

## 焙烧气氛对 Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂上甲烷部分氧化制合成气反应性能的影响

郑好转<sup>1</sup>, 王梅柳<sup>1</sup>, 华卫琦<sup>2</sup>, 翁维正<sup>1</sup>, 伊晓东<sup>1</sup>, 黄传敬<sup>1</sup>, 万惠霖<sup>1</sup>

<sup>1</sup>厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室, 醇醚酯化工清洁生产国家工程实验室, 化学化工学院化学系, 福建厦门 361005

<sup>2</sup>烟台万华聚氨酯股份有限公司, 山东烟台 264002

**摘要:** 采用气相色谱、质谱和原位时间分辨红外光谱等技术对空气和 Ar 气氛中焙烧的 Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂样品上甲烷部分氧化 (POM) 制合成气反应进行了跟踪, 并采用化学吸附、X 射线衍射、拉曼光谱和 H<sub>2</sub>-程序升温还原等技术对催化剂进行了表征。结果表明, 在 Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Air 上 POM 反应出现振荡现象, 而在 Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ar 上则可较平稳地进行。经 600 °C 还原后, Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Air 上 Ru 的分散度仅为 1%, 而 Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ar 上接近 9%。这是导致两种样品上 POM 反应性能差异的主要因素。新鲜催化剂上存在两类 Ru 物种, 分别是与载体相互作用较弱、较易还原的 RuO<sub>2</sub> 物种以及与载体相互作用较强、较难还原的 Ru-O-Al 物种。前者在 POM 反应过程中被还原为金属 Ru<sup>0</sup>, 后者则可随温度的升降发生周期性的还原和氧化, 进而改变催化剂对 CH<sub>4</sub> 燃烧、重整或部分氧化等反应的相对活性, 导致 Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Air 上 POM 反应尾气中各组分的浓度随时间而发生振荡。

**关键词:** 钌; 氧化铝; 焙烧气氛; 甲烷; 部分氧化; 合成气; 振荡

中图分类号: O643

文献标识码: A

## Effect of Calcination Atmospheres on the Performance of Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst for Partial Oxidation of Methane to Syngas

ZHENG Haozhan<sup>1</sup>, WANG Meiliu<sup>1</sup>, HUA Weiqi<sup>2</sup>, WENG Weizheng<sup>1,\*</sup>, YI Xiaodong<sup>1</sup>,  
HUANG Chuanjing<sup>1</sup>, WAN Huilin<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, National Engineering Laboratory for Green Chemical Productions of Alcohols, Ethers and Esters, Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China

<sup>2</sup>Yantai Wanhua Polyurethanes Co., Ltd., Yantai 264002, Shandong, China

**Abstract:** The catalytic performance for partial oxidation of methane (POM) to syngas over the Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst calcined in air (Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Air) and Ar (Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ar) was studied. Steady-state reactivity was observed on the Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ar sample, whereas oscillations in CH<sub>4</sub>, CO, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, and H<sub>2</sub>O were observed on the Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Air sample. Comparative studies using CO and O<sub>2</sub> chemisorption, X-ray diffraction, Raman, and temperature-programmed reduction (TPR) techniques were carried out in order to elucidate the property-structure relationship of the samples. The Ru dispersion on Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Air was only 1%, whereas that on Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ar was about 9%. The significant difference in the Ru dispersion on the two samples is the major factor affecting the POM reaction. Two types of Ru species, RuO<sub>2</sub> species weakly interacting with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and the Ru-O-Al species strongly interacting with the support, were identified by H<sub>2</sub>-TPR experiments on the fresh catalyst. The former species could be easily reduced by H<sub>2</sub> (below 200 °C), while the latter can only be reduced by H<sub>2</sub> at above 700 °C. During the POM reaction at above 600 °C, the RuO<sub>2</sub> species were in the metal state, whereas the Ru-O-Al species could undergo cyclic redox transformation. Such transformation is responsible for the oscillation on Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Air sample.

**Key words:** ruthenium; alumina; calcination atmosphere; methane; partial oxidation; syngas; oscillation

收稿日期: 2010-06-25. 接收日期: 2010-09-02.

联系人: 翁维正. Tel: (0592)-2186569; Fax: (0592)-2185192; E-mail: wzeng@xmu.edu.cn

万惠霖. Tel: (0592)-2186569; Fax: (0592)-2185192; E-mail: hlwan@xmu.edu.cn

基金来源: 国家自然科学基金(20873111); 国家重点基础研究发展计划(973计划, 2005CB221401, 2010CB732303); 福建省重大科技专项(2009HZ0002-1).

甲烷部分氧化 (POM) 制合成气反应有望部分取代传统的水蒸气重整工艺, 成为合成气生产的新途径, 因而近年来备受关注<sup>[1-5]</sup>. 相比较而言, POM 过程放热温和, 反应效率较高, 在毫秒级的接触时间和较低的温度下 (~800 °C) 即可达到 90% 以上的甲烷转化率和 95% 以上的 CO 和 H<sub>2</sub> 选择性, 且制得的合成气中 H<sub>2</sub>/CO 比接近 2, 可直接用于甲醇合成和费-托合成等过程, 因而具有良好的应用前景. 由于 POM 反应是一个非常复杂的过程, 金属种类、载体性质以及反应条件等诸多因素均可能影响反应途径, 进而导致反应体系在某些特定条件下出现振荡现象. 对振荡现象的研究不仅有助于深入了解相关反应机理, 而且对高性能催化剂的研发也具有指导意义<sup>[6]</sup>. 有关非负载 (Pd, Ni 和 Co)<sup>[7-19]</sup> 和负载型 (Ni, Pd 和 Rh)<sup>[18-26]</sup> 金属催化剂上甲烷氧化反应的振荡现象的研究很多. 本课题组近期研究发现, 在 600 °C 焙烧后 Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂上 POM 反应也会产生振荡现象<sup>[27]</sup>. 基于此, 本文进一步比较了空气和 Ar 气氛中焙烧的 Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上 POM 反应的性能, 并采用化学吸附, X 射线衍射、拉曼光谱和 H<sub>2</sub> 程序升温还原等技术对催化剂进行了表征, 以期探明 Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂上 POM 反应振荡的本质.

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备

采用常规浸渍法制备 1% Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体 (GL-H2, 贵州氧化铝厂, 60~80 目, 250 m<sup>2</sup>/g) 先在 300 °C 预处理 2 h, 冷却至室温后将其浸渍于计量的 RuCl<sub>3</sub>·*n*H<sub>2</sub>O (昆明铂锐金属材料有限公司) 水溶液中, 室温下放置 24~48 h 后在 110 °C 烘干. 烘干后的样品分成两份, 分别在空气和 Ar 气 (99.999%) 中升温至 600 °C 焙烧 4 h, 所得样品分别记为 Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Air 和 Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ar.

### 1.2 催化剂的表征

催化剂的金属分散度在 Micromeritics ASAP2010 型仪器上测定. 样品用量为 0.50~1.0 g, 吸附气体为 O<sub>2</sub> 和 CO. 样品先在 5% H<sub>2</sub>-95% Ar 混合气中升温至 600 °C 还原 30 min, 然后降至 450 °C 抽空 30 min, 最后在真空下降温至 35 °C 进行 O<sub>2</sub> 或 CO 吸附. 从而测得 O<sub>2</sub> 或 CO 吸附量, 则 Ru 分散度  $D(\text{Ru}) = (100VnM)/(22414mw)$ . 式中 *V* 为被化学吸附的 O<sub>2</sub> 或 CO 在标态下的体积 (cm<sup>3</sup>),

*n* 为吸附的化学计量, 其中 O<sub>2</sub> 为 2, CO 为 1, *m* 为样品质量 (g), *w* 为样品中 Ru 的质量分数 (%), *M* 为 Ru 原子量.

催化剂的体相结构在荷兰 PANalytical 公司 X'pert PRO 型多晶粉末 X 射线衍射仪上测定, 采用石墨单色器滤光, Cu K<sub>α</sub> (λ = 0.154 06 nm) 辐射源, 管压 40 kV, 管流 30 mA, 扫描范围 2θ = 10°~80°, 步长 0.0168°.

催化剂的 Raman 光谱在装备有 Leica DMLM 显微镜和 CCD 检测器的 Renishaw Invia Raman System 型拉曼光谱仪上测定, 仪器分辨率 4 cm<sup>-1</sup>, 光源为约 7 mW 的 He-Ne 激光 (λ = 632.8 nm).

H<sub>2</sub>-TPR 实验在自行搭建的 TPR-气相色谱仪 (上海海欣 GC-930) 装置上进行. 以 TCD 为检测器, 以 5% H<sub>2</sub>-95% Ar 为载气 (50 ml/min) 和还原气, 以 5% O<sub>2</sub>-95% Ar 为氧化气, 样品用量约 100 mg. 具体实验步骤如下: (1) Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Air 样品先在 O<sub>2</sub>/Ar 气氛, 或 Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ar 样品先在 Ar 气氛下于 550 或 400 °C 处理 10 min, 然后降温至 5 °C, 切换为 H<sub>2</sub>/Ar 并以 10 °C/min 升温至 900 °C, 得到新鲜催化剂的 TPR 曲线; (2) 样品先在 600 °C 于 H<sub>2</sub>/Ar 气氛中还原 30 min, 同温切换为反应气并反应 7 h 后, 分别于 Ar 或反应气气氛下降温至 5 °C, 再切换为 H<sub>2</sub>/Ar 以 10 °C/min 升温至 900 °C, 分别获得 POM 反应后于 Ar 或 CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/Ar 气中降温样品的 TPR 曲线.

### 1.3 催化剂的活性评价

分别采用固定床石英微型反应器-色谱/质谱装置和高温原位时间分辨红外 (TR-FTIR) 光谱对相关催化剂上 POM 反应行为进行跟踪, 反应原料气为 CH<sub>4</sub>:O<sub>2</sub>:Ar = 2:1:45 (体积比). 固定床反应器 (Φ 5 mm) 上催化剂用量为 15.0 mg, 催化剂先在 H<sub>2</sub> 气流中升至 600 °C 还原 30 min, 然后切换成原料气 (SV = 2.0 × 10<sup>5</sup> ml/(g·h)) 进行反应. 反应产物由备有碳分子筛柱和 TCD 检测器的上海海欣 GC-950 型气相色谱仪在线分析, 或由 Hiden QIC-20 型四级质谱仪在线跟踪反应尾气中各物种的信号. 原位 TR-FTIR 光谱表征在自行研制的装有 CaF<sub>2</sub> 窗片的石英衬底高温透射原位池和配有 MCT 检测器的 Nicolet Nexus 型 FTIR 谱仪上进行. 原位样品池的结构详见文献 [28]. 实验前, 先将催化剂压成 Φ 13 mm 的自支撑薄片 (约 10 mg), 样品经 600 °C 下 5% H<sub>2</sub>-95% Ar 混合气还原 30 min 后, 同温下切换为原料气进行反应, 并用红外光

谱仪对反应过程进行跟踪. 仪器分辨率为 4 cm<sup>-1</sup>, 扫描次数 8 次, 均以开始录谱前所摄的谱图为背景.

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的比表面积和金属分散度

表 1 为不同 Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂样品的比表面积和 Ru 分散度. 从表可见, 催化剂的比表面积与同温下焙烧的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相近, 但不同气氛中焙烧的催化剂上 Ru 分散度差异较大: 空气中焙烧的催化剂 Ru 分散度仅为 1%, 而 Ar 气氛中焙烧的催化剂上 Ru 分散度为 9% 左右.

表 1 Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的比表面积和金属分散度

Table 1 Specific surface area and metal dispersion of Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts

Sample	Surface area (m <sup>2</sup> /g)	D(Ru)/%	
		O <sub>2</sub>	CO
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	170	—	—
Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Air	174	1.1	1.2
Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Ar	173	9.6	8.9

\*Calcined at 600 °C for 4 h; The Air or Ar after Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> means that the catalyst was calcined at 600 °C for 4 h in Air or Ar.

### 2.2 催化剂的物相

图 1 为不同催化剂样品的 XRD 谱. 可以看出, Ar 气氛中焙烧 Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 样品的 XRD 谱与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体完全一致, 表明催化剂上 Ru 分散性较好. 还原后, 该样品只在 2θ = 41°~45° 范围内出现金属 Ru 物种的宽峰. 可见 Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ar 上 Ru 物种分散性依然保持较好. 在 Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Air 样品上除出现 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的衍射

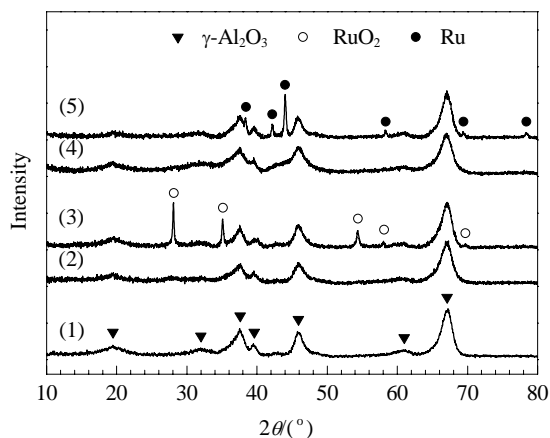


图 1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的 XRD 谱

Fig. 1. XRD patterns of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst samples. (1) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\*; (2) Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ar; (3) Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Air; (4) Reduced Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ar; (5) Reduced Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Air.

峰外, 还可检测到较强的 RuO<sub>2</sub> 衍射峰; 还原后催化剂上则出现尖锐的金属 Ru 衍射峰. 由此可见, Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在空气中焙烧时 RuO<sub>2</sub> 的团聚是导致 Ru 分散度下降的主要原因.

### 2.3 催化剂的 Raman 谱

图 2 为不同 Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂样品的 Raman 谱. 可以看出, 两个样品上都只能观察到归属于 RuO<sub>2</sub> (Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Air 样品在 506, 622 和 684 cm<sup>-1</sup> 处; Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ar 样品在 503 和 620 cm<sup>-1</sup> 处) 的 Raman 谱峰<sup>[29]</sup>. 但空气中焙烧样品的 Raman 峰较尖锐, 可能是该样品上 RuO<sub>2</sub> 的结晶度更高. Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ar 上的 RuO<sub>2</sub> 可能源于焙烧过程中 RuCl<sub>3</sub> 与 Ar 气中微量 O<sub>2</sub> 的反应.

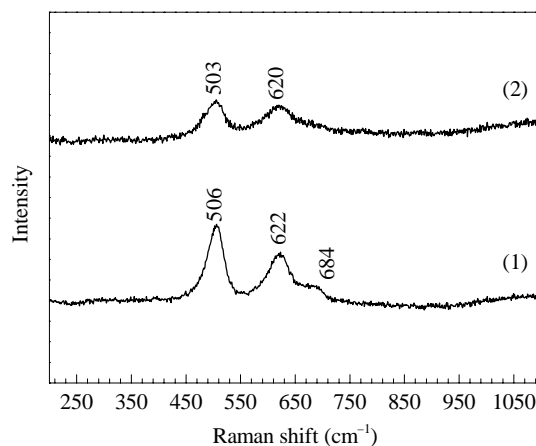


图 2 Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的 Raman 谱

Fig. 2. Raman spectra of different Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst samples. (1) Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Air; (2) Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ar.

### 2.4 Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂上 POM 反应性能

图 3 为不同 Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂样品上 POM 的反应性能. 由图可见, 在 7 h 的反应时间内, Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Air 上 POM 反应出现了振荡现象, CH<sub>4</sub> 转化率在 50%~70% 间波动, CO 和 H<sub>2</sub> 选择性也分别在 55%~78% 和 40%~74% 间变化; 而在 Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ar 上, 除了观察到催化剂性能随反应时间逐渐下降外, 未出现振荡现象.

考虑到色谱的分析时间间隔较长, 无法对反应的振荡周期和振荡规律进行及时跟踪, 本文进一步采用时间分辨率较高的质谱技术对相关催化剂上的 POM 反应进行了跟踪. 图 4 为不同 Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂上 POM 反应过程中催化剂床层前部温度和反应尾气中各物种的质谱信号. 可以看出, Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Air 样

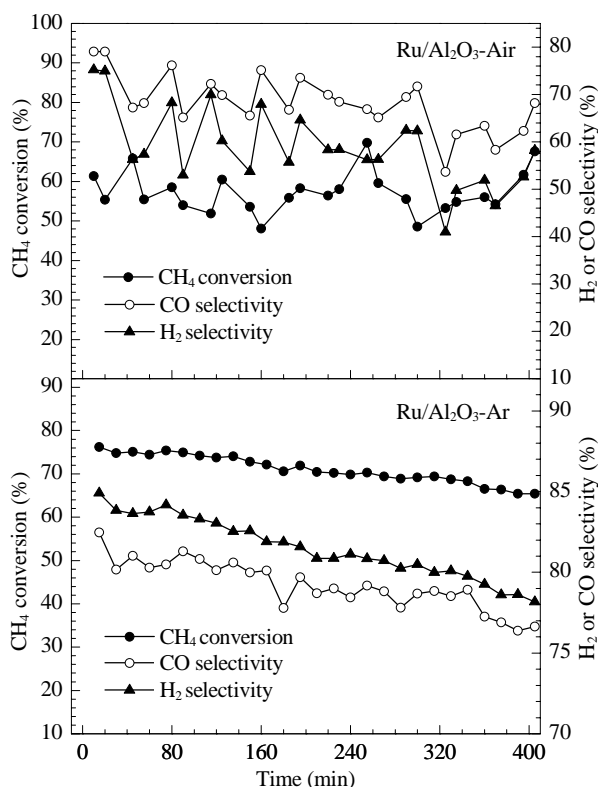


图3 不同 Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂样品上 POM 的反应性能

Fig. 3. Catalytic performance of different Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst samples for the POM reaction. Reaction conditions: feed CH<sub>4</sub>:O<sub>2</sub>:Ar = 2:1:45, SV = 2.0 × 10<sup>5</sup> ml/(g·h), 600 °C.

品上 POM 反应出现了明显的振荡现象. 其 CH<sub>4</sub> 转化率与 CO 及 H<sub>2</sub> 选择性呈同相变化, 而与 CO<sub>2</sub> 选择性

呈反相变化. 由于尾气中 H<sub>2</sub>O 易在反应器壁上吸附, 其质谱信号出现滞后, 通过 O<sub>2</sub> 平衡计算所得的 H<sub>2</sub>O 信号清楚表明, 其振荡情况与 CO 选择性也呈反相变化<sup>[27]</sup>. 由于 O<sub>2</sub> 几乎完全消耗, 其浓度很低, 所以看不出变化. 而在 Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ar 样品上, 反应能平稳进行, 观察不到振荡现象.

为了更好地了解 Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Air 样品上 POM 反应的振荡过程, 本文进一步采用原位 TR-FTIR 光谱技术对反应过程中气相和表面物种的振荡情况进行了跟踪, 结果示于图 5. 图中位于 1 952 cm<sup>-1</sup> 处谱峰归属于吸附态 CO<sup>[30]</sup>; 2 112 和 2 178 cm<sup>-1</sup> 处谱峰归属于气相 CO, 2 310 和 2 353 cm<sup>-1</sup> 处谱峰归属于气相 CO<sub>2</sub> 物种, 3 017 cm<sup>-1</sup> 处谱峰则归属于气相 CH<sub>4</sub><sup>[28]</sup>.

由图 5 可见, Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Air 样品上 POM 反应的振荡现象与图 4 完全相符: 随着反应时间的延长, 反应物和产物浓度均发生规律性的变化; 在 CO 浓度快速上升前的一段时间内 (268~275 s, 相当于图 4 中 a 点附近), CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 浓度随时间延长而缓慢上升, 气相 CO 浓度下降, 表面吸附态 CO 浓度基本不变. 这表明催化剂上氧化态 Ru 物种浓度逐渐增加, 从而导致催化燃烧反应活性上升<sup>[26,27]</sup>. 伴随着大量 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O 的生成, 催化剂温度上升, 当体系温度升至某一阈值后, 大量氧化态 Ru 物种被还原, 催化剂上 POM 和重整反应迅速加快, CO<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub> 的浓度在短

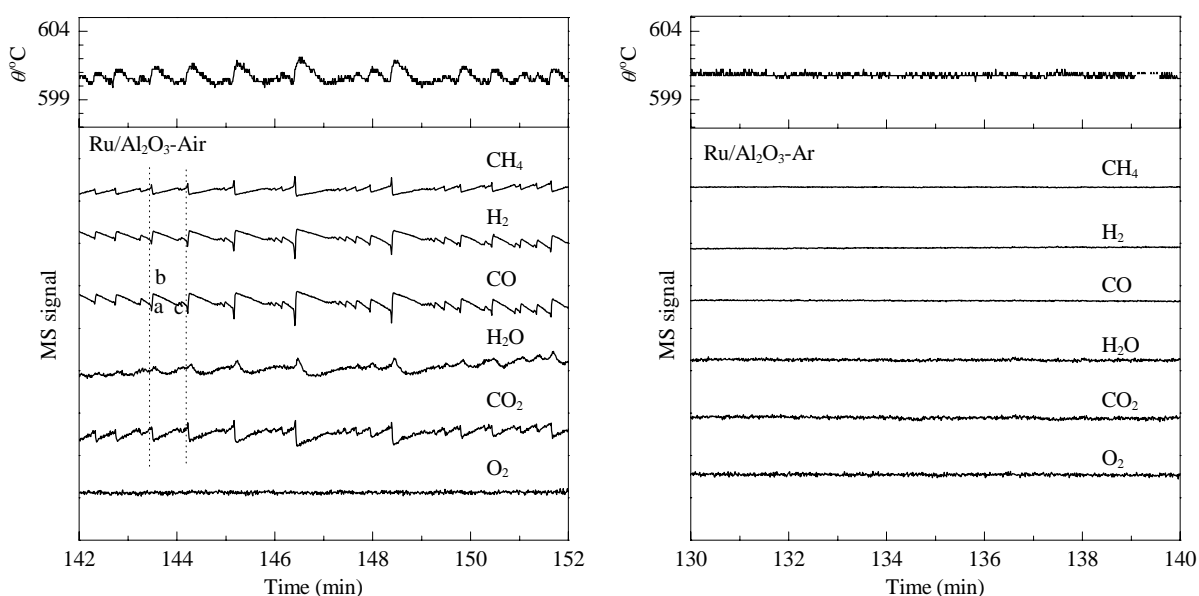


图4 不同 Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂样品上 POM 反应过程中催化剂床层前部温度和尾气中各物种的质谱信号

Fig. 4. The temperatures in the entrance and the MS signals in the exit of the catalyst bed during the POM reaction over different Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst samples. Reaction conditions: feed CH<sub>4</sub>:O<sub>2</sub>:Ar = 2:1:45, SV = 2.0 × 10<sup>5</sup> ml/(g·h), 600 °C.

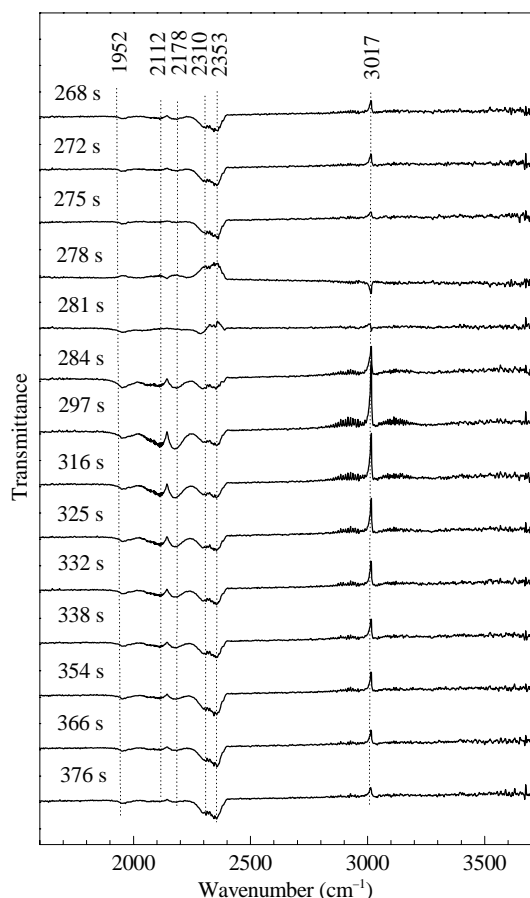


图 5 Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Air 催化剂样品上 POM 反应的原位 TR-FTIR 谱

Fig. 5. In situ TR-FTIR spectra of Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Air catalyst sample during the POM reaction. Feed: CH<sub>4</sub>:O<sub>2</sub>:Ar = 2:1:45; 600 °C.

时间内迅速下降, 吸附态 CO 的浓度迅速升高, 伴随着 CO 从表面脱附, 气相 CO 浓度快速升高 (278~297 s, 相当于图 4 中 b 点). 随着催化剂上 POM 和重整反应的加快, 催化剂温度下降, 部分还原态 Ru 物种逐渐被氧化, 导致 POM 和重整反应逐渐变缓, 燃烧反应逐渐加快 (297~376 s, 相当于图 4 中 b~c). 当燃烧所产生的热量足以使氧化态的 Ru 物种再次还原时, 反应开始新一轮的振荡.

## 2.5 H<sub>2</sub>-TPR 结果

研究表明, 导致金属催化剂上甲烷氧化反应出现振荡现象的原因之一是反应过程中金属表面发生周期性的氧化-还原过程<sup>[7,10,11,13,22]</sup>. 为了探明 Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂上的 Ru 物种, 本文对相关催化剂进行了 H<sub>2</sub>-TPR 表征, 结果示于图 6. 由图可见, 在新鲜 Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Air 样品上主要存在 3 个还原峰: 104 和 178 °C 处还原峰分别归属于小颗粒和较大颗粒

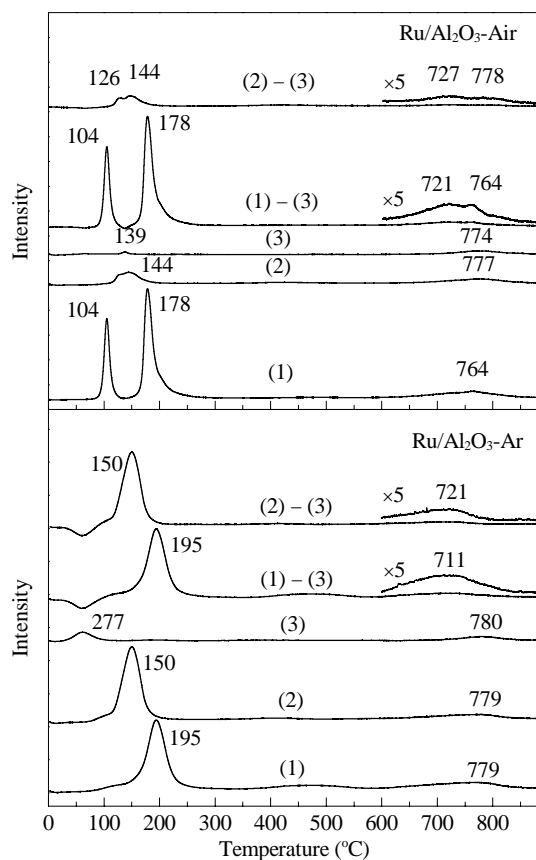


图 6 不同 Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂样品的 H<sub>2</sub>-TPR 谱

Fig. 6. H<sub>2</sub>-TPR profiles of different Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst samples. (1) Fresh sample; (2) After POM reaction at 600 °C for 7 h followed by cooling under CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/Ar; (3) After POM reaction at 600 °C for 7 h followed by cooling under Ar.

RuO<sub>2</sub> 物种的还原<sup>[31~33]</sup>, 这些物种与载体的相互作用较弱; 高于 700 °C 的宽峰可归属为与载体 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 具有强相互作用的 Ru-O-Al 物种的还原. 在新鲜 Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ar 样品上, 除 Ru-O-Al 物种外, 在 195 °C 处出现一个还原峰; 与 Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Air 上 104 和 178 °C 处谱峰相比, 该峰较宽, 且还原温度更高. 结合前文结果, 可将其归属为高分散 RuO<sub>2</sub> 的还原. 由于该物种的分散度较高, 与载体的相互作用较强, 因而其还原温度高于 Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Air 上的 RuO<sub>2</sub> 物种. 然而, Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂上还原峰温低于 200 °C 的 Ru 物种不是导致 POM 反应振荡的物种, 因为在 POM 反应温度下, 它们都已经处于还原态<sup>[27]</sup>.

为了进一步证明 Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Air 上与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 具有强相互作用的 Ru-O-Al 物种在 POM 反应条件下随温度的上升和下降而发生交替还原和氧化是导致催化剂上 POM 反应出现振荡的原因, 图 6 中还给出了

POM 反应后的催化剂的 TPR 谱. 可以看出, 两个使用过的 Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 样品上 Ru-O-Al 物种的还原峰均有所减弱, 且在低温区均出现可归属于 RuO<sub>2</sub> 物种的还原峰; 但 Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Air 上 RuO<sub>2</sub> 物种的还原峰面积很小, 这是由于该样品上与载体相互作用较弱的 Ru 物种的颗粒较大, 在降温过程中, 只有 Ru 颗粒表面被原料气中的 O<sub>2</sub> 再氧化. 相比之下, Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ar 上 Ru 物种分散度较高, 在降温过程中, 绝大部分 Ru 物种可被原料气中 O<sub>2</sub> 再氧化, 故其还原峰面积基本与新鲜样品相同. 由于 POM 反应后催化剂在 Ar 气氛保护下降温, 绝大部分 Ru 物种保持还原态, 所以两种催化剂上都仅能观察到很微弱的低温还原峰. 与新鲜催化剂相比, 其高温还原峰 (> 700 °C) 面积较反应气氛中降温样品进一步减小. 表明 Ru-O-Al 物种的确参与了 POM 反应.

图 6 还给出了新鲜催化剂与 POM 反应后经 Ar 气氛降温后催化剂上 Ru 物种的差异. 从图 6 中的差谱可以看出, 空气和 Ar 中焙烧地样品在 700 °C 附近均有一小峰, 说明在 POM 反应条件下 Ru-O-Al 含量减少, 还原峰温稍低的一部分 Ru-O-Al 物种被还原并参与了反应. 由 POM 反应后经 CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/Ar 气氛和 Ar 气中降温的催化剂上 Ru 物种的差异可知, POM 反应条件下部分被还原的 Ru-O-Al 物种在反应气氛下降温的过程中可被 CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/Ar 混合气再氧化. 据此可认为, Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Air 催化剂上 POM 反应的振荡现象源于部分 Ru-O-Al 物种在 POM 反应过程中随反应温度的变化而发生周期性的还原和氧化, 导致催化剂对 CH<sub>4</sub> 燃烧反应和重整反应 (或 POM 反应) 活性发生变化, 进而引起反应尾气中各物种浓度随时间发生振荡.

综上所述, 由于 Ar 气下焙烧的催化剂具有较高的 Ru 分散度, 有较多的活性 Ru 物种分散在载体表面, 这些在低温下就能被还原的 Ru 物种已能提供足够的活性位满足 POM 反应的需求. 虽然催化剂上与载体具有强相互作用的那部分 Ru 物种也可能在 POM 反应条件下发生周期性的还原和氧化, 但其对反应的总体影响不及易还原 Ru 物种的影响. 对于空气下焙烧的催化剂, 由于易还原的 Ru 物种的分散性很差, 暴露在表面的金属活性位太少, 与载体具有强相互作用的 Ru 物种的相对比例及其对反应的贡献增加. 正是这一部分 Ru 物种在 POM 反应过程中发

生周期性的还原和氧化, 从而导致 Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Air 催化剂上 POM 反应的振荡.

### 3 结论

Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Air 在 POM 反应过程中反应尾气中各物种浓度出现明显的振荡现象, 而 Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ar 表现出较平稳的 POM 反应性能. 新鲜催化剂上存在两类 Ru 物种, 一种与载体相互作用较弱, 另一种与载体强相互作用较强. 经 600 °C 还原后, Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Air 样品上 Ru 的分散度仅为 1%, 而 Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ar 上约为 9%. 这是导致它们 POM 性能差异的主要原因. 反应振荡源于催化剂上与载体强相互作用的 Ru-O-Al 物种参与了 POM 反应, 且在反应过程中随催化剂床层温度的变化而发生周期性的还原和氧化, 进而改变催化剂对 CH<sub>4</sub> 燃烧、重整或 POM 等反应的相对活性. 而反应过程中催化剂对强放热的 CH<sub>4</sub> 燃烧、吸热的重整或弱放热的部分氧化等反应相对活性的变化是导致催化剂床层温度变化的主要原因.

### 参 考 文 献

- 1 Choudhary T V, Choudhary V R. *Angew Chem, Int Ed*, 2008, **47**: 1828
- 2 Hu Y H, Ruckenstein E. *Adv Catal*, 2004, **48**: 297
- 3 Rostrup-Nielsen J R. *Catal Today*, 1993, **18**: 305
- 4 York A P E, Xiao T C, Green M L H. *Top Catal*, 2003, **22**: 345
- 5 井强山, 刘鹏, 郑小明. 化学通报 (Jing Q Sh, Liu P, Zheng X M. *Chemistry*), 2008, **9**: 643
- 6 Imbihl R, Ertl G. *Chem Rev*, 1995, **95**: 697
- 7 König D, Weber W H, Poindexter B D, McBride J R, Graham G W, Otto K. *Catal Lett*, 1994, **29**: 329
- 8 Graham G W, König D, Poindexter B D, Remillard J T, Weber W H. *Top Catal*, 1999, **8**: 35
- 9 Tuleniy Y P, Sinev M Y, Savkin V V, Korchak V N. *Stud Surf Sci Catal*, 1997, **110**: 757
- 10 Zhang X L, Mingos D M P, Hayward D O. *Catal Lett*, 2001, **72**: 147
- 11 Zhang X L, Hayward D O, Mingos D M P. *Catal Lett*, 2002, **83**: 149
- 12 Zhang X L, Hayward D O, Mingos D M P. *Catal Lett*, 2003, **86**: 235
- 13 Tuleniy Y P, Sinev M Y, Savkin V V, Korchak V N. *Catal Today*, 2004, **91-92**: 155
- 14 Bychkov V Y, Tyuleniy Y P, Korchak V N, Aptekar E L. *Appl Catal A*, 2006, **304**: 21
- 15 Zhang X L, Lee C S M, Mingos D M P, Hayward D O. *Appl Catal A*, 2003, **248**: 129
- 16 Bychkov V Y, Tyuleniy Y P, Slinko M M, Korchak V N.

- Appl Catal A*, 2007, **321**: 180
- 17 Zhang X L, Lee C S M, Mingos D M P, Hayward D O. *Appl Catal A*, 2003, **240**: 183
- 18 Zhang X L, Lee C S M, Hayward D O, Mingos D M P. *Catal Today*, 2005, **105**: 283
- 19 Bychkov V Yu, Tyulenin Yu P, Slinko M M, Korchak V N. *Surf Sci*, 2009, **603**: 1680
- 20 Hu Y H, Ruckenstein E. *Ind Eng Chem Res*, 1998, **37**: 2333
- 21 Ozkan U S, Kumthekar M W, Karakas G. *J Catal*, 1997, **171**: 67
- 22 Deng Y Q, Nevell T G. *Faraday Discuss*, 1996, **105**: 33
- 23 Deng Y Q, Nevell T G. *J Mol Catal A*, 1999, **142**: 51
- 24 Liu Y, Fang W P, Weng W Z, Wan H L. *J Mol Catal A*, 2005, **239**: 193
- 25 Weng W Z, Pei X Q, Li J M, Luo C R, Liu Y, Lin H Q, Huang C J, Wan H L. *Catal Today*, 2006, **117**: 53
- 26 Li J M, Huang F Y, Weng W Z, Pei X Q, Luo C R, Lin H Q, Huang C J, Wan H L. *Catal Today*, 2008, **131**: 179
- 27 Wang M L, Weng W Z, Zheng H Z, Yi X D, Huang C J, Wan H L. *J Nat Gas Chem*, 2009, **18**: 300
- 28 Weng W Z, Chen M S, Yan Q G, Wu T H, Chao Z S, Liao Y Y, Wan H L. *Catal Today*, 2000, **63**: 317
- 29 Mar S Y, Chen C S, Huang Y S, Tiong K K. *Appl Surf Sci*, 1995, **90**: 497
- 30 Elmasides C, Kondarides D I, Grünert W, Verykios X E. *J Phys Chem B*, 1999, **103**: 5227
- 31 Madhavaram H, Idriss H, Wendt S, Kim Y D, Knapp M, Over H, Aßmann J, Löffler E, Muhler M. *J Catal*, 2001, **202**: 296
- 32 Betancourt P, Rives A, Hubaut R, Scott C E, Goldwasser J. *Appl Catal A*, 1998, **170**: 307
- 33 Balint I, Miyazaki A, Aika K. *J Catal*, 2002, **207**: 66