

① 632-634 甲烷在分子筛上的吸附研究*

李 灿 李国强[✓] 刘中民 辛 勤

(中国科学院大连化学物理研究所催化基础国家重点实验室, 大连 116023)

0623.11

关键词 甲烷吸附、CO吸附、FT-IR、分子筛、表面振动光谱

活化, 氧化偶联

甲烷的活化研究是催化化学乃至化学领域的一大难题, 目前在多相催化领域对甲烷的氧化偶联和选择氧化已进行了广泛的研究, 但对于甲烷活化机理的认识尚很粗浅, 其中一个原因是由于甲烷在化学上非常惰性, 不易吸附在催化剂表面, 在实验上很难获取甲烷与表面相互作用的微观信息. 我们曾为此专门设计了高低温 (130—1000 K) 一体化原位红外池和内循环反应装置, 在低温 (170 K) 下获得了 CeO_2 ^[1,2] 和 MgO ^[3] 上吸附甲烷的红外光谱, 发现甲烷吸附态的形成与催化剂及其表面状态密切相关, 根据与表面作用的程度, 可形成多种吸附态, 当吸附态甲烷与表面作用较强时, 除观察到 U_3 , U_4 振动外, 其红外非活性的 U_1 振动变成红外活性并显著红移, 当吸附态甲烷与表面作用较弱时只观察到与气相甲烷类似的两个振动 U_3 和 U_4 . 为了进一步认识甲烷与酸性表面的作用, 本工作用原位 FT-IR 光谱详细考察了分子筛体系上甲烷的吸附, 发现甲烷吸附时, 不仅与表面氧离子作用, 而且与表面 OH 基和 Lewis 酸中心也有强的相互作用.

1 实 验

红外光谱在 Perkin-Elmer 1800FT-IR 光谱仪上摄取, 分辨率定为 4cm^{-1} , 扫描次数为 4. 将分子筛样品压成自支撑片置于红外池中经加热脱气预处理后在抽空下降到 173K, 并摄取本底的红外光谱, 引入一定压力的 CH_4 , 和/或 CO , 在低温下摄谱, 扣去本底即得红外光谱. CH_4 和 CO 的纯度优于 99.99%, 在实验前又经液氮冷阱净化, 实验详细描述见文献[2].

2 结果与讨论

在高温脱气处理后的丝光沸石和 HZSM-5 上吸附甲烷时给出了相似的光谱, 即在 3008 , 3002 , 2900 , 2890 和 1305cm^{-1} 附近观察到吸附甲烷的特征红外峰, 其中, 3008 和 3002cm^{-1} 归属为 CH_4 的 U_3 模式, 1305cm^{-1} 归属为 U_4 模式, 2900 和 2890cm^{-1} 归属为 U_1 模式^[2,3]. 与气相甲烷的红外光谱比较, U_1 和 U_3 模式的振动均发生了红移, U_1 和 U_3 模式为甲烷的 C—H 键伸缩振动, 其红移大小可反映出 C—H 键弱化的程度. 出现 2900 和 2890cm^{-1} 峰说明 CH_4 与表面作用较强, 致使其 Td 对称性发生畸变而打破了红外选律, 导致 U_1 模式变为

1993-06-30 收稿, 1993-10-04 收修改稿.

* 国家自然科学基金资助项目.

红外活性振动. 此外, U_1 模式的两个峰 2890 和 2900 cm^{-1} 还说明表面上至少存在两种吸附态的 CH_4 . 一个非常有趣的现象是吸附甲烷时, 在 $3750\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ 范围出现 OH 的倒峰, 并在 $3600\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ 又出现 OH 的宽峰.

图 1 给出了 CH_4 在丝光沸石上吸附后的红外光谱. $3008, 3002, 2902$ 和 2890 cm^{-1} ; 诸峰归属为吸附态 CH_4 , 在 $3740, 3670$ 和 3615 cm^{-1} 处观察到倒峰, 而在 3505 cm^{-1} 附近出现宽峰, 这些峰归属为表面 OH. 显然这些倒峰和宽峰的出现是由于吸附态 CH_4 与表面 OH 发生了相互作用而使表面 OH 的振动波数红移, 即, $3740, 3670, 3615\text{ cm}^{-1}$ 红移到 $\sim 3505\text{ cm}^{-1}$, 这表明表面 OH 基对吸附态 CH_4 的形成有一定的贡献, 我们认为 CH_4 的氢原子与表面 OH 基和表面氧离子, 形成了强的氢键作用, 而使 CH_4 吸附在分子筛表面. 与 CeO_2 和 MgO 上的吸附不同, CH_4 在这些分子筛上吸附后, 在 173 K 下抽空时, 只有部分吸附的甲烷脱附, 经长时间抽空后仍有可观量的甲烷吸附在分子筛上而不易脱附, 说明甲烷在分子筛上的吸附作用较强.

图 2 给出了 CH_4 与 CO 在丝光沸石上共吸附的红外光谱. 先吸附甲烷给出了强的吸附态甲烷的红外峰, 然后引进 CO , 在 $2174, 2160$ 和 2137 cm^{-1} 附近出现吸附态 CO 的红外峰, 这个区域的 $U(\text{CO})$ 表明 CO 主要吸附在分子筛的 Lewis 酸位上^[4,5], 三种 CO 吸附态说明在丝光沸石表面至少有三种 Lewis 酸位, 随吸附 CO 的峰增长, 吸附甲烷的峰相应减弱, 达到吸附平衡时 $3002, 2890\text{ cm}^{-1}$ 处的峰已基本消失, 说明吸附 CO 可取代部分吸附态的甲烷. 吸附 CO 后羟基宽峰由 3505 cm^{-1} 附近进一步红移到 3280 cm^{-1} , 这是吸附态 CO 与表面 OH 相互作用的结果, 从这个结果看, 部分吸附态 CO 恰好取代了与表面 OH 和 Lewis 酸位发生相互作用的那部分吸附态甲烷, 而主要与表面氧离子作用的吸附态甲烷未受到 CO 吸附的影响, 上述结果表明吸附态甲烷可分为两种: α 态 ($3002, 2890, 1305\text{ cm}^{-1}$) 可被吸附态 CO

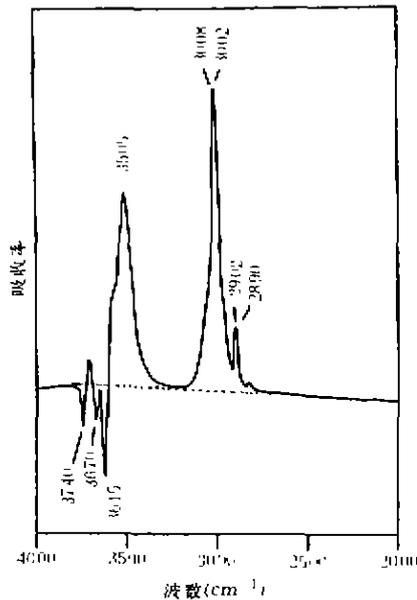


图 1 173 K CH_4 在丝光沸石上吸附后的红外光谱

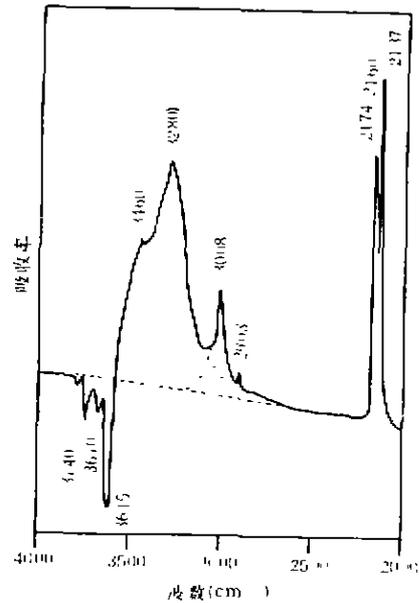


图 2 173 K CH_4 和 CO 在丝光沸石上共吸附后的红外光谱

取代; β 态 ($3\ 008, 2\ 900, 1\ 305\text{ cm}^{-1}$) 不被吸附态 CO 取代. α 态不仅与表面氧离子和 OH 基作用, 而且与 Lewis 酸位作用, 故其吸附作用较强, 其 C—H 振动峰的红移程度也较大, 而 β 态主要与表面氧离子和 OH 基作用, 其 C—H 振动红移程度比 α 态的要小.

经空气暴露后的分子筛在室温抽空处理后吸附甲烷的量很少, 随抽空脱气温度升高, 在低温下吸附甲烷的量显著增加, 经 773K 抽空脱气预处理后吸附甲烷的量达最大. 进一步升高脱气处理温度, 吸附甲烷的量不再增加, 甚至有所下降. 这个结果说明脱气所造成的表面 Lewis 酸碱空位有利于甲烷吸附, 当脱附温度太高时, 表面羟基缩水脱附, 而使 CH_4 吸附量下降.

CH_4 与分子筛表面吸附作用的这些信息对于认识 CH_4 在分子筛上的活化和反应是十分重要的. 我们推测在高温下甲烷反应时, 低温下所观察的 α 态和/或 β 态很可能就是其反应前的活化态之一. 此外, 甲烷的 Td 高对称性也是其化学惰性的一个原因, 在表面吸附作用后, 其 Td 对称性畸变, 四个等同的 C—H 键非简并, 并弱化, 而使 CH_4 的某一 C—H 键易于断裂.

3 结 论

用原位 FT-IR 光谱研究了在 173K 下, 甲烷在丝光沸石和 HZSM-5 等分子筛上的吸附. 结果表明在这些分子筛上可吸附大量的甲烷. 根据 CH_4 与 CO 的共吸附结果可区分甲烷至少形成两种吸附态: α 态 ($3\ 002, 2\ 890, 1\ 305\text{ cm}^{-1}$); β 态 ($3\ 008, 2\ 902, 1\ 305\text{ cm}^{-1}$). α 态可被吸附 CO 所取代而脱附, β 态不被 CO 取代, α 态主要与表面羟基, Lewis 酸位和表面氧离子作用, 而 β 态主要只与表面氧离子和 OH 基作用, 两种吸附态 CH_4 的 U_1 模式均可在红外上观察到, 但 α 态的 U_1 振动红移更显著, 说明 α 态甲烷与表面的相互作用程度较 β 态更大.

参 考 文 献

- [1] Li Can, Xin Qin, J. C. S., *Chem. Commun.*, 1992, (10), 782
- [2] Li Can, Xin Qin, *J. Phys. Chem.*, 1992, 96:7714.
- [3] Li Can, Li Guoqing, Xin Qin, *J. Phys. Chem.*, (in press).
- [4] Fernandez, A., Leyrer, J., Gonzalez-Elipe, A. R. et al., *J. Catal.*, 1988, 112:489.
- [5] Zaki, M. I., Knozinger, H., *Materials. Chem und Phys.*, 1987, 17:210