

## Rh/SiO<sub>2</sub> 催化剂上甲烷部分氧化制合成气反应

吴廷华<sup>1</sup>, 严前古<sup>2</sup>, 李少斌<sup>3</sup>, 钟依均<sup>1</sup>, 牛振江<sup>1</sup>, 朱明乔<sup>1,3</sup>, 李则林<sup>1</sup>, 万惠霖<sup>1,2</sup>

(1 浙江师范大学物理化学研究所和化学系, 浙江金华 321004; 2 厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室, 福建厦门 361005; 3 宁德师范专科学校化学系, 福建宁德 352100)

**摘要:** 利用程序升温脱附、程序升温还原、程序升温表面反应、程序升温反应和化学捕获反应等手段, 对 Rh/SiO<sub>2</sub> 催化剂上甲烷部分氧化制合成气反应进行了研究. 结果表明, Rh/SiO<sub>2</sub> 催化剂上甲烷部分氧化制合成气机理属于热解-氧化反应机理. 甲烷首先在催化剂上发生解离吸附, 产生具有不同 H/C 比的化学吸附物种 CH<sub>x</sub> ( $x = 1 \sim 3$ ). 其中, 具有较高 H/C 比的 CH<sub>x</sub> 可能是甲烷部分氧化反应的活性物种, 而具有较低 H/C 比的 CH<sub>x</sub> 可能是催化剂上积碳并导致催化剂失活的来源. 活性物种 CH<sub>x</sub> 在活性氧物种的作用下, 生成含氧中间体物种 CH<sub>x</sub>O 或继续脱氢. 含氧中间体物种进一步分解, 即生成 CO 和 H<sub>2</sub>; CO<sub>2</sub> 也可由 CH<sub>x</sub> 或 CH<sub>x</sub>O 物种进一步氧化生成.

**关键词:** 铑, 氧化硅, 负载型催化剂, 甲烷, 部分氧化, 合成气

中图分类号: O643 文献标识码: A

## Partial Oxidation of Methane to Syngas over Rh/SiO<sub>2</sub> Catalyst

WU Tinghua<sup>1\*</sup>, YAN Qiang<sup>2</sup>, LI Shaobin<sup>3</sup>, ZHONG Yijun<sup>1</sup>, NIU Zhenjiang<sup>1</sup>,  
ZHU Mingqiao<sup>1,3</sup>, LI Zelin<sup>1</sup>, WAN Huilin<sup>1,2</sup>

(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 Surface, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China; 3 Department of Chemistry, Ningde Teachers College, Ningde 352100, Fujian, China)

**Abstract:** Partial oxidation of methane (POM) over Rh/SiO<sub>2</sub> catalyst was investigated by using several techniques, such as TPD, TPR, TPSR and trapping agent, combined with MS. At the beginning of POM reaction, only gaseous CO<sub>2</sub> can be detected over the catalyst. With the increase in space velocity, the conversion of CH<sub>4</sub> and the selectivity for CO and H<sub>2</sub> increase, while the selectivity for CO<sub>2</sub> decreases. During the pulse reaction with CH<sub>4</sub> as reactant, over the catalyst prerduced at 700 °C, CO and H<sub>2</sub> can be detected as main products with trace C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. When the catalyst is exposed to CH<sub>4</sub>-He, there are two kinds of carbonaceous species formed, and they are designated CH<sub>α</sub> and CH<sub>β</sub>, as identified by their hydrogenation temperature of 210~ 260 °C and 450~ 800 °C, respectively. The CH<sub>α</sub> is assigned to H-rich form and the CH<sub>β</sub> is assigned to H-deficient form. When the catalyst is exposed to CH<sub>4</sub>-O<sub>2</sub>-He, the carbonaceous species are mainly CH<sub>α</sub> with trace CH<sub>β</sub>. The two kinds of carbonaceous species may play different roles in POM reaction. The CH<sub>β</sub> accumulated during CH<sub>4</sub> activation is the possible cause for catalyst deactivation, and the CH<sub>α</sub> may be responsible for CO formation. The CH<sub>x</sub> may be the intermediate of POM reaction. In the trapping reaction, a series of ions with  $M_r/z = 2 \sim 46$  have been detected at 300~ 600 °C. The CH<sub>x</sub>O ( $x = 1 \sim 3$ ) may be the O-containing intermediate of POM reaction. Based on the above results, the POM mechanism has been proposed. Over the reduced catalyst, CH<sub>4</sub> is firstly dissociated, forming the surface species CH<sub>x</sub>. By reacting with the active species OH<sup>-</sup>, the CH<sub>α</sub> is oxidized to O-containing intermediate, CH<sub>x</sub>O, which can be dehydrogenated to give the adsorbed and gaseous CO.

**Key words:** rhodium, silica, supported catalyst, methane, partial oxidation, syngas

收稿日期: 2002-09-16. 第一作者: 吴廷华, 男, 1959 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项目(G1999022408) 和国家自然科学基金资助项目(20023001).

近年来,有关甲烷部分氧化(POM)制合成气无论在催化剂研制和反应工艺改进等方面都取得了相当的进展<sup>[1-7]</sup>。但是,在POM反应机理及催化剂的活性位等方面,仍未取得统一的认识,在许多方面甚至存在较大的分歧。因此,进一步研究甲烷在催化剂表面的吸附活化过程和POM反应机理,具有重要的理论和实际意义。Au等<sup>[8]</sup>用脉冲反应技术比较了SiO<sub>2</sub>负载的Ni和Cu催化剂对甲烷解离活化及直接氧化生成合成气反应的催化活性和选择性,认为CO和H<sub>2</sub>的生成服从热解氧化机理<sup>[9]</sup>,指出甲烷解离是反应的关键步骤。Mallens等<sup>[10]</sup>用脉冲反应技术和TAP技术研究了负载Pt催化剂表面的POM反应,发现CO的产生先于CO<sub>2</sub>,并提出CO和H<sub>2</sub>是CH<sub>4</sub>氧化的初级产物,指出铂氧化物是POM反应的活性位。Hu等<sup>[11]</sup>用脉冲质谱瞬态技术研究了金属负载催化剂表面的POM反应,也发现CO的产生先于CO<sub>2</sub>,并且CO和H<sub>2</sub>的产生遵循热解氧化机理。Buyevskaya等<sup>[12]</sup>用瞬态脉冲技术研究了Rh/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>表面的POM反应,认为CO是经CO<sub>2</sub>与表面碳物种反应而产生的。吴廷华等<sup>[13]</sup>通过交替脉冲CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>和CD<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>发现POM制合成气反应中的正氘同位素效应,并指出还原态的铑是该反应的活性中心。Walter等<sup>[14]</sup>认为,Rh<sup>0</sup>和Rh-O分别是甲烷分解为表面碳和完全氧化为CO<sub>2</sub>的活性位,且CO由表面碳和CO<sub>2</sub>之间的快速反应生成。Dissanayake等<sup>[15]</sup>曾报道,在高空速反应条件下,POM反应中催化剂床层存在高达300℃以上的温度差别(“热点效应”)。本文采用程序升温脱附(TPD)、程序升温还原(TPR)和程序升温表面反应(TPSR)等技术结合质谱分析,对Rh/SiO<sub>2</sub>催化剂上甲烷的活化、POM反应的中间体及反应机理进行了研究。

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂制备

催化剂采用浸渍法制备。把60~80目的SiO<sub>2</sub>载体浸渍在计量的Rh金属盐类的甲醇溶液中,在110℃下烘干12h,500℃下焙烧6h,即制得Rh/SiO<sub>2</sub>催化剂。如无特别说明,催化剂中Rh的负载量为1%。

### 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

剂用量约为50mg。脉冲实验前,催化剂用纯O<sub>2</sub>在700℃氧化处理10min,以除去催化剂上的各种杂质,特别是沾污的杂质碳。降至室温后,切换到3% H<sub>2</sub>-97%N<sub>2</sub>混合气,并程序升温到700℃,还原30min。然后切换到高纯He吹扫20min。脉冲反应时,反应气脉冲量为0.304ml,尾气经He气带出,其组分由瑞士产Balzers Ominster QMS200型四极质谱仪进行分析。

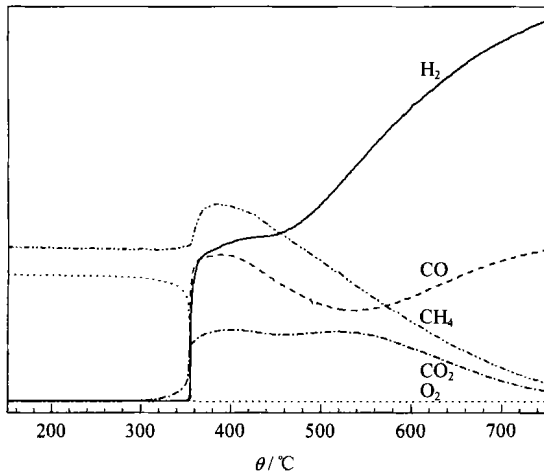
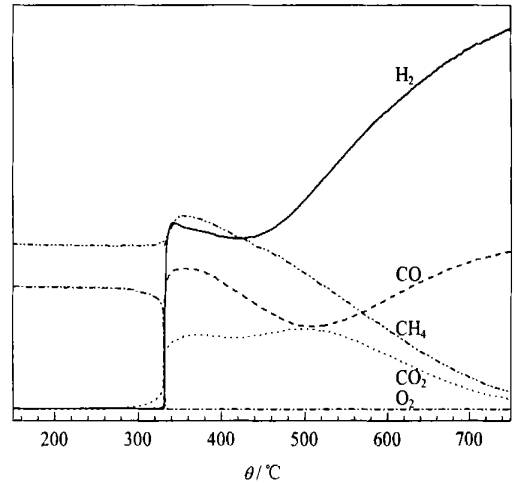
### 1.3 程序升温实验

所有程序升温实验均在固定床流动反应装置上进行,反应产物由四极质谱仪在线分析。氧化态催化剂(Rh(O)/SiO<sub>2</sub>)上的程序升温反应:催化剂在O<sub>2</sub>气氛中升温至700℃,并恒温保持10min后,降至室温并切换到He气吹扫30min。然后引入CH<sub>4</sub>-O<sub>2</sub>,至基线平稳后,开始以10℃/min的升温速率进行程序升温反应。还原态催化剂(Rh/SiO<sub>2</sub>)上的程序升温反应:只是以H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>混合气代替O<sub>2</sub>气氛,其余处理条件和步骤同氧化态催化剂。催化剂在纯O<sub>2</sub>气氛下从室温升温至700℃,并恒温保持20min。然后在O<sub>2</sub>气氛下降至室温,切换到He气吹扫30min;至基线平稳后,以20℃/min的升温速率进行O<sub>2</sub>-TPD实验。TPR实验催化剂用量为100mg。实验前,催化剂在纯O<sub>2</sub>气氛中700℃下处理10min,然后在O<sub>2</sub>气氛中降至室温,切换到3% H<sub>2</sub>-97%N<sub>2</sub>混合气,吹扫30min至基线平稳后,开始以25℃/min的升温速率进行TPR实验。催化剂在700℃下经H<sub>2</sub>还原预处理30min,He气吹扫30min后,引入CH<sub>4</sub>-He,并在700℃下反应1min或引入CH<sub>4</sub>-O<sub>2</sub>-He混合气反应10min;再切换到He气,降至室温吹扫30min,然后切换到3% H<sub>2</sub>-97%N<sub>2</sub>混合气,至基线平稳后,以20℃/min的升温速率进行TPSR实验。催化剂在700℃下经H<sub>2</sub>还原预处理30min,He气吹扫后,切换到流经装有化学捕获剂CH<sub>3</sub>I饱和器的CH<sub>4</sub>-O<sub>2</sub>-He混合气,将CH<sub>3</sub>I和CH<sub>4</sub>-O<sub>2</sub>一起带入反应器中进行化学捕获反应。

## 2 结果与讨论

### 2.1 程序升温反应结果

由图1可以看出,氧化态Rh(O)/SiO<sub>2</sub>上整个反应过程基本可分为两部分,即低温区(<500℃)和高温区(>500℃)。在低温区,从310℃时开始有气相CO<sub>2</sub>生成,且随着温度的升高,其浓度逐渐增加;同时,O<sub>2</sub>浓度逐渐减小。这表明少量CH<sub>4</sub>开

图 1 1%Rh(O)/SiO<sub>2</sub> 催化剂上的 POM 反应Fig 1 POM reaction over 1% Rh(O)/SiO<sub>2</sub> catalyst图 2 1%Rh/SiO<sub>2</sub> 催化剂上的 POM 反应Fig 2 POM reaction over 1% Rh/SiO<sub>2</sub> catalyst

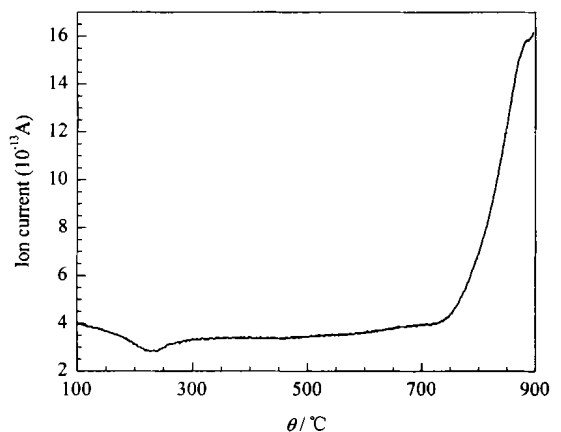
始发生非选择性氧化反应. 升温至 350 °C 附近时, H<sub>2</sub>, CO 和 CO<sub>2</sub> 浓度剧增, 而 O<sub>2</sub> 的浓度骤减并趋于零, 表明 CH<sub>4</sub> 与 O<sub>2</sub> 发生反应. 随着温度进一步升高, 在 350~ 500 °C 内, CO 和 CH<sub>4</sub> 的浓度明显下降, CO<sub>2</sub> 浓度稍呈起伏性变化, 但总体上略有增加, 而 H<sub>2</sub> 浓度呈缓慢增加的趋势. 这表明 POM 生成 CO 和 H<sub>2</sub> 及 CH<sub>4</sub> 深度氧化成 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O 的反应均可存在. 在 450~ 500 °C 范围内, H<sub>2</sub> 浓度快速增加. 这可能是由于较高的温度促进了 CH<sub>4</sub> 的解离吸附并伴有 H<sub>2</sub> 的脱附. 在高温区, 随着温度的升高, H<sub>2</sub> 和 CO 的浓度明显增加, 而 CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 的浓度逐渐减小. 这表明在高温下 CH<sub>4</sub> 优先被部分氧化为 CO 和 H<sub>2</sub>, 而 CH<sub>4</sub> 深度氧化为 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O 的反应受到抑制. 因此, 在低温区中 350 °C 附近, CO 和 H<sub>2</sub> 具有相对较高的浓度, 很可能是由于 CH<sub>4</sub> 深度氧化为 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O 的反应被引发后, 释放出较多的热量使催化剂床层的局部温度明显升高, 从而促进了 POM 反应. CH<sub>4</sub> 在低温区和高温区所表现出的不同的反应行为, 可能是源于不同的反应机理. 在低温区, 气相反应和表面反应共存, 且前者占有优势; 在高温区, 主要为表面反应.

图 2 是还原态 Rh/SiO<sub>2</sub> 催化剂上的 POM 反应结果. 总体上看, 与图 1 氧化态催化剂上的反应结果相类似, 特别是在高温区 (> 500 °C) 几乎完全一致. 不同之处在于, 在还原态催化剂上, 可检测到生成 CO<sub>2</sub> 的温度及 CH<sub>4</sub> 与 O<sub>2</sub> 明显发生反应时的温度分别降低为 295 及 330 °C. 另外, 在 295~ 350 °C 温区, H<sub>2</sub> 的浓度表现出随着温度的升高而逐渐增加的

趋势. 这是由于还原态催化剂具有强的使 CH<sub>4</sub> 解离并脱氢的能力. 在高温区, 还原态催化剂与氧化态催化剂上表现出相同的反应行为, 以及二者均具有较高的催化活性. 这暗示出催化剂上的 Rh<sup>0</sup> 应该是 POM 反应的活性位.

## 2.2 程序升温脱附结果

由图 3 可以看出, 曲线从 500 °C 开始略有升高, 至 750 °C 时急剧升高, 并延续到 900 °C 以上, 形成宽化的谱线. 这表明 O<sub>2</sub> 在催化剂中具有不同的结合能力, 高于 750 °C 时明显存在 O<sub>2</sub> 的脱附. 由于 POM 反应一般在 700~ 900 °C 下进行, 上述结果表明, 在气相 O<sub>2</sub> 存在的情况下, 高于 750 °C 时催化剂表面的氧化物与气相 O<sub>2</sub> 之间应存在一定的平衡, 在 CH<sub>4</sub>+O<sub>2</sub> 气氛中, 活性金属 Rh 表面应保持一定的氧覆盖度. 换言之, 零价态的 Rh<sup>0</sup> 可能是 POM 反应

图 3 1%Rh(O)/SiO<sub>2</sub> 催化剂上的 O<sub>2</sub>-TPD 谱Fig 3 O<sub>2</sub>-TPD profile of 1% Rh(O)/SiO<sub>2</sub> catalyst

的活性中心, 气相 O<sub>2</sub> 通过一定的交换过程参与反应, 使活性中心上的氧物种(如 O 和 OH<sup>-</sup> 等) 保持一定的浓度, 从而使催化剂对甲烷保持较高的活化能力, 对 CO 和 H<sub>2</sub> 具有较高的选择性.

### 2.3 程序升温还原结果

由图 4 可以看出, 还原反应发生在 80~ 180 °C 范围内, 并在 108 和 140 °C 处存在两个还原峰, 其面积之比为  $A_{108}/A_{140} = 3.5/5.7$ . 因此, 催化剂表面上的氧化铈至少以两种状态存在. 其中 140 °C 处的还原峰, 可能对应于以高分散形式存在于 SiO<sub>2</sub> 表面的氧化铈, 它与载体 SiO<sub>2</sub> 之间通过 O 原子进行键合, 反映出金属-载体之间较强的相互作用. 而 108 °C 处的还原峰, 可能对应于载体 SiO<sub>2</sub> 表面上分散性相对较差的氧化铈. 由于这种氧化铈颗粒与载体 SiO<sub>2</sub> 之间的相互作用较弱, 故还原温度较低. 从图 4 两个还原峰的面积来看, 在 Rh(O)/SiO<sub>2</sub> 催化剂中, 以高分散形式存在于 SiO<sub>2</sub> 表面上的氧化铈占有较大的比例(~ 62%). TPR 结果表明, 氧化铈在载体 SiO<sub>2</sub> 表面具有较好的分散状态, 且在 200 °C 以下即可被还原.

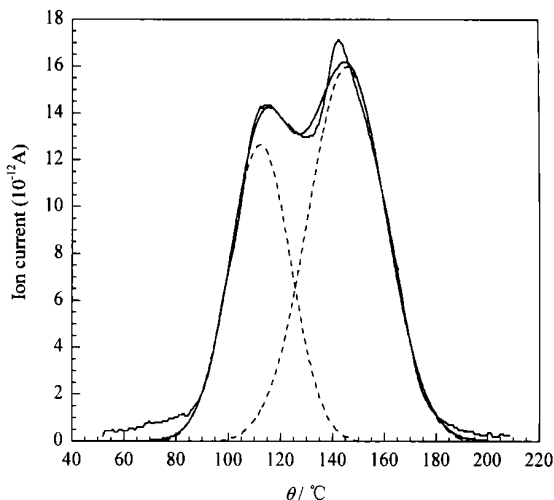


图 4 Rh(O)/SiO<sub>2</sub> 催化剂上的 TPR 谱  
Fig 4 TPR profile of Rh(O)/SiO<sub>2</sub> catalyst

### 2.4 原料气流速对甲烷部分氧化反应的影响

由图 5 可以看出, 随着原料气流速的增加, CH<sub>4</sub> 转化率逐渐升高(尾气中 CH<sub>4</sub> 的含量逐渐减少), CO 和 H<sub>2</sub> 的选择性逐渐升高, 而 CO<sub>2</sub> 的选择性逐渐减少. 这与 Hickman 等<sup>[9]</sup> 在 Pt 和 Rh 催化剂上考察

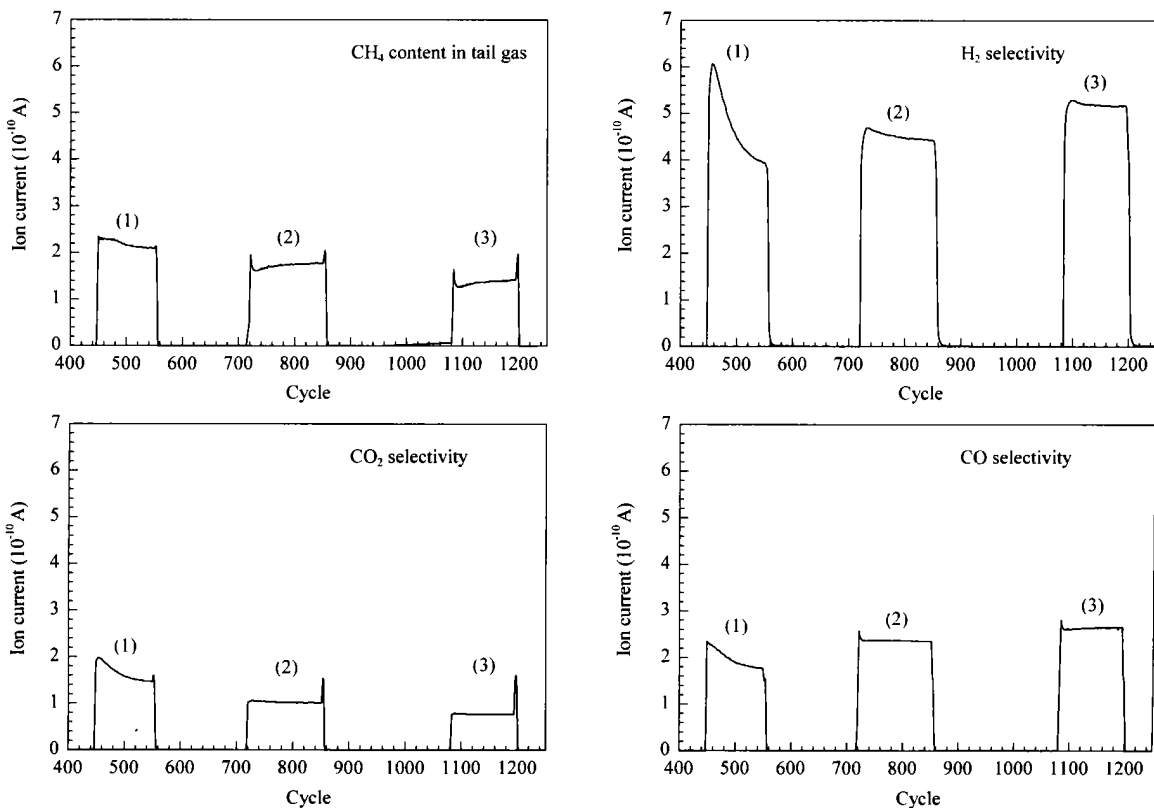


图 5 原料气流速对 1% Rh/SiO<sub>2</sub> 催化剂上 POM 反应的影响

Fig 5 Effect of feed flow-rate on POM reaction over 1% Rh/SiO<sub>2</sub> catalyst at 500 °C

(1) 24 ml/min, (2) 45 ml/min, (3) 67 ml/min

接触时间对 POM 反应影响的结果一致. 上述结果表明, POM 反应主要涉及快速表面反应机理, CO 和 H<sub>2</sub> 主要是 CH<sub>4</sub> 直接氧化的初级产物. 由图1和图2可以看出, 初级产物似乎是 CO<sub>2</sub>, 但质谱检测的是气相产物, 吸附物种则检测不到. 原料气流速增大导致催化剂活性中心上反应转化数增加, 故 CH<sub>4</sub> 转化率及 CO 和 H<sub>2</sub> 的选择性升高. CO<sub>2</sub> 选择性随着原料气流速的增加而下降, 表明 CO<sub>2</sub> 可能是二次氧化产物, 或 CO<sub>2</sub> 的生成包含了更多的中间步骤.

## 2.5 脉冲反应结果

由图6可以看出, 700 °C下脉冲 CH<sub>4</sub> 后, 对于第一个脉冲点, 除可检测到大量的 CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> 和 CO 外, 还可检测到一定量的 CO<sub>2</sub> 及少量的 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 和 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. 第二个脉冲点后, CO<sub>2</sub> 已完全检测不到; 而 CO 和 H<sub>2</sub> 的含量迅速减少, 并随着 CH<sub>4</sub> 脉冲次数的增加逐渐趋于稳定. 这表明催化剂中存在着一一定量的活性物种参与了 POM 反应. 由于脉冲 CH<sub>4</sub> 前催化

剂已预先被还原, 且在所研究的温度范围内, 载体 SiO<sub>2</sub> 对 POM 反应无催化活性, 故这些活性物种应该来自载体 SiO<sub>2</sub> 中某种被活化了的晶格氧. 在多次脉冲的条件下, 这些活性物种被快速消耗而得不到有效及时的补充, 从而导致催化剂的催化活性下降. 经过第一次脉冲后, 由于金属 Rh 表面氧化物的浓度很低, 有利于 CO 生成, 故在第二个脉冲点后, 催化剂具有高的 CO 选择性, CO<sub>2</sub> 的生成量太少以至低于仪器检测极限. 另外, 在 CH<sub>4</sub> 脉冲过程中, 有一定量的 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 和 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 生成, 表明 CH<sub>4</sub> 在催化剂上发生了部分解离吸附, 但尚未断裂所有的 G-H 键, 生成的 CH<sub>x</sub> (x = 2, 3) 发生偶联, 形成少量的 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 和相对较多的 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>. 随着脉冲次数的增加, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 和 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 的生成量变化不大. 这可能是由于催化剂的脱氢活性中心逐渐被强吸附的含氢量较低的碳物种所覆盖, 从而抑制了 CH<sub>4</sub> 和 CH<sub>x</sub> 在催化剂表面和活性中心上的进一步裂解.

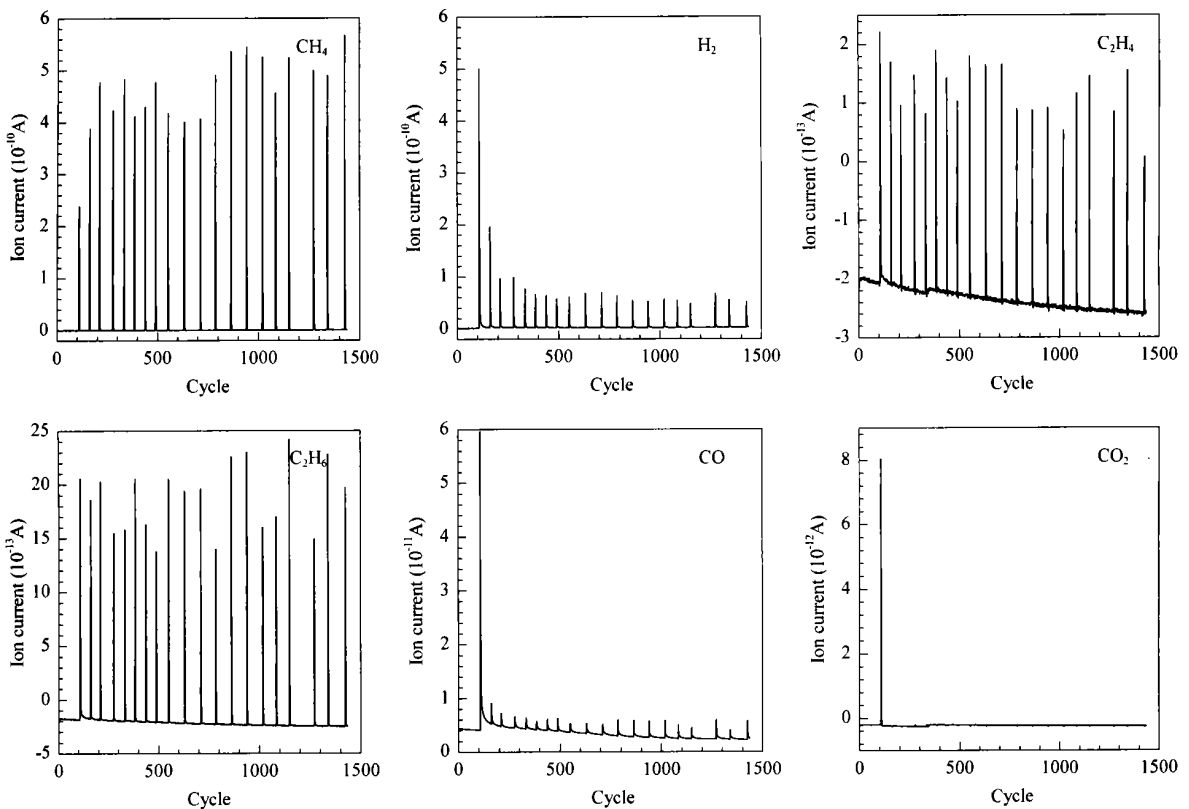


图6 预先还原处理的 1% Rh/SiO<sub>2</sub> 催化剂上脉冲 CH<sub>4</sub> 的质谱

Fig 6 Mass spectra of pulse CH<sub>4</sub>(700 °C) over 1% Rh/SiO<sub>2</sub> catalyst pretreated by 3% H<sub>2</sub>/97% N<sub>2</sub>

## 2.6 程序升温表面反应结果

图7是经 CH<sub>4</sub> 预反应使 Rh/SiO<sub>2</sub> 催化剂表面产生化学吸附的碳物种后, 程序升温加氢进行甲烷

化反应的曲线. 可以看出, 在 210~260 °C 和 450~800 °C 处分别存在一弱的和一强的谱峰. 这表明经高温甲烷预反应后, 在 Rh/SiO<sub>2</sub> 催化剂表面确实产

生了化学吸附的碳物种. 其中, 加氢温度较低的碳物种与 Rh 的结合能力较弱, 应该对应于 H/C 比较高的碳物种, 记作  $CH_\alpha$  ( $\alpha = 1 \sim 3$ ); 相反地, 加氢温度较高的碳物种与 Rh 的结合能力较强, 应该对应于 H/C 比较低的碳物种, 记作  $CH_\beta$  ( $0 \leq \beta < \alpha$ ). 还可以看出,  $CH_\beta$  碳物种的浓度比  $CH_\alpha$  碳物种高得多. 这表明在高温 (700 °C) 无气相氧存在的条件下, 甲烷可以在催化剂表面解离吸附, 形成具有不同的 H/C 比的化学吸附碳物种. 在这些碳物种中,  $CH_\beta$  碳物种含量较高且能稳定存在.

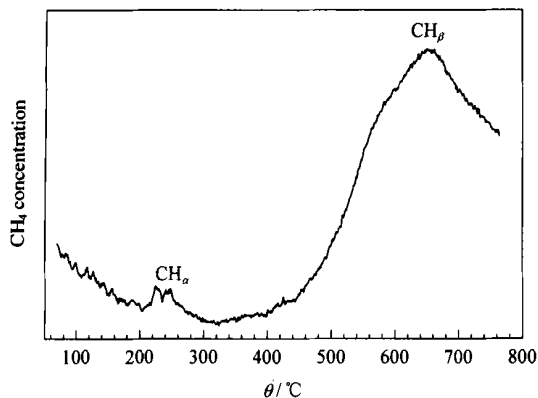


图 7 经  $CH_4$  预处理的 1% Rh/SiO<sub>2</sub> 催化剂的  $H_2$ -TPSR 谱  
Fig 7  $H_2$ -TPSR profile on 1% Rh/SiO<sub>2</sub> catalyst pretreated by  $CH_4$  at 700 °C for 1 min

图 8 是经  $CH_4/O_2$  混合气预反应使 Rh/SiO<sub>2</sub> 催化剂表面产生化学吸附的碳物种后, 程序升温加氢进行甲烷化反应的曲线. 可以看出, 图中仅在 200~250 °C 间存在一谱峰. 而在 500~800 °C 间没有明显的谱峰. 还可以看出, 在图中 200~250 °C 间谱峰的面积明显大于图 7 中相应谱峰的面积.

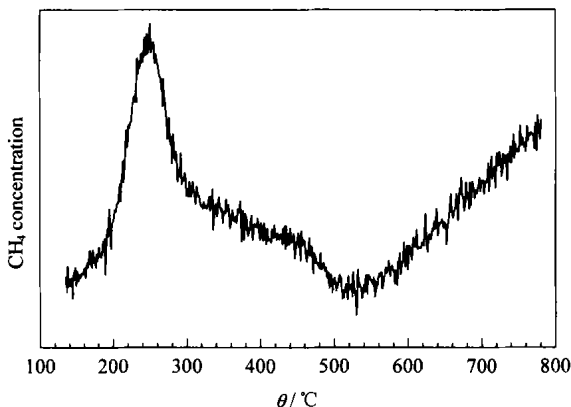


图 8 经  $CH_4/O_2$  预处理的 1% Rh/SiO<sub>2</sub> 催化剂的  $H_2$ -TPSR 谱  
Fig 8  $H_2$ -TPSR profile on 1% Rh/SiO<sub>2</sub> catalyst pretreated by  $CH_4/O_2$  at 700 °C for 10 min

图 7 和图 8 中的结果表明, H/C 比较高的  $CH_\alpha$  物种和 H/C 比较低的  $CH_\beta$  物种可能在 POM 反应中表现出不同的作用. 已经知道,  $CH_4$  在催化剂上的解离吸附使 C-H 断裂是控速步骤. 如果  $CH_\beta$  是直接参与 POM 反应的碳物种, 由于  $CH_x$  的氧化相对于  $CH_x$  的产生是快速步骤, 故在无气相氧存在的情况 (图 7) 下, 催化剂表面上所检测到的  $CH_\beta$  的浓度应低于  $CH_\alpha$  物种的浓度. 反之, 如果  $CH_\alpha$  是直接参与 POM 反应的碳物种, 则由于  $CH_\alpha$  物种的快速消耗, 其进一步脱氢生成  $C_\beta$  物种的反应将被抑制, 同样使催化剂表面  $CH_\beta$  物种的浓度低于  $CH_\alpha$  物种的浓度. 但事实上, 图 7 的结果恰恰相反. 因此, 可以推测,  $CH_\alpha$  可能是参与 POM 反应的碳物种.

在有气相氧存在的情况 (图 8) 下, 如果  $CH_\beta$  是直接参与 POM 反应的碳物种, 由于其浓度很低, 表明已快速地被消耗, 则  $CH_\alpha$  物种可以进一步脱氢向  $CH_\beta$  物种转化. 因此,  $CH_\alpha$  物种的浓度至少不会比在无气相氧存在的情况下高. 但事实上, 图 8 中的结果相反. 因此, 同样可以推测,  $CH_\alpha$  可能是参与 POM 反应的碳物种.

至于在有气相氧存在的情况 (图 8) 下, 催化剂表面  $CH_\alpha$  物种的浓度比在无气相氧存在的情况 (图 7) 下高, 则可能是由于在后者情况下, 催化剂中的活性氧物种被消耗后得不到补充, 导致  $CH_\alpha$  物种进一步脱氢转化为  $CH_\beta$  物种, 并且覆盖了大量的 Rh 表面, 从而使得甲烷难于解离吸附以补充  $CH_\alpha$  物种; 而在前者情况下, 由于大部分 Rh 表面未被覆盖, 故有利于甲烷的解离吸附. 这些结果表明, 化学吸附碳物种  $CH_\beta$  可能是导致催化剂积碳失活的原因.

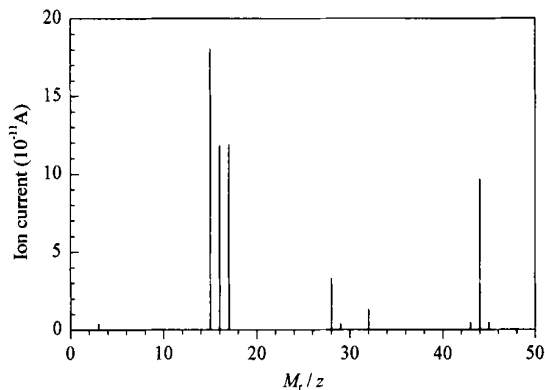
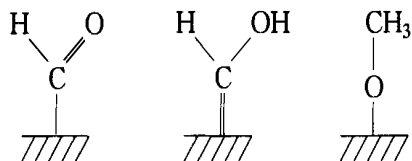


图 9 以  $CH_3I$  作为捕获剂时 Rh/SiO<sub>2</sub> 催化剂上 POM 反应产物的质谱  
Fig 9 Mass spectrum of POM products over Rh/SiO<sub>2</sub> catalyst with  $CH_3I$  as trapping agent

## 2.7 化学捕获反应

图9为以CH<sub>3</sub>I作为化学捕获剂,对Rh/SiO<sub>2</sub>催化剂上POM反应的中间体进行化学捕获后的质谱.

在研究POM及一氧化碳加氢等反应的机理时,有些研究者提出,催化剂表面吸附态的CH<sub>x</sub>O( $x = 1 \sim 3$ )可能是反应的中间体物种<sup>[13]</sup>. CH<sub>x</sub>O物种应分别具有如下所示的结构式:



当CH<sub>3</sub>I被引入到反应体系中后,可与上述各CH<sub>x</sub>O物种反应,生成CH<sub>3</sub>CHO( $M_r/z = 44$ )或CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub>( $M_r/z = 46$ ). 尽管 $M_r/z = 44$ 的离子也可能被指认为CO<sub>2</sub><sup>+</sup>,但从图9可以发现,随着温度的升高,CO<sub>2</sub><sup>+</sup>浓度明显增大;另外,CO<sub>2</sub><sup>+</sup>的浓度比CO<sup>+</sup>大得多. 在反应温度范围内,CO<sub>2</sub><sup>+</sup>的浓度总是比CO<sup>+</sup>要低. 因此, $M_r/z = 44$ 的离子不可能主要来自CO<sub>2</sub><sup>+</sup>,而在相当程度上是由化学捕获剂CH<sub>3</sub>I与CH<sub>x</sub>O( $x = 1$ 或2)物种反应生成的CH<sub>3</sub>CHO分子离子. 这表明CH<sub>x</sub>O可能是POM反应的中间物种.

## 参 考 文 献

- 1 Zhou J P, Li Ch Y, Zhang Zh B, Shen Sh K. 催化学报 (*Chin J Catal*), 1999, **20**(4): 391
- 2 Ji Y Y, Li W Zh, Xu H Y, Yu Ch Y. 催化学报 (*Chin J*

*Catal*), 2000, **21**(2): 97

- 3 季亚英, 李文钊, 徐恒泳, 陈燕馨. 催化学报 (Ji Y Y, Li W Zh, Xu H Y, Chen Y X. *Chin J Catal*), 2000, **21**(6): 603
- 4 余林, 袁书华, 田久英, 王升, 储伟. 催化学报 (Yu L, Yuan Sh H, Tian J Y, Wang Sh, Chu W. *Chin J Catal*), 2001, **22**(4): 383
- 5 Chu W L, Yang W Sh, Lin L W. 催化学报 (*Chin J Catal*), 2002, **23**(2): 103
- 6 李然家, 余长春, 代小平, 沈师孔. 催化学报 (Li R J, Yu Ch Ch, Dai X P, Shen Sh K. *Chin J Catal*), 2002, **23**(4): 381
- 7 吴廷华, 李少斌, 严前古. 催化学报 (Wu T H, Li Sh B, Yan Q G. *Chin J Catal*), 2001, **22**(5): 501
- 8 Au C T, Wang H Y, Wan H L. *J Catal*, 1996, **158**(1): 343
- 9 Hickman D A, Schmidt L D. *Science*, 1993, **259**(5093): 343
- 10 Mallens E P J, Hoebink J H B J, Marin G B. *Catal Lett*, 1995, **33**(3/4): 291
- 11 Hu Y H, Ruckenstein E. *J Catal*, 1996, **158**(1): 260
- 12 Buyevskaya O V, Wolf D, Baerns M. *Catal Lett*, 1994, **29**(1/2): 249
- 13 吴廷华, 汪海有, 翁维正, 陈明树, 万惠霖. 催化学报 (Wu T H, Wang H Y, Weng W Zh, Chen M Sh, Wan H L. *Chin J Catal*), 1998, **19**(6): 498
- 14 Walter K, Buyevskaya O V, Wolf D, Baerns M. *Catal Lett*, 1994, **29**(1/2): 261
- 15 Dissanayake D, Rosynek M P, Lunsford J H. *J Phys Chem*, 1993, **97**(15): 3644

(Ed WGZh)