

学校编码: 10384

分类号:

密级:

学 号: 9925049

UDC:

厦门大学理学硕士学位论文

乙烷氧化脱氢制乙烯  $\text{MX}_2$  ( $\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}; \text{X} = \text{F}, \text{Cl}$ ) 调变的  
稀土氧化物催化剂和反应活性氧物种的研究

袁 艳 萍

指导老师: 翁维正 教 授

万惠霖 教 授

申请学位级别: 硕 士

专业名称: 物理化学

论文提交日期: 2002.10

论文答辩日期: 2002.10

学位授予单位: 厦门大学

答辩委员会主席:

评阅人:

2002 年 10 月

A Dissertation Submitted to Xiamen University for M. S. Degree

**Study of  $\text{MX}_2$  (M= Sr, Ba; X= F, Cl) promoted rare earth oxide  
catalysts and the active oxygen species for oxidative  
dehydrogenation of ethane to ethylene**

By *Yanping Yuan*

Supervisor: **Prof. Weizheng Weng**

**Prof. Huilin Wan**

Department of Chemistry, Xiamen University

2002. 10

# 目 录

详细摘要	I
ABSTRACT	VI
第一章 前言	1
第一节 课题意义和研究背景	2
第二节 乙烷氧化脱氢反应催化剂体系	3
1.2.1 过渡金属基氧化物催化剂	3
1.2.2 碱土基氧化物催化剂	5
1.2.3 稀土基氧化物催化剂	7
1.2.4 其他催化剂体系	9
第三节 ODE 反应机理	10
1.3.1 heterogeneous-homogeneous 机理	10
1.3.2 酸碱反应机理	11
1.3.3 氧化还原反应机理	11
第四节 论文工作背景总述	12
参考文献	14
第二章 实验部分	17
第一节 试剂及规格	17
第二节 催化剂制备	17
2.2.1 混合研磨法制备常规催化剂	18
2.2.2 溶胶-凝胶法制备纳米催化剂	18
第三节 催化剂性能评价和计算方法	19
2.3.1 催化剂的性能评价	19
2.3.2 催化剂性能的计算方法	19
第四节 表征实验	21
2.4.1 X 射线粉末衍射 (XRD) 实验	21
2.4.2 X 光电子能谱 (XPS) 实验	21
2.4.3 比表面积 (BET) 实验	22
2.4.4 扫描电镜 (SEM) 和透射电镜 (TEM) 测试	22
2.4.5 程序升温脱附 (O <sub>2</sub> -和 CO <sub>2</sub> -TPD) 实验	22
2.4.6 原位共焦显微拉曼光谱 (Raman) 测试	22
第三章 催化剂的体相结构与表面组成	24
第一节 常规催化剂的 XRD 表征	24
3.1.1 La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , LaOX 和 MX <sub>2</sub> /La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (M=Sr, Ba; X=F, Cl) 催化剂 XRD 表征	24
3.1.2 Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , NdOX 和 MX <sub>2</sub> /Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (M=Sr, Ba; X=F, Cl) 催化剂的 XRD 表征	25
3.1.3 Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SmOX 和 MX <sub>2</sub> /Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (M=Sr, Ba; X=F, Cl) 催化剂的 XRD 表征	27
3.1.4 Ln <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , LnOX 和 MF <sub>2</sub> /Ln <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Ln=La, Nd, Sm; X=F, Cl; M=Sr, Ba) 催化剂的体相结构与组成	28
第二节 纳米催化剂的 XRD 表征	45

3.2.1 纳米 $\text{La}_2\text{O}_3$ , $\text{LaOCl}$ 和 $\text{MCl}_2/\text{La}_2\text{O}_3$ ( $\text{M}=\text{Sr}, \text{Ba}$ ) 催化剂的 XRD 表征	45
3.2.2 纳米 $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , $\text{NdOCl}$ 和 $\text{MCl}_2/\text{Nd}_2\text{O}_3$ ( $\text{M}=\text{Sr}, \text{Ba}$ ) 催化剂的 XRD 表征	45
3.2.3 纳米 $\text{Sm}_2\text{O}_3$ , $\text{SmOCl}$ 和 $\text{MCl}_2/\text{Sm}_2\text{O}_3$ ( $\text{M}=\text{Sr}, \text{Ba}$ ) 催化剂的 XRD 表征	45
3.2.4 讨论	51
第三节 催化剂表面组成	54
3.3.1 $\text{Sm}_2\text{O}_3$ , $\text{SmOF}$ , $\text{SrF}_2$ , $\text{BaF}_2$ , 20% $\text{MF}_2/\text{Sm}_2\text{O}_3$ ( $\text{M}=\text{Sr}, \text{Ba}$ ) 的 XPS 表征	54
3.3.2 $\text{SrCl}_2$ , $\text{BaCl}_2$ 及常规和纳米 $\text{Sm}_2\text{O}_3$ , $\text{SmOCl}$ , 20% $\text{MCl}_2/\text{Sm}_2\text{O}_3$ ( $\text{M}=\text{Sr}, \text{Ba}$ ) 的催化剂 XPS 表征	55
3.3.3 常规 $\text{Sm}_2\text{O}_3$ , $\text{SmOX}$ 和 20% $\text{MX}_2/\text{Sm}_2\text{O}_3$ ( $\text{M}=\text{Sr}, \text{Ba}$ ; $\text{X}=\text{F}, \text{Cl}$ ) 催化剂表面元素组成含量比较	56
第四节 小结	58
参考文献	59
第四章 催化剂的乙烷氧化脱氢 (ODE) 制乙烯性能评价	60
第一节 碱土金属氟化物和氯化物调变的稀土氧化物 ODE 性能	60
4.1.1 空白实验	60
4.1.2 碱土金属氟化物和氯化物的 ODE 性能	61
4.1.3 $\text{La}_2\text{O}_3$ , $\text{LaOF}$ 和 $\text{MF}_2/\text{La}_2\text{O}_3$ ( $\text{M}=\text{Sr}, \text{Ba}$ ) 催化剂的 ODE 性能	62
4.1.4 $\text{La}_2\text{O}_3$ , $\text{LaOCl}$ 和 $\text{MCl}_2/\text{La}_2\text{O}_3$ ( $\text{M}=\text{Sr}, \text{Ba}$ ) 催化剂的 ODE 性能	64
4.1.5 $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , $\text{NdOF}$ 和 $\text{MF}_2/\text{Nd}_2\text{O}_3$ ( $\text{M}=\text{Sr}, \text{Ba}$ ) 催化剂的 ODE 性能	67
4.1.6 $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , $\text{NdOCl}$ 和 $\text{MCl}_2/\text{Nd}_2\text{O}_3$ ( $\text{M}=\text{Sr}, \text{Ba}$ ) 催化剂的 ODE 性能	67
4.1.7 $\text{Sm}_2\text{O}_3$ , $\text{SmOF}$ 和 $\text{MF}_2/\text{Sm}_2\text{O}_3$ ( $\text{M}=\text{Sr}, \text{Ba}$ ) 催化剂的 ODE 性能	70
4.1.8 $\text{Sm}_2\text{O}_3$ , $\text{SmOCl}$ 和 $\text{MO}/\text{Sm}_2\text{O}_3$ , $\text{MCl}_2/\text{Sm}_2\text{O}_3$ ( $\text{M}=\text{Sr}, \text{Ba}$ ) 催化剂的 ODE 性能	70
4.1.9 讨论	73
第二节 碱土金属氯化物调变的稀土氧化物纳米催化剂的 ODE 性能	76
4.2.1 $\text{Ln}_2\text{O}_3$ , $\text{LnOCl}$ 和 $\text{MCl}_2/\text{Ln}_2\text{O}_3$ ( $\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}$ ; $\text{M}=\text{Sr}, \text{Ba}$ ) 纳米催化剂的 ODE 性能	76
4.2.2 $\text{Sm}_2\text{O}_3$ , $\text{SmOCl}$ 和 $\text{MO}/\text{Sm}_2\text{O}_3$ , $\text{MCl}_2/\text{Sm}_2\text{O}_3$ ( $\text{M}=\text{Sr}, \text{Ba}$ ) 纳米催化剂的 ODE 性能	79
4.2.3 纳米催化剂和常规催化剂的 ODE 性能比较	81
第三节 影响催化剂 ODE 性能的因素	88
4.3.1 空速对乙烷氧化脱氢性能的影响	88
4.3.2 温度对乙烷氧化脱氢性能的影响	89
4.3.3 制备方法对催化剂 ODE 性能的影响	89
4.3.4 催化剂的稳定性	91
第四节 小结	93
参考文献	94
第五章 催化剂的形貌和比表面积	95
第一节 催化剂的 SEM 和 STM 的表征	95
5.1.1 SEM 表征	95
5.1.2 TEM 表征	95

第二节	催化剂的比表面积	96
5.2.1	$\text{La}_2\text{O}_3$ , $\text{LaOX}$ 和 $\text{MX}_2/\text{La}_2\text{O}_3$ ( $\text{M}=\text{Sr}, \text{Ba}; \text{X}=\text{F}, \text{Cl}$ ) 常规催化剂的比表面积	96
5.2.2	$\text{Nd}_2\text{O}_3$ , $\text{NdOX}$ 和 $\text{MX}_2/\text{Nd}_2\text{O}_3$ ( $\text{M}=\text{Sr}, \text{Ba}; \text{X}=\text{F}, \text{Cl}$ ) 常规催化剂的比表面积	96
5.2.3	$\text{Sm}_2\text{O}_3$ , $\text{SmOX}$ 和 $\text{MO}/\text{Sm}_2\text{O}_3$ 和 $\text{MX}_2/\text{Sm}_2\text{O}_3$ ( $\text{M}=\text{Sr}, \text{Ba}; \text{X}=\text{F}, \text{Cl}$ ) 常规催化剂的比表面积	99
第三节	小结	
101		
第六章	稀土氧化物基催化剂的碱性和乙烷氧化脱氢反应活性物种的表征	116
第一节	催化剂碱性的 $\text{CO}_2$ -MS-TPD 表征	116
6.1.1	常规和纳米 $\text{Sm}_2\text{O}_3$ 催化剂的 $\text{CO}_2$ -MS-TPD 的表征	116
6.1.2	$\text{Sm-Sr}$ ( $\text{Ba}$ )- $\text{O-Cl}$ 系列催化剂的 $\text{CO}_2$ -MS-TPD 的表征	117
6.1.3	常规 $\text{Sm}_2\text{O}_3$ 和 $\text{BaF}_2$ 或 $\text{BaCl}_2$ 调变的 $\text{Sm}_2\text{O}_3$ 催化剂的 $\text{CO}_2$ -MS-TPD 的表征	119
6.1.4	讨论	119
第二节	乙烷氧化脱氢反应活性物种的表征	122
6.2.1	催化剂的 $\text{O}_2$ -MS-TPD 表征	123
6.2.1.1	常规和纳米 $\text{Sm}_2\text{O}_3$ 催化剂表面氧物种 $\text{O}_2$ -MS-TPD 的表征	123
6.2.1.2	常规和纳米 $\text{Sm}$ 系列催化剂表面氧物种 $\text{O}_2$ -MS-TPD 的表征	123
6.2.1.3	常规和纳米 $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 和 $20\% \text{BaCl}_2/\text{Nd}_2\text{O}_3$ 催化剂表面氧物种 $\text{O}_2$ -MS-TPD 的表征	127
6.2.2	催化剂的原位显微拉曼光谱的表征	127
6.2.2.1	纳米 $\text{Sm}_2\text{O}_3$ (立方) 的原位显微拉曼光谱表征	128
6.2.2.2	纳米 $20\% \text{BaCl}_2/\text{Sm}_2\text{O}_3$ 原位显微拉曼光谱表征	146
6.2.2.3	纳米 $\text{SmOCl}$ 原位显微拉曼光谱表征	150
6.2.2.4	纳米 $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 原位显微拉曼光谱表征	152
6.2.2.5	讨论	156
第三节	小结	157
参考文献		158
致谢		

# 第一章 前言

## 第一节 课题意义和研究进展

### 1.1.1 课题意义

乙烷是天然气、煤层气、油田气和炼厂气的重要成分，也是甲烷氧化偶联的主要产物之一。乙烯是重要的石油化工原料。与乙烷的高温裂解制乙烯相比，乙烷氧化脱氢（ODE）制乙烯是一条低能耗和更能有效的利用丰富的乙烷资源的途径。因此本课题的研究在实际应用方面具有重要的意义。

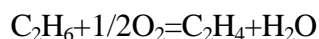
长期以来，工业上乙烷转化为乙烯主要通过 600-1000℃下的高温裂解来实现，反应方程式如下：



$$\Delta H_{1000}^{\circ} = 136.69 \text{ kJ/mol} \quad \Delta G_{1000}^{\circ} = 12.05 \text{ kJ/mol}$$

该裂解反应为吸热反应，而且受反应平衡的限制，乙烷转化率只有 40-60%，能耗也很高，所产生的低沸点产物如氢气、甲烷等使乙烯的分离和回收变得困难，费用昂贵。由于受反应平衡、工艺和设备材料的制约，本过程改进的余地也不大。

乙烷氧化脱氢是上世纪七十年代以来开发的新工艺。在体系中引入气相氧的乙烷氧化脱氢反应方程式为：



$$\Delta H_{1000}^{\circ} = -112.11 \text{ kJ/mol} \quad \Delta G_{1000}^{\circ} = -179.40 \text{ kJ/mol}$$

由于有 H<sub>2</sub>O 生成，使该反应在热力学上变得有利，原则上，即使在低温下，乙烷也可以完全转化且该反应为放热反应，无需外界加热，从而提高了整个过程的热效率，可节省大量能源。另外，该反应的产物也比较简单，易于分离。因此，与传统的裂解生产工艺相比，乙烷氧化脱氢制乙烯在工程上和经济上都比乙烷高温蒸汽裂解有利。但是由于各种副反应的存在，例如氧可以和乙烷、乙烯反应生成各种含氧化合物，如各种醇、醛、酸、酮以及深度氧化产物 CO 和 CO<sub>2</sub>，且在热力学上这些副

反应一般都要比乙烷氧化脱氢制乙烯反应更为有利。因此，高选择性地获得乙烯是一个具有挑战性的科学问题。

### 1.1.2 研究进展

对乙烷氧化脱氢反应的研究早在上世纪七十年代就已经开始<sup>[1-3]</sup>。早期的研究工作集中在变价的过渡金属氧化物如  $V_2O_5$ ,  $MoO_3$  及它们的复合氧化物如 V-Mo-Nb-O 等催化剂体系上<sup>[1-2]</sup>。在八十年代中期, 由于  $Li^+$ -MgO 催化剂的在甲烷氧化偶联 (OCM) 反应中的成功应用<sup>[4-5]</sup>, 以碱金属促进的碱土金属等非变价的金属氧化物引起人们的广泛关注。但前期的催化剂都存在着如时空产率低, 催化剂不够稳定等问题。钙钛矿型化合物由于具有确定的结构、稳定的化学性质和组成容易调变等特点, 使得其特别适合作为模型催化剂而被广泛应用于催化基础研究, 九十年代以来, 钙钛矿型化合物作为 ODE 催化剂的研究逐渐活跃<sup>[9-10]</sup>。稀土基氧化物催化剂由于具有较好的活性、乙烯选择性和稳定性, 特别是添加卤化物后其催化性能明显改善<sup>[6-7]</sup>, 近年来也受到人们的广泛重视。

## 第二节 乙烷氧化脱氢反应催化剂体系

乙烷氧化脱氢催化剂有多种不同的分类,根据催化剂中主要组成可以将其分为以下四类: 1. 过渡金属基氧化物催化剂; 2. 碱土基氧化物催化剂; 3. 稀土基氧化物催化剂; 4. 其他催化剂。现将这些催化剂的主要性能和特征分别阐述如下。

### 1.2.1 过渡金属基氧化物催化剂

部分过渡金属基氧化物催化剂的 ODE 反应性能评价结果如表 1.1 所示。在这类催化剂体系中, V 和 Mo 的氧化物和复合氧化物是研究得最多的。从表中可以看出,单纯的  $V_2O_5$  催化剂的 ODE 反应性能比较差<sup>[11]</sup>,其反应活性和乙烯选择性都比较低。将  $V_2O_5$  负载在  $SiO_2$  或  $Al_2O_3$  载体上后,催化剂的性能显著提高<sup>[11-12]</sup>。这可能是由于 V 和载体间相互作用所致。含钒的双组分氧化物如 VPO, VMgO<sup>[13-14]</sup>和多组分氧化物如 VMoNbO 及 VMoNbSbO 等<sup>[15-17]</sup>也被用作 ODE 反应的催化剂。Thorsteinson 等<sup>[2]</sup>在含钒、钼的多组分过渡金属氧化物如 VMoNbO 上考察了乙烷氧化脱氢反应,他们发现在相当低的温度下 ( $T=286^\circ C$ ) 乙烷转化率可达 10%,而乙烯的选择性高达 100%。在 VMoNbSbO 中加入添加剂,催化剂的 ODE 反应性能进一步提高<sup>[15-17]</sup>,如在 VMoNbSbCaO 催化剂上,  $400^\circ C$  下,乙烷转化率和乙烯选择性分别为 71%和 73%,乙烯得率为 51.8%。在过渡金属基氧化物催化剂体系中,除含 V 和 Mo 的体系外,还有含 Mn、Zn、Fe 等。Martin 等<sup>[20]</sup>考察了 VIII 族元素氧化物的 ODE 反应性能,发现第 VIII 族的 Fe, Co, Ni 氧化物表现出优良的低温催化性能。另外, Krylov 等<sup>[21]</sup>研究了乙烷与  $CO_2$  在担载于  $SiO_2$  上的 Mn、Mn-Fe 等催化剂上的氧化脱氢反应,反应在  $770^\circ C$  时,乙烷转化率分别为 49.8%和 65.9%,而乙烯选择性分别为 51.5%和 62.5%,他还将该类催化剂应用于其他低碳烷烃的  $CO_2$  脱氢反应中去,均取得较好的效果<sup>[22]</sup>。

从以上文献调研结果可以看出,过渡金属基氧化物催化剂一般都具有较低的 ODE 反应温度,在较低的乙烷转化率下有较高的乙烯选择性,但是随着乙烷转化率的提高,大多数催化剂的乙烯选择性迅速降低,反应副产物较多。在



表 1.1 过渡金属基氧化物催化剂 ODE 反应性能

Table 1.1 The ODE performance over transition metal oxide-based catalysts

Catalyst	Feed	Temp.	Sel. (%)	Conv. (%)	Yield (%)	Ref.
	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> :O <sub>2</sub> :X	(°C)	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	7.3:0.93:100	590	64	2	1.3	11
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /SiO <sub>2</sub>	7.3:0.93:100	590	78	7	5.6	11
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /V-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3:1	550	60	28	16.8	12
VPO	2:21:77	295	81	3.8	3.1	13,14
VMgO	2:21:77	540	24	5.2	1.2	13,14
MoVNbO	9:6:85	300	83.0	29.0	24.1	15
MoVNbSbO	8:6.5:85.5	350	75.0	50.0	37.5	16
MoVNbSbCaO	8:6.5:85.5	400	71.0	73.0	51.8	17
Mo <sub>6</sub> V <sub>3</sub> O	2:1	390	61	1.2	0.7	18
Mo <sub>6</sub> V <sub>3</sub> NbO	2:1	390	81	3.0	2.4	18
Mo <sub>6</sub> V <sub>3</sub> NbO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2:1	390	62	6.3	3.9	18
VAPO-5	4:8:88	600	32.1	28.1	9.0	19
MgVAPO-5(A)	4:8:88	600	61.0	16.3	10.0	19
MgVAPO-5(B)	4:8:88	600	59.7	28.7	17.1	19
Ni(OH) <sub>2</sub>	8:3.1:91.2	217	55	10	5.5	20
Ni/SiO <sub>2</sub>	8:3.1:91.2	450	80	4	3.2	20

低温条件下，反应易生成一些含氧化合物（如乙醇，乙醛，乙酸等），在较高温度下，反应产物主要为乙烯和深度氧化产物（CO，CO<sub>2</sub>）。同时，这一类催化剂的样品组成，制备方法和反应条件极大的影响了催化剂的性能，而且催化剂的寿命一般很短，这些缺点限制了过渡金属基氧化物在 ODE 反应中的应用。

### 1.2.2 碱土基氧化物催化剂

一些碱土基催化剂的 ODE 反应性能评价结果列于表 1.2。在碱土基氧化物催化剂中，研究的最多的是 MgO 体系。Morales 和 Lunsford 等<sup>[8]</sup>发现，单纯的 MgO 对于 ODE 反应具有中等程度的乙烷转化率和乙烯选择性，但将少量的 Li<sup>+</sup>添加到 MgO 中后，催化剂的乙烷转化率和乙烯选择性显著提高，Conway 等发现在 Li<sup>+</sup>-MgO 催化剂体系中添加卤素，如 Cl 等，催化剂的 ODE 反应性能进一步提高<sup>[23-25]</sup>，且乙烯选择性大大改善。他们认为 Cl 很可能是在气相通过自由基使乙烷脱氢。Lunsford 进一步深入研究了该类催化剂的行为，认为 ODE 的催化反应机理与 OCM 类似，催化剂的活性中心为 [Li-O]，并用 ESR 监测到了气相乙基自由基 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>·<sup>⊖</sup>的存在，他们还在此基础上提出了 homogenous-heterogenous ODE 反应机理<sup>[8, 23-27]</sup>。Swaan 等<sup>[28]</sup>人在 Li/MgO 催化剂上添加第三组分制得一系列催化剂 Li/Me/MgO, Me = Ce, Co, Sn, Na, Cu, Nb, Ti, Zr, La, Pb, B, P, Na-Co 等，发现添加 Co、Sn 后催化活性稍有改善，但乙烯选择性大大降低；加入 3.2% 的 Na 后乙烯选择性改善，且催化活性不变，其原因是 Li 在 490℃ 生成 LiNaCO<sub>3</sub> 固熔体，使反应产物 CO<sub>2</sub> 与催化剂活性组分作用所生成的碳酸盐熔点降低，易于覆盖在催化剂表面上，减少了表面完全氧化的活性中心，使乙烯选择性提高。另外，他在另一篇报道<sup>[29]</sup>中讨论了 Nb 对 Li/MgO 的影响，认为 Nb 可增加催化剂的比表面积，与 Li 生成 LiNbO<sub>3</sub>、Li<sub>2</sub>NbO<sub>4</sub> 等晶相，从而抑制了催化剂中活性组分 Li 的流失。Burch 等<sup>[30]</sup>讨论了碱金属离子 Li 对 MgO 催化剂的贡献和对气相反应的影响，认为在他们的反应条件下，还没有一种报道过的催化剂的性能超过空管的反应结果。Ji 等<sup>[31]</sup>研究了 Li/Bi/CaO 体系，发现 Bi 是活性组分，而 Bi 与 Li 的协同作用是导致高乙烯选择性的原因。在 Li(Na, K)/La/CaO 体系中<sup>[34]</sup>，Li<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup> 掺杂后，活性不变乙烯选择性提高也是由于 Li-La、Na-La 之间协同作用的结果，且 Li-La 之间的这种作用更强烈。K 的掺杂虽然有助于乙烯选择性

表 1.2 碱土基氧化物催化剂的 ODE 反应性能

Table 1.2 The ODE performance of alkaline earth oxide-based catalysts

Catalyst	Feed	Temp.	Sel. (%)	Conv. (%)	Yield (%)	Ref.
	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> :O <sub>2</sub> :X	(°C)	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	
MgO	95:47:618	650	54.8	13.0	7.1	8
3wt%Li <sup>+</sup> -MgO	95:47:618	650	59.8	56.6	33.8	8
7wt%Li <sup>+</sup> -MgO	95:47:618	600	56.7	55.3	31.4	8
Li <sup>+</sup> -MgO-Cl <sup>-</sup>	290:290:180	620	72.6	61.6	44.7	23
Li <sup>+</sup> -MgO-Cl <sup>-</sup>	290:290:180	650	68.0	67.2	45.5	24
Li <sup>+</sup> -MgO-Cl <sup>-</sup>	290:290:180	650	32.9	77.3	25.4	24
SnO <sub>2</sub> /Li <sup>+</sup> -MgO-Cl <sup>-</sup>	290:290:180	620	70.0	78.9	55.2	23
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Li <sup>+</sup> -MgO-Cl <sup>-</sup>	290:290:180	610	70.0	72.0	50.4	23
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Li <sup>+</sup> -MgO-Cl <sup>-</sup>	290:290:180	610	67.5	76.2	51.4	23
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Li <sup>+</sup> -MgO-Cl <sup>-</sup>	290:290:180	570	76.0	75.1	57.1	23
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Li <sup>+</sup> -MgO	290:290:180	570	68.1	14.7	10.0	23
Li/Na/MgO	12:6:82	625	86.4	38	32.8	25
Li/La/MgO	12:6:82	580	80	38.9	31.1	25
Li/Ce/MgO	12:6:82	583	81.0	35	28.3	25
Li/Nb/MgO	12:6:2	585	71.5	28	20.0	25
Li/Ni/CaO	10:8:82	584	93.6	24.9	23.3	26

的提高，但活性大大降低，其原因可能是掺杂后催化剂的化学稳定性差，导致反应过程中活性组分流失。在 Li<sup>+</sup>-MgO-Cl<sup>-</sup> 催化剂中添加稀土氧化物后，催化剂的反应性能显著提高<sup>[24]</sup>，如 Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Li<sup>+</sup>-MgO-Cl<sup>-</sup> 催化剂，在 843K 反应 25 小时后，乙烷转化率和乙烯选择性分别为 75% 和 76%。

掺杂的碱土金属氧化物作为 ODE 反应催化剂具有反应活性高，乙烯选择性高等特点。但是反应一般需要在较低空速下进行，且催化剂的活性和选择性会因为添

加剂如  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  等的流失而显著降低。

### 1.2.3 稀土基氧化物催化剂

Kennedy 等<sup>[32]</sup>研究了高纯度的稀土氧化物( $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$  和  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ )上的 ODE 反应, 发现在相同条件下, 单位重量催化剂的 ODE 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  $\text{La}_2\text{O}_3 > \text{Sm}_2\text{O}_3 > \text{Pr}_6\text{O}_{11} > \text{CeO}_2$ 。乙烯选择性随着温度升高而增大, 在  $800^\circ\text{C}$  时, 乙烯的选择性顺序为  $\text{La}_2\text{O}_3 > \text{Sm}_2\text{O}_3 > \text{CeO}_2 > \text{Pr}_6\text{O}_{11}$ 。Choudhary 等<sup>[33]</sup>也研究了多种纯稀土氧化物的 ODE 性能, 最好的结果是  $800^\circ\text{C}$  下在  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  上获得的, 乙烷转化率和乙烯选择性分别达到 84.5% 和 85.5%, 乙烯收率为 72.2%。

在稀土氧化物中掺杂碱金属盐或碱土金属氧化物后, 催化剂的 ODE 反应性能得以改善。在  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-CaO}$  上添加  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  后, 催化剂的 ODE 反应性能进一步改善<sup>[34]</sup>, 其中以  $\text{Li}^+$  的促进效果最佳, 在  $400^\circ\text{C}$  时, 乙烷转化率和乙烯选择性分别为 47.4% 和 93.8%。另外, 碱土金属卤化物促进的稀土氧化物目前也受到了充分的重视, C.T.Au 等人报道的此类催化剂在甲烷氧化偶联<sup>[35-39]</sup>和乙烷氧化脱氢<sup>[40-41]</sup>反应上均取得了很好的结果。近年来, 我们课题组也报道了系列新型碱土金属氟化物促进的稀土氧化物催化剂, 该系列催化剂对于 OCM 和 ODE 反应都显示出了很好的催化性能<sup>[38, 42-45]</sup>。

稀土基氧化物催化剂对于 ODE 反应具有较好的活性和乙烯选择性, 特别是具有好的稳定性, 但要维持这种高活性, 一般需要较高的反应温度。

表 1.3 稀土基氧化物的 ODE 反应性能

Table 1.3 The ODE performance over rare earth-based compound catalysts

Catalyst	Feed	Temp. (°C)	Sel. (%)		Conv. (%)		Yield (%)	Ref.
			C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>		
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pulse(no O <sub>2</sub> )	800	83.0	62.8	52.1	33		
CeO <sub>2</sub>	Pulse(no O <sub>2</sub> )	800	83.1	57.4	47.7	33		
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pulse(no O <sub>2</sub> )	800	72.5	89.7	65.0	32		
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pulse(no O <sub>2</sub> )	800	46.5	78.3	36.4	33		
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pulse(no O <sub>2</sub> )	800	85.5	84.5	72.2	33		
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pulse(with O <sub>2</sub> )	800	73.3	75.9	55.6	33		
CeO <sub>2</sub>	Pulse(with O <sub>2</sub> )	800	66.4	77.5	51.5	33		
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pulse(with O <sub>2</sub> )	800	95.8	28.4	27.2	33		
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pulse(with O <sub>2</sub> )	800	78.5	60.4	47.4	33		
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pulse(with O <sub>2</sub> )	800	91.8	71.1	65.3	33		
La/CaO	15:8.5:76.5	600	75.0	48.8	36.6	34		
Li/La/CaO	15:8.5:76.5	600	93.8	47.4	44.5	34		
Na/La/CaO	15:8.5:76.5	600	80.5	48.9	39.4	34		
K/La/CaO	15:8.5:76.5	600	92.9	23.3	21.6	34		
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2:1:3.7	660	41.4	43.6	18.0	41		
SrCl <sub>2</sub> /Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2:1:3.7	660	80.3	70.9	56.9	41		
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2:1:3.7	660	55.0	47.4	26.3	41		
SrCl <sub>2</sub> /Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2:1:3.7	660	89.9	74.3	47.4	41		
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /LaF <sub>3</sub>	2:1:7	700	89.7	22.1	19.8	42		
16.7% BaF <sub>2</sub> / Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -LaF <sub>3</sub>	2:1:7	973	83.9	42.0	35.2	42		
50% LaF <sub>3</sub> /CeO <sub>2</sub>	2:1:7	700	92.2	45.9	42.3	42		
LaOF	2:1	660	58.5	44.6	26.1	43		
10mol% BaF <sub>2</sub> /LaOF	2:1	660	70.7	57.8	40.8	44		
30mol% BaF <sub>2</sub> /LaOF	67.7:32.3	640	70.8	80.8	57.2	45		
30mol% BaCl <sub>2</sub> /Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2:1:3.7	640	74	72	53	46		
30% SrCl <sub>2</sub> /CeO <sub>2</sub>	2:1:3.7	660	72.6	68.8	49.9	47		
30% SrCl <sub>2</sub> /PrO <sub>1.83</sub>	2:1:3.7	660	79.1	71.4	56.6	47		
30% SrCl <sub>2</sub> /TbO <sub>1.75</sub>	2:1:3.7	660	82.6	75.8	62.6	47		
30mol% BaCl <sub>2</sub> /Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2:1:3.7	660	47.3	78.0	36.9	48		

### §1.2.4 其他催化剂体系

还有一些催化剂如 Pt/monoliths、 $B_2O_3/Al_2O_3$ 、 $SnO_2/P_2O_5$  和分子筛等催化剂对 ODE 也表现出较好的反应性能<sup>[49-52]</sup>，部分结果列于表 1.4。Colorio 等<sup>[50, 51]</sup>考察了  $B_2O_3/Al_2O_3$  的 ODE 性能，认为  $B_2O_3$  的酸性是乙烷活化所需的，但  $Al_2O_3$  上的强酸位是导致完全氧化的活性位。Wan 等<sup>[54]</sup>人发现 Mn 取代的 AlPO-5 分子筛，在 425 °C 含 Mn 0.67% 的催化剂乙烷转化率为 0.76%，当添加 Mg 或 V 后，乙烯收率明显提高。Yi 等<sup>[9]</sup>发现在非计量的 Perovskite 结构的  $La_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$  催化剂上，650 °C 时可获得 37% 的乙烯收率，该温度以上，乙烷发生裂解反应。Argent 等<sup>[52]</sup>在  $SnO_2-P_2O_5$  上 600 °C 时，也获得了乙烷转化率为 37.4~64.3%，乙烯选择性高于 90% 的较好结果。

表 1.4 Pt/monoliths 等催化剂上的 ODE 反应性能

Table 1.4 The ODE performance over Pt/monoliths etc. catalysts

Catalyst	Feed	Temp. (°C)	Sel. (%) C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Conv. (%) C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Yield (%) C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Ref.
	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> :O <sub>2</sub> :X					
Pt/monoliths	1.7:1	880	70	82	57.4	49
$B_2O_3/Al_2O_3$	14.4:10	550	90.4	9.5	8.6	50
$B_2O_3/Al_2O_3$	2:2:6	550	14.4	38.0	5.5	51
$SnO_2$	40:10:50	550	46.3	37.3	17.3	52
$SnO_2-0.11P_2O_5$	40:10:50(13.2bar)	550	78.7	17.6	13.9	52
$SnO_2-0.63P_2O_5$	40:10:50(13.2bar)	550	93.3	64.3	60.0	52
$La_{0.5}Sr_{0.5}FeO_{3-\delta}$	1:1:4	650	43	87	37	9
$YBa_2Cu_3O_{7-0.21}F_{0.16}$	2:1:3.7	680	81.8	84.1	68.8	53
$YBa_2Cu_3O_{7-0.13}Cl_{0.1}$	2:1:3.7	680	72.0	92.5	66.6	53

## 第二节 乙烷氧化脱氢反应机理

尽管 ODE 反应随着催化剂的不同有很大的差异，但是 Nelson 等<sup>[55]</sup>的同位素交换实验表明，ODE 反应的速控步骤是乙烷脱去一个氢生成  $C_2H_5\cdot$  或  $C_2H_5^-$ 。在碱土基氧化物催化剂和稀土基氧化物催化剂上的 ODE 反应一般需要在较高的温度下进行，它们的反应机理为 heterogenous-homogenous 机理。而在过渡金属基氧化物催化剂上的 ODE 反应温度较低，反应机理为酸碱反应机理或氧化还原 (Mars-van Krevelen) 机理。

### 1.3.1 heterogenous-homogenous 机理

该反应机理最先由 Morales 等<sup>[8]</sup>提出，在碱土金属化合物和一些不变价的稀土基氧化物催化剂上，乙烷首先与催化剂表面的氧反应，脱去一个氢，生成乙基自由基，乙基自由基可以在催化剂的表面或脱附到气相进行进一步脱氢生成乙烯或深度氧化生成 CO 和  $CO_2$ <sup>[56]</sup>。反应机理可以由图 1.1 简单表示。

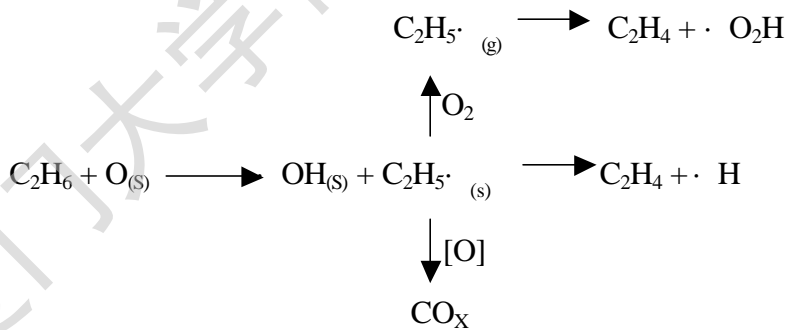


图 1.1 Heterogenous-homogenous ODE 反应机理示意图

Fig. 1.1 Heterogeneous-homogeneous mechanism for ODE reaction

### 1.3.2 酸碱反应机理

许多研究者在研究 VMgO、VMoO 等催化剂时发现催化剂的酸碱性对其 ODE 反应性能有影响。当催化剂表面存在有  $M^{n+}O^{2-}$  酸碱对时，可以使乙烷的 C-H 键发生异裂（如图 1.2），反应生成的  $C_2H_5^-$  可以将富余电子转移给气相氧分子而形成乙基自由基，乙基自由基可以在催化剂表面或气相进一步反应生成乙烯<sup>[57]</sup>。

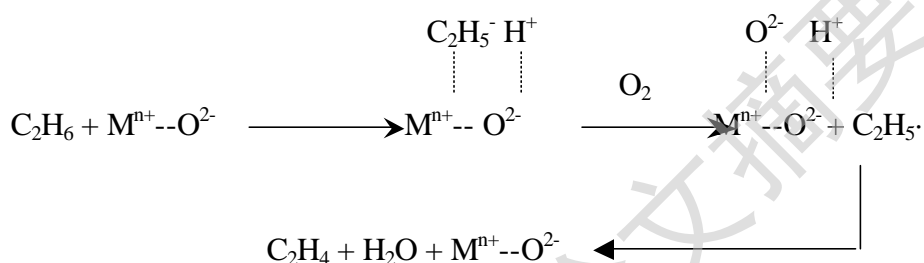


图 1.2 ODE 酸碱反应示意图

Fig.1.2 The acid-base mechanism for ODE reaction.

### 1.2.3 氧化还原机理 (Mars-van Krevelen mechanism)。

对于价态可变的金属氧化物，如钒，钼基氧化物催化剂，脉冲实验表明，在没有气相氧的条件下，乙烷仍可以被转化为乙烯，催化剂被还原的程度越深，乙烯的选择性越高，而乙烷的转化率越低<sup>[58]</sup>，因此，在这类催化剂上 ODE 反应的机理为氧化还原机理。

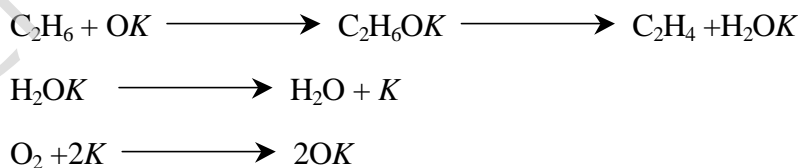


图 1.3 氧化还原 ODE 反应机理

Fig.1.3 The redox mechanism for ODE reaction

图中 OK 为催化剂的氧化态，O 为晶格氧，K 为催化剂的还原态。



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](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士学位论文摘要库