

# 甲烷在 Rh/SiO<sub>2</sub> 催化剂表面解离的红外光谱研究

吴廷华<sup>1</sup>, 严前古<sup>2</sup>, 张奇能<sup>1</sup>, 茆福林<sup>1</sup>, 郑卓群<sup>1</sup>,  
陈飞<sup>1</sup>, 翁维正<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)

关键词: 甲烷, 铑, 二氧化硅, 负载型催化剂, 解离, 红外光谱

中图分类号: O643 文献标识码: A

烷烃(尤其是天然气)重整或水煤气重整是制合成气(CO+H<sub>2</sub>)的传统工艺. 由于这两种反应需在高温下进行, 因此至少四分之一的反应物因燃烧而被浪费. 甲烷部分氧化作为制合成气的另一节能生产工艺近年来备受人们的关注<sup>[1~7]</sup>, 关于其机理目前已有三种解释. Prettre 等<sup>[8]</sup>提出该反应分两步进行, 即 CH<sub>4</sub> 先在负载型 Ni 催化剂上完全氧化生成 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O, 然后 CH<sub>4</sub> 与 CO<sub>2</sub> 或 H<sub>2</sub>O 反应生成 CO 和 H<sub>2</sub>. Tornainen 等<sup>[9]</sup>认为 CH<sub>4</sub> 在催化剂表面解离生成吸附碳和氢, 然后表面吸附碳与氧气反应生成 CO. Walter 等<sup>[10,11]</sup>认为, 在 Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂上 CH<sub>4</sub> 在 Rh 上解离生成碳物种如 C<sub>s</sub> 和/或 CH<sub>x</sub> (x = 1~3) 及 H<sub>2</sub> 后, 碳物种被氧化生成 CO 和 CO<sub>2</sub>, 或者与 CO<sub>2</sub> 反应生成 CO. CH<sub>x</sub> 也可能与表面硅羟基反应生成 CO 和 H<sub>2</sub>. 为了进一步研究 Rh/SiO<sub>2</sub> 催化剂上甲烷部分氧化制合成气的反应机理, 我们采用原位红外光谱考察了 CH<sub>4</sub>/CD<sub>4</sub> 与 Rh/SiO<sub>2</sub> 之间的相互作用.

1. 0% Rh/SiO<sub>2</sub> 催化剂的制备方法见文献[12]. 原位红外表征实验在美国 Perkin-Elmer Spectrum 2000 型 FT-IR 仪上进行. 将催化剂压成直径为 12 mm 的自支撑薄片, 置于高温原位红外样品池中, 于 773 K 下用 H<sub>2</sub> 对催化剂进行还原预处理 1 h, 再加热至 973 K, 抽真空 10 min 后摄取背景谱. 于 973 K 下将 CH<sub>4</sub> 或 CD<sub>4</sub> 引入样品池, 于不同时间记录红外光谱. 扫描次数为 4 次, 分辨率为 4 或 16 cm<sup>-1</sup>, 扫

描范围 4 000~1 200 cm<sup>-1</sup>.

CH<sub>4</sub> 和 CD<sub>4</sub> 的红外光谱如图 1 所示. 可以看出, CH<sub>4</sub> 的特征峰分别位于 3 017 和 1 304 cm<sup>-1</sup> 处, 而 CD<sub>4</sub> 上只可观察到位于 2 253 cm<sup>-1</sup> 处的一个吸收峰, 相应的低振动频率的吸收峰位于扫描范围之外.

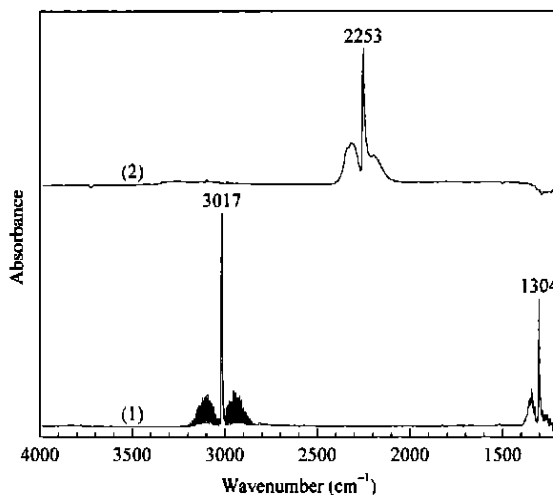


图 1 CH<sub>4</sub> 和 CD<sub>4</sub> 的红外光谱

Fig 1 IR spectra of CH<sub>4</sub>(1) and CD<sub>4</sub>(2)

CH<sub>4</sub> 与 1. 0% Rh/SiO<sub>2</sub> 催化剂相互作用不同时间的红外光谱如图 2 所示. 可以看出, 除了 3 009 cm<sup>-1</sup> 处气相 CH<sub>4</sub> 的吸收峰以外, 3 741 cm<sup>-1</sup> 处出现了 Si-OH 的振动吸收峰<sup>[13~15]</sup>. 随着反应时间的延长, 该峰的强度逐渐增大. 这表明 Si-OH 的表面浓度随催化剂与 CH<sub>4</sub> 作用时间的延长而增大, Si-OH

收稿日期: 2004-05-24. 第一作者: 吴廷华, 男, 1958 年生, 博士, 教授.

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

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(G1999022408)资助项目.

中的氢原子应来源于 CH<sub>4</sub>. 从这一结果可推测反应历程可能为: CH<sub>4</sub> 在 Rh 表面解离形成吸附 H 和 CH<sub>x</sub> 物种, 高流动性的 H 离开 Rh 表面溢流到 SiO<sub>2</sub> 表面, 并与 SiO<sub>2</sub> 的晶格氧反应生成 Si-OH.

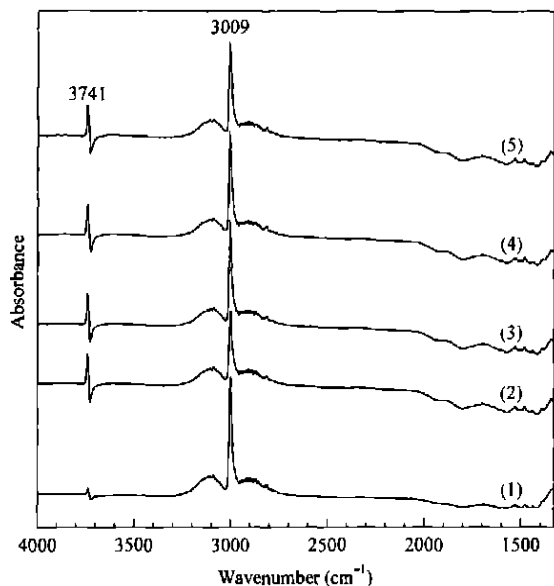


图 2 CH<sub>4</sub> 在 1.0% Rh/SiO<sub>2</sub> 催化剂上反应不同时间的红外光谱

Fig 2 IR spectra of CH<sub>4</sub> reaction over 1.0% Rh/SiO<sub>2</sub> catalyst at 973 K for various times

(1) 5 s, (2) 320 s, (3) 600 s, (4) 900 s, (5) 1800 s

(The catalyst was pre-reduced by H<sub>2</sub> at 773 K for 1 h and then evacuated at 973 K for 10 min.)

将纯的 SiO<sub>2</sub> 样品进行预处理后引入 CD<sub>4</sub>, 反应 40 min 时的红外光谱示于图 3. 引入 CD<sub>4</sub> 10 s 和 2400 s 后所得谱图基本相同. 从图 3 可见, 除了 2253 cm<sup>-1</sup> 处的气相 CD<sub>4</sub> 的特征峰外, 在 3733 (负

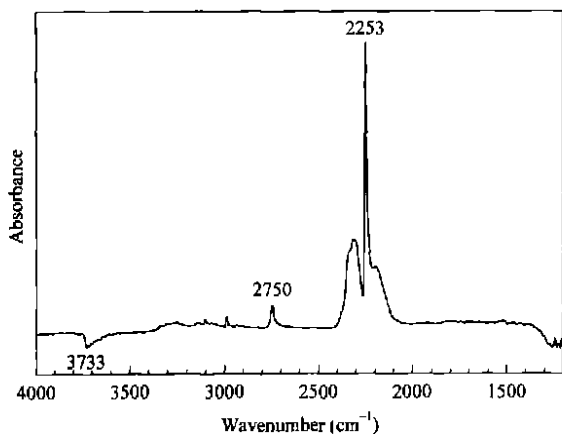


图 3 CD<sub>4</sub> 在纯 SiO<sub>2</sub> 上反应 40 min 时的红外光谱

Fig 3 IR spectrum of CD<sub>4</sub> reaction over pure SiO<sub>2</sub> at 973 K for 40 min

(The pretreatment conditions are the same as in Fig 2.)

峰) 和 2750 cm<sup>-1</sup> (正峰) 处出现了两个弱峰, 且两峰的面积基本相同, 分别归属于表面 Si-OH 和 Si-OD 的伸缩振动. 虽然 H<sub>2</sub> 还原和 973 K 下的抽真空处理可除去 SiO<sub>2</sub> 上的羟基, 但是在高温下 SiO<sub>2</sub> 表面仍然可能有部分 Si-OH 存在, Si-OH 与 CD<sub>4</sub> 发生 H/D 交换, 生成 Si-OD, 从而使 SiO<sub>2</sub> 表面的 Si-OH 物种浓度减小, 在 3733 cm<sup>-1</sup> 处出现负峰, 且 Si-OH 表面浓度的减少值等于 Si-OD 表面浓度的增加值.

将 1.0% Rh/SiO<sub>2</sub> 催化剂样品进行预处理后引入 CD<sub>4</sub>, 使之在催化剂表面反应不同时间, 所得红外光谱示于图 4. 可以看出, 3733 cm<sup>-1</sup> 处出现一强的负峰, 其峰面积与 2751 cm<sup>-1</sup> 处的峰几乎相等, 该峰是 Si-OH 与 D 发生交换反应的结果; 2751 和 2254 cm<sup>-1</sup> 处出现了强的吸收峰, 分别归属于 Si-OD 和气相 CD<sub>4</sub>; 2990 cm<sup>-1</sup> 处出现了弱的吸收峰. 与图 3 结果比较可知, 由于 Rh 的存在, 更多的 CD<sub>4</sub> 与载体 SiO<sub>2</sub> 上的羟基发生了 H/D 交换反应.

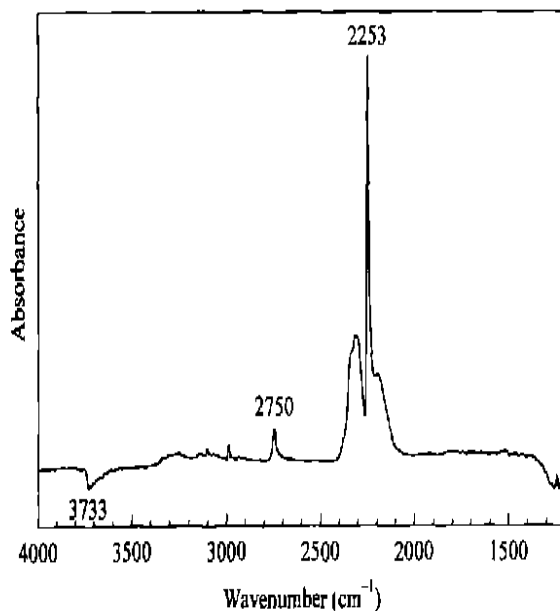


图 4 CD<sub>4</sub> 在 1.0% Rh/SiO<sub>2</sub> 催化剂上反应不同时间的红外光谱

Fig 4 IR spectra of CD<sub>4</sub> reaction over 1.0% Rh/SiO<sub>2</sub> catalyst at 973 K for various times

(1) 10 s, (2) 10 min, (3) 20 min, (4) 30 min, (5) 40 min

(The pretreatment conditions are the same as in Fig 2.)

CD<sub>4</sub> 在 1.0% Rh/SiO<sub>2</sub> 催化剂上反应 40 min 后经抽真空处理不同时间, 所得红外光谱示于图 5. 可以看出, CD<sub>4</sub> 的特征峰消失, 只观察到 3733 cm<sup>-1</sup> 处的负峰和 2752 cm<sup>-1</sup> 处的正峰.

综上所述,  $\text{CH}_4$  先在 Rh 表面解离, 形成吸附 H 原子和吸附  $\text{CH}_x$  物种, 吸附 H 原子可溢流到  $\text{SiO}_2$  表面并与表面  $\text{Si-OH}$  进行质子交换, 或与  $\text{SiO}_2$  上的晶格氧反应生成新的  $\text{Si-OH}$ 。

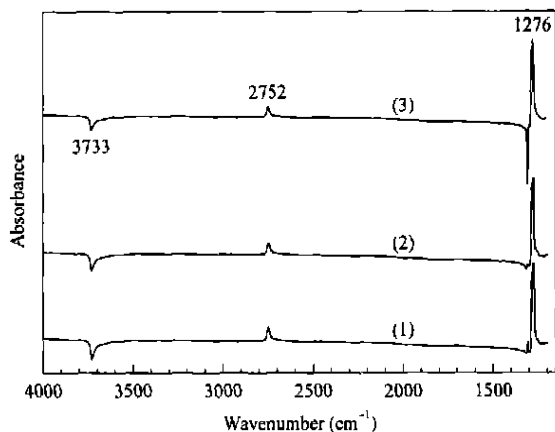


图 5  $\text{CD}_4$  在 1.0% Rh/ $\text{SiO}_2$  催化剂上反应 40 min 后抽真空不同时间的红外光谱

Fig 5 IR spectra of  $\text{CD}_4$  reaction over 1.0% Rh/ $\text{SiO}_2$  catalyst at 973 K for 40 min and then evacuation for different times (1) 5 min, (2) 10 min, (3) 20 min (The pretreatment conditions are the same as in Fig 2.)

## 参 考 文 献

- 1 Ashcroft A T, Cheetham A K, Foord J S, Green M L H, Grey C P, Murrell A J, Vernon P D F. *Nature*, 1990, **344**(6264): 319
- 2 Wu T H, Yan Q G, Mao F L, Niu Zh J, Zhang Q N, Li Z L, Wan H L. *Catal Today*, 2004, **93-95**: 121

- 3 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
- 4 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
- 5 朱全力, 杨建, 季生福, 王嘉欣, 汪汉卿. 催化学报 (Zhu Q L, Yang J, Ji Sh F, Wang J X, Wang H Q. *Chin J Catal*), 2003, **24**(8): 590
- 6 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
- 7 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
- 8 Prettre M, Eichner C, Perrin M. *J Chem Soc, Faraday Trans*, 1946, **42**: 335
- 9 Torniaainen P M, Chu X, Schmidt L D. *J Catal*, 1994, **146**(1): 1
- 10 Walter K, Buyevskaya O V, Wolf D, Baerns M. *Catal Lett*, 1994, **29**(1-2): 261
- 11 Buyevskaya O V, Wolf D, Baerns M. *Catal Lett*, 1994, **29**(1-2): 249
- 12 Chao Z Sh, Yan Q G, Wu T H, Weng W Zh, Lin H Q, Yang L F, Ye J L, Chen M Sh, Wan H L, Tsai K R. *Stud Surf Sci Catal*, 2000, **130D**: 3555
- 13 Ross S D. *Inorganic Infrared and Raman Spectra*. London: McGraw-Hill, 1972
- 14 Withnall R, Andrews L. *J Phys Chem*, 1985, **89**(15): 3261
- 15 Ismail Z K, Hauge R H, Fredin L, Kauffman J W, Margrave J L. *J Chem Phys*, 1982, **77**(4): 1617

## FT-IR Study of Methane Dissociation on Surface of Rh/ $\text{SiO}_2$ Catalyst

WU Tinghua<sup>1\*</sup>, YAN Qiang<sup>2</sup>, ZHANG Qineng<sup>1</sup>, MAO Fulin<sup>1</sup>, ZHENG Zhuoqun<sup>1</sup>,  
CHEN Fei<sup>1</sup>, WENG Weizheng<sup>2</sup>, WAN Huilin<sup>1,2\*</sup>

(1 Institute of Physical Chemistry, 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:** FT-IR spectroscopy is employed to investigate the methane dissociation and methane partial oxidation over the Rh/ $\text{SiO}_2$  catalyst. When  $\text{CH}_4$  is adsorbed onto the catalyst surface, it dissociates into adsorbed  $\text{CH}_x$  ( $x = 1 \sim 3$ ) and atomic hydrogen on Rh surface. Atomic hydrogen can diffuse from Rh surface to  $\text{SiO}_2$  surface where a proton exchange reaction of H with the surface  $\text{Si-OH}$  occurs, or it reacts with the lattice oxygen of  $\text{SiO}_2$  to form new  $\text{Si-OH}$ .

**Key words:** methane, rhodium, silica, supported catalyst, dissociation, infrared spectroscopy

(Ed YP)