

文章编号: 0427-7104(2002) 03-0243-08

甲烷部分氧化制合成气反应机理的原位时间分辨 IR 光谱和 Raman 光谱表征

万惠霖, 翁维正

(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 厦门 361005)

摘要: 采用原位时间分辨红外光谱、原位显微 Raman 光谱、脉冲反应-质谱、TPR 和以 CO 为探针分子的 IR 光谱等技术对 SiO₂、 γ -Al₂O₃ 负载的 Rh、Ru 催化剂上甲烷部分氧化(POM)制合成气反应机理进行了研究。实验结果表明,在 H₂ 还原的 Rh/SiO₂ 上,CO 是 $V_{CH_4}/V_{O_2}/V_{Ar}(2/1/45)$ 混合气反应的初级产物,由 CH₄ 直接氧化生成 CO 和 H₂ 是该催化剂上 POM 反应的主要途径。CO₂ 是 Ru/SiO₂ 和 Ru/ γ -Al₂O₃ 上 POM 反应的初级产物,因而燃烧-重整机理是相应催化剂上 CO 和 H₂ 生成的主要途径。反应条件下催化剂表面氧(O²⁻)物种各浓度的差异很可能是导致上述催化剂体系上 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。Rh/ γ -Al₂O₃ 上 POM 反应的机理与催化剂的焙烧温度有关,当焙烧温度低于 600 °C 时,催化剂的 POM 行为与 Rh/SiO₂ 类似,CO 为反应的初级产物,当焙烧温度为 900 °C 时,CO₂ 为 POM 反应的初级产物。不同焙烧温度的 Rh/ γ -Al₂O₃ 上 POM 反应机理不同的主要原因之一也取决于反应条件下催化剂表面氧物种浓度差异,其本质可能源于高温(900 °C)焙烧的催化剂中 Al₂O₃ 与 Rh 物种间存在着较强的相互作用,从而降低了 Rh 物种的可还原性。

关键词: 甲烷; 部分氧化; 合成气; 反应机理; 原位(时间分辨)红外光谱; 原位显微 Raman 光谱; Rh/SiO₂; Rh/ γ -Al₂O₃; Ru/SiO₂; Ru/ γ -Al₂O₃

中图分类号: O 614.41 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。甲烷部分氧化(POM)制合成气是近年来广受人们重视的反应。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 H₂/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 CH₄ 首先发生完全氧化生成 CO₂ 和 H₂O,未转化的 CH₄ 再与 CO₂ 和 H₂O 发生重整反应生成 CO 和 H₂(燃烧-重整机理^[1-3])。另一些人则认为由 CH₄ 直接氧化为 CO 和 H₂ 是反应的主要途径(直接氧化机理)^[4,5]。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等的设计也具有重要的指导意义。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,CO₂ 应先于 CO 生成,因此可以通过跟踪反应过程中 CO 和 CO₂ 的生成顺序来推断有关的反应机理。一些研究小组采用 TAP(Temporal Analysis of Products)反应器对 Rh、Pt 等体系上的 POM 反应进行了研究^[6-14],获得了许多机理方面的信息,然而不同研究者对相同或相似的催化剂体系上 POM 反应的机理仍存在较大分歧,因而有必要进一步对有关催化剂上 POM 反应的初级产物作深入系统的考察。

* 收稿日期: 2002-05-06

基金项目: 国家重点基础研究专项经费资助项目(G 1999022408)

作者简介: 万惠霖(1938—),男,中国科学院院士;翁维正(1961—),男,教授。

近来我们采用原位时间分辨红外光谱(*in situ* TR-FTIR spectroscopy)技术对 SiO₂ 和 γ -Al₂O₃ 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、准确地反映 POM 反应的初级产物. 在此基础上, 我们还进一步采用原位显微拉曼光谱(*in situ* micro probe Raman spectroscopy)及脉冲反应-质谱、TPR 和以 CO 为探针分子的 IR 光谱等技术对相应催化剂上氧物种(O²⁻)浓度及其与 POM 反应机理的关系进行了考察.

1 负载型 Rh、Ru 催化剂上 POM 反应初级产物的原位时间分辨红外光谱表征

负载型 Rh、Ru 催化剂上 POM 反应初级产物的原位时间分辨红外光谱表征见图 1~ 图 4.

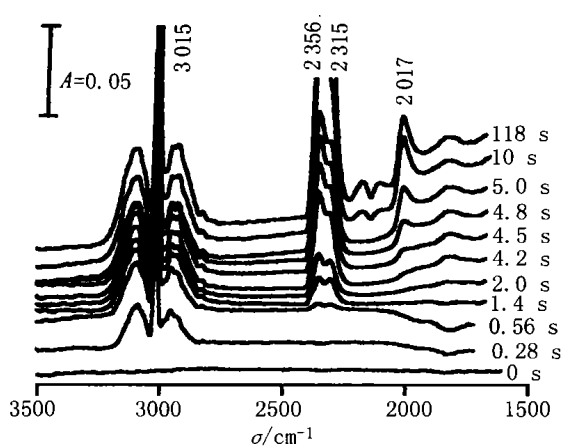


图 1 600 °C 下 CH₄/O₂/Ar(2/1/45, 体积比) 混合气流在 O₂ 预氧化的 Rh/SiO₂(w(Rh) = 1%) 上反应的原位时间分辨红外光谱

Fig. 1 *In situ* TR-FTIR spectra of a flow reaction of CH₄/O₂/Ar(2/1/45) mixture at 600 °C over O₂ pretreated Rh/SiO₂(w(Rh) = 1%)

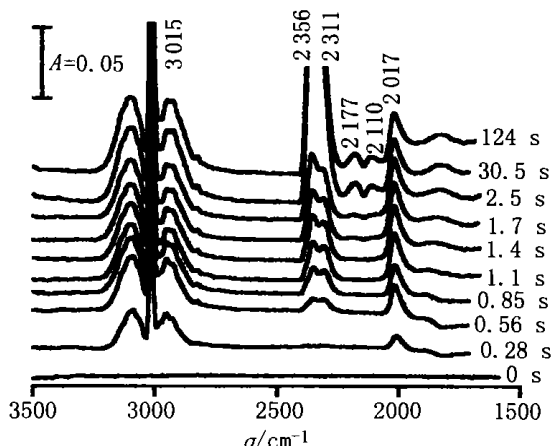


图 2 500 °C 下 CH₄/O₂/Ar(2/1/45, 体积比) 混合气流在 H₂ 预还原的 Rh/SiO₂(w(Rh) = 1%) 上反应的原位时间分辨红外光谱

Fig. 2 *In situ* TR-FTIR spectra of a flow reaction of CH₄/O₂/Ar(2/1/45) mixture of 500 °C over H₂ pretreated Rh/SiO₂(w(Rh) = 1%)

500 °C 或 600 °C 下将 O₂ 预处理的 Rh/SiO₂(图 1)、Rh/ γ -Al₂O₃、Ru/SiO₂ 和 Ru/ γ -Al₂O₃(贵金属的重量百分数均为 1%) 等催化剂切入 CH₄/O₂/Ar(2/1/45, 体积比, 下同) 混合气流(空速 > 1.6 × 10⁵ mL · g⁻¹ · h⁻¹) 后, TR-FTIR 光谱首先检测到的是 CO₂(2 315, 2 356 cm⁻¹) 的 IR 谱带, 该谱带的强度随混合气与催化剂作用时间的延长而增强. 这一结果与 CH₄/O₂(2/1) 混合气在氧化态 Rh/SiO₂ 催化剂上的脉冲反应结果是一致的^[15], 表明在氧化态的 Rh/SiO₂ 上, CO₂ 是 CH₄/O₂ 混合气反应的初级产物. 对于 Rh/SiO₂ 体系, 在 CO₂ 谱带出现约 4 s 后, TR-FTIR 光谱可检测到与吸附态 CO(2 017 cm⁻¹) 对应的谱带. 对于 Ru/SiO₂ 和 Ru/ γ -Al₂O₃ 体系, 在催化剂与 CH₄/O₂/Ar 混合气接触后的 120 s 内未检测到与 CO 物种对应的 IR 谱带.

500 °C 下, CH₄/O₂/He 混合气在 H₂ 预还原的 Rh/SiO₂ 催化剂上的反应(空速 > 1.6 × 10⁵ mL · g⁻¹ · h⁻¹) 情况与其在 O₂ 预处理的催化剂上的反应情况显著不同(图 2). TR-FTIR 光谱首先检测到的吸附态 CO 的谱带(2 017 cm⁻¹, 0.28 s), 随后才检测到位于 2 311, 2 356 cm⁻¹ 的 CO₂ 谱带(0.56 s) 和位于 2 110, 2 177 cm⁻¹ 处的气相 CO 的谱带(1.1 s). 在时间标度为 0.28 s 的谱图中, 我们未检测到与 CO₂ 物种对应的 IR 谱带, 这表明, 图 2 中先于 CO₂ 出现的吸附态 CO 物种不太可能来自 CH₄ 与 CO₂ 的重整反应. 对 CH₄/CO₂(1/1) 混合气在 H₂ 预还原 Rh/SiO₂ 上重整反应的催化性能评价结果进一步表明, 在 500 °C, 空速为 8 × 10⁴ mL · g⁻¹ · 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, 在还原态的 Rh/SiO₂ 上, CO 是 CH₄/O₂/Ar 混合气反应的初级产物, 因此由

CH₄ 的直接氧化生成 CO 和 H₂ 是相应催化剂上 POM 反应的主要途径。

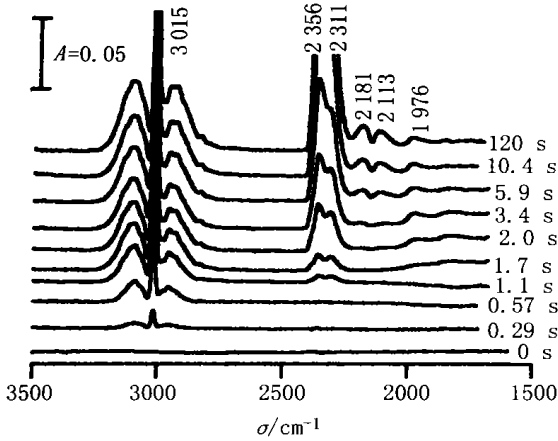


图 3 600 °C 下 CH₄/O₂/Ar (2/1/45) 混合气流在 H₂ 预还原的 Ru/SiO₂ (*w* (Ru) = 1%) 上反应的原位时间分辨红外光谱

Fig. 3 *In situ* TR-FTIR spectra of a flow reaction of CH₄/O₂/Ar (2/1/45) mixture at 600 °C over H₂ pretreated Ru/SiO₂ (*w* (Ru) = 1%)

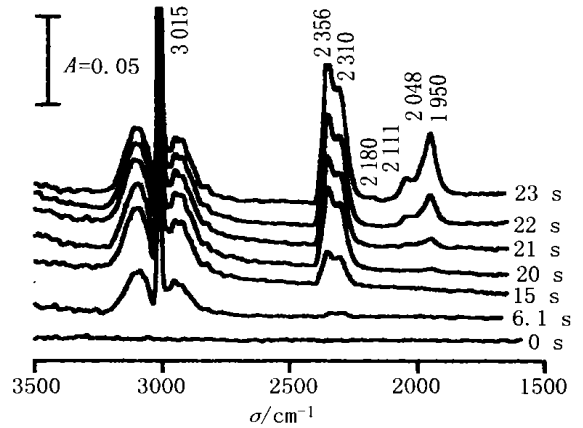


图 4 600 °C 下 CH₄/O₂/Ar (2/1/45) 混合气流在 H₂ 预还原的 Ru/SiO₂ (*w* (Ru) = 2%) 上反应的原位时间分辨红外光谱

Fig. 4 *In situ* TR-FTIR spectra of a flow reaction of CH₄/O₂/Ar (2/1/45) mixture at 600 °C over H₂ pretreated Ru/SiO₂ (*w* (Ru) = 2%)

600 °C 下 CH₄/O₂/He 混合气分别在 H₂ 预处理的 Ru/SiO₂ (*w* (Ru) = 1%) 和 Ru/γ-Al₂O₃ (*w* (Ru) = 2%) (见图 3 和图 4) 上反应均先生成 CO₂ (2 311, 2 356 cm⁻¹), 随后才出现与吸附态 CO (1 950~ 2 048 cm⁻¹) 和气相 CO (2 113, 2 181 cm⁻¹) 对应的 IR 谱带, 表明不论在氧化态或还原态的 Ru/SiO₂ 和 Ru/γ-Al₂O₃ 催化剂上, CO₂ 均是 CH₄/O₂/Ar 混合气反应的初级产物. 这些实验结果表明, 燃烧-重整机理是 Ru/SiO₂ 和 Ru/γ-Al₂O₃ 催化剂上 POM 反应的主要途径。

CH₄/O₂/He 混合气在 H₂ 预还原的 Rh/γ-Al₂O₃ (*w* = 1%) 上反应的初级产物与催化剂的焙烧温度有关. 当焙烧温度低于 600 °C 时, 催化剂的行为与 Rh/SiO₂ (*w* = 1%) 类似, CO 是 CH₄/O₂/Ar 混合气反应的初级产物, 表明由 CH₄ 直接氧化为 CO 是相应催化剂上 POM 反应主要途径. 当催化剂在空气中经高温 (900 °C) 焙烧后, 其行为明显不同于 600 °C 下焙烧的样品. 在 500 °C 或 600 °C 下, 将经 600 °C H₂ 预还原的高温焙烧 Rh/γ-Al₂O₃ 切入 CH₄/O₂/Ar 混合气后, TR-FTIR 光谱首先检测到的是位于 2 310, 2 356 cm⁻¹ 处的 CO₂ 物种的 IR 谱峰, 随后才出现分别与吸附态 CO (1 986 cm⁻¹) 和气相 CO (2 110 和 2 182 cm⁻¹) 物种对应的 IR 谱带 (图 5).

表明这时燃烧-重整机理是相应催化剂上合成气生成的主要途径. 在本文的后半部分, 我们还将就焙烧温度对 Rh/γ-Al₂O₃ (*w* = 1%) 催化剂性能的影响作进一步讨论。

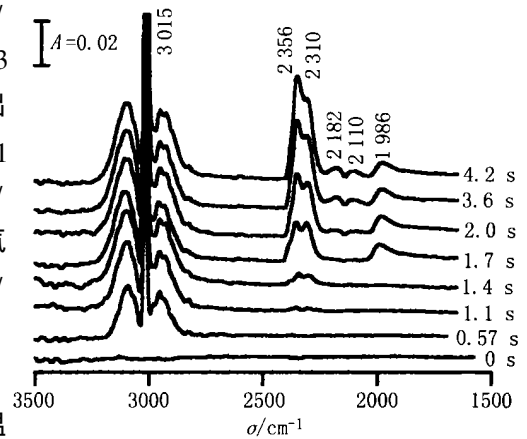


图 5 600 °C 下 CH₄/O₂/Ar (2/1/45) 混合气流在 900 °C 焙烧并经 H₂ 预还原的 Rh/γ-Al₂O₃ (*w* = 1%) 上反应的原位时间分辨红外光谱

Fig. 5 *In situ* TR-FTIR spectra of a flow reaction of CH₄/O₂/Ar (2/1/45) mixture at 600 °C over H₂-pretreated Rh/γ-Al₂O₃ (*w* = 1%) calcined at 900 °C

2 工作态催化剂上氧物种浓度及其与 POM 反应机理的关系

基于对 $\text{Rh}^{[13]}$ 、 $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3^{[13, 28]}$ 和 $\text{Pt}^{[22]}$ 等体系上 POM 反应的 TAP 研究结果,有人提出反应的初级产物与催化剂上氧物种浓度有关. 从 $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ 混合气在 SiO_2 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 负载的 Rh、Ru 催化剂上反应的原位时间分辨 IR 光谱表征结果可以看出,在 O_2 预处理的催化剂上,反应的初级产物均为 CO_2 ,而在 H_2 预还原的 Rh/SiO_2 ($w = 1\%$) 上, CO 是反应的初级产物,这些结果也表明, POM 反应的途径可能与催化剂上氧物种浓度的高低有关. 为了进一步探明负载 Rh、Ru 催化剂上 POM 反应初级产物的差异及其与反应条件下催化剂表面氧物种浓度的关系,我们采用原位显微 Raman 光谱技术在 $500\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$ 下对 O_2 、 H_2/Ar ($5/95$) 和 $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ ($2/1/45$) 等气氛下的 Rh/SiO_2 、 Ru/SiO_2 和 $\text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂进行了比较考察. 结果表明,将 Rh/SiO_2 ($w = 4\%$) 和 Ru/SiO_2 ($w = 4\%$) 催化剂分别在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 下暴露于 O_2 气流中,催化剂上分别检测到可归属为 Rh_2O_3 (491 cm^{-1}) 和 RuO_2 ($489, 609\text{ cm}^{-1}$) 的 Raman 谱带(图 6a). 将上述样品分别在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 下切入 H_2/Ar ($5/95$) 气流后, Rh_2O_3 和 RuO_2 的 Raman 谱峰很快消失(图 6b). 将 H_2/Ar 处理后的 Rh/SiO_2 ($w = 4\%$) 和 Ru/SiO_2 ($w = 4\%$) 分别在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 下切入 $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ ($2/1/45$) 混合气数 min 后,原位显微 Raman 光谱未在 Rh/SiO_2 上检测到 Rh_2O_3 的 Raman 谱带(图 6c),而在 Ru/SiO_2 催化剂表面则检测到 RuO_2 的 Raman 谱带(图 6c). $\text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($w = 2\%$) 上 Raman 光谱变化情况与 Ru/SiO_2 类似. 这些结果表明,在 POM 的反应条件下 Rh/SiO_2 上的 Rh 物种大多处于还原态,而在相同条件下的 Ru/SiO_2 和 $\text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 等催化剂上的 Ru 物种则大多处于氧化状态,因此反应条件下催化剂表面氧物种浓度的差异很可能是导致这 2 种催化剂体系上 POM 反应机理不同的主要原因.

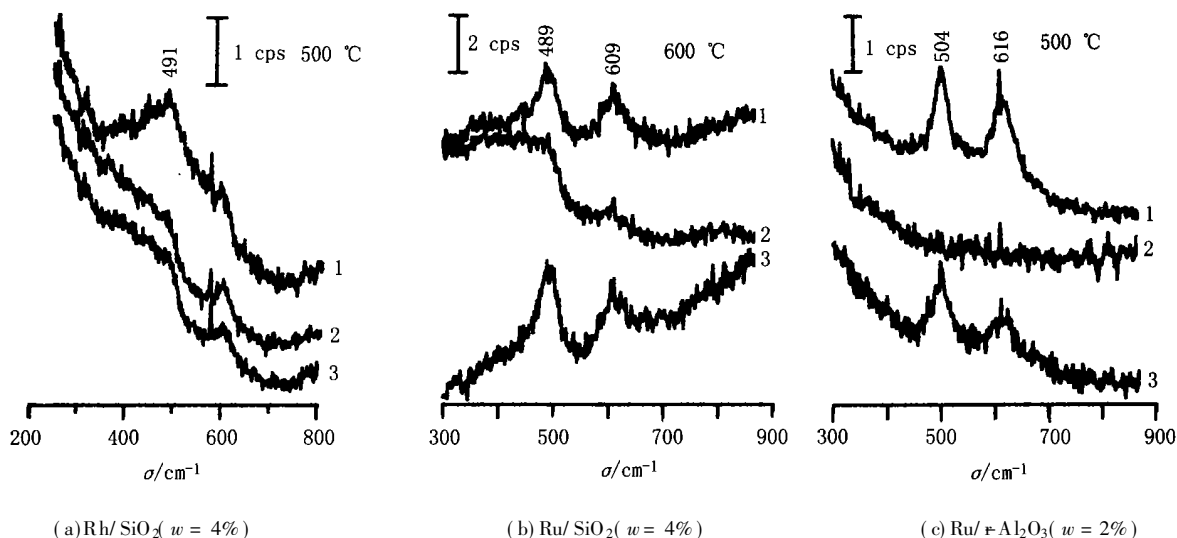


图 6 催化剂的原位显微 Raman 光谱

Fig. 6 *In situ* microprobe Raman spectra of the catalysts

1. O_2 气氛下; 2. H_2/Ar ($5/95$) 气氛下; 3. $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ ($2/1/45$) 气氛下

为了进一步探明催化剂表面氧物种浓度与 POM 反应初级产物的关系,我们采用原位时间分辨 IR 光谱对 CH_4 在不同氧物种浓度的 Rh/SiO_2 和 Ru/SiO_2 上的反应进行了跟踪考察. 我们将经 O_2 在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 预处理后的 Rh/SiO_2 (1% 贵金属重量百分数,下同) 样品于 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 下抽空,通过控制不同的抽空时间($2\sim 3$ 、 15 或 30 min) 来调变催化剂上氧物种(O^{2-}) 的浓度. 对于 Ru/SiO_2 催化剂则需通过在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 下向氧化态的 Ru/SiO_2 (4%) 上引入一定量的 CH_4 并反应一定时间之后以抽空来调变催化剂上氧物种的浓度. 实验结果表明,在含较高氧物种浓度(抽空 $2\sim 3\text{ min}$) 的 Rh/SiO_2 (1%) 上引入 CH_4 , TR-FTIR 光谱首先检测到的是 CO_2 物种,随后才出现与 CO 物种对应的 IR 谱带. 在氧物种浓度中等(抽空 15 min) 的 Rh/SiO_2 (1%) 上引入 CH_4 , CO_2 和吸附态 CO 物种几乎同时出现. 而在氧物种浓度较低(抽空 30 min) 的 Rh/SiO_2

(1%) 上引入 CH₄, TR-FTIR 光谱只检测到与吸附态 CO 和气相 CO 物种对应的 IR 谱带. CH₄ 在不同氧物种浓度的 Ru/SiO₂ (*w* = 4%) 上反应的情况与 Rh/SiO₂ (*w* = 1%) 大体类似, 在经抽空的氧化态的 Ru/SiO₂ (*w* = 4%) 上引入 CH₄ 首先生成的是 CO₂, 而在氧物种浓度较低(经 CH₄ 500 °C 预处理继之以抽空)的 Ru/SiO₂ (*w* = 4%) 上引入 CH₄, 反应产物中只有 CO. 这些结果进一步表明 CH₄ 在 Rh/SiO₂ 和 Ru/SiO₂ 上的初级氧化产物均与催化剂上氧物种浓度的高低密切相关, 但要降低氧化态 Ru/SiO₂ 上的氧物种浓度比相应的 Rh/SiO₂ 难.

造成工作态 Rh/SiO₂ 和 Ru/SiO₂ (Ru/γ-Al₂O₃) 上氧物种浓度不同的原因主要源于 Rh 和 Ru 对氧的亲合力的不同. 从催化剂的 TPR 谱(图 7) 可以看出, Rh/SiO₂ 的还原峰温(75 °C) 明显低于 Ru/SiO₂ (161 °C), 这与 Rh₂O (377 ± 63 kJ·mol⁻¹) 和 Ru₂O (481 ± 63 kJ·mol⁻¹) 的键强顺序是一致的, 表明后者较前者更容易被氧化. 为了进一步验证负载于 SiO₂ 上的 Rh 和 Ru 物种在 POM 反应温度下被氧化的难易程度, 我们采用脉冲反应-质谱技术分别考察了 700 °C 下 CH₄ 在暴露于含微量 O₂ 的 He 气流中的 Rh/SiO₂ 和 Ru/SiO₂ 上的反应情况, 其结果如图 8 所示. 从图 8 可以看出, 在相近的时间间隔内分别向 Rh/SiO₂ (50 mg) 和 Ru/SiO₂ (50 mg) 上脉冲 CH₄ (1 mL/次), 在 Rh/SiO₂ 上, 除第一个脉冲外, 均只检测到 CO, 而在 Ru/SiO₂ 上, 每次脉冲均可同时检出 CO 和 CO₂. 在本实验条件下, 一个脉冲所含的 CH₄ 量就足以将催化剂上的贵金属组分完全还原, 所以从第 2 个脉冲起, 催化剂上用于氧化 CH₄ 的氧物种主要来自 He 气流中的微量 O₂. 由于 Ru 较 Rh 更易被氧化, 在 2 个脉冲间隔内 Ru/SiO₂ 上所累积的氧物种浓度已高至足以将 CH₄ 同时氧化为 CO 和 CO₂. 相比之下, 在相近的脉冲间隔内 Rh/SiO₂ 上所累积的氧物种浓度相对较低, 仅能将 CH₄ 氧化为 CO.

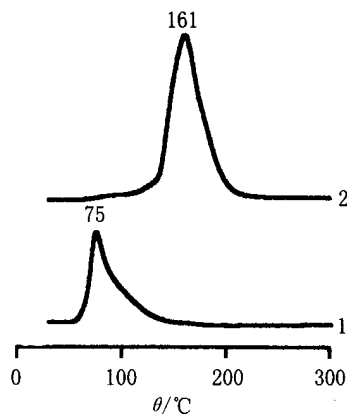


图 7 催化剂的 TPR 谱

Fig. 7 TPR profiles of the catalysts

- 1 Rh/SiO₂ (*w* = 4%);
- 2 Ru/SiO₂ (*w* = 4%)

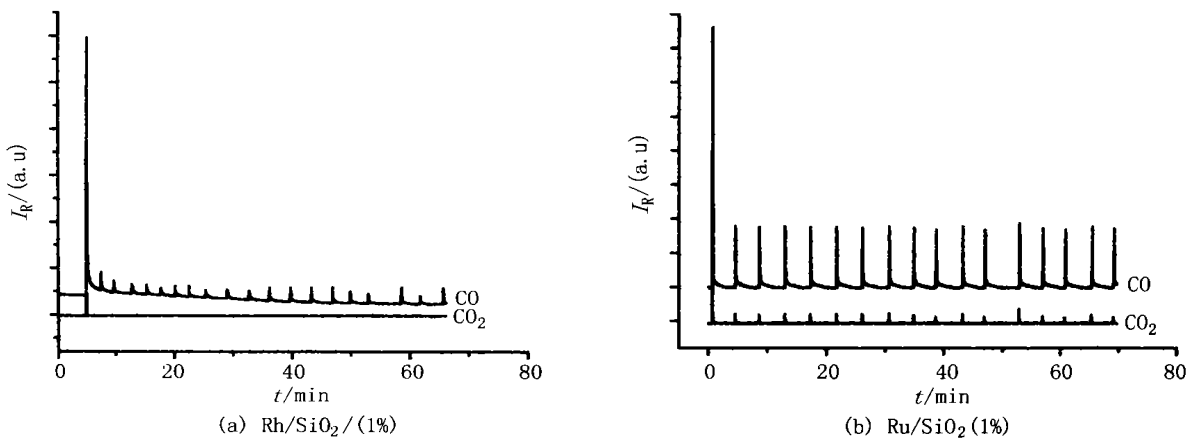


图 8 700 °C 下 CH₄ 在 H₂ 预还原的 Rh/SiO₂ (a) 和 Ru/SiO₂ (b) 催化剂上脉冲反应所生成的 CO 和 CO₂

Fig. 8 CO and CO₂ produced by pulsing CH₄ at 700 °C over Rh/SiO₂ (a) and Ru/SiO₂ (b) catalysts pretreated with H₂

TR-FTIR 实验结果已表明, 经 900 °C 焙烧后的 Rh/γ-Al₂O₃ 其 POM 反应行为明显不同于较低温度 (< 600 °C) 下焙烧的 Rh/γ-Al₂O₃ 催化剂. 由于 Rh/γ-Al₂O₃ 样品在激光照射下出现很强的荧光, 我们未能获得该催化剂在 POM 反应条件下的原位显微 Raman 光谱. 为了获得 POM 反应条件下 Rh/γ-Al₂O₃ 上 Rh 物种价态的有关信息, 我们以 CO 为探针分子, 对 900 °C 焙烧并经 CH₄/O₂/Ar 混合气预处理后的 Rh/γ-Al₂O₃ (1%) 上 Rh 物种的价态进行了表征, 并与 H₂ 还原和 O₂ 预氧化的催化剂上 CO 吸附的 IR 光谱进行了比较, 所得结果示于图 9 (见第 248 页). 由图 9 可见, 在 H₂ 还原的 Rh/γ-Al₂O₃ 上可检测到线式(2

040 cm^{-1}) 和桥式($1\ 810\ \text{cm}^{-1}$) CO 吸附态(图 9a), 在 H_2 还原并经 $100\ ^\circ\text{C}$ O_2 预氧化(图 9b) 或 $500\sim 600\ ^\circ\text{C}$ $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ 混合气预处理(图 9d, e) 后的 $\text{Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上除了线式和桥式吸附态外, 还检测到可归属为吸附于 Rh^+ 中心上的 CO 物种的 IR 谱峰($2\ 014, 2\ 086\ \text{cm}^{-1}$)^[16-19]. 这一结果表明, 在 POM 反应条件下, $900\ ^\circ\text{C}$ 焙烧后的 $\text{Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂表面含有较多部分氧化的 Rh^+ 物种, 因此反应条件下催化剂表面氧物种浓度的差异也是导致不同焙烧温度的 $\text{Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上 POM 反应机理不同的主要原因之一. 其本质可能源于高温($900\ ^\circ\text{C}$) 焙烧的催化剂中 Al_2O_3 与 Rh 物种间存在着较强的相互作用, 从而降低了 Rh 物种的可还原性^[20, 21].

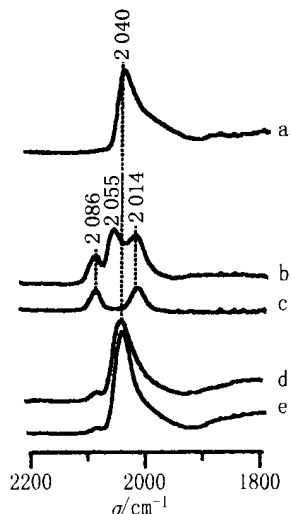


图 9 $100\ ^\circ\text{C}$ 下 CO 在经 $900\ ^\circ\text{C}$ 焙烧后的 $\text{Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1%) 上吸附的 IR 光谱

Fig. 9 IR spectra of coadsorption at $100\ ^\circ\text{C}$ over $\text{Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1%) calcined at $900\ ^\circ\text{C}$

a. 经 $600\ ^\circ\text{C}$ H_2 预还原; b. 经 $600\ ^\circ\text{C}$ H_2 预还原随后在 $100\ ^\circ\text{C}$ 下用 O_2 ($120\ \mu\text{L}$) 氧化; c. 样品 b 在 $100\ ^\circ\text{C}$ 下用 O_2 ($120\ \mu\text{L}$) 氧化; d. 经 $500\ ^\circ\text{C}$ $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ (2/1/45) 混合气预处理; e. 经 $600\ ^\circ\text{C}$ $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ (2/1/45) 混合气预处理

参考文献:

- [1] Prettre M, Eichner C, Perrin M. Catalytic oxidation of methane to carbon monoxide and hydrogen[J]. *Trans Faraday Soc*, 1946, **42**: 335-340.
- [2] 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.
- [3] 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.
- [4] Hickman D A, Schmidt L D. Synthesis gas formation by direct oxidation of methane over Pt monoliths[J]. *J Catal*, 1992, **138**: 267-282.
- [5] Hickman D A, Hauptfear E A, Schmidt L D. Synthesis gas formation by direct oxidation of methane over Rh monoliths[J]. *Catal Lett*, 1993, **17**: 223-237.
- [6] Mallens E P J, Hoebink J H B J, Marin G B. An investigation on the reaction mechanism for the partial oxidation of methane to synthesis gas over platinum[J]. *Catal Lett*, 1995, **33**: 291-304.
- [7] Mallens E P J, Hoebink J H B J, Marin G B. The reaction mechanism of the partial oxidation of methane to synthesis gas: A transient kinetic study over rhodium and a comparison with platinum[J]. *J Catal*, 1997, **167**: 43-56.
- [8] Hofstad H K, Hoebink J H B J, Holmen A, et al. Partial oxidation of methane to synthesis gas over rhodium catalysts[J]. *Catal Today*, 1998, **40**: 157-170.
- [9] Buyevskaya O V, Wolf D, Bearns M. Rhodium-catalyzed partial oxidation of methane to CO and H_2 transient studies on its mechanism[J]. *Catal Lett*, 1994, **29**: 249-260.
- [10] Buyevskaya O V, Walter K, Wolf D, et al. Primary reaction steps and active surface sites in the rhodium-catalyzed partial oxidation of methane to CO and H_2 [J]. *Catal Lett*, 1996, **38**: 81-88.

- [11] Fathi M, Monnet F, Schuurman Y, *et al.* Reactive oxygen species on platinum gauzes during partial oxidation of methane into synthesis gas[J]. *J Catal*, 2000, **190**: 439-445.
- [12] Soick M, Buyesvkaya O, H^Lhenberger M, *et al.* Partial oxidation of methane to synthesis gas over Pt/MgO-Kⁱnetic of surface processes[J]. *Catal Today*, 1996, **32**: 163-169.
- [13] Soick M, Wolf D, Bearn M. Determination of kinetic parameters for complex heterogeneous catalytic reactions by numerical evaluation of TAP experiments[J]. *Chem Eng Sci*, 2000, **55**: 2875-2882.
- [14] Wang D, Dewaele C, De Groote A M, *et al.* Reaction mechanism and role of the support in the partial oxidation of methane on Rh/Al₂O₃[J]. *J Catal*, 1996, **159**: 418-426.
- [15] 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.
- [16] Yates J T, Jr Duncan T M, Vaughan R W. Infrared spectroscopic study of activated surface processes: CO chemisorption on supported Rh[J]. *J Chem Phys*, 1979, **71**: 3908-3915.
- [17] Solymosi F, P sztor M. An infrared study of the influence of CO chemisorption on the topology of supported rhodium[J]. *J Phys Chem*, 1985, **89**: 4789-4793.
- [18] Zaki M I, Kunzmann G, Gates B C, *et al.* Highly dispersed rhodium on alumina catalysts: Influence of the atmosphere on the state and dispersion of rhodium[J]. *J Phys Chem*, 1987, **91**: 1486-1493.
- [19] Rice C W, Worley S D, Curtis C W, *et al.* The oxidation state of dispersed Rh on Al₂O₃[J]. *J Chem Phys*, 1981, **74**: 6487-6497.
- [20] Yao H C, Japar S, Shelef M. Surface interactions in the system Rh/ Al₂O₃[J]. *J Catal*, 1977, **50**: 407-418.
- [21] Wong C, McCabe R W. Effects of high-temperature oxidation and reduction on the structure and activity of Rh/Al₂O₃ and Rh/ SiO₂ catalysts[J]. *J Catal*, 1989, **119**: 47-64.

Characterization of Reaction Mechanism of Methane Partial Oxidation to Syngas Using *in situ* Time-resolved FTIR and Microprobe Raman Spectroscopies

WAN Hui-lin, WENG Wei-zheng

(State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry and Institute of Physical Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: *In situ* time-resolved FTIR and *in situ* microprobe Raman spectroscopies were used to characterize the reaction mechanisms of partial oxidation of methane (POM) to syngas over SiO₂ and γ-Al₂O₃ supported rhodium and ruthenium catalysts. The experiments of CH₄ pulse-MS and TPR characterization on the catalysts, as well as the *in situ* FTIR spectroscopic study using CO the probe the oxidation state of Rh species over the catalysts were performed. It is found that direct oxidation of CH₄ to syngas is the main pathway of POM reaction over H₂-reduced Rh/SiO₂ catalyst, while the combustion-reforming scheme is the dominant pathway of syngas formation over Ru/ γ-Al₂O₃ and Ru/ SiO₂ catalysts. The significant difference in the reaction schemes of POM to syngas over Rh/SiO₂ and Ru/ SiO₂ or Ru/ γ-Al₂O₃ catalysts can 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. The mechanisms of POM reaction over Rh/ γ-Al₂O₃ depend on the calcination temperature of the catalyst. Over the Rh/ γ-Al₂O₃ calcined at the temperature lower than 600 °C, CO is the primary product of POM reaction, while over the catalyst calcined at 900 °C, CO₂ is the primary product. It is found that, under the POM reaction condition, the surface of the catalyst calcined at 900 °C contains more partially oxidized Rh⁺ species as compared to the catalyst calcined at the temperature lower than 600 °C.

The strong interaction between Al_2O_3 and Rh as a result of high temperature calcination, which decreased the reducibility of the Rh species in the former catalyst, is believed to be responsible for the difference in the mechanisms of POM reaction over the Rh/ γ - Al_2O_3 catalysts calcined at different temperature.

Keywords: methane; partial oxidation; synthesis gas; reaction mechanism; *in situ* (time-resolved) FTIR; *in situ* microprobe Raman; Rh/ SiO_2 ; Ru/ SiO_2 ; Ru/ γ - Al_2O_3

~ ~ ~ ~ ~

(上接第 242 页)

Organic Nanoarchitecture via Supramolecular Assembly

SHEN Jiacong, SUN Junqi, ZHANG Xi

(Key Lab of supramolecular Structure and Material, College of Chemistry,
Jilin University, Changchun 130023, China)

Abstract: The fact that molecular aggregates fall in the size range of 1–100 nm makes it a good candidate for nanoarchitectures and fabrication of nanodevices. Based mainly on our own research work, nanoarchitectures with controllable compositions and structures can be obtained by using layer-by-layer assembly and interfacial assembly techniques. These nanoarchitectures are the basis for fabrication of nanodevices. It is anticipated that these supramolecular assembly techniques involved will provide a way which can lead from nanoarchitectures to functional assemblies.

Keywords: Nanoarchitecture; Supramolecular assembly; Layer-by-layer assembly; interfacial assembly; molecular assembly; surface patterning; Nanodevice