重整反应的比例是可调的。在 750°C , $\text{C}_2\text{H}_6/\text{CO}_2=1/5$, $F=60\text{ml/min}$,催化剂装填量为 0.3g 的反应条件下,得到的产物中 $\text{C}_2\text{H}_4/\text{CO}/\text{H}_2=1/1/1$,该产物混合气可直接用于加氢醛化制丙醛。

本课题组总结分析了各种性能较优的催化剂的构成,设计了一种六组分催化剂^[96],以 SiO_2 为载体,以Zr、Mn为主组分,以S、P、W为助催化剂,同时使用 Na^+ 为修饰成分。该催化剂在甲烷氧化偶联反应中表现出了较好的催化活性。本课题组对该催化剂上甲烷氧化偶联反应的性能和机理做了初步的研究^[97,98],为了更好的了解甲烷氧化偶联反应的本质和六组分催化剂上活性晶相的具体作用,对该催化剂上的乙烷氧化脱氢反应进行一定的研究是必要的。另一方面,开发出可以使乙烷在较低温度下转化为乙烯的催化剂并得出较适宜的反应条件,可以为炼厂气、油田气中的乙烷利用提供一条新的技术路线,也可以更好地利用甲烷氧化偶联反应制乙烯的副产物乙烷为原料,作为甲烷氧化偶联的后续工艺在工业中得到应用。

2.7 论文研究的内容和目的

综上所述,乙烷氧化脱氢作为一种由天然气资源制备重要的化工原料乙烯的新途径,对其进行深入的研究具有十分重大的意义。目前国内外研究者所关注的焦点在于开发出一种具有高活性和高乙烯选择性的催化剂,并采用较弱的氧化剂引入反应体系以达到在提高乙烷转化率的同时可以防止产物深度氧化的效果。另外,乙烷氧化脱氢作为甲烷氧化偶联的后续反应,对其进行反应条件的优化和机理的研究有助于更好的探索甲烷氧化偶联反应。

本课题组开发的Na-W-Mn-S-P-Zr/SiO₂六组分催化剂在甲烷氧化偶联反应中体现了出较好的活性。本文将作为乙烷氧化脱氢反应的催化剂,进行活性评价和性能表征,优化反应条件,并考察了催化剂组分和制备方法对催化性能的影响规律,以期得到更高的乙烯收率。

本文的研究内容主要有:

- (1) 考察六组分催化剂上影响乙烷和氧气氧化脱氢反应的因素,如温度、空速、原料气组成等,得出优化的反应条件。
- (2) 将CO₂代替氧气作为氧化剂引入乙烷氧化脱氢反应中,考察六组分催化剂的活性,优化反应条件,检验采用CO₂氧化乙烷进行脱氢反应的可行性。
- (3) 考察六组分催化剂中S、P元素对催化剂活性的影响。
- (4) 为进一步提高催化剂的活性,采用不同的方法制备催化剂,考察制备方法对催化剂活性的影响,并筛选出较优的制备方法和催化剂。
- (5) 选取合适的表征手段对催化剂的结构和性能进行研究,以揭示其催化机理。

3 实验部分

3.1 主要试剂和原料

表 3.1 主要试剂和规格

Table 3.1 The main chemical reagents

试剂名称	分子式	规格	生产厂家
碳酸钠	Na_2CO_3	分析纯	上海虹光化工厂
硫酸钠	Na_2SO_4	分析纯	杭州市萧山化学试剂厂
磷酸钠	Na_3PO_4	分析纯	宜兴市第二化学试剂厂
钨酸钠	Na_2WO_4	分析纯	上海试剂二厂
醋酸锰	$\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
氧氯化锆	ZrOCl_2	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
乙醇	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	分析纯	宜兴市第二化学试剂厂
氩气	Ar	高纯	杭州今工气体有限公司提供
乙烷	C_2H_6	高纯	杭州明星气体有限公司提供
氧气	O_2	高纯	杭州今工气体有限公司提供
二氧化碳	CO_2	高纯	杭州今工气体有限公司提供

3.2 催化剂的制备

混浆法：将一定量的 Na_2CO_3 , Na_2WO_4 , Na_2SO_4 , Na_3PO_4 , $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 和 ZrOCl_2 溶液加入到硅胶水溶液中进行胶凝，并在 60°C 下搅拌 12hr，然后于 130°C 干燥 3h， 550°C 焙烧 3h， 875°C 焙烧 5h，取出，碾碎筛分出 20~40 目颗粒备用。

浸渍法：将一定量的 Na_2CO_3 , Na_2WO_4 , Na_2SO_4 , Na_3PO_4 , $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 和 ZrOCl_2 溶液加入到二氧化硅载体中，并在 60°C 下浸渍 12hr，然后于 130°C 干燥 3h， 550°C 焙烧 3h， 875°C 焙烧 5h，取出，碾碎筛分出 20~40 目颗粒备用。

溶胶法：将一定量的 Na_2CO_3 , Na_2WO_4 , Na_2SO_4 , Na_3PO_4 , $\text{Mn}(\text{NO})_2$ 和 ZrOCl_2 溶液逐滴加入到正硅酸乙酯中，搅拌 0.5hr 后加入适量乙醇和硝酸，在 60°C 下强

5h, 取出, 碾碎筛分出 20~40 目颗粒备用。

采用混浆法制备了 9 种组分不同的催化剂: 四组分 Na-W-Mn-Zr/SiO₂ 催化剂 (5.7 wt% Na, 2.4 wt% W, 1.5 wt% Mn 和 3.8 wt% Zr), 在四组分 Na-W-Mn-Zr/SiO₂ 催化剂上添加了 x wt% S (x=1, 2, 3) 或 y wt% P (y=0.2, 0.4, 0.6) 的五组分催化剂, 不含 Zr 的五组分 Na-W-Mn-S-P/SiO₂ 催化剂 (5.7 wt% Na, 2.4 wt% W, 1.5 wt% Mn, 2 wt% S 和 0.4 wt% P), 六组分 Na-W-Mn-Zr-S-P/SiO₂ 催化剂 (5.7 wt% Na, 2.4 wt% W, 1.5 wt% Mn, 3.8 wt% Zr, 2 wt% S 和 0.4 wt% P)。

采用混浆法制备了不同加料顺序的催化剂。混浆法 (Na-W-S-P + Mn-Zr) 催化剂按如下步骤制备: 将一定量的 Na₂CO₃、Na₂SO₄、Na₃PO₄ 和 Na₂WO₄ 加入硅胶水溶液进行胶凝, 之后于 130℃ 干燥 3h, 550℃ 焙烧 3h, 875℃ 焙烧 5h, 将得到的样品取出碾碎, 用 ZrOCl₂ 和 Mn(CH₃COO)₂ 等量浸渍, 再于 130℃ 干燥 3h, 550℃ 焙烧 3h, 875℃ 焙烧 5h, 取出, 碾碎筛分出 20~40 目颗粒备用。混浆法 (Mn-Zr + Na-W-S-P) 催化剂, 混浆法 (Na-Mn-Zr + W-S-P) 催化剂和混浆法 (Na-W-Mn-Zr + S-P) 催化剂的制备除加料顺序改变外, 其他均与上述方法类似。六种原料一起加入按混浆法制备出的催化剂记为混浆法 (all) 催化剂。

3.3 催化剂的活性评价

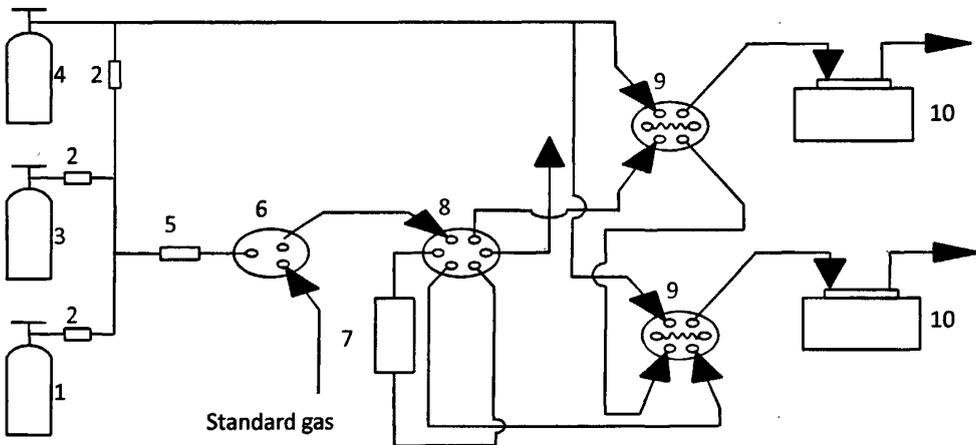


图 3.1 催化剂考评实验装置流程图

Fig.3.1 Schematic diagram of catalytic reaction apparatus

1. 乙烷钢瓶 2. 质量流量计 3. 氧气钢瓶 4. 氩气钢瓶 5. 气体混合器
6. 三通阀 7. 固定床反应器 8. 六通阀 9. 取样阀 10. 气相色谱

催化剂的活性评价实验装置如图 3.1 所示。在常压固定床反应器（内径为 8mm）上对催化剂进行活性评价，考察温度范围为 600~750℃，催化剂装填在反应器中下部，用量为 0.5g。反应气体（氩气稀释）的流量和体积比（ $V_{(C_2H_6)}/V_{(O_2)}$ 或 $V_{(C_2H_6)}/V_{(CO_2)}$ ）由质量流量计控制。产物用气相色谱在线检测（TCD 检测器）。

3.4 分析及数据处理方法

由于产物成分复杂，含有 CH_4 ， O_2 ， C_2H_4 ， C_2H_6 ， H_2 ， CO_2 以及 CO 等多种物质，难以用一台色谱同时检测出来，因此活性考评实验中采用了两台上海分析仪器厂生产的 102G 气相色谱仪，分别用于检测无机相(包括 H_2 ， O_2 ， CH_4 ， CO) 和有机相(包括 H_2 ， O_2 ， CO_2 ， CH_4 ， C_2H_4 ， C_2H_6)产物。色谱条件如表 3.2 所示。

表 3.2 气相色谱分析条件

Table 3.2 Operating conditions of Gas-Chromatograms

	GC1	GC2
色谱柱	$\phi 3 \times 6$ m 不锈钢柱	$\phi 3 \times 4$ m 不锈钢柱
固定相	5A 分子筛 (60~80 目)	402 有机担体 (60~80 目)
检测器	热导池	热导池
桥流, mA	150	100
热导温度, °C	85	30
气化室温度, °C	室温	室温
柱前压, MPa	0.2	0.1
载气	氩气	氩气

表 3.2 中 GC1 用于分析无机相，GC2 用于分析有机相。由于反应气体由大量氩气稀释，气体总体积基本不变，数据处理采用面积归一化法：组分的峰面积和总峰面积的百分比值，即为它们的含量。

3.4.1 乙烷与氧气氧化脱氢反应的数据处理方法

对于氧气做氧化剂时的乙烷氧化脱氢反应，反应物为乙烷和 O_2 ，主要产物有 C_2H_4 、 CH_4 、 CO 和 CO_2 等。数据处理方法如下：

乙烷和氧气的转化率分别为

$$x_{\text{C}_2\text{H}_6} = 1 - \frac{A_{\text{C}_2\text{H}_6\text{反应后}}}{A_{\text{C}_2\text{H}_6\text{反应前}}} \times 100\% \quad (3.4.1)$$

$$x_{\text{O}_2} = 1 - \frac{A_{\text{O}_2\text{反应后}}}{A_{\text{O}_2\text{反应前}}} \times 100\% \quad (3.4.2)$$

其中, $i = \text{CH}_4, \text{CO}, \text{CO}_2$, $j = \text{C}_2\text{H}_4, \text{C}_2\text{H}_6$ 。 A 为组分的峰面积, f 为组分的校正因子。

各产物的选择性为

$$S_i = \frac{f_i \times A_i}{f_{\text{CH}_4} \times A_{\text{CH}_4} + f_{\text{CO}_2} \times A_{\text{CO}_2} + f_{\text{CO}} \times A_{\text{CO}} + 2 \times f_{\text{C}_2\text{H}_4} \times A_{\text{C}_2\text{H}_4}} \times 100\% \quad (3.4.3)$$

$$S_j = \frac{2 \times f_j \times A_j}{f_{\text{CH}_4} \times A_{\text{CH}_4} + f_{\text{CO}_2} \times A_{\text{CO}_2} + f_{\text{CO}} \times A_{\text{CO}} + 2 \times f_{\text{C}_2\text{H}_4} \times A_{\text{C}_2\text{H}_4}} \times 100\% \quad (3.4.4)$$

其中 $i = \text{CO}_2, \text{CO}, \text{CH}_4$, $j = \text{C}_2\text{H}_4$ 。

乙烯的收率为

$$y_{\text{C}_2\text{H}_4} = x_{\text{C}_2\text{H}_6} \times S_{\text{C}_2\text{H}_4} \times 100\% \quad (3.4.5)$$

3.4.2 CO₂ 氧化乙烷脱氢制乙烯反应的数据处理方法

对于 CO₂ 氧化乙烷脱氢制乙烯反应, 数据处理采用面积归一化法: 组分的峰面积和总峰面积的百分比值, 即为它们的含量。本反应中, 反应物为乙烷和 CO₂, 产物有 C₂H₄、CO、CH₄ 等。假设 C₂H₄ 和 CH₄ 完全来源于乙烷, CO 来源于乙烷和 CO₂。

C₂H₆ 和 CO₂ 的转化率分别为:

$$x_{\text{C}_2\text{H}_6} = 1 - \frac{A_{\text{C}_2\text{H}_6\text{反应后}}}{A_{\text{C}_2\text{H}_6\text{反应前}}} \times 100\% \quad (3.4.6)$$

$$x_{\text{CO}_2} = 1 - \frac{A_{\text{CO}_2\text{反应后}}}{A_{\text{CO}_2\text{反应前}}} \times 100\% \quad (3.4.7)$$

C₂H₄ 和 CH₄ 的选择性分别为:

$$S_{C_2H_4} = \frac{2 \times f_{C_2H_4} \times A_{C_2H_4}}{2 \times f_{C_2H_6} \times (A_{C_2H_6 \text{ 反应前}} - A_{C_2H_6 \text{ 反应后}})} \times 100\% \quad (3.4.8)$$

$$S_{CH_4} = \frac{f_{CH_4} \times A_{CH_4}}{2 \times f_{C_2H_6} \times (A_{C_2H_6 \text{ 反应前}} - A_{C_2H_6 \text{ 反应后}})} \times 100\% \quad (3.4.9)$$

乙烯的收率为

$$y_{C_2H_4} = x_{C_2H_6} \times S_{C_2H_4} \times 100\% \quad (3.4.10)$$

式中： x —转化率， S —选择性， f —校正因子， A —谱图峰面积

3.5 催化剂的主要表征手段

3.5.1 X-射线粉末衍射分析(XRD)

对催化剂的 XRD 分析采用 Rigaku D/MAX-B 型 X-射线衍射仪，用 Cu K α 射线源于室温下摄得，管压为 40kV，管流为 80mA，扫描 2θ 范围为 20-45°，采用在线计算机标准谱图数据库对谱图进行定性分析。

3.5.2 程序升温还原 (TPR)

H₂-程序升温还原 (H₂-TPR) 采用 Micromeritics AutoChem112920 TPD/TPR 仪器进行分析。称取约 0.1g 催化剂装于 U 型石英管中，在氩气气流中于 750℃ 恒温吹扫 2h，降温至 100℃ 后切换成 10% H₂ /Ar 混合气 (混合气流量为 20 ml/min)，待基线平稳后由 100℃ 程序升温至 1000℃，升温速率为 10℃/min。用在线热导池检测器 (TCD) 检测还原气中 H₂ 的消耗量。

C₂H₆-程序升温还原 (C₂H₆-TPR) 采用 Micromeritics AutoChem112920 TPD/TPR 仪器进行分析。称取约 0.05g 催化剂置于 U 型石英管中，在 He 气气流中于 750℃ 恒温处理 2h 后冷却至 100℃。然后切换为 4.6% C₂H₆/He (20 ml/min) 混合气 (混合气流量为 20 ml/min)，待基线平稳后由 100℃ 程序升温至 800℃，升温速率为 10℃/min。用在线热导池检测器 (TCD) 检测还原气中 C₂H₆ 的消耗量。

3.5.3 元素分析

样品的元素分析测定在 ThermoFinnigan Flash EA 1112 元素分析仪上进行。

3.5.4 比表面积和孔径分析 (BET)

样品的 BET 比表面积测定在 MICROMERITICS ASAP-2010 上进行, 在液氮温度下以氮气为吸附质测得。

3.5.5 TG 分析

样品的 TG 表征在瑞士 METTLER-TGA/SDTG851e 热分析仪上进行, 在空气气氛下, 以 10°C/min 的速度程序升温至 800°C。

4 组分和制备方法对催化剂催化性能的影响

Na-W-Mn 催化剂体系用于甲烷氧化偶联有着较好的催化性能, 近期又有文献^[94,95]报道了将 Na-W-Mn 催化剂体系用于乙烷氧化脱氢反应, 也取得了较好的效果。本课题组在前人的研究基础上对 Na-W-Mn 催化剂进行修饰优化, 添加了 S、P、Zr 组分, 以期获得更高的乙烷转化率和乙烯收率, 并对组分和制备方法对催化剂活性的影响做了较为深入的研究。

4.1 六组分催化剂上的乙烷热裂解反应

由于乙烷与氧气或 CO_2 的反应是一个非常复杂的体系, 有多个反应路径同时进行, 而乙烷的热裂解反应在该体系中是难以避免的, 因此本文考察了六组分催化剂上乙烷热裂解反应的情况, 以便在后续的研究工作中更加清楚的评价催化剂上乙烷氧化脱氢反应和 CO_2 氧化乙烷脱氢反应的活性。

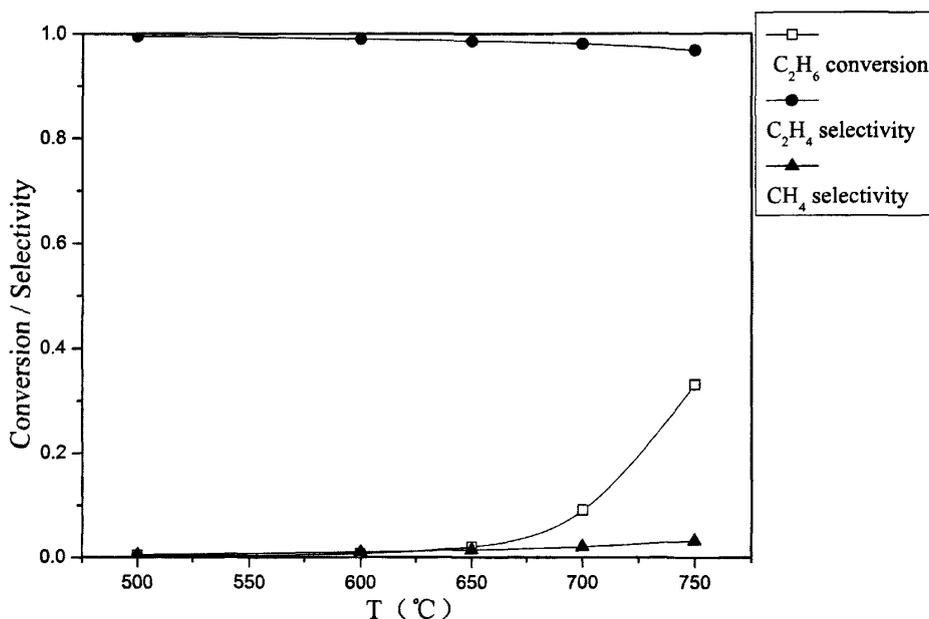


图 4.1 六组分催化剂上的乙烷热裂解反应

Fig.4.1 the cracking reaction of ethane on the six-components catalyst

将以氩气稀释的乙烷气体通入置有六组分催化剂的反应管内, 在 500~750℃

的温度范围内考察其乙烷热裂解反应性能，实验结果如图 4.1 所示。由图中可以看到，在 650℃ 以下乙烷的转化率非常低，说明乙烷的热裂解反应即使在催化剂存在的情况下仍需要较高的温度。700℃ 时得到乙烷的转化率为 9.28%，乙烯的选择性为 98.01%，随着温度升高，乙烷转化率逐渐升高，750℃ 时达到 33.16%，同时产物中 CH₄ 的量随着温度的升高而逐渐增加，750℃ 时乙烯的选择性下降至 96.83%。

由该实验结果得出，在 700℃ 以下该催化剂体系上乙烷的热裂解反应并不剧烈，乙烷的转化率比较低。因此，向该反应体系中引入合适的氧化剂气体以求在较低的温度下得到较高的乙烯收率是非常必要的。

本文向该催化剂体系中引入了 O₂ 和 CO₂ 两种气氛进行乙烷氧化脱氢反应的研究。O₂ 作为廉价易得的氧化性气体，被广泛应用于乙烷氧化脱氢制乙烯反应中。我们试图制备出一种在较低温度下具有较高活性和乙烯选择性的催化剂用于乙烷氧化脱氢，而这种高活性的催化剂才有可能在 CO₂ 这种弱氧化性气氛中也取得较好的催化乙烷脱氢的效果。

4.2 不同组分催化剂对乙烷氧化脱氢反应的催化性能

4.2.1 不同组分催化剂对乙烷与氧气氧化脱氢反应的催化性能

我们在 Na-W-Mn-Zr/SiO₂ 四组分催化剂的基础上添加了 S、P 组分进行修饰，制备了不同组分和不同 S/P 含量的 9 种催化剂。表 4.1 为不同组分催化剂对乙烷与氧气氧化脱氢反应的催化活性比较。为了便于与本课题组之前所考察的同催化剂上甲烷氧化偶联的反应活性相比较，实验采用的温度为 750℃，气体空速 (GHSV) 为 4800h⁻¹，烷氧比为 1.5: 1。由表中数据可得，Na-W-Mn-Zr/SiO₂ 四组分催化剂上乙烷的转化率较高，但乙烯的选择性很低，深度氧化产物比较多。添加 S 组分后，乙烷的转化率有所降低，但乙烯的选择性明显提高，乙烯的收率也提高，说明 S 组分的加入有助于提高乙烯的选择性。随着 S 含量的增大，乙烯的选择性略有降低，而乙烷的转化率则呈现先升高再降低的趋势。综合考虑乙烷的转化率与乙烯的选择性，在 S 含量为 2% 时得到的乙烯收率最高，这与之前本课题组考察的

S组分含量对甲烷氧化偶联反应的影响得出的结果^[97]是一致的。

添加 P 组分后的五组分催化剂评价结果与添加 S 组分的有一定相似性，乙烷的转化率降低，乙烯的选择性提高。随着 P 含量的增大，乙烷的转化率逐渐提高，乙烯的选择性稍有降低，综合考虑乙烷的转化率与乙烯的选择性，P 含量较多时得到的乙烯收率较高。对比含 S 的五组份催化剂与含 P 的五组份催化剂，发现含 S 的催化剂得到的乙烷转化率相对较高，而含 P 的催化剂则是得到更好的乙烯选择性。因此推测 S 元素对于提高乙烷的转化率也有一定作用，而 P 元素对于提高乙烯的选择性效果更加明显。同时加入 S 和 P 得到的六组分催化剂在乙烷转化率与乙烯选择性上都明显优于五组分催化剂，可能是由于 S 和 P 同时存在还会发生一定的协同作用。

实验中另制备了不含 Zr 的五组分催化剂并对其进行了活性评价，其乙烷的转化率和乙烯的选择性也都明显低于六组分催化剂，因此可知 Zr 元素对催化剂的活性也有影响，今后将对 Zr 组分的影响进行进一步的考察。

表 4.1 不同催化剂对乙烷氧化脱氢反应的活性比较

Table 4.1. The activities of different components catalysts for oxidative dehydrogenation of ethane

(T=750 °C, total flow rate=40 ml/min, C₂H₆/O₂=1.5, 0.5 g catalyst)

Sample	C ₂ H ₆ conversion (%)	Selectivity (%)			
		C ₂ H ₄	CH ₄	CO	CO ₂
四组分	76.78	47.01	10.14	35.17	7.68
S-1	73.53	53.12	8.83	32.22	5.83
S-2	75.51	52.41	10.58	29.99	7.02
S-3	73.82	51.72	10.13	28.1	10.05
P-0.2	72.11	54.78	10.03	24.9	10.29
P-0.4	73.52	54.17	10.41	28.33	7.09
P-0.6	73.99	53.93	10.01	30.38	5.68
Zr-0	72.58	52.91	8.89	30.07	8.13
六组分	74.51	60.52	9.23	24.16	6.09

4.2.2 不同组分催化剂对乙烷和 CO₂ 氧化脱氢反应的催化性能

表4.2为不同组分催化剂对CO₂氧化乙烷脱氢反应的催化性能比较。由于CO₂的氧化性较弱，需要较高的反应温度，实验采用的温度为750℃，气体空速（GHSV）为4800h⁻¹，乙烷与CO₂的比为1: 2。四组分催化剂在该实验条件下得到了40.34%的乙烷转化率和19.67%的CO₂转化率，乙烯收率为31.64%。在加入S元素后的五组分催化剂上，乙烷和CO₂的转化率都有了一定的提高，而加入P组分的五组分催化剂，乙烯的选择性为83.19%，明显高于四组分催化剂上乙烯的选择性，因此五组分催化剂上的乙烯收率都高于四组分催化剂。而六组分催化剂无论是在乙烷和CO₂转化率还是乙烯选择性方面都比其他组分催化剂有较大幅度的提高，乙烷转化率为45.5%，CO₂转化率为25.87%，乙烯选择性为87.03%，因此得到了39.60%的乙烯收率，催化性能明显优于四组分和五组分催化剂。该结果也与前述不同组分催化剂对乙烷氧化脱氢反应的活性评价结果一致，由此可进一步说明S元素对于提高反应物的转化率有一定作用，而P元素对于提高C₂H₄选择性效果更加明显。S和P同时存在时的协同作用使得六组分催化剂在C₂H₆转化率与C₂H₄选择性上都明显优于五组分催化剂。

表 4.2 不同组分催化剂对 CO₂ 氧化乙烷脱氢反应的活性比较

Table 4.2. The activities of different components catalysts for oxidative dehydrogenation of ethane using CO₂ as oxidant

(T=750℃, total flow rate=40 ml/min, C₂H₆/CO₂=0.5, 0.5 g catalyst)

Sample	Conversion (%)		Selectivity (%)		C ₂ H ₄ Yield (%)	H ₂ /CO	C balance (%)
	C ₂ H ₆	CO ₂	C ₂ H ₄	CH ₄			
四组分	40.34	19.67	78.43	5.20	31.64	0.76	95.87
S-2	42.01	24.65	77.97	4.54	32.76	0.59	96.35
P-0.4	39.32	20.68	83.19	4.88	32.71	0.73	94.81
六组分	45.50	25.87	87.03	4.62	39.60	0.41	95.69

产物中H₂的生成说明催化剂表面有乙烷直接裂解脱氢反应的存在。CO₂氧化乙烷脱氢制乙烯是个复杂的反应体系，产物中H₂与CO的摩尔比可以在一定程度

上反映乙烷直接裂解脱氢反应和乙烷氧化重整反应的比例。由实验结果可知，六组分催化剂上得到的产物中 H_2 与 CO 的摩尔比较小，说明乙烷直接裂解脱氢反应所占的比重较小，或 H_2 与 CO_2 发生逆水煤气反应的量较多。

4.2.3 不同组分催化剂的 XRD 表征

为了探索 S、P 组分的添加及其含量不同导致催化剂活性有差别的原因，对不同组分的催化剂进行了 XRD 表征。

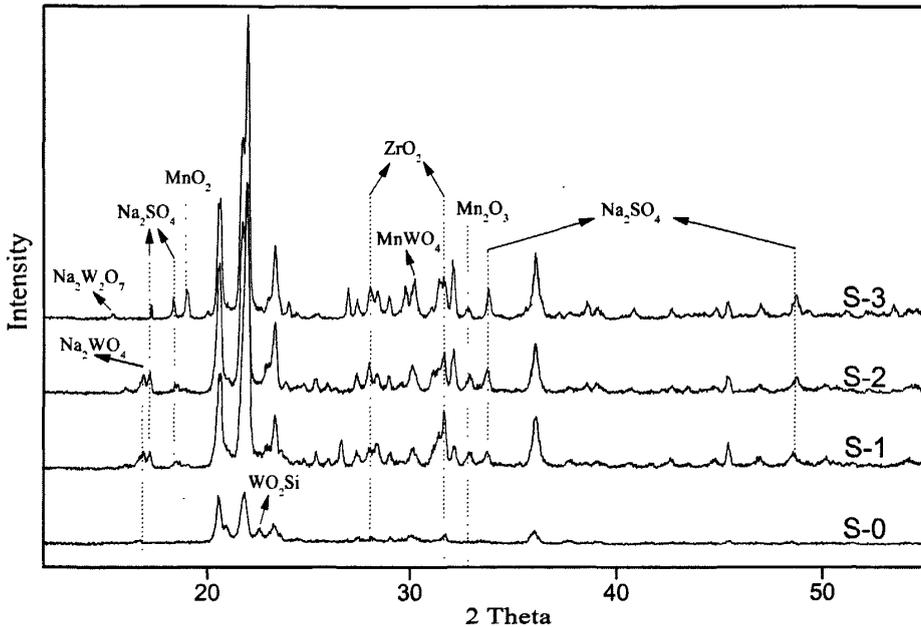


图 4.2 不同 S 含量催化剂的 XRD 谱图

Fig.4.2 The XRD patterns of Na-W-Mn-Zr/SiO₂ with different contents of S

图 4.2 是不同 S 含量催化剂的 XRD 谱图， $2\theta=21.8, 36.0$ 的特征峰可归属为 α -方石英。从图中可以看出，S-0 催化剂（即不含 S 的四组分催化剂）上各种晶相的特征衍射峰都很小。其中方石英的特征衍射峰很小，说明四组分催化剂中 SiO_2 主要以无定形态存在，没有很好的形成 α -方石英晶相。加入 S 元素后， α -方石英和 ZrO_2 晶相的特征衍射峰强度明显增强， WO_2Si 晶相的特征峰消失，出现了 Na_2SO_4 和 Mn_2O_3 等晶相，且 Na_2SO_4 和 ZrO_2 晶相的特征衍射峰强度峰随着 S 组

分含量的增加越来越大。这些现象说明，S 组分的加入有利于 SiO_2 向 α -方石英晶相的转变，并可以促进更多 Na_2SO_4 和 ZrO_2 的形成，而这些晶相有利于提高催化剂对乙烷氧化脱氢反应的活性。W 和 Mn 组分在不同 S 组分含量催化剂中的存在形式并不相同。在四组分催化剂中，W 主要以 WO_2Si 晶相存在。当 S 组分含量为 1% 或 2% 时，W 主要以 Na_2WO_4 晶相的形式存在，Mn 则是以 Mn_2O_3 的形态存在于催化剂中。而当 S 组分含量为 3% 时，催化剂上出现了一些新的晶相，如 MnO_2 、 $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ 和 MnWO_4 等，同时 Na_2WO_4 晶相的特征衍射峰消失。这说明当 S 元素的含量较多时，W 和 Mn 元素的存在形态会发生变化， Na_2WO_4 和 Mn_2O_3 晶相会向 $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ 、 MnWO_4 和 MnO_2 晶相转化，这可能是导致 S-3 催化剂的催化性能反而较 S-2 催化剂低的原因。

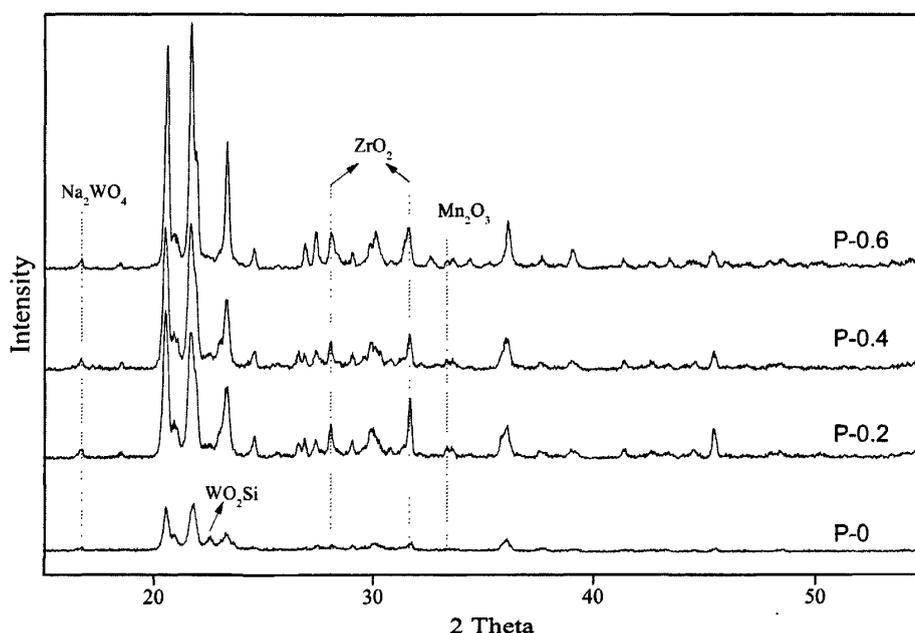


图 4.3 不同 P 含量催化剂的 XRD 谱图

Fig.4.3. The XRD patterns of Na-W-Mn-Zr/SiO₂ with different contents of P.

图 4.3 是不同 P 含量催化剂的 XRD 谱图。2 θ =21.8, 36.0 的特征峰可认为是 α -方石英的特征衍射峰。与 S 组分的作用相似，P 组分加入后 α -方石英的特征衍射峰强度明显增大，说明 P 组分可以促进 SiO_2 从无定形态转变成 α -方石英。加入 P 组分后， α -方石英、 Na_2WO_4 和 ZrO_2 的特征衍射峰强度都明显强于四组分催

化剂，同时 WO_2Si 晶相的特征峰消失。W 组分主要以 Na_2WO_4 晶相形式存在。P 元素的含量增加时， α -方石英的特征峰随之增强， Na_2WO_4 和 ZrO_2 晶相的特征峰大小变化并不明显。XRD 没有检测出与 P 相关的特征峰，可能是因为 P 元素的加入量较少或是 P 元素以分散的形态存在。

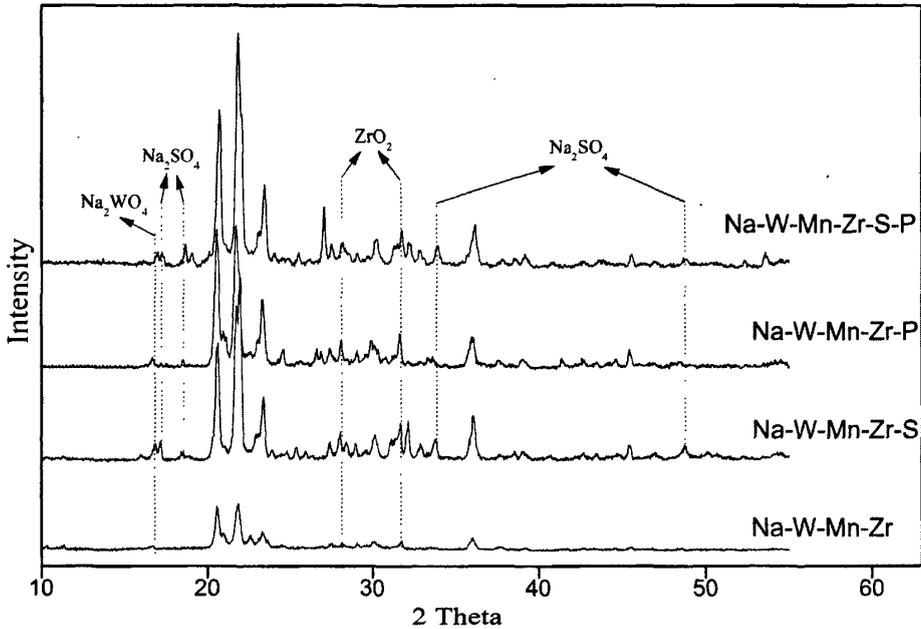


图 4.4 不同组分催化剂的 XRD 谱图

Fig.3.4. XRD patterns of different components catalysts

图 4.4 为六组分催化剂与四组分、五组分催化剂的 XRD 谱图对比， $2\theta=21.8, 36.0$ 的特征峰可归属为 α -方石英。由图中可以发现，六组分催化剂与含 S 的五组分催化剂的 XRD 谱图较为相似，可以观察到 Na_2SO_4 、 ZrO_2 、 Mn_2O_3 、 Na_2WO_4 等晶相的特征衍射峰，没有观测到 $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ 和 MnWO_4 晶相的特征衍射峰，结合催化剂的活性考评结果，我们推测在乙烷氧化脱氢反应中 Mn_2O_3 、 Na_2WO_4 是比 $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ 和 MnWO_4 更为有效的活性晶相。

根据上述不同组分及不同 S/P 含量的催化剂的 XRD 谱图分析，并结合各催化剂活性的评价结果，我们认为 α -方石英、 Na_2SO_4 、 ZrO_2 、 Na_2WO_4 和 Mn_2O_3 晶相是该系列催化剂上对乙烷氧化脱氢反应起到促进作用的活性晶相。

4.2.4 不同组分催化剂的 C₂H₆-TPR 表征

催化剂上晶格氧的活性可以通过对催化剂进行 C₂H₆-TPR 表征分析, 乙烷的出峰位置和消耗量可以体现催化剂上的氧化性能。本文对不同组分催化剂的 C₂H₆-TPR 表征结果如图 4.5 所示。由图中可以看到, 不同组分催化剂的出峰位置有较明显的不同。六组分催化剂和含 S 的五组分催化剂上 700℃ 左右就开始出现乙烷的消耗, 而四组分催化剂和含 P 的五组分催化剂的出峰时间要明显晚于六组分催化剂和含 S 的五组分催化剂, 在 750℃ 以上才开始有乙烷消耗, 其中四组分催化剂的出峰时间最晚, 说明其氧化性能较差, 而活性考评结果也显示四组分催化剂的催化性能最差。

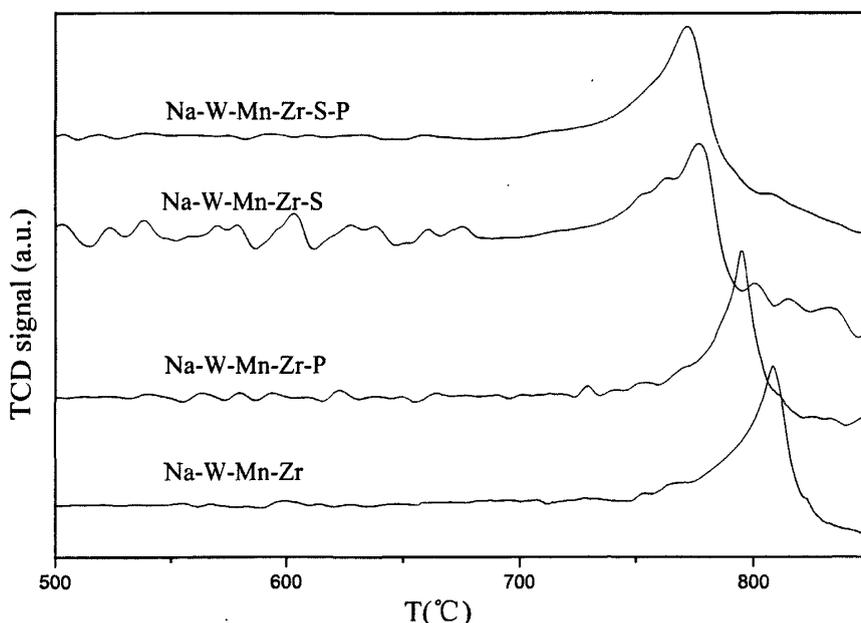


图 4.5 不同组分催化剂的 C₂H₆-TPR 图

Fig.4.5 C₂H₆-TPR profiles of different components catalysts

4.3 不同制备方法对催化剂催化性能的影响

六组分催化剂在乙烷氧化脱氢和 CO₂ 氧化乙烷脱氢反应上都表现出了较好的催化性能。为了得到性能更佳的催化剂, 进一步提高乙烯收率, 本文采用不同

的方法制备了三种六组分催化剂，以研究制备方法对催化剂活性的影响。

4.3.1 不同制备方法对六组分催化剂上乙烷氧化脱氢反应的影响

采用混浆法、浸渍法和溶胶法制备了三种六组分催化剂，考察了其在不同温度下对乙烷氧化脱氢制乙烯反应的催化性能。实验条件为 $GHSV=4800\text{ml/h}^{-1}$ ， $C_2H_6/O_2=1.5$ ，考察温度为 $680^\circ\text{C}\sim 750^\circ\text{C}$ 。图 4.6 和图 4.7 分别为三个催化剂在 680°C 和 700°C 时对乙烷氧化脱氢反应的催化性能。

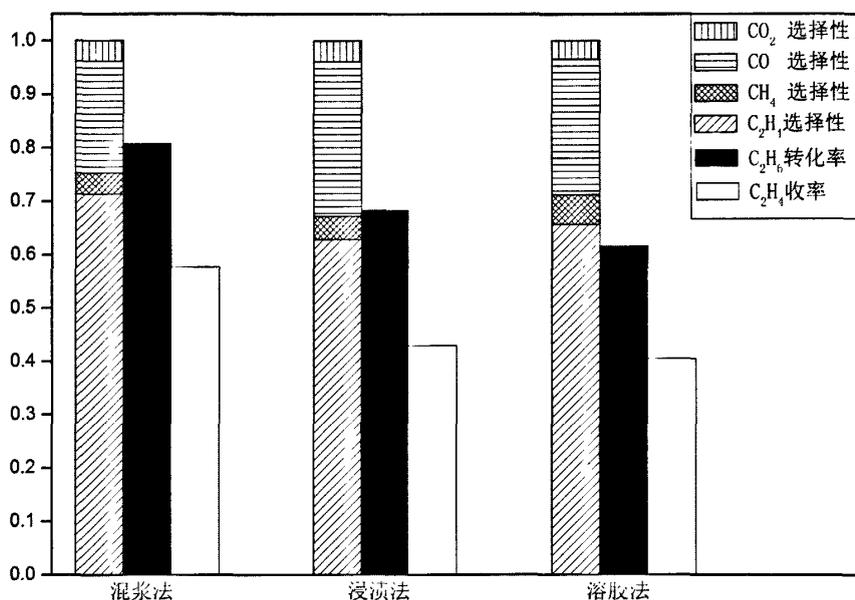


图 4.6. 680°C 时不同制备方法的六组分催化剂上乙烷氧化脱氢催化性能

Fig.4.6 The activities of catalysts prepared by different methods for oxidative dehydrogenation of ethane at 680°C

($T=680^\circ\text{C}$, total flow rate= 40 ml/min , $C_2H_6/O_2=1.5$, 0.5 g catalyst)

由图 4.6 可以看到， 680°C 时，不同方法制备的催化剂的活性有较大的差异。混浆法制备的催化剂上乙烯收率最高，明显优于浸渍法和溶胶法制备的催化剂，而溶胶法制备的催化剂活性最低。混浆法制备的催化剂上乙烷转化率和乙烯选择性都明显高于其他两个催化剂， 680°C 时得到乙烷转化率为 80.83% ，乙烯选择性

为 71.37%，因而其乙烯收率也明显高于其他两个催化剂，680℃时得到乙烯收率为 57.70%。浸渍法和溶胶法制备的催化剂上乙烯选择性较低的原因是生成了较多的深度氧化物 CO。产物中 CH₄ 和 CO₂ 的选择性在三种催化剂上差别并不明显。

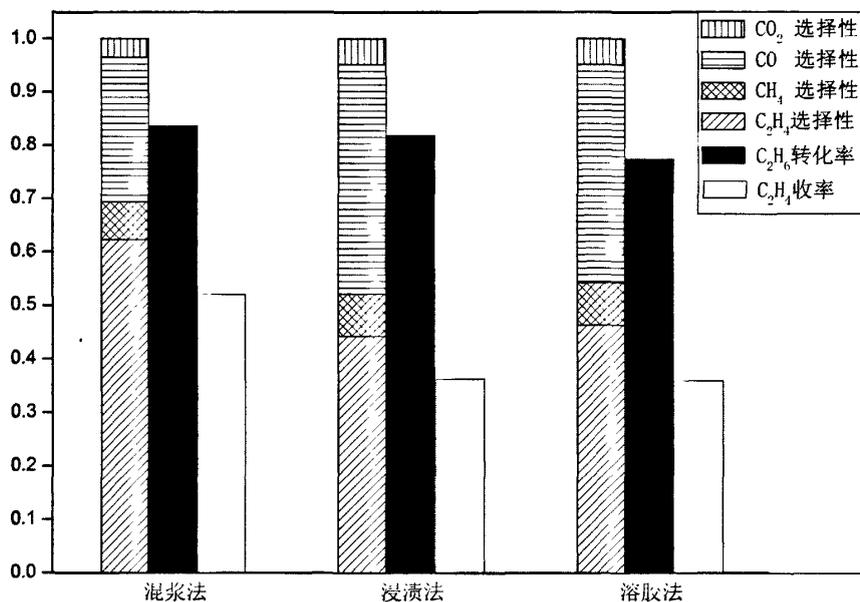


图 4.7. 700℃时不同制备方法的六组分催化剂上乙烷氧化脱氢催化性能

Fig.4.7 The activities of catalysts prepared by different methods for oxidative dehydrogenation of ethane at 700℃

(T=700℃, total flow rate=40 ml/min, C₂H₆/O₂=1.5, 0.5 g catalyst)

由图 4.7 可以看出，700℃时，三种催化剂的催化活性规律与 680℃时是一致的，乙烷的转化率从高到底为：混浆法 > 浸渍法 > 溶胶法，乙烯的选择性从高到低为：混浆法 > 溶胶法 > 浸渍法，乙烯收率从高到低为：混浆法 > 浸渍法 > 溶胶法。但 700℃时三种催化剂的催化活性差别较小。这可能是因为较高温度下气相中的非催化反应加剧，所占比率增大，催化剂活性的不同对整个反应体系的影响减弱。

对比 680℃和 700℃时各催化剂的活性，可以看出，随着温度的升高，乙烷的转化率有了一定的提高，三种催化剂上乙烷转化率都达到了 80%左右，同时乙烯选择性大幅度降低，例如浸渍法制备的催化剂上乙烯的选择性降到了 44.31%。

较高温度下乙烷和乙烯会被大量深度氧化为 CO，同时产物 CH₄ 也有了一定的增加，说明温度升高导致乙烷裂解加剧。因此较高温度时乙烯的收率较低温时反而降低。

4.3.2 不同制备方法对六组分催化剂上 CO₂ 氧化乙烷脱氢反应的影响

表 4.3 为不同制备方法的六组分催化剂对 CO₂ 氧化乙烷脱氢反应的催化性能比较。实验采用的温度为 750℃，气体空速 (GHSV) 为 4800h⁻¹，乙烷与 CO₂ 的比为 1: 2。对乙烷氧化脱氢反应具有最佳催化活性的混浆法催化剂在该实验条件下也得到了较高的乙烯收率，其活性高于浸渍法和溶胶法。混浆法制备的催化剂上得到乙烷的转化率为 45.5%，CO₂ 的转化率为 25.87%，乙烯的收率为 39.6%。混浆法制备的催化剂上得到的反应产物中 H₂ 与 CO 的摩尔比明显小于浸渍法和溶胶法制备的催化剂，说明混浆法制备的催化剂在整个反应体系对乙烷重整反应有较好的选择性，对乙烷的热裂解反应有一定的抑制作用。

表 4.3 不同制备方法的六组分催化剂上 CO₂ 氧化乙烷脱氢反应的活性比较

Table 4.3. The activities of catalysts prepared by different methods for oxidative dehydrogenation of ethane using CO₂ as oxidant

(T=750℃, total flow rate=40 ml/min, C₂H₆/CO₂=1/2, 0.5 g catalyst)

制备方法	Conversion (%)		Selectivity (%)		C ₂ H ₄ Yield (%)	H ₂ /CO	C balance (%)
	C ₂ H ₆	CO ₂	C ₂ H ₄	CH ₄			
混浆法	45.50	25.87	87.03	4.62	39.60	0.41	95.69
浸渍法	42.81	20.19	80.67	4.67	34.53	0.79	96.34
溶胶法	35.22	14.54	78.41	4.73	27.62	1.59	95.42

4.3.3 不同制备方法的六组分催化剂的 XRD 表征

上述实验结果证明，对于乙烷氧化脱氢反应和 CO₂ 氧化乙烷脱氢反应，不同制备方法制成的六组分催化剂活性有较明显的差别。活性最差的溶胶法制备的催化剂已经无法体现出 S、P 组分的作用，催化活性与四组分催化剂类似。为了了

解造成这种影响的原因，本文对不同制备方法的催化剂做了XRD表征。

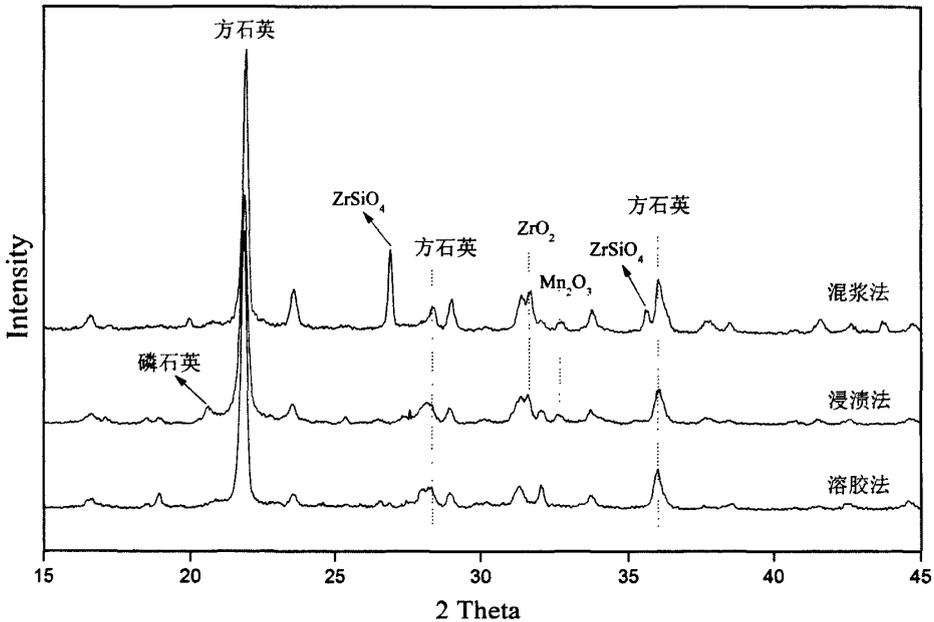


图 4.8 不同制备方法的催化剂的 XRD 谱图

Fig.4.8 The XRD patterns of catalysts prepared by different methods

图4.8是混浆法、浸渍法和溶胶法制备的三种催化剂的XRD谱图。由图中可以看出，被认为是对乙烷氧化脱氢反应有作用的活性晶相之一的 α -方石英晶相在三个催化剂上均可以观察到，但浸渍法和溶胶法制备的催化剂上 α -方石英晶相的衍射峰强度要弱于混浆法制备的催化剂。浸渍法制备的催化剂上还形成了少量磷石英晶相。有研究认为 SiO_2 从无定形完全转化成 α -方石英有助于乙烯的生成^[99]，因此，浸渍法制备的催化剂上有一部分无定形 SiO_2 转化成了磷石英，这影响了乙烯的生成。溶胶法制备的催化剂上没有形成对乙烷氧化脱氢反应有促进作用的 ZrO_2 和 Mn_2O_3 晶相，因此其催化活性相对较低。在混浆法制备的催化剂上还观察到了 ZrSiO_4 晶相的特征衍射峰，该晶相对乙烷氧化脱氢反应可能也具有一定的作用，从而提高了混浆法催化剂的活性。

4.3.4 不同制备方法的六组分催化剂的 H₂-TPR 表征

氧化还原性能是影响催化剂活性的一个重要方面,不同方法制备的催化剂的氧化还原性能的差别在一定程度上可以体现其催化活性的差别,本文对三种方法制备的催化剂进行了 H₂-TPR 表征以观察其氧化还原性能。

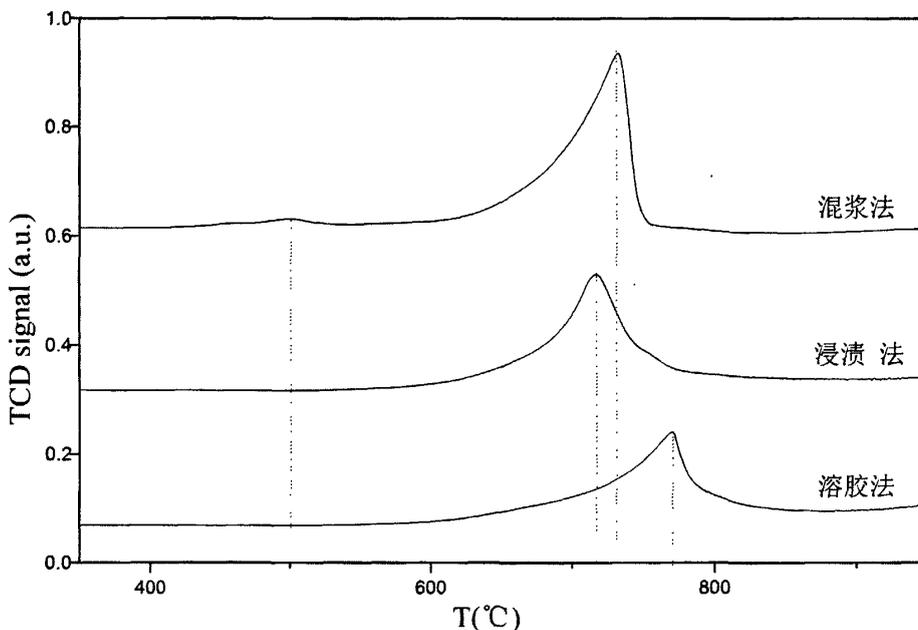


图 4.9 不同制备方法的催化剂的 H₂-TPR 图

Fig.4.9 H₂-TPR profiles of catalysts prepared by different methods

图 4.9 是三种方法制备的催化剂的 H₂-TPR 图。由图中可以看到,三种催化剂在 600~800°C 之间均有一个明显的还原峰,可能为 Mn 和 W 元素的还原峰,而混浆法制备的催化剂在 500°C 附近还有一个较弱的还原峰,可能是 Mn 元素的还原峰。不同的制备方法影响了催化剂组分之间以及组分与载体之间的作用,因此其氧化还原性能也表现出了不同的强度。混浆法制备的催化剂峰强度最大,而且在 500°C 附近还有一个较弱的还原峰,说明该催化剂氧化还原性能较强,浸渍法制备的催化剂还原峰稍小,其氧化还原性能次之,溶胶法制备的催化剂还原峰最小且出峰位置远远晚于另外两个催化剂,说明其氧化还原性能最差。三种催化剂的氧化还原性能强弱顺序与其催化活性相一致,溶胶法制备的催化剂氧化还原性能较弱导致其催化性能较差。

4.4 不同加料顺序对催化性能的影响

由上述对不同组分和不同方法制备的催化剂评价结果得出，混浆法制备的六组分催化剂对乙烷氧化脱氢反应和 CO_2 氧化乙烷脱氢反应的催化性能最好，为了进一步考察制备过程对催化剂活性的影响以得到最佳活性的催化剂，本文又以不同的加料顺序采用混浆法制备了五种六组分催化剂，对其进行了活性评价和表征。

4.4.1 不同加料顺序对六组分催化剂上乙烷氧化脱氢反应的影响

对(all)催化剂（一起加）、(Na-W-S-P + Mn-Zr)催化剂、(Mn-Zr + Na-W-S-P)催化剂、(Na-Mn-Zr + W-S-P)催化剂和(Na-W-Mn-Zr + S-P)催化剂五种不同加料顺序以混浆法制备的六组分催化剂上的乙烷氧化脱氢反应进行了活性评价，反应条件为 680°C ，烷氧比为 1.5，反应气流速为 40ml/min ，实验结果如图 4.10 所示。

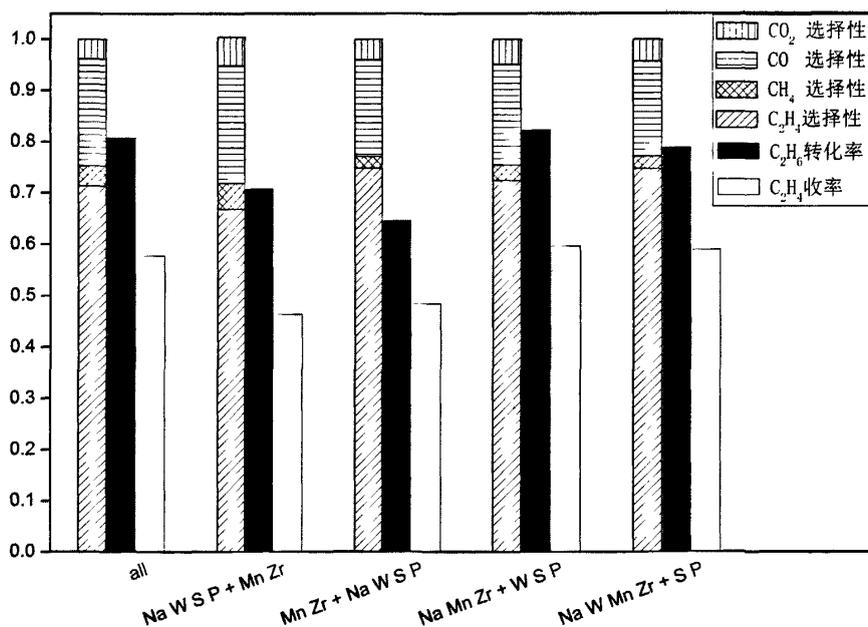


图 4.10.不同加料顺序制备的六组分催化剂对乙烷氧化脱氢反应的催化活性

Fig.4.10 The activities of the six-component catalysts prepared by mixture slurry method with different addition sequence for oxidative dehydrogenation of ethane ($T=680^\circ\text{C}$, total flow rate= 40 ml/min , $\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2=1.5$, 0.5 g catalyst)

由图4.10中可以看出,同种制备方法下不同的加料顺序对催化剂的活性有一定的影响。五种催化剂中(all)催化剂、(Na-Mn-Zr + W-S-P)催化剂和(Na-W-Mn-Zr + S-P)催化剂的活性较好,乙烷的转化率均在80%左右,得到的乙烯收率都接近60%。(Na-W-S-P + Mn-Zr)催化剂和(Mn-Zr + Na-W-S-P)催化剂则活性较差,乙烷的转化率均低于70%,得到的乙烯收率均不到50%,其中(Na-W-S-P + Mn-Zr)催化剂上乙烯的收率最低,只有45.62%。

4.3.2 不同加料顺序对六组分催化剂上 CO₂ 氧化乙烷脱氢反应的影响

对不同加料顺序制备的五种六组分催化剂上的 CO₂ 氧化乙烷脱氢反应进行了活性评价,反应条件为 750℃, C₂H₆/CO₂=1/2, 反应气流速为 40ml/min, 实验结果如表 4.4 所示。

表 4.4 不同加料顺序制备的六组分催化剂上 CO₂ 氧化乙烷脱氢反应的活性比较

Table 4.4. The activities of catalysts prepared by mixture slurry method with different addition sequence for oxidative dehydrogenation of ethane using CO₂ as oxidant

(T=750℃, total flow rate=40 ml/min, C₂H₆/CO₂=1/2, 0.5 g catalyst)

加料顺序	Conversion (%)		Selectivity (%)		C ₂ H ₄ Yield (%)	H ₂ /CO	C balance (%)
	C ₂ H ₆	CO ₂	C ₂ H ₄	CH ₄			
all	45.50	25.87	87.03	4.62	39.60	0.41	95.69
Na W S P + Mn Zr	36.37	14.15	88.19	4.51	32.07	0.68	95.73
Mn Zr + Na W S P	39.03	19.37	86.28	4.73	33.68	0.83	95.02
Na Mn Zr + W S P	45.46	24.81	86.75	4.91	39.44	0.45	96.18
Na W Mn Zr + S P	44.23	25.48	87.36	4.28	38.64	0.57	96.30

由上表可以看出,五种催化剂对该反应的催化活性规律与其在乙烷氧化脱氢反应时的规律是一致的,(Na-W-S-P + Mn-Zr)催化剂和(Mn-Zr + Na-W-S-P)催化剂催化 CO₂ 氧化乙烷脱氢的活性略差于(all)催化剂、(Na-Mn-Zr + W-S-P)催化剂和(Na-W-Mn-Zr + S-P)催化剂。其中(all)催化剂的活性最好,得到了 39.60%的乙烯收率,而(Na-W-S-P + Mn-Zr)催化剂的活性最差,同样的实验条件下只得到了

32.07%的乙烯收率。 H_2 与 CO 的比值变化规律与催化剂的活性相一致，说明催化性能好的催化剂都是对乙烷重整反应有较好的选择性，或是可以促进 CO_2 与 H_2 的逆水煤气反应。由于 CO_2 的氧化性较弱，催化剂的不同对整个反应体系造成的影响不如氧气做氧化剂时明显。

4.3.3 不同加料顺序制备的六组分催化剂的 XRD 表征

为考察不同加料顺序造成的催化剂晶相的变化，对以不同加料顺序制备的五个混浆法催化剂进行了 XRD 表征。图 4.11 是这五个催化剂的 XRD 谱图。

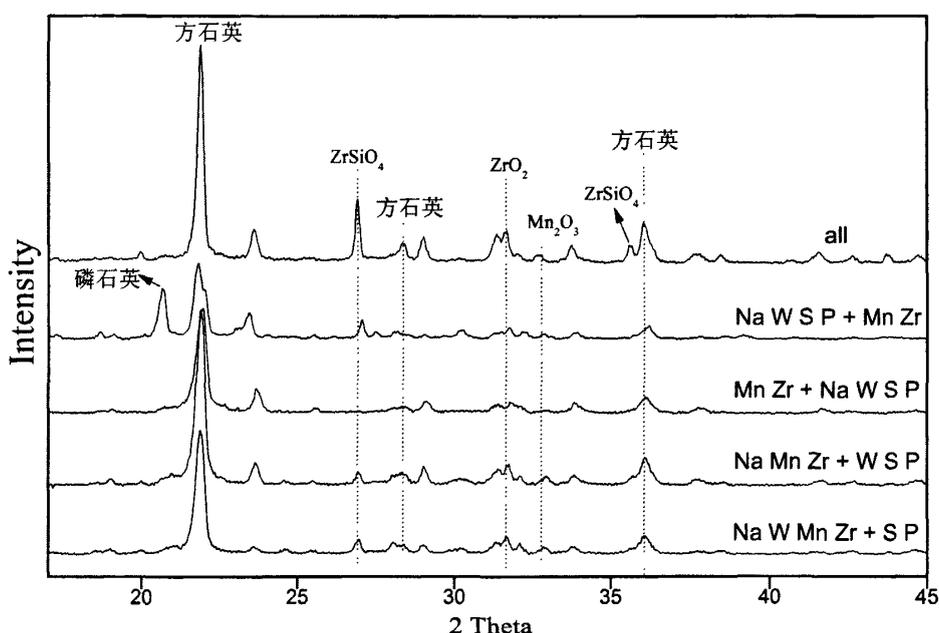


图 4.11 不同加料顺序制备的六组分催化剂的 XRD 谱图

Fig.4.11 XRD patterns of the six-component catalysts prepared by mixture slurry method with different addition sequence

由图中可看出，五个催化剂上都检测到了 α -方石英的特征衍射峰，但(Na-W-S-P + Mn-Zr)催化剂和(Mn-Zr + Na-W-S-P)催化剂上 α -方石英的特征峰强度要明显弱于其他三种催化剂，其中(Na-W-S-P + Mn-Zr)催化剂的峰强度最弱，且该催化剂中还有部分 SiO_2 转化成了磷石英，这也影响了其催化活性。图中(Mn-Zr + Na-W-S-P)催化剂上没有形成 ZrO_2 和 Mn_2O_3 晶相，(Na-W-S-P + Mn-Zr)催化剂上 ZrO_2 和 Mn_2O_3 晶相的特征衍射峰非常小，对其活性评价的结果也表明

这两种催化剂的性能最差。这可能是由于在催化剂的制备过程中, Na 组分与 Mn、Zr 组分在同时加入的情况下会产生协同作用, 这种协同作用对 ZrO_2 和 Mn_2O_3 晶相的形成有促进作用, 而 (Mn-Zr + Na-W-S-P) 催化剂和 (Na-W-S-P + Mn-Zr) 催化剂在制备时 Mn、Zr 组分与 Na 组分是分批加入的, 不利于形成这两个晶相, 因此, Na 组分与 Mn、Zr 组分之间的协同作用对催化剂的性能有较大的影响。另外, 在催化性能较好的三种催化剂上都发现了 $ZrSiO_4$ 晶相的特征衍射峰, 虽然关于 $ZrSiO_4$ 晶相的作用目前还未见报道, 但该晶相对于乙烷氧化脱氢反应可能也具有一定的促进作用。

4.3.4 不同加料顺序制备的六组分催化剂的 H_2 -TPR 表征

为考察不同加料顺序对催化剂氧化还原性能造成的影响, 对不同加料顺序制备的五个混浆法催化剂进行了 H_2 -TPR 表征。图 4.12 是这五个催化剂的 H_2 还原曲线。

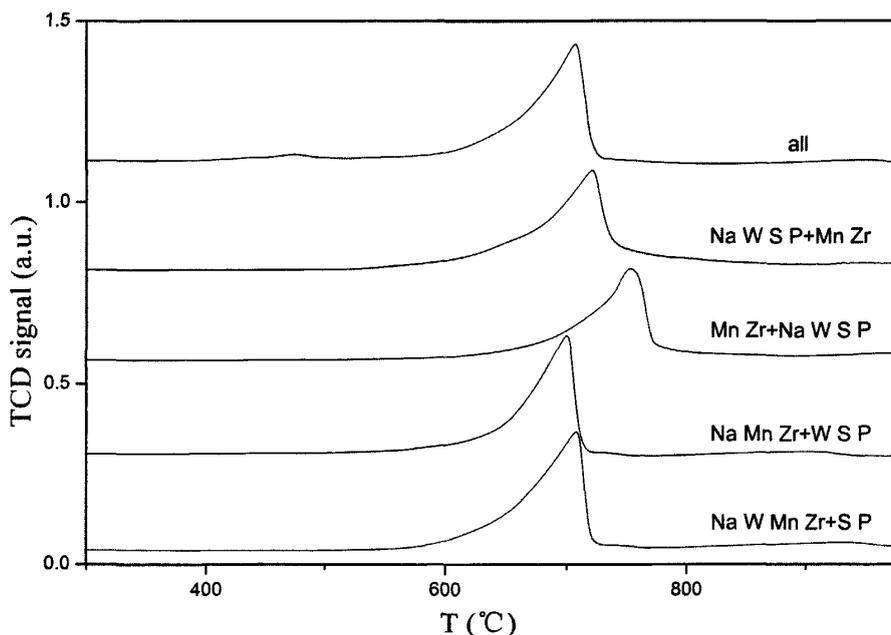


图 4.12 不同加料顺序制备的六组分催化剂的 H_2 -TPR 图

Fig.4.12 H_2 -TPR profiles of the six-component catalysts prepared by mixture slurry method with different addition sequence

由图中可以看到,五个催化剂在 600~800℃ 间都有一个明显的还原峰,其中(all)催化剂、(Na-Mn-Zr + W-S-P)催化剂和(Na-W-Mn-Zr + S-P)催化剂的还原峰大小、位置都比较接近,(Na-W-S-P + Mn-Zr) 催化剂和(Mn-Zr + Na-W-S-P)催化剂的还原峰则略小,且(Mn-Zr + Na-W-S-P)催化剂的出峰位置最晚。可见混浆法制备的催化剂都有较好的氧化还原性能,其中(Na-W-S-P + Mn-Zr) 催化剂和(Mn-Zr + Na-W-S-P)催化剂的氧化还原性稍弱于其他三种,这也与五种催化剂的活性评价结果相匹配。

4.4 本章小结

本章考察了不同组分、不同制备方法和不同加料顺序对催化剂活性的影响,研究了各催化剂在氧气和 CO₂ 气氛下催化乙烷氧化脱氢的性能,并通过 XRD 和 TPR 表征对各催化剂的结构和氧化还原性能进行了讨论,主要结论如下:

(1) 不同催化剂在乙烷氧化脱氢和 CO₂ 氧化乙烷脱氢两个反应体系上的活性顺序相同。活性最好的混浆法六组分催化剂用于乙烷氧化脱氢反应中时,在 680℃ 时得到乙烷的转化率为 80.83%, 乙烯的选择性为 71.38%, 乙烯收率为 57.70%。同一个催化剂用于 CO₂ 氧化乙烷脱氢反应中时,在 750℃ 下得到乙烷的转化率为 45.50%, CO₂ 的转化率为 25.87%, 乙烯的收率为 39.60%。

(2) 不同组分的催化剂的活性有较大不同。在 Na-W-Mn-Zr/SiO₂ 四组分催化剂中加入适量的 S/P 元素对催化剂上乙烷氧化脱氢反应和 CO₂ 氧化乙烷脱氢反应都有提高性能的作用, S 元素对于提高反应物的转化率有一定作用,而 P 元素则是对于提高 C₂H₄ 选择性效果更加明显,且 S 和 P 同时存在时可能会发生一定的协同作用。当 S 含量为 2%, P 含量为 0.4% 时制备的六组分催化剂的性能最好。相比于前期研究的四组分催化剂,其催化性能得到了很大的提高,且具有良好的稳定性。

适量 S 元素的加入可以促进 Na₂SO₄、ZrO₂ 和 Na₂WO₄ 这三种活性晶相的形成,但 S 含量过大时,活性晶相 Na₂WO₄ 和 Mn₂O₃ 会转变为 Na₂W₂O₇、MnWO₄ 和 MnO₂, 导致催化剂活性降低。适量 P 元素的加入可以促进 α-方石英的形成。

(3) 制备方法对催化剂的活性具有明显的影响。混浆法制备的催化剂比浸

渍法和溶胶法制备的催化剂具有更好的活性和乙烯选择性。

溶胶法制备的催化剂上没有形成 ZrO_2 和 Mn_2O_3 晶相，而浸渍法制备的催化剂上有部分无定形 SiO_2 转化成磷石英，且溶胶法和浸渍法制备的催化剂的氧化还原性能弱于混浆法制备的催化剂，因此这两种催化剂的活性较低。

(4) 不同的加料顺序对催化剂的活性也有一定的影响。当 Mn、Zr 组分与 Na 组分分批加入时制备出的催化剂活性较低，这可能是由于 Mn、Zr 组分与 Na 组分的分批加入影响了 ZrO_2 和 Mn_2O_3 这两种活性晶相的形成。

(5) α -方石英、 Na_2SO_4 、 Na_2WO_4 、 ZrO_2 和 Mn_2O_3 等是该催化剂上促进乙烷氧化脱氢反应的活性晶相。在混浆法制备的催化剂上观察到的 $ZrSiO_4$ 晶相，可能对乙烷氧化脱氢反应也具有一定的作用。

(6) 催化剂的氧化还原性能对其活性具有重要的影响。TPR 表征说明，氧化还原性能强的催化剂具有较好的乙烷氧化脱氢催化活性。

5 六组分催化剂在不同反应气氛下的乙烷氧化反应

在对催化剂的组分、制备方法和加料顺序进行考察之后，我们得到了一种混浆法制备的六组分催化剂，对乙烷氧化反应和 CO_2 氧化乙烷脱氢反应均有较好的催化性能。为了得到更高的乙烷转化率和乙烯收率，我们对反应的影响因素进行了研究，以期得到最适宜的反应条件。

5.1 氧化剂为氧气时的乙烷氧化脱氢反应

5.1.1 乙烷与氧气配比的影响

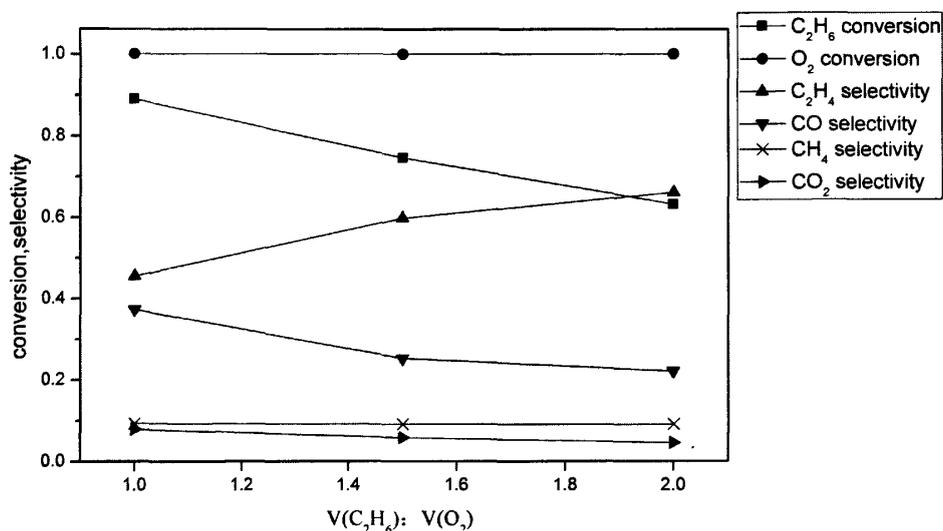


图5.1 烷氧比对六组分催化剂上乙烷氧化脱氢反应的影响

Fig.5.1 Effect of $\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2$ on oxidative dehydrogenation of ethane with O_2

在温度为 750°C ，气体空速 (GHSV) 为 4800h^{-1} 的实验条件下，改变乙烷与氧气的配比，对六组分催化剂作用下的乙烷氧化脱氢反应进行了考察，实验结果如图5.1。由图5.1可见，当乙烷氧气比较小时，乙烷的转化率较高，但生成较多的副产物CO，乙烯的选择性较低；随着乙烷与氧气比的增大，乙烷的转化率逐渐下降，乙烯的选择性则逐渐提高，CO的选择性明显减小， CO_2 的选择性也有一定的减小， CH_4 的选择性变化不明显。说明氧气过多不利于乙烷的氧化脱氢反

应，会导致产物的深度氧化。因此，为了得到更多的目的产物乙烯，综合考虑乙烷的转化率和乙烯的选择性，我们认为乙烷与氧气的配比为1.5时比较合适。

5.1.2 温度对乙烷氧化脱氢反应的影响

在乙烷与氧气的配比为1.5，气体空速（GHSV）为 4800h^{-1} 的实验条件下，考察了温度对六组分催化剂上乙烷氧化脱氢反应的影响。评价温度范围为 $600\sim 750^\circ\text{C}$ 。实验结果如图5.2。由图5.2可得， 600°C 时，乙烷氧化脱氢反应已经发生，此时乙烷的转化率很低，氧气也未转化完全，但乙烯的选择性很高；随着温度的升高，乙烷的转化率逐渐提高。在 $660^\circ\text{C}\sim 700^\circ\text{C}$ 范围内，乙烯的选择性急剧下降，CO的选择性迅速提高，氧气在 680°C 之后转化率达到100%，说明温度在 680°C 以上时产物的深度氧化加剧。乙烯的收率在 660°C 时达到最大值。CH₄在温度为 700°C 以上时选择性有所提高，说明CH₄是乙烷在高温下裂解的产物，温度的提高会导致深度裂解加剧，CH₄生成量增加。在整个实验温度范围内，CO₂的选择性变化不大，其具体原因还需要进一步的考察。 700°C 以上反应物的转化率及产物的选择性都逐渐趋于稳定。

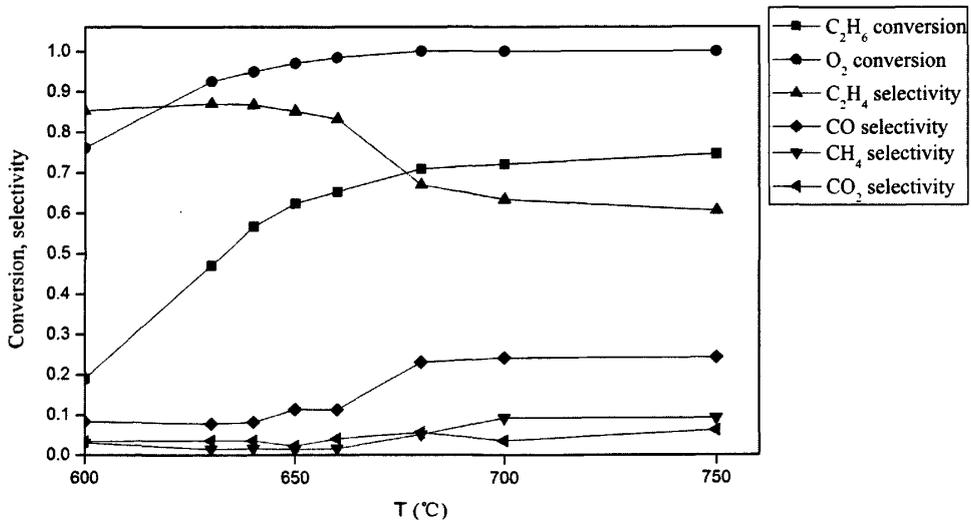


图5.2 温度对六组分催化剂上乙烷氧化脱氢反应的影响

Fig.5.2 Effect of temperature on oxidative dehydrogenation of ethane with O₂

对于该六组分催化剂，在660℃时得到的乙烯收率最高，此时乙烷的转化率为65.20%，乙烯的选择性为83.25%，乙烯收率为54.28%。说明660℃是该六组分催化剂上乙烷氧化脱氢较适宜的反应温度。该温度要明显低于同催化剂上甲烷氧化偶联反应所采用的750℃。因此，乙烷氧化脱氢反应具有较好的应用前景。而甲烷氧化偶联反应若能根据其反应机理实现两步反应的分步，可能有助于得到更高的乙烯产量。

5.1.3 空速对乙烷氧化脱氢反应的影响

在原料气组成不变，烷氧比为1.5，反应温度为680℃的实验条件下，考察了空速对六组分催化剂上乙烷氧化脱氢反应的影响。实验结果如表5.1所示。

表 5.1. 空速对乙烷氧化脱氢反应的影响

Table 5.1. Effect of GHSV on oxidative dehydrogenation of ethane with O₂
(T=680℃, C₂H₆/O₂=1.5, 0.5 g catalyst)

GHSV/h ⁻¹	C ₂ H ₆ conversion (%)	Selectivity (%)			
		C ₂ H ₄	CH ₄	CO	CO ₂
4800	70.76	65.71	6.03	23.98	4.28
7200	65.63	73.83	3.68	19.57	2.92
9600	57.92	80.98	3.52	13.11	2.39
12000	51.09	84.51	3.32	10.07	2.10

680℃时，随着空速的提高，乙烷的转化率逐渐降低，乙烯的选择性逐渐提高，而CO、CO₂的选择性是逐渐降低的。由该实验结果推测，低温时气相反应不是很剧烈，主要反应是在催化剂表面发生，空速的提高导致原料气与催化剂的接触时间缩短，降低了产物乙烯再吸附和被二次氧化的概率，因此碳氧化物(CO、CO₂)的生成量减少，从而提高了乙烯的选择性。提高空速的主要作用是有益于抑制深度氧化产物的生成。

5.1.4 六组分催化剂的稳定性考察

在680℃，空速为4800h⁻¹，C₂H₆/O₂=1.5的实验条件下对其进行了10小时的乙烷氧化脱氢反应活性考评。实验结果如图5.3所示。由图中可以看到，10小时内六组分催化剂保持了良好的稳定性，没有发生失活现象。

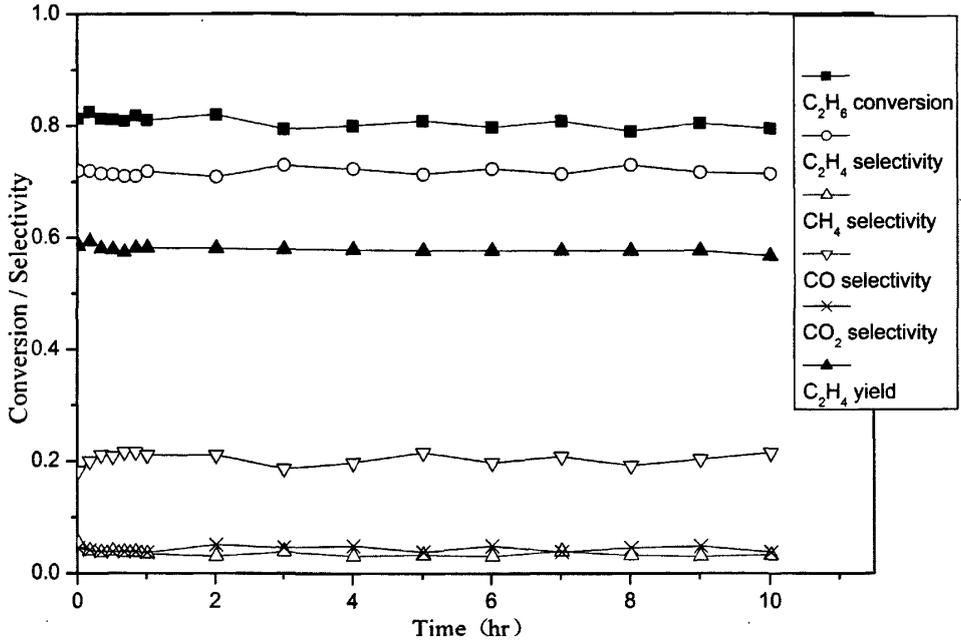


图5.3 10hr内六组分催化剂对乙烷氧化脱氢反应的活性评价

Fig. 5.3 The activity of six-component catalyst for oxidative dehydrogenation of ethane in 10hr

(T=680°C, total flow rate=40 ml/min, C₂H₆/O₂=1.5, 0.5 g catalyst)

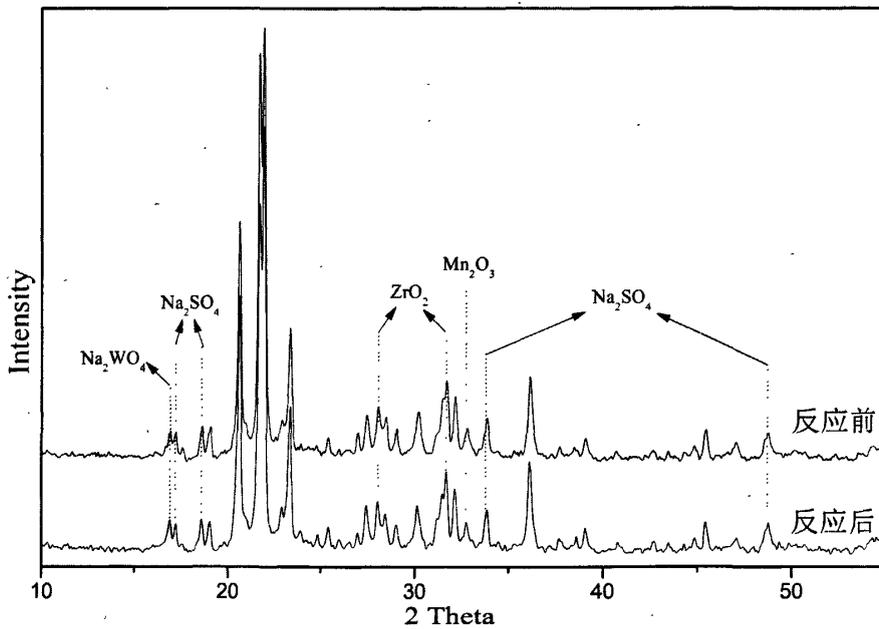


图 5.4 乙烷氧化脱氢反应前后六组分催化剂的 XRD 谱图比较

Fig.5.4 XRD patterns of fresh six-component catalyst and catalyst after reaction

图 5.4 为六组分催化剂在进行 3 小时乙烷氧化脱氢反应前后的 XRD 谱图比较。由图中可以看到, 反应后的六组分催化剂的 XRD 谱图与反应前新鲜催化剂的谱图基本一致, 催化剂的一些重要晶相基本保持不变。另对反应 3 小时后的催化剂进行了 TG 表征(如图 5.5 所示)发现, 催化剂上基本没有积炭形成, 在 90℃ 附近有一个非常微弱的失重峰, 是催化剂上物理吸附水的脱附峰。因此六组分催化剂具有良好的稳定性。

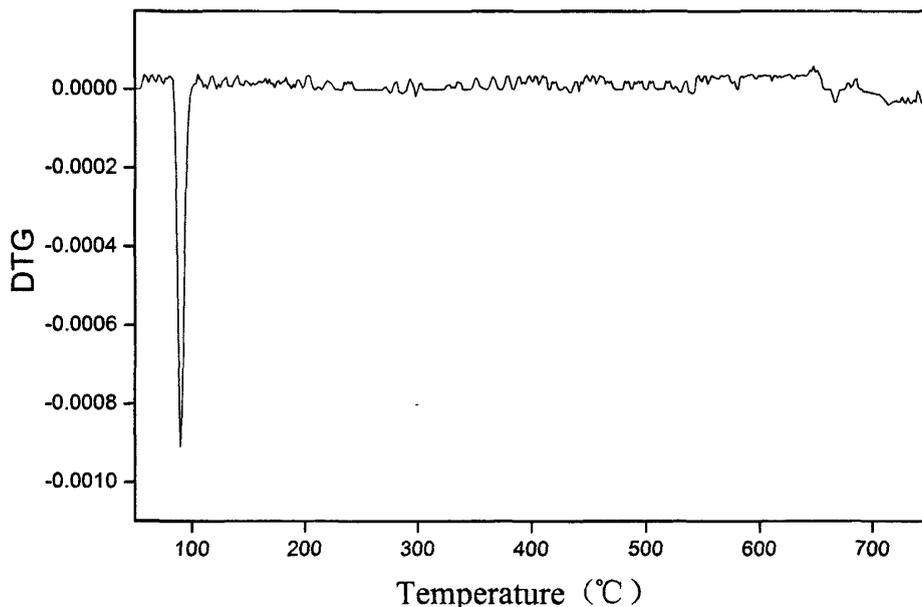


图 5.5 六组分催化剂反应 3 小时后的 DTG 曲线

Fig.5.5 DTG curve of six-component catalyst after ODHE reaction

5.1.5 六组分催化剂上乙烷氧化脱氢反应机理

本文对六组分催化剂进行了 BET 和 TPD 表征, 发现该系列催化剂对乙烷和氧气的吸附能力较弱, 可能是因为催化剂的比表面积很小。又由 TPR 表征结果得出催化剂自身的氧化还原性能对其活性具有重要的影响, 而对反应前后催化剂的 XRD 表征显示并没有活性晶相发生价态变化, 因此推测六组分催化剂上乙烷氧化脱氢反应的机理为: 乙烷与催化剂表面的活性氧物种反应, 活化生成乙基自由基, 乙基自由基在催化剂表面或脱附到气相发生进一步的脱氢形成乙烯或被深度氧化为 CO_x , 催化剂表面消耗的活性氧物种由气相氧进行补充。该过程可由图

5.6 简单表示。

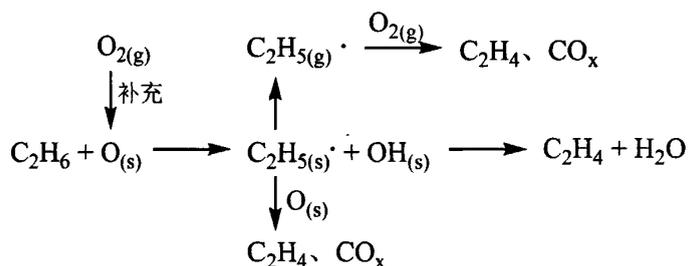


图 5.6 六组分催化剂上 ODHE 反应机理示意图

Fig.5.6 mechanism for ODHE reaction of six-component catalyst

5.2 氧化剂为 CO₂ 时的乙烷氧化脱氢反应

本实验针对六组分催化剂上的 CO₂ 氧化乙烷脱氢反应，也考察了原料气配比、温度和空速等实验条件对反应过程的影响规律，以优化工艺条件，提高乙烯收率。

5.2.1 乙烷与 CO₂ 配比的影响

在温度为 750℃，气体空速（GHSV）为 4800h⁻¹ 的实验条件下，改变乙烷与 CO₂ 的配比，对六组分催化剂作用下的 CO₂ 氧化乙烷脱氢反应进行了考察，结果见表 5.2。

表 5.2 配比对六组分催化剂上 CO₂ 氧化乙烷脱氢反应的影响

Table.5.2 Effect of C₂H₆/CO₂ on oxidative dehydrogenation of ethane with CO₂

C ₂ H ₆ /CO ₂	Conversion (%)		Selectivity (%)		C ₂ H ₄ Yield (%)	H ₂ /CO	C balance (%)
	C ₂ H ₆	CO ₂	C ₂ H ₄	CH ₄			
1/2	45.50	25.87	87.03	4.62	39.60	0.41	95.69
1/1	43.92	32.42	89.15	5.83	39.15	0.83	92.27
3/2	43.17	35.37	84.59	5.69	36.52	1.12	92.14
2/1	36.83	41.84	81.85	5.92	30.15	1.35	90.75

由表5.2可见, 随着 C_2H_6/CO_2 的增加, 乙烷的转化率基本呈下降趋势, CO_2 转化率呈上升趋势。乙烯的选择性在 $C_2H_6/CO_2=1/1$ 时达到最大, 推测原因如下: C_2H_6/CO_2 较大时, 乙烷裂解脱氢反应几率增加导致积炭现象严重, 积炭与 CO_2 反应生成大量CO。随着 C_2H_6/CO_2 比值减小, CO_2 氧化乙烷脱氢制乙烯反应的几率增加, 进一步降低 C_2H_6/CO_2 比值则导致更多的乙烷转化成CO。

表5.3 配比不同时六组分催化剂上 CO_2 氧化乙烷脱氢反应后的元素分析结果

Table.5.3 Elements analysis of six-components catalyst after oxidative dehydrogenation of ethane with different C_2H_6/CO_2

C_2H_6/CO_2	Carbon (%)	Hydrogen (%)
1/2	0.081	0.075
2/1	0.174	0.066

对在不同 C_2H_6/CO_2 条件下进行 CO_2 氧化乙烷脱氢反应3小时后的催化剂进行元素分析(结果如表5.3所示), 并结合对反应产物中 H_2/CO 比值和碳平衡的计算, 可以得出反应气中 CO_2 比例的增加有助于消除积炭, 可以提高体系的碳平衡程度, 增加催化剂的稳定性, 并有助于促进乙烷的重整反应, 因此宜选用较小的 C_2H_6/CO_2 比。

5.2.2 温度对 CO_2 氧化乙烷脱氢反应的影响

在气体空速(GHSV)为 $4800h^{-1}$, 乙烷与 CO_2 的配比为1: 2, 催化剂用量为0.5g的实验条件下, 考察了反应温度对 CO_2 氧化乙烷脱氢反应的影响, 温度考察范围为 $600^\circ C \sim 750^\circ C$, 实验结果如图5.7所示。

在 $650^\circ C$ 以下时, CO_2 基本无反应, 也基本观察不到CO和 CH_4 的生成, 有少量 C_2H_4 生成, 应是乙烷裂解的结果。

$700^\circ C$ 时, CO_2 的转化率仍然很小, C_2H_4 生成量开始增多。

$750^\circ C$ 时, 可以观察到明显的 CO_2 消耗, 乙烷与 CO_2 发生反应。

上述实验结果说明用 CO_2 作为氧化剂进行乙烷氧化脱氢反应所需的温度要

明显高于 O_2 做氧化剂时的温度。

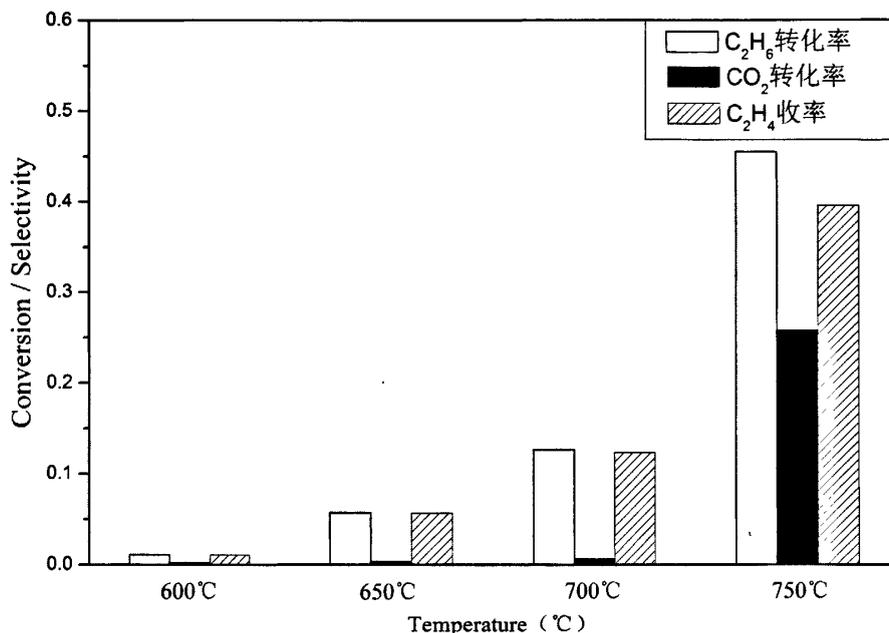


图5.7 温度对六组分催化剂上 CO_2 氧化乙烷脱氢反应的影响

Fig.5.7 Effect of temperature on oxidative dehydrogenation of ethane with CO_2

5.2.3 空速对 CO_2 氧化乙烷脱氢反应的影响

在 $750^\circ C$ ， C_2H_6 与 CO_2 的配比为 1: 2，催化剂用量为 0.5g 的实验条件下，考察了气体总流速对六组分催化剂上 CO_2 氧化乙烷脱氢反应的影响。如表 5.4 所示， C_2H_6 和 CO_2 的转化率随着气体总流速的增加而降低，乙烷的转化率由 74.37% 降至 32.15%，而 CO_2 的转化率则由 35.67% 降至 17.31%。这可能是因为气体总流速的增加导致反应气在催化剂表面的接触时间缩短。同时，乙烯的选择性则随着气体总流速的增加由 65.16% 提高至 92.25%，体系碳平衡也随气体总流速的增加有微量的提高。这说明乙烷的热裂解反应是一个动力学控制过程，较短的接触时间有利于提高乙烯的选择性和防止积炭。但是乙烷的氧化脱氢反应和与 CO_2 的重整反应则需要足够的接触时间，因此 CO 的生成量也会随气体总流速的增加而减少。

表 5.4. 空速对 CO₂ 氧化乙烷脱氢反应的影响

Table 5.4. Effect of GHSV on oxidative dehydrogenation of ethane with CO₂

(T=750 °C, C₂H₆/CO₂=1/2, 0.5 g catalyst)

GHSV/h ⁻¹	Conversion (%)		Selectivity (%)		C ₂ H ₄ Yield (%)	H ₂ /CO	C balance (%)
	C ₂ H ₆	CO ₂	C ₂ H ₄	CH ₄			
2400	74.37	35.67	65.16	8.37	48.46	0.72	94.07
4800	45.50	25.87	87.03	4.62	39.60	0.41	95.69
7200	38.89	20.68	92.19	3.91	35.85	0.86	95.98
9600	32.15	17.31	95.25	2.76	30.62	1.12	97.32

5.2.4 六组分催化剂上 CO₂ 氧化乙烷脱氢反应中 CO₂ 的作用

图5.8与图5.9是750 °C时在1hr内六组分催化剂上进行CO₂氧化乙烷脱氢反应的考评结果，分别为乙烷、CO₂转化率的变化趋势和产物中H₂与CO比值的变化趋势。

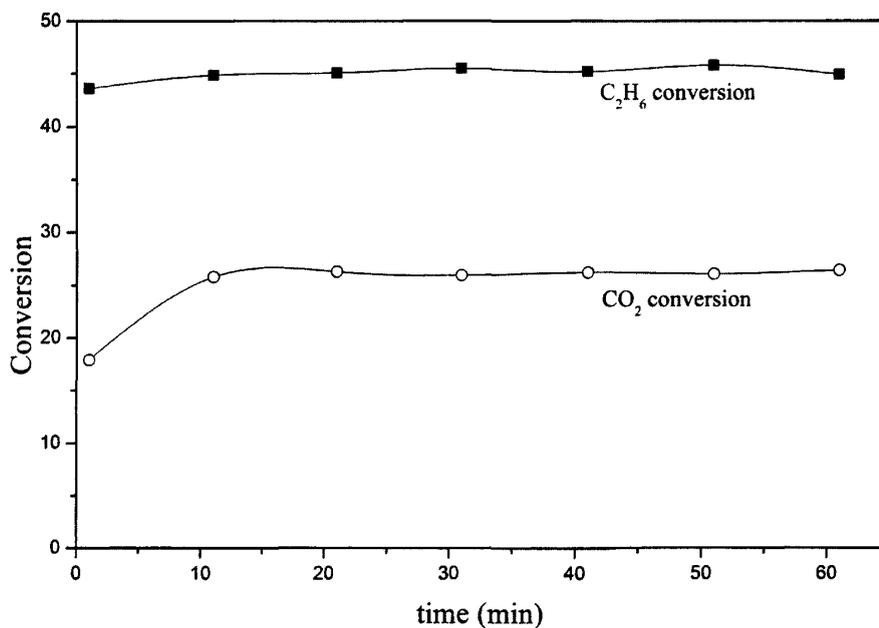


图5.8 1hr内六组分催化剂对CO₂氧化乙烷脱氢反应的活性评价

Fig.5.8. The activity of catalyst for oxidative dehydrogenation of ethane with CO₂ in 1hr

(T=750 °C, total flow rate=40 ml/min, C₂H₆/O₂=1/2, 0.5 g catalyst)

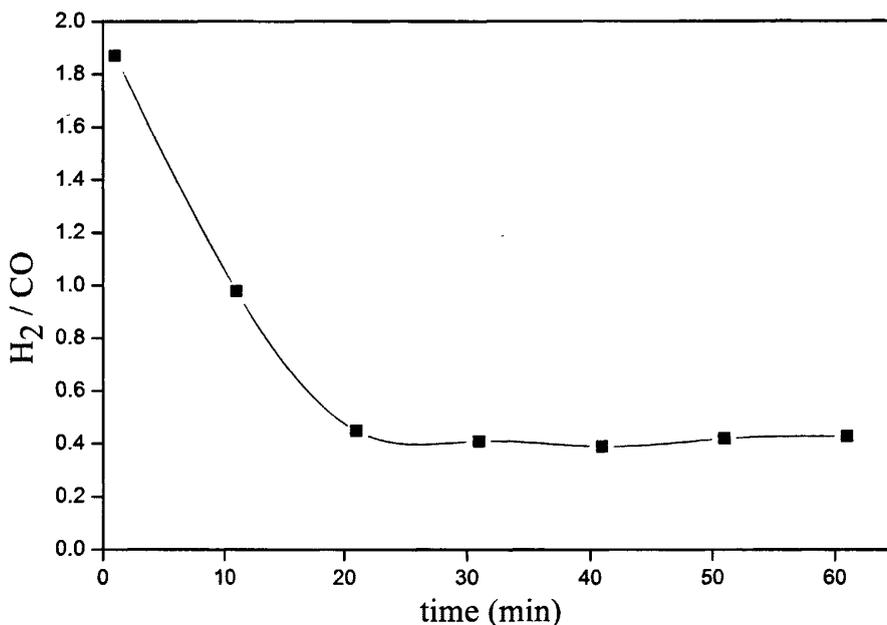


图5.9 1hr内六组分催化剂上CO₂氧化乙烷脱氢反应时的H₂/CO变化

Fig.5.9. H₂/CO of for oxidative dehydrogenation of ethane with CO₂ on 6-components catalyst in 1hr

(T=750 °C, total flow rate=40 ml/min, C₂H₆/CO₂=1/2, 0.5 g catalyst)

如图5.8所示，反应刚开始进行时，CO₂的转化率较低，第11分钟时CO₂的转化率已经明显提高，之后趋于稳定。而乙烷的转化率从反应刚开始时就变化不大。而图5.9中又可以发现，H₂与CO的比值在反应刚开始时很高，并在随后的20分钟内大幅度下降，之后趋于稳定，即说明随着反应的进行氢气大量减少或CO迅速增多。这说明反应初期主要发生的是乙烷的脱氢裂解，而CO₂中有一部分是与反应初期乙烷裂解生成的H₂发生逆水煤气反应或与积炭进行反应。

由第四章的活性评价实验结果可以发现，催化剂结构和氧化还原性能的不同对乙烷氧化脱氢反应在O₂和CO₂两种气氛下的影响的结果是一致的，说明两个反应的机理有一定的相似性。又有图5.8和图5.9结果显示，反应初期CO₂的转化率很低，一定时间之后才迅速增大并逐渐保持稳定，但始终明显低于乙烷的转化率。且随着反应的进行和CO₂消耗量的增加，H₂与CO的比值迅速减小。又由计算可知产物CO中的碳不仅来源于CO₂，也有一部分来自于乙烷。综合上述分析，我们推测在该反应的六组分催化剂上CO₂主要起两种作用：一是补充催

化剂表面消耗的活性氧物种，氧化乙烷，促使乙烷脱氢；二是与乙烷裂解产生的 H_2 发生逆水煤气反应或与积炭进行反应，从而促进乙烷的转化，并保持催化剂的稳定性。

5.3 本章小结

(1) 考察了乙烷与氧气配比、温度与空速等反应条件对六组分催化剂上乙烷氧化脱氢反应的影响。结果表明，随烷氧比的增大， C_2H_6 转化率下降， C_2H_4 选择性提高；随着温度的升高， C_2H_6 的转化率提高， CO 选择性提高， C_2H_4 选择性在 $660^\circ C$ 以后迅速下降， CH_4 选择性在 $700^\circ C$ 以上有所提高， CO_2 的选择性变化不大；较低温度下空速的提高有利于抑制碳氧化物的生成。由实验结果得到六组分催化剂上乙烷氧化脱氢反应较适宜的条件为 $660^\circ C$ ， C_2H_6 与 O_2 的配比为 1.5: 1，空速为 $4800h^{-1}$ ，此时得到的乙烯收率最高。

(2) 考察了乙烷与 CO_2 配比、温度与空速等反应条件对六组分催化剂上 CO_2 氧化乙烷脱氢反应的影响。结果表明，随着 C_2H_6/CO_2 的增加， C_2H_6 转化率基本呈下降趋势， CO_2 转化率呈上升趋势，合适的 C_2H_6/CO_2 下可以得到较高的乙烯选择性； CO_2 氧化乙烷脱氢反应需要的温度较高， $700^\circ C$ 以上才有较明显的 C_2H_6 转化；空速的提高有利于提高乙烯的选择性和防止积炭，但会导致 C_2H_6 和 CO_2 的转化率下降。

(3) 在 $750^\circ C$ ， C_2H_6 与 CO_2 的配比为 1: 2，空速为 $2400h^{-1}$ 的实验条件下，六组分催化剂上催化 CO_2 氧化乙烷脱氢反应可以得到较好的效果，此时乙烷的转化率为 74.37%， CO_2 的转化率为 35.67%，得到乙烯的收率为 48.46%，该结果比部分催化剂上乙烷与氧气氧化脱氢反应的乙烯收率还要高。这说明在合适的反应条件和较高活性的催化剂上，采用 CO_2 代替 O_2 氧化乙烷脱氢生成乙烯是可行的。

6 结论与展望

6.1 结论

(1) 不同催化剂在乙烷氧化脱氢和 CO_2 氧化乙烷脱氢两个反应体系上的活性顺序相同。活性最好的混浆法六组分催化剂用于乙烷氧化脱氢反应中时, 在 680°C 时得到乙烷的转化率为 80.83%, 乙烯的选择性为 71.38%, 乙烯收率为 57.70%。同一个催化剂用于 CO_2 氧化乙烷脱氢反应中时, 在 750°C 下得到乙烷的转化率为 45.50%, CO_2 的转化率为 25.87%, 乙烯的收率为 39.60%。

(2) 不同组分的催化剂的活性有较大不同。在 Na-W-Mn-Zr/SiO_2 四组分催化剂中加入适量的 S/P 元素对催化剂上乙烷氧化脱氢反应和 CO_2 氧化乙烷脱氢反应都有提高性能的作用, S 元素对于提高反应物的转化率有一定作用, 而 P 元素则是对于提高 C_2H_4 选择性效果更加明显, 且 S 和 P 同时存在时可能会发生一定的协同作用。当 S 含量为 2%, P 含量为 0.4% 时制备的六组分催化剂的性能最好, 且具有良好的稳定性。

(3) 制备方法对催化剂的活性具有明显的影响。混浆法制备的催化剂比浸渍法和溶胶法制备的催化剂具有更好的活性和乙烯选择性。

(4) 不同的加料顺序对催化剂的活性也有一定的影响。当 Mn、Zr 组分与 Na 组分分批加入时制备出的催化剂活性较低, 这可能是由于 Mn、Zr 组分与 Na 组分的分批加入影响了 ZrO_2 和 Mn_2O_3 这两种活性晶相的形成。

(5) α -方石英、 Na_2SO_4 、 Na_2WO_4 、 ZrO_2 和 Mn_2O_3 等是该催化剂上促进乙烷氧化脱氢反应的活性晶相。在混浆法制备的催化剂上观察到的 ZrSiO_4 晶相, 可能对乙烷氧化脱氢反应也具有一定的作用。

(6) 催化剂的氧化还原性能对其活性具有重要的影响。TPR 表征说明, 氧化还原性能强的催化剂具有较好的乙烷氧化脱氢催化活性。

(7) 考察了乙烷与氧气配比、温度与空速等反应条件对六组分催化剂上乙烷氧化脱氢反应的影响。结果表明, 随烷氧比的增大, C_2H_6 转化率下降, C_2H_4 选择性提高; 随着温度的升高, C_2H_6 的转化率提高, CO 选择性提高, C_2H_4 选择性在 660°C 以后迅速下降, CH_4 选择性在 700°C 以上有所提高, CO_2 的选择性变化

不大;较低温度下空速的提高有利于抑制碳氧化物的生成。由实验结果得到六组分催化剂上乙烷氧化脱氢反应较适宜的条件为 660°C , C_2H_6 与 O_2 的配比为1.5: 1, 空速为 4800h^{-1} 。

(8) 考察了乙烷与 CO_2 配比、温度与空速等反应条件对六组分催化剂上 CO_2 氧化乙烷脱氢反应的影响。结果表明,随着 $\text{C}_2\text{H}_6/\text{CO}_2$ 的增加, C_2H_6 转化率基本呈下降趋势, CO_2 转化率呈上升趋势,合适的 $\text{C}_2\text{H}_6/\text{CO}_2$ 下可以得到较高的乙烯选择性; CO_2 氧化乙烷脱氢反应需要的温度较高, 700°C 以上才有较明显的 C_2H_6 转化;空速的提高有利于提高乙烯的选择性和防止积炭,但会导致 C_2H_6 和 CO_2 的转化率下降。

(9) 在 750°C , C_2H_6 与 CO_2 的配比为1: 2, 空速为 2400h^{-1} 的实验条件下,六组分催化剂上催化 CO_2 氧化乙烷脱氢反应可以得到较好的效果,此时乙烷的转化率为74.37%, CO_2 的转化率为35.67%,得到乙烯的收率为48.46%,该结果比部分催化剂上乙烷与氧气氧化脱氢反应的乙烯收率还要高。这说明在合适的反应条件和较高活性的催化剂上,采用 CO_2 代替 O_2 氧化乙烷脱氢生成乙烯是可行的。

6.2 展望

本文考察的Na-W-Mn-S-P-Zr/ SiO_2 六组分催化剂在催化乙烷脱氢生成乙烯反应中表现出较好的催化活性和稳定性,具有进一步开发的价值和潜在的应用前景。今后可从以下两方面对本课题做进一步的研究:

(1) 催化剂改进

Na-W-Mn-S-P-Zr/ SiO_2 六组分催化剂的比表面积较小,不利于反应气的吸附,会对催化活性造成一定程度的影响。今后可考虑从载体等方面改进该催化剂的比表面积和吸附性能。

(2) 机理和动力学分析

今后的实验可考虑利用原位红外分析方法考察反应过程中催化剂表面的活性物种变化,进一步探索该催化剂上乙烷氧化脱氢的反应机理,构建反应动力学模型等。

参考文献

- [1] M.A.达林(著), 孙锡文(译). 石油化学合成[M]. 北京: 中国工业出版社, 1964.
- [2] Frey F E, Huppke W F. Equilibrium Dehydrogenation of Ethane, Propane, and the Butanes[J]. *Industrial and engineering chemistry*, 1933, 25(1): 54-59.
- [3] Zhentao Feng, Lujia Liu, Rayford G, et al. Reactions of propane on modified metal oxides[J]. *Journal of Catalysis*, 1992, 136(2): 423-431.
- [4] Sergio De Rossi, Giovanni Ferraris, Silvia Fremiotti, et al. Isobutane dehydrogenation on chromia/zirconia catalysts[J]. *Applied Catalysis A: General*, 1993, 106(1): 125-141.
- [5] L Mendelovici, J H Lunsford. Partial oxidation of ethane to ethylene and acetaldehyde over a supported molybdenum catalyst[J]. *Journal of Catalysis*, 1985, 94(1): 37-50.
- [6] Kolts J H, Guillory J P. Dehydrogenating hydrocarbon on zinc titanate catalyst comprising alkali and alkaline earth metal components [P]. EP205765A2.
- [7] S J Conway, J H Lunsford. The oxidative dehydrogenation of ethane over chlorine-promoted lithium magnesium-oxide catalysts[J]. *Journal of Catalysis*, 1991, 131(2): 513-522.
- [8] 蔡炳新, 郑小明. Li^+/MgO 上乙烷氧化脱氢制乙烯的影响因素[J]. *石油化工*, 1995, 24: 772-779.
- [9] 蔡炳新, 郑小明. Li^+/MgO 上乙烷氧化脱氢制乙烯的研究(II): 催化作用机理[J]. *高等学校化学学报*, 1995, 16(6): 929-932.
- [10] 袁晓红, 赵玉宝, 金燕仙等. $\text{LiCl}/\text{SO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2$ 催化剂上乙烷氧化脱氢制乙烯[J]. *催化学报*, 2006, 27(1): 79-85.
- [11] E M Kennedy, N M Cant. Oxidative dehydrogenation of ethane and the coupling of methane over sodium containing cerium oxides [J]. *Applied Catalysis A: General*, 1992, 87(2): 171-185.
- [12] V R Choudhary, V H Rane. Pulse microreactor studies on conversion of methane, ethane, and ethylene over rare earth oxides in the absence and presence of free oxygen [J]. *Journal of Catalysis*, 1992, 135(1): 310-316.
- [13] 徐桂芬, 李文钊. La_2O_3 催化剂上乙烷氧化脱氢反应的研究[J]. *天然气化工*, 1995, 20(6): 8-11.
- [14] 丁娟, 翁维正, 景孝廉等. 沉淀法制备纳米氟氧化镧及其乙烷氧化脱氢性能的研究[J]. *厦门大学学报(自然科学版)*, 2006, 45(2): 221-225.
- [15] M Huff, L D Schmidt. Ethylene formation by oxidative dehydrogenation of ethane over monoliths at very short-contact times[J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1993, 97(45): 11815-11822.
- [16] M. Huff, P. M. Tormiainen, L. D. Schmidt. Partial oxidation of alkanes over noble-metal coated monoliths[J]. *Catalysis Today*, 1994, 21(1): 113-128.
- [17] V. Ducarme, G. A. Martin. Low-temperature oxidative dehydrogenation of ethane over ni-based catalysts[J]. *Catalysis Letters*, 1994, 23(1-2): 97-101.
- [18] 卢萍, 邱发礼, 吕绍洁. 湿天然气中乙烷氧化脱氢的研究: II.过渡金属催化剂的研究[J].

石油与天然气化工, 1998, 27(1): 4-6.

[19] J LeBars, A Auroux, M Forissier, et al. Active sites of $V_2O_5/\gamma-Al_2O_3$ catalysts in the oxidative dehydrogenation of ethane[J]. *Journal of Catalysis*, 1996, 162(2): 250-259.

[20] J LeBars, J C Vedrine, A. Auroux. Role of surface-acidity on vanadia silica catalysts used in the oxidative dehydrogenation of ethane[J]. *Applied Catalysis A: General*, 1992, 88(2): 179-195.

[21] R X Valenzuela, J L G Fierro, V C Corberan, et al. Ethane oxidehydrogenation selectivity and reducibility of mixed NiVSb oxides[J]. *Catalysis Letters*, 1996, 40(3-4): 223-228.

[22] S T Oyama. Adsorbate bonding and the selection of partial and total oxidation pathways[J]. *Journal of Catalysis*, 1991, 128(1): 210-217.

[23] Zhang X J, Liu J X, Jing Y, et al. Support effects on the catalytic behavior of NiO/Al_2O_3 for oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2003, 240(1-2): 143-150.

[24] 吴瑛, 陈铜, 操小栋等. 纳米NiO催化乙烷低温氧化脱氢制乙烯[J]. *催化学报*, 2003, 24(6): 403-404.

[25] 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]. *Journal of Catalysis*, 2005, 231(1): 159-171.

[26] Heracleous E, Lemonidou A A. Ni-Nb-O mixed oxides as highly active and selective catalysts for ethene production via ethane oxidative dehydrogenation. Part II: Mechanistic aspects and kinetic modeling[J]. *Journal of Catalysis*, 2006, 237(1), 175-189.

[27] Nakamura K I, Miyake T, Konishi T, et al. Oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene over NiO loaded on high surface area MgO[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2006, 260(1-2): 144-151.

[28] 吴彬福, 吴廷华, 吴瑛. 纳米氧化镍的乙烷氧化脱氢催化性能研究[J]. *广州化工*, 2008, 36(1): 28-33.

[29] 孙建, 余林, 郝志峰等. 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[J]. *分子催化*, 2007, 21(3): 209-214.

[30] 操小栋, 陈铜, 吴瑛等. 钴促进纳米氧化镍催化剂的制备及其对乙烷氧化脱氢制乙烯的催化性能[J]. *催化学报*, 2005, 26(2): 148-152.

[31] 李建辉, 李仁贵, 汪彩彩等. 介孔 Ni 基催化剂上乙烷氧化脱氢制乙烯[J]. *催化学报*, 2009, 30(8): 714-716.

[32] Yu C, Li W, Feng W, et al. Correlation between p-type semi conductivity and C_2 selectivity for oxidative coupling of methane(OCM) over accept or doped $SrTiO_3$ [J]. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1993, 75(2): 1119-1130.

[33] 于春英, 李文钊, 齐爱华. 掺杂 $CaTiO_3$ 体系上甲烷氧化偶联反应的研究[J]. *催化学报*, 1994, 15(2): 338-343.

[34] F Donsi, R Pirone, G Russo. Oxidative dehydrogenation of ethane over a perovskite-based monolithic reactor[J]. *Journal of Catalysis*, 2002, 209(1): 51-61.

[35] 陈铜, 李文钊, 于春英等. 乙烷在钛酸盐复合氧化物上的氧化脱氢 I. 锂掺杂对催化性

- 能的影响[J]. 催化学报, 1997, 18(2): 120-124.
- [36] P E Nelson, N W Cant. Oxidation of C-2 hydrocarbon products during the oxidative coupling of methane over a Li/MgO catalyst. *Journal of Physical Chemistry*, 1990, 94(9): 3756-3761.
- [37] E Morales, J H Lunsford. Oxidative dehydrogenation of ethane over a lithium-promoted magnesium-oxide catalyst[J]. *Journal of Catalysis*, 1989, 118(1): 255-265.
- [38] V D Sokolovskii. Principles of oxidative catalysis on solid oxides[J]. *Catalysis Reviews-Science and Engineering*, 1990, 32(1-2): 1-49.
- [39] P J Anderson, H H Kung. Differential heat of reoxidation of reduced V_2O_5 γ - Al_2O_3 [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1992, 96(7): 3114-3123.
- [40] Gaziev R G, A A Ukharskii, Z T Fattakhova, et al. Proc. 6th Int. Symp. on Heterogeneous Catalysis (BAN, Sofia) 1987, 228.
- [41] 刘亮, 刘辉, 李成岳等. 烷烃二氧化碳氧化脱氢的反应平衡和热匹配工艺分析[J]. 北京化工大学学报, 2005, 32(5): 9-13.
- [42] 徐龙伢, 王昌东, 贾继飞等. 乙烷与 CO_2 制乙烯反应的热力学和动力学研究[J]. 催化学报, 1998, 19(6): 506-509.
- [43] Nakagawa K, Okamura M, Ikenaga, N, et al. Dehydrogenation of ethane over gallium oxide in the presence of carbon dioxide[J]. *Chemical Communications*, 1998, (9): 1025-1026.
- [44] Nakagawa K, Kajita C, Okumura K, et al. Role of carbon dioxide in the dehydrogenation of ethane over gallium-loaded catalysts[J]. *Journal of Catalysis*, 2001, 203(1): 87-93
- [45] 葛欣, 胡胜华, 沈俭一. 逆水煤气变换耦合乙烷脱氢制乙烯催化反应的研究[J]. 天然气化工, 2003, 28(5): 13-15.
- [46] Krylov O V, Mamedov A K, Mirzabekova S R. Catalytic oxidation of hydrocarbons and alcohols by carbon dioxide on oxide catalysts[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1995, 34(2): 474-482.
- [47] Krylov O V, Mamedov A K, Mirzabekova S R. The regularities in the interaction of alkanes with CO_2 on oxide catalysts[J]. *Catalysis Today*, 1995, 24(3): 371-375.
- [48] Krylov O V. Free-radical reactions involved in C1-C3 hydrocarbons interaction with oxide catalysts[J]. *Catalysis Today*, 1992, 13(4): 481-486.
- [49] Xu L Y, Lin L W, Wang Q X, et al. A new route for C_2H_4 production by reacting C_2H_6 with CO_2 over a catalyst of chromium oxide supported on silicalite-2 type zeolite[J]. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1998, 119: 605-610.
- [50] Xu L Y, Liu J, Yang H, et al. Regeneration behaviors of Fe/Si-2 and Fe-Mn/Si-2 catalysts for C_2H_6 dehydrogenation with CO_2 to C_2H_4 [J]. *Catalysis Letters*, 1999, 62(2-4): 185-189.
- [51] Xu L Y, Lin L W, Wang Q X, et al. A new route for C_2H_4 production from C_2H_6 dehydrogenation with CO_2 over silicalite-2 zeolite supported Cr catalyst[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 1997, 18(5): 353-354.
- [52] Xu L Y, Lin L W, Wang Q X, et al. Effect of water on performance of silicalite-2 zeolite supported Cr catalyst for C_2H_4 production from C_2H_6 dehydrogenation with CO_2 [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 1997, 18(5): 355-356.

- [53] 徐龙伢, 林励吾, 王清遐. 乙烷与 CO_2 反应制乙烯催化剂研究[J]. 天然气化工, 2000, 25(1): 22-55.
- [54] 徐龙伢, 林励吾, 王清遐. 一种由低碳烷烃制低碳烯烃反应过程及所用催化剂. 中国: CN1181993A [P], 1998.
- [55] 徐龙伢, 王清遐, 杨力. 一种由低碳烷烃制低碳烯烃的过程及所用催化剂. 中国: CN1152566A [P], 1997.
- [56] Weckhuysen B M, Schoonheydt R A. Alkane dehydrogenation over supported chromium oxide catalysts. *Catalysis Today*, 1999, 51(2): 223-232.
- [57] 杨宏, 王清遐, 徐龙伢等. $6\text{Cr}/\text{SiO}_2$ 催化剂上 CO_2 氧化乙烷脱氢制乙烯反应的研究[J]. 天然气化工, 2001, 26(4): 20-23.
- [58] 杨宏, 徐龙伢, 王清遐等. Cr 系催化剂上二氧化碳氧化乙烷脱氢制乙烯反应的研究[J]. 石油与天然气化工, 2001, 30(5): 215-224.
- [59] H Yang, L W Lin, Q X Wang, et al. Oxidative dehydrogenation of ethane with carbon dioxide to ethylene over Cr-loaded active carbon catalyst[J]. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 2001, 122: 87-92.
- [60] Wang S B, Murata K, Hayakawa T, et al. Dehydrogenation of ethane with carbon dioxide over supported chromium oxide catalysts[J]. *Applied catalysis A: General*, 2000, 196(1): 1-8.
- [61] Wang S B, Murata K, Hayakawa T. Dehydrogenation of ethane into ethylene by carbon dioxide over chromium supported on sulfated silica[J]. *Chemistry Letters*, 1999, (7): 569-570.
- [62] Wang S B, Murata K, Hayakawa T, et al. Oxidative dehydrogenation of ethane with carbon dioxide over sulfate-modified $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ catalysts[J]. *Catalysis Letters*, 1999, 63(1-2): 59-64.
- [63] Wang S B, Murata K, Hayakawa T, et al. Oxidative dehydrogenation of ethane with carbon dioxide over sulfated zirconia supported metal oxides catalysts[J]. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 1999, 68(2): 265-270.
- [64] Nakagawa K, Kajita C, Ikenaga N, et al. Oxidized diamond: A novel support for catalytic dehydrogenation[J]. *Chemistry Letters*, 2000, (9): 1100-1101.
- [65] X Ge, M M Zhu, J Y Shen. Catalytic performance of silica-supported chromium oxide catalysts in ethane dehydrogenation with carbon dioxide[J]. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 2002, 71(1): 103-108.
- [66] 葛欣, 孙清, 沈俭一. Cr/CeO_2 体系及其对乙烷脱氢反应催化性能的研究[J]. 无机化学学报, 2004, 20(8): 987-990.
- [67] 胡胜华, 葛欣, 沈俭一. Cr/C 催化剂的催化性能与表面酸性的微量吸附热技术分析[J]. 分析科学学报, 2003, 19(5): 476-477.
- [68] Fox D B, Rei M H, Lee E H. Carbon dioxide as hydrogen acceptor in dehydrogenation of alkanes[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, 1972, 11(4): 444-446.
- [69] Fox D B, Lee E H, Rei M H. Use of carbon dioxide as a hydrogen acceptor in the dehydrogenation of alkanes. Preprints - American Chemical Society, Division of Petroleum Chemistry, 1972, 17(2): 7-12.

- [70] Nishama S, Sasaki Y, Okada H. JP 05 170673[P], 1993.
- [71] Bi Y L, Corberan V C, Zhuang H, et al. Oxide hydrogenation of ethane with CO₂ over transition metal doped MCM-41 mesoporous catalysts[J]. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 2004, 153: 343-346.
- [72] Y Wang, Y Ohishi, T Shishido, et al. Cr-MCM-41 for selective dehydrogenation of lower alkanes with carbon dioxide[J]. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 2003, 146: 725-728.
- [73] Mimura N, Takahara I, Inaba M, et al. High-performance Cr/H-ZSM-5 catalysts for oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene with CO₂ as an oxidant[J]. *Catalysis Communications*, 2002, 3: 257-262.
- [74] 邓双, 李会泉, 张懿. 纳米 Cr₂O₃ 的制备、表征及催化性能[J]. *无机化学学报*, 2003, 19(8): 825-830.
- [75] 邓双, 李会泉, 张懿. 纳米 Cr₂O₃ 系列催化剂上 CO₂ 氧化乙烷脱氢制乙烯反应[J]. *催化学报*, 2003, 24(10): 744-750.
- [76] S Deng, H Q Li, Y Zhang. Dehydrogenation of ethane with CO₂ over nano-Cr₂O₃ and nanocomposite catalysts[J]. *化工学报*, 2003, 54(6): 875-877.
- [77] Deng S, Li H Q, Li S G, et al. Activity and characterization of modified Cr₂O₃/ZrO₂ nano-composite catalysts for oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene with CO₂[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2007, 268(1-2): 169-175.
- [78] 李青, 钟顺和, 邵宇. CO₂ 部分氧化乙烷制乙烯 Pd/V₂O₅-SiO₂ 催化剂的研究[J]. *石油化工*, 1999, 28(5): 294-297.
- [79] 李青, 钟顺和, 邵宇. CO₂ 部分氧化乙烷制乙烯 Pd-Cu/MoO₃-SiO₂ 催化剂的研究[J]. *应用化学*, 1998, 15(6): 49-56.
- [80] 徐奕德, 陈长林. 二氧化碳选择性氧化乙烷制乙烯稀土氧化物/氧化锌催化剂. 中国, CN1199652A, 1998.
- [81] Xu Y D, Corberan V C. CeO₂: an active and selective catalyst for the oxidative dehydrogenation of ethane with CO₂[J]. *Progress in Natural Science*, 2000, 10(1): 22-26.
- [82] Bernal S, Botana F J, Lauchir A, et al. Influence of carbon dioxide on the actual nature and catalytic property of praseodymium oxide[J]. *European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry*, 1991, 28: 421-424.
- [83] R X Valenzuela, G Bueno, V C Corberán, et al. Selective oxidehydrogenation of ethane with CO₂ over CeO₂-based catalysts[J]. *Catalysis Today*, 2000, 61: 43-48.
- [84] X Ge, S H Hu, Q Sun, et al. Surface acidity/basicity and catalytic reactivity of CeO₂/γ-Al₂O₃ catalysts for the oxidative dehydrogenation of ethane with carbon dioxide to ethylene[J]. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 2003, 12: 119-122.
- [85] F Solymosi, R Németh. The oxidative dehydrogenation of ethane with CO₂ over Mo₂C/SiO₂ catalyst[J]. *Catalysis Letters*, 1999, 62: 197-200.
- [86] 李青, 钟顺和. CO₂ 氧化乙烷脱氢制乙烯膜催化反应的研究[J]. *催化学报*, 2000, 21(3): 183-185.
- [87] Zhang X L, Zhu A M, Li X H, et al. Oxidative dehydrogenation of ethane with CO₂ over

- catalyst under pulse corona plasma[J]. *Catalysis Today*, 2004, 89: 97-102.
- [88] 葛欣, 沈俭一. 逆水煤气变换耦合乙烷脱氢制备乙烯反应的研究[J]. *高等学校化学学报*, 2001, 22(12): 2085-2090.
- [89] L Y Xu, L W Lin, Q X Wang, et al. A new route for C_2H_4 production by reacting C_2H_6 with CO_2 over a catalyst of chromium oxide supported on silicalite-2 type zeolite[J]. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1998, 119: 605-610.
- [90] L Y Xu, S J Xie, S L Liu, et al. Combination of CH_4 oxidative coupling reaction with C_2H_6 oxidative dehydrogenation by CO_2 to C_2H_4 [J]. *Fuel*, 2002, 81(11-12): 1593-1597.
- [91] K Nakagawa, C Kajita, K Okumura, et al. Role of carbon dioxide in the dehydrogenation of ethane over gallium-loaded catalysts[J]. *Journal of Catalysis*, 2001, 203: 87-93.
- [92] Y Liu, J Z Xue, X X Liu, et al. Oxidative dehydrogenation of ethane over Na_2WO_4 -Mn/SiO₂ catalyst using oxygen and carbon dioxide as oxidants[J]. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1998, 119: 593-597.
- [93] 季生福, 李树本, 许传芝等. Na - W - Mn /SiO₂ 催化剂活化甲烷的研究 I. 活性中心的结构[J]. *分子催化*, 2000, 14(1): 1-5.
- [94] 柳海涛, 高润雄, 杨得信等. 甲烷氧化偶联 Na_2WO_4 - Mn /SiO₂ 催化剂用于乙烷脱氢[J]. *石油化工*, 2006, 35(11): 1044-1047.
- [95] J Q Zhu, S Qin, S T Ren, et al. Na_2WO_4 /Mn/SiO₂ catalyst for oxidative dehydrogenation of ethane using CO_2 as oxidant[J]. *Catalysis today*, 2009, 148(3-4): 310-315.
- [96] Huang K, Zhan X L, Chen F Q, et al. Catalyst design for methane oxidative coupling by using artificial neural network and hybrid genetic algorithm[J]. *Chemical Engineering Science*, 2003, 58: 81-87.
- [97] Chen FQ, Zheng W, Zhu N, et al. Oxidative coupling of methane over Na - W - Mn - Zr - S - P /SiO₂ catalyst: effect of S, P addition on the catalytic performance[J]. *Catalysis Letters*, 2008, 125: 348-351.
- [98] 杨昉, 郑雯, 程党国, et al. 原位 FT-IR 技术在甲烷氧化反应研究中的应用[J]. *化学进展*, 2009, 21(10): 2205-2211.
- [99] A Palermo, J P H Vazquez, A F Lee, et al. Critical influence of the amorphous silica-to-cristobalite phase transition on the performance of $Mn/Na_2WO_4/SiO_2$ catalysts for the oxidative coupling of methane[J]. *Journal of Catalysis*, 1998, 177(2), 259-266.

作者简介

杨旻，女，1986年10月生于山东省兖州市。2003年9月考入浙江大学化学工程与工艺专业，2007年6月毕业并获得工学学士学位；同年9月开始在浙江大学化学工程专业继续攻读硕士学位，师从陈丰秋教授，从事六组分催化剂上乙烷氧化脱氢性能的研究。

攻读硕士期间发表的论文：

- [1] 杨旻, 郑雯, 程党国, 陈丰秋, 詹晓力. 原位FT-IR技术在甲烷氧化反应研究中的应用. 化学进展, 2009, 21(10): 2205-2211.
- [2] 杨旻, 郑雯, 程党国, 陈丰秋, 詹晓力. Na-W-Mn-Zr-S-P/SiO₂催化剂上乙烷氧化脱氢反应的研究. 化学反应工程与工艺, 已录用.