

学校编码: 10384
学号: 20520090153348

分类号____密级____
UDC_____

厦 门 大 学

博 士 学 位 论 文

丙烷临氧催化转化的模型催化研究

Model Catalytic Study of Propane Oxidation

郑燕萍

指导教师姓名: 万惠霖 教授

陈明树 教授

专 业 名 称: 物 理 化 学

论文提交日期: 2013 年 01 月

论文答辩时间: 2013 年 01 月

学位授予日期: 2013 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2013 年 01 月

A thesis submitted to Xiamen University for PhD Degree

Model Catalytic Study of Propane Oxidation

By Yanping Zheng

**Supervisor: Prof. Huilin Wan
Prof. Mingshu Chen**

State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces

College of Chemistry and Chemical Engineering

Xiamen University

January, 2013

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人:

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人：

年 月 日

摘要

丙烷催化转化一直以来都是人们研究的热点。无论是对其进行选择氧化脱氢制丙烯，还是将其完全氧化以提高其燃烧利用率和/或减少其直接排放对大气造成环境污染，都具有重要意义。

本论文首先考察了 3%Cs₂O/CeO₂-2CeF₃ 催化剂的制备方法、CeO₂ 的形貌、催化剂的焙烧气氛及 CeF₃ 水解等因素对丙烷氧化脱氢性能的影响。发现不同形貌 CeO₂ 具有不同的比表面积和粒径大小，其中比表面积大、粒径小的多面体 CeO₂ 和棒状 CeO₂ 对丙烷的转化率及丙烯收率都略优于立方体 CeO₂ 和商品 CeO₂，但反应产物仍以 CO₂ 为主；CeF₃ 在空气气氛中极易发生水解生成 CeO₂，而 Ar 气氛下焙烧 3%Cs₂O/CeO₂-2CeF₃ 催化剂可抑制 CeF₃ 的水解，且其丙烷转化率和丙烯选择性略高于空气气氛下焙烧的催化剂，但和早期的研究结果相比依然有很大的差距；CeF₃ 部分水解可得到 CeO_x-CeF₃ 混合相且较机械混合高温焙烧得到的 CeO₂-CeF₃ 混合相更加均匀，更有利于形成 F 离子分隔的 CeO_x 物相，且水解生成的 CeO_x 物相有可能不同于本文所考察的商品 CeO₂ 及水热合成法制得的 CeO₂，从而具有更佳的丙烷氧化脱氢活性，在较高温度 600 °C 时，可得到 44.1% 丙烷转化率，丙烯和乙烯选择性分别为 48.4% 和 24.9%，双烯（乙烯+丙烯）收率达 32.3%。

其次，通过在真空条件下获得清洁的金属钽表面，应用原位镜面反射红外吸收光谱，对氧化钽生成过程及金属钽表面不同氧化程度（即表面氧化钽和体相氧化钽）模型表面的丙烷氧化脱氢反应活性及产物选择性差异进行了初步探究。探究结果表明一定温度下，氧气氛中金属 Ta 片表面被氧化生成 TaO_x/Ta，并且随着反应温度的升高以及反应时间的增加，其氧化程度逐渐增加；金属 Ta 片表面反应初期原位生成的表面 TaO_x/Ta 对丙烷氧化脱氢表现出较高的丙烯选择性，而体相氧化钽对丙烯的选择性较差，表面 TaO_x/Ta 的高丙烯选择性可能是因为它对丙烯的进一步氧化活性较丙烷的氧化低。

最后，通过制备结构规整层层生长的 VO_x/Pt(111)模型表面，应用原位镜面反射红外吸收光谱（IRAS）及自行研设的普遍适用于模型催化反应产物分析的

高效进样系统，对不同覆盖度的 $\text{VO}_x/\text{Pt}(111)$ 模型催化剂表面的氧化还原性质及丙烷氧化性能进行了对比研究。研究发现 VO_x 对 $\text{Pt}(111)$ 催化剂上丙烷氧化性能的影响取决于反应温度和 VO_x 覆盖度，当反应温度较低时 ($<400\text{ K}$)，丙烷主要在 $\text{Pt}(111)$ 表面活化，此时丙烷转化速率随 VO_x 覆盖度的增加逐渐降低， VO_x 表现出抑制作用。当反应温度较高时 ($>400\text{ K}$)，丙烷转化速率随 VO_x 的增加出现先增加后降低，在覆盖度为 0.3 ML 时获得最佳丙烷反应性能。鉴于 VO_x 在 $\text{Pt}(111)$ 表面以二维模式生长，其 VO_x -Pt 界面周长随 VO_x 覆盖度的增加而增加，理想状况下在覆盖度约为 0.5 ML 时获得最大值，但由于 VO_x 随覆盖度增加可能出现聚集现象，因此界面周长最大值可能在覆盖度小于 0.5 ML 时出现。由丙烷氧化活性随覆盖度变化趋势与 VO_x 界面周长随覆盖度变化趋势相同推断 VO_x -Pt 界面是高丙烷氧化活性位。原位红外研究结果表明低于 1 ML 的 $\text{VO}_x/\text{Pt}(111)$ 的氧化还原性优于多层的 $\text{VO}_x/\text{Pt}(111)$ ，与 VO_x -Pt 界面是高丙烷氧化活性位推论相一致。 VO_x -Pt 界面的高丙烷氧化活性可能是由于 VO_x 上丙烷的吸附活化概率高于 O/Pt 表面，同时 Pt 表面高的活化分子氧能力可为被丙烷还原的 VO_x 提供活性氧。

关键词：丙烷氧化； CeO_2 - CeF_3 ；表面 TaO_x ； $\text{Pt}(111)$ ；钒氧化物膜；模型催化；IRAS；协同作用

Abstract

The selective oxidation, as well as catalytic combustion of propane, has been extensively studied for effective use of natural resource and for the elimination of pollutants emitted by automotive exhaust gases and power plants.

First part of this thesis, the effects of catalyst preparation methods for 3%Cs₂O/CeO₂-2CeF₃, the morphology of CeO₂, the calcination atmosphere and temperature, and the hydrolysis of CeF₃ on the performance of oxidative dehydrogenation of propane were investigated. The results show that the polyhedral and rod CeO₂ having larger surface area and smaller particle size displayed slightly higher propane conversion rate and propene yield than those for the cube and commercial CeO₂. Overall, CeO₂ mainly gives the product of CO₂. The calcination of the 3% Cs₂O/CeO₂-2CeF₃ catalysts in dry Ar suppresses the hydrolyzation of CeF₃ into CeO₂, resulting a better performance for oxidative dehydrogenation of propane (ODH). CeO_x-CeF₃ mixed phases obtained by partial hydrolysis of CeF₃ exhibit better performance for ODH than that of mechanical mixture, which may be principally related to the phase-phase interaction between fluoride and oxide. A total light olefin (propene + ethylene) selectivity of up to 73.3% at a propane conversion of 44.1% was achieved for the CeO₂-CeF₃ prepared by the hydrolysis of CeF₃ at 600 °C.

In second part of dissertation, a preliminary study of ODH on TaO_x/Ta model surfaces is presented. Using the infrared reflection-absorption spectroscopy (IRAS), the formation of TaO_x on the Ta surface can be measured. The results reveal that the Ta surface can be oxidized to TaO_x/Ta, which amount increases with increasing the reaction temperature and time. The catalytic performances for the ODH were examined at various reaction temperatures and oxidation times. The activities and selectivities of ODH are correlated with the formation of TaO_x. The high selectivity of propene on the fresh TaO_x/Ta can be attributed to a relative low reaction rate for propene oxidation.

In the third part, $\text{VO}_x/\text{Pt}(111)$, which was grown layer-by-layer and exhibited well-defined structure, was used as a model catalytic surface to study the intrinsic catalytic activity of Pt, as well as the effect of VO_x additive, for the oxidation of propane. A special sample system was designed to assure a reliable analysis of the trace amount of the model catalytic reaction products. The results show that the catalytic activities for C_3H_8 oxidation on the Pt(111) surface as adding VO_x were suppressed apparently under 400 K, but enhanced significantly at above 400 K. Maximum reaction rates were achieved at a VO_x coverage of about 0.3 ML at 423 and 473 K. The infrared reflection-absorption spectroscopy (IRAS) results show that the redox property of the unsaturated $\text{VO}_x/\text{Pt}(111)$ was much better than that of the saturated $\text{VO}_x/\text{Pt}(111)$. The results suggest that the co-existence of V and Pt on the surface, namely, the synergetic effects of V and Pt is the key factor corresponding to the improving the activation and oxidation of propane.

Key Words: Propane, Cerium oxide, Tantalum oxide, Platinum, Vanadia, Model catalysis, IRAS, Synergistic effects

目 录

摘 要	I
Abstract.....	III
第一章 绪论	1
1.1 丙烷选择氧化脱氢制丙烯	1
1.1.1 研究背景及意义.....	1
1.1.2 丙烷脱氢制丙烯.....	1
1.1.3 丙烷氧化脱氢反应机理及催化剂体系概述.....	3
1.1.3.1 丙烷氧化脱氢反应机理.....	3
1.1.3.2 丙烷氧化脱氢常用催化剂体系概述.....	6
1.2 丙烷催化燃烧	15
1.2.1 研究背景及意义.....	15
1.2.2 丙烷催化燃烧研究概述.....	15
1.3 模型催化研究	18
1.3.1 研究背景及意义.....	18
1.3.2 表面分析技术基本理论.....	19
1.3.3.1 俄歇电子能谱 (AES)	19
1.3.3.2 低能电子衍射 (LEED)	21
1.3.3.3 低能离子散射谱 (LEIS)	22
1.3.3.4 高分辨电子能量损失谱 (HREELS)	23
1.3.3.5 镜面反射红外吸收光谱 (IRAS)	24
1.4 论文构思与目的	25
1.5 论文组成与概要	27
参考文献	27
第二章 稀土氧化物-氟化物催化剂上丙烷氧化脱氢性能研究.....	42
2.1 引言	42
2.2 实验部分	42
2.2.1 主要试剂和仪器.....	42

2.2.2 催化剂的制备.....	44
2.2.2.1 不同形貌 CeO ₂ 的制备.....	44
2.2.2.2 3%Cs ₂ O/CeO ₂ -2CeF ₃ 催化剂的制备.....	44
2.2.2.3 CeF ₃ 部分水解制备 CeO ₂ -CeF ₃ 催化剂.....	44
2.2.3 催化剂的表征.....	45
2.2.3.1 X-射线粉末衍射 (XRD).....	45
2.2.3.2 低温 N ₂ 物理吸附 (BET).....	45
2.2.3.3 扫描电镜实验 (SEM).....	45
2.2.3.4 高分辨透射电子显微镜 (HR-TEM).....	46
2.2.4 催化剂反应性能评价装置及分析方法.....	46
2.2.4.1 催化剂反应性能评价装置.....	46
2.2.4.2 丙烷转化率及产物选择性计算方法.....	48
2.3 结果与讨论.....	48
2.3.1 3%Cs ₂ O/CeO ₂ -2CeF ₃ 催化剂制备重复性考察.....	48
2.3.2 不同形貌 CeO ₂ 的结构表征及丙烷氧化脱氢反应性能.....	50
2.3.3 不同气氛焙烧催化剂的结构表征及丙烷氧化脱氢反应性能.....	54
2.3.4 CeF ₃ 部分水解催化剂的结构表征及丙烷氧化脱氢反应性能.....	56
2.4 本章小结.....	60
参考文献.....	61
第三章 TaO_x/Ta 催化剂上丙烷高选择性生成丙烯的模型催化研究.....	62
3.1 引言.....	62
3.2 实验部分.....	63
3.2.1 原料与试剂.....	63
3.2.2 模型催化研究装置.....	63
3.2.3 催化剂的制备.....	64
3.2.4 催化剂的表征.....	65
3.2.4.1 AES 表征.....	65
3.2.4.2 IRAS 原位表征.....	65
3.2.5 催化反应性能评价系统及分析方法.....	65

3.2.5.1 原位反应池内模型催化反应性能评价系统.....	65
3.2.5.2 常规多相催化评价系统.....	67
3.2.5.3 数据分析方法.....	68
3.3 结果与讨论	69
3.3.1 IRAS 原位表征	69
3.3.2 原位反应池中清洁金属 Ta 片上丙烷氧化性能研究.....	72
3.3.3 模型 TaO _x /Ta 表面与 Ta ₂ O ₅ 的丙烷氧化脱氢性能比较	76
3.4 本章小结	80
参考文献	81
第四章 VO_x/Pt(111)模型催化剂上丙烷氧化性能研究	82
4.1 引言	82
4.2 实验部分	82
4.2.1 原料及试剂.....	82
4.2.2 超高真空系统描述.....	83
4.2.3 模型催化剂的制备.....	83
4.2.3.1 Pt(111)单晶样品表面的清洁.....	83
4.2.3.2 VO _x /Pt(111)模型表面的制备.....	84
4.2.4 模型催化剂的表征.....	84
4.2.4.1 俄歇电子能谱 (AES)	84
4.2.4.2 低能电子衍射 (LEED)	84
4.2.4.3 高分辨电子能量损失谱 (HREELS)	84
4.2.4.4 低能离子散射谱 (LEIS)	84
4.2.4.5 镜面反射红外吸收光谱表征 (IRAS)	84
4.2.5 催化反应性能评价及分析方法.....	85
4.3 结果与讨论	86
4.3.1 表征结果.....	86
4.3.1.1 VO _x /Pt(111)膜厚度的 AES 标定	86
4.3.1.2 VO _x /Pt(111)模型表面结构的 LEED 表征.....	87
4.3.1.3 VO _x /Pt(111)表面结构和振动性质的 HREELS 表征.....	88

4.3.2 VO _x /Pt(111)模型催化剂上丙烷氧化性能.....	90
4.3.3 VO _x /Pt(111)模型催化剂氧化还原性质的 IRAS 表征.....	91
4.3.4 讨论.....	92
4.4 本章小结	97
参考文献	98
第五章 总结与展望	103
博士期间发表论文目录	105
致 谢	105

厦门大学博硕士学位论文摘要库

Contents

Abstract in Chinese	I
Abstract	III
Chapter I General Introduction	1
1.1 Oxidative Dehydrogenation (ODH) of Propane to Propene	1
1.1.1 Background	1
1.1.2 Propane Dehydrogenation.....	1
1.1.3 Mechanism and Overview of ODH	3
1.1.3.1 Mechanism of ODH.....	3
1.1.3.2 Overview of ODH.....	6
1.2 Catalytic Combustion of Propane	15
1.2.1 Background	15
1.2.2 Overview	15
1.3 Model Catalytic Research	18
1.3.1 Background	18
1.3.2 Surface Analytic Technologies.....	19
1.3.3.1 Auger Electron Spectroscopy (AES)	19
1.3.3.2 Low Energy Electron Diffraction (LEED).....	21
1.3.3.3 Low Energy Ion Scattering Spectroscopy (LEIS)	22
1.3.3.4 High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy (HREELS)	
.....	23
1.3.3.5 Infrared Absorption Reflection Spectroscopy (IRAS).....	24
1.4 Conception and Purpose of the Thesis	25
1.5 Outline of the Thesis	27
References	27
Chapter II ODH of Propane on fluoride-containing rare earth-based	
 catalysts	42
2.1 Introduction.....	42
2.2 Experimental	42

2.2.1 Reagents and Instruments	42
2.2.2 Preparation of Catalysts	44
2.2.2.1 Preparation of CeO ₂	44
2.2.2.2 Preparation of 3%Cs ₂ O/CeO ₂ -2CeF ₃	44
2.2.2.3 Preparation of partially hydrolyzed of CeF ₃	44
2.2.3 Characterization of Catalysts	45
2.2.3.1 XRD	45
2.2.3.3 SEM	45
2.2.3.4 HR-TEM	46
2.2.4 Evaluation of Catalytic Performance	46
2.2.4.1 Reaction system	46
2.2.4.2 Calculation methods	48
2.3 Results and Discussion.....	48
2.3.1 3%Cs ₂ O/CeO ₂ -2CeF ₃	48
2.3.2 Characterizations and Performance of CeO ₂	50
2.3.3 Effects of Calcination	54
2.3.4 Partial hydrolysis of CeF ₃	56
2.4 Conclutions	60
References	61
Chapter III ODH of Propane on TaO_x/Ta.....	62
3.1 Introduction	62
3.2 Experimental	63
3.2.1 Materials and Reagents	63
3.2.2 Facility for Model Catalysis.....	63
3.2.3 Preparation of Model Surfaces.....	64
3.2.4 Characterization of TaO _x /Ta.....	65
3.2.4.1 AES	65
3.2.4.2 <i>In-situ</i> IRAS	65
3.2.5 Evaluation of Catalytic Performance	65
3.2.5.1 Reaction on Model Surfaces	65
3.2.5.2 Reaction on Powder Catalysts	67
3.2.5.3 Calculation Methods	68
3.3 Results and Discussion.....	69
3.3.1 <i>In-situ</i> IRAS characterizations	69
3.3.2 ODH Performance of TaO _x /Ta	72
3.3.3 Comparision of ODH Performance for TaO _x /Ta and Powder Ta ₂ O ₅ ...	76

3.4 Conclusions	80
References	81
Chapter IV Catalytic Oxidation of Propane on VO_x/Pt(111)	82
4.1 Introduction	82
4.2 Experimental	82
4.2.1 Materials and Reagents	82
4.2.2 Facility for Model Catalysis	83
4.2.3 Preparation of Model Catalysts	83
4.2.3.1 Cleanness of Pt(111)	83
4.2.3.2 Preparation of VO _x /Pt(111) model surface	84
4.2.4 Characterization of Catalysts	84
4.2.4.1 AES	84
4.2.4.2 LEED	84
4.2.4.3 HREELS	84
4.2.4.4 LEIS	84
4.2.4.5 IRAS	84
4.2.5 Evaluation of Catalytic Performance	85
4.3 Results and Discussion	86
4.3.1 Preparation and Characterization	86
4.3.1.1 Coverage of VO _x /Pt(111) Calibrated by AES	86
4.3.1.2 LEED Patterns	87
4.3.1.3 Structure and Vibration of VO _x /Pt(111) by HREELS	88
4.3.2 Catalytic Performance of Propane Oxidation on VO _x /Pt(111)	90
4.3.3 <i>In-situ</i> IRAS study of VO _x /Pt(111)	91
4.3.4 Promotion Effect of VO _x on Pt for Propane Oxidation	92
4.4 Conclusions	97
References	98
Chapter V Summary and Outlook	103
List of Publications	105
Acknowledgements	105

厦门大学博硕士学位论文摘要库

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库