

# Rh/ SiO<sub>2</sub> 催化剂上甲烷部分氧化制合成气的核磁共振研究

吴廷华<sup>1</sup>, 严前古<sup>2</sup>, 张奇能<sup>1</sup>, 牛振江<sup>1</sup>, 晁自胜<sup>2</sup>, 叶剑良<sup>2</sup>, 万惠霖<sup>1,2</sup>

(1 浙江师范大学物理化学研究所, 浙江省固体表面反应化学重点实验室, 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, 福建厦门 361005)

**摘要:** 利用 <sup>1</sup>H MAS NMR 技术, 在甲烷部分氧化 (POM) 制合成气反应条件下研究了 Rh/ SiO<sub>2</sub> 催化剂上氢与金属的相互作用及反应机理. 结果发现, 氢气在 Rh/ SiO<sub>2</sub> 上解离吸附后可能有四种存在形式: 化学位移为  $\delta = -100 \sim -120$  的可逆 (H<sub>M</sub>) 和不可逆 (H<sub>I</sub>) 吸附氢物种,  $\delta = 0 \sim -100$  的“氢云”或“氢雾”形式的氢物种和  $\delta = 3.0$  的溢流氢物种. 溢流氢物种是由可逆吸附的氢物种和“氢云”或“氢雾”状态的氢物种溢流到 SiO<sub>2</sub> 上并弱吸附在桥式氧 (Si-O-Si) 附近而形成的. 溢流氢物种活化晶格氧, 形成一种 POM 反应的活性氧物种 OH<sup>-</sup>. 活性氧物种 OH<sup>-</sup> 反溢流到 Rh 上, 并与 CH<sub>x</sub> 解离吸附在 Rh 上的 CH<sub>x</sub> 物种反应生成含氧中间物种 CH<sub>x</sub>O. CH<sub>x</sub>O 物种的化学位移为  $\delta = 5 \sim 7$ . O<sub>2</sub> 参与 CH<sub>x</sub>O 物种的进一步氧化, 或补充溢流氢夺取桥式氧后形成的缺陷位上的晶格氧, 在高温 (973 K) 反应条件下, O<sub>2</sub> 可能优先补充缺陷位上的晶格氧, 使 CH<sub>x</sub> 的氧化按表面反应机理进行.

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

**中图分类号:** O643      **文献标识码:** A

## <sup>1</sup>H MAS NMR Study of Partial Oxidation of Methane to Syngas over Rh/ SiO<sub>2</sub> Catalyst

WU Tinghua<sup>1\*</sup>, YAN Qiang<sup>2</sup>, ZHANG Qineng<sup>1</sup>, NIU Zhenjiang<sup>1</sup>,  
CHAO Zisheng<sup>2</sup>, YE Jianliang<sup>2</sup>, WAN Huilin<sup>1,2\*</sup>

(1 Institute of Physical Chemistry, Zhejiang Key Laboratory for Reactive Chemistry on Solid Surfaces, Zhejiang Normal University, Jinhua 321004, Zhejiang, China; 2 State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China)

**Abstract:** The adsorption of H<sub>2</sub> at low temperature (773 K) and partial oxidation of methane (POM) to syngas at low (773 K) and high (973 K) temperatures over SiO<sub>2</sub> and Rh/ SiO<sub>2</sub> were investigated by <sup>1</sup>H MAS NMR. When H<sub>2</sub> was adsorbed on the catalyst, four forms of hydrogen species were formed, *i. e.*, the reversible and mobile hydrogen species (H<sub>M</sub>,  $\delta = -100 \sim -120$ ), the irreversible and immobile hydrogen species (H<sub>I</sub>,  $\delta = -100 \sim -120$ ), the hydrogen species named “hydrogen fog” or “hydrogen cloud” (H<sub>F</sub>,  $\delta = 0 \sim -100$ ), and the spill-over hydrogen species (H<sub>sp</sub>,  $\delta = 3.0$ ). When H<sub>M</sub> and/or H<sub>F</sub> spilled over to SiO<sub>2</sub> and weakly adsorbed on bridged oxygen near Rh particles, the H<sub>sp</sub> species was formed. It was proposed that the bridged oxygen could be activated and extracted from the SiO<sub>2</sub> framework, forming the active oxygen species of OH<sup>-</sup> for POM. Once spilled over back to Rh particles, the OH<sup>-</sup> species reacted with CH<sub>x</sub> forming the CH<sub>x</sub>O species with  $\delta = 5 \sim 7$ . Gas phase O<sub>2</sub> participated in the further oxidation of CH<sub>x</sub>O to CO<sub>2</sub> or replenished the oxygen vacancies in SiO<sub>2</sub> left by the extraction of bridged oxygen. At the higher temperature, O<sub>2</sub> preferentially functioned to replenish the oxygen vacancies and this resulted in the POM reaction occurring by the surface mechanism.

**Key words:** methane, partial oxidation, syngas, rhodium, supported catalyst, <sup>1</sup>H MAS NMR

收稿日期: 2004-03-01. 第一作者: 吴廷华, 男, 1958 年生, 博士, 副教授.

联系人: 吴廷华, 万惠霖. Tel: (0579)2282234; Fax: (0579)2282595; E-mail: wth3907@163.com.

基金项目: 国家重点基础研究发展规划项目 (G1999022408).

近年来,甲烷部分氧化(POM)制合成气反应引起了研究者的充分重视<sup>[1~10]</sup>. 尽管有关 POM 的反应机理已有不少报道,但尚未有统一的定论<sup>[1~5]</sup>. 大多数文献报道的 POM 机理缺乏足够的谱学表征证据,而采用<sup>1</sup>H MAS NMR 技术研究 POM 反应机理未见有文献报道. 在负载型贵金属催化剂上进行的 POM 反应涉及到多种吸附态的氢或含氢物种,如: 甲烷解离吸附后产生的 CH<sub>x</sub> 物种、反应中间体 CH<sub>x</sub>O 物种、溢流氢物种、金属-氢键、水与催化剂载体上的结构羟基和缺陷位中的羟基等<sup>[6,7]</sup>. 这些吸附态的氢或含氢物种的产生及其相互之间的转化贯穿整个 POM 反应历程,其中包含着大量的有关反应中间体及催化剂活性金属组分与载体的相互作用等信息. 因此,对其进行深入的研究具有非常重要的意义. 本文首次采用<sup>1</sup>H MAS NMR 技术对不同的催化剂处理条件及 POM 反应条件下 Rh/SiO<sub>2</sub> 催化剂上氢与金属的相互作用及 POM 反应机理进行了探索与研究.

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备

用一定量的 RhCl<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O 甲醇溶液浸渍 SiO<sub>2</sub> (60~80 目, 406 m<sup>2</sup>/g), 并于 383 K 烘干 12 h, 773 K 分解 6 h, 制得 0.5%Rh/SiO<sub>2</sub> 催化剂.

### 1.2 催化剂的处理

SiO<sub>2</sub> 和 0.5%Rh/SiO<sub>2</sub> 样品的处理在固定床流动反应器中进行, 处理温度分低温(773 K)和高温(973 K). 样品经 H<sub>2</sub> 或 O<sub>2</sub> 处理 1 h 后, 快速降温至室温, 并转移至 NMR 转子中进行<sup>1</sup>H MAS NMR 测试; 或样品先经 H<sub>2</sub> 或 O<sub>2</sub> 处理 1 h 后, 于处理温度下脉冲通入反应气(CH<sub>4</sub>, CD<sub>4</sub> 或 CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>), 一般脉冲次数为 5 次, 然后快速降至室温, 并转移至 NMR 转子中进行<sup>1</sup>H MAS NMR 测试. 样品从反应器向 NMR 转子中的转移是在干燥的惰性气体保护下进行的.

### 1.3 <sup>1</sup>H MAS NMR 实验

<sup>1</sup>H MAS NMR 测试在装备有 CP/MAS 5 mm 探头的 Varian Unity-300 MHz 固体核磁共振波谱仪上进行. 在所有实验中, 样品装于 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 转子中, 操作温度为室温, 脉冲宽度为 6.5 μs, 弛豫延迟 1 s, 共振频率 78.5 MHz, 转子转速一般为 9 000 Hz. 以 D<sub>2</sub>O 的残余氢峰作为外标, 扫描次数 544.

## 2 结果与讨论

### 2.1 H<sub>2</sub> 在 SiO<sub>2</sub> 及 0.5%Rh/SiO<sub>2</sub> 催化剂上的吸附

SiO<sub>2</sub> 和 0.5%Rh/SiO<sub>2</sub> 经 773 K 氢气处理后降至室温, 然后经不同时间氦气吹扫后录<sup>1</sup>H MAS NMR 谱, 结果如图 1 所示. 图 1(1) 为 SiO<sub>2</sub> 经氢气

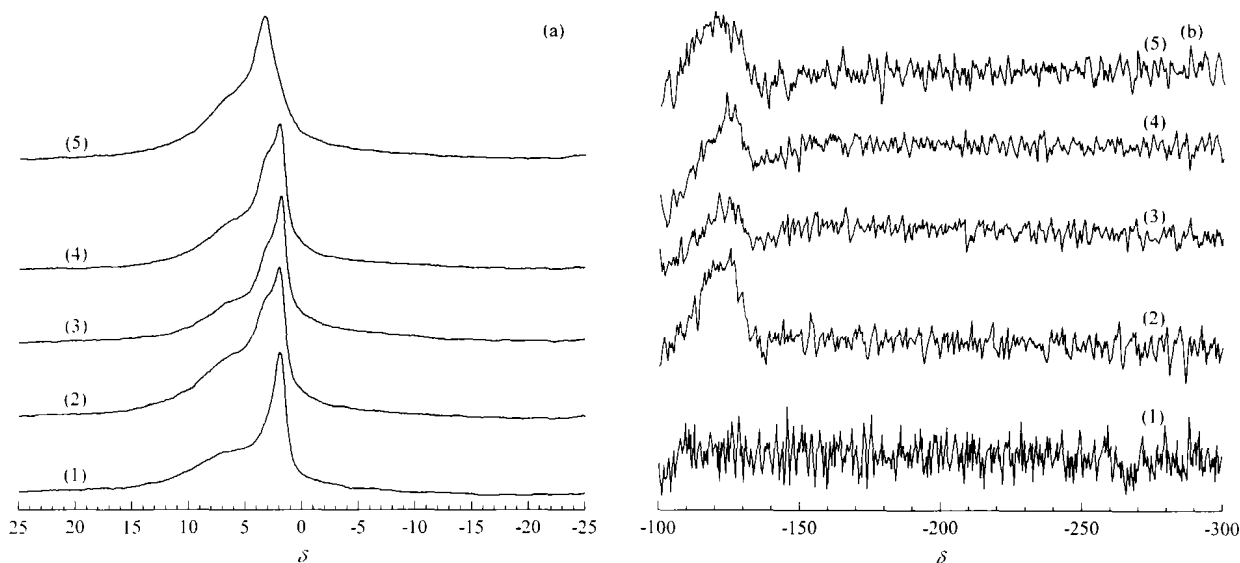


图 1 H<sub>2</sub> 预处理的 SiO<sub>2</sub> 和 0.5%Rh/SiO<sub>2</sub> 催化剂经不同时间氦气吹扫后的<sup>1</sup>H MAS NMR 谱

Fig 1 <sup>1</sup>H MAS NMR spectra of SiO<sub>2</sub> and 0.5%Rh/SiO<sub>2</sub> pretreated with H<sub>2</sub> and then purged with He for different times

(a) Low-field region, (b) High-field region

(1) SiO<sub>2</sub> pretreated with H<sub>2</sub> at 773 K for 1 h; (2) ~ (5) 0.5%Rh/SiO<sub>2</sub> catalyst pretreated with H<sub>2</sub> at 773 K for 1 h, and then purged with He for 1 min (3), 5 min (4) and 10 min (5), respectively

处理后未进行氦气吹扫而直接录谱, (2) ~ (5) 为 0.5 % Rh/SiO<sub>2</sub> 经氦气处理后再分别用氦气吹扫 0, 1, 5 和 10 min 后录谱. 对于 SiO<sub>2</sub>, 仅在低场部分的  $\delta = 6.0 \sim 9.0$  处存在较弱的宽化的谱线, 在  $\delta = 2.0$  处存在较强的窄的谱线. 而对于 0.5 % Rh/SiO<sub>2</sub>, 在低场和高场部分均存在谱线, 低场部分的信号位于  $\delta = 2.0, 3.0$  及  $6.0 \sim 9.0$  处, 高场部分的信号则均位于  $\delta = -100 \sim -120$ . 0.5 % Rh/SiO<sub>2</sub> 上的高/低场信号峰积分面积之比列于表 1.

表 1 H<sub>2</sub> 预处理的 0.5 % Rh/SiO<sub>2</sub> 经不同时间氦气吹扫后高/低场 <sup>1</sup>H MAS NMR 信号之比

Table 1 Ratio of <sup>1</sup>H MAS NMR signal in high field and low field of 0.5 % Rh/SiO<sub>2</sub> pretreated with H<sub>2</sub> and purged with He for different times

Purging time (min)	Ratio of signal
0	1/880
1	1/6640
5	1/2322
10	1/1232

从上述结果可以看出, 由于在 SiO<sub>2</sub> 和 0.5 % Rh/SiO<sub>2</sub> 上均存在  $\delta = 6.0 \sim 9.0$  及  $2.0$  的信号, 且信号强度随 He 吹扫时间变化不大 (吹扫时间为 10 min 的谱图除外), 因此可将  $\delta = 6.0 \sim 9.0$  处的谱峰归属为强吸附在 SiO<sub>2</sub> 及催化剂载体 SiO<sub>2</sub> 表面 Lewis 酸位 (或晶格氧缺陷位) 上的水, 而将  $\delta = 2.0$  处的信号归属为 SiOH. 由于 SiO<sub>2</sub> 上不存在  $\delta = 3.0$  和  $-100 \sim -120$  的信号, 因此可以认为这些信号是 H<sub>2</sub> 在 Rh/SiO<sub>2</sub> 催化剂上解离吸附后产生的. 一些研究者<sup>[11~19]</sup>对吸附在 Rh/SiO<sub>2</sub> 上的氢物种进行了 <sup>1</sup>H NMR 鉴定, 发现在低场  $\delta = 3$  处和高场  $\delta = -100 \sim -160$  处有信号, 前者归属为 SiOH (和水), 而后者归属为解离吸附在 Rh 上的氢. 从文献中相关研究结果的分析可以推测, 在本研究中观察到的  $\delta = 3.0$  及  $-100 \sim -120$  处的信号可能是存在于 SiO<sub>2</sub> 上的溢流氢物种和解离吸附在 Rh 上的氢物种的信号.

从图 1(a) 可以看出, 对于 0.5 % Rh/SiO<sub>2</sub> 样品, 随着 He 吹扫时间的增加, 相对于 SiOH 信号 ( $\delta = 2.0$ ) 而言, 溢流氢物种的信号 ( $\delta = 3.0$ ) 强度经历了先减小后增大的变化. 吹扫 1 min 时, 信号强度减弱; 吹扫 5 min 时, 信号增强; 吹扫 10 min 时, 信号进一步增强, 以至几乎掩盖了 SiOH 的信号. 从图 1(b) 可以看出, 随 He 吹扫时间的增加, 吸附在 Rh 上

的氢物种的信号 ( $\delta = -100 \sim -120$ ) 经历了与溢流氢物种同样的变化. 而从表 1 可以看出, 随 He 吹扫时间的增加, 高/低场信号峰面积之比也存在着与溢流氢物种相同的变化趋势. 这表明在高场区  $\delta = -100 \sim -120$  的信号中可能包含了不止一种的吸附在 Rh 上的氢物种. 因为强吸附的不可逆氢物种很稳定, 据文献<sup>[11~19]</sup>报道, 在室温下抽真空仅能除去可逆吸附的氢物种. 因此在本研究所采用的条件下, He 吹扫 1 min 后,  $\delta = 3.0$  处信号的减小是由于溢流氢物种的部分除去;  $\delta = -100 \sim -120$  信号的减小及高/低场信号峰面积之比的减小应归因于可逆吸附氢物种的除去和/或向溢流氢物种的转化. 而 He 吹扫时间增加至 5 min 时, 溢流氢物种 ( $\delta = 3.0$ ) 和吸附在 Rh 上的氢物种 ( $\delta = -100 \sim -120$ ) 的增加以及高/低场信号峰面积之比的增加, 则暗示了可能还存在着第三种吸附在 Rh 上的氢物种, 该氢物种在可逆氢物种被除去后更倾向于吸附在 Rh 上并形成可逆吸附的氢物种, 另外也说明了溢流氢物种来自在 Rh 上弱吸附的氢物种. 当 He 吹扫时间增加至 10 min 时, 溢流氢物种、Rh 上吸附的氢物种及高/低场信号之比均进一步增加, 特别是溢流氢物种信号大为增强, 以至淹没了强的 SiOH 的信号. 这一结果更加支持了上述有关可能还存在着第三种吸附在 Rh 上的氢物种的观点, 我们把这种氢物种形象地描述为“氢云”或“氢雾”.

## 2.2 高温 (973 K) 下 0.5 % Rh/SiO<sub>2</sub> 上的 POM 反应

图 2(a) 为经 973 K 氦气处理 1 h 的 0.5 % Rh/SiO<sub>2</sub> 催化剂在 POM 反应前后的 <sup>1</sup>H MAS NMR 谱. 在反应前经 H<sub>2</sub> 处理后干燥的 0.5 % Rh/SiO<sub>2</sub> 催化剂上 (曲线 (1)), 分别在  $\delta = 4.2, 3.0$  和  $2.0$  处存在较强的窄的谱线, 同时在  $\delta = 6.0 \sim 9.0$  处还观察到了宽化的谱线, 在  $\delta = 1.5, 1.0$  和  $0.0$  处观察到了弱的谱线. 反应前 0.5 % Rh/SiO<sub>2</sub> 催化剂暴露在空气中吸水后 (曲线 (2)), 上述  $\delta = 4.2$  和  $3.0$  处的谱线减弱, 而  $\delta = 6.0 \sim 9.0$  处的谱线增强. 0.5 % Rh/SiO<sub>2</sub> 催化剂经 CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> 脉冲反应后 (曲线 (3)),  $\delta = 4.2$  谱线消失,  $\delta = 3.0$  谱线进一步减弱, 而  $\delta = 0.0$  处的谱线增强. 反应后 0.5 % Rh/SiO<sub>2</sub> 催化剂暴露在空气中吸水后 (曲线 (4)),  $\delta = 3.0$  处的谱线消失, 而在  $\delta = 3.6$  处出现了宽化的谱线.

图 2(b) 为经 973 K 氧气处理 1 h 的 0.5 % Rh/SiO<sub>2</sub> 催化剂在 POM 反应前后的 <sup>1</sup>H MAS NMR 谱.

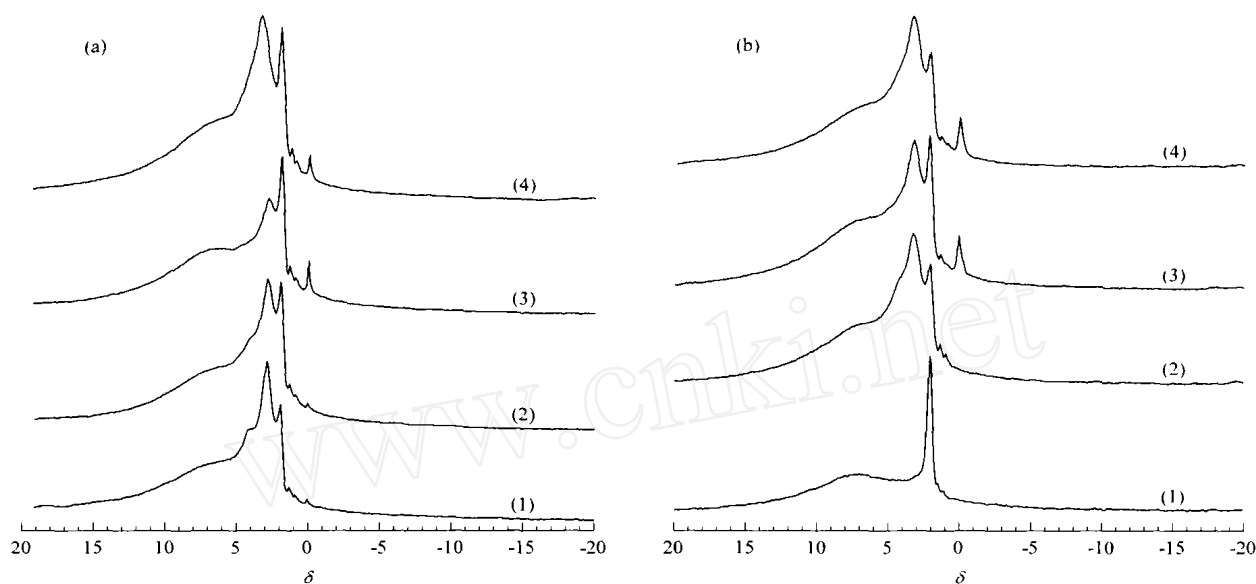


图 2 经  $H_2$  或  $O_2$  预处理的 0.5 %Rh/  $SiO_2$  催化剂在甲烷部分氧化反应前后的  $^1H$  MAS NMR 谱

Fig 2  $^1H$  MAS NMR spectra of 0.5 %Rh/  $SiO_2$  catalyst pretreated with  $H_2$  or  $O_2$  before and after partial oxidation of methane (POM)

- (a) The catalyst pretreated with  $H_2$  at 973 for 1 h (1), then exposed to air (2) or exposed to reactant gas  $CH_4/O_2(2/1)$  (3), and after (3) exposed to air (4)
- (b) The catalyst pretreated with  $O_2$  at 973 for 1 h (1), then exposed to air (2) or exposed to reactant gas  $CH_4/O_2(2/1)$  (3), and after (3) exposed to air (4)

反应前干燥的 0.5 %Rh/  $SiO_2$  催化剂上在  $\delta = 2.0$  处存在较强的窄的谱线,在  $\delta = 6.0 \sim 9.0$  处存在宽化的谱线,在  $\delta = 1.5$  和  $1.0$  处存在很弱的谱线. 反应前 0.5 %Rh/  $SiO_2$  催化剂吸水后,上述  $\delta = 6.0 \sim 9.0$  处的谱线增强,同时还观察到了位于  $\delta = 3.6$  的谱线. 0.5 %Rh/  $SiO_2$  催化剂经  $CH_4/O_2$  脉冲反应后,  $\delta = 3.6$  处的谱线减弱,而在  $\delta = 0.0$  处出现了较强的谱线. 反应后 0.5 %Rh/  $SiO_2$  催化剂吸水,  $\delta = 3.6$  处的谱线增强.

从图 2 可以看出,反应前经氢气预处理的干燥的 0.5 %Rh/  $SiO_2$  催化剂上存在着  $\delta = 4.2$  和  $3.0$  的信号,这两个信号在催化剂吸水后或经 POM 脉冲反应后分别消失和减弱. 而在经氢气预处理的干燥的  $SiO_2$  上也存在着  $\delta = 3.0$  的信号,在相应的吸水的  $SiO_2$  上存在着类似的  $\delta = 4.0$  的信号. 在 0.5 %Rh/  $SiO_2$  催化剂和  $SiO_2$  上均存在  $\delta = 3.0$  处的信号反映了它们具有类似的电场环境,但二者却可能具有不同的化学本质. 由于 0.5 %Rh/  $SiO_2$  催化剂上的  $\delta = 3.0$  处的信号在反应前后均存在,而且在催化剂的氢气预处理和 POM 反应过程中均涉及了大量的解离态的氢物种,因此  $\delta = 3.0$  处的信号如 2.1 节所述可能产生于溢流氢物种. 而  $\delta =$

4.2 的信号可归属为少量弱的物理吸附在  $SiO_2$  表面 Lewis 酸位(或晶格氧缺陷位)上的水.

在经 973 K 氢气处理的 0.5 %Rh/  $SiO_2$  催化剂上及经 973 K 氧气处理且反应后的 0.5 %Rh/  $SiO_2$  催化剂上均存在着  $\delta = 0.0$  的信号,而在  $SiO_2$  及反应前的催化剂上未检测到该信号,因此  $\delta = 0.0$  处的信号应与 POM 反应有关,很可能是某种反应中间体物种.

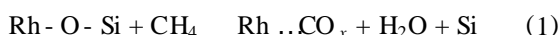
Harris 等<sup>[20]</sup>采用自旋标定实验研究了 Rh/  $SiO_2$  催化剂上的氢吸附,发现存在着一类未曾鉴定过的与 Rh 颗粒近邻的氢物种,并且指出这类氢物种可能就是溢流氢物种. 关于溢流氢的位置和作用,许多研究者认为,溢流氢可以参与催化剂载体的活化和反应物种的表面扩散,甚至可以参与催化反应. Teichner 等<sup>[21]</sup>发现, $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  和  $MgO$  等载体在 973 K 经溢流氢活化后可以形成 1~3 种新的活性位. Dmitriev 等<sup>[22]</sup>发现,溢流氢可以从  $SiO_2$  表面移走氧离子,从而留下未受屏蔽的硅离子,后者表现为 Lewis 酸位,并且易被氮或氧分子占据. Wu 等<sup>[7]</sup>研究了 Ru/  $SiO_2$  上氢的吸附,指出溢流氢可能位于  $SiO_2$  载体上的桥式氧(Si-O-Si)附近,并较弱地束缚在桥氧上. 溢流氢容易重新恢复到气相氢,

而溢流氢则来源于吸附在 Ru 颗粒上的氢. 溢流氢若要从 Ru 颗粒上扩散到桥氧位置, 则桥氧必须位于 Ru 原子的近邻. 溢流氢在载体上的进一步扩散会导致相互间的复合, 从而形成氢分子.

因此, 对于 Rh/SiO<sub>2</sub> 催化剂上 POM 反应中涉及的溢流氢的作用可以进行如下讨论.

对于还原态的催化剂, 由于经 H<sub>2</sub> 高温预处理, 在 Rh 上解离吸附着可逆和不可逆的氢物种以及“氢雾”. 可逆吸附的氢物种从 Rh 颗粒上扩散到载体 SiO<sub>2</sub> 上, 并在与 Rh 近邻的桥式氧附近形成溢流氢物种. 在反应条件下, CH<sub>4</sub> 首先解离吸附于 Rh 上, 形成 CH<sub>x</sub> 和 H, 所产生的 H 可以表现为上述几种氢物种或其中的一种. 溢流氢物种可以从 SiO<sub>2</sub> 载体上夺取氧离子, 从而形成 OH<sup>-</sup>. OH<sup>-</sup> 再经反溢流过程扩散到 Rh 上, 并作为 POM 活性氧物种与 CH<sub>x</sub> 物种反应, 生成 CH<sub>x</sub>O 物种. 而载体上则留下了结构缺陷位, 前述氢物种在这种缺陷位上的吸附则形成了 Si-H 物种. 另外, 有些缺陷位也会吸附反应气中的氧而重新形成桥式氧.

在气相氧不存在时, 金属-载体界面上的活泼氧液可能是活性氧物种. 对于氧化态催化剂, 首先进行的是 Rh<sup>3+</sup> 被 CH<sub>4</sub> 还原成 Rh<sup>0</sup> 的过程. 由于催化剂在制备过程中经高温焙烧, Rh 和 SiO<sub>2</sub> 之间有可能发生键合作用. 因此, CH<sub>4</sub> 对 Rh<sup>3+</sup> 的还原将会使 Rh-O-Si 键断开:



其后发生的过程与上述还原态催化剂的情形相同. 可以看出, 除溢流氢可能从 SiO<sub>2</sub> 上夺取氧离子而形成结构缺陷位之外, 在式 (1) 中还产生了新的缺陷位. 这表明反应后的氧化态催化剂上存在着比还原态催化剂更多的缺陷位, 这一论断也正好解释了在反应后的氧化态催化剂样品上存在着比反应后的还原态催化剂更强的 Si-H 信号(δ = 0.0). 另外, 在反应后的氧化态和还原态催化剂上均存在比反应前相应样品更强的 Si-H 信号的结果也可以从上述分析加以解释.

从图 2 还可以看出, 与相应的反应前的样品相比, 反应后的样品在 δ = 5.0 ~ 9.0 处存在更强的宽峰, 特别是在 δ = 5.0 ~ 7.0, 这可能是与 POM 有关的某种产物或反应中间体的信号. 已知醚、醇和醛等含氧化合物中的羟基或与氧相连的碳上的氢具有 δ = 4.0 ~ 9.0 的化学位移值, 因此推测上述 δ = 5.0

~ 7.0 的谱线是 CH<sub>x</sub>O 物种.

图 3 为经 973 K 氢气或氧气处理后的 0.5% Rh/SiO<sub>2</sub> 催化剂在进行 CH<sub>4</sub> 和 CD<sub>4</sub> 脉冲反应后的 <sup>1</sup>H MAS NMR 谱. 在氢气处理后的样品上均存在着 δ = 0.0 (Si-H), δ = 1.0 和 1.5 (缺陷位附近的 SiOH), δ = 2.0 (SiOH), δ = 3.0 (溢流氢物种) 和 δ = 6.0 ~ 9.0 (吸附在 Lewis 酸位或晶格氧缺陷位处的水) 信号. 在经 CH<sub>4</sub> 或 CD<sub>4</sub> 脉冲反应后的样品上还在 δ = 5.0 ~ 7.0 处存在宽峰, 特别是经 CD<sub>4</sub> 反应后的样品在 δ = 5.0 处存在一个明显的谱峰. 此结果进一步表明, δ = 5.0 ~ 7.0 处的信号包含着 CH<sub>x</sub>O 物种的信号. 当 CH<sub>4</sub> 为反应物时, 生成的是吸附在催化剂表面的 CH<sub>x</sub>O 物种, 由于各向异性, 其信号宽化, 并且与 δ = 6.0 ~ 9.0 处的水的信号重叠而难以区分. 当 CD<sub>4</sub> 为反应物时, 生成的是 CD<sub>x</sub>O 物种, 由于其中的 D 与催化剂上吸附的氢物种(溢流氢或水等)之间的快速交换, CD<sub>x</sub>O 可以转化为 CH<sub>a</sub>D<sub>b</sub> (a + b < 3), 并使其中的 H 的信号窄化, 从而得以从宽化的水的信号上区分出来. 经 CD<sub>4</sub> 脉冲反应后的催化剂上的溢流氢物种的信号和

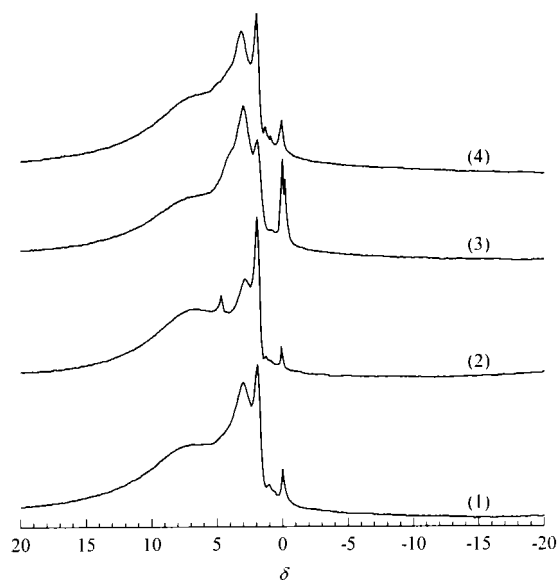


图 3 0.5%Rh/SiO<sub>2</sub> 催化剂经 CH<sub>4</sub> 和 CD<sub>4</sub> 脉冲反应后的 <sup>1</sup>H MAS NMR 谱

Fig 3 <sup>1</sup>H MAS NMR spectra of 0.5%Rh/SiO<sub>2</sub> catalyst after CH<sub>4</sub> and CD<sub>4</sub> pulse reaction

(1), (2) The catalyst was pretreated by H<sub>2</sub> at 973 K for 1 h and then the pulse reaction was conducted with CH<sub>4</sub> and CD<sub>4</sub>, respectively; (3), (4) The catalyst was pretreated by O<sub>2</sub> at 973 K for 1 h and then the pulse reaction was conducted with CH<sub>4</sub> and CD<sub>4</sub>, respectively

Si-H 的信号均比经  $\text{CH}_4$  反应后的样品上的相应信号弱,这是由于同位素效应使  $\text{CD}_4$  的反应活性降低. 由于生成的 Si (表示缺陷位)少, Si-H 的浓度低. 另外,在经  $\text{CD}_4$  反应后,因产生的  $\text{H}_2$  较少,不足以补偿消耗掉的溢流氢,因此溢流氢的信号减弱.

在氧气处理后的催化剂上,反应前后均能观察到  $\nu = 1.5$  和  $1.0$  (与缺陷位邻近的 SiOH),  $\nu = 2.0$  (SiOH) 和  $\nu = 6.0 \sim 9.0$  (吸附在 Lewis 酸位或晶格氧缺陷位上的水) 的信号,在反应后的催化剂上还观察到了  $\nu = 5.0 \sim 7.0$  ( $\text{CH}_x\text{O}$  物种),  $\nu = 0.0$  (Si-H) 及  $\nu = 3.6$  (物理吸附水) 的信号,且对于  $\text{CD}_4$  脉冲反应后的催化剂,  $\nu = 5.0 \sim 7.0$ ,  $3.6$  及  $0.0$  处的信号都明显弱于相应的  $\text{CH}_4$  脉冲反应后的信号. 这也是由于 D 同位素效应所致.  $\nu = 3.6$  处水的信号是由氧化态催化剂经  $\text{CH}_4$  或  $\text{CD}_4$  还原而产生的水引起的. 从图 3 还可以看出,与经氢气处理的催化剂相比,经氧气处理后的催化剂上的 Si-H 信号明显增强,其原因与  $\text{CH}_4/\text{O}_2$  脉冲反应后的情况类似,可由式(1)解释. 与图 2 对比可以发现,在  $\text{CH}_4$  或  $\text{CD}_4$  脉冲反应后的催化剂上存在着比  $\text{CH}_4/\text{O}_2$  脉冲反应后的催化剂上更强的 Si-H 信号,表明反应混合气中的氧可以使  $\text{SiO}_2$  上的晶格氧缺陷位得以恢复.

上述结果表明,晶格氧经溢流氢活化而形成 POM 活性氧物种,该活性氧物种与催化剂上解离吸附的  $\text{CH}_x$  物种反应,形成  $\text{CH}_x\text{O}$  反应中间体. 反应混合气中的氧的作用在于重新形成桥式晶格氧或其它形式的活性氧物种,另外也可能参与  $\text{CH}_x\text{O}$  物种的进一步氧化,形成  $\text{CO}_x$  ( $x = 1 \sim 2$ ) 物种.

根据以上讨论我们可以推测 POM 的一种可能的反应机理是:  $\text{CH}_4$  首先解离吸附在 Rh 上形成  $\text{CH}_x$  及 H 物种, H 物种向  $\text{SiO}_2$  溢流并形成弱吸附在桥氧附近的溢流氢;溢流氢物种活化晶格氧而形成 POM 的活性氧物种  $\text{OH}^-$ ,留下的晶格氧缺陷位则由  $\text{O}_2$  进入晶格加以补偿;活性氧物种反溢流到 Rh 上,并与在那里吸附的  $\text{CH}_4$  物种反应形成  $\text{CH}_x\text{O}$  反应中间体;  $\text{CH}_x\text{O}$  经进一步的表面氧化反应生成 CO 或  $\text{CO}_2$  产物,溢流氢物种在  $\text{SiO}_2$  上扩散复合,生成另一产物  $\text{H}_2$ .

## 参 考 文 献

1 Prettre M, Eichner Ch, Perrin M. *Trans Faraday Soc*,

1946, **43**: 335

2 Vernon P D F, Green M L H, Cheetham A K, Ashcroft A T. *Catal Lett*, 1990, **6**(2): 181

3 Dissanayake D, Rosynek M P, Kharas K C C, Lunsford J H. *J Catal*, 1991, **132**(1): 117

4 Hickman D A, Schmidt L D. *J Catal*, 1992, **138**(1): 267

5 Hickman D A, Hauptfear E A, Schmidt L D. *Catal Lett*, 1993, **17**(3-4): 223

6 Conrad H, Scala R, Stenzel W, Unwin R. *J Chem Phys*, 1984, **81**(12): 6371

7 Wu X, Gerstein B C, King T S. *J Catal*, 1989, **118**(1): 238

8 Yan Q G, Wu T H, Weng W Z, Toghiani H, Toghiani R K, Wan H L, Pittman C U Jr. *J Catal*, 2004, **226**(2): 247

9 楚文玲, 杨维慎, 林励吾. 催化学报 (Chu W L, Yang W Sh, Lin L W. *Chin J Catal*), 2002, **23**(2): 103

10 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

11 Root T W, Duncan T M. *Chem Phys Lett*, 1987, **137**(1): 57

12 Sheng T-C, Gay I D. *J Catal*, 1982, **77**(1): 53

13 Apple T M, Gajardo P, Dybowski C. *J Catal*, 1981, **68**(1): 103

14 Apple T M, Dybowski C. *Surf Sci*, 1982, **121**(2): 243

15 DeCanio S J, Miller J B, Michel J B, Dybowski C. *J Phys Chem*, 1983, **87**(23): 4619

16 Miller J B, DeCanio S J, Michel J B, Dybowski C. *J Phys Chem*, 1985, **89**(12): 2592

17 Conesa J C, Malet P, Munuera G, Sanz J, Soria J. *J Phys Chem*, 1984, **88**(14): 2986

18 Sanz J, Rojo J M. *J Phys Chem*, 1985, **89**(23): 4974

19 Sanz J, Rojo J M, Malet P, Munuera G, Blasco M T, Conesa J C, Soria J. *J Phys Chem*, 1985, **89**(25): 5427

20 Harris R K, Mann B E. *NMR and the Periodic Table*. New York: Academic Press, 1979. 89

21 Teichner S J, Pajonk G M, Lacroix M. In: Bonnelle J P, Delmon B, Derouane E eds. *Surface Properties and Catalysis by Non-Metals*. Dordrecht: Reidel, 1984. 457

22 Dmitriev R V, Detyuk A N, Minachev Kh M, Steinberg K H. *Stud Surf Sci Catal*, 1983, **17**: 17

(Ed L YX)