

学校编码: 10384

分类号 \_\_\_\_\_ 密级 \_\_\_\_\_

学 号: 200425092

UDC \_\_\_\_\_

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

甲烷选择性氧化反应液相催化体系的研究

A Study of Liquid-Phase Catalyst Systems for Selective  
Oxidation of Methane

魏 新

指导教师姓名: 袁友珠 教授

专业名称: 物理化学

论文提交日期: 2008 年 4 月

论文答辩时间: 2008 年 5 月

学位授予日期: 2008 年 月

答辩委员会主席: \_\_\_\_\_

评 阅 人: \_\_\_\_\_

2008 年 4 月

## 厦门大学学位论文原创性声明

兹呈交的学位论文，是本人在导师指导下独立完成的研究结果。  
本人在论文写作中参考的其他个人或集体的研究成果，均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担由此论文而产生的权利和责任。

声明人（签名）：

年 月 日

## 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人完全了解厦门大学有关保留、使用学位论文的规定。厦门大学有权保留并向国家主管部门或其指定机构送交论文的纸质版和电子版，有权将学位论文用于非赢利目的的少量复制并允许论文进入学校图书馆被查阅，有权将学位论文的内容编入有关数据库进行检索，有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

本学位论文属于

- 1、保密（ ），在 年解密后适用本授权书。
- 2、不保密（ ）

（请在以上相应括号内打“√”）

作者签名： 日期： 年 月 日

导师签名： 日期： 年 月 日

# 目 录

摘要	I
Abstract	II

## 第一章 绪论

1.1 引言	1
1.2 甲烷均相催化活化	3
1.2.1 以强酸为反应溶剂	5
1.2.2 以水为反应溶剂	16
1.2.3 其他溶剂	19
1.3 甲烷多相催化活化	21
1.3.1 氧化产物为甲醇或甲醛	22
1.3.2 氧化产物为乙酸	24
1.4 其它体系	27
1.5 论文的构思和目的	29
1.6 论文的组成和概要	30
参考文献	31

## 第二章 实验部分

2.1 实验原料和试剂	44
2.2 表征方法	45
2.2.1 核磁共振波谱表征	45
2.2.2 X 射线粉末衍射表征	45
2.2.3 高分辨透射电镜表征	45
2.2.4 X 射线光电子能谱表征	46
2.2.5 电感耦合等离子体原子发射光谱表征	46
2.2.6 一氧化碳化学吸附表征	46
2.2.7 UV-Vis 吸收光谱	46
2.2.8 程序升温还原	46

<b>2.3 催化剂制备</b>	46
2.3.1 载体的前处理	46
2.3.2 催化剂的制备	47
<b>2.4 催化反应与产物分析计算方法</b>	47
2.4.1 甲烷在发烟硫酸中的选择氧化反应	47
2.4.2 $\text{VO}_2^+$ 在乙腈中催化甲烷选择氧化反应	51
<b>2.5 催化剂的循环使用</b>	56
<b>参考文献</b>	56

### **第三章 Pd/C 催化剂对甲烷催化氧化反应研究**

<b>3.1 引言</b>	57
<b>3.2 Pd/C 催化甲烷选择性氧化性能的研究</b>	57
3.2.1 NMR 表征甲烷氧化产物	57
3.2.2 催化剂的影响	59
3.2.3 Pd 负载量的影响	59
3.2.4 反应温度的影响	60
3.2.5 反应压力的影响	62
3.2.6 反应时间的影响	62
3.2.7 催化剂的循环使用结果	63
<b>3.3 催化剂的表征结果</b>	64
3.3.1 $\text{H}_2$ -TPR	64
3.3.2 ICP-AES 测定钯负载量	65
3.3.3 CO 化学吸附表征	65
3.3.4 XRD 表征	66
3.3.5 HRTEM 表征	68
3.3.6 XPS 表征	70
<b>3.4 反应机理推测</b>	71
<b>3.5 本章小结</b>	72
<b>参考文献</b>	72

## 第四章 简单钒化合物在双氧水存在下对甲烷选择氧化的探索

4.1 催化反应性能研究	74
4.1.1 各种钒化合物的催化性能比较	74
4.1.2 $\text{VO}_2^+$ 催化剂用量的影响	75
4.1.3 反应温度的影响	76
4.1.4 双氧水用量的影响	77
4.1.5 反应压力的影响	78
4.1.6 反应时间的影响	80
4.1.7 溶剂的影响	80
4.2 反应机理研究	81
4.3 本章小结	85
参考文献	85
硕士在学期间发表的论文	87
致谢	88

## 摘要

甲烷选择氧化活化一直是催化化学领域中具有重要学术意义和应用背景的热点和难点课题之一，研究工作十分活跃。液相催化体系中甲烷的选择氧化活化已成为多相催化体系的重要补充，加之不同溶剂体系中甲烷转化的效率差别较大，使其内涵更加丰富。本学位论文根据国内外液相体系甲烷选择性催化氧化的研究进展，开展了发烟硫酸介质中 Pd/C 催化剂和乙腈介质中双氧水存在下硫酸氧钒催化剂对甲烷选择氧化活化的研究，取得以下主要结果。

(1) 以二氯化钨为前驱体，采用浸渍法制备了一系列不同钨负载量的活性炭负载型 Pd/C 催化剂，研究其在发烟硫酸体系中甲烷氧化制硫酸单甲酯、进而水解制得甲醇的催化性能。结果表明，该体系的液相主要产物是硫酸单甲酯和少量的硫酸二甲酯，经水解后得到甲醇；而气相中检测到可观量的  $\text{CO}_2$ 。当未加催化剂的空白试验和采用未负载钨的活性炭为催化剂时，则几乎未观察到甲烷的转化率；Pd/C 催化剂的活性明显高于钨黑，且随着钨负载量增加、反应温度和压力提高、以及延长反应时间，甲烷转化率及甲醇和  $\text{CO}_2$  收率均呈缓慢上升趋势；较为理想的反应条件是：钨负载量为 5%，甲烷压力 4.0 MPa，反应温度 453 K，反应时间 4 h，此时，甲烷转化率为 23.6%，甲醇选择性达 69.5%。与 5%Pd/BaSO<sub>4</sub> 催化剂相比，5%Pd/C 催化剂的甲醇收率要低些，但 Pd/BaSO<sub>4</sub> 催化剂呈粉末状，在发烟硫酸体系中难以实现催化剂的多次循环使用。XRD、HRTEM、XPS、ICP-AES 和 CO 吸脱附测定表明，该体系的催化活性物种可能是反应原位产生于活性炭表面的  $\text{Pd}^{2+}$ ；当 Pd/C 催化剂进行循环使用时，反应转化率和选择性虽略有下降，但可多次复用，其性能的变化与反应过程中金属钨的流失和分散度下降等因素密切相关。

(2) 考察了若干钒催化剂在乙腈溶液中以  $\text{H}_2\text{O}_2$  为氧化剂对甲烷选择氧化生成甲酸的催化性能。结果表明， $\text{VO}\text{SO}_4$  具有较佳的催化性能，其催化性能与催化剂和双氧水的用量、反应条件等有关。在反应温度 333 K，甲烷 3.0 MPa 时，该催化剂在 4 h 内甲烷的转化率达到 6.4%，甲酸的选择性达到 51.6%。通过 UV-Vis 吸收光谱表征和自由基捕获剂的影响等研究表明，在反应中可能有  $\text{VO}(\text{O}_2)^+$  物种形成，反应可能经历自由基机理。

关键词：甲烷；液相氧化；Pd/C；发烟硫酸；硫酸氧钒；双氧水；甲醇；甲酸

## Abstract

Selective oxidation of methane to produce oxygenates remain one of the challenges in catalysis field. The reaction carried out in liquid phase with homogeneous catalysts becomes an important topic in this area due to its much gentle conditions over heterogeneous system. The conversion and selectivity varies in different solvent system which further enrich its connotation. In the present work, the selective oxidation of methane has been investigated in oleum with Pd/C catalysts and in acetonitrile with V-based catalysts. The main achievements are summarized as follows.

(1) The Pd/C catalysts with different palladium loadings were prepared by impregnation using PdCl<sub>2</sub> as precursor. In all case, the major product in liquid phase was methyl sulfate with small amount of dimethyl sulfate. Both of them could be hydrolyzed into methanol. There was considerable amount of CO<sub>2</sub> in gas phase. Compared to palladium black, Pd/C catalyst showed better performance in terms of methane conversion and methanol yield. When the reaction was conducted with 5%Pd/C under the conditions of 4.0 MPa, 453 K and 4 h, a methane conversion of 23.6% with methanol selectivity of 69.5% was achieved. Characteristic studies by means of XRD, HRTEM, XPS, ICP-AES and CO adsorption showed that the active species might be Pd<sup>2+</sup>, which was generated in situ in the surface of active carbon. The Pd/C catalyst was recyclable, although its conversion and the selectivity showed gradual declines. The changes in catalytic performance during the catalyst reuse were mainly due to the leaching of palladium and the decrease in the palladium dispersion.

(2) On the other hand, several V-based catalysts were employed for the selective oxidation of methane in acetonitrile in the presence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. The result showed that the VOSO<sub>4</sub> afforded the best performance. The activity was associated with several parameters, such as the amounts of catalyst and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and the reaction conditions. A methane conversion of 6.4% with the selectivity to formic acid at 51.6% was obtained over the VOSO<sub>4</sub> catalyst. The results of UV-Vis spectra and radical scavenger influence indicated that the reaction might be underwent a radical mechanism.

Key words: methane, liquid phase oxidation, Pd/C, oleum, VOSO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, methanol, formic acid



## 第一章 绪论

### 1.1 引言

1998年6月7日,美国《洛杉矶时报》发表题为《即将来临的石油危机—真正的危机》的文章认为,今后10年左右,世界石油供应似乎是充足的。但在今后20年左右的时间,全球石油产量将有可能开始持续下降。目前全球每天消耗石油量已达7100万桶,几乎每年增加2%。以每年这个增加数字计算,到2010年,全世界将消耗掉从经济到技术上都容易开采的全部石油的一半。近年来随着中国经济的长足发展,能源消耗与日俱增。从上世纪90年代初期开始,中国由石油净出口国变为净进口国,此后原油进口逐年跃升,2005年净进口量更是达到1.3亿吨。因此如何开发新型能源就成为我国的首要任务<sup>[1]</sup>。近年来,天然气作为石油替代能源,在能源资源中已显得举足轻重。世界天然气的生产、贸易、投资、开发等都在不断的发展,近年来更是得到了快速的进步。2005年世界天然气消费量达到27496亿立方米,同比增长2.04%(图1.1)<sup>[2]</sup>。世界天然气消费量在近十年中基本保持增长的态势,平均增幅2.2%。因此,以当今世界上公认为清洁能源的天然气为资源的化学工业也越来越受到人们的关注。

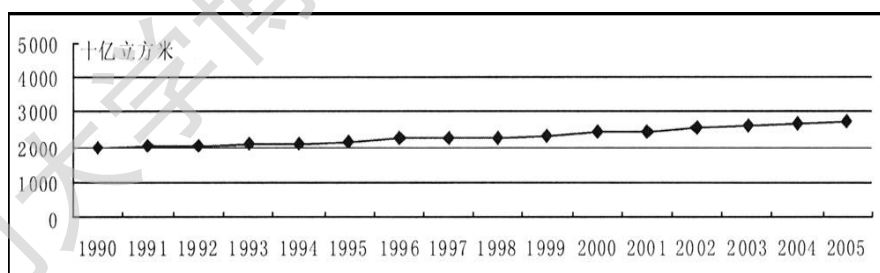


图1.1 1990—2005世界天然气消费变化曲线图

Figure 1.1 1990-2005 World natural gas consumption

众所周知,天然气的主要成分为甲烷,含量一般在83~99%。因此甲烷的转化和利用在天然气化工中占有非常重要的位置,成为天然气化工的主要研究内容。

甲烷是最简单的烷烃,也是有机物中最简单的稳定化合物<sup>[3]</sup>。它的分子具有类似惰性气体电子排列,分子中没有双键,三键,也没有孤对电子,立体结构为

非常对称的正四面体结构。甲烷分子结构的数据表如表1.1。

表1.1 甲烷分子结构的基本数据

Table 1.1 The structure data of methane.

电子能量/au	-53.25	4 个 H 原子能量/au	-2.00
核排斥能/au	13.29	成键能量/au	-0.63
分子总能量/au	-39.96	键长/nm	-0.11
键能(CH <sub>3</sub> -H)/au	-0.15	键角/(°)	109.5
C 原子能量/au	-37.85		

注：au 为原子单位。

从热力学分析甲烷也是非常稳定的。表 1.2 列出了有关甲烷的一些简单反应在不同温度下的标准自有能变化( $\Delta G^0$ )。可以看出大多数反应是热力学禁阻的。若用高温催化转化, 高温裂解, 燃烧、电弧及离子焰等方法是可以断开 C-H 键的, 使之脱氢二聚或低聚而生成乙炔、乙烯或苯, 但需要耗费很大能量, 并且不可避免地产生高温裂解产物碳和氢。尽管甲烷与氧气反应在热力学使允许地, 然而相应的产物乙烯、乙烷、甲醇和甲醛都比甲烷活泼, 因此不可避免地会进一步氧化生成 CO 和 CO<sub>2</sub> 等物质, 很难在温和条件下转变为有价值的化学品如醇、醛、酸和酮等。

表 1.2 甲烷一些最简单反应在不同温度下的标准自由能变化

Table 1.2 Gibbs free energy variations for some reactions related to methane conversions

反应	$\Delta G^0 / (\text{Kcal/mol})$	
	400 K	1000 K
$2\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{H}_2$	18.9	9.5
$2\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + 2\text{H}_2$	8.6	8.5
$2\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-34.6	-36.4
$2\text{CH}_4 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$	-18.4	-14.5
$\text{CH}_4 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{HCl}$	-26.0	-27.8
$\text{CH}_4 + \text{Br}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{HBr}$	-8.4	-10.3
$\text{CH}_4 + \text{I}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{HI}$	12.5	9.0
$\text{CH}_4 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$	-25.4	-18.0
$\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	-69	-71.2
$\text{CH}_4 + \text{S} \rightarrow \text{CH}_3\text{SH}$	-6.4	-7.8
$\text{CH}_4 + \text{CO} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO}$	16.0	33.6
$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$	19.2	35.5
$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$	28.6	-6.5
$\text{CH}_4 + \text{CO} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$	-40.0	-10.0

1 Kcal = 4.18 kJ

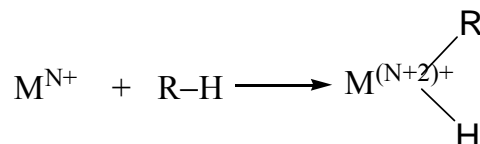
因此如何能够在温和条件下将甲烷转化为高附加值的化学品一直都是催化领域最富挑战性的课题。根据活化体系的不同，甲烷活化一般在均相催化体系和多相催化体系中进行。下面分别加以介绍。

## 1.2 甲烷均相催化活化

由于甲烷具有较强的稳定性，在气固相多相催化氧化中，往往需要用较高的反应温度来活化甲烷分子。而在液相催化氧化中，反应在液相介质中进行，一方面可以缓和反应条件，另一方面又能有效排除扩散阻力，使催化剂与反应物实现分子级的直接接触，提高催化剂的活性。

自 1969 年 Shilov 等首先对 Pt 体系对甲烷氧化进行研究以来, 甲烷的液相选择氧化研究日趋活跃<sup>[4]</sup>。一般认为在均相体系中甲烷的 C-H 活化主要有五种模式(图 1.2), 即: 氧化加成反应、自由基反应、1, 2-加成反应、亲电反应和  $\sigma$  键置换反应<sup>[5-10]</sup>。其中以亲电反应活化模式最为常见。

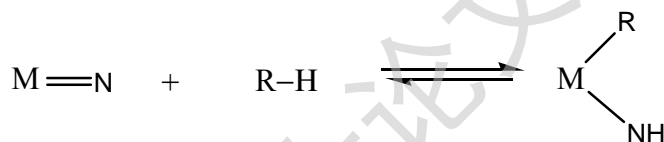
氧化加成反应:



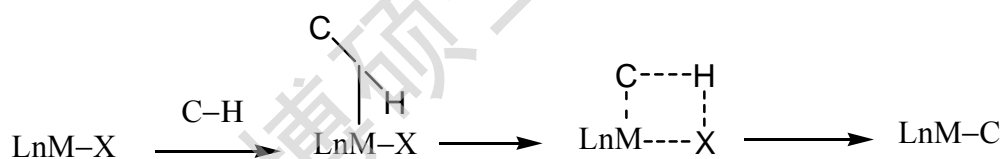
自由基反应:



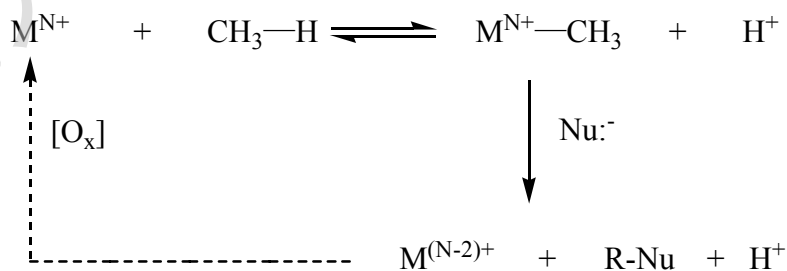
1, 2-加成反应:



$\sigma$  键置换反应:



亲电反应:



Ox=2e<sup>-</sup> oxidant; Nu<sup>-</sup>=nucleophile.

图 1.2 目前报道的 C-H 键活化的基本模式

Figure 1.2 Various pathways discovered for the activation of alkane's C-H bonds

在甲烷的亲电取代反应中，金属离子作为一种很强的亲电试剂对甲烷进行亲电进攻，生成金属中间体的络合物，然后再被亲核试剂进攻形成稳定的产物。被还原的金属离子再通过氧化剂的作用重新回到高价态构成催化剂的循环。值得指出的是在此过程中亲核试剂所起的重要作用。所以根据亲核试剂的不同，大致可将甲烷的均相催化活化归类为以强酸，水及其他试剂为反应溶剂的三部分内容。

### 1.2.1 以强酸为反应溶剂

目前大部分的研究工作主要以强酸为反应溶剂的体系为主，主要有二大原因，首先，强酸的共轭碱配位能力较弱，能够提高金属离子的亲电性以促进催化剂的活性；其次，在甲烷催化氧化的过程中生成的甲醇的酯化产物能够较好的避免过度氧化从而提高产物的选择性<sup>[11]</sup>。

#### 1.2.1.1 以硫酸及发烟硫酸为溶剂

##### 1.2.1.1.1 目标氧化产物为硫酸单甲酯

Periana 小组在研究工作中发现，一些金属无机盐在强酸的条件下能够促进甲烷的氧化<sup>[12]</sup>。1993 年该小组首次报道了以发烟硫酸为氧化剂的甲烷选择氧化反应体系<sup>[13]</sup>。他们在 100% 的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中以  $\text{H}_2\text{SO}_4$  为氧化剂， $\text{HgSO}_4$  为催化剂，甲烷压力 3.45 MPa，453 K 下反应 3 h，获得了 50% 的甲烷转化率和 85% 的硫酸单甲酯选择性。反应机理如图 1.3 所示：

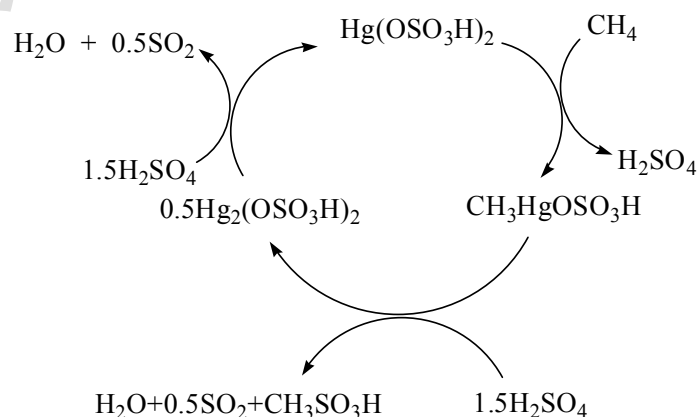


图 1.3  $\text{Hg}^{2+}$  催化甲烷氧化反应的可能机理

Figure 1.3 Possible pathway for the  $\text{Hg}^{2+}$  catalyzed methane oxidation reaction

由于在反应过程中作为催化剂的贵金属离子易被还原成金属单质，造成催化剂有效组分的损失，而且金属单质是烃类燃烧的优良催化剂，这就使所需目的产物被进一步氧化生成碳氧化合物，使催化剂的选择性大幅度下降。因此如何提高金属离子的稳定性就成为该小组设计催化剂的关键所在。1998年 Periana 等成功的合成了联二嘧啶铂配合物，并以此为催化剂，在 493 K，甲烷压力 3.5 MPa 下，使甲烷的转化率和硫酸单甲酯的选择性分别高达 81% 和 90%<sup>[14]</sup>(图 1.4)。这是到目前为止对甲烷催化氧化研究中取得的最好结果。此催化剂很好的解决了 Hg 催化存在的污染问题，使人们对甲烷的催化氧化的研究又上了一个新的台阶。

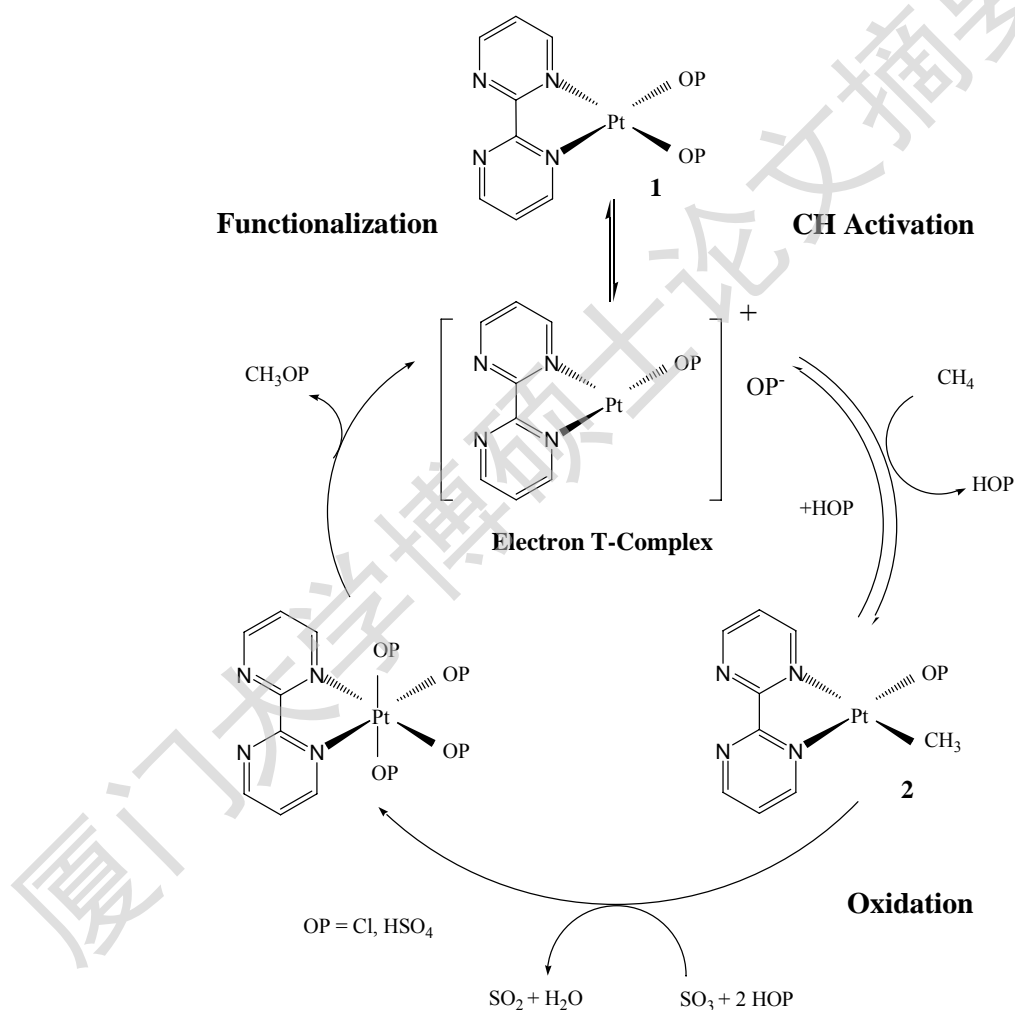


图 1.4 联二嘧啶配合物氧化甲烷反应的可能机理

Figure 1.4 Proposed reaction mechanism for the oxidation of methane by (bpym)PtCl<sub>2</sub> complex

随后, Bjerrum 等在研究中发现, 碘单质及其碘系列化合物在高浓度的发烟硫酸中对甲烷一样具有较高的活性<sup>[15]</sup>。然而遗憾的是他们并未提出碘系列催化剂在此反应中的反应机理, 仅对此反应条件的优化做了相关的报道<sup>[16]</sup>。2002 年 Periana 小组用碘单质在低浓度的发烟硫酸中氧化甲烷, 获得了一定的活性, 进一步验证了碘单质对甲烷的催化作用<sup>[17]</sup>。他们认为反应机理与  $\text{Hg}^{2+}$  为催化剂的反应机理极其类似。但 Davico 对此体系进行研究后, 认为在反应中对甲烷的 C-H 键起活化作用的是  $\text{I}^+$  而不是  $\text{I}_2^{+}$ <sup>[18]</sup>(图 1.5)。

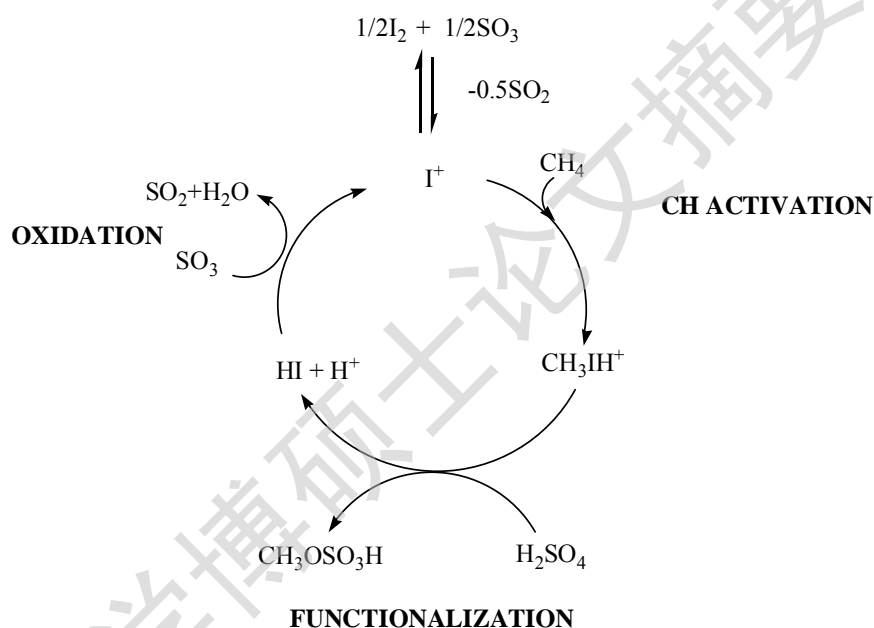


图 1.5  $\text{I}^+$  在发烟硫酸中对甲烷中 C-H 键亲电活化的反应机理

Figure 1.5 Proposed mechanism for the electrophilic activation of the C-H bond in methane catalyzed by  $\text{I}^+$  in oleum

Michalkiewicz 小组则系统的研究了金属钯在发烟硫酸中催化甲烷氧化的过程<sup>[19]</sup>。他们分别考察了 Pd-发烟硫酸,  $\text{PdSO}_4$ -发烟硫酸, Pd-浓硫酸,  $\text{PdSO}_4$ -浓硫酸这四个体系。发现在反应体系中金属钯在被  $\text{SO}_3$  氧化后一样能够活化甲烷生成硫酸单甲酯。

值得一提的是, 2004 年 Periana 小组发现在硫酸中以  $\text{Au}^{3+}$  作为催化剂催化甲烷的氧化过程与以往他们报道的  $\text{Pt}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  等体系有所不同<sup>[20]</sup>。如图 1.6 所示,

该反应是一个化学计量的反应过程。甲烷在此条件下转化为甲醇的 TON 仅为 1。若改用氧化性更强  $\text{H}_2\text{SeO}_4$  为氧化剂时, 可在 450 K 下, 甲烷压力为 2.7 MPa, 反应 9 h 后, 使 TON 达到 30。

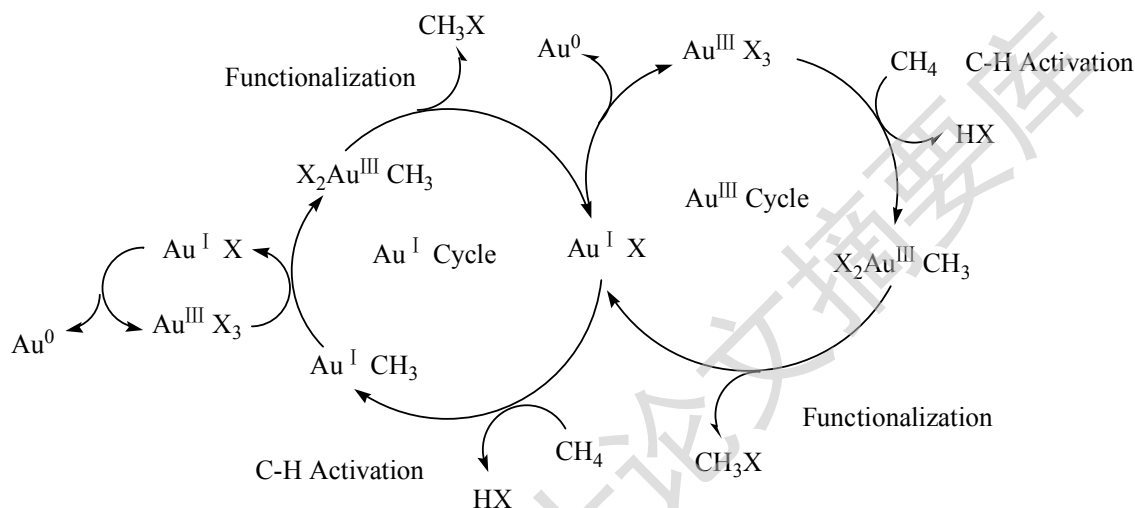


图 1.6 Au 催化甲烷氧化反应的可能机理

Figure 1.6 Possible pathway for the gold-catalyzed methane oxidation

最近, Tang 等发现以离子液体为反应介质, 不仅能够促进  $\text{PtCl}_2$  或  $\text{PtO}_2$  在  $\text{H}_2\text{SO}_4$  的溶解, 并能与催化剂形成配位进一步提高反应的选择性<sup>[21]</sup>。在反应温度 493 K, 甲烷压力 3.4 MPa 下, 反应 2.5 h 后比  $(\text{bpym})\text{PtCl}_2$  为催化剂的 TON 提高了 4 倍以上。

虽然在对甲烷活化的研究报道中以贵金属居多, 但实验证实其它的一些过渡金属氧化物五氧化二钒<sup>[22]</sup>、过渡金属盐硫酸汞<sup>[23]</sup>和杂多酸  $\text{H}_5\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}$ <sup>[24]</sup> 也被证实在硫酸体系中对甲烷的活化有一定的催化作用。

#### 1.2.1.1.2 目标氧化产物为乙酸及其衍生物

2003 年 Periana 小组报道了在硫酸中以  $\text{Pd}^{2+}$  为催化剂时, 甲烷可一步氧化生成乙酸及其衍生物<sup>[25]</sup>, 反应机理见图 1.7。在温度 453 K, 甲烷压力为 2.7 MPa 的条件下, 乙酸的选择性和收率分别达到 89% 和 12%。该反应的特点是产物易



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