

## 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<sup>1</sup>, 严前古<sup>2</sup>, 卢伟<sup>1</sup>, 牛振江<sup>1</sup>, 茆福林<sup>1</sup>, 张奇能<sup>1</sup>,  
朱明乔<sup>1,3</sup>, 钟依均<sup>1</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 CH<sub>4</sub> 的反应结果表明, 对于 Rh/SiO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> 外, 从第 2 次脉冲开始, 只有 CO 生成; 对于 Ru/SiO<sub>2</sub> 催化剂, 无论是氧化态还是还原态, 每次脉冲均有一定量的 CO<sub>2</sub> 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氧物种覆盖度的影响.

**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<sup>1\*</sup>, YAN Qiangu<sup>2</sup>, LU Wei<sup>1</sup>, NIU Zhenjiang<sup>1</sup>, MAO Fulin<sup>1</sup>, ZHANG Qineng<sup>1</sup>,  
ZHU Mingqiao<sup>1,3</sup>, ZHONG Yijun<sup>1</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 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 CH<sub>4</sub> pulsing reactions were carried out over both Rh/SiO<sub>2</sub> and Ru/SiO<sub>2</sub> at 700 °C. Large amounts of CO and CO<sub>2</sub> were observed at the first pulse of CH<sub>4</sub> over oxidized Rh(O)/SiO<sub>2</sub> catalyst. However, no CO<sub>2</sub> formation was observed at the second pulse and thereafter. Similar to the response of Rh(O)/SiO<sub>2</sub> catalyst, the intensity of CO and CO<sub>2</sub> was strong at the first pulse over reduced Rh/SiO<sub>2</sub> catalyst, and CO<sub>2</sub> appeared also only at the first pulse over Rh/SiO<sub>2</sub> catalyst. No CO<sub>2</sub> was detected at the second pulse and thereafter. CH<sub>4</sub> pulsing over Ru(O)/SiO<sub>2</sub> catalyst also produced CO and CO<sub>2</sub>. CO and CO<sub>2</sub> were detected from the first pulse, and their intensity was much stronger than that of CO and CO<sub>2</sub> produced over Rh/SiO<sub>2</sub> catalyst. However, unlike Rh/SiO<sub>2</sub> catalyst, CO<sub>2</sub> was formed at every pulse over Ru(O)/SiO<sub>2</sub> catalyst. Pulsing CH<sub>4</sub> over Ru/SiO<sub>2</sub> catalyst also produced both CO and CO<sub>2</sub> 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, Ru<sup>0</sup> can be more easily oxidized by O<sub>2</sub> than Rh<sup>0</sup> 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.有关该反应中活性氧物种的研究较少,且观点不一. Buyevskaya 等<sup>[1,2]</sup>认为, Rh/ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中的 Rh-O 表面晶格氧是甲烷深度氧化的活性氧物种. Au 等<sup>[3,4]</sup>认为,化学吸附氧是甲烷部分氧化反应的选择性氧物种,而晶格氧会导致甲烷深度氧化为 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O. 文献[5~7]指出,涂 Pt 催化剂中存在 PtO<sub>x</sub>,溶解氧和化学吸附氧三种氧物种,并认为溶解氧可导致甲烷深度氧化生成 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O; PtO<sub>x</sub> 是表面 C 选择氧化生成 CO 的活性氧物种; PtO<sub>x</sub> 和化学吸附氧可进一步使 CO 和 H<sub>2</sub> 氧化生成 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O. 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 CH<sub>4</sub> 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 SiO<sub>2</sub> (60~80 目)载体和 TiO<sub>2</sub> (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/SiO<sub>2</sub> 和 Ru/SiO<sub>2</sub>) 或 700 °C (Rh/TiO<sub>2</sub>) 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 O<sub>2</sub> 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 O<sub>2</sub> 气氛下 700 °C 处理 10 min,降至室温,然后切换成 3% H<sub>2</sub>-97% N<sub>2</sub> 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 CH<sub>4</sub> 与 Rh/TiO<sub>2</sub> 的相互作用

对氧化态 Rh(O)/TiO<sub>2</sub> 催化剂,根据通入 H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> 混合气的时间控制催化剂的还原程度,然后脉冲 CH<sub>4</sub> 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,CH<sub>4</sub> 转化率最高,CO<sub>2</sub> 和 CO 的生成量也最大.第 2 次脉冲后,随

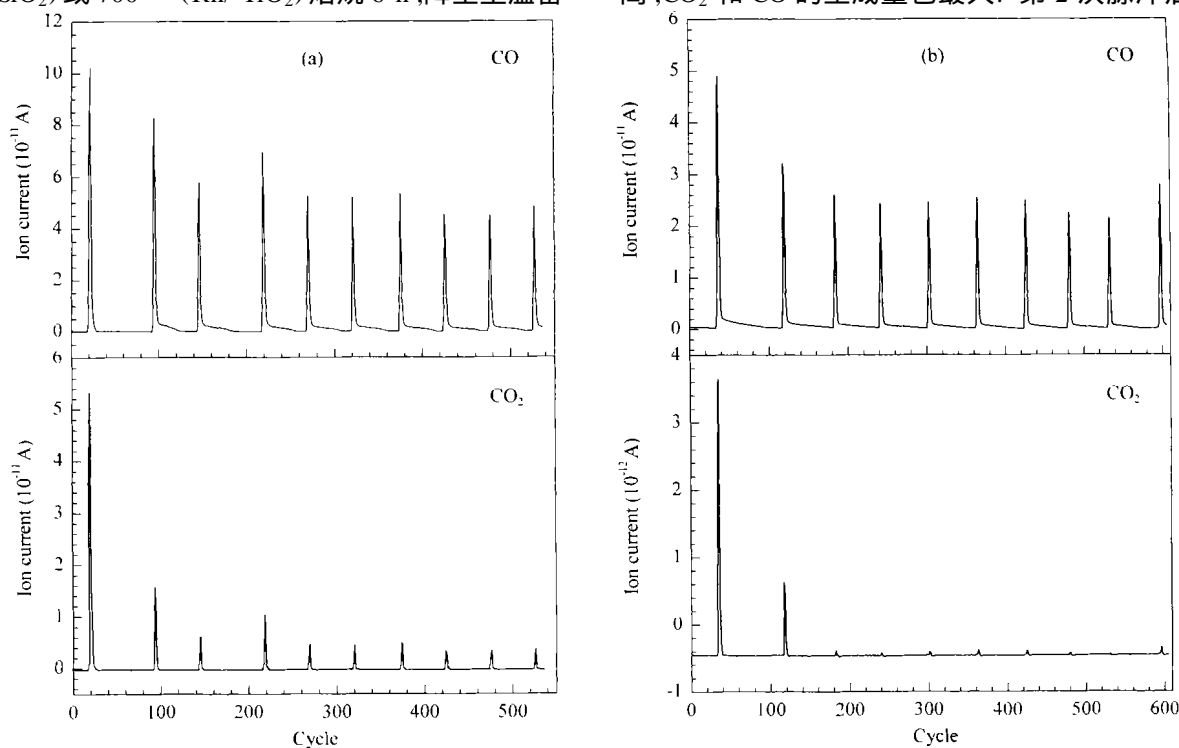


图 1 700 °C 下还原不同时间的 Rh/TiO<sub>2</sub> 上脉冲 CH<sub>4</sub> 反应的质谱

Fig 1 Mass spectra of pulse CH<sub>4</sub> (700 °C) over Rh/TiO<sub>2</sub> catalyst pre-reduced at 700 °C for different time  
(a) 15 min, (b) 90 min

着脉冲次数的增加,  $\text{CH}_4$  转化率显著降低,  $\text{CO}$  强度有所减弱但趋于稳定, 而  $\text{CO}_2$  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  $\text{OH}^-$  以及低配位氧甚至晶格氧), 当  $\text{CH}_4$  在活性中心 Rh 等表面发生解离吸附后生成  $\text{CH}_x$ , 随后  $\text{CH}_x$  与活性氧物种发生反应生成  $\text{CO}$  和  $\text{CO}_2$  等. 在多次脉冲  $\text{CH}_4$  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,  $\text{CH}_4$  的解离吸附产物  $\text{CH}_x$  不能被及时氧化生成  $\text{CO}$  和  $\text{CO}_2$ , 使活性中心逐渐被  $\text{CH}_x$  覆盖, 从而抑制了  $\text{CH}_4$  和  $\text{CH}_x$  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  $\text{CO}/\text{CO}_2$  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  $\text{CH}_4$  在 Rh 表面解离吸附生成  $\text{CH}_x$  时, 催化剂表面活性氧物种的覆盖度越低, 就越有利于  $\text{CO}$  的生成, 而不利于  $\text{CO}_2$  的生成.

## 2.2 Rh/SiO<sub>2</sub> 和 Ru/SiO<sub>2</sub> 的比较

翁维正等<sup>[8]</sup>研究甲烷部分氧化制合成气反应时发现, 对于 Rh/SiO<sub>2</sub> 催化剂, 当未经还原处理时, 甲烷氧化的初级产物为  $\text{CO}_2$ , 经还原处理后, 甲烷氧

化的初级产物为  $\text{CO}$ ; 对于 Ru/SiO<sub>2</sub> 催化剂, 不论是否经还原处理, 甲烷氧化的初级产物均为  $\text{CO}_2$ . 我们比较了 Rh/SiO<sub>2</sub> 和 Ru/SiO<sub>2</sub> 还原前后脉冲  $\text{CH}_4$  的反应, 结果示于图 2 ~ 图 5. 由图 2 和 3 可以看出, 对于 Rh/SiO<sub>2</sub> 催化剂, 不管是还原态或是氧化态催化剂, 第 1 次脉冲  $\text{CH}_4$  时均生成较多的  $\text{CO}$  和  $\text{CO}_2$ , 从第 2 次脉冲开始, 只有  $\text{CO}$  生成, 几乎没有检测到  $\text{CO}_2$ . 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/SiO<sub>2</sub> 催化剂, 第 1 次脉冲时与 Rh/SiO<sub>2</sub> 相似, 不管是氧化态还是还原态, 都生成较多的  $\text{CO}$  和  $\text{CO}_2$ , 从第 2 次脉冲开始,  $\text{CO}$  和  $\text{CO}_2$  均减少, 但每次脉冲均有一定量的  $\text{CO}_2$  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/SiO<sub>2</sub> 催化剂, 经脉冲  $\text{CH}_4$  或用  $\text{H}_2$  预还原会使催化剂表面活性氧物种的浓度很低, 导致  $\text{CH}_4$  氧化产物为  $\text{CO}$ , 而几乎不生成  $\text{CO}_2$ . 对于 Ru/SiO<sub>2</sub> 催化剂, 由于 Ru 对氧的亲合力强, 即使经过  $\text{H}_2$  预还原或多次脉冲  $\text{CH}_4$ , 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  $\text{CO}_2$  的生成. 这与翁维正等<sup>[9]</sup>的结果相一致.

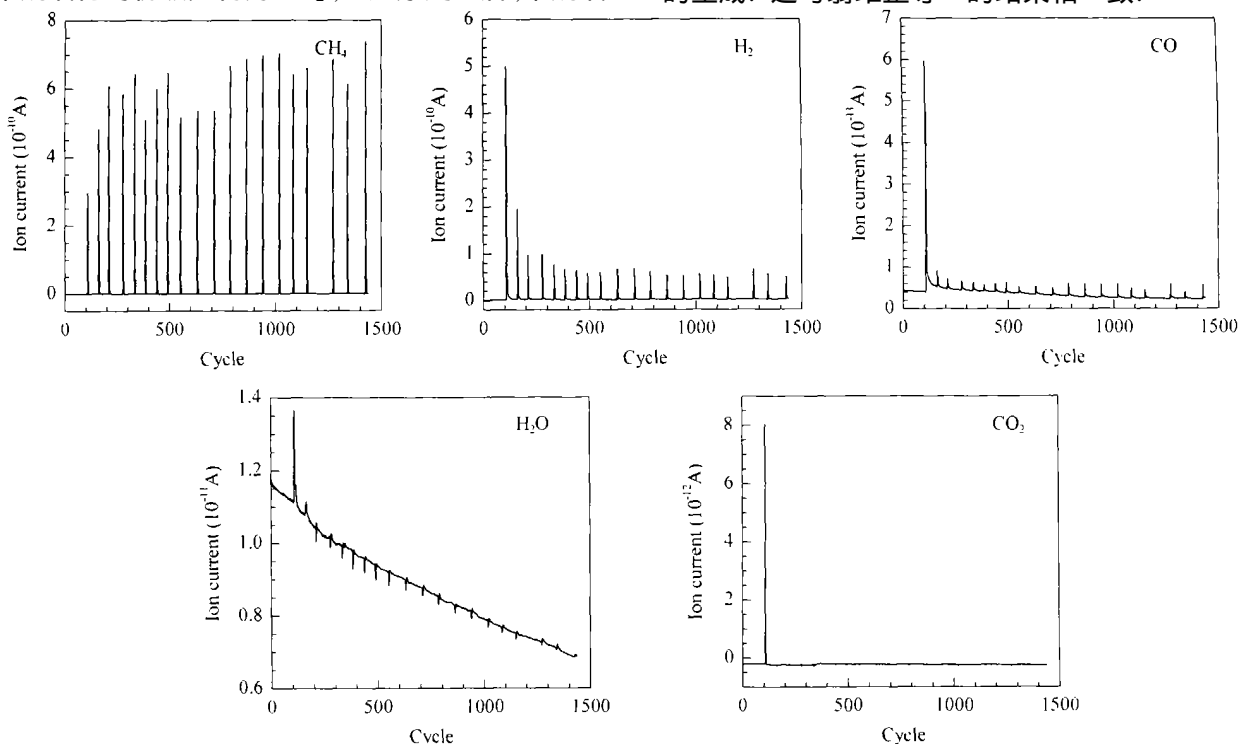


图 2 还原态 Rh/SiO<sub>2</sub> 上脉冲  $\text{CH}_4$  反应的质谱

Fig 2 Mass spectra of pulse  $\text{CH}_4$  (700) over pre-reduced Rh/SiO<sub>2</sub> catalyst

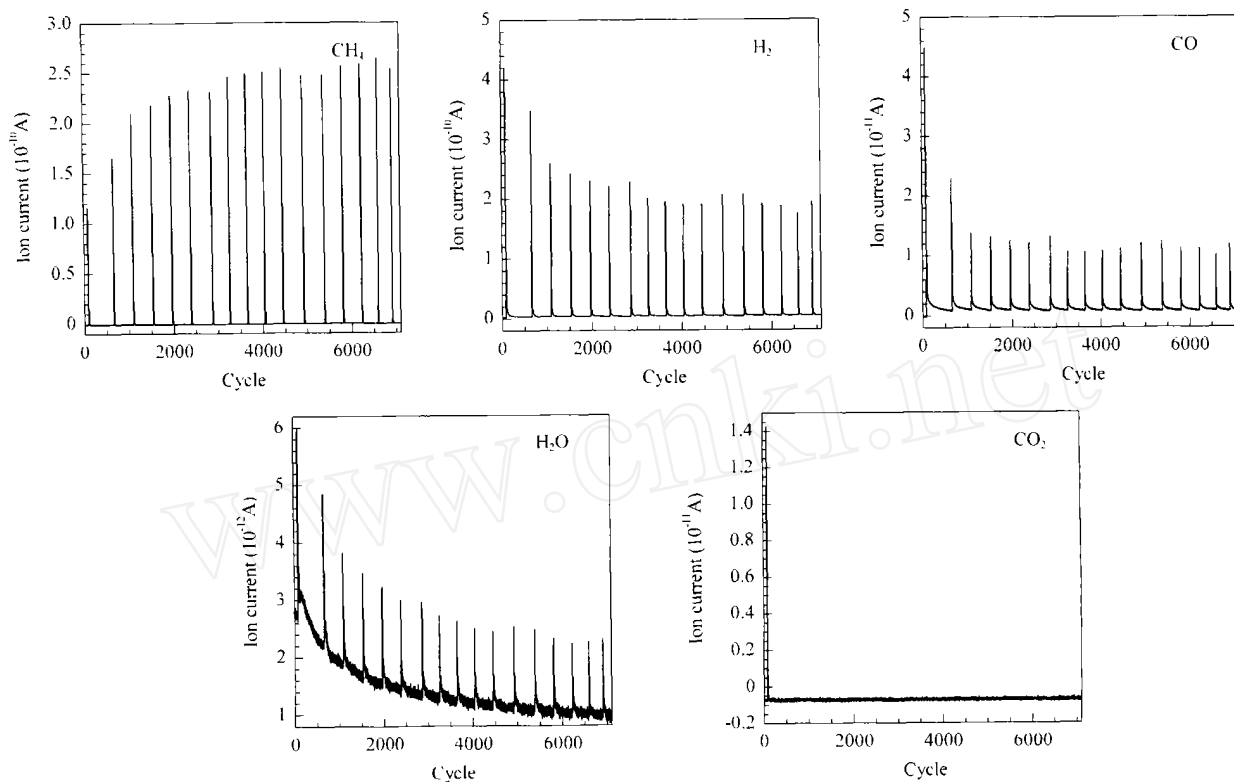


图 3 氧化态 Rh(O)/SiO<sub>2</sub> 上脉冲 CH<sub>4</sub> 反应的质谱

Fig 3 Mass spectra of pulse CH<sub>4</sub> (700 °C) over oxidized Rh(O)/SiO<sub>2</sub> catalyst

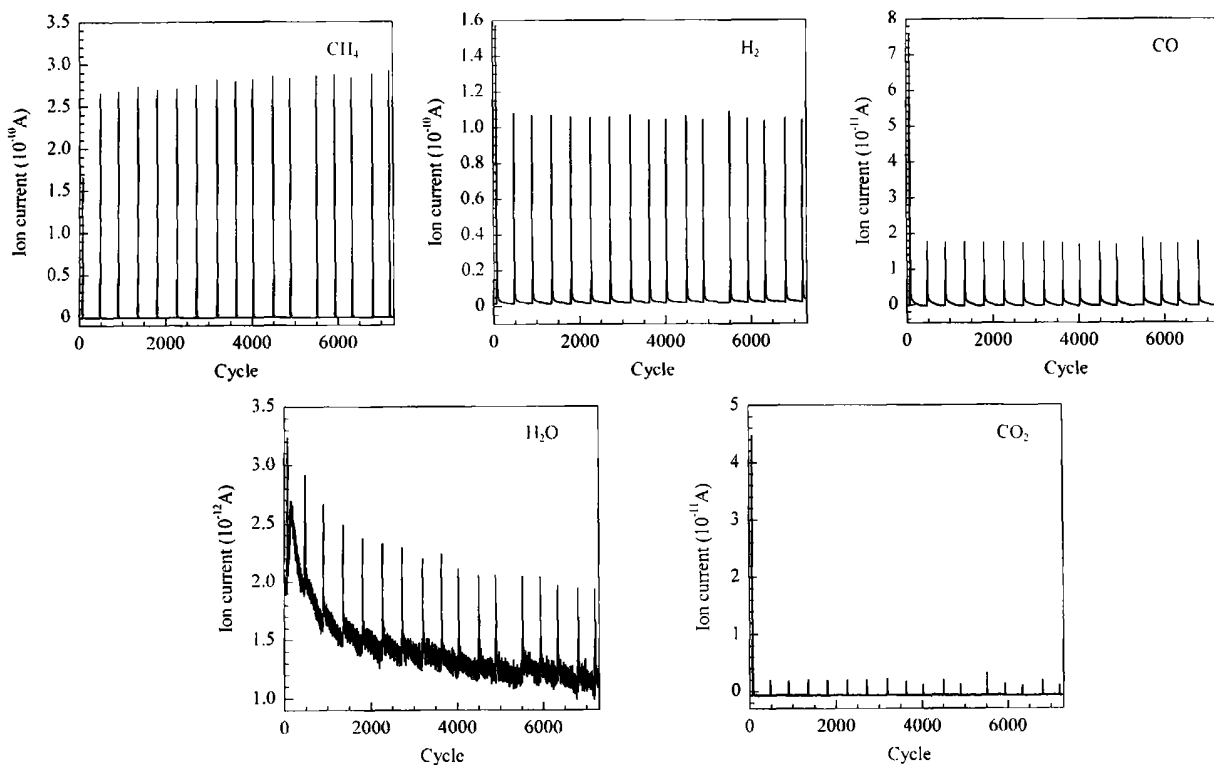
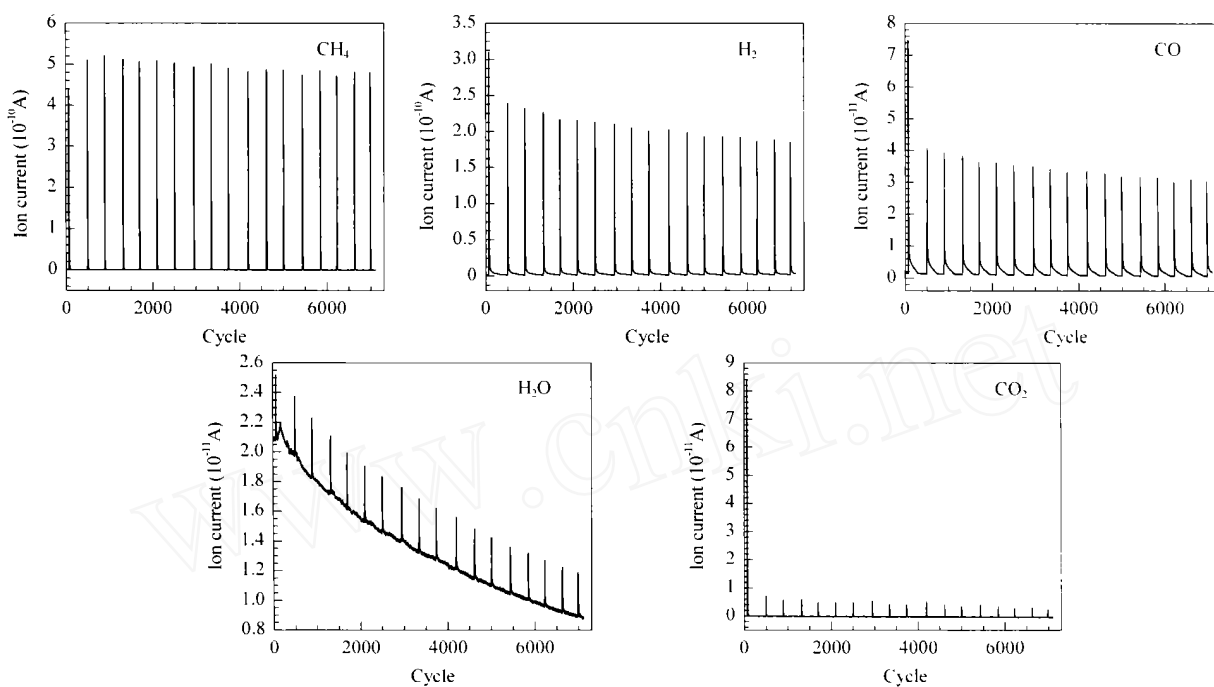


图 4 还原态 Ru/SiO<sub>2</sub> 上脉冲 CH<sub>4</sub> 反应的质谱

Fig 4 Mass spectra of pulse CH<sub>4</sub> (700 °C) over pre-reduced Ru/SiO<sub>2</sub> catalyst

图 5 氧化态 Ru(O)/SiO<sub>2</sub> 上脉冲 CH<sub>4</sub> 反应的质谱Fig 5 Mass spectra of pulse CH<sub>4</sub> (700) over oxidized Ru(O)/SiO<sub>2</sub> catalyst

需要指出的是,本文在 Rh/SiO<sub>2</sub> 催化剂上第 1 次脉冲 CH<sub>4</sub> 的产物中,CO 和 CO<sub>2</sub> 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 O<sub>2</sub> 或 H<sub>2</sub>O(g), 当载气通过催化剂床层时, Rh 仍可能从载气中捕获 O<sub>2</sub> 或 H<sub>2</sub>O(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<sub>x</sub> 的量明显增加. Rh/SiO<sub>2</sub> 和 Ru/SiO<sub>2</sub> 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<sub>x</sub>, 随后 CH<sub>x</sub> 与活性氧物种发生反应生成 CO 和 CO<sub>2</sub>.

## 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)