负载型 Rh, Ru 催化剂上甲烷部分氧化制合成气 反应机理的原位时间分辨红外光谱研究

翁维正^① 陈明树^① 严前古^① 吴廷华^② 晁自胜^① 廖远琰^① 万惠霖^{①*}

(^①厦门大学化学系, 固体表面物理化学国家重点实验室, 物理化学研究所, 厦门 361005. ^②浙江师范大学化学系, 金华 321004. * 联系人, Email: hlwan@xmu.edu.cn)

摘要 采用原位时间分辨红外光谱(*in situ* TR-FTIR)技术, 在 500~600℃、时间分辨率优于 0.3 s 的条件下, 对 CH₄/O₂/He (2/1/45, 摩尔比)混合气在不同预处理后的 Rh/SiO₂, Ru/γ-Al₂O₃ 和 Ru/SiO₂ 上的反应及其与催化剂上吸附 CO 物种的作用情况进行了跟踪、考察. 实验结果表明, 在还原态和工作态 Rh/SiO₂ 上, CO 是 POM 反应的初级产物. 由甲烷直接脱氢生成表面吸附氢和 CH_x (x = 1~3)物种, 后者再进一步氧化生成 CO 是 Rh/SiO₂ 上 POM 反应的主要途径. 在 Ru/γ-Al₂O₃, Ru/SiO₂ 和氧化态的 Rh/SiO₂ 上, CO₂ 是 CH₄/O₂/He 混合气反应的初级产物. CH₄ 与 CO₂ 和 H₂O 的重整反应是 Ru/γ-Al₂O₃ 和 Ru/SiO₂ 上 CO 和 H₂ 生成的主要途径. 在 Rh/SiO₂ 和 Ru/γ-Al₂O₃ 上, 催化剂表面吸附 CO 物种的进一步氧化是 POM 反应中 CO₂ 生成的重要途径之一.

关键词 甲烷部分氧化 合成气 反应机理 原位时间分辨红外光谱 钌 铑 负载型金属催化剂

甲烷部分氧化(POM)制合成气反应作为优化利用甲烷的途径之一, 近年来受到人们广泛的重视. 对于该反应的机理, 特别是负载型贵金属催化剂上的反应机理至今尚无定论^[1~9]. 不少实验结果表明, 在负载型 Ru^[1], Rh^[2~4], Pd^[5]和 Pt^[6]等催化剂上, CH₄ 直接氧化为 CO 和 H₂ 是 POM 反应的主要途径, 而另一些研究者的实验结果则表明, 在相同或类似的金属催化剂上, CH₄ 首先发生完全氧化(燃烧)反应生成 CO₂ 和 H₂O, 体系中未转化的 CH₄ 随后再分别与 CO₂ 和 H₂O 发生重整反应生成 CO 和 H₂^[7~9]. 显然, 对于直接氧化机理, CO 是反应的初级产物, 而对于燃烧-重整机理, CO₂ 应先于 CO 生成. 针对这些问题, 本文采用原位时间分辨红外光谱(*in situ* TR-FTIR)技术, 在 500~600℃, 时间分辨率优于 0.3 s 的条件下, 对 CH₄/O₂/He (2/1/45, 摩尔比, 下同)混合气在不同预处理后的 Rh/SiO₂, Ru/γ-Al₂O₃ 和 Ru/SiO₂ 上的反应及其与催化剂上吸附 CO 物种的作用情况进行了跟踪、考察, 以求进一步了解有关催化剂上 POM 反应的机理.

1 实验

实验所用的 1% (质量分数, 下同) Rh/SiO₂, 2% Ru/γ-Al₂O₃ 及 2% Ru/SiO₂ 催化剂分别以 RhCl₃·3H₂O 和 RuCl₃·nH₂O 为原料采用浸渍法制备: 将一定量的 SiO₂ 或 γ-Al₂O₃ 载体加入已知浓度的 RhCl₃ 甲醇溶液或 RuCl₃ 水溶液, 溶剂的用量控制在使载体刚好润湿; 待溶剂挥发后, 固体样品在 110℃烘干并于 500℃灼烧 2 h 后即得所需催化剂. 原位时间分辨红外光谱实验采用自行研制的装有 CaF₂ 窗片的石英衬底高温原位红外透射样品池, 在 Perkin Elmer Spectrum 2000 型 FTIR 谱仪上进行. 将催化剂压成自支撑薄片 (10~20 mg) 置于原位红外样品池中, 样品首先在 500℃下分别用 O₂ (99.995%) 或 H₂ (99.999%) 处理 60 min, 随后于 500 或 600℃下将样品池抽空 2~5 min, 以除去气相组分, 再于 500 或 600℃下将 4 mL 压力为 0.12 MPa 的 CH₄/O₂/He (2/1/45) 混合气切入抽空后的原位红外样品池, 以考察 CH₄/O₂/He 混合气在氧化态和还原态的催化剂上的反应. 为了考察 CH₄/O₂/He 混合气在工作态催化剂表面的反应, H₂

还原后的催化剂样品首先在 500 或 600℃ 下用 $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He}$ 混合气预处理并经抽空除去吸附的 CO 和其他气相物种后, 再于 500 或 600℃ 下将 $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He}$ 混合气切入抽空后的原位红外样品池. 为了考察 $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He}$ 混合气与催化剂上吸附态 CO 的相互作用, 经 H_2 预还原的催化剂先在 500℃ 下用 $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He}$ 混合气预处理数分钟或吸附适量 ^{13}CO , 处理后的样品经短暂抽空(0.5~1 min)后, 再于 500℃ 将 $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He}$ 混合气切入抽空后的原位红外样品池. $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He}$ 混合气在经不同预处理后的催化剂上反应所生成的表面和气相 CO, CO_2 等物种用原位时间分辨红外光谱(分辨率为 16 cm^{-1} , 扫描次数为 2~4 次)连续跟踪. 本文所报道的 TR-FTIR 光谱以引入 $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He}$ 混合气或 ^{13}CO 吸附气前的催化剂样片为背景, 摄谱的时间间隔设在 0.28~0.60 s 之间.

2 结果与讨论

2.1 $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He}$ 混合气在 Rh/SiO_2 催化剂上的反应

500℃ 下 $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He}$ 混合气与 O_2 预处理的 1% Rh/SiO_2 表面接触后, TR-FTIR 光谱首先检测到的是气相 CO_2 ($2\ 305, 2\ 350\text{ cm}^{-1}$) 的红外谱带(0.29 s), 该谱带的强度随混合气与催化剂作用时间的延长而增强(图 1). 在反应开始后 10 s 内, TR-FTIR 光谱未检测到与 CO 物种有关的谱带. 这一结果与 CH_4/O_2 (2/1) 混合气在氧化态 Rh/SiO_2 催化剂表面的脉冲反应结果是一致的^[2], 表明在氧化态的 Rh/SiO_2 上, CO_2 是 $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He}$ 混合气反应的初级产物. 反应进行约 12 s 后, TR-FTIR 光谱才检测到与吸附态 CO ($2\ 015\text{ cm}^{-1}$) 和气相 CO ($2\ 115, 2\ 172\text{ cm}^{-1}$) 相对应的谱带. 表明催化剂中部分的 Rh 原子已被还原为金属态, CH_4 在 Rh^0 上活化、解离生成表面 CH_x ($x = 1\sim3$) 物种, 进而被氧化生成 CO.

图 1 500℃ 下 $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He}$ (2/1/45, 摩尔比) 混合气在 O_2 预处理的 1% Rh/SiO_2 催化剂上反应的 TR-FTIR 光谱

500℃ 下, $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He}$ 混合气在 H_2 预还原的 1% Rh/SiO_2 上的反应情况明显不同于其在 O_2 预处理的催化剂上的反应情况. TR-FTIR 光谱首先检测到的是吸附态 CO 的谱带($2\ 017\text{ cm}^{-1}$, 0.6 s), 表明在还原态的 1% Rh/SiO_2 上, CO 是 POM 反应的初级产物. 在反应开始后 1.2 和 2.4

s, TR-FTIR 光谱才分别检测到与 CO_2 ($2\,308$, $2\,348\text{ cm}^{-1}$) 和气相 CO ($2\,114$, $2\,178\text{ cm}^{-1}$) 相对应的谱带. 从反应过程中 TR-FTIR 光谱的变化趋势可以看出, 在 $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He}$ 混合气引入原位池 3 s 后, 随反应时间的延长, CH_4 的红外谱带 ($3\,015\text{ cm}^{-1}$) 不断减弱, CO_2 的红外谱带持续增强, 表明在本实验的条件下, CH_4 与 CO_2 的重整反应不是 CO 生成的主要途径, 否则在反应的后期, CH_4 和 CO_2 的红外谱峰将随时间的增加同时减小. 对 CH_4 与 CO_2 在 H_2 预还原的 1% Rh/SiO_2 上重整反应的 TR-FTIR 光谱研究进一步表明, 500°C 下, CH_4 与 CO_2 重整生成 CO 的速率, 明显慢于 CH_4 直接氧化生成 CO 的速率. 图 2 为 $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He}$ 混合气在 H_2 还原并经 $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He}$ 混合气预处理后的 1% Rh/SiO_2 上反应的 TR-FTIR 光谱的变化情况. 该图中 CO , CO_2 等表面和/或气相物种的 IR 谱带的变化情况与 $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He}$ 混合气在 H_2 预还原的 1% Rh/SiO_2 上的反应的 TR-FTIR 光谱的演变情况十分类似. 除了气相甲烷的红外谱带 ($3\,015\text{ cm}^{-1}$) 外, TR-FTIR 光谱首先检测到的也是位于 $2\,020\text{ cm}^{-1}$ 处的吸附态 CO 谱带 (0.28 s), 随后才检测到位于 $2\,308$ 和 $2\,350\text{ cm}^{-1}$ 处的 CO_2 谱带 (0.83 s) 和位于 $2\,114$ 和 $2\,176\text{ cm}^{-1}$ 处的气相 CO 谱带 (1.1 s). 说明在工作态的 Rh/SiO_2 表面, CO 也是 POM 反应的初级产物. 基于上述结果, 我们认为在还原态和工作态的 Rh/SiO_2 表面, CH_4 直接氧化为 CO 和 H_2 是 POM 反应的主要途径.

图 2 500°C 下 $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He}$ (2/1/45, 摩尔比) 混合气在工作态 1% Rh/SiO_2 催化剂上反应的 TR-FTIR 光谱

2.2 $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He}$ 混合气在 $\text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上的反应

500 或 600°C 下 $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He}$ 混合气在 O_2 或 H_2 预处理的 2% $\text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上反应均先生成 CO_2 ($2\,306$, $2\,354\text{ cm}^{-1}$), 且只有当反应体系中已有大量 CO_2 生成时, TR-FTIR 光谱才检测到吸附态 CO ($1\,961\sim 1\,970\text{ cm}^{-1}$) 和气相 CO ($2\,115$, $2\,177\text{ cm}^{-1}$) 的红外谱带, 表明在氧化态和还原态的 $\text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上, CO_2 是 POM 反应的初级产物. 随反应时间的延长, 伴随着气相 CO 谱带的增长, CH_4 和 CO_2 的谱带同时逐渐减弱, 说明 CH_4 与反应体系中生成的 CO_2 和/或 H_2O 发生了重整反应.

图 3 为 600°C 下 $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He}$ 混合气在 H_2 还原并经 $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He}$ 预处理后的 2% $\text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上反

应的 TR-FTIR 光谱的变化情况. 由图可见, 反应混合气与催化剂接触约 1.7 s 后即可观察到 CO_2 的红外谱带, 在前 5.0 s 内, 该谱带的强度随反应时间的延长迅速增强, 吸附态 CO ($1\,961\text{ cm}^{-1}$) 和气相 CO ($2\,115, 2\,177\text{ cm}^{-1}$) 的红外谱带分别出现于反应开始后 5.0 和 7.1 s. 此后, 随反应时间的延长, CH_4 和 CO_2 的谱带逐渐减弱, 而气相 CO 的谱带逐渐增强. 这些现象表明, 在工作态的 $\text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面, CO_2 也是 POM 反应的初级产物, 在该催化剂上, CH_4 首先发生完全氧化反应生成 CO_2 和 H_2O , 体系中未转化的 CH_4 随后再分别与 CO_2 和 H_2O 发生重整反应生成 CO 和 H_2 .

图 3 600℃下 $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He}$ (2/1/45, 摩尔比)混合气在工作态 2% $\text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上反应的 TR-FTIR 光谱

2.3 $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He}$ 混合气在 H_2 还原的 Ru/SiO_2 催化剂上的反应

600℃下, $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He}$ 混合气在 2% Ru/SiO_2 上的反应(图 4)比其在 2% $\text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上的反应(图 3)慢得多, 表明载体对金属催化剂的活性有着显著影响. $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He}$ 混合气与催化剂接触后的前 20 min 内反应体系中仅检测到 CO_2 的红外谱带, 随后还检测到气相 CO 谱带, 但未检测到吸附态 CO 的红外谱带. 这些实验结果表明, 燃烧-重整机理也是 Ru/SiO_2 催化剂上 POM 反应的主要途径.

2.4 $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He}$ 混合气与 Rh/SiO_2 和 $\text{Ru}/\text{g-Al}_2\text{O}_3$ 上 CO 吸附物种的作用

从 500℃下 $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He}$ 混合气与催化剂上 CO 吸附物种反应的 TR-FTIR 光谱的变化情况可以看出, 在吸附了 CO 的 Rh/SiO_2 和 $\text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上分别引入 $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He}$ 混合气后, 两反应体系中均很快生成 CO_2 , 可是在 Rh/SiO_2 上, 吸附态 CO 的红外谱带未见减弱, 而在 $\text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上, 随着 CO_2 谱带的增强, 吸附态 CO 的谱带迅速减弱. 采用预吸附的 ^{13}CO 为示踪分子的 TR-FTIR 实验结果表明, 500℃下在预吸附了 ^{13}CO 的 Rh/SiO_2 上引入 $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He}$ 混合气后, 催化剂表面的 ^{13}CO 吸附物种迅速被氧化为 $^{13}\text{CO}_2$; 然而, 因 CO 是 Rh/SiO_2 催化剂上 POM 反应的初级产物, 氧化了的表面 ^{13}CO 吸附物种很快被 $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He}$ 混合气反应所生成的 ^{12}CO 吸附物种所补充. 这些实验结果也从另一个方面证实了直接氧化机理和燃烧-重整机理分别

图4 600℃下 $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He}$ (2/1/45, 摩尔比)混合气在 H_2 预处理的 2% Ru/SiO_2 催化剂上反应的 FTIR 光谱

是 Rh/SiO_2 和 $\text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上 CO 生成的主要途径. 上述实验结果还表明, 在这两种催化剂体系上, 表面 CO 物种的进一步氧化是 POM 反应中 CO_2 生成的重要途径之一.

3 结论

通过对 $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He}$ (2/1/45)混合气在氧化态、还原态和工作态 Rh/SiO_2 , $\text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 Ru/SiO_2 等催化剂上反应及其与催化剂上吸附的 CO 作用的原位时间分辨红外光谱研究, 可得出以下结论:

(1) $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He}$ 混合气在 Rh/SiO_2 上反应的初级产物与催化剂的预处理条件有关. 在还原态和工作态的 Rh/SiO_2 上, CO 是 $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He}$ 混合气反应的初级产物. 因此由甲烷直接脱氢生成表面吸附氢和 CH_x ($x=1\sim3$) 物种, 后者再进一步氧化生成 CO 是 Rh/SiO_2 上 POM 反应的主要途径. 在氧化态的 Rh/SiO_2 上, CO_2 是 $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He}$ 混合气反应的初级产物.

(2) 在 $\text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 Ru/SiO_2 上, CO_2 是 $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He}$ 混合气反应的初级产物, 因此燃烧-重整机理是相应催化剂上 POM 反应的主要途径.

(3) 在 Rh/SiO_2 和 $\text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上, 催化剂表面吸附 CO 物种的进一步氧化是 POM 反应中 CO_2 生成的重要途径之一.

致谢 本工作为国家重点基础研究发展规划项目(批准号: G1999022408)和高等学校博士学科点专项科研基金资助项目.

参 考 文 献

- 1 Boucouvalas Y, Zhang Z, Verykios X E. Partial oxidation of methane to synthesis gas via direct reaction scheme over Ru/TiO_2 catalyst. *Catal Lett*, 1996, 40: 189~195
- 2 Au C T, Wang H Y. Mechanistic studies of methane partial oxidation to syngas over SiO_2 -supported rhodium catalyst. *J Catal*, 1997, 167: 337~345
- 3 Mallens E P J, Hoebink J H B J, Marin G B. The reaction mechanism of the partial oxidation of methane to synthesis gas: a

<https://engine.scichina.com/doi/10.1360/csb2000-45-16-1732>

- transient kinetic study over rhodium and a comparison with platinum. *J Catal*, 1997, 167: 43~56
- 4 Hofstad K H, Hoebink J H B J, Holmen A, et al. Partial oxidation of methane to synthesis gas over rhodium catalysts. *Catal Today*, 1998, 40: 157~170
 - 5 Heitnes K, Lindberg S, Rokstad O A, et al. Catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas. *Catal Today*, 1995, 24: 211~216
 - 6 Mallens E P J, Hoebink J H B J, Marin G B. An investigation on the reaction mechanism for the partial oxidation of methane to synthesis gas over platinum. *Catal Lett*, 1995, 33: 291~304
 - 7 Guerrero-Ruiz A, Ferreira-Aparicio P, Bachiller-Baeza M B, et al. Isotopic tracing experiments in syngas production from methane on Ru/Al₂O₃ and Ru/SiO₂. *Catal Today*, 1998, 46: 99~105
 - 8 Buyevskaya O V, Wolf D, Baerns M. Rhodium-catalyzed partial oxidation of methane to CO and H₂. Transient studies on its mechanism. *Catal Lett*, 1994, 29: 249~260
 - 9 van Looij F, Stobbe E R, Geus J W. Mechanism of the partial oxidation of methane to synthesis gas over Pd. *Catal Lett*, 1998, 50: 59~67

(1999-12-16 收稿, 2000-05-26 收修改稿)