

甲烷氧化偶联催化剂和部分氧化反应机理的原位及非原位谱学表征

翁维正, 龙瑞强, 陈明树, 万惠霖*

(厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室, 化学系, 物理化学研究所, 福建 厦门 361005)

摘要: 采用原位红外和原位显微 Raman 光谱技术及 XPS、吡啶(Py)吸附的漫反射 UV 谱、Py-TPD、CO₂-TPD 等方法对含氟稀土基催化剂上甲烷氧化偶联(OCM)反应活性氧物种、催化剂表面酸碱性进行了考察。在 O₂ 预处理和/或工作条件下的 SrF₂/La₂O₃、SrF₂/Nd₂O₃、LaOF、BaF₂/LaOF 和 BaF₂/CeO₂ 等催化剂上原位观测到超氧物种(O₂⁻), 并在其中前 4 种催化剂上检测到 O₂⁻ 物种与 CH₄ 反应生成的气相 C₂H₄、CO₂ 和表面碳酸盐等 OCM 反应主、副产物。这些结果为 O₂⁻ 是相应催化剂上 OCM 反应的活性氧物种首次提供了直接的光谱证据。研究结果还表明, 催化剂的 OCM 反应性能与其表面酸碱性的强弱并无简单的对应关系。采用原位时间分辨红外光谱和原位显微 Raman 光谱技术对 SiO₂ 和 γ-Al₂O₃ 负载的 Rh、Ru 催化剂上甲烷部分氧化(POM)制合成气反应的研究表明, 由 CH₄ 直接氧化生成 CO 和 H₂ 是 Rh/SiO₂ 上 POM 反应的主要途径, 而燃烧-重整机理是 Ru/γ-Al₂O₃ 和 Ru/SiO₂ 上 CO 和 H₂ 生成的主要途径, 反应条件下催化剂表面氧(O²⁻)物种浓度的差异很可能是导致这两种催化剂体系上 POM 反应机理不同的主要原因, 其本质可能源于 Rh 和 Ru 对氧的亲合力的不同。

关键词: 甲烷; 氧化偶联; 部分氧化; 合成气; 氧物种; 酸碱性; 反应机理; 原位(时间分辨)红外光谱; 原位显微 Raman 光谱; 含氟稀土基催化剂; Rh/SiO₂; Ru/γ-Al₂O₃; Ru/SiO₂

中图分类号: O 643

文献标识码: A

甲烷占天然气的 95% 以上, 在煤层气和油田气中也占有相当高的比例。我国是天然气和煤层气资源比较丰富的国家, 除作为燃料外, 如何将甲烷高效、廉价地转化为更有价值的化工产品显然是一个很有吸引力的研究课题。

甲烷氧化偶联(OCM)制碳二烃反应因可望由廉价的甲烷直接制备石油化工的龙头产品乙烯而引起人们极大的兴趣^[1-5]。了解该反应活性氧物种对于高性能 OCM 催化剂的设计、研

收稿日期: 2001-02-15

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(G1999022408)和高等学校博士学科点专项科研基金资助项目

作者简介: 翁维正(1961-), 男, 教授; 万惠霖(1938-), 男, 院士

* 通讯联系人, e-mail: hlv an@xmu.edu.cn

制具有重要的指导意义,因而一直是人们研究的一个热点。探明 OCM 反应活性氧物种的最有效方法之一就是对其有关的反应体系进行原位光谱学表征,但是由于该反应的温度较高,原位表征的难度较大,至今只有少数几例报道。Lunsford 和 Knizinger 等^[6,7]采用高温原位 Raman 光谱表征了 La_2O_3 , $\text{Na}^+/\text{La}_2\text{O}_3$, $\text{Sr}^{2+}/\text{La}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Ba}^{2+}/\text{MgO}$ 等催化剂,在 700~800 °C 下检测到 O_2^{2-} 物种,可惜部分实验结果后来未能重复^[4],且在工作态 $\text{Ba}^{2+}/\text{MgO}$ 催化剂上, Lunsford 等未检测到 O_2^{2-} 物种的信号^[7]。刘玉达等^[8]对 Th-La-O_x 催化剂进行了原位 Raman 光谱表征,发现在 680~860 °C 温度范围内和 CH_4/O_2 共进料条件下,催化剂表面可检测到 O_2 物种,并认为 O_2 是 OCM 反应的活性氧物种。蔡俊修等^[9]采用原位 Raman 光谱在 $\text{La-Ba-Ca-O}(\text{CO}_3)$ 催化剂上检测到 O_2 和 O_2^{2-} 物种,而在 $\text{La-Ba-O}(\text{CO}_3)$ 催化剂上仅检测到 O_2^{2-} 物种,前者的 OCM 活性和 C_2 烃选择性均优于后者,表明 O_2 很可能是较 O_2^{2-} 性能更优的 OCM 反应活性氧物种。除活性氧物种外,催化剂表面的碱性与其 OCM 性能的关系也一直为人们所关注。早期研制的 OCM 催化剂大多为(或含有)碱性氧化物,如 Li^+/MgO 及 $\text{Sr}^{2+}/\text{La}_2\text{O}_3$ 等。人们发现,在许多体系上,催化剂的碱性与其 OCM 性能,特别是 C_2 烃选择性,具有一定的对应关系^[10-15],有的研究者甚至认为碱性是性能优良的 OCM 催化剂的必要条件^[16]。然而近年来人们发现,在一些性能优良的 OCM 催化剂(如 $\text{Li}^+/\text{MgO}-\text{Cl}^-$ 体系)上, C_2 烃选择性与催化剂的碱性间没有直接的对应关系^[17,18],并提出 $\text{Li}^+/\text{MgO}-\text{Cl}^-$ 体系中的 Cl^- 可能调变催化剂碱性和碳酸盐形成的观点,但对其本质未进行系统研究和阐明。1993 年以来,我们课题组的周小平等先后报道了一系列性能优良的含氟稀土基 OCM 反应催化剂^[19-23],并对该系列催化剂进行了系统的表征,本文将着重介绍采用原位红外和原位显微 Raman 光谱(in situ microprobe Raman spectroscopy)技术及 XPS、吡啶(Py)吸附的漫反射 UV 谱、Py-TPD、 CO_2 -TPD 等方法,分别对含氟稀土基催化剂上 OCM 反应活性氧物种、催化剂表面酸碱性及其与 OCM 性能关系的表征和研究工作。

甲烷部分氧化(POM)制合成气也是近年来受到人们广泛重视的反应。与 OCM 反应相比,该反应的甲烷转化率和合成气选择性很高,因而被认为是与甲烷优化利用有关的诸多反应中最有希望实现工业化的过程。与传统的甲烷的水蒸气重整制合成气反应相比,POM 反应在能耗上更为经济,且该反应获得的合成气的 H_2/CO 比接近 2,可直接用于甲醇合成和费-托合成等过程,因此有望取代甲烷与水蒸气的重整反应,成为工业上生产合成气的主要途径。有关该反应的机理是人们目前争论的一个焦点,有人认为 CH_4 首先发生完全氧化生成 CO_2 和 H_2O ,未转化的 CH_4 再与 CO_2 和 H_2O 发生重整反应生成 CO 和 H_2 (燃烧-重整机理)^[24-26]。另一些人则认为由 CH_4 直接氧化为 CO 和 H_2 是反应的主要途径(直接氧化机理)^[27,28]。这方面的研究不仅在基础理论方面具有重要的意义,对于工业生产中反应器设计也具有的指导意义。显然,对于直接氧化机理, CO 是反应的初级产物,而对于燃烧-重整机理, CO_2 应先于 CO 生成。目前文献上报道的有关 POM 反应机理的研究工作大多是基于对气相产物生成顺序的跟踪。近两年来本课题组采用原位时间分辨红外光谱(in situ TR-FTIR spectroscopy)技术对 SO_2 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 负载的 Rh、Ru 催化剂上 POM 反应机理进行了研究,该方法的优点在于可以同时跟踪反应生成的气相和表面物种,因而可更直观、准确地判定 POM 反应的初级产物。我们还进一步采用原位显微 Raman 光谱技术对反应条件下相应催化剂表面氧物种(O^{2-})浓度与 POM 反应机理的关系进行了考察。

1 实 验

原位(时间分辨)红外光谱表征实验采用自行研制的装有 CaF_2 或 BaF_2 窗片的石英衬底高温原位红外透射样品池, 在 Nicolet 740 型或 Perkin Elmer Spectrum 2000 型 FTIR 谱仪上进行。对于 OCM 催化剂, 首先将压成自支撑薄片的样品 (15~20 mg) 在原位红外样品池中加热至 700~800 并抽空 (0.1 Pa) 或用 H_2 和 He 吹扫处理以除去催化剂上的碳酸盐物种及其它吸附杂质, 再于一定温度(包括反应温度)下切入有关气体并摄谱, 谱图的分辨率为 4 cm^{-1} 。对于 POM 催化剂, 首先将压成自支撑薄片的样品 (10~20 mg) 在原位红外样品池中加热至 500~600 并分别用 O_2 (99.995%) 或 H_2 (99.999%) 处理 60 min, 随后在 500 或 600 下抽空 (0.1 Pa) 除去气相组份, 再切入有关气体并以快速扫描方式摄谱, 谱图的分辨率为 16 cm^{-1} 。除特别说明外, 所报导的红外谱图均以引入有关气体前的催化剂样品为背景。

原位显微 Raman 光谱表征实验采用自行研制的高温原位显微 Raman 样品池, 在 Dilor LabRam I 型共焦显微 Raman 光谱仪上进行。以波长为 632.8 nm 的 Ar^+ 激光为激发光源, 功率为 10mW, 激光聚焦于催化剂床层的最上部。对于 OCM 催化剂, 首先将原位池中的样品在 750 下用 He- H_2 -He 气流交替处理一定时间, 再分别切入 O_2 , CH_4 , C_2H_4 和 C_2H_6 等气体于特定温度(含反应温度)下摄谱。对于 POM 催化剂, 首先将原位池中的样品在 600 下用 O_2 处理一定时间, 随后在 500~600 下于 $\text{O}_2/\text{H}_2/\text{Ar}$ (5/95) 和 $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ (2/1/45) 等气流中摄谱, 扫描次数为 60, 每次扫描时间为 10 s。

XPS 测试在 V. G. ESCALAB MK II 型光电子能谱仪上进行。吡啶(Py) 吸附的漫反射 UV 谱在 Shimadzu UV 2100 型紫外-可见光谱仪上进行。TPD 测试采用自装的色谱-TPD 装置。有关实验细节参见文献[29]。

2 结果与讨论

2.1 含氟稀土基催化剂上 OCM 反应活性氧物种的原位红外和原位显微 Raman 光谱表征

自 1993 年以来, 本课题组采用原位红外和原位显微 Raman 光谱, 在 OCM 反应温度、纯氧和/或 CH_4/O_2 共进料的条件下, 先后在 $\text{SrF}_2/\text{La}_2\text{O}_3$ (图 1), $\text{SrF}_2/\text{Nd}_2\text{O}_3$ [23], LaOF [23, 30], BaF_2/LaOF (图 2) 和 $\text{BaF}_2/\text{CeO}_2$ (图 3) 等 5 种催化剂上观测到位于约 1100 cm^{-1} ($\text{BaF}_2/\text{CeO}_2$ 在 $1150\sim 1170\text{ cm}^{-1}$ 左右) 处的一清晰谱峰, 该峰已被指认为超氧物种 (O_2^-)。与某些稀土-碱土基复氧化物(碳酸盐)催化剂 [8, 9] 比较, 在含氟稀土-碱土氧化物(氟氧化物)催化剂上更容易形成和稳定 O_2^- 物种。这可能是由于含氟催化剂为吸附氧提供电子的能力较弱, 吸附氧物种较难按已知序列 $\text{O}_2 \xrightarrow{e^-} \text{O}_2^- \xrightarrow{e^-} \text{O}_2^{2-} \leftrightarrow 2\text{O}^- \xrightarrow{2e^-} 2\text{O}^{2-}$ 转化为“下游”氧物种; 另外, 催化剂中又含有相当量的离子半径大的碱土离子 Ba^{2+} 或 Sr^{2+} , 形成的 O_2^- 可能通过单电荷离子 (O_2^-)-诱导偶极的强相互作用势而得以稳定。尤其要指出的是, 在 OCM 反应温度下, 在 $\text{SrF}_2/\text{Nd}_2\text{O}_3$ (图 4), $\text{SrF}_2/\text{La}_2\text{O}_3$ (图 5), LaOF [23, 30] 和 BaF_2/LaOF (图 6) 等 4 种催化剂上, 采用原位红外光谱还检测到预吸附氧(或 CH_4/O_2 共进料时)形成的 O_2^- 物种与 CH_4 反应生成的气相产物 C_2H_4 (950 cm^{-1}), CO_2 ($2313, 2358\text{ cm}^{-1}$) 和表面碳酸盐 ($853, 869, 1350\sim 1440\text{ cm}^{-1}$)。这些结果, 首先, 多次为 OCM 条件下 CH_4 与 O_2^- 反应生成 C_2H_4 和反应副产物, 因而 O_2^- 是 OCM 的活性氧物种(或活性氧物种之一)提供了直接的光谱证据。我们还采用高灵敏度的显微 Raman 光谱和自

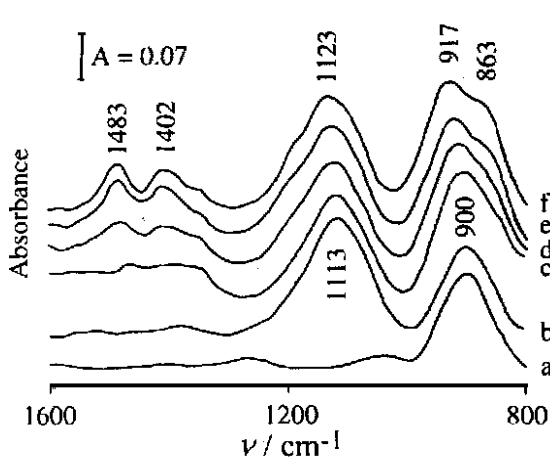


图1 SrF₂/4La₂O₃ 催化剂的红外光谱
a 700 °C 用 H₂ 处理后, b 650 °C 下暴露于 O₂
中后在 O₂ 气氛下降至 c 500 °C, d 300 °C,
e 100 °C 和 f 25 °C

Fig 1 FT IR spectra of SrF₂/4La₂O₃ catalyst

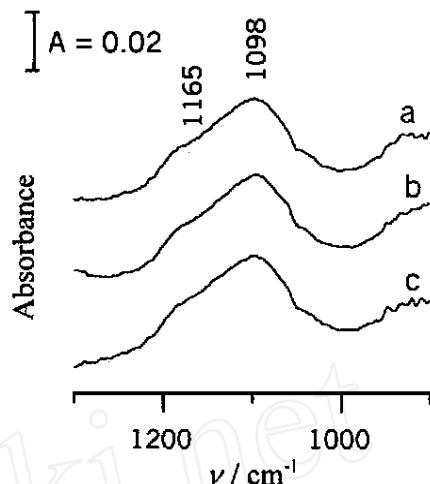


图2 750 °C 下 BaF₂/5.67La₂O₃ 催化剂的
红外光谱
a 暴露于 O₂ 气氛下 1 min, b 暴露
于 O₂ 气氛下 10 min, c 抽空 1 min

Fig 2 FT IR spectra of BaF₂/5.67La₂O₃ catalyst at 750 °C

行研制与之配套的高温原位表征装置,在 BaF₂/CeO₂ 催化剂上和较低温度下,清晰观察到催化剂表面多种双氧吸附态谱峰(图3);但随着升温至约 500 °C 以上,催化剂上只能检测到 Ce-O 晶格振动和 O₂ 物种的谱峰,而且这两类氧物种都能分别与 CH₄, C₂H₆ 和 C₂H₄ 反应,但反应的起动温度不同

2.2 含氟催化剂的表面酸/碱性质及其与 OCM 性能关系的研究和诠释

采用 XPS、吡啶(Py)吸附的漫反射 UV 谱、Py-TPD、CO₂-TPD 和红外光谱等方法研究了氟化物对 OCM 催化剂氧吸附物种和表面酸/碱性质的影响^[23, 29~31]。如与 SrO/La₂O₃ 相比, SrF₂/La₂O₃ 表面含有较多结合能较高(带负电荷较少)的氧物种(图7),根据已知几种氧物种与 CH₄ 反应活性的差异(如 O⁻ > O₂²⁻ > O₂⁻),带负电荷较少、活性较低的表面氧物种的形成将

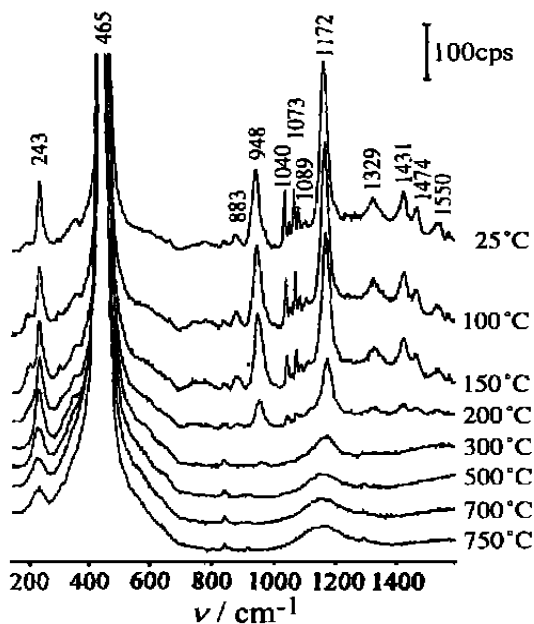


图3 O₂ 预处理后的 4BaF₂/CeO₂ 催化剂在 He 气氛下的显微 Raman 光谱

Fig 3 Microprobe Raman spectra of O₂-pretreated 4BaF₂/CeO₂ catalyst at the indicated temperature under He atmosphere

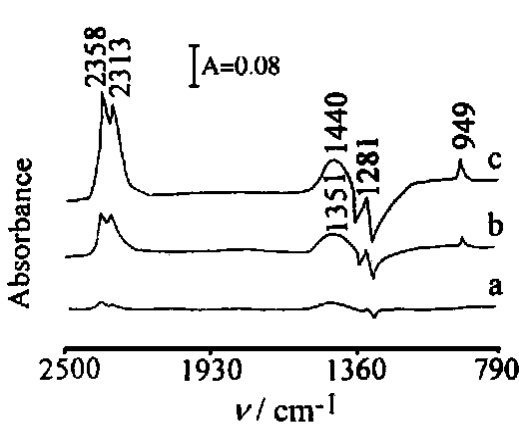


图 4 700 °C 下 CH_4 在 O_2 预吸附的 $\text{SrF}_2/\text{Nd}_2\text{O}_3$ 催化剂上反应的红外光谱
a 5 min, b 15 min, c 30 min (以刚放入 CH_4 时的红外光谱为背景)

Fig 4 FT IR spectra recorded at 700 °C during the reaction of CH_4 over O_2 -adsorbed $\text{SrF}_2/\text{Nd}_2\text{O}_3$ catalyst

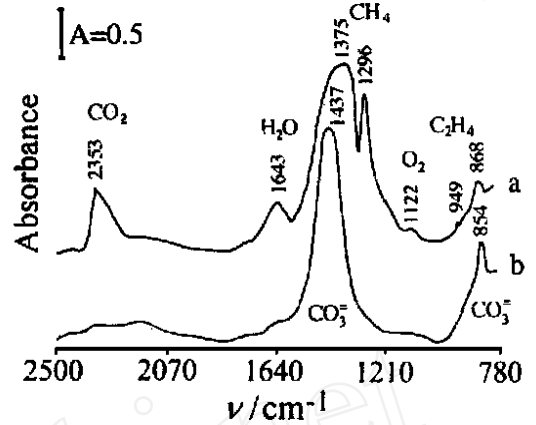


图 5 $\text{SrF}_2/4\text{La}_2\text{O}_3$ 催化剂的红外光谱

a O_2 预吸附后在 650 °C 暴露于 CH_4/O_2 (3/1),
b 650 °C 下用 He 吹扫后

Fig 5 FT IR spectra of $\text{SrF}_2/4\text{La}_2\text{O}_3$ catalyst

有利于反应中 C_2 选择性的提高,并可归因于氟与氧电负性(或 F^- 的电离势高于 O^{2-})的差异。关于催化剂表面的酸碱性,如所预期,吡啶吸附的漫反射 UV 光谱(图 8)和 CO_2 -TPD(图 9)等研究表明,碱土氟化物促进的稀土氧化物催化剂的碱性弱于碱土氧化物促进的稀土氧化物催化剂,但前者的 OCM 性能优于后者,而且其较弱的表面碱性有利于减少表面碳酸盐的生成和对反应的抑制^[22, 23, 29-31]。若仅与单纯稀土氧化物(或稀土氟氧化物)对比,碱土氟化物掺杂的稀土氧化物(或稀土氟氧化物)均显示出较好的 OCM 性能^[23, 29, 31],然而在添加氟化物后其酸/碱性质的变化情况却不一样(如图 10, c 的碱性弱于 a, 而 e 的强于 d)。类似的例子兹不一一列举。这清楚表明,在 OCM 催化剂的表面酸/碱性质与其催化性能之间并无简单的对应关系,好的 OCM 催化剂不必一定是碱性强的。

如何综合分析和阐明这些结果?我们的初步看法是:对于阳离子价态稳定的氧化物或复氧化物催化剂,其 p-型导电性,或晶格氧的 Lewis 碱性,或电子供予能力,应与其吸附、活化分子氧的性能和催化剂的活性间存在着平行关系;然而在 OCM 反应过程中,副产物(或添加的) CO_2 将立即与表面 Lewis 碱中心(O^{2-} , 乃至 O_2^{2-})反应生成表面碳酸盐,尤以强碱性氧化物如 BaO 、 SrO 和 Li_2O 作为促进剂的催化剂为甚,导致催化剂吸附氧的能力降低,选择性则有所改善。在此情况下,由于反应活化能升高,为维持一定的 OCM 活性,反应温度必须提高。对于氟化物促进的稀土基催化剂,除了因部分阴和/或阳离子交换和类萤石型结构的 $\text{La}_2\text{O}_3\text{F}$ 等的本征结构特性而形成和存在的阴离子空位(有利于 O_2 的吸附和活化)外,在反应温度下, CO_2 对这类碱性较弱的催化剂的活性一般没有较大影响(有红外光谱的表征结果为证)^[23, 29-31],以上二者分别对提高和维持反应活性有利;含氟稀土基催化剂对 OCM 等反应选择性的改进看来主要归因于表面 F^- 对活性中心的分离,和有利于在催化剂表面形成带较少负电荷、具有较高选

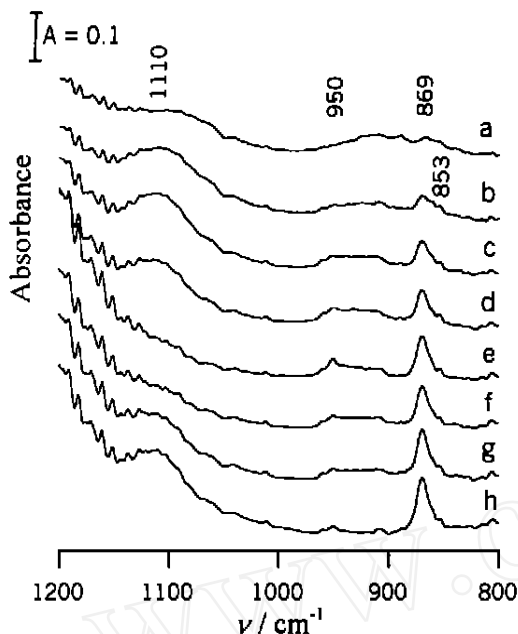


图 6 800 °C 下 CH₄/O₂ 混合气在 BaF₂/5.6% Al₂O₃ 上反应的红外光谱
在关闭出口的原位红外池中放入一定量 CH₄/O₂(3/4/1); a 0.5 min, b 1 min, c 3 min, d 5 min, e 10 min 后将样品切入 CH₄/O₂(3/4/1) 气流(15 mL/min), f 1 min, g 7 min, h 12 min

Fig 6 FTIR spectra of the reaction of CH₄/O₂ mixture over BaF₂/5.6% Al₂O₃ catalyst at 800 °C

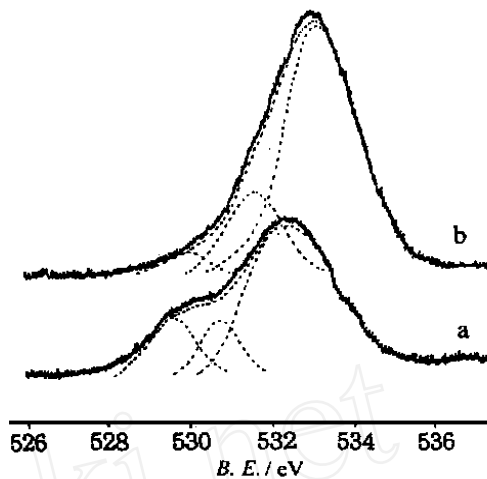


图 7 O₂ 预吸附后催化剂的 XPS (O 1s) 谱
a SrO/Al₂O₃, b SrF₂/Al₂O₃

Fig 7 O 1s XPS of O₂-adsorbed catalysts

择性的吸附氧物种,如 O₂。

2.3 CH₄/O₂ 在 Rh/SiO₂ 催化剂上反应的原位时间分辨红外光谱表征

CH₄/O₂/He(2/1/45, 下同)混合气在 500 °C 下与 O₂ 预处理的 1 wt% Rh/SiO₂ 催化剂表面作用后,TR-FTIR 光谱首先检测到的是气相 CO₂ (2 305, 2 350 cm⁻¹) 的红外谱带(0.29 s),该谱带的强度随混合气与催化剂作用时间的延长而增强。在反应开始后 10 s 内,TR-FTIR 光谱未检测到与 CO 物种有关的谱带。这一结果与 CH₄

在氧化态 Rh/SiO₂ 催化剂表面的脉冲反应结果是一致的^[32],表明在氧化态的 Rh/SiO₂ 上,CO₂ 是 CH₄/O₂(2/1) 混合气反应的初级产物。反应进行约 12 s 后,TR-FTIR 光谱才检测到与吸附态 CO (2 015 cm⁻¹) 和气相 CO (2 115, 2 172 cm⁻¹) 对应的谱带。表明催化剂中部分的 Rh 已被还原为金属态,CH₄ 在 Rh⁰ 上活化,进而被氧化及/或重整为 CO。

500 °C 下,CH₄/O₂/He 混合气在 H₂ 预还原和工作态(用 CH₄/O₂/He 混合气预处理,下同,图 11)的 1 wt% Rh/SiO₂ 催化剂上的反应情况与其在 O₂ 预处理的催化剂上的反应情况迥然不同。TR-FTIR 光谱首先检测到的是吸附态 CO 的谱带(~ 2 020 cm⁻¹),随后才检测到位于 2 308 和 2 350 cm⁻¹ 处的 CO₂ 谱带和位于 2 114 和 2 176 cm⁻¹ 处的气相 CO 谱带。

从 CH₄/O₂/He 混合气在 H₂ 预还原的 1 wt% Rh/SiO₂ 上反应的 TR-FTIR 谱的变化趋势可以看出,在 CH₄/O₂/He 混合气引入原位池数秒后,随反应时间的延长,CH₄ 的红外谱带(3 015 cm⁻¹) 不断减弱,CO₂ 的红外谱带持续增强,表明在本实验的条件下,CH₄ 与 CO₂ 的重整

反应不是 CO 生成的主要途径, 否则在反应后期, CH₄ 和 CO₂ 的红外谱峰将随时间的增加同时减小。这表明, 图 11 中先于 CO₂ 出现的吸附态 CO 物种不可能来自 CH₄ 与 CO₂ 的重整反应。对 CH₄/CO₂ (1/1) 混合气在 H₂ 预还原 1 wt% Rh/SiO₂ 上重整反应的催化性能评价结果进一步表明, 在 500 °C, GHSV = 54 000 h⁻¹ 的条件下, CH₄ 和 CO₂ 转化率均小于 5%, 大大低于相同温度下 POM 反应的转化率。上述实验结果表明, 在还原态和工作态的 1 wt% Rh/SiO₂ 上, CO

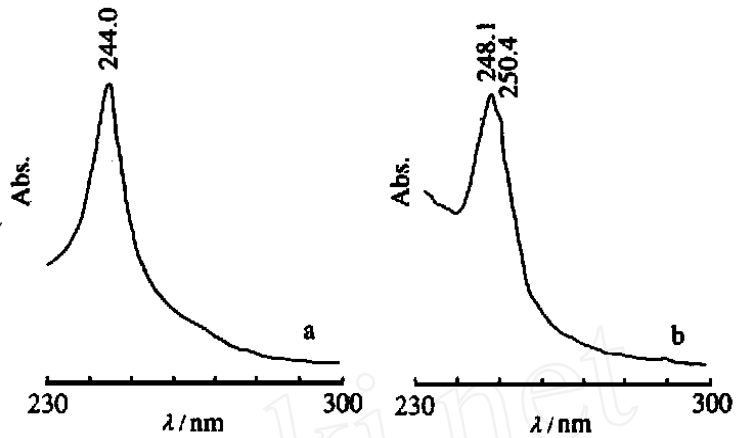


图 8 催化剂吸附吡啶后的漫反射 UV 谱

a. SrO/La₂O₃, b. SrF₂/La₂O₃

Fig. 8 Diffuse reflectance UV spectra of pyridine adsorbed catalysts

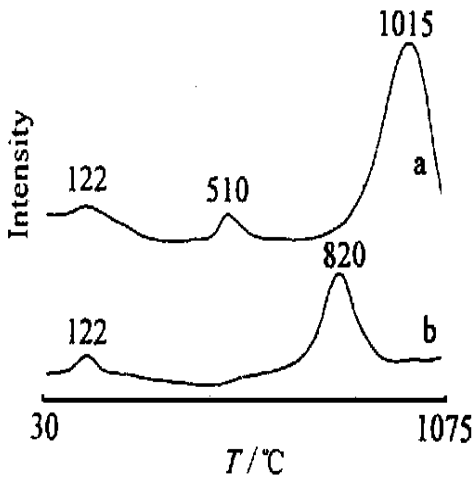


图 9 催化剂的 CO₂-TPD 图

a. SrO/La₂O₃,
b. SrF₂/La₂O₃

Fig. 9 CO₂-TPD profiles of the catalysts

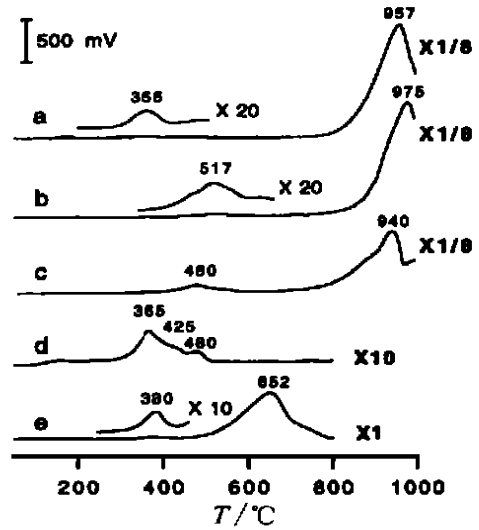


图 10 催化剂的 CO₂-TPD 图

a. La₂O₃, b. BaO/2.33La₂O₃,
c. BaF₂/2.33La₂O₃, d. LaOF,
e. BaF₂/5.67LaOF

Fig. 10 CO₂-TPD profiles of the catalysts

是 CH₄/O₂ (2/1) 原料气反应的初级产物, 由 CH₄ 直接氧化生成 CO 和 H₂ 是 POM 反应的主要途径。

2 4 CH₄/O₂ 在 Ru/γ-Al₂O₃ 和 Ru/SiO₂ 催化剂上反应的原位时间分辨红外光谱表征

500 或 600 下 CH₄/O₂/He 混合气分别在 O₂/H₂ 预处理或工作态 (图 12) 的 2 wt% Ru/γ-Al₂O₃ 催化剂作用下均先生成 CO₂ (2 306, 2 354 cm⁻¹), 且只有当反应体系中已有大量 CO₂ 生成时, TR-FTIR 光谱才检测到吸附态 CO (1 961~ 1 970 cm⁻¹) 和气相 CO (2 115, 2 177 cm⁻¹) 的红外谱带, 表明不论在氧化态抑或还原态的 Ru/γ-Al₂O₃ 催化剂上, CO₂ 是 CH₄/O₂ (2/1) 混合气反应的初级产物 随反应时间的延长和气相 CO 谱带的增长, CH₄ 和 CO₂ 的谱带同时逐渐减弱, 说明 CH₄ 与反应体系中生成的 CO₂ 和/或 H₂O 发生了重整反应

CH₄/O₂/He 混合气分别在 O₂/H₂ 预处理或工作态 1 wt% Ru/SiO₂ 上的反应情况与其在 Ru/γ-Al₂O₃ 上的反应情况十分类似 这些实验结果表明, 燃烧-重整机理是 Ru/γ-Al₂O₃ 和 Ru/SiO₂ 催化剂上 POM 反应的主要途径

2 5 Rh/SiO₂ 和 Ru/SiO₂ 催化剂在 POM 反应条件下的原位显微 Raman 光谱表征

原位显微 Raman 光谱实验结果表明, 将 4 wt% Rh/SiO₂ 和 4 wt% Ru/SiO₂ 催化剂分别在 500 和 600 下暴露于 O₂ 气氛中, 催化剂上分别检测到可归属为 Rh₂O₃ (491 cm⁻¹) 和 RuO₂ (489, 609 cm⁻¹) 的 Raman 谱带 (图 13a, 14a). 将上述样品分别在 500 和 600 下切入 H₂/Ar (5/95) 气流后, Rh₂O₃ 和 RuO₂ 的 Raman 谱峰很快消失 (图 13c, 14c). 将 H₂/Ar 处理后的 4 wt% Rh/SiO₂ 和 4 wt% Ru/SiO₂ 分别在 500 和 600 下切入 CH₄/O₂/Ar (2/1/45) 混合气数分钟后, 原位显微 Raman 光谱未

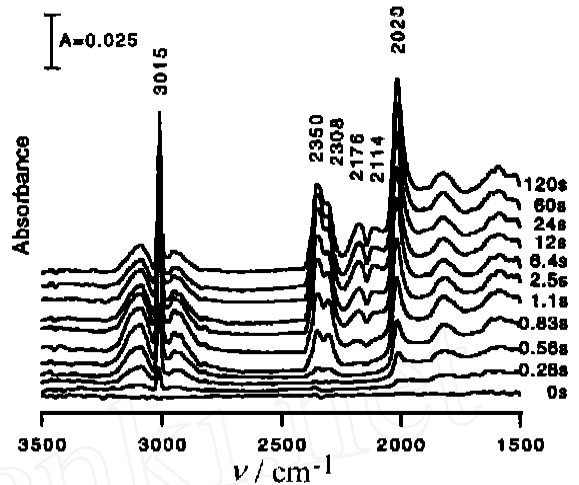


图 11 500 下 CH₄/O₂/He (2/1/45) 混合气在工作态 1 wt% Rh/SiO₂ 上反应的原位时间分辨红外光谱

Fig. 11 TR-FTIR spectra of the reaction of CH₄/O₂/He (2/1/45) gas mixture over the working state 1 wt% Rh/SiO₂ at 500

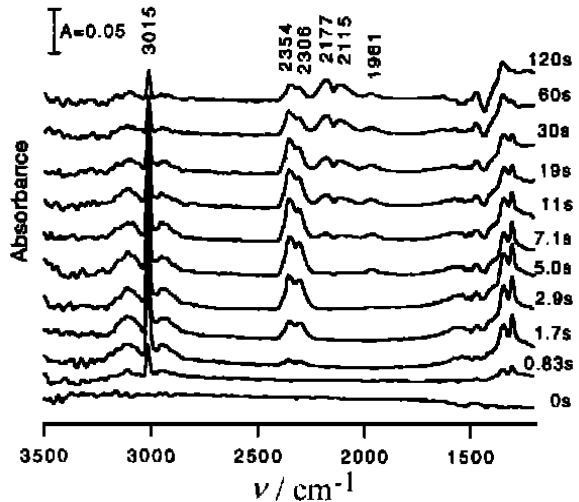


图 12 600 下 CH₄/O₂/He (2/1/45) 混合气在工作态 2 wt% Ru/γ-Al₂O₃ 上反应的原位时间分辨红外光谱

Fig. 12 TR-FTIR spectra of the reaction of CH₄/O₂/He (2/1/45) gas mixture over the working state 2 wt% Ru/γ-Al₂O₃ at 600

在 4 wt% Rh/SiO₂ 上检测到 Rh₂O₃ 的 Raman 谱带(图 13b), 而在 4 wt% Ru/SiO₂ 催化剂表面则检测到 RuO₂ 的 Raman 谱带(图 14b)。这表明, 在反应条件下负载型 Rh、Ru 催化剂上氧物种(O²⁻)浓度的差异很可能是导致这两种催化剂体系上 POM 反应机理不同的主要原因, 其本质可能源于 Rh 和 Ru 对氧的亲合力的不同

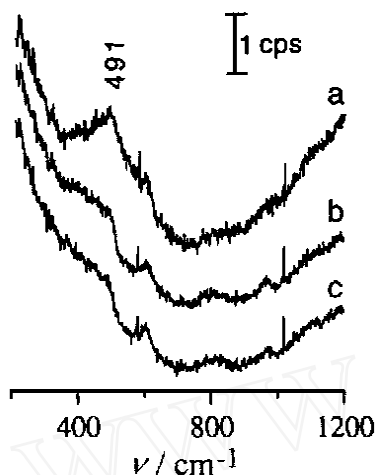


图 13 500 下 4 wt% Rh/SiO₂ 催化剂的显微 Raman 光谱
a O₂, b CH₄/O₂/Ar (2/1/45),
c H₂/Ar (5/95)

Fig 13 Microprobe Raman spectra of 4 wt% Rh/SiO₂ catalyst at 500

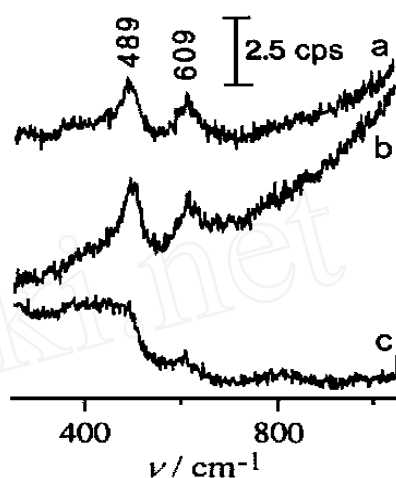


图 14 600 下 4 wt% Ru/SiO₂ 催化剂的显微 Raman 光谱
a O₂, b CH₄/O₂/Ar (2/1/45),
c H₂/Ar (5/95)

Fig 14 Microprobe Raman spectra of 4 wt% Ru/SiO₂ catalyst at 600

参考文献:

- [1] Amenomiyama Y, Birss V I, Goledzinowski M, et al Conversion of methane by oxidative coupling [J] Catal Rev - Sci Eng, 1990, 32: 163- 227.
- [2] Maitra A M. Critical performance evaluation of catalysts and mechanistic implication for oxidative coupling of methane[J] Appl Catal A, 1993, 104: 11- 59
- [3] Lunsford J H. Catalytic conversion of methane to higher hydrocarbons[J] Catal Today, 1990, 6: 235 - 259
- [4] Lunsford J H. The catalytic oxidative coupling of methane[J] Angew. Chem. Int Ed Engl 1995, 34: 970- 980
- [5] Voskresenskaya E N, Rogulev V G, Anshits A G. Oxidant activation over structural defects of oxide catalysts in oxidative methane coupling[J] Catal Rev - Sci Eng, 1995, 37: 101- 143
- [6] Mestl G, Knözinger H, Lunsford J H. High temperature in situ Raman spectroscopy of working oxidative coupling catalysts[J] Ber Bunsen Phys Chem., 1993, 97: 319- 321.
- [7] Lunsford J H, Yang X, Haller K, et al In situ Raman spectroscopy of peroxide ions on Ba/MgO catalysts[J] J. Phys Chem., 1993, 97: 13 810- 13 813
- [8] Liu Y D, Zhang H B, Lin G D, et al In situ Raman spectroscopic study of oxygen adspecies on a Th-La-O_x catalyst[J] J. Chem. Soc Chem. Commun., 1994, 1 871- 1 872

- [9] Cai J X, Huang A M, Liao Y Y, et al. In situ Raman spectroscopic study of Ca^{2+} doping on $\text{La}_2\text{O}_3/\text{BaCO}_3$ OCM catalyst[M]. Proc. 14th Inter. Conf. Raman Spec., Yu N T & Li X Y eds., John Wiley & Sons, Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore, 1994. 526- 527.
- [10] Bytyn W, Baerns M. Supported PdO catalysts for the oxidative coupling of methane—The effect of surface acidity of the support on C_2+ selectivity[J]. Appl Catal, 1986, 28: 199- 207.
- [11] Carreiro J A S P, Baerns M. Oxidative coupling of methane I Alkaline earth compound catalysts[J]. J. Catal, 1989, 117: 258- 265.
- [12] Carreiro J A S P, Baerns M. Catalytic conversion of methane by oxidative coupling to C_2+ hydrocarbons[J]. React Kinet Catal Lett, 1987, 35: 349- 360.
- [13] Maitra A M, Campbell I, Tyler R J. Influence of basicity on the catalytic activity for oxidative coupling of methane[J]. Appl Catal A: General, 1992, 85: 27- 46.
- [14] Sokolovskii V D, Aliev S M, Buyevskaya O V, et al. Type of hydrocarbon activation and active site of base catalysts in methane oxidative dehydrodimerization[J]. Catal Today, 1989, 4: 293- 300.
- [15] Buyevskaya O V, Suleimanov A I, Aliev S M, et al. Activation of hydrocarbons in the oxidative dimerization of methane over alkaline earth metals[J]. React Kinet Catal Lett, 1987, 33: 223- 227.
- [16] Dubois J L, Cameron C J. Common features of oxidative coupling of methane cofeed catalysts[J]. Appl Catal, 1990, 67: 49- 71.
- [17] Wang D, Rosynek M P, Lunsford J H. Oxidative coupling of methane over oxide- supported sodium- manganese catalysts[J]. J. Catal, 1995, 155: 390- 402.
- [18] Lunsford J H, Hinson P G, Rosynek M P, et al. The effect of chloride ions on a $\text{Li}^+ \text{MgO}$ catalyst for the oxidative coupling of methane[J]. J. Catal, 1994, 147: 301- 310.
- [19] Zhou S Q, Zhou X P, Wan H L, et al. Oxidative coupling of methane over $\text{BaF}_2\text{- TiO}_2$ catalysts[J]. Catal Lett, 1993, 20: 179- 183.
- [20] Zhou X P, Zhang W D, Wan H L, et al. Methane oxidative coupling over fluoro-oxide catalysts[J]. Catal Lett, 1993, 21: 113- 122.
- [21] Zhou X P, Zhou S Q, Zhang W D, et al. A novel metal fluoride promoted metal oxide catalyst system for methane and light alkane ($\text{C}_2\text{-C}_4$) conversion in presence of oxygen[J]. Preprints, Div. Petro. Chem. Inc, 1994, 39: 222- 225.
- [22] Wan H L, Chao Z S, Weng W Z, et al. Constituent selection and performance characterization of catalysts for oxidative coupling of methane and oxidative dehydrogenation of ethane [J]. Catal Today, 1996, 30: 67- 76.
- [23] Wan H L, Zhou X P, Weng W Z, et al. Catalytic performance, structure, surface properties and active oxygen species of the fluoride-containing rare earth-alkaline earth oxide based catalysts for the oxidative coupling of methane and oxidative dehydrogenation of light alkanes[J]. Catal Today, 1999, 51: 161- 175.
- [24] Prettre M, Eichner C, Perrin M. Catalytic oxidation of methane to carbon monoxide and hydrogen [J]. Trans Faraday Soc, 1946, 42: 335- 340.
- [25] Vernon P D F, Green M L H, Cheetham A K, et al. Partial oxidation of methane to synthesis gas[J]. Catal Lett, 1990, 6: 181- 186.
- [26] Dissanayake D, Rosynek M P, Kharas K C C, et al. Partial oxidation of methane to carbon monoxide and hydrogen over $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst[J]. J. Catal, 1991, 132: 117- 127.
- [27] Hickman D A, Schmidt L D. Synthesis gas formation by direct oxidation of methane over Pt monoliths [J]. J. Catal, 1992, 138: 267- 282.
- [28] Hickman D A, Haupfear E A, Schmidt L D. Synthesis gas formation by direct oxidation of methane

- over Rh monoliths[J]. Catal Lett, 1993, 17: 223- 237
- [29] Long R Q, Zhou S Q, Huang Y P, et al Promoting effect of F⁻ on Sr/La oxide catalysts for the oxidative coupling of methane[J]. Appl Catal, A: General, 1995, 133: 169- 280
- [30] Weng W Z, Chen M S, Wan H L, et al High temperature in situ FTIR spectroscopy study of LaOF and BaF₂/LaOF catalysts for methane oxidative coupling[J]. Catal Lett, 1998, 53: 43- 50
- [31] 翁维正, 陈明树, 万惠霖, 等. Ba-La-O-(F) 催化剂的碱性及其 OCM 反应性能[J]. 高等学校化学学报, 2000, 21: 575- 580
- [32] Au C T, Wang H Y. Mechanistic study of methane partial oxidation to syngas over SiO₂-supported rhodium catalysts[J]. J. Catal, 1997 167: 337- 345

In situ and ex situ Spectroscopic Characterization on the Catalysts for Methane Oxidative Coupling and on the Mechanism of Methane Partial Oxidation

WENG Wei-zheng, LONG Rui-qiang, CHEN Ming-shu, WAN Hui-lin

(State Key Lab for Phys. Chem. of Solid Surf., Dept of Chem. and Inst. of Phys. Chem., Xiamen Univ., Xiamen 361005, China)

Abstract: Active oxygen specie and surface acid/base properties of fluoride-containing rare earth-based catalysts for methane oxidative coupling (OCM) reaction were studied using in situ IR and in situ microprobe Raman spectroscopies, XPS, UV spectra of pyridine (Py) adsorption, Py⁻ and CO₂-TPD. O₂⁻ species was detected over O₂ and/or CH₄/O₂ pretreated SrF₂/La₂O₃, SrF₂/Nd₂O₃, LaOF, BaF₂/LaOF and BaF₂/CeO₂ catalysts at OCM reaction temperature, and the reactions between O₂⁻ species and CH₄ to form C₂H₄ and corresponding side-products of OCM reaction such as CO₂ and surface carbonate were observed over SrF₂/La₂O₃, SrF₂/Nd₂O₃, LaOF, BaF₂/LaOF catalysts. These results, for the first time, provide direct spectroscopic evidences which suggest that O₂⁻ is the active oxygen species for OCM reaction over the corresponding catalysts. It is also found that the surface basicity is not always a requisite attribute for a good OCM catalyst. The results of in situ time-resolved FTIR and in situ microprobe Raman spectroscopic characterizations on the partial oxidation of methane (POM) reaction indicate that direct oxidation of CH₄ to synthesis gas is the main pathway of POM reaction over Rh/SiO₂ catalyst, while the combustion-reforming scheme is the dominant pathway of synthesis gas formation over Ru/γ-Al₂O₃ and Ru/SiO₂ catalysts. The significant difference in the reaction schemes of POM reaction over SiO₂ and γ-Al₂O₃ supported Rh and Ru catalysts may be related to the difference in surface concentration of oxygen species (O²⁻) over the catalysts under the reaction conditions mainly due to the difference in oxygen affinity of the two metals.

Key words: methane; oxidative coupling; partial oxidation, synthesis gas; oxygen species; acid/base properties; reaction mechanism; in situ (time-resolved) FTIR, in situ microprobe Raman, fluoride-containing rare earth-based catalyst, Rh/SiO₂, Ru/γ-Al₂O₃, Ru/SiO₂