

学校编码: 10384

分类号 _____ 密级 _____

学号: B200225030

UDC _____

厦门大学

博士学位论文

负载型贵金属催化剂上甲烷部分氧化制
合成气反应机理的研究

Mechanistic Study of the Partial Oxidation of Methane to
Synthesis Gas over Supported Noble Metal Catalysts

刘颖

指导教师姓名: 翁维正教授

万惠霖教授

专业名称: 物理化学

论文提交日期: 2006年6月

论文答辩日期: 2006年 月

学位授予日期: 2006年 月

答辩委员会主席: _____

评阅人: _____

2006年6月

厦门大学学位论文原创性声明

兹提交的学位论文，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产生的权利和责任。

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学博硕士

目 录	
摘要	I
Abstract	II
第一章 文献综述	1
1.1 本课题研究的背景和意义	1
1.2 甲烷部分氧化制合成气反应研究进展	4
1.2.1 甲烷部分氧化制合成气催化剂.....	4
1.2.1.1 负载型 Ni、Co、Fe 催化剂.....	4
1.2.1.2 负载型贵金属催化剂.....	5
1.2.1.3 过渡金属碳化物.....	6
1.2.2 负载型金属催化剂上 POM 及有关反应的机理研究 ...	6
1.2.2.1 甲烷的活化	6
1.2.2.2 水蒸气重整反应.....	8
1.2.2.3 二氧化碳重整反应.....	9
1.2.2.4 甲烷部分氧化反应.....	9
1.2.3 负载型金属催化剂的失活.....	18
1.2.4 POM 反应中的振荡现象.....	21
1.2.5 POM 反应的应用前景及需要解决的问题.....	22
1.3 本文的研究目的与课题的结构设计	24
参考文献	26

第二章	实验部分	45
2.1	主要的实验原料和试剂	45
2.2	催化剂的制备.....	45
2.3	催化剂的活性评价.....	46
2.4	气体组分的分析计算方法	48
2.5	催化剂的常规表征.....	48
2.6	催化剂的原位表征.....	50
	参考文献	53
第三章	γ-Al₂O₃ 负载的贵金属催化剂的物性表征及其 POM 反应性能的综合比较	54
3.1	催化剂的表征	54
3.1.1	催化剂的 XRD 测试.....	54
3.1.2	新鲜催化剂的 BET 测试	63
3.1.3	催化剂的金属分散度测试.....	64
3.1.4	催化剂的 TEM 测试.....	65
3.2	催化剂 POM 性能随反应时间的变化.....	68
3.3	空速对催化剂 POM 性能的影响	71
3.4	温度对催化剂 POM 性能的影响	77
3.4.1	质谱跟踪的 TPSR 实验.....	78
3.4.2	催化剂在不同温度下的活性评价.....	81
3.5	本章小节	87

参考文献	88
第四章 负载型贵金属催化剂上 POM 反应机理及其 差异本质的初步探讨.....	91
4.1 催化剂的氧亲合力以及金属-载体的相互作用	91
4.1.1 催化剂的 O ₂ -TPD-MS 表征	91
4.1.2 催化剂的 H ₂ -TPR-GC 表征	96
4.1.3 催化剂的 XPS 测试.....	103
4.1.4 催化剂的原位激光 ($\lambda=325$ nm) 拉曼光谱研究.....	105
4.2 催化剂活化甲烷的能力.....	115
4.2.1 甲烷脉冲实验.....	115
4.2.2 氧脉冲实验.....	125
4.3 催化剂的原位激光($\lambda=632.8$ nm, 514.5 nm) 拉曼光谱研究.....	129
4.3.1 催化剂在 600 °C 不同气氛中的原位拉曼光谱.....	129
4.3.2 催化剂在反应气氛中降温过程的原位拉曼光谱.....	137
4.3.3 催化剂在反应气氛中升温过程的原位拉曼光谱.....	138
4.4 本章小节.....	151
参考文献	153
第五章 负载型贵金属催化剂上 POM 反应机理的本质溯源	159
参考文献	164

第六章 对于甲烷部分氧化反应中所出现的振荡现象的初步探讨	166
6.1 实验部分	166
6.1.1 催化剂的制备	166
6.1.2 催化剂的相结构表征.....	166
6.1.3 催化剂的比表面积测试.....	168
6.1.4 催化剂的 HRTEM 测试.....	168
6.1.5 催化剂的 TPD, TPR 和 TPO 研究.....	169
6.1.6 催化剂的 TPSR 实验.....	169
6.2 结果与讨论	170
6.2.1 Rh/H50 催化剂上 POM 反应的振荡行为以及 温度对振荡的影响.....	170
6.2.2 催化剂的预处理条件对 POM 反应的 振荡行为的影响	173
6.2.3 催化剂的程序升温还原、脱附和氧化研究	176
6.3 振荡机理的初步探讨	181
参考文献	184
发表的文章目录	187
致谢	188

Contents

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	II
Chapter 1 General Introduction	1
1.1 The Background and Significance of the Research ...	1
1.2 Progress in the Study of the Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas	4
1.2.1 The Catalysts.....	4
1.2.1.1 Supported Ni、Co、Fe Catalysts.....	4
1.2.1.2 Supported Noble Metal Catalysts.....	5
1.2.1.3 Transition Metal Carbides.....	6
1.2.2 Mechanistic Study of the POM and Correlative Reactions over the Supported Metal Catalysts	6
1.2.2.1 Activation of Methane	6
1.2.2.2 The CH ₄ -H ₂ O Reforming Reaction	8
1.2.2.3 The CH ₄ -CO ₂ Reforming Reaction	9
1.2.2.4 The Partial Oxidation of Methane	9
1.2.3 Deactivation of the Supported Metal Catalysts	18
1.2.4 The Oscillations during the POM	21
1.2.5 The Foreground of the POM Reaction Applications and Problems to be Resolved.....	22
1.3 The Objectives and Outline of the Thesis	24

References.....	26
Chapter 2 Experimental	45
2.1 The Main Reagents	45
2.2 Catalysts Preparation	45
2.3 Catalysts Activation Tests	46
2.4 The Calculation Method of the Gas Composition.....	48
2.5 General Characterization of Catalysts	48
2.6 In-situ Characterization of Catalysts.....	50
References	53
Chapter 3 Characterizations of γ-Al₂O₃ Supported Noble Metal Catalysts and Comparison of their Activity of Partial Oxidation of Methane.....	54
3.1 Catalysts Characterization.....	54
3.1.1 XRD Tests.....	54
3.1.2 BET Tests.....	63
3.1.3 Metal Dispersion Tests.....	64
3.1.4 TEM Tests.....	65
3.2 Catalysts Activity with Time-on-stream.....	68
3.3 Effect of GHSV on the Performance of the Catalysts...	71
3.4 Effect of Temperature on the Performance of the Catalysts	77
3.4.1 TPSR-MS tests.....	78

3.4.2	Catalysts Activation Tests at Different Temperatures•••	81
3.5	Conclusions	87
References	88
Chapter 4	Mechanistic Study of the Partial Oxidation of Methane over Supported Noble Metal Catalysts	91
4.1	Oxygen Affinity and Metal-support Interaction	91
4.1.1	O ₂ -TPD-MS Tests.....	91
4.1.2	H ₂ -TPR-GC Tests.....	96
4.1.3	XPS Tests.....	103
4.1.4	In-situ Raman ($\lambda=325$ nm) Experiments.....	105
4.2	Methane Activation Ability of the Catalysts	115
4.2.1	Methane Pulse Experiments.....	115
4.2.2	Oxygen Pulse Experiments.....	125
4.3	In-situ Raman ($\lambda=632.8$ nm, 514.6 nm) Experiments	129
4.3.1	600 °C under Different Atmospheres.....	129
4.3.2	The Cooling-down Stage under Reaction Gas Mixture•••	137
4.3.3	The Heating-up Stage under Reaction Gas Mixture.....	138
4.4	Conclusions	151
References	154
Chapter 5	Discussions of the POM Mechanism over	

	Supported Nobel Metal Catalysts	159
	References	164
Chapter 6	Mechanistic Study of the Oscillation during the Partial Oxidation of Methane	166
6.1	Experimental	166
6.1.1	Catalysts Preparation.....	166
6.1.2	XRD Tests.....	166
6.1.3	BET Tests.....	168
6.1.4	HRTEM Tests	168
6.1.5	TPD, TPR and TPO Tests	169
6.1.6	TPSR Test	169
6.2	Results and Discussions	170
6.2.1	Oscillatory Behavior of the Rh/H50 Catalyst during POM Reaction and the Influence of Temperature.....	170
6.2.2	The Effects of Catalyst Pretreatment on the Oscillations during POM Reaction.....	173
6.2.3	Temperature-programmed Reduction, Desorption and Oxidation Studies	176
6.3	Discussions of the Oscillation Mechanism	181
	References	184

List of Publications	187
Acknowledgements	188

廈門大學博碩

摘要

本论文的主要目的是研究负载型贵金属催化剂上甲烷部分氧化 (POM) 制合成气的反应机理及其差异本质。在第一部分工作中, 主要采用 O_2 -TPD、 H_2 -TPR、甲烷脉冲反应、高温原位拉曼光谱表征以及催化剂性能评价等实验技术, 通过对 γ - Al_2O_3 负载的 Ru、Rh、Pd、Ir、Pt 等催化剂上贵金属物种的金属-氧键强、氧化还原性能、活化甲烷的能力以及 POM 反应状态下催化剂上活性金属组分的化学态的表征及其与催化剂的 POM 反应性能评价结果的关联, 对导致上述催化剂 POM 反应机理差异的相关因素进行了详细的考察, 实验结果表明: 当 H_2/Ar 还原后的催化剂于 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 切入反应混合气 ($CH_4:O_2:Ar=2:1:45$) 后, Ru/ γ - Al_2O_3 上可检测出 RuO_2 的拉曼谱峰, 说明反应状态下催化剂床层前部的 Ru 物种主要为氧化态 (主要是因为 Ru 的亲氧能力较强), 在 RuO_2 上甲烷更倾向于首先被完全氧化, 而 CO 和 H_2 则是甲烷与其燃烧产物 CO_2 和 H_2O 通过重整反应生成的, 因此 Ru/ γ - Al_2O_3 催化剂上 POM 反应的甲烷转化率以及合成气的选择性都会随着空速的增加而降低。在相同的实验条件下, 其它四种催化剂上均未检测到相应氧化物的拉曼谱峰, 说明 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 时反应状态下的 Rh/ γ - Al_2O_3 , Pd/ γ - Al_2O_3 , Ir/ γ - Al_2O_3 和 Pt/ γ - Al_2O_3 催化剂床层上贵金属物种大部分处于还原态, 其中 Ir/ γ - Al_2O_3 和 Pt/ γ - Al_2O_3 等催化剂上还检测到由 CH_4 解离所产生的积碳物种。但是从各催化剂在反应混合气中升温过程的拉曼光谱可以看出, Ir/ γ - Al_2O_3 、Pd/ γ - Al_2O_3 、Rh/ γ - Al_2O_3 和 Pt/ γ - Al_2O_3 上相应氧化物的谱峰分别于 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 消失, 说明催化剂上的贵金属氧化物在反应气氛中被还原的难易顺序依次为 Ru/ γ - Al_2O_3 > Ir/ γ - Al_2O_3 > Pd/ γ - Al_2O_3 > Pt/ γ - Al_2O_3 \approx Rh/ γ - Al_2O_3 , 由此可以推断 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 下 POM 反应气氛中的催化剂表面氧物种浓度大小依次为 Ru/ γ - Al_2O_3 > Ir/ γ - Al_2O_3 > Pd/ γ - Al_2O_3 > Pt/ γ - Al_2O_3 \approx Rh/ γ - Al_2O_3 , 其中氧物种浓度最低的 Pt/ γ - Al_2O_3 (主要是因为 Pt 的亲氧能力较弱) 和 Rh/ γ - Al_2O_3 (虽然亲氧能力仅次于 Ru/ γ - Al_2O_3 , 但该催化剂在反应条件下活化的甲烷量较大, 因此金属氧化物被表面碳物种还原的速率加快, 所以氧物种的浓度较低) 催化剂上 POM 反应的甲烷转化率以及合成气的选择性受空速的影响较小, 符合直接氧化机理的特征。Ir/ γ - Al_2O_3 和 Pd/ γ - Al_2O_3 催化剂失活现象较严重, 但通过与 Ru/ γ - Al_2O_3 、Rh/ γ - Al_2O_3 和 Pt/ γ - Al_2O_3 在 POM 起燃前后的行为特征的比较可以推测在这两个催化剂上 CO 与 CO_2 可能都是 POM 反应的初级产物。由此可见, POM 反应的机理与稳定反应状态下催化剂上氧物种的浓度高低密切相关, 而后者则取决于金属组分的氧亲合力及其活化甲烷的能力。

在论文的第二部分工作中, 我们采用 TPD, TPO 和 TPR 等实验技术对 Rh/H-ZSM-5 催化剂上 POM 反应过程中的振荡现象进行了研究, 并就振荡发生的机理进行了初步的探讨, 结果表明较小的 Rh 金属颗粒在 POM 反应过程中氧化态和还原态之间周期性的转换可能是导致相应催化剂上 POM 反应发生振荡的原因。

关键词: 甲烷部分氧化 (POM); 负载型贵金属催化剂; 反应机理; 振荡

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.

廈門大學博碩