

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学 号: 20520080150193

UDC_____

厦 门 大 学

博 士 学 位 论 文

临氢 CO 选择氧化和丙烯环氧化负载型纳米
催化剂以及 CO₂ 捕获含氮多孔材料的研究

Studies on Supported Nanocatalysts for Selective Oxidation
of CO and Epoxidation of Propylene in H₂ and
Nitrogen-Containing Porous Materials for CO₂ Capture

杨宏伟

指导教师姓名: 袁友珠 教授

Shik Chi Edman Tsang 教授

专 业 名 称: 物 理 化 学

论文提交日期: 2012 年 6 月

论文答辩时间: 2012 年 月

学位授予日期: 2012 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2012 年 6 月

厦门大学博硕士学位论文摘要库

**Studies on Supported Nanocatalysts for Selective Oxidation
of CO and Epoxidation of Propylene in H₂ and
Nitrogen-Containing Porous Materials for CO₂ Capture**

A Thesis Submitted to Xiamen University for the Degree of
Doctor of Philosophy in Chemistry

By Hongwei Yang

Supervisor: Prof. Youzhu Yuan

Prof. Shik Chi Edman Tsang

State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces

College of Chemistry and Chemical Engineering

Xiamen University 361005

June, 2012

厦门大学博硕士学位论文摘要库

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(签名):

年 月 日

厦门大学博硕士学位论文摘要库

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（签名）：

年 月 日

厦门大学博硕士学位论文摘要库

目 录

摘 要.....	I
Abstract.....	IV
第一章 绪论	1
1.1 丙烯环氧化制环氧丙烷.....	1
1.1.1 丙烯环氧化的研究背景	1
1.1.2 丙烯环氧化的研究现状	4
1.1.2.1 丙烯液相环氧化.....	4
1.1.2.1.1 TS-1 催化体系.....	4
1.1.2.1.2 其他催化体系.....	6
1.1.2.2 丙烯气相环氧化.....	7
1.1.2.2.1 Au 催化体系.....	7
1.1.2.2.2 Ag 催化体系.....	9
1.1.2.2.3 Fe 催化体系.....	9
1.1.2.2.4 其他催化体系.....	10
1.2 富氢气体中一氧化碳选择氧化反应.....	11
1.2.1 富氢气体中一氧化碳选择氧化反应的研究背景	11
1.2.2 富氢气体中一氧化碳选择氧化反应的研究现状	13
1.2.2.1 非贵金属催化剂.....	13
1.2.2.1.1 铜催化剂.....	13
1.2.2.1.2 钴催化剂.....	14
1.2.2.2 贵金属催化剂.....	15
1.2.2.2.1 Au 催化剂.....	15
1.2.2.2.2 Pt 催化剂	17
1.2.3 富氢气体中一氧化碳选择氧化反应的机理研究	18

1.2.4 碳纳米管的介绍和应用	20
1.3 二氧化碳的捕获	22
1.3.1 二氧化碳捕获的研究背景	22
1.3.2 二氧化碳捕获的研究现状	22
1.3.2.1 液态胺	22
1.3.2.2 碳材料	21
1.3.2.3 沸石分子筛	24
1.3.2.4 金属化合物	25
1.3.2.5 有机及有机-无机杂化材料	28
1.3.2.6 金属有机骨架材料	30
1.4 论文的构思与目的	33
1.5 论文的组成与概要	35
参考文献	37

第二章 实验部分

2.1 原料与试剂	58
2.2 催化剂与吸附材料的表征	60
2.2.1 低温 N ₂ 物理吸附 (N ₂ -physisorption)	60
2.2.2 原位/非原位 X 射线粉末衍射 (<i>In-situ/ex-situ</i> XRD)	60
2.2.3 H ₂ 程序升温还原 (H ₂ -TPR)	60
2.2.4 高分辨透射电子显微镜 (HRTEM)	61
2.2.5 扫描电子显微镜 (SEM)	61
2.2.6 透射电镜-X 射线能量散射谱 (TEM-EDS)	61
2.2.7 CO/NH ₃ /CO ₂ /H ₂ O 程序升温脱附 (CO/NH ₃ /CO ₂ /H ₂ O-TPD)	61
2.2.8 X 射线光电子能谱 (XPS)	62
2.2.9 电感耦合等离子体原子发射光谱 (ICP-OES)	62
2.2.10 元素分析 (Elemental Analysis)	62
2.2.11 热重分析 (TGA)	62
2.2.12 常规拉曼/紫外拉曼光谱 (Raman/UV-Raman)	63

2.2.13 原位/非原位傅立叶变换红外光谱 (<i>In-situ/ex-situ</i> FTIR)	63
2.2.14 固体漫反射紫外可见光谱 (UV-vis)	64
参考文献	65
第三章 用于 H₂-O₂ 气氛丙烯环氧化反应 Ti-HMS 载金催化剂的研究	
3.1 引言	66
3.2 实验部分	67
3.2.1 催化剂的制备.....	67
3.2.1.1 载体的制备.....	67
3.2.1.2 载金催化剂的制备.....	67
3.2.2 催化反应性能评价.....	68
3.2.3 产物分析计算方法.....	70
3.3 结果与讨论	71
3.3.1 载体与催化剂的表征.....	71
3.3.1.1 载体与催化剂的基本物化性质表征.....	71
3.3.1.2 载体与催化剂的 XRD 表征	75
3.3.1.3 载体与催化剂的 SEM/TEM 表征.....	76
3.3.1.4 载体与催化剂的 UV-vis 表征	77
3.3.1.5 载体与催化剂的 UV-Raman 表征	77
3.3.1.6 载体与催化剂的 NH ₃ -TPD 表征.....	80
3.3.2 催化剂的催化性能.....	81
3.3.2.1 不同载金催化剂的催化性能比较.....	81
3.3.2.2 催化剂钛含量对反应性能的影响.....	82
3.3.2.3 反应温度对催化性能的影响.....	84
3.3.2.4 催化剂的再生性能考察.....	86
3.3.2.5 硅烷化处理对催化性能的影响.....	87
3.3.2.6 催化剂上丙烯气相环氧化的可能反应模型.....	88
3.4 本章小结	89
参考文献	91

第四章 用于富氢气氛中 CO 优先氧化镍镁促进 Pt/CNT 催化剂的研究

4.1 引言	96
4.2 实验部分	97
4.2.1 催化剂的制备	97
4.2.1.1 载体的预处理	97
4.2.1.2 催化剂的制备	97
4.2.2 催化反应性能评价	98
4.2.3 计算方法	101
4.3 结果与讨论	102
4.3.1 催化剂的表征	102
4.3.1.1 催化剂的基本物化性质	102
4.3.1.2 催化剂的 <i>in-situ/ex-situ</i> XRD 表征	103
4.3.1.3 催化剂的 H ₂ -TPR 表征	108
4.3.1.4 催化剂的 TEM/HRTEM/STEM-EDS 表征	111
4.3.1.5 催化剂的 XPS 表征	115
4.3.1.6 催化剂的 CO-TPD 表征	116
4.3.1.7 催化剂的 TGA 表征	118
4.3.1.8 催化剂表面的 CO/CO ₂ /H ₂ O 脱附行为研究	119
4.3.2 催化剂的催化性能	121
4.3.2.1 Ni 添加量对催化剂反应性能的影响	121
4.3.2.2 Mg 添加量对催化剂反应性能的影响	122
4.3.2.3 Pt 添加量对催化剂反应性能的影响	123
4.3.2.4 还原温度对催化剂反应性能的影响	124
4.3.2.5 金属总负载量对催化剂反应性能的影响	125
4.3.2.6 载体对催化剂反应性能的影响	126
4.3.2.7 PtNi 合金纳米粒子尺寸对催化剂反应性能的影响	128
4.3.2.8 催化剂稳定性能考察	129

4.3.3 催化剂可能的结构与 CO 选择氧化反应模型.....	131
4.4 本章小结.....	131
参考文献.....	133

第五章 介孔氮化硅及富氮多孔炭上的 CO₂ 捕获性能研究

5.1 引言.....	138
5.2 实验部分.....	139
5.2.1 CO ₂ 吸附材料的制备.....	139
5.2.1.1 富氮多孔炭 (NPC) 的制备.....	139
5.2.1.2 介孔氮化硅 (MSIN) 的制备.....	140
5.2.2 CO ₂ 捕获性能评价.....	140
5.2.3 计算方法.....	141
5.3 结果与讨论.....	142
5.3.1 NPC 的表征.....	142
5.3.1.1 基本物化性质表征.....	142
5.3.1.2 XRD 表征.....	144
5.3.1.3 TEM 表征.....	144
5.3.1.4 Raman 表征.....	145
5.3.1.5 FTIR 表征.....	146
5.3.2 NPC 的 CO ₂ 捕获性能.....	149
5.3.2.1 NPC 含氮量对 CO ₂ 捕获性能的影响.....	149
5.3.2.2 NPC 上 CO ₂ 可逆吸附及选择吸附性能考察.....	150
5.3.2.3 不同碳材料在不同温度下的 CO ₂ 吸附性能考察.....	151
5.3.2.4 NPC 不同温度下的 CO ₂ 循环吸附性能考察.....	153
5.3.3 MSIN 的表征.....	154
5.3.3.1 基本物化性质表征.....	154
5.3.3.2 XRD 表征.....	156
5.3.3.3 TGA 表征.....	157
5.3.3.4 TEM 表征.....	158

5.3.3.5 <i>In-situ/ex-situ</i> FTIR 表征.....	159
5.3.4 MSIN 的 CO ₂ 捕获性能.....	161
5.3.4.1 MSIN 制备时的升华温度对 CO ₂ 捕获性能的影响.....	161
5.3.4.2 MSIN 上 CO ₂ 循环吸附性能考察.....	162
5.3.4.3 MSIN 上 CO ₂ 选择吸附性能考察.....	163
5.3.4.4 不同材料在不同温度下的 CO ₂ 吸附性能考察.....	164
5.3.4.5 MSIN 上 CO ₂ 吸附的热力学性能考察.....	165
5.3.4.6 MSIN 上 CO ₂ 可能的吸附模型.....	168
5.4 本章小结.....	169
参考文献.....	171
第六章 结论.....	176
研究生期间发表论文目录.....	180
致 谢.....	182

CONTENTS

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	III
Chapter 1 General Introduction	1
1.1 Epoxidation of Propylene to Propylene Oxide	1
1.1.1 Background of Epoxidation of Propylene.....	1
1.1.2 Research Progress of Epoxidation of Propylene.....	4
1.1.2.1 Liquid-Phase Epoxidation of Propylene	4
1.1.2.1.1 TS-1 Catalytic System	4
1.1.2.1.2 Other Catalytic Systems.....	6
1.1.2.2 Gas-Phase Epoxidation of Propylene.....	7
1.1.2.2.1 Au Catalytic System.....	7
1.1.2.2.2 Ag Catalytic System.....	9
1.1.2.2.3 Fe Catalytic System	9
1.1.2.2.4 Other Catalytic Systems.....	10
1.2 Preferential Oxidation of CO in H₂-rich Gas (CO-PROX)	11
1.2.1 Background of CO-PROX Reaction.....	11
1.2.2 Research Progress of CO-PROX Reaction	13
1.2.2.1 Non-Noble Metal Catalysts.....	13
1.2.2.1.1 Cu Catalysts	13
1.2.2.1.2 Co Catalysts	14
1.2.2.2 Noble Metal Catalysts.....	15
1.2.2.2.1 Au Catalysts	15
1.2.2.2.2 Pt Catalysts.....	17
1.2.3 The Reaction Mechanism of CO-PROX.....	18
1.2.4 Introduction and Application of Carbon Nanotubes	20

1.3 Carbon Dioxide Capture	22
1.3.1 Background of Carbon Dioxide Capture	22
1.3.2 Research Progress of Carbon Dioxide Capture	22
1.3.2.1 Aqueous Amine	22
1.3.2.2 Carbonaceous Materials.....	23
1.3.2.3 Zeolites.....	24
1.3.2.4 Metal Compounds.....	25
1.3.2.5 Organic Materials and Organic-Inorganic Hybrids.....	28
1.3.2.6 Metal-Organic-Framework Materials	30
1.4 Objectives of This Thesis	33
1.5 Outline of This Thesis	35
References	37
Chapter 2 Experimental	58
2.1 Materials and Reagents	58
2.2 Characterizations of Catalysts and Adsorbents	60
2.2.1 N ₂ -physisorption	60
2.2.2 <i>In-situ/ex-situ</i> XRD	60
2.4.3 H ₂ -TPR.....	60
2.4.4 HRTEM.....	61
2.4.5 SEM	61
2.4.6 TEM-EDS	61
2.4.7 CO/NH ₃ /CO ₂ /H ₂ O-TPD.....	61
2.4.8 XPS	62
2.4.9 ICP-OES	62
2.4.10 Elemental Analysis.....	62
2.4.11 TGA.....	62
2.4.12 Raman/UV-Raman	63
2.4.13 <i>In-situ/ex-situ</i> FTIR.....	63

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