

用于化学链乙烷氧化脱氢的镍铁基氧载体

李颖, 赵海波

(华中科技大学煤燃烧与低碳利用全国重点实验室, 武汉 430074)

摘要: 针对化学链乙烷氧化脱氢过程, 利用初湿浸渍法合成了一系列 H-ZSM5 分子筛负载的 Ni-Fe 基氧载体。通过等温实验、工况验证以及长周期循环实验考察了氧载体的反应性能, 并利用 XRD、FTIR、C₂H₆-TPR 及 ESEM-EDS 表征分析了氧载体的反应机制。实验结果表明, Ni 物种进入了分子筛骨架中, Fe 物种均匀地分散在分子筛表面。前者负责乙烷转化, 后者负责选择性产生乙烯, 二者的协同作用使得氧载体相对于纯相负载分子筛氧载体具有更高的乙烷转化率和乙烯选择性。其中, 优选氧载体在 650 °C 时具有 92.21% 的乙烯选择性及 16.34% 的乙烯产率, 并且在 24 次氧化还原循环过程中保持性能稳定。

关键词: 化学链; 氧化脱氢; 镍铁基; 分子筛; 乙烷

中图分类号: TK16

文献标志码: A

文章编号: 1006-8740(2025)02-0111-09

Ni-Fe Based Oxygen Carrier for Chemical Looping-Oxidation Dehydrogenation of Ethane

Li Ying, Zhao Haibo

(State Key Laboratory for Coal Combustion and Low-Carbon Utilization, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: Ni-Fe-based oxygen carriers supported on H-ZSM5 zeolite were synthesized using the incipient wet impregnation method for the chemical looping ethane oxidation dehydrogenation process. The reaction performance of the oxygen carrier was investigated through isothermal experiments, test conditions verification, and long-term cyclic experiments. The reaction mechanism of the oxygen carrier was characterized and analyzed by XRD, FTIR, C₂H₆-TPR, and ESEM-EDS. Experimental results show that Ni species enter the framework of zeolite while Fe species are uniformly dispersed on its surface. The former is responsible for ethane conversion while the latter selectively produces ethylene; their synergistic effect results in higher ethane conversion and ethylene selectivity compared to pure-phase loaded zeolite oxygen carriers. Among them, an optimal oxygen carrier exhibits 92.21% ethylene selectivity and 16.34% ethylene yield at 650 °C while maintaining stable performance during 24 cycles of redox processes.

Keywords: chemical looping; oxidative dehydrogenation; Ni-Fe; zeolite; ethane

乙烯 (C₂H₄) 是世界上产量和消费量最大的有机基础化工原料之一, 主要用于生产聚乙烯、环氧乙

收稿日期: 2024-03-20.

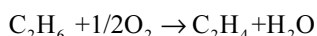
基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (52025063); 国家重点研发计划资助项目 (2022YFE0135500).

作者简介: 李颖 (1997—), 女, 博士研究生, liying4846@qq.com.

通信作者: 赵海波, 男, 博士, 教授, hzhao@mail.hust.edu.cn.

烷、二氯化乙烯以及乙二醇等众多基本的有机中间原料,在国民经济中占有重要的地位^[1]。通常,乙烯是通过乙烷(C₂H₆)的常规蒸汽裂解和/或流化催化裂化反应生产的。但该过程需要较高的操作温度(大于800℃),且据估计每生成一吨乙烯,通常消耗17~21 GJ的能量,排放1.0~1.2 t CO₂^[2]。由于反应条件温和及产物分离简单等优势,乙烷氧化脱氢(ODH)被认为是用来替代传统蒸汽裂解的一种很有前途的工艺。然而,乙烷与氧气的共进料使得ODH过程具有潜在的爆炸风险,并且容易导致乙烷的深度氧化从而降低乙烯选择性并释放大量的CO₂^[3]。因此,亟待开发能耗低、安全环保及碳原子利用率高的乙烯生产工艺路线。

针对以上问题,Neal等^[4]在2016年提出将化学链方法应用于乙烷的ODH过程中(CL-ODH)。该工艺的反应过程分为两个步骤:在燃料反应器中,乙烷被氧载体(MeO_x)选择性氧化成乙烯和水(C₂H₆+MeO_x→C₂H₄+MeO_{x-1}+H₂O);同时,氧载体被还原到还原状态。在空气反应器中,还原氧载体(MeO_{x-1})被空气重新氧化(MeO_{x-1}+(1/2)O₂→MeO_x+热量),以恢复其晶格氧并产生热量,完成氧化还原循环。CL-ODH过程利用金属氧化物氧载体中的晶格氧实现了乙烷裂解产物中H₂的选择性氧化,从而促进乙烷裂解反应平衡正向移动。此外,由于乙烷的CL-ODH过程无需引入气态氧,不仅消除了对空气分离和氧气共进料的需求,且抑制了乙烷的深度氧化^[5-7]。



CL-ODH的核心在于高活性和高选择性的氧载体的开发。NiO表面上丰富的亲电氧物种使其具有很强的C—H键活化性能,因此镍基材料具有优良的烷烃活化能力,同时也是一种潜在的低温乙烷ODH催化剂^[8]。然而,纯NiO作为催化剂,容易导致乙烷和乙烯的过氧化,从而对乙烯表现出较低的选择性^[9]。Heracleous等^[10]通过乙烷ODH实验表明,NiO与高价金属氧化物混合能够提高乙烯选择性。这是由于高价阳离子充当电子供体,降低了正空穴(h⁺)的浓度,使非选择性的亲电氧物种浓度减少。铁基材料由于具有良好的氧化还原特性以及与镍相似的半径,使其成为产生Ni-Fe混合氧化物的良好候选物。Hurtado等^[11]合成了负载于γ-Al₂O₃的Ni-Fe基催化剂,研究表明Fe³⁺能够抑制非化学计量Ni³⁺的形成并且减少了亲电氧物种,从而获得了90%~93%的乙烯选择性。Yan等^[12]认为Ni-FeO_x界面是氧化脱氢途径的潜在活性位点,其中铁氧化物在控制乙烯选择性中起到主要作用。通常情况下,高价阳离子与NiO形成

强键合的M₁—O—M₂及扩散性较低的氧物种,从而能够适当地裂解C—H键并选择性的转化乙烷^[13],但是这也是以降低反应性为代价的,从而需要更高的反应温度来激发CL-ODH过程。因此在相对较低的反应温度(≤650℃)实现相对较高的乙烯产率仍具有挑战性。

目前有少量关于Ni—Fe基催化剂在乙烷ODH过程中应用的相关研究,然而对于其在乙烷CL-ODH过程中性能研究尚未报道。本文制备了负载于H-ZSM5分子筛上的Ni-Fe基氧载体,探究了其在乙烷CL-ODH过程中反应性能。通过与单一金属氧载体对比,考察了混合双金属对于氧载体反应性和选择性的影响。此外,结合XRD、SEM、XPS及C₂H₆-TPR等表征技术,分析了氧载体的物理化学性质与其反应活性和选择性的相关性。

1 实验部分

1.1 试剂

本实验所用的试剂均为分析纯,均未进一步纯化。六水合硝酸镍(Ni(NO₃)₂·6H₂O)及九水合硝酸铁(Fe(NO₃)₃·9H₂O)购于国药集团化学试剂公司,H-ZSM5分子筛(Si/Al为38)购于南开大学催化剂厂。

1.2 催化剂制备

本文所用的氧载体均采用初湿浸渍法进行制备,具体操作过程如下:首先,将H-ZSM5(38)分子筛放入马弗炉中于550℃恒温6h进行干燥以备用。其次,将干燥后的分子筛在110℃下干燥1h,冷却至室温,称取1g置于烧杯中,缓慢滴加水直至刚刚浸湿,在室温下静置2h后称量质量,计算出该分子筛的吸水率。随后,根据吸水率计算出所需去离子水量,将化学计量的Ni(NO₃)₂·6H₂O及Fe(NO₃)₃·9H₂O溶解于去离子水中,超声震荡均匀后,滴加在分子筛上((Ni+Fe)/分子筛=4%:96%(质量分数))并在超声波作用下处理6h。在室温下放置12h后,所得材料放入烘箱中分别在60℃及120℃干燥12h,最后在马弗炉中于750℃下煅烧6h,筛分为40~60目(0.25~0.45mm)的颗粒以备用。其中,不同原子比(Fe/Ni为4:1、3:1、2:1、1:1、1:2及1:3)的分子筛氧载体标记为xFe_yNi-H。为作对比,通过上述过程制备只有Ni(NO₃)₂·6H₂O或只有Fe(NO₃)₃·9H₂O浸渍的H-ZSM5分子筛氧载体,分别标记为Ni-H及Fe-H。

1.3 氧载体性能测试

乙烷CL-ODH实验在常压下的固定床反应器中

进行. 固定床反应器为内径 1/8 英尺, 外径 1/4 英尺的 U 形石英管, 该反应管放置在一个电加热炉内, 其反应区温度通过一个 K-型热电偶和温度控制器来控制. 在每次实验中, 将 0.2 g (40 ~ 60 目) (0.25 ~ 0.45 mm) 的氧载体颗粒加入到 U 型管反应器中. 为避免反应气体在空白区 (无氧载体区) 中的停留时间过长, 在反应器两端未被氧载体占据的区域填入颗粒大小为 16 目 (1.0 ~ 1.5 mm) 的 α - Al_2O_3 颗粒, 并在氧载体和 α - Al_2O_3 颗粒结合处填入石英棉以避免二者掺混. 反应前, 氧载体在 Ar 氛围中以 10 °C/min 升温至反应温度, 随后在该温度下保持 20 min. 在未特殊说明的情况下, 在还原步骤中, 使用 25% $\text{C}_2\text{H}_6/\text{Ar}$ 以 6 000 h^{-1} 的空速 (GHSV) 将氧载体还原 1.5 min. 在氧化步骤中, 使用 25% O_2/Ar 对氧载体进行 5 min 的持续氧化. 在两个步骤之间, 使用 Ar 流吹扫反应器 5 min, 以防止气体混合. 此外, 在不同的空速工况下进行实验时, 保持每次通入的乙烷流量不变 (10 mL/min), 6 000 h^{-1} 的空速对应于 40 mL/min 的总流量. 为保证实验稳定可靠, 每组实验均进行 3 次重复验证并取平均值, 重复进行实验的结果均在图中标注了误差棒.

进行了乙烷与氧气的共进料实验, 以探究氧载体表面晶格氧的作用. 首先将 U 型管反应器升高至 650 °C 并保持 20 min, 然后将气体切换至 25% $\text{O}_2/25\% \text{C}_2\text{H}_6/\text{Ar}$ (40 mL/min), 并保持到产生的气体产物组成没有明显变化. 此外, 在 650 °C 下进行 24 次循环评估氧载体的稳定性, 还原、再氧化及吹扫步骤的持续时间设定为 1.5 min、5 min 及 5 min, 使用 0.4 g 氧载体以防止氧载体损耗, 因此空速设置为 3 000 h^{-1} .

所有实验的气体产物通过在线质谱进行检测, 依据不同气体荷质比 m/z 的差异鉴定气体种类并以 Ar 为内标定量分析, 以计算各气态产物流量及体积量. 根据碳平衡计算, 乙烷转化率 $R_{\text{C}_2\text{H}_6}$ 、含碳产物选择性 S 以及乙烯产率 $Y_{\text{C}_2\text{H}_4}$ 分别使用以下公式 (1) ~ (3) 进行计算, 其中所有含碳产物均归一化为 C_2 , 公式中的 $V(X)$ 表示为产物中所含的含碳物种的总体积.

$$R_{\text{C}_2\text{H}_6} = 1 - \frac{V_{\text{C}_2\text{H}_6}}{V_c} \times 100\% \quad (1)$$

$$S = \frac{V_x}{V_c - V_{\text{C}_2\text{H}_6}} \times 100\% \quad (2)$$

$$Y_{\text{C}_2\text{H}_4} = R_{\text{C}_2\text{H}_6} \times S_{\text{C}_2\text{H}_4} \quad (3)$$

式中: V_c 为含碳产物的总体积; $V_{\text{C}_2\text{H}_6}$ 为乙烷的体积; $S_{\text{C}_2\text{H}_4}$ 为 C_2H_4 的选择性.

1.4 表征分析

粉末 X 射线衍射分析 (XRD) 使用荷兰帕纳科公司生产的 Empyrean X 射线衍射仪, 扫描角度 2θ 区间为 10° ~ 90°, 扫描速率为 10°/min. X 射线光电子能谱 (XPS) 由 Thermo Fisher ESCALAB 250 Xi 分析仪获得, 碳校准通过 C1s 扫描完成, 参考峰值为 284.8 eV. 环境扫描电镜 (ESEM) 图像和能量色散图谱 (EDS) 在荷兰 FEI 公司生产的 Quanta 200 仪器上获得. 傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 表征在 Thermo Scientific Nicolet iS50 R 上获得.

乙烷程序升温实验 (C_2H_6 -TPR) 在如前所述的 U 型固定床反应器中进行. 气体流量为 10% $\text{C}_2\text{H}_6/\text{Ar}$ (总流量为 10 mL/min). 具体过程为: 首先将氧载体在 Ar 氛围中以 10 °C/min 的速率升温至 250 °C 并保持 10 min, 随后以 5 °C/min 的升温速率缓慢升温至 750 °C, 使用在线质谱仪对气体产物进行监测.

2 结果与讨论

2.1 氧载体性能测试

2.1.1 Fe/Ni 比例影响

首先, 通过等温实验对不同 Fe/Ni 比例的氧载体在乙烷 CL-ODH 反应过程中的性能进行了评估, 在反应温度为 650 °C, 空速为 6 000 h^{-1} 时, 乙烷转化率、乙烯选择性及乙烯产率如图 1 所示, 所有实验的碳平衡计算结果在 93% ~ 97% 范围内. 由图可知, 当负载活性相全为 Fe_2O_3 时, 氧载体具有 9.15% 的低乙烷转化率以及 70.46% 的高乙烯选择性, 乙烯产率为 6.45%. 而当负载活性相皆为 NiO 时, 氧载体具有 78.62% 的高乙烷转化率以及 0.84% 的低乙烯选择性, 乙烯产率仅为 0.66%, 乙烷转化产物中含有大量 CH_4 以及积碳. 通过改变 Fe/Ni 比例, 可以调节 C_2H_4 的选择性及乙烷的转化率. 当 Fe/Ni 比例逐渐降低时, 乙烯选择性逐渐降低, 由 92.21% 降低至 0.83%, 而 CH_4 及积碳的选择性逐渐上升. 同时, 乙烷的转化率也从 17.72% 提高至 58.21%. 其中, Fe/Ni 比例为 4 : 1 时氧载体表现出了最高的乙烯选择性及乙烯产率, 分别为 92.21% 及 16.34%.

实验结果表明, 由于 Ni 位点是负责乙烷活化的位点, 当 Ni 含量增多时, 氧载体对于乙烷的反应活性逐渐增强, 因此乙烷转化率逐渐上升. 然而, 由于 NiO 对于 C—H 键的活化性能过强, 从而极易导致乙烷的过氧化. 此外, 由于 Ni 元素具有未被完全占据的 d 轨道, 从而使得乙烷部分氧化产生的乙烯倾向于强吸附于 Ni 活性位点上, 从而进一步被过氧化^[14].

因此, 积碳的生成也随着 Ni 含量的增多逐渐增多, 这也将使得活性位点逐渐被覆盖从而失活. 由于 Ni-H 在乙烷 CL-ODH 过程中表现出了优异的反应活性及较差的乙烯选择性, 而 Fe-H 则具有较差的反应活性及较高的乙烯选择性, 因此推断 Ni-Fe 双金属氧载体反应性能及乙烯选择性的提高是源于 Fe 和 Ni 活性位点之间的相互协同作用导致的, 这也与以往文献的研究结果一致^[12].

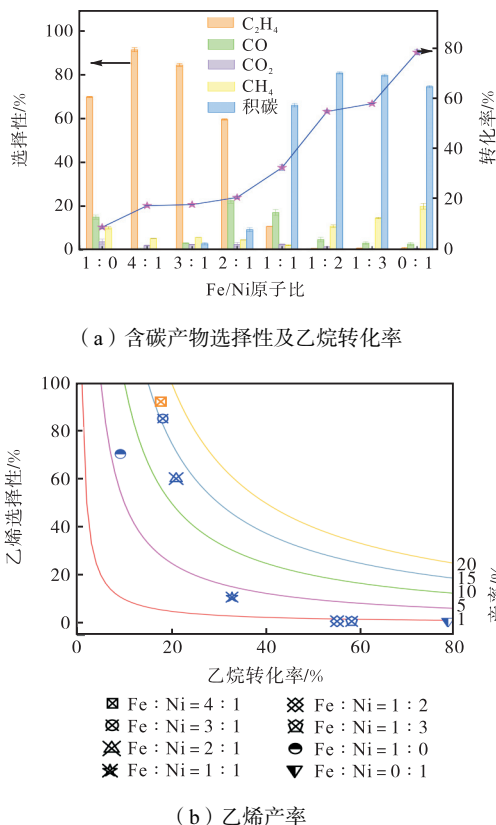


图 1 不同氧载体在乙烷 CL-ODH 中的反应性能 (反应温度为 650 °C, 空速为 6 000 h⁻¹)

Fig.1 Redox testing of different oxygen carriers for ethane CL-ODH (Temperature 650 °C; GHSV 6 000 h⁻¹)

2.1.2 反应工况的影响

由上所述, 优选 Fe/Ni 比例为 4 : 1 的氧载体为研究对象, 探究了反应温度、反应空速 (GHSV) 及反应时间对其在乙烷 CL-ODH 过程中性能的影响. 由图 2(a) 可知, 随着温度的升高, 乙烷的转化率逐渐提高, 乙烯的选择性则主要呈现下降的趋势, 这与以往文献所证明的结论是一致的. 因为在更高的温度下, 乙烷的热裂解反应活性逐渐增强, 氧载体中的晶格氧活性也逐渐增强^[15]. 其中, 在 650 °C 时, 氧载体表现出了最高的乙烯选择性.

图 2(b) 为反应空速 (GHSV) 对 4 Fe1 Ni-H 乙烷 ODH 性能的影响结果. 由图可知, GHSV 的增加导致了乙烯选择性的增加, 但乙烷转化率略有下降. 这

是由于空速较高时, 气体停留时间减少, 使得乙烷与氧载体时间的接触时间减少, 导致了较低的乙烷转化率. 但与此同时, 由于过短的停留时间避免了乙烯产物的顺序燃烧, 因此规避了过氧化物的发生, 导致了较高的乙烯选择性^[16].

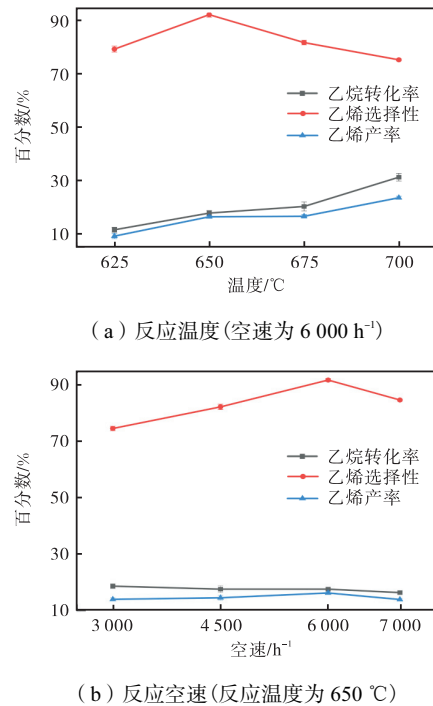


图 2 不同工况下 4 Fe1 Ni-H 在乙烷 CL-ODH 过程中的反应性能

Fig.2 Redox testing of 4 Fe1 Ni-H for ethane CL-ODH in different conditions

图 3 为在不同乙烷进气持续时间 (1 min、1.5 min 及 2 min) 的情况下, 4 Fe1 Ni-H 氧载体在乙烷 ODH 过程中产物的瞬时流速. 图中反应温度为 650 °C, 空速为 6 000 h⁻¹, 如图 3(a)、(b) 所示, 4 Fe1 Ni-H 氧载体在 1 min 和 1.5 min 的进气持续时间中表现出较高的乙烯选择性 (89.12% ~ 92.21%), 以及较低的 CO_x 选择性 (3.34% ~ 4.66%). 而当持续时间延长至 2 min 时 (图 3(c)), 在后期出现了明显的 CO 峰值, H₂ 流量逐渐上升, 使得乙烯的选择性降低至 81.95%. 推断为随着时间的延长, 反应后期重整反应逐渐占据上风, 乙烷反应生成了 CO 与 H₂. 同时, 积碳现象也逐渐明显, 这是由于乙烷及吸附的乙烯发生过氧化. 此外, 可以发现在反应初期, 4 Fe1 Ni-H 氧载体氧物种多为非选择性氧物种, 因此在还原阶段产生了少量 CO₂. 非选择性氧物种反应完毕后, 随着 ODH 反应的进行, 剩余的选择性氧物种使得乙烯的选择性逐渐提高.

2.1.3 共进料实验

为了说明氧载体表面晶格氧的作用, 在装有氧载

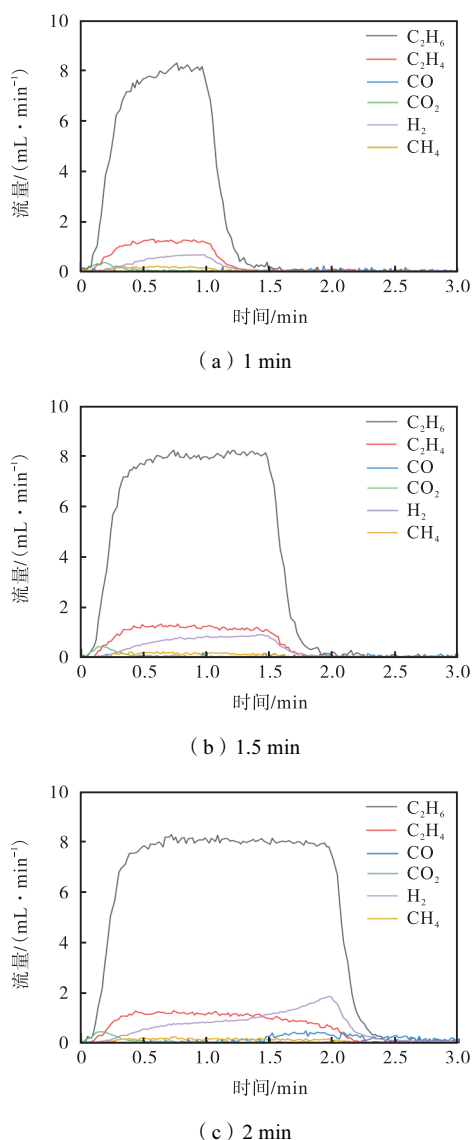


图3 乙烷进气时间对4Fe1Ni-H在乙烷CL-ODH过程中的反应性能的影响

Fig.3 Effect of C_2H_6 feeding duration on temporal yields of gaseous products during the reaction of C_2H_6 with 4Fe1Ni-H

体的情况下,进行了乙烷与氧气的共进料实验以与CL-ODH过程进行对比,见图4.图中进气组成为25% O_2 /25% C_2H_6 /Ar,总进气量为40 mL,反应温度为650 °C,空速为6000 h^{-1} .由图4可知,当同时通入乙烷与氧气时,乙烷转化率有了大幅度提升,由CL-ODH过程的17.72%增至62.24%.这是由于共进料时气态分子氧发挥了主要作用,相比于氧载体表面的晶格氧,其具有更高的活性,因此更易与乙烷反应.然而,乙烯的选择性仅为28.12%,与CL-ODH过程相差甚远.气态氧的更高活性使其更易与乙烷发生过氧化而不是部分氧化,因此产生了大量的 CO_x 以及积碳,降低了乙烯的产率.同时,由于共进料的条件,也使得产生的乙烯的分离更加困难.

由以上结果可知,CL-ODH过程不仅规避了共进料过程中乙烷与氧气共存产生的爆炸风险,也避免了更具活性的气态氧分子与乙烷的直接接触导致的过氧化.氧载体表面的晶格氧具有相对较弱的氧化活性,能够部分氧化乙烷以产生乙烯,表明化学链过程应用于乙烷氧化脱氢过程的优越性.

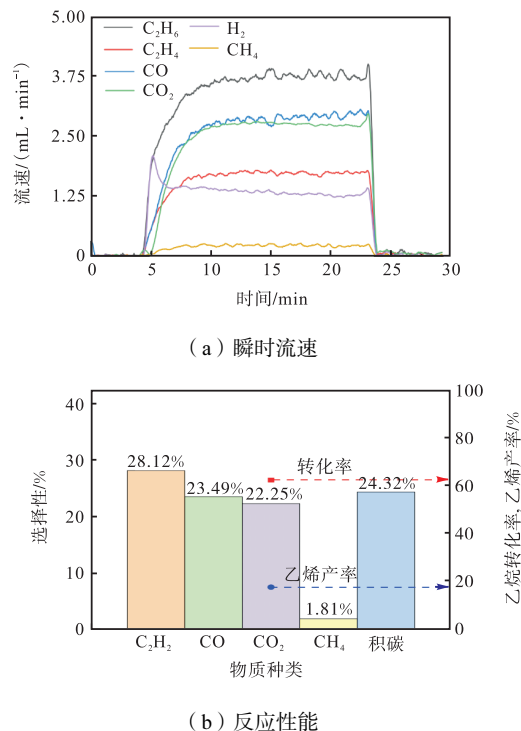


图4 乙烷与氧气共进料实验

Fig.4 The C_2H_6 and O_2 cofeeding experiment

2.1.4 长周期循环测试

氧载体的优异稳定性和可回收性对于化学链过程中的多次氧化还原循环至关重要.因此,对4Fe1Ni-H氧载体在650 °C和3000 h^{-1} 进行了24个连续的氧化还原循环测试,反应结果如图5所示.图中反应温度为650 °C,样品质量为0.4 g,空速为3000 h^{-1} ,在24个循环过程中,乙烷转化率在22.09%~26.13%的范围内略有波动,而乙烯的选择

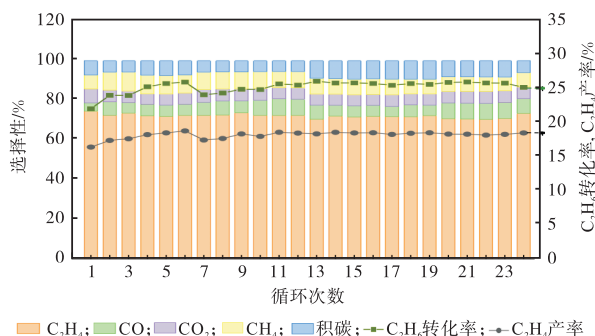


图5 4Fe1Ni-H长周期氧化还原循环

Fig.5 Long-term redox cycle tests over 4Fe1Ni-H

性保持在 70.39% ~ 74.49% 范围内, 24 次循环后产率没有显著下降. 此外, 可以发现随着反应的进行, 乙烷的转化率出现了先上升后趋于平稳的趋势, 因此在循环过程中, 氧载体出现了反应活性的激活现象, 并在随后的反应过程中保持性能稳定, 几乎没有显著的失活现象.

2.2 氧载体表征分析

2.2.1 XRD 表征

制备的 Fe-H、Ni-H、4Fe1Ni-H 及处理后的 H-ZSM5(38) 分子筛样品的 XRD 图谱如图 6(a) 所示. 所有样品均出现了 HZSM-5 的 MFI 型沸石特征衍射峰 (2θ 为 7.96° 、 8.83° 、 23.18° 、 23.99° 、 24.45°), 其中清晰尖锐的峰表明所有样品的高结晶度^[17]. 由图可知, Fe-H 及 4Fe1Ni-H 样品的表面有少量 Fe_2O_3 存在, 说明 Fe_2O_3 以负载的形式分散于分子筛表面, 而所有含 Ni 样品中均为检索到 NiO 相. 图 6(b) 为所有样品在 2θ 为 $21.5^\circ \sim 23.5^\circ$ 的 XRD, 发现除了 Fe-H 以外, 含 Ni 样品相对于原始分子筛都发生了小角度的偏移, 说明 Ni^{2+} 掺入了分子筛的骨架之中. 这是由于 Ni^{2+} (0.0069 nm) 的半径大于 Al^{3+} (0.00535 nm) 或 Si^{4+} (0.004 nm) 的半径, 导致了晶格常数的增加^[18]. 此外, 可以发现 4Fe1Ni-H 的衍射峰变得更宽更低, 表明部分 Ni 掺入骨架后, 分子筛结构出现略微坍塌, 导致结晶度降低^[19]. 而 Ni-H 的衍射峰则变得更为尖锐. 由于 Ni 物种含量较多, 只有部分掺入分子

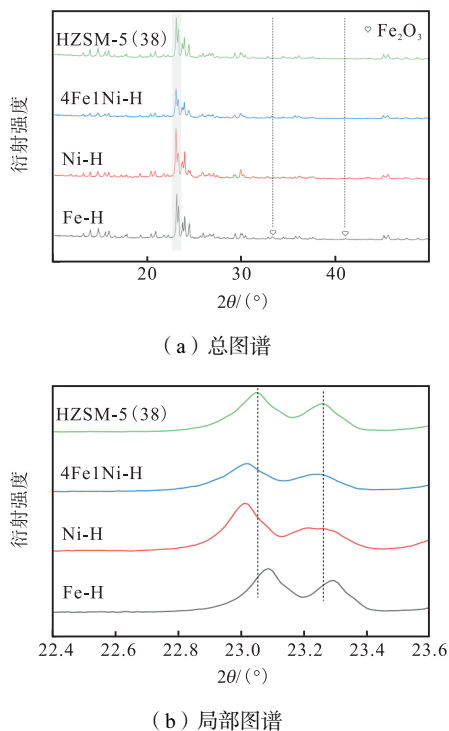


图 6 不同氧载体的 XRD 图谱

Fig.6 XRD analysis of different oxygen carriers

筛骨架. 但 XRD 图谱中并未检测到明显的 NiO 相, 因此其余 Ni 物种以 NiO 小颗粒的形式分散在分子筛表面, 使得分子筛结晶度强. 根据上述结果, 推断分子筛内部的 Ni 物种对于乙烷转化有积极的影响, 而分散在表面的 Fe 物种有利于乙烷的部分氧化而不是过度氧化.

2.2.2 FTIR 表征

图 7 为 Fe-H、Ni-H、4Fe1Ni-H 及处理后的 H-ZSM5(38) 分子筛样品的红外谱图. 由图可知, 所有样品在 1216 cm^{-1} 、 1062 cm^{-1} 以及 810 cm^{-1} 处出现了较强的吸收峰, 均为 ZSM-5 型分子筛的特征骨架振动峰^[20]. 其中, 810 cm^{-1} 归属于 TO4 四面体的振动峰, 1062 cm^{-1} 及 1216 cm^{-1} 归属为 Si—O—Si 键的对称及非对称伸缩振动峰. 值得注意的是, 含镍样品的非对称伸缩振动区域 ($1250 \sim 900\text{ cm}^{-1}$) 与原始分子筛相比明显宽化, 表明 Ni 物种掺入了分子筛骨架中, 这可以解释为掺杂引起的无序和成分波动打破了平移不变性. 此外, Ni 物种的掺杂对骨架硅的振动产生了扰动作用, 使得含镍样品的所有特征峰均相对于原始分子筛向低波数移动, 该结果与 XRD 结果一致.

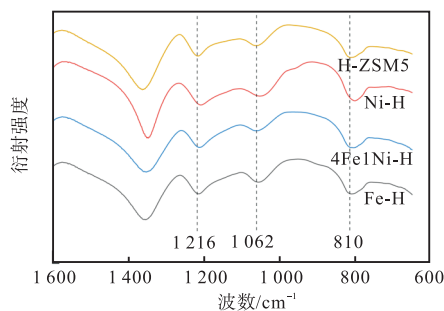


图 7 不同氧载体的 FTIR 图谱

Fig.7 FTIR spectra of different oxygen carriers

2.2.3 FTIR 表征

为研究氧载体在不同温度区间反应性能的差异及 ODH 反应途径, 进行了乙烷程序升温还原实验 (C_2H_6 -TPR), 结果如图 8 所示. 图中, 温度区间为 $250 \sim 750\text{ }^\circ\text{C}$, 升温速率为 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 还原阶段进气为 $4\text{ mL}/\text{min } C_2H_6 + 36\text{ mL}/\text{min } Ar$. 如图 8(a) 所示, 乙烷与 Ni-H 氧载体的反应在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 左右产生了极少量的乙烯, 证明 NiO 基材料的低温 ODH 活性. 但是随着温度逐渐上升, 气态产物中逐渐生成少量 CH_4 及 CO . 由于 H_2 产量明显高于与其对应的含碳气态产物, 说明 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 以后, 乙烷在与 Ni-H 氧载体的反应过程中逐渐转化为大量积碳, 这也对应于先前等温实验中 Ni-H 氧载体较低的乙烯选择性.

如图 8(b)所示,乙烷与 Fe-H 氧载体的反应在 600 °C 左右开始产生乙烯. 随着温度的逐渐升高,氧载体表面的选择性氧物种逐渐消耗完毕. “二次反应”发生在 650 °C 左右,气态产物中逐渐出现 CO 及 CH₄. 而由图 8(c)可知,乙烷与 4Fe1Ni-H 氧载体的起始反应温度大概在 500 °C 左右,且与 Fe-H 氧载体对比,其反应产生的乙烯的流量及体积量更大,乙烷的转化量也更多. 这与先前的实验结果一致,表明 Ni 物种的加入提高了氧载体的乙烷转化率,而 Fe 物种的加入减弱了 Ni 物种表面的非选择性氧物种,从而提高了乙烯的选择性. 因此,4Fe1Ni-H 氧载体相对较高的乙烷反应活性和乙烯选择性归因于 Ni 与 Fe 物种的协同作用.

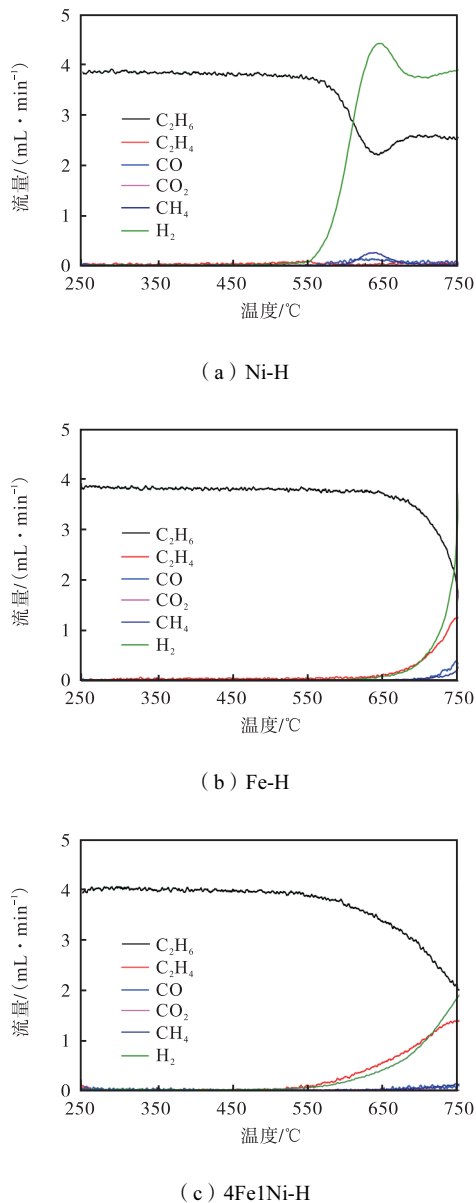
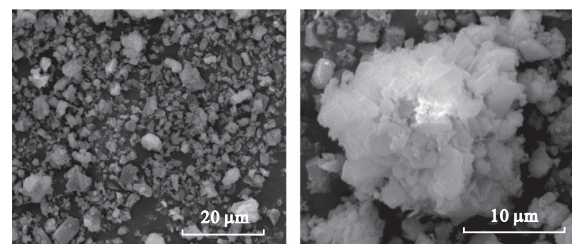


图 8 不同氧载体的 C₂H₆-TPR

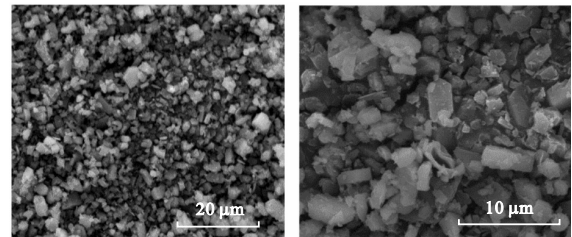
Fig.8 Ethane TPR tests over different oxygen carriers

2.2.4 ESEM-EDS 表征

为探究氧载体的稳定性及氧化还原循环对氧载体微观结构的影响,对新鲜氧载体以及经过 24 次长循环后氧载体进行了环境电子扫描显微镜 (ESEM-EDS) 表征分析,测试结果如图 9 所示. 如图 9(a)、所示,新鲜 4Fe1Ni-H 氧载体具有分级结构的块状形态 (由较小的立方板堆叠形成的较大聚集颗粒). 由于制备方法为初湿浸渍法,因此所获得的颗粒较大,并且颗粒大小较不均匀. 如图 9(b)所示,在 24 次氧化还原循环后,氧载体的颗粒变小,表面片状结构逐渐坍塌烧结,在表面形成球状颗粒.



(a) 新鲜样品

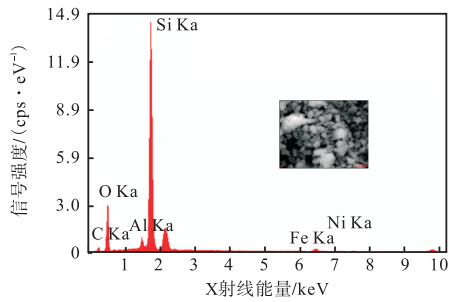


(b) 24 次循环后样品

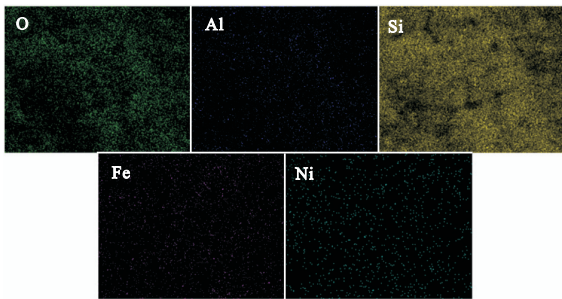
图 9 4Fe1Ni-H 的 ESEM 图像

Fig.9 ESEM images of 4Fe1Ni-H

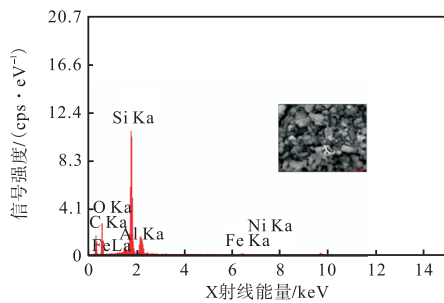
此外,由图 10(a)及 10(c)可知,新鲜氧载体中 Fe/Ni 原子比大概为 3.33,与所制备的化学计量接近,证明了制备方法的准确性,此外 Si/Al 原子比接近于 19.59. 24 次氧化还原循环后,Fe/Ni 原子比与 Si/Al 原子比分别为 3.07 及 18.83,证明在循环过程中,各元素的占比基本保持不变. 但根据结果可知,随着循环过程的进行,氧载体逐渐出现磨损破碎等现象,使得元素总量减少. 同时,据图 10(b)及 10(d)可知,在新鲜氧载体中,Fe 及 Ni 元素均匀分布或嵌入于分子筛表面,并且反应后元素也未发生偏析现象,各元素分布依旧较为均匀. 由上述结果可知,虽然随着反应的进行氧载体逐渐损失,但是所制备的 4Fe1Ni-H 氧载体具有十分稳定的化学性质,在 24 次氧化还原循环过程中保持了较为优异的活性.



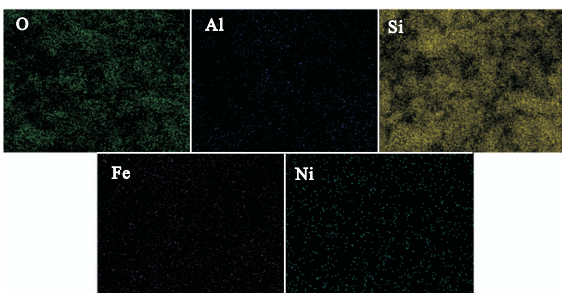
元素	质量分数/%	原子百分数/%
C	14.57	24.23
O	30.52	38.10
Al	2.38	1.76
Si	48.49	34.48
Fe	3.06	1.10
Ni	0.98	0.33



(a) 新鲜样品



元素	质量分数/%	原子百分数/%
C	45.35	59.54
O	24.38	24.03
Al	1.37	0.80
Si	26.83	15.06
Fe	1.54	0.43
Ni	0.005 3	0.14



(b) 24次循环后样品

图 10 4Fe1Ni-H 的 EDS 分析及元素分布

Fig.10 EDS and elemental distribution of 4Fe1Ni-H

3 结论

利用初湿浸渍法制备了不同 Fe/Ni 原子比例的分子筛负载型氧载体,并用于乙烷 CL-ODH 反应过程中. 通过等温实验、工况验证以及长周期循环实验对其进行了性能评估,并通过 XRD、FTIR、ESEM-EDS 及 C₂H₆-TPR 对其性能进行了表征. 结论如下:

(1)随着 Fe/Ni 比例的降低,氧载体的乙烷活性逐渐增强,但乙烯选择性逐渐降低. 其中,优选的 4Fe1Ni-H 氧载体具有优异的乙烷 ODH 性能,在 650 °C 时的乙烷转化率、乙烯选择性及乙烯产率分别为 17.72%、92.21%以及 16.34%.

(2)乙烷与氧气的共进料实验表明,CL-ODH 过程规避了氧气与乙烷的直接接触,因此避免了活性气态分子氧对乙烷的过氧化,而 4Fe1Ni-H 氧载体表面弱氧化活性的晶格氧大大提高了乙烯的选择性.

(3)长周期氧化还原循环实验表明,4Fe1Ni-H 氧载体具有优异的稳定性,在 24 次长周期氧化还原循环过程中保持较为优异的反应活性. ESEM-EDS 表征结果表明,在循环过程后,氧载体发生了磨损破碎,但是表面元素并未发生偏析.

(4)XRD 及 FTIR 结果表明,Ni 物种进入了分子筛骨架中,Fe 物种均匀地分散在分子筛表面. 前者负责乙烷转化,后者负责选择性产生乙烯,二者的协同作用使得氧载体相对于纯相负载分子筛氧载体具有更高的乙烷转化率和乙烯选择性.

参考文献

- [1] Melnikov D P, Novikov A A, Glotov A P, et al. Dehydrogenation of light alkanes (A review) [J]. *Petroleum Chemistry*, 2022, 62(9): 1027-1046.
- [2] Jeong M H, Sun J, Han G Y, et al. Successive reduction-oxidation activity of FeO_x/TiO₂ for dehydrogenation of ethane and subsequent CO₂ activation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 270: 118887.
- [3] Wang J, Liang X, Xing Z, et al. Ce-doped LaMnO₃ redox catalysts for chemical looping oxidative dehydrogenation of ethane[J]. *Catalysts*, 2023, 13(131): 1-14.
- [4] Neal L M, Yusuf S, Sofranko J A, et al. Oxidative dehydrogenation of ethane: A chemical looping approach[J]. *Energy Technology*, 2016, 4(10): 1200-1208.
- [5] Tian X, Zheng C, Zhao H. Ce-modified SrFeO_{3-δ} for ethane oxidative dehydrogenation coupled with CO₂ splitting via a chemical looping scheme[J]. *Applied Ca-*

- talysis B: Environmental*, 2022, 303: 120894.
- [6] Gao Y, Wang X, Liu J, et al. A molten carbonate shell modified perovskite redox catalyst for anaerobic oxidative dehydrogenation of ethane[J]. *Science Advances*, 2020, 6(17): eaaz9339.
- [7] Li M, Gao Y, Zhao K, et al. Mg-doped $\text{La}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeCoO}_6$ for anaerobic oxidative dehydrogenation of ethane using surface-absorbed oxygen with tuned electronic structure[J]. *Fuel Process Technology*, 2021, 216: 106771.
- [8] Ivan Ş-B, Urdă A, Marcu I-C. Nickel oxide-based catalysts for ethane oxidative dehydrogenation: A review[J]. *Comptes Rendus Chimie*, 2022, 25(S3): 119-152.
- [9] López Nieto J M, Solsona B, Grasselli R K, et al. Promoted NiO catalysts for the oxidative dehydrogenation of ethane[J]. *Topics in Catalysis*, 2014, 57(14): 1248-1255.
- [10] Heracleous E, Lemonidou A A. Ni-Me-O mixed metal oxides for the effective oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene – Effect of promoting metal Me[J]. *Journal of Catalysis*, 2010, 270(1): 67-75.
- [11] Hurtado Cotillo M, Unsihuay D, Santolalla-Vargas C E, et al. Catalysts based on Ni-Fe oxides supported on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ for the oxidative dehydrogenation of ethane[J]. *Catalysis Today*, 2020, 356: 312-321.
- [12] Yan B H, Yao S Y, Kattel Q, et al. Active sites for tandem reactions of CO_2 reduction and ethane dehydrogenation[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2018, 115(33): 8278-8283.
- [13] Wang Y, Hu P, Yang J, et al. C-H bond activation in light alkanes: A theoretical perspective[J]. *Chemical Society Reviews*, 2021, 50(7): 4299-4358.
- [14] Gärtner C A, VanVeen A C, Lercher J A. Oxidative dehydrogenation of ethane: Common principles and mechanistic aspects[J]. *ChemCatChem*, 2013, 5(11): 3196-3217.
- [15] Wang S, Murata K, Hayakawa T, et al. Oxidative dehydrogenation of ethane over zirconia-supported lithium chloride catalysts[J]. *Chemical Engineering & Technology*, 2000, 23(12): 1099-1103.
- [16] Tian X, Zheng C, Li F, et al. Co and Mo Co-doped Fe_2O_3 for selective ethylene production via chemical looping oxidative dehydrogenation[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2021, 9(23): 8002-8011.
- [17] Li J, Zhao M, Zhang M, et al. NO_x reduction by CO over Fe/ZSM-5: A comparative study of different preparation techniques[J]. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 2020, 18(2): 2019-0063.
- [18] Li Y, Niu S, Hao Y, et al. Role of oxygen vacancy on activity of Fe-doped SrTiO_3 perovskite bifunctional catalysts for biodiesel production[J]. *Renewable Energy*, 2022, 199: 1258-1271.
- [19] 刘 林. 改性 HZSM-5 分子筛用于丙烷 CO_2 耦合脱氢性能研究[D]. 宁夏: 宁夏大学化学化工学院, 2022. Liu Lin. Study on the Properties of Modified HZSM-5 Molecular Sieve for CO_2 Coupling Dehydrogenation of Propane[D]. Ningxia: School of Chemistry and Chemical Engineering, Ningxia University, 2022(in Chinese).
- [20] 邢 普, 张瑞珍, 温少波, 等. Zn 改性对 HZSM-5 分子筛液化气芳构化性能的影响[J]. 天然气化工, 2016, 41(6): 62-65. Xing Pu, Zhang Ruizhen, Wen Shaobo, et al. LPG aromatization over zinc-modified HZSM-5 molecular sieves[J]. *Natural Gas Chemical Industry*, 2016, 41(6): 62-65(in Chinese).