

学校编码: 10384

分类号

密级

学号: 9725025

UDC

厦门大学硕士学位论文

稀土钒酸盐和  $\text{SrX}_2$  ( $\text{X}=\text{F}, \text{Cl}$ ) 调变稀土氧化物  
乙烷氧化脱氢催化剂的研究

张 晓 峰

指导老师: 翁 维 正 副教授  
万 惠 霖 教授

申请学位级别: 硕士

论文提交日期: 2000.7

答辩委员会主席:

评阅人:

专业名称: 物理化学

论文答辩日期: 2000.8

**STUDY OF RARE EARTH ORTHOVANADATES AND  
SrX<sub>2</sub>/RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (X=F, Cl) CATALYSTS FOR OXIDATIVE  
DYHYDROGENATION OF ETHANE**

A Dissertation Submitted for Master of Science

By

**XIAOFENG ZHANG**

Supervisor: Associate Prof. **Weizheng Weng**  
Prof. **Huilin Wan**

Department of Chemistry, Xiamen University

August 2000

# 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.....	1
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.....	4
§ 1.2.3 稀土基氧化物催化剂.....	6
§ 1.2.4 其他催化剂体系.....	7
第三节 ODE 反应机理.....	8
§ 1.3.1 heterogenous-homogenous 机理.....	8
§ 1.3.2 酸碱反应机理.....	9
§ 1.3.3 氧化还原机理.....	9
第四节 论文研究工作背景总述.....	10
第五节 本工作的主要内容.....	12
参考文献.....	12
第二章 实验部分.....	15
第一节 试剂及规格.....	15
第二节 催化剂制备.....	16
§ 2.2.1 柠檬酸盐法制备系列稀土钒酸盐催化剂.....	16
§ 2.2.2 硝酸盐法制备系列稀土钒酸盐催化剂.....	16
§ 2.2.3 湿法混合研磨.....	17
§ 2.2.4 干法混合研磨.....	17
第三节 催化剂性能评价系.....	18
第四节 计算方法.....	20
第五节 表征实验.....	21
§ 2.5.1 比表面积 (BET) 实验.....	21
§ 2.5.2 透射电镜 (TEM) 测试.....	21
§ 2.5.3 X 射线粉末衍射 (XRD) 实验.....	21
§ 2.5.4 X 光电子能谱 (XPS) 实验.....	21
§ 2.5.5 红外光谱 (FT-IR) 测试.....	22
§ 2.5.6 常规显微共焦拉曼光谱 (Raman) 测试.....	22
§ 2.5.7 FT-Raman 光谱测试.....	22
§ 2.5.8 原位显微共焦拉曼光谱 (Raman) 测试.....	22
§ 2.5.9 程序升温还原 (TPR) 实验.....	22
参考文献.....	24
第三章 稀土钒酸盐催化剂的 ODE 性能研究.....	25
第一节 稀土钒酸盐催化剂的 ODE 性能.....	25
§ 3.1.1 空白实验.....	25
§ 3.1.2 稀土钒酸盐催化剂催化性能.....	26
§ 3.1.3 稀土钒酸盐催化剂的性能总结.....	39
第二节 反应条件对催化性能的影响.....	39
§ 3.2.1 反应温度对催化性能的影响.....	39

§ 3.2.2	空速对催化性能的影响.....	39
§ 3.2.3	烷氧比对催化性能的影响.....	40
§ 3.2.4	不同制备方法对催化性能的影响.....	40
§ 3.2.5	催化剂的稳定性.....	41
小结	.....	41
第四章	稀土钒酸盐催化剂的表征结果与讨论.....	45
第一节	催化剂的组成与结构.....	45
§ 4.1.1	催化剂的 XRD 研究.....	45
§ 4.1.2	催化剂的 FT-IR 研究.....	51
§ 4.1.3	催化剂的 Raman 光谱表征.....	53
§ 4.1.4	杂质 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 对 ODE 性能的影响.....	55
第二节	比表面和表面形貌研究.....	55
§ 4.2.1	催化剂的比表面和起燃温度的关系.....	55
§ 4.2.2	催化剂的表面形貌.....	58
第三节	催化剂的 H <sub>2</sub> -TPR 研究.....	58
小结	.....	63
参考文献	.....	64
第五章	氟化铈和氯化铈调变稀土氧化物的 ODE 性能研究.....	65
第一节	氟化铈和氯化铈调变稀土氧化物的 ODE 性能.....	65
§ 5.1.1	氟化铈和氯化铈的催化性能.....	65
§ 5.1.2	氟化铈和氯化铈促进的氧化镧催化剂的催化性能.....	66
§ 5.1.3	氟化铈和氯化铈促进的氧化钪催化剂的催化性能.....	66
§ 5.1.4	氟化铈和氯化铈促进的氧化钇催化剂的催化性能.....	68
§ 5.1.5	氟化铈和氯化铈促进的氧化铈催化剂的催化性能.....	70
§ 5.1.6	氟化铈和氯化铈促进的氧化钐催化剂的催化性能.....	72
§ 5.1.7	氟化铈和氯化铈促进的氧化铈催化剂的催化性能.....	72
§ 5.1.8	氟化铈和氯化铈含量对催化剂的影响.....	72
§ 5.1.9	氟化铈和氯化铈促进的稀土氧化物催化剂的 ODE 性能总结.....	76
第二节	反应条件对催化性能的影响.....	79
§ 5.2.1	反应温度对乙烷氧化脱氢性能的影响.....	79
§ 5.2.2	空速对乙烷氧化脱氢性能的影响.....	79
§ 5.2.3	灼烧温度对乙烷氧化脱氢性能的影响.....	80
§ 5.2.4	制备方法对催化性能的影响.....	80
§ 5.2.5	催化剂的寿命测试.....	81
小结	.....	82
参考文献	.....	82
第六章	氟化铈和氯化铈调变稀土氧化物催化剂的表征结果与讨论.....	89
第一节	催化剂的比表面积.....	89
§ 6.1.1	催化剂的比表面积与催化性能的关系.....	89
§ 6.1.2	讨论.....	92
小结	.....	92
第二节	催化剂的体相组成与结构.....	93
§ 6.2.1	氟化铈和氯化铈调变的氧化镧的体相组成与结构.....	93

§ 6.2.2	氟化铈和氯化铈调变的氧化钨的体相组成与结构.....	94
§ 6.2.3	氟化铈和氯化铈调变的氧化钆的体相组成与结构.....	95
§ 6.2.4	氟化铈和氯化铈调变的氧化铈的体相组成与结构.....	96
§ 6.2.5	氟化铈和氯化铈调变的氧化钪的体相组成与结构.....	96
§ 6.2.6	氟化铈和氯化铈调变的氧化铟的体相组成与结构.....	96
§ 6.2.7	氟化铈调变的部分稀土氧化物催化剂的体相组成与结构.....	97
§ 6.2.8	氯化铈调变的部分稀土氧化物催化剂的体相组成与结构.....	99
小结	.....	100
第三节	催化剂表面组成.....	109
§ 6.3.1	SrF <sub>2</sub> 和 SrCl <sub>2</sub> 调变的氧化镧的表面组成.....	109
§ 6.3.2	SrF <sub>2</sub> 和 SrCl <sub>2</sub> 调变的氧化钨的表面组成.....	111
§ 6.3.3	讨论.....	114
小结	.....	115
第四节	催化剂的原位拉曼研究.....	116
§ 6.4.1	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 的原位共焦显微拉曼表征.....	116
§ 6.4.2	50%SrF <sub>2</sub> /Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 催化剂的原位共焦显微拉曼表征.....	121
§ 6.4.3	50%SrCl <sub>2</sub> /Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 催化剂的原位共焦显微拉曼表征.....	126
小结	.....	127
第五节	催化剂的 FT-Raman 研究.....	132
§ 6.5.1	50% SrF <sub>2</sub> /Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 的 FT-Raman 光谱表征.....	132
§ 6.5.2	50% SrCl <sub>2</sub> /Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 的 FT-Raman 光谱表征.....	132
§ 6.5.3	20%SrCl <sub>2</sub> /La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 的 FT-Raman 表征.....	134
小结	.....	136
第六节	结论.....	132
参考文献	.....	137
致谢		

## 详细摘要

乙烷是天然气和炼厂气的主要成分，也是甲烷氧化偶联的主要产物之一。有别于热裂解，乙烷氧化脱氢（ODE）制乙烯是一条低能耗和更能有效地利用丰富的乙烷资源的途径。乙烷氧化脱氢可以在比乙烷蒸汽裂解低得多的温度下进行，因此在热力学上和工程上是十分有利的。

早在七十年代以来就有人开始对 ODE 反应进行了研究，到目前为止，已开发出一些具有较好反应性能的 ODE 催化剂，如 Thorsteinson 等报道的  $\text{Li}^+-\text{MgO}$  体系和  $\text{Li}^+-\text{Cl}-\text{MgO}$  体系及美国联碳公司的 V-Mo-Nd-O 体系。在这些催化剂上已获得了较好的结果，但仍然存在诸如操作空速低，乙烷选择性低以及催化剂活性组分流失导致催化剂失活等缺点。具有高乙烯选择性，高乙烷转化率高和高稳定性的“三高”催化剂的研制仍是 ODE 反应催化剂研究的一个重要任务。

本论文主要考察了稀土钒酸盐体系和  $\text{SrF}_2$  及  $\text{SrCl}_2$  调变的稀土氧化物体系的 ODE 反应性能，并运用多种技术，如 XRD、FT-IR、Raman、XPS、BET 和  $\text{H}_2$ -TPR 表征，对催化剂的比表面，体相组成与结构，表面组成及可还原性等进行了研究，以求探明催化剂的组成、结构、比表面与催化性能的关系。采用原位共焦显微 Raman 光谱技术，在 60-600℃ 温度范围内，对在  $\text{O}_2$ ， $\text{H}_2/\text{Ar}(6/94)$ ， $\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2(2/1)$  等气氛下的  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  和  $\text{SrX}_2(\text{X}=\text{F},\text{Cl})$  调变的  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  进行了详细的表征。并进一步采用 FT-Raman 光谱对  $\text{SrF}_2/\text{Nd}_2\text{O}_3$  和  $\text{SrCl}_2/\text{Nd}_2\text{O}_3$  上的氧物种进行了比较研究，以求进一步探明  $\text{SrF}_2$  和  $\text{SrCl}_2$  调变的稀土氧化物催化剂的 ODE 反应性能差异的本质。现将实验和表征结果总结如下：

### 一 稀土钒酸盐催化剂体系

分别采用柠檬酸盐法和硝酸盐法制备了系列稀土钒酸盐催化剂，并进行 ODE 性能评价。实验结果表明，在  $\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2=2/1$ ， $\text{GHSV}=126000\text{h}^{-1}$  条件下，柠檬酸盐法制备的稀土钒酸盐催化剂大多数为较好的 ODE 催化剂，具有较低的 ODE 反应

起燃温度(大多数低于  $400^{\circ}\text{C}$ )。其中起燃温度最低的催化剂是  $\text{YVO}_4(\text{c})$ , 约  $340^{\circ}\text{C}$ , 催化性能最好的催化剂是  $\text{HoVO}_4(\text{c})$ , 它在  $T=400^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{GHSV}=126000\text{h}^{-1}$  和  $\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2=2$  条件下, 乙烷转化率和乙烯选择性分别为  $65.32\%$ 和  $60.61\%$ , 乙烯得率为  $39.59\%$ 。与相应的柠檬酸盐法制备的  $\text{REVO}_4(\text{c})$ 相比, 硝酸盐法制备的稀土钒酸盐催化剂具有较高的起燃温度(普遍高于  $480^{\circ}\text{C}$ ), 大多数该类催化剂具有较好的乙烷转化率, 但乙烯选择性较差, 这主要是由于硝酸盐法制备的  $\text{REVO}_4(\text{n})$  中含有  $\text{V}_2\text{O}_5$  杂质。在乙烯收率方面, 绝大多数柠檬酸盐法制备的稀土钒酸盐催化剂高于硝酸盐法制备的相应的稀土钒酸盐催化剂。另外, 催化剂的 ODE 反应起燃温度, 乙烷转化率和乙烯选择性的高低与稀土元素原子序数无明显的对应关系。

催化剂的 XRD 表征及 FI-IR 和 Raman 光谱分析结果表明, 柠檬酸盐法制备的稀土钒酸盐中, 除  $\text{NdVO}_4$ ,  $\text{SmVO}_4$ ,  $\text{LuVO}_4$  中含有微量的  $\text{V}_2\text{O}_5$  杂质外, 其余均为纯净的正钒酸盐。同柠檬酸盐法制备的稀土钒酸盐相比, 硝酸盐法制备的稀土钒酸盐除  $\text{YVO}_4$  和  $\text{TmVO}_4$  外, 其余均含有微量的  $\text{V}_2\text{O}_5$  杂质, 少量催化剂中还含有  $\text{RE}_2\text{O}_3$  杂质。无论是柠檬酸盐法还是硝酸盐法制备的稀土钒酸盐, 除  $\text{LaVO}_4$  属单斜晶系外, 其它均为四方晶系。

对于稀土钒酸盐催化剂体系, 催化剂的比表面与 ODE 反应起燃温度之间具有一定的对应关系, 即催化剂的比表面积越大, 其 ODE 反应起燃温度越低; 反之, 比表面积越小, 它的 ODE 反应的起燃温度越高。柠檬酸盐法制备的催化剂同硝酸盐法制备的催化剂相比, 具有较大的比表面积, 因此具有较低的 ODE 起燃温度。

TEM 测试结果表明, 柠檬酸盐法和硝酸盐法制备的稀土钒酸盐催化剂的表面形貌也不同。柠檬酸盐法制备的催化剂的颗粒细小, 均匀, 粒径在  $10\text{nm}$  左右, 硝酸盐法制备的催化剂颗粒较大, 不均匀, 粒径在几十到几百  $\text{nm}$  之间。

TPR 研究结果表明, 柠檬酸盐法制备的稀土钒酸盐催化剂有两个  $\text{H}_2$ -TPR 还原峰, 峰温较低的还原峰可能对应于表面钒物种的还原, 峰温较高的还原峰则可

能对应于整个体相钒氧物种的还原。低温还原峰的峰温与其 ODE 反应起燃温度高低有较好的对应关系，即低温还原峰的峰温较高的催化剂，起燃温度也较高。同柠檬酸盐法制备的稀土钒酸盐相比，硝酸盐法制备的催化剂也有两个  $H_2$ -TPR 还原峰，且相应的还原峰的峰温高于柠檬酸盐法制备的催化剂的还原峰温，这同它们起燃温度的差别是一致的。

## 二. $SrF_2$ 和 $SrCl_2$ 调变的稀土氧化物

在  $C_2H_6/O_2=2$  和  $GHSV=36000h^{-1}$  条件下，稀土氧化物本身对乙烷氧化脱氢具有中等程度的催化活性和乙烯选择性，添加一定量的  $SrF_2$  和  $SrCl_2$ ，催化剂的乙烷转化率和乙烯选择性明显提高，这种提高主要体现在高温区内，从而导致乙烯收率明显提高，表明  $SrF_2$  和  $SrCl_2$  对稀土氧化物具有良好的促进作用。与  $SrF_2$  相比， $SrCl_2$  在乙烷转化率和乙烯收率方面具有更好的促进作用。如在  $C_2H_6/O_2=2$ ， $GHSV=36000h^{-1}$  和  $650^\circ C$  条件下，20%  $SrF_2/La_2O_3$  的乙烷转化率和乙烯收率分别为 51.44% 和 41.36%，而同条件下的 20%  $SrCl_2/La_2O_3$  的乙烷转化率和乙烯收率分别为 65.08% 和 45.73%（此时纯  $La_2O_3$  的乙烷转化率和乙烯收率分别为 51.09% 和 35.39%）。通过考察  $SrF_2$  和  $SrCl_2$  含量、反应温度和空速对催化剂性能的影响，发现反应温度，空速和  $SrF_2$  及  $SrCl_2$  含量影响乙烯的收率。另外，通过对 20%  $SrF_2/Nd_2O_3$  和 20%  $SrCl_2/Nd_2O_3$  进行寿命测试可知，反应条件下，催化剂中 Cl 的流失速度快于 F 的流失速度。

通过对催化剂的体相组成和结构的 XRD 研究发现，在新鲜的氟化铈调变的稀土氧化物中，均只检测到立方  $SrF_2$  和稀土氧化物相，而在反应后的 20%  $SrF_2/La_2O_3$ ，20%  $SrF_2/Nd_2O_3$  和 20%  $SrF_2/Sm_2O_3$  催化剂中均检测到了斜方的  $SrCO_3$  相，且在 20%  $SrF_2/Nd_2O_3$  和 20%  $SrF_2/Sm_2O_3$  还分别检测到了菱形的 NdOF 和 SmOF 相（四方  $LaOF$  的衍射峰因于立方  $SrF_2$  的衍射峰重叠不能确定是否存在），说明了催化剂发生了氟氧离子交换。在其它反应后的催化剂中没有观察到新相的生成，表明催化剂中 F 和  $O^{2-}$  离子交换顺序大致为： $Sm > La$ ， $Nd > Eu$ ， $Gd$ ，



Er, 这与催化剂 ODE 性能提高顺序基本一致。对于新鲜的氯化铈调变的稀土氧化物催化剂的 XRD 分析结果表明, 在  $\text{SrCl}_2/\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrCl}_2/\text{Nd}_2\text{O}_3$  和  $\text{SrCl}_2/\text{Eu}_2\text{O}_3$  中检测到四方的  $\text{ReOCl}$  新相, 其它的催化剂中没有观察到新相的生成。与氟化铈调变的稀土氧化物相比, 四方的  $\text{ReOCl}$  新相比  $\text{ReOF}$  更易形成。 $20\%\text{SrCl}_2/\text{La}_2\text{O}_3$  和  $20\%\text{SrCl}_2/\text{Nd}_2\text{O}_3$  反应后出现了斜方的  $\text{SrCO}_3$  相, 其它催化剂中未出现其它新相, 表明催化剂中  $\text{Cl}^-$  和  $\text{O}^{2-}$  离子交换程度大致为:  $\text{La, Nd} > \text{Eu} > \text{Sm, Gd, Er}$ , 与乙烷转化率提高的顺序基本一致。在  $\text{SrF}_2$  和  $\text{SrCl}_2$  调变的部分稀土氧化物催化剂中, 存在着因氟氧或氯氧交换而形成的阴离子空位, 有利于分子氧的吸收和活化, 从而提高了催化活性, 同时生成的新相也可能是较好的 ODE 催化剂。在促进作用较好的  $\text{SrCl}_2/\text{Re}_2\text{O}_3$  中很少检测到或根本检测不到立方的  $\text{SrCl}_2$ , 而在  $\text{SrF}_2/\text{Re}_2\text{O}_3$  中检测到了较大量的立方  $\text{SrF}_2$ , 说明  $\text{SrCl}_2$  比  $\text{SrF}_2$  能更好的分散在催化剂中, 而使发生氯氧离子交换的几率增大。另外, 当  $\text{SrF}_2$  和  $\text{SrCl}_2$  含量过大时, 惰性的  $\text{SrF}_2$  和  $\text{SrCl}_2$  可能因覆盖催化剂的活性位或阴离子空位而导致催化性能降低。对某些稀土氧化物, 相同含量的  $\text{SrCl}_2$  的 ODE 反应性能优于相同含量的  $\text{SrF}_2$ , 其原因之一可能是氯氧离子的交换比氟氧离子更容易, 有利于产生更多的阴离子空位, 其原因之二也可能因为生成的新相  $\text{ReOCl}$  比  $\text{ReOF}$  具有更好的 ODE 催化性能。

$\text{SrF}_2$  和  $\text{SrCl}_2$  调变前后催化剂的比表面积都比较小, 并且调变前后催化剂比表面积的变化并没有明显的规律性。对于同一系列的催化剂, 大的比表面有利于提高催化剂的乙烷转化率, 但与乙烯选择性没有明显的对应关系。

XPS 分析结果表明, 当一定量的  $\text{SrF}_2$  和  $\text{SrCl}_2$  加入到  $\text{La}_2\text{O}_3$  和  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  中后, 稀土金属离子的  $3d_{5/2}$  及  $\text{O } 1s$  结合能变化不大, 但表面稀土离子浓度均稍有下降, 对表面碳酸盐浓度的影响则随催化剂的不同而异。经 2.5 小时反应后,  $20\%\text{SrF}_2/\text{Re}_2\text{O}_3$  ( $\text{Re}=\text{La, Nd}$ ) 表面上 F 信号消失。 $20\%\text{SrCl}_2/\text{Re}_2\text{O}_3$  ( $\text{Re}=\text{La, Nd}$ ) 中 Cl 浓度降低或信号消失。说明反应过程中表面的 F 和 Cl 均发生了流失, 但此时反应并未失活, 说明反应过程中体相中的 F 和 Cl 可能会进一步迁移到表相,

从而维持反应的继续进行。

对  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 、50% $\text{SrF}_2/\text{Nd}_2\text{O}_3$  和 50% $\text{SrCl}_2/\text{Nd}_2\text{O}_3$  进行原位共焦显微 Raman 光谱表征,发现经  $\text{SrF}_2$  和  $\text{SrCl}_2$  调变后,催化剂的碱性均有所增强,且 50% $\text{SrCl}_2/\text{Nd}_2\text{O}_3$  的碱性强于 50% $\text{SrF}_2/\text{Nd}_2\text{O}_3$ 。ODE 反应后的 50% $\text{SrF}_2/\text{Nd}_2\text{O}_3$  催化剂经氧气的处理后,其表面未恢复催化剂反应前的状态,在  $329\text{cm}^{-1}$  处出现一个新的较强谱带,经分析此谱带可能为更有利于吸附活化气相氧的六方或菱形  $\text{NdOF}$  物种,所以催化剂依然保持较好的稳定性。而 50% $\text{SrCl}_2/\text{Nd}_2\text{O}_3$  在经过类似的一系列处理后,反应后的催化剂表面基本恢复了反应前的状态,所以催化剂稳定性也较好。在进一步采用 FT-Raman 光谱对 50%  $\text{SrCl}_2/\text{La}_2\text{O}_3$  和 50%  $\text{SrCl}_2/\text{Nd}_2\text{O}_3$  进行考察时,检测到了位于  $855\text{cm}^{-1}$  处的  $\text{O}_2^{2-}$  氧物种,在 50%  $\text{SrF}_2/\text{La}_2\text{O}_3$  和 50%  $\text{SrF}_2/\text{Nd}_2\text{O}_3$  中则未曾发现任何吸附氧物种的谱带。表明与  $\text{SrF}_2/\text{La}_2\text{O}_3$  和  $\text{SrF}_2/\text{Nd}_2\text{O}_3$  相比, $\text{SrCl}_2/\text{La}_2\text{O}_3$  和  $\text{SrCl}_2/\text{Nd}_2\text{O}_3$  体系更有利于形成  $\text{O}_2^{2-}$  氧物种,这可能也是  $\text{SrCl}_2$  的促进作用优于  $\text{SrF}_2$  的原因之一。

关键词: 乙烷, 氧化脱氢, 稀土钒酸盐, 氟化铈, 氯化铈, 稀土氧化物, 比表面  
XRD, TEM, XPS,  $\text{H}_2$ -TPR, FT-Raman, FT-IR, Raman, In situ Raman

## ABSTRACT

Ethane is the secondary main composition of nature gas, and also the main composition of refinery gas and the product in OCM process .As an alternation routine from pyrolysis ,the catalytic conversion of ethane to ethene(ODE) is a more superior way for the effective utilization of the plentiful ethane routine, because of the higher ethane selectivities and the low reaction temperature associated with the catalytic process, so ODE is more beneficial than present industrial processes of naphtha catalytic cracking and ethane catalytic dehydrogenation both in economy and engineering.

ODE reaction has been studied since 1970s, the reported ODE catalyst were

mainly the Mo-V transition metal composition oxide system by Thorsteinson et al. And the  $\text{Li}^+$ -MgO and  $\text{Li}^+$ -Cl-MgO system by Lunsford et al. Although comparatively better results were obtained over catalysts, there will exist many actual problems associated with these systems, such as low ethene selectivity, low ethene yield and deactivate et al. seeking for good ODE catalysts still a challenge for catalysts.

In this dissertation, we have developed two catalyst series, namely rare earth orthovanadates ( $\text{REVO}_4$ ),  $\text{SrF}_2$  and  $\text{SrCl}_2$  promoted rare earth oxide ( $\text{RE}_2\text{O}_3$ ) catalysts which show a good performance. At the same time, the specific surface, bulk composition and structure, surface composition and reducibility over these catalysts are characterized by some experimental methods such as BET, XRD, XPS, FI-IR, Raman, ESR and  $\text{H}_2$ -TPR. Surface active oxygen species over  $\text{SrX}_2/\text{RE}_2\text{O}_3$  ( $\text{X}=\text{F}, \text{Cl}$ ) catalysts are characterized by in situ Raman and FT-Raman. The principle results are summarized as follow:

### **1. Rare earth orthovanadate ( $\text{REVO}_4$ ) catalysts.**

In this work, Rare earth orthovanadates were prepared by the citrate method ( $\text{REVO}_4(\text{c})$ ) and the nitrate method ( $\text{REVO}_4(\text{n})$ ). The results of catalytic performance evaluation of the catalysts showed that  $\text{REVO}_4(\text{c})$  was a kind of the low temperature catalysts for ODE reaction effectively. The catalytic performance of  $\text{REVO}_4(\text{c})$  were much better than that of  $\text{REVO}_4(\text{n})$ , which had the higher reaction temperature and high ethene conversion with rather with low ethene selectivity under the conditions of ethane/oxygen = 2/1, GHSV =  $126000\text{h}^{-1}$  and T = ignite point temperature of catalysts. There was no apparent relationship between the catalysts performance and ignite point temperature and the element period of rare earth metal, the lowest ignite point temperature was  $340^\circ\text{C}$  of  $\text{YVO}_4(\text{c})$  catalyst.  $\text{HoVO}_4(\text{c})$  showed best ODE catalytic performance, its ethane conversion and ethene selectivity was 65.32% and 60.61% respectively.

The results of XRD showed  $\text{LaVO}_4$  was monoclinic, the other rare earth orthovanadates were tetragonal among  $\text{REVO}_4$  prepared by the citrate method and the

nitrate method. Compared with the nitrate method, the higher purity  $\text{REVO}_4$  could be prepared by the citrate method. The results of FT-IR and Raman investigation show that more  $\text{V}_2\text{O}_5$  was found in the catalysts prepared by the nitrate method than those prepared by the citrate method.

The surface areas of the catalysts were measured by BET at  $25^\circ\text{C}$ . The results indicated that  $\text{REVO}_4(\text{c})$  had moderate surface areas. It was found that the surface areas were related to ignite reaction temperature. Ignite reaction temperature were decreased with the increasing surface area. For the  $\text{REVO}_4(\text{n})$ , small surface areas had led to high ignite reaction temperature.

TEM photographs show that the particles of catalysts prepared by citrate method locate compelled, and their radii are uniform. While for catalysts prepared by nitrate method, the particles locate loose and their radii vary greatly.

The results of TPR experiment show that there are two reduction peaks. Low temperature reduction peak is belong to the surface vanadia species, and high temperature peak is the vanadia species in the bulk. It was found that the starting temperature of TPR were related to the ignite reaction temperature.

## **2. $\text{SrF}_2$ and $\text{SrCl}_2$ promoted rare earth oxide catalysts**

Pure rare earth oxides show a moderate catalytic activity and ethene selectivity for ODE under the conditions of  $\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2=2$  and  $\text{GHSV}=36000\text{h}^{-1}$ . When a certain amount of  $\text{SrF}_2$  and  $\text{SrCl}_2$  which show almost no activity for ODE reaction, was added to the  $\text{RE}_2\text{O}_3$  catalysts, ethane conversion and ethene selectivity were found to improve apparently at high temperature under the same conditions, leading to a significant increase in ethene yields. These results indicate that the addition of  $\text{SrF}_2$  and  $\text{SrCl}_2$  plays a significant promoting role for ODE reaction with these  $\text{RE}_2\text{O}_3$  as host catalysts. Compared with  $\text{SrF}_2$ ,  $\text{SrCl}_2$  was the better dopant. In this work, the effect of  $\text{SrF}_2$  and  $\text{SrCl}_2$  content, reaction temperature and GHSV on catalytic performance were also studied. The results indicated the best ethene yield would be obtained under an appropriate condition. The catalytic performance of the  $\text{SrX}_2(\text{X}=\text{F}, \text{Cl})$  promoted

RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalytic with respect to time on stream showed that almost no change in catalytic performance were observed on the 20%SrF<sub>2</sub>/Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. While over the 20%SrCl<sub>2</sub>/Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ethene selectivity and yields were found to decrease during a period of 24h on stream. This phenomenon may be related to the loss of F<sup>-</sup> and Cl<sup>-</sup> from the catalysts during the reactions.

The XRD measurement indicated cubic SrF<sub>2</sub> and RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was detected in the fresh SrF<sub>2</sub>-promoted RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, no new phase were detected. When the SrF<sub>2</sub>/RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts were exposed to C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>(2/1) at 600°C for 2h, orthorhombic SrCO<sub>3</sub> resulting from the reaction between SrO and CO<sub>2</sub>(by-product of ODE reaction) were detected in the 20%SrF<sub>2</sub>/RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (RE = La, Nd, Sm). XRD also detected the formation of rhombohedral SmOF in the used 20%SrF<sub>2</sub>/Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, no new phase formation were detected in the used SrF<sub>2</sub>-promoted La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. These results suggest that the extent of F<sup>-</sup> and O<sup>2-</sup> exchange in the SrF<sub>2</sub>/RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts are in the order Nd, La, Sm>Eu, Gd, Er, which is in agreement with the decrease in ethane conversion promotion. The new phase such as tetragonal LaOCl and NdOCl formed in the fresh SrCl<sub>2</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SrCl<sub>2</sub>/Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. For the other SrCl<sub>2</sub>/RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts, XRD only detected cubic SrCl<sub>2</sub> and RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (RE = Sm, Eu, Er). When the SrCl<sub>2</sub>/RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts were exposed to C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>(2/1) at 600°C for 2h, orthorhombic SrCO<sub>3</sub> were detected in the 20%SrCl<sub>2</sub>/RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (RE = La, Nd). No new phase formation were detected in the used SrF<sub>2</sub>-promoted Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. These results suggest that the extent of Cl<sup>-</sup> and O<sup>2-</sup> exchange in the SrCl<sub>2</sub>/RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts are in the order Nd, La, >Sm>Eu, Gd, Er, which is in agreement with the decrease in ethane conversion and yield promotion. Over the same RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, more cubic SrF<sub>2</sub> was detected on the SrF<sub>2</sub>/RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, while little or no cubic SrCl<sub>2</sub> were found on the SrCl<sub>2</sub>/RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> which showed a high catalytic activity and ethene selectivity. This result showed that the dispersion of Cl<sup>-</sup> on the SrCl<sub>2</sub>/RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts is better than that of F<sup>-</sup> on the SrF<sub>2</sub>/RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, which lead to the extent of Cl<sup>-</sup> and O<sup>2-</sup> exchange is bigger than that of F<sup>-</sup> and O<sup>2-</sup>. So more anionic vacancies were formed on the SrCl<sub>2</sub>/RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> than SrF<sub>2</sub>/RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

The ionic exchange between O<sup>2-</sup> and F<sup>-</sup> or Cl<sup>-</sup> in the SrX<sub>2</sub>/RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(X=F,

Cl)catalysts may lead to the formation of anionic vacancies and other defects. The present of anionic vacancies in the above catalyst will be favorable to the adsorption and activation of O<sub>2</sub> under the reaction condition.

The BET measurement showed that all the specific surface areas of the SrF<sub>2</sub> and SrCl<sub>2</sub>-promoted RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts were small. Associated with the catalytic performance evaluation results, for the same series catalyst, higher specific surface area is favorable for the ethane conversion. There was no apparent relationship between specific surface area and ethene selectivity.

The electron binding energies and surface composition of the element on the catalysts were measured by XPS. When a certain amount of SrF<sub>2</sub> and SrCl<sub>2</sub> were added to La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, almost no change in the binding energies of metal ions 3d<sub>5/2</sub> and O1s was found, but the concentration of trivalent rare earth ions decreased slightly. Among the catalysts used in the reaction for a long time, the surface concentration of F<sup>-</sup> and Cl<sup>-</sup> ions was found to decreased slightly. This result suggests that the catalytic performance seems to have something to do with surface F<sup>-</sup> and Cl<sup>-</sup> ion concentration of the catalysts.

In situ microprobe Raman spectroscopy results showed that alkalinity on the SrF<sub>2</sub> and SrCl<sub>2</sub>-promoted Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is stronger than that on the pure Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. And alkalinity on the SrCl<sub>2</sub>/Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is stronger than SrF<sub>2</sub>/Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. In situ Raman experiment also indicated that no active oxygen species formed on the surface of O<sub>2</sub>-pretreated 50% SrF<sub>2</sub>/Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and 50% SrCl<sub>2</sub>/Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. On the 50% SrCl<sub>2</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and 50% SrCl<sub>2</sub>/Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FT-Raman spectroscopy indicated that O<sub>2</sub><sup>2-</sup> species peak at 855cm<sup>-1</sup> were observed. No O<sub>2</sub><sup>2-</sup> species peak was observed in the 50 SrF<sub>2</sub>/Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. These results explained that promotion on the SrCl<sub>2</sub>/RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is better than that on the SrF<sub>2</sub>/RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Keywords: Ethane, Oxidative dehydrogenation, Rare earth orthovanadate, Rare earth oxide, Strontium fluoride, Strontium chloride, BET, TEM, XRD, XPS, H<sub>2</sub>-TPR, FT-Raman, FT-IR, Raman, In situ Raman**

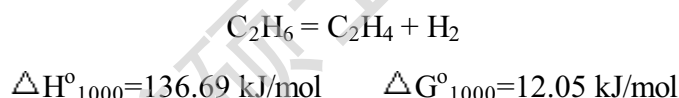
## 第一章 前 言

## 第一节 课题意义和研究进展

### § 1.1.1 课题意义

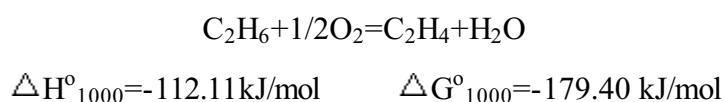
乙烷是天然气中的第二大组分，也是油田气和甲烷氧化偶联的主要成分之一。而乙烯是重要的石油化工原料。根据目前资源合理利用的趋势，由乙烷制取乙烯开拓了一条从廉价的天然气制取宝贵的石油化工原料乙烯的强有吸引力的途经，避免了天然气作为燃料所造成的巨大浪费。因此本课题的研究在实际应用方面具有重要的意义。

长期以来，工业上乙烷转化为乙烯，主要是在 600-1000℃ 的高温下裂解来实现的。目前工业上乙烷转化为乙烯主要是在负压下通过管式炉高温蒸汽裂解来获取的，反应方程式如下：



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、甲烷等使乙烯的分离和回收变得困难，费用昂贵。同时由于受反应平衡、工艺和设备材料的制约，本过程改进的余地也不大。

而乙烷氧化脱氢是本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：



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。又由于本反应为放热反应，无需外界加热，从而提高了整个过程的热效率，而可节省大量能源。另外，反应产物也比较简单，易于分离。因此，与传统的热裂解生产工艺相比，乙烷氧化脱氢制乙烯不仅在工程上，而且在

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>，并且这些副反应一般都要比乙烷氧化脱氢制乙烯在热力学上更为有利。因此，高选择性地获得乙烯是一个具有挑战性意义的科学问题。

### § 1.1.2 研究进展

乙烷氧化脱氢的研究早在七十年代以来就已经开始了，Lunsford 及 Thorsteinson<sup>[1-3]</sup>在 1977 年和 1978 年分别发布了他们的研究成果。美国 Union carbid 公司于 1978 年也首次公布了乙烷氧化脱氢制乙烯的研究报告，其中 Mo-V-Nb-Sb-Ca-O 催化剂在 400℃ 时的乙烷转化率和乙烯选择性分别高达 73% 和 71%。同时 Philips Petroleum 和 Standard Oil 公司也有研究专利发表，但他们的反应条件都较苛刻，难以工业化及普遍使用。

到了八十年代，乙烷氧化脱氢催化剂得到了普遍关注，但是这些初期的研究主要集中在变价的过渡金属氧化物或复合氧化物上，如 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>，Mo<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及它们的复合氧化物 V-Mo-Nb-O 等催化剂体系上<sup>[1-3]</sup>。到了八十年代中期，Lunsford<sup>[4-5]</sup>成功地将 Li<sup>+</sup>-MgO 催化剂成功应用在甲烷氧化偶联中，这样，碱金属，碱土金属氧化物等非变价地金属氧化物引起人们的广泛关注，但是我们上面所说的这些前期的催化剂都存在着时空产率低，催化剂不够稳定等问题。

九十年代以来稀土氧化物催化剂由于具有较好的活性和乙烯选择性，特别是具有较好的稳定性，也开始崭露头角<sup>[6-7]</sup>。

## 第二节 乙烷氧化脱氢反应催化剂体系



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.

厦门大学博硕士论文摘要库