

Rh/SiO₂ 催化剂上甲烷部分氧化制合成气的反应机理

温在恭, 李 虎, 翁维正^a, 夏文生, 黄传敬, 万惠霖^b

厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室, 醇醚酯化工清洁生产国家工程实验室, 化学化工学院化学系, 福建厦门 361005

摘要: 采用原位 Raman 光谱技术, 在原料气中的 O₂ 未完全耗尽的条件下, 对 CH₄ 部分氧化制合成气反应的 Rh/SiO₂ 催化剂床层前部贵金属物种的化学态以及由 CH₄ 解离所生成的碳物种进行了表征. 在此基础上采用脉冲反应和同位素示踪技术, 比较了 CH₄ 的部分氧化及其与 H₂O 和 CO₂ 的重整等反应对催化剂床层氧化区内 CO 和 H₂ 生成的相对贡献, 并将实验结果与 Raman 光谱表征结果进行了关联. 结果表明, 在 600 °C 下将还原后的 4% Rh/SiO₂ 催化剂切入 CH₄:O₂:Ar = 2:1:45 原料气, 催化剂床层前部未检测到铑氧化物的 Raman 谱峰, 但可清晰检测到源于 CH₄ 解离的碳物种; 在 700 °C 和接触时间小于 1 ms 的条件下, 催化剂床层的氧化区内已有大量 CO 和 H₂ 生成, 在相同的实验条件下, CH₄ 与 H₂O 或 CO₂ 重整反应对氧化区内合成气生成的贡献则很小; 以 CH₄:¹⁶O₂:H₂¹⁸O:He = 2:1:2:95 为原料气的同位素示踪实验结果表明, 在原料气中 ¹⁶O₂ 未完全耗尽的情况下, 反应产物中 C¹⁶O 的含量占 CO 生成总量的 92.3%, 表明 CO 主要来自 CH₄ 的部分氧化反应. 上述结果均表明, 在 O₂ 存在下 Rh/SiO₂ 催化剂上 CO 和 H₂ 可以通过 CH₄ 直接解离和部分氧化机理生成.

关键词: 铑; 甲烷部分氧化; 合成气; 脉冲反应; 原位拉曼光谱; 同位素示踪

中图分类号: O643 **文献标识码:** A

收稿日期: 2012-02-04. 接受日期: 2012-03-20.

^a通讯联系人. 电话: (0592)2186569; 传真: (0592)2185192; 电子信箱: wzweng@xmu.edu.cn

^b通讯联系人. 电话: (0592)2186569; 传真: (0592)2185192; 电子信箱: hlwan@xmu.edu.cn

基金来源: 国家重点基础研究发展计划 (973 计划, 2010CB732303); 国家自然科学基金 (20873111, 20923004, 21033006); 教育部创新团队项目 (IRT1036); 福建省重大科技专项 (2009HZ0002-1).

Reaction Mechanism for Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas over Rh/SiO₂ Catalyst

WEN Zaigong, LI Hu, WENG Weizheng^a, XIA Wensheng, HUANG Chuanjing, WAN Huilin^b

State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, National Engineering Laboratory for Green Chemical Productions of Alcohols, Ethers and Esters, Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China

Abstract: The partial oxidation of methane (POM) for the production of synthesis gas over Rh/SiO₂ catalyst was investigated by in situ Raman spectroscopy characterization, continuous flowing and pulse reaction evaluation focusing on the reaction mechanism of synthesis gas formation in the oxidation zone, i.e., the catalyst zone where O₂ is still available in gas phase. It was found that when a flow of CH₄:O₂:Ar = 2:1:45 at 600 °C was passed through the pre-reduced 4% Rh/SiO₂ catalyst, no bands associated with rhodium oxide could be detected on the catalyst by Raman spectroscopy. While Raman bands related to carbon species that originated from methane dissociation could be detected at the catalyst oxidation zone under working conditions. The results of pulse reaction of POM as well as steam reforming and CO₂ reforming of methane at 700 °C with a contact time less than 1 ms over the catalyst indicate that the formation of CO and H₂ is mainly resulted from the direct partial oxidation of CH₄ while the steam reforming and CO₂ reforming reactions play only a minor role in the oxidation zone of the catalyst bed. The pulse reaction with an isotopic gas mixture of CH₄:¹⁶O₂:H₂¹⁸O:He = 2:1:2:95 over the Rh/SiO₂ catalyst further indicated that the C¹⁶O percentage was higher than 92% of the total CO produced in the reaction. Based on these results, the conclusion, that the major reaction responsible for synthesis gas formation in the oxidation zone of Rh/SiO₂ catalyst bed is the pyrolysis of methane on reduced rhodium sites to form hydrogen and carbon adspecies followed by the coupling of two surface hydrogen atoms to H₂ and partial oxidation of surface carbon species to CO, is suggested.

Key words: rhodium; partial oxidation of methane; synthesis gas; pulse reaction; in situ Raman spectroscopy; isotope tracing

Received 4 February 2012. Accepted 20 March 2012.

^aCorresponding author. Tel: +86-592-2186569; Fax: +86-592-2185192; E-mail: wzwen@xmu.edu.cn

^bCorresponding author. Tel: +86-592-2186569; Fax: +86-592-2185192; E-mail: hlwan@xmu.edu.cn

This work was supported by the National Basic Research Program of China (973 program, 2010CB732303), the National Natural Science Foundation of China (20873111, 20923004, 21033006), the Program for Innovative Research Team of the Ministry of Education of China (IRT1036), and the Key Scientific Project of Fujian Province (2009HZ0002-1).

CH₄ 制合成气是天然气间接转化过程的关键步骤, 长期以来主要采用水蒸气重整来实现 (CH₄ + H₂O → CO + 3H₂, ΔH₂₉₈⁰ = 206 kJ/mol)^[1]. 由于该过程能耗和水耗高, 降低了过程的整体效益, 多年来除了不断对现有工艺过程进行优化外, 人们一直希望能开发出新的合成气生产路线. 与传统 CH₄ 水蒸气重整反应相比, CH₄ 部分氧化 (POM) 制合成气 (CH₄ + 1/2O₂ → CO + 2H₂, ΔH₂₉₈⁰ = -38 kJ/mol) 是温和的放热反应, 反应效率高, 且生成合成气的 H₂/CO 比接近 2, 可直接用于甲醇合成和费-托合成等过程, 因而具有良好的应用前景, 近年来备受关注^[2~7].

POM 反应机理一直是人们十分关注的焦点之一^[8~12]. 自 20 世纪 90 年代以来, 人们采用多种实验技术对 POM 反应进行了大量研究, 其中大多数工作是在负载型 VIII 族金属催化剂体系进行的. 然而到目前为止, 人们对于负载型金属催化剂上 POM 反应的机理究竟是以燃烧-重整, 还是以直接氧化为主仍未达成共识^[13~23]. 这两种机理的主要差异在于原料气中 O₂ 未耗尽时催化剂床层前部发生的反应不同. 因此, 表征催化剂床层氧化区内发生的反应对探明 POM 反应机理至关重要.

本文首先采用原位 Raman 光谱技术, 对 POM 反应条件下的 Rh/SiO₂ 催化剂床层前部贵金属物种的化学态以及由 CH₄ 解离所生成的碳物种进行了表征; 在此基础上, 采用脉冲反应和同位素示踪技术, 在 700 °C 和毫秒级接触时间的实验条件下, 考察了 CH₄ 部分氧化以及 CH₄ 与 H₂O 和 CO₂ 重整等反应对催化剂床层氧化区内合成气生成的相对贡献, 为探明相关催化剂上 POM 反应机理提供更为直接的实验证据.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

采用常规浸渍法制备 Rh/SiO₂ 催化剂. 经 20% 硝酸洗涤后的 SiO₂ 载体 (40~60 目, Sigma-Aldrich)

先在 110 °C 干燥 2 h, 冷却至室温后, 将其浸渍于计量的 RhCl₃·nH₂O (昆明铂锐金属材料有限公司) 水溶液中, 于室温放置 24 h 后, 在 110 °C 烘干, 在 600 °C 焙烧 4 h. 用于脉冲反应前, Rh/SiO₂ 催化剂先用 10 倍质量 SiO₂ 稀释, 并研磨成细粉, 经压片、粉碎后筛取约 200 目颗粒备用. 催化剂中 Rh 载量为 4%.

1.2 催化剂的表征

催化剂的比表面积采用 BET 方法在 Micromeritics Tristar 3000 型物理吸附仪上测定. Rh/SiO₂ 催化剂用量约 200 mg, 以 N₂ 为吸附质, 于 -196 °C 进行实验. 在吸附 N₂ 之前, 样品先在 300 °C 抽空处理 0.5 h, 然后在 120 °C 继续抽空 2 h.

Rh/SiO₂ 催化剂的金属分散度在 Micromeritics ASAP 2010 型化学吸附仪上测定. 样品用量约 1 g. 样品先在 H₂:Ar = 5:95 (体积比, 下同) 的混合气中升温至 600 °C 还原 0.5 h, 然后降至 450 °C 抽空 0.5 h, 最后在真空下降温至 50 °C 进行 O₂ 吸附. 根据测得的 O₂ 化学吸附量, 按 $D(\text{Rh}) = (100VnM)/(22414mw)$ 计算 Rh 的分散度. 式中 V 为被化学吸附的 O₂ 在标态下的体积 (cm³), n 为吸附的化学计量 (对 O₂ 吸附, $n = 2$), m 为样品质量 (g), w 为样品中 Rh 的质量分数 (%), M 为 Rh 的原子量. 吸附了 O₂ 的样品再于 50 °C 下进行 H₂-O₂ 滴定, 根据 H₂ 的消耗量, 按 H:Rh = 3 的比例计算 Rh 的分散度.

Rh/SiO₂ 催化剂的透射电镜 (TEM) 表征在 Philips FEI Tecnai 30 型透射电镜上进行, 加速电压 300 kV. 测试前催化剂先在 H₂:Ar = 5:95 气流中以 10 °C/min 升至 600 °C 还原 0.5 h (记为还原后的样品); 将还原后的样品在 700 °C 下切入 CH₄:O₂:Ar = 2:1:97 混合气流中反应 2 h (记为反应后的催化剂样品). 上述两样品经研磨和超声分散 (乙醇为分散剂) 后, 用喷有碳膜的铜网捞取悬浮液制样.

Rh/SiO₂ 催化剂的原位 Raman 光谱表征在配备有 Leica 显微系统 (Leica PL Fluotar 50× 物镜) 和 CCD 检测器的 Renishaw UV-Vis 1000 型显微拉曼

光谱仪上进行. 采用自行研制的原位 Raman 样品池^[24], 以 514.5 nm 激光为激发光源, 聚焦于催化剂床层的最前部, 激光光斑的直径约 3 μm, 样品表面的激光功率约为 5 mW, 光谱分辨率为 4 cm⁻¹. 实验前, Rh/SiO₂ 催化剂先在 600 °C 下用 H₂:Ar = 5:95 混合气还原 0.5 h, 再于相同温度下分别切换为 O₂ 或 CH₄:O₂:Ar = 2:1:45 气流 (20 ml/min), 摄取氧化态和 POM 反应条件下 Rh/SiO₂ 催化剂的 Raman 光谱.

1.3 催化剂的评价

分别采用连续流动和脉冲反应技术对 Rh/SiO₂ 催化剂上 POM 反应性能进行评价. 另外, 还采用脉冲反应技术对催化剂上 CH₄ 水蒸气或 CO₂ 重整反应性能进行了考察. 连续流动反应在内径约 5 mm 的固定床石英微型反应器中进行, 由自制的管式电炉加热, 控温热电偶紧贴于石英管外部, 其测温端与催化剂床层前部对齐. 连续流动 POM 反应的催化剂用量为 15.0 mg, 催化剂先在 H₂ 气流中升至 600 °C 还原 0.5 h, 于 H₂ 气氛下降至室温后切换成 CH₄:O₂:Ar 混合气 (CH₄:O₂:Ar = 2:1:97, SV = 2.0 × 10⁵ ml/(g·h)), 再以 10 °C/min 升至特定温度点恒温, 并对反应尾气进行采样分析.

脉冲反应在内径约为 1 mm 的固定床石英微型反应器中进行, 由自制的微型电炉加热, 控温热电偶置于石英管外部. POM 反应的原料气为 CH₄:O₂:Ar = 2:1:97; CH₄ 水蒸气重整, CO₂ 重整和二者同时重整反应的原料气分别为 CH₄:H₂O:Ar = 2:2:96, CH₄:CO₂:Ar = 1.8:0.5:97.7 和 CH₄:H₂O:CO₂:Ar = 1.8:1.8:0.5:95.9. 为了考察 CH₄ 的水蒸气重整反应对氧化区内 CO 生成的贡献, 还采用脉冲反应技术, 用同位素示踪的 CH₄:¹⁶O₂:H₂¹⁸O:He = 2:1:2:95 混合气对反应的情况进行了考察. 脉冲反应以高纯 Ar (99.999%, Linde) 或高纯 He (99.999%, Linde) 为载气, 载气经 401 脱氧剂 (中国科学院大连化物所) 除 O₂. 反应前催化剂 (0.5~1.5 mg) 先在 H₂:Ar 气流中升温至 600 °C 还原 0.5 h, 经 Ar 或 He 气流吹扫后升温至 700 °C, 再由 120 ml/min 的 Ar 或 He 气流将反应混合气脉冲 (0.56 ml) 带入催化剂床层.

反应尾气由备有碳分子筛柱 (TDX-02)、TCD 检测器、CO_x 加氢转化炉和 FID 检测器的上海海欣 GC-950 型气相色谱仪或由 Hiden QIC-20 型四级质谱仪在线分析. 以色谱仪检测时, 取 3 次脉冲实验

的平均值用于计算反应的转化率和选择性. 通过标准气测得原料气和反应尾气中各组分的校正因子 (f_i), 并以此计算出各组分的摩尔浓度 ($C_i = A_i f_i$, A_i 为相关组分的色谱峰面积). 原料气的转化率 ($X(\text{CH}_4)$, $X(\text{O}_2)$) 和产物的选择性 ($S(\text{CO})$, $S(\text{H}_2)$) 的计算公式如下:

$$X(\text{CH}_4) = (A(\text{CO})f(\text{CO}) + A(\text{CO}_2)f(\text{CO}_2)) / (A(\text{CO})f(\text{CO}) + A(\text{CO}_2)f(\text{CO}_2) + A(\text{CH}_4)f(\text{CH}_4))$$

$$X(\text{O}_2) = (C_0(\text{O}_2) - A(\text{O}_2)f(\text{O}_2)) / C_0(\text{O}_2)$$

$$S(\text{CO}) = A(\text{CO})f(\text{CO}) / (A(\text{CO})f(\text{CO}) + A(\text{CO}_2)f(\text{CO}_2))$$

$$S(\text{H}_2) = A(\text{H}_2)f(\text{H}_2) / 2(A(\text{CO})f(\text{CO}) + A(\text{CO}_2)f(\text{CO}_2))$$

H₂O 的浓度 ($C(\text{H}_2\text{O})$) 通过氧平衡计算:

$$C(\text{H}_2\text{O}) = 2(C_0(\text{O}_2) - C(\text{O}_2) - C(\text{CO}_2)) - C(\text{CO})$$

上式中 $C_0(\text{O}_2)$ 为原料气中 O₂ 的浓度. 脉冲反应的碳平衡值均在 95% 以上.

以质谱仪检测时, 取 5 次脉冲实验的平均值用于计算反应尾气中 ¹⁶O 和 ¹⁸O 标记的 CO_x 的分布情况. 通过标准气测得反应尾气中各组分的校正因子 (f_j), 并以此计算出各组分的摩尔浓度 ($C_j = A_j f_j$, A_j 为相关组分的质谱峰面积). 计算时假设 C¹⁶O 和 C¹⁸O 的校正因子相等, C¹⁶O₂, C¹⁶O¹⁸O 和 C¹⁸O₂ 的校正因子也相等.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的比表面积、Rh 分散度及其粒径

表 1 为 Rh/SiO₂ 催化剂和不同 SiO₂ 样品的比表面积和 Rh 分散度以及根据分散度计算的 Rh 平均粒径. 由表可见, 催化剂的比表面积与同温度下焙烧的 SiO₂ 相近. 由 O₂ 化学吸附和 H₂-O₂ 滴定所测的 Rh 分散度数值基本相符, 均约为 23%.

表 1 Rh/SiO₂ 催化剂和不同 SiO₂ 样品的比表面积, Rh 分散度和平均粒径

Table 1 Specific surface area, Rh dispersion and average Rh particle size of Rh/SiO₂ catalyst and different SiO₂ samples

Sample	Surface area (m ² /g)	Rh dispersion (%)		Particle size (nm)
		O ₂	H ₂ -O ₂ titration	
SiO ₂	434	—	—	—
SiO ₂ ^a	403	—	—	—
Rh/SiO ₂	402	23.1	22.5	4.7 ^b

^aCalculated at 600 °C for 4 h.

^bCalculated using the Rh dispersion datum of O₂ chemisorption.

图 1 为 Rh/SiO₂ 催化剂的 TEM 照片. 由图可见, 经 600 °C 通 H₂:Ar = 5:95 混合气预还原后, Rh/SiO₂ 催化剂上 Rh 的平均粒径为 4.2 nm 左右, 与

O₂ 化学吸附结果基本一致. 还可以看出, 经 700 °C 通 CH₄:O₂:Ar = 2:1:97 反应 2 h 后, 催化剂上 Rh 的粒径没有明显增大.

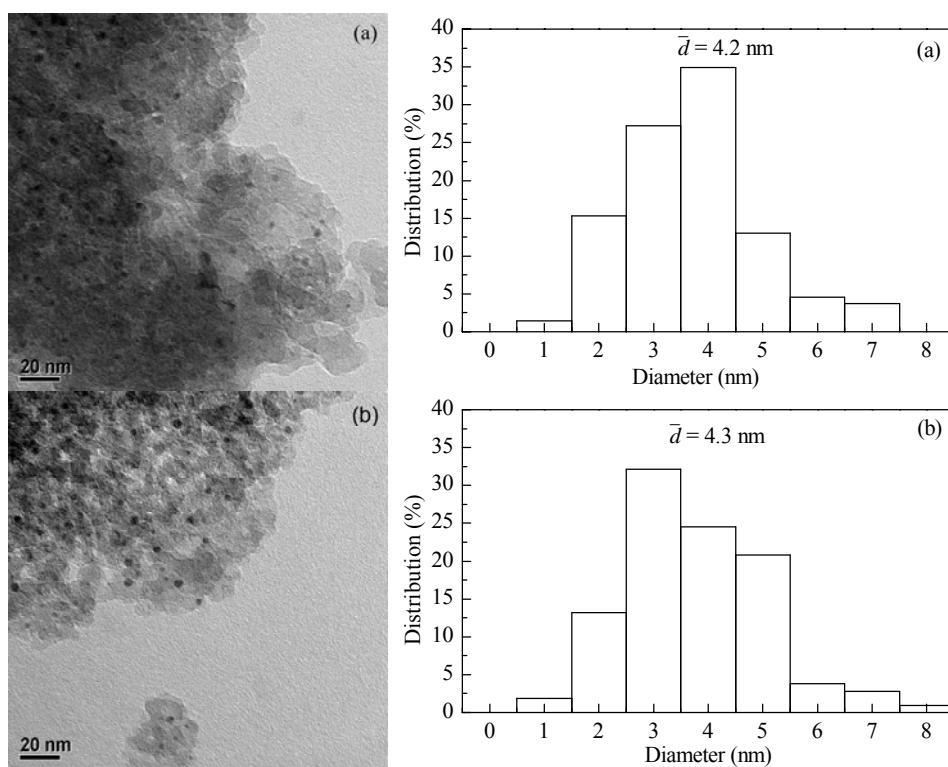


图 1 Rh/SiO₂ 催化剂的 TEM 照片和 Rh 粒径分布

Fig. 1. TEM images and Rh particle size distribution of Rh/SiO₂ catalyst. (a) After reduction with H₂:Ar = 5:95 at 600 °C for 0.5 h; (b) After POM reaction at 700 °C for 2 h.

2.2 O₂, H₂-Ar 和 CH₄-O₂-Ar 气氛下 Rh/SiO₂ 催化剂的原位 Raman 结果

采用原位 Raman 光谱技术对 600 °C 下 POM 反应气氛 (CH₄:O₂:Ar = 2:1:45) 中的催化剂进行了表征. 首先对 H₂:Ar = 5:95 和 O₂ 气氛中的 Rh/SiO₂ 催化剂进行了原位 Raman 光谱表征, 以正确指认 POM 反应气氛中催化剂上 Rh 物种的 Raman 光谱. O₂ 气氛中, 在 Rh/SiO₂ 催化剂上可以检测到位于 525 cm⁻¹ 的 Raman 谱峰 (见图 2), 可归属为无定形 Rh₂O₃ 的 Rh-O 伸缩振动^[25]. 将氧化后的催化剂于 600 °C 下切入 H₂:Ar 混合气后, 该特征峰消失, 只能检测到 SiO₂ 载体的骨架振动峰. 当还原后的催化剂于 600 °C 下切入 CH₄:O₂:Ar 混合气后, 即使在原料气中 O₂ 未耗尽的催化剂床层前部 (氧化区) 也未能检测到与 Rh 氧化物相关的 Raman 谱峰. 这说明在 POM 反应条件下, Rh/SiO₂ 催化剂床层上的 Rh 物种

主要处于还原态. 反应约 0.5 h 后, 在催化剂床层前部 (氧化区) 可清晰检测出位于 1333 和 1580 cm⁻¹ 的积碳谱峰. 这表明 CH₄ 在还原态的 Rh 金属表面上发生了解离.

2.3 催化剂的催化性能

2.3.1 不同温度下 Rh/SiO₂ 催化剂上 POM 反应性能

表 2 列出了经 600 °C 下 H₂ 预还原后的 Rh/SiO₂ 催化剂在不同温度下的 POM 反应性能. 由表可见, 当低于 200 °C 时, CH₄ 几乎不转化. 在 250~340 °C 间, 原料气中的 O₂ 未完全转化; 但在反应尾气中能检测到 CO₂, 表明在该温度范围内发生的是 CH₄ 燃烧反应. 当温度升至 350 °C 时, 原料气中的 O₂ 接近完全转化, 反应尾气中已有少量 CO 和 H₂ 生成, 表明 POM 反应已经起燃. 随着温度的进一步升高, CH₄ 转化率和合成气选择性均快速上升;

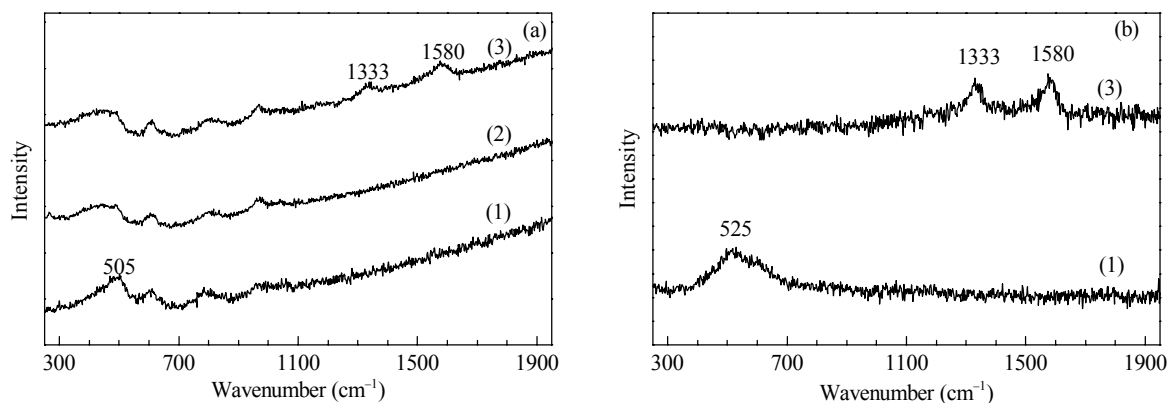
图 2 Rh/SiO₂ 催化剂的原位 Raman 谱

Fig. 2. Raman spectra of Rh/SiO₂ catalyst recorded at 600 °C under O₂ (1), H₂:Ar = 5:95 (2), and CH₄:O₂:Ar = 2:1:45 (3) flows. (a) Original spectra; (b) All the spectra related with SiO₂ were subtracted. Before switching to O₂ or CH₄:O₂:Ar, the catalyst was reduced with H₂:Ar at 600 °C for 0.5 h. All the Raman spectra were taken on the catalyst at the entrance of the catalyst bed.

表 2 不同温度下 Rh/SiO₂ 催化剂上 POM 反应性能Table 2 Reaction performance of POM over Rh/SiO₂ at different temperatures

Furnace temperature (°C)	Conversion (%)		Selectivity (%)			H ₂ :CO
	CH ₄	O ₂	CO	H ₂	CO ₂	
200	0.0	0.0	—	—	—	—
250	1.0	4.9	0.0	0.0	100	0.0
300	6.0	32.0	0.0	0.0	100	0.0
340	18.9	94.0	0.0	0.0	100	0.0
350	20.5	99.3	4.2	4.5	95.8	2.1
360	21.7	99.7	11.1	13.7	88.9	2.5
400	28.4	100	34.5	41.5	65.5	2.4
450	40.9	100	59.4	73.8	40.6	2.5
500	56.4	100	74.7	90.2	25.3	2.4
550	71.3	100	88.9	93.7	11.1	2.1
600	82.0	100	97.6	95.1	2.4	1.9

Reaction conditions: CH₄:O₂:Ar = 2:1:97, 15.0 mg catalyst, S.V. = 2 × 10⁵ ml/(h·g), data collected after 20 min on stream. POM—partial oxidation of methane.

600 °C 时, 甲烷转化率已达 82.0%, CO 和 H₂ 的选择性分别为 97.6% 和 95.1%, 表明在该温度下 POM 反应已占主导地位。

2.3.2 不同催化剂装量的 Rh/SiO₂ 床层上 POM 和重整性能的脉冲反应

为了探明 Rh/SiO₂ 床层氧化区内合成气生成的途径, 我们进一步采用脉冲实验技术考察了 CH₄:O₂:Ar = 2:1:97 混合气在不同催化剂装量的 Rh/SiO₂ 床层上的反应情况, 结果示于图 3。由图 3(a) 可见, 当催化剂装量小于 1.50 mg (床层长度约 3 mm) 时, 原料气中的 O₂ 未完全转化。因此可以认为, 图 3(a) 所示的实验结果代表了 CH₄-O₂ 混合气

在 Rh/SiO₂ 床层氧化区内的反应情况。由图 3(b) 可知, 在整个氧化区内 CH₄ 转化率约为 69%, CO 和 H₂ 选择性均高于 84%。而在催化剂装量仅为 0.50 mg (床层长度约 1 mm) 的情况下, 原料气中 O₂ 的转化率只有 65%, 而 CO 和 H₂ 的选择性分别可达 60% 和 37%。这说明即使在 O₂ 存在的情况下, 依然可以生成大量的 CO 和 H₂。还可以看出, 随着 CH₄ 和 O₂ 的消耗, 在氧化区的前部 CO₂, H₂O, CO 和 H₂ 等物种的浓度均呈同相变化趋势, 但 CO₂ 的浓度在整个氧化区内均处于较低的水平且变化幅度不大, 因此可以认为, CO₂ 的重整反应对氧化区内 CO 和 H₂ 生成的贡献很小。在氧化区的后部, 随着 O₂ 的大量消耗, CO 和 H₂ 浓度随床层长度的增加几乎呈直线上升, 但 H₂O 的浓度快速下降。造成氧化区后部 H₂O 浓度下降的原因可能为: (1) 随着催化剂床层长度增加, 原料气中 O₂ 的浓度逐渐降低, 因此在床层后部, CH₄ 的燃烧反应及其部分氧化反应生成的 H₂ 被 O₂ 氧化的几率下降; (2) 氧化区前部生成的 H₂O 与未转化的 CH₄ 在床层后部发生了重整反应, 导致其浓度下降。

为了探明 CH₄ 水蒸气重整和 CO₂ 重整反应对 Rh/SiO₂ 床层氧化区内合成气生成的贡献, 我们进一步考察了 Ar 稀释的 CH₄-H₂O, CH₄-CO₂ 和 CH₄-H₂O-CO₂ 等混合气在不同长度的催化剂床层上的反应情况, 结果示于图 4。由图可见, 无论是 CH₄ 的水蒸气重整、CO₂ 重整还是在水蒸气和 CO₂ 重整同时存在的情况下, CH₄ 的消耗量以及 CO 和 H₂ 的生成

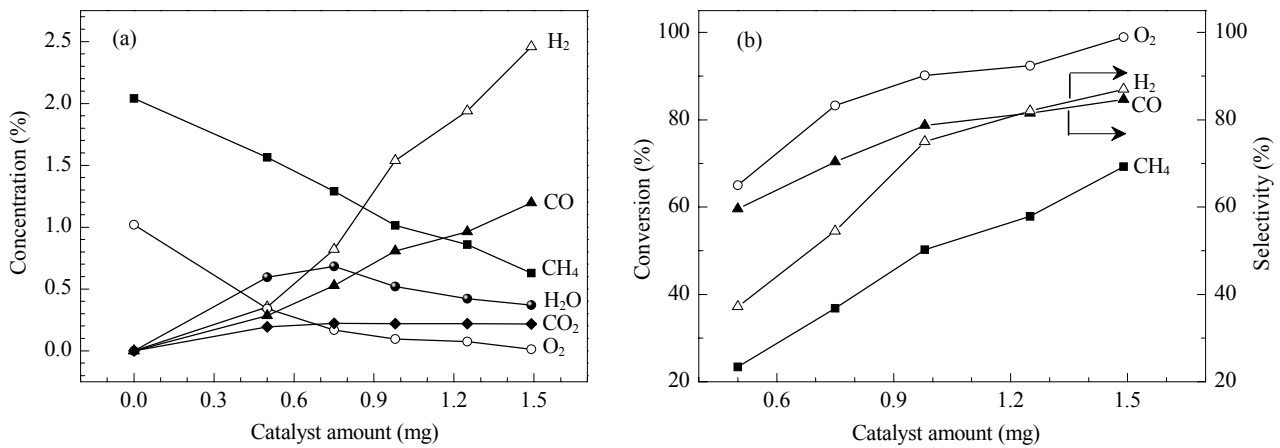


图 3 CH₄:O₂:Ar = 2:1:97 混合气在不同催化剂装量的 Rh/SiO₂ 床层上的脉冲反应结果

Fig. 3. Plots of CH₄, O₂, CO, H₂, CO₂, and H₂O concentrations (a) as a function of catalyst amount along with the corresponding values for CH₄ and O₂ conversion and syngas selectivity (b) for the pulse reaction of CH₄:O₂:Ar = 2:1:97 mixture over Rh/SiO₂ catalyst at 700 °C. Flow rate of Ar = 120 ml/min.

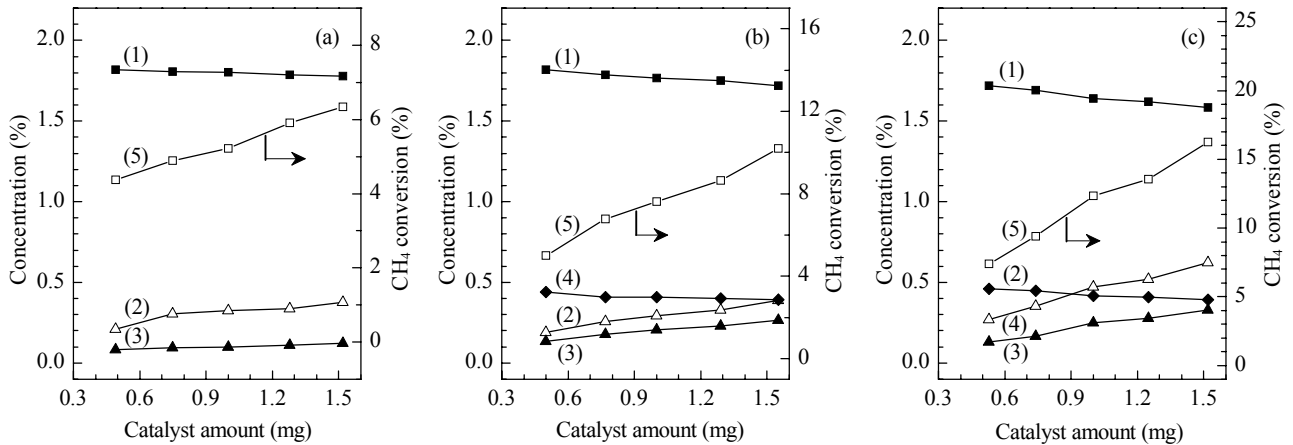


图 4 不同重整混合气在不同催化剂装量的 Rh/SiO₂ 床层上的脉冲反应结果

Fig. 4. Plots of CH₄, CO, H₂ and CO₂ concentrations as a function of catalyst amount along with the corresponding values for CH₄ conversion for the pulse reactions of CH₄:H₂O:Ar = 2:2:96 (a), CH₄:CO₂:Ar = 1.8:0.5:97.7 (b), and CH₄:H₂O:CO₂:Ar = 1.8:1.8:0.5:95.9 (c) mixtures over Rh/SiO₂ at 700 °C. Flow rate of Ar = 120 ml/min. (1) CH₄ concentration; (2) H₂ concentration; (3) CO concentration; (4) CO₂ concentration; (5) CH₄ conversion.

量基本上随床层长度的增加呈线性上升。但在催化剂装量同为 1.50 mg 的床层上, 以 CH₄:O₂:Ar = 2:1:97 为原料时, CH₄ 转化率接近 70% (见图 3(b)); 而水蒸气重整反应的只有 6%, CO₂ 重整反应的也仅 10%, 即使在二者同时存在的情况下, CH₄ 转化率也只有 16%, 均远低于图 3(b) 中的相关数值。由此可见, 在图 3 的实验条件下, CH₄ 与 H₂O 或 CO₂ 的重整反应不是 Rh/SiO₂ 床层氧化区内合成气生成的主要途径。

2.3.3 Rh/SiO₂ 催化剂上 POM 和水蒸气重整反应的同位素示踪

为了更深入地了解 Rh/SiO₂ 催化剂上 POM 的

反应机理, 我们进一步采用 ¹⁶O-¹⁸O 同位素示踪技术考察了 Rh/SiO₂ 床层氧化区内 CO 的生成途径。在 700 °C 下向空管和仅装有 SiO₂ 的反应器脉冲 CH₄:¹⁶O₂:H₂¹⁸O:He = 2:1:2:95 混合气, 只检测到原料气中的 CH₄, ¹⁶O₂ 和 H₂¹⁸O, 未检测到 C¹⁶O, C¹⁸O, C¹⁶O₂, C¹⁶O¹⁸O 和 C¹⁸O₂ 等产物。图 5 为 700 °C 向 Rh/SiO₂ 催化剂床层上脉冲 CH₄:¹⁶O₂:H₂¹⁸O:He = 2:1:2:95 混合气后反应尾气的质谱图及其浓度分布。我们可将 CH₄:¹⁶O₂:H₂¹⁸O:He = 2:1:2:95 混合气看作是甲烷的水蒸气重整 (CH₄:H₂¹⁸O = 2:2) 和部分氧化 (CH₄:¹⁶O₂ = 2:1) 反应的混合气。从上文可知, 在实验条件下, Rh/SiO₂ 催化剂上的 Rh 物种主要处于还

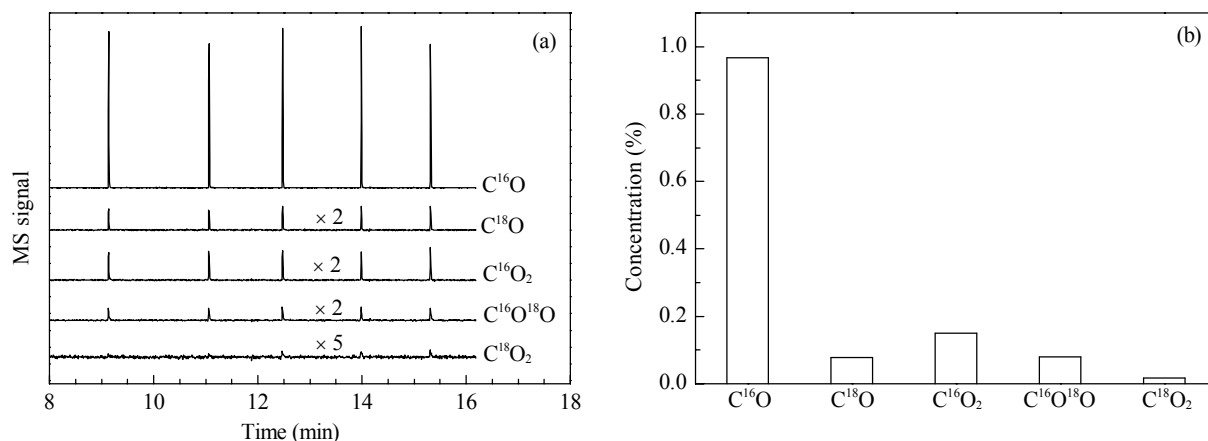


图 5 CH₄:¹⁶O₂:H₂¹⁸O:He = 2:1:2:95 混合气脉冲反应产物中同位素标记 CO 和 CO₂ 的质谱信号及其浓度

Fig. 5. MS signals (a) and concentrations (b) of the isotope labeled CO and CO₂ in the products for the pulse reaction of CH₄:¹⁶O₂:H₂¹⁸O:He = 2:1:2:95 mixture over Rh/SiO₂ catalyst. Reaction conditions: 1.50 mg catalyst, 700 °C, flow rate of He = 120 ml/min.

原态。因此, 反应中的氧源只有 ¹⁶O₂, H₂¹⁸O 和 Si¹⁶O₂, 若 CH₄ 与 H₂O 的重整反应是 CO 生成的主要途径, 所生成的 CO 中应包含大量的 C¹⁸O。然而, 由图 5 可知, 在同时存在 ¹⁶O₂ 和 H₂¹⁸O 的条件下, 反应尾气中 C¹⁶O 的浓度高达 0.97%, 占 CO 产物总量的 92.3%。这表明 CO 主要来源于 CH₄ 与 ¹⁶O₂ 的部分氧化反应。在 CH₄ 的完全氧化产物中, C¹⁶O₂ 也占 CO₂ 产物总量的 60%, 表明 CO₂ 主要来自 CH₄ 及其部分氧化产物 CO 的氧化反应。反应尾气中的少量 C¹⁶O¹⁸O 和 C¹⁸O₂ 可能来自 C¹⁶O 的水气变换以及 C¹⁶O₂ 与 ¹⁸O 同位素标记物之间交换反应^[26-29]。结合 POM 反应条件下催化剂床层氧化区的 Raman 结果可以认为, 700 °C 时, CH₄ 的直接氧化是 Rh/SiO₂ 床层氧化区内合成气生成的主要途径。

3 结论

通过对 POM 反应条件下 Rh/SiO₂ 催化剂床层氧化区的原位 Raman 光谱表征以及该区域内合成气生成途径的脉冲实验和同位素示踪研究, 可以得出以下结论。600 °C 时, CH₄:O₂:Ar = 2:1:97 气氛中的 Rh/SiO₂ 催化剂床层氧化区的 Rh 物种主要处于还原态, 且可清晰检测到源于 CH₄ 解离的碳物种; 在 700 °C 和接触时间小于 1 ms 的条件下, 催化剂床层的氧化区内已有大量 CO 和 H₂ 生成, 而在相同的实验条件下, CH₄ 的 H₂O 或 CO₂ 重整反应对氧化区内合成气生成的贡献很小; 以同位素示踪的原料

气 (CH₄:¹⁶O₂:H₂¹⁸O:He = 2:1:2:95) 的脉冲反应实验进一步证实, Rh/SiO₂ 催化剂床层氧化区内生成的 CO 主要来自 CH₄ 与 ¹⁶O₂ 的部分氧化反应。这些结果均表明, Rh/SiO₂ 催化剂上 POM 反应主要遵循的是直接氧化机理, 即首先发生的是 CH₄ 在还原态的金属表面解离生成表面 H 和碳物种, H 物种直接结合生成 H₂, 碳物种进一步与表面氧物种反应生成 CO。在 O₂ 存在的情况下, 部分 H₂ 和 CO 可被进一步氧化生成 H₂O 和 CO₂。

参 考 文 献

- 1 Rostrup-Nielsen J R. *Catal Today*, 1993, **18**: 305
- 2 Ashcroft A T, Vheetham A K, Green M L H, Vernon P D F. *Nature*, 1991, **352**: 225
- 3 Hickman D A, Schmidt L D. *Science*, 1993, **259**: 343
- 4 York A P E, Xiao T C, Green M L H. *Top Catal*, 2003, **22**: 345
- 5 杨民 (Yang M), Helmut P A P P. *催化学报 (Chin J Catal)*, 2008, **29**: 228
- 6 陈永东, 陈耀强, 梅大江, 张丽娟, 董文萍, 曹红岩, 陈宏, 龚茂初. *催化学报 (Chen Y D, Chen Y Q, Mei D J, Zhang L J, Dong W P, Cao H Y, Chen H, Gong M Ch. Chin J Catal)*, 2008, **29**: 477
- 7 鲁辉, 佟建华, 楚文玲, 杨维慎, 林励吾. *催化学报 (Lu H, Tong J H, Chu W L, Yang W Sh, Lin L W. Chin J Catal)*, 2005, **26**: 683
- 8 Prettre M, Eichner C, Perrin M. *Trans Faraday Soc*, 1946, **42**: 335
- 9 Hickman D A, Schmidt L D. *J Catal*, 1992, **138**: 267
- 10 Hu Y H, Ruckenstein E. *Adv Catal*, 2004, **48**: 297
- 11 Ji H, Feng D, He Y. *J Nat Gas Chem*, 2010, **19**: 575

- 12 Lodeng R, Bjorgum E, Enger B C, Eilertsen J L, Holmen A, Krogh B, Boe I A, Ronnekleiv M, Rytter E. *Top Catal*, 2011, **54**: 873
- 13 Dissanayake D, Rosynek M P, Kharas K C C, Lunsford J H. *J Catal*, 1991, **132**: 117
- 14 Buyevskaya O V, Wolf D, Baerns M. *Catal Lett*, 1994, **29**: 249
- 15 Mallens E P J, Hoebink J H B J, Marin G B. *J Catal*, 1997, **167**: 43
- 16 Hofstad K H, Hoebink J H B J, Holmen A, Marin G B. *Catal Today*, 1998, **40**: 157
- 17 Fathi M, Monnet F, Schuurman Y, Holmen A, Mirodatos C. *J Catal*, 2000, **190**: 439
- 18 Wang D, Dewaele O, de Groot A M, Froment G F. *J Catal*, 1996, **159**: 418
- 19 Weng W Z, Yan Q G, Luo C R, Liao Y Y, Wan H L. *Catal Lett*, 2001, **74**: 37
- 20 Weng W Z, Chen M S, Wan H L. *Chem Rec*, 2002, **2**: 102
- 21 Chin Y H, Iglesia E. *J Phys Chem C*, 2011, **115**: 17845
- 22 Chin Y H, Buda C, Neurock M, Iglesia E. *J Am Chem Soc*, 2011, **133**: 15958
- 23 Chin Y H, Buda C, Neurock M, Iglesia E. *J Catal*, 2011, **283**: 10
- 24 Weng W Z, Pei X Q, Li J M, Luo C R, Liu Y, Lin H Q, Huang C J, Wan H L. *Catal Today*, 2006, **117**: 53
- 25 Tolia A A, Smiley R J, Delgass W N, Takoudis C G, Weaver M J. *J Catal*, 1994, **150**: 56
- 26 Guerrero-Ruiz A, Ferreira-Aparicio P, Bachiller-Baeza M B, Rodriguez-Ramos I. *Catal Today*, 1998, **46**: 99
- 27 Tsuji H, Shishido T, Okamura A, Gao Y Z, Hattori H, Kita H. *J Chem Soc, Faraday Trans*, 1994, **90**: 803
- 28 Guerrero-Ruiz A, Rodriguez-Ramos I. *Heterogeneous Hydrocarbon Oxidation*. Madrid: ACS Symposium Series, 1996. 347
- 29 Tsuji H, Okamura-Yoshida A, Shishido T, Hattori H. *Langmuir*, 2003, **19**: 8793