

表面氧浓度对负载型金属催化剂活化甲烷反应性能的影响

吴廷华¹, 严前古², 卢伟¹, 牛振江¹, 茆福林¹, 张奇能¹,
朱明乔^{1,3}, 钟依均¹, 李则林¹, 万惠霖^{1,2}

(1 浙江师范大学物理化学研究所和化学系, 浙江金华 321004; 2 厦门大学化学系固体表面物理化学
国家重点实验室和物理化学研究所, 福建厦门 361005; 3 浙江大学化工系, 浙江杭州 310027)

摘要: 利用脉冲-质谱在线分析技术考察了无气相氧条件下负载型金属催化剂上脉冲 CH₄ 的反应结果表明, 对于 Rh/SiO₂ 催化剂, 不管是氧化态还是还原态, 除第 1 次脉冲生成较多的 CO₂ 外, 从第 2 次脉冲开始, 只有 CO 生成; 对于 Ru/SiO₂ 催化剂, 无论是氧化态还是还原态, 每次脉冲均有一定量的 CO₂ 生成. 这可能是由于 Rh 和 Ru 两种金属对氧的亲合力不同所致. 甲烷在负载型催化剂表面的活化以及产物的选择性主要受催化剂表面活性物种覆盖度的影响.

关键词: 甲烷, 活化, 表面氧, 铑, 钌, 氧化硅, 负载型催化剂, 脉冲反应

中图分类号: O643 文献标识码: A

Effect of Surface Oxygen Concentration on Activation of Methane over Supported Metal Catalysts

WU Tinghua^{1*}, YAN Qiang², LU Wei¹, NIU Zhenjiang¹, MAO Fulin¹, ZHANG Qineng¹,
ZHU Mingqiao^{1,3}, ZHONG Yijun¹, LI Zelin¹, WAN Huilin^{1,2}

(1 Institute of Physical Chemistry and Department of Chemistry, Zhejiang Normal University, Jinhua 321004, Zhejiang, China; 2 State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry and Institute of Physical Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China; 3 Department of Chemical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, Zhejiang, China)

Abstract: Activation of methane over supported metal catalysts was investigated using MS-pulse technique online. Oxygen-free CH₄ pulsing reactions were carried out over both Rh/SiO₂ and Ru/SiO₂ at 700 °C. Large amounts of CO and CO₂ were observed at the first pulse of CH₄ over oxidized Rh(O)/SiO₂ catalyst. However, no CO₂ formation was observed at the second pulse and thereafter. Similar to the response of Rh(O)/SiO₂ catalyst, the intensity of CO and CO₂ was strong at the first pulse over reduced Rh/SiO₂ catalyst, and CO₂ appeared also only at the first pulse over Rh/SiO₂ catalyst. No CO₂ was detected at the second pulse and thereafter. CH₄ pulsing over Ru(O)/SiO₂ catalyst also produced CO and CO₂. CO and CO₂ were detected from the first pulse, and their intensity was much stronger than that of CO and CO₂ produced over Rh/SiO₂ catalyst. However, unlike Rh/SiO₂ catalyst, CO₂ was formed at every pulse over Ru(O)/SiO₂ catalyst. Pulsing CH₄ over Ru/SiO₂ catalyst also produced both CO and CO₂ at every pulse. This difference between Rh and Ru catalysts may be due to the difference in the bond strength of Ru-O (528.4 kJ/mol) and Rh-O (405.1 kJ/mol) and in their relative oxygen affinities, Ru⁰ can be more easily oxidized by O₂ than Rh⁰ owing to the greater oxygen affinity of Ru. Surface oxygen should play an important role in the activation of methane and the product distribution.

Key words: methane, activation, surface oxygen, rhodium, ruthenium, silica, supported catalyst, pulsing reaction

收稿日期: 2003-02-10. 第一作者: 吴廷华, 男, 1958 年生, 博士, 副教授.

联系人: 吴廷华. Tel: (0579) 2282234; Fax: (0579) 2282595; E-mail: jhwth@mail.jhptt.zj.cn.

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(G1999022408)和国家自然科学基金(20073012)资助项目.

甲烷部分氧化制合成气的反应机理比较复杂,至今尚无定论. 有关该反应中活性物种的研究较少,且观点不一. Buyevskaya 等^[1,2]认为, Rh/γ-Al₂O₃ 中的 Rh-O 表面晶格氧是甲烷深度氧化的活性物种. Au 等^[3,4]认为,化学吸附氧是甲烷部分氧化反应的选择性物种,而晶格氧会导致甲烷深度氧化为 CO₂ 和 H₂O. 文献[5~7]指出,涂 Pt 催化剂中存在 PtO_x, 溶解氧和化学吸附氧三种物种,并认为溶解氧可导致甲烷深度氧化生成 CO₂ 和 H₂O; PtO_x 是表面 C 选择氧化生成 CO 的活性物种; PtO_x 和化学吸附氧可进一步使 CO 和 H₂ 氧化生成 CO₂ 和 H₂O. 本文利用脉冲质谱在线分析技术,考察了无气相氧条件下脉冲 CH₄ 时催化剂表面氧浓度对负载型金属催化剂催化性能的影响.

1 实验部分

1.1 催化剂制备

催化剂采用浸渍法制备. 把 SiO₂ (60~80 目) 载体和 TiO₂ (40~60 目, 光谱纯, 英国 John Matthey Chem Ltd) 载体分别浸渍在计量的 Ru 和 Rh 的甲醇溶液中, 在 110 °C 烘干 12 h, 在 500 °C (Rh/SiO₂ 和 Ru/SiO₂) 或 700 °C (Rh/TiO₂) 焙烧 6 h, 降至室温备

用.

1.2 脉冲反应

脉冲反应在固定床流动反应装置上进行, 催化剂用量 50 mg. 脉冲实验前, 催化剂用纯 O₂ 在 700 °C 预处理 10 min, 以除去各种杂质, 特别是沾污在催化剂上的杂质碳. 然后, 切换成 He 气, 在反应温度进行脉冲实验. 反应尾气组分由瑞士产 Balzers Omnistar QMS200 型四极质谱仪在线分析.

1.3 程序升温还原

催化剂用量 50 mg. 催化剂预先在纯 O₂ 气氛下 700 °C 处理 10 min, 降至室温, 然后切换成 3% H₂-97% N₂ 混合气, 吹扫至基线平稳后, 以 25 °C/min 的升温速率进行 TPR 实验, 尾气由四极质谱仪在线分析.

2 结果与讨论

2.1 CH₄ 与 Rh/TiO₂ 的相互作用

对氧化态 Rh(O)/TiO₂ 催化剂, 根据通入 H₂-N₂ 混合气的时间控制催化剂的还原程度, 然后脉冲 CH₄ 进行反应. 图 1 是催化剂经还原处理后脉冲甲烷的结果. 可以看出, 第 1 次脉冲时, CH₄ 转化率最高, CO₂ 和 CO 的生成量也最大. 第 2 次脉冲后, 随

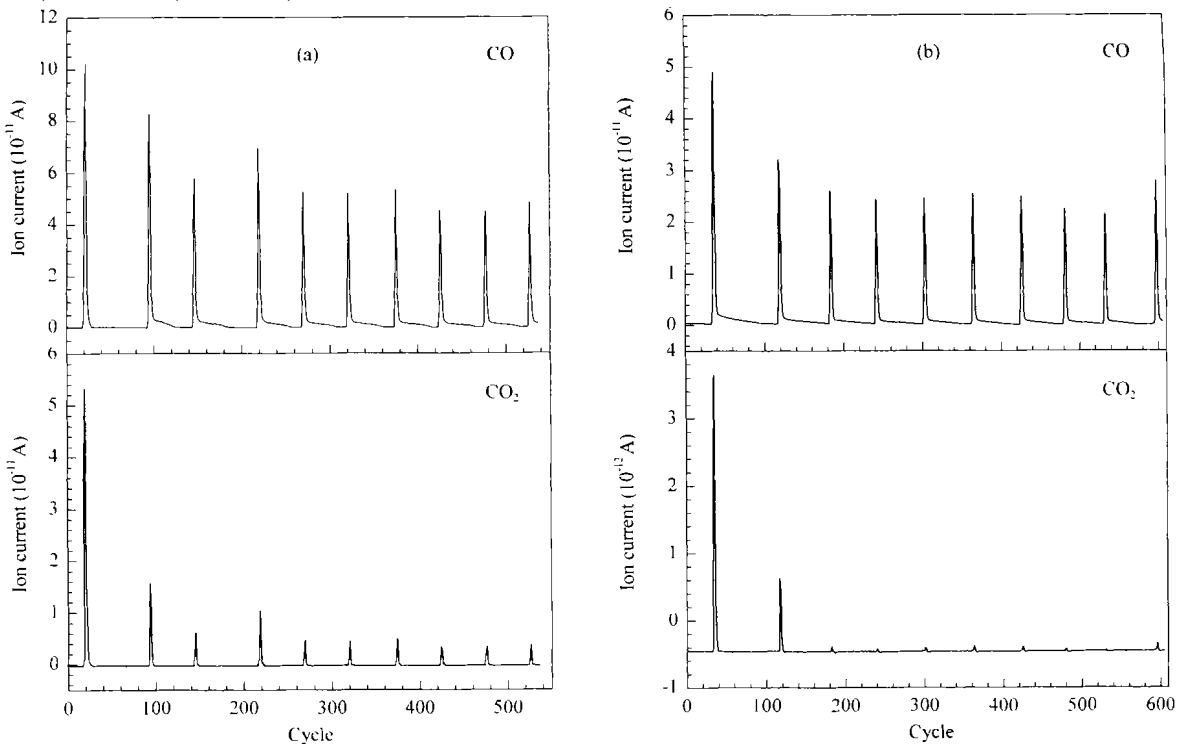


图 1 700 °C 下还原不同时间的 Rh/TiO₂ 上脉冲 CH₄ 反应的质谱

Fig 1 Mass spectra of pulse CH₄ (700 °C) over Rh/TiO₂ catalyst pre-reduced at 700 °C for different time

(a) 15 min, (b) 90 min

着脉冲次数的增加, CH_4 转化率显著降低, CO 强度有所减弱但趋于稳定, 而 CO_2 迅速减弱且越来越弱. 这是由于尽管催化剂经过还原处理, 催化剂表面总是存在一定量的活性氧物种(如 OH^- 以及低配位氧甚至晶格氧), 当 CH_4 在活性中心 Rh 等表面发生解离吸附后生成 CH_x , 随后 CH_x 与活性氧物种发生反应生成 CO 和 CO_2 等. 在多次脉冲 CH_4 后, 由于催化剂表面的活性氧物种被消耗而得不到及时补充, 使得催化剂表面活性氧物种的覆盖度越来越低, CH_4 的解离吸附产物 CH_x 不能被及时氧化生成 CO 和 CO_2 , 使活性中心逐渐被 CH_x 覆盖, 从而抑制了 CH_4 和 CH_x 的进一步裂解. 由图 1 还可以看出, 还原时间越长的催化剂, 产物中 CO/CO_2 的比值越大. 这可能是由于随着还原时间的延长, 催化剂表面活性氧物种的覆盖度逐渐降低所致. 当 CH_4 在 Rh 表面解离吸附生成 CH_x 时, 催化剂表面活性氧物种的覆盖度越低, 就越有利于 CO 的生成, 而不利于 CO_2 的生成.

2.2 Rh/SiO₂ 和 Ru/SiO₂ 的比较

翁维正等^[8]研究甲烷部分氧化制合成气反应时发现, 对于 Rh/SiO₂ 催化剂, 当未经还原处理时, 甲烷氧化的初级产物为 CO_2 , 经还原处理后, 甲烷氧

化的初级产物为 CO ; 对于 Ru/SiO₂ 催化剂, 不论是否经还原处理, 甲烷氧化的初级产物均为 CO_2 . 我们比较了 Rh/SiO₂ 和 Ru/SiO₂ 还原前后脉冲 CH_4 的反应, 结果示于图 2~ 图 5. 由图 2 和 3 可以看出, 对于 Rh/SiO₂ 催化剂, 不管是还原态或是氧化态催化剂, 第 1 次脉冲 CH_4 时均生成较多的 CO 和 CO_2 , 从第 2 次脉冲开始, 只有 CO 生成, 几乎没有检测到 CO_2 . 这可能是由于催化剂表面活性氧物种浓度很低的缘故. 由图 4 和 5 可以看出, 对于 Ru/SiO₂ 催化剂, 第 1 次脉冲时与 Rh/SiO₂ 相似, 不管是氧化态还是还原态, 都生成较多的 CO 和 CO_2 , 从第 2 次脉冲开始, CO 和 CO_2 均减少, 但每次脉冲均有一定量的 CO_2 生成. 这可能是由于 Rh 和 Ru 对氧的亲合力不同, Ru 对氧的亲合力(亲合热 528.4 kJ/mol)要强于 Rh 对氧的亲合力(亲合热 405.1 kJ/mol). 因此, 对于 Rh/SiO₂ 催化剂, 经脉冲 CH_4 或用 H_2 预还原会使催化剂表面活性氧物种的浓度很低, 导致 CH_4 氧化产物为 CO , 而几乎不生成 CO_2 . 对于 Ru/SiO₂ 催化剂, 由于 Ru 对氧的亲合力强, 即使经过 H_2 预还原或多次脉冲 CH_4 , 其表面活性氧物种的浓度仍可保持一定水平, 从而导致深度氧化产物 CO_2 的生成. 这与翁维正等^[9]的结果相一致.

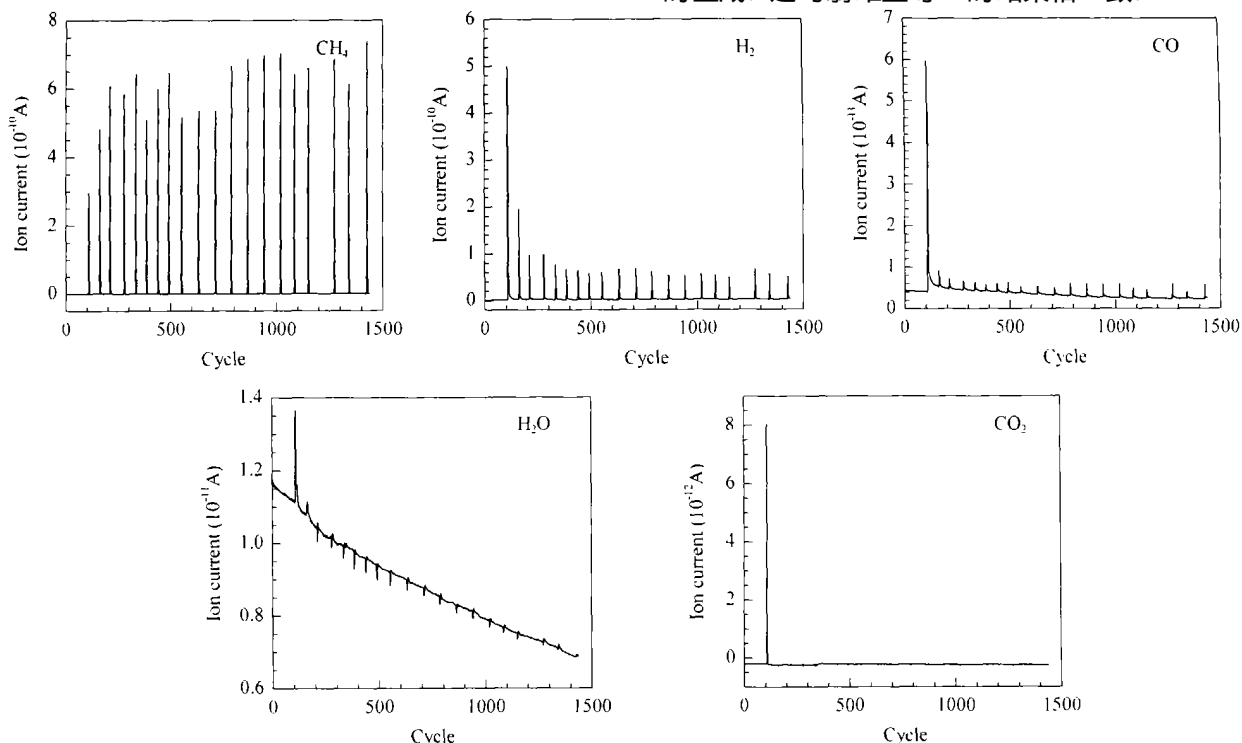


图 2 还原态 Rh/SiO₂ 上脉冲 CH_4 反应的质谱

Fig 2 Mass spectra of pulse CH_4 (700 °C) over pre-reduced Rh/SiO₂ catalyst

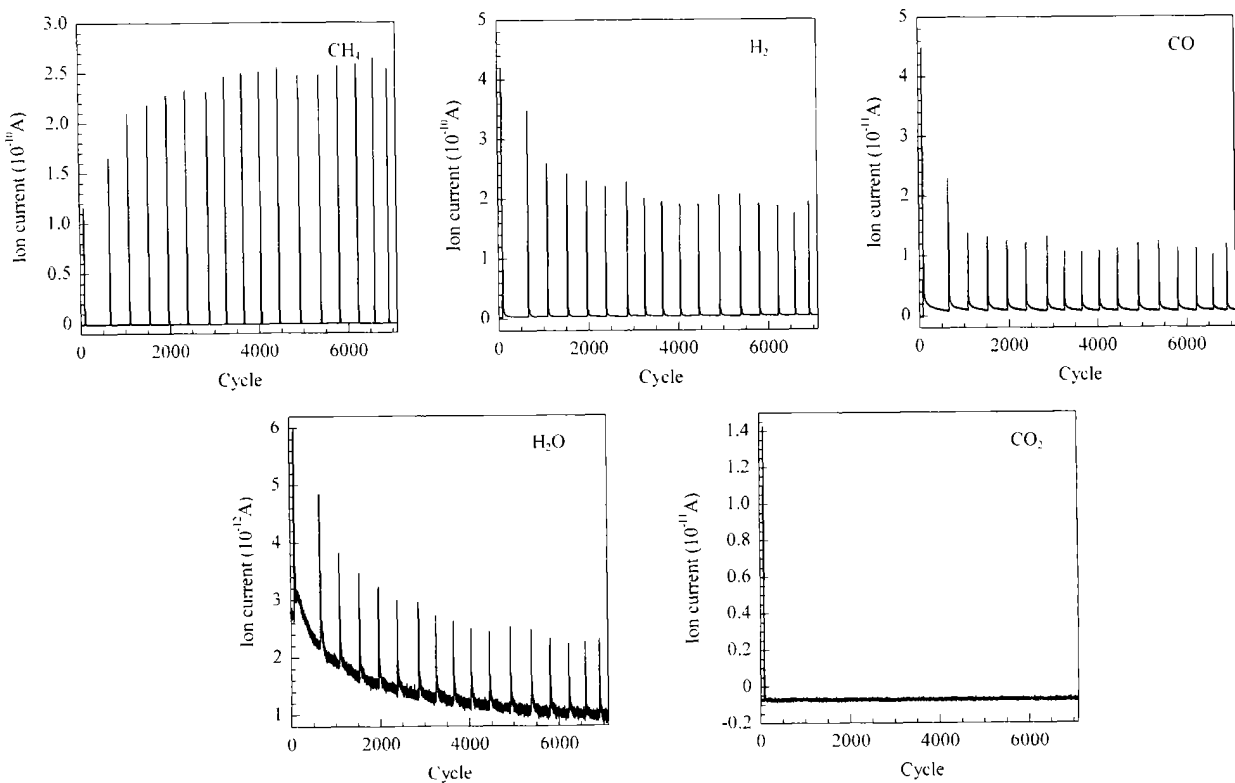


图 3 氧化态 Rh(O)/SiO₂ 上脉冲 CH₄ 反应的质谱

Fig 3 Mass spectra of pulse CH₄ (700 °C) over oxidized Rh(O)/SiO₂ catalyst

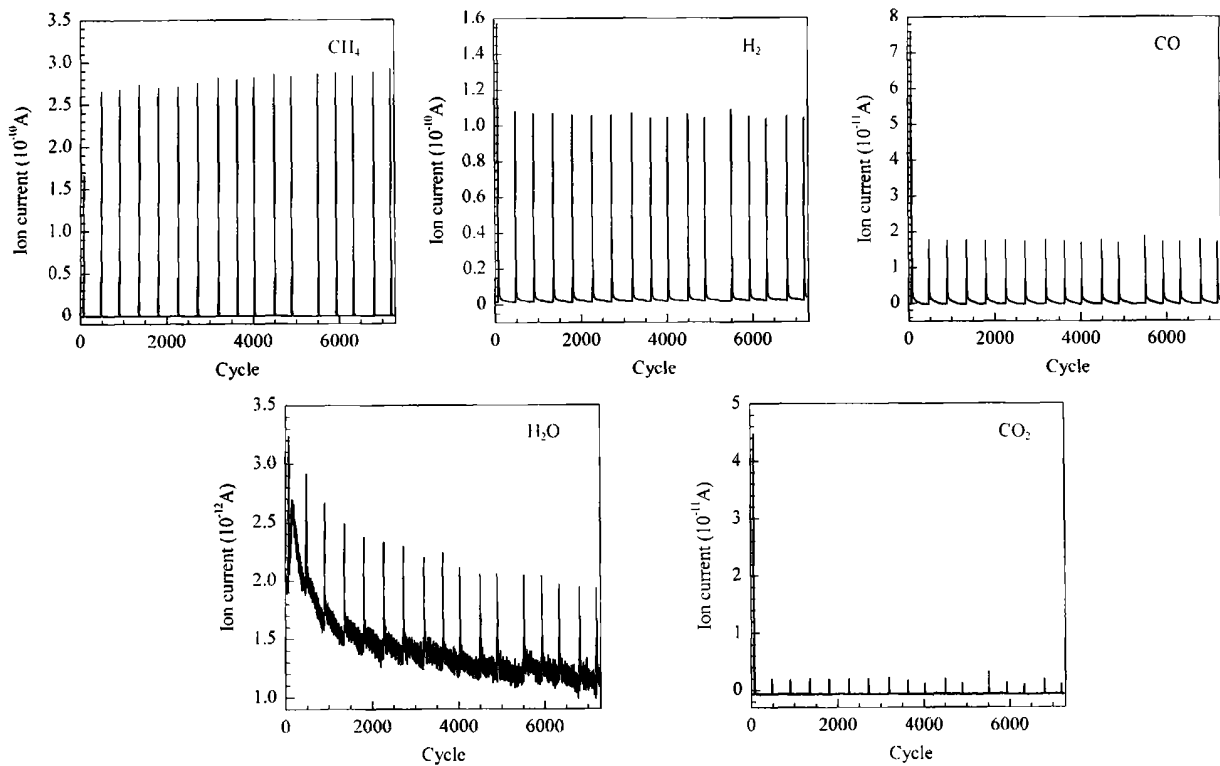
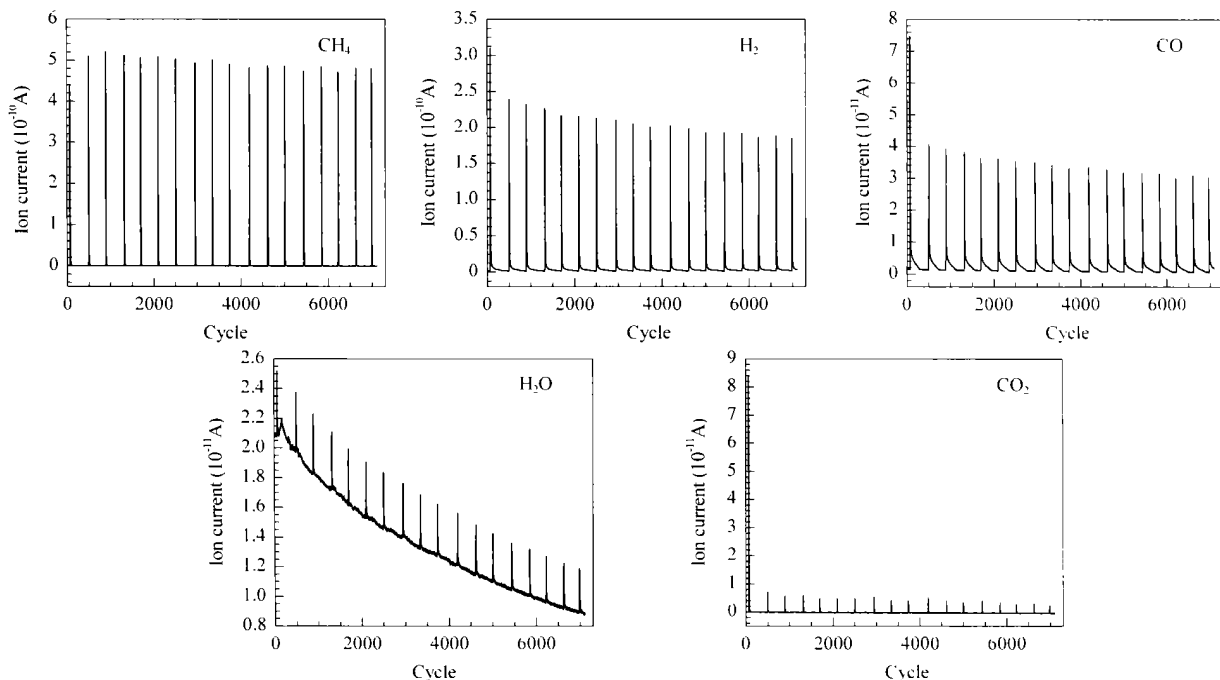


图 4 还原态 Ru/SiO₂ 上脉冲 CH₄ 反应的质谱

Fig 4 Mass spectra of pulse CH₄ (700 °C) over pre-reduced Ru/SiO₂ catalyst

图 5 氧化态 Ru(O)/SiO₂ 上脉冲 CH₄ 反应的质谱Fig 5 Mass spectra of pulse CH₄ (700 °C) over oxidized Ru(O)/SiO₂ catalyst

需要指出的是, 本文在 Rh/SiO₂ 催化剂上第 1 次脉冲 CH₄ 的产物中, CO 和 CO₂ 同时存在, 与文献 [8] 的结果不太相符. 这可能是由于本文所用载气 He 中存在微量的 O₂ 或 H₂O(g), 当载气通过催化剂床层时, Rh 仍可能从载气中捕获 O₂ 或 H₂O(g) 生成表面 Rh-O 或 Rh-OH. 这种推测可从如下的实验事实得到证明: 当前后两次脉冲时间相差较长时, 则后一次脉冲生成 CO_x 的量明显增加. Rh/SiO₂ 和 Ru/SiO₂ 催化剂的催化性能表明, 甲烷在负载型金属催化剂表面的活化以及产物的选择性主要受催化剂表面活性氧物种浓度的影响. 甲烷先在金属表面解离吸附转化为 CO_x, 随后 CH_x 与活性氧物种发生反应生成 CO 和 CO₂.

参 考 文 献

1 Buyevskaya O V, Wolf D, Baerns M. *Catal Lett*, 1994,

29(1/2): 249

2 Walter K, Buyevskaya O V, Wolf D, Baerns M. *Catal Lett*, 1994, 29(1/2): 261

3 Au C T, Wang H Y, Wan H L. *J Catal*, 1996, 158(1): 343

4 Au C T, Wang H Y. *J Catal*, 1997, 167(2): 337

5 Mallens E P J, Hoebink J H B J, Martin G B. *Catal Lett*, 1995, 33(3/4): 291

6 Peuckert M, Bonzel H P. *Surf Sci*, 1984, 145(1): 239

7 Niehus H, Comsa G. *Surf Sci*, 1980, 93(2/3): L147

8 翁维正, 陈明树, 严前古, 吴廷华, 晁自胜, 廖远琰, 万惠霖. 科学通报 (Weng W Zh, Chen M Sh, Yan Q G, Wu T H, Chao Z Sh, Liao Y Y, Wan H L. *Chin Sci Bull*), 2000, 45(16): 1732

9 Weng W Zh, Chen M Sh, Yan Q G, Wu T H, Chao Z Sh, Liao Y Y, Wan H L. *Catal Today*, 2000, 63(2-4): 317

(Ed WGZh)