

文章编号: 0253-9837(2001)03-0294-03

用共振增强双光子电离法实时研究甲烷无氧芳构化反应的诱导期

门立杰¹, 白吉玲¹, 沙国河¹, 刘中民², 解金春¹

(1 中国科学院大连化学物理研究所分子反应动力学国家重点实验室, 大连 116023;

2 中国科学院大连化学物理研究所, 大连 116023)

关键词: 共振增强双光子电离法, 实时检测, 甲烷, 芳构化, 诱导期, 钼, HZSM-5 分子筛

中图分类号: O643 文献标识码: A

随着天然气的开发与综合利用, 甲烷的活化与转化过程引起人们越来越多的关注, 甲烷在无氧条件下催化转化为芳烃已成为甲烷利用领域的热门课题^[1~4]. 人们已采用 XRD, FT-IR, BET, NMR 及 XPS 等多种方法研究甲烷无氧芳构化反应. 在优化反应条件和筛选催化剂的同时, 对 Mo/HZSM-5 催化剂的双功能催化本质也有了相当深入的认识. 研究表明, 甲烷无氧芳构化反应存在诱导期, 在诱导期内, 催化剂表面可发生物理和化学变化, 并逐渐形成催化活性位. 各反应产物在诱导期内的变化是同反应机理密切相关的.

共振多光子电离技术是一种灵敏度高、选择性好的光谱技术, 一直被用来研究原子、分子和自由基的光谱结构和传能动力学^[5,6]. 该技术是利用可调谐激光, 选择性电离催化床附近的产物分子, 并由微电极板检测产生的光电子或光离子. 当激光频率调谐到分子的共振能级时, 其电离截面将大大增强; 而当激光频率未调谐到分子的共振能级时, 其电离几率很小. 因此, 目标产物分子能被高效率高选择性地电离, 避免其他产物分子和环境气体同时电离. 利用共振增强双光子电离 (RE2PI) 方法研究催化反应, 采样频率可达到 1 Hz 甚至更高. 依据检测到的反应物或产物离子信号的变化, 可以更深入地认识催化反应的瞬间变化及反应历程. 本文采用该方法实时检测了甲烷无氧芳构化反应诱导期内苯的生成, 得到一些新的结果.

1 实验部分

1.1 催化剂制备 将 NaZSM-5 分子筛 (南开大学产品) 在 823 K 下焙烧 4 h, 再于 353 K 用 0.5 mol/L 的 HCl 溶液离子交换 4 次 (每次 1.5 h), 在

393 K 烘干, 制得 HZSM-5. 用钼酸铵 (AR) 水溶液浸渍 HZSM-5, 室温下干燥, 于 393 K 烘焙 4 h, 在 823 K 下焙烧 5 h, 压片, 研磨成 60~80 目, 即得 3.5% Mo/HZSM-5 催化剂.

1.2 催化剂评价 评价装置采用常压固定床气体连续流动反应器. 反应器由内外两层不同外径 (9 mm, 12 mm) 的石英管构成, 外管长 24 cm, 内管长 18 cm, 距离管口 2 cm 处为催化床. 内石英管插入外石英管, 并由坎胶 (CAJOU-PAT D-316) 连接. 用环绕的电阻丝加热石英管中部 (固定床). 催化剂用量为 100 mg. 在惰性气体 Ar (99.99% 以上) 中, 在约 1 h 内将催化剂床层由室温升至 973 K, 恒温 0.5 h, 再切换成甲烷 (CH₄/Ar 摩尔比为 1, 空速为 750 h⁻¹), 反应 120 min.

用 XeCl 准分子激光器 (德国 Lambda Physik 公司, EMG200 型) 来泵浦染料激光器 (德国 Lambda Physik 公司, FL2002 型), 选用 Coumarin 503 染料, 产生的激光经倍频晶体后, 中心波长为 260 nm. 倍频激光经紫外反射镜进入检测区 (距离固定床 8 cm), 激光能量为 50 μJ. 用光电二极管监测激光能量的变化. 在两电极间产生的电离信号经放大器放大后, 送入积分器 BOXCAR (门宽为 10 μs, 6 次累加平均), 再由微型计算机接收和处理. 固定激光波长为 259.52 nm, 对催化反应实时检测. 同时, 反应尾气用 GC-8810 型气相色谱仪 (上海科创色谱仪器厂) 分析, 使用 SE-30 填充柱, 氢火焰检测器在线分析.

2 结果与讨论

文献 [7~10] 曾报道甲烷无氧芳构化反应存在诱导期, 并认为在此期间, 承载的高价态氧化钼被还

收稿日期: 2000-07-19. 第一作者: 门立杰, 女, 1974 年生, 硕士研究生.
联系人: 解金春. Tel: (0411)4695174; E-mail: xiejch@gingko.dlut.edu.cn.

原为低价态氧化钼或碳化钼物种,催化剂表面发生积碳现象。Wang等^[8]采用色谱方法检测反应产物,认为在诱导期内,特别是开始的10~20 min内没有任何碳氢化合物形成,主要的气相产物为H₂,CO₂,CO和H₂O。

我们采用RE2PI方法对甲烷无氧芳构化反应进行实时监测,结果(见图1)发现,催化剂确实需要经过一段时间的活化后才能大量而稳定地合成苯系芳香烃,诱导期的存在清楚可见。值得注意的是,在诱导期的前期存在一个小峰。色谱检测结果表明,此峰的成分是苯,这是其它文献中未曾报道过的。由于此峰的峰高大约是苯稳定形成时峰高的1.9%,其苯的含量相当小,加之在常规色谱检测过程中采样频率较低,即使偶尔发现一两个数据点有波动,也很可能认为是误差而将其忽略掉。对反应体系进行实时性检测则可在一定程度上避免上述问题的出现。我们在用色谱方法检测反应尾气时采用了比较极端的方式,如提高灵敏度、强制缩短采样时间等,这样才能得到可与RE2PI方法相比较的结果。目前,我们正着手进行常量级苯的定量方面的实验工作。

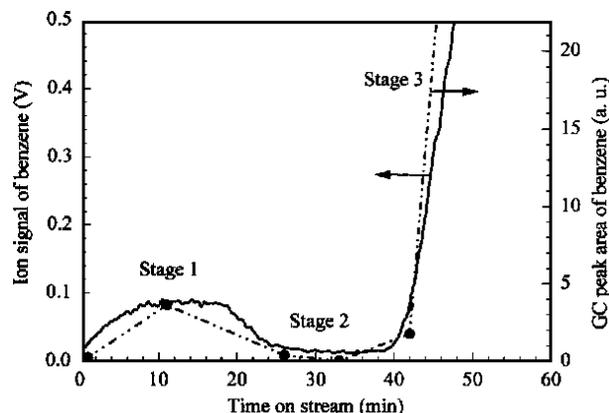


图1 甲烷芳构化反应过程中产物苯的RE2PI及GC检测结果
Fig 1 RE2PI and GC results of benzene product in methane aromatization over 3.5%Mo/HZSM-5 under the conditions of 973 K, 0.1 MPa and GHSV = 750 h⁻¹

苯在诱导期内的形成明显分为三个阶段(见图2)。第一阶段,随着甲烷的通入,苯逐渐形成;第二阶段,苯的生成量减少,甲烷的转化率却明显增大,在苯的浓度降到最低点时,甲烷的转化率达到最高;第三阶段,苯开始大量生成,而甲烷的转化率缓慢下降。因为甲烷提供反应体系中的碳物种,担载在分子筛上的MoO₃提供氧物种,故几乎无苯形成的第二阶段很可能是体系中CO₂和CO大量生成以及高

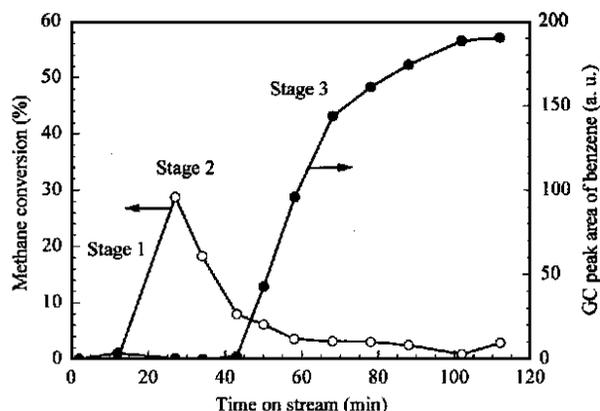


图2 甲烷芳构化反应过程中甲烷转化率与产物苯含量的变化
Fig 2 Methane conversion and benzene production in methane aromatization over 3.5%Mo/HZSM-5 under the conditions of 973 K, 0.1 MPa and GHSV = 750 h⁻¹

价钼物种还原的过程。我们推测,在诱导期的三个不同阶段中催化剂活性位的状态各不相同。第一阶段中催化剂表面仅含Mo⁶⁺物种,它对甲烷无氧芳构化反应只有较弱的催化作用,反应开始后逐步被取代;在第二阶段中Mo⁵⁺物种在催化剂表面占主导地位,它对甲烷芳构化反应没有催化作用,此时苯的生成几乎停止;第三阶段,催化剂表面形成大量的低价态氧化钼或碳化钼物种,它们是甲烷无氧芳构化反应的主要活性物种,具有强且稳定的催化作用。

参 考 文 献

- 1 Wang L, Tao L, Xie M *et al.* *Catal Lett*, 1993, **21** (1-2): 35
- 2 Xu Y, Liu S, Wang L *et al.* *Catal Lett*, 1995, **30** (1-4): 135
- 3 Wang L, Xu Y, Xie M *et al.* *Stud Surf Sci Catal*, 1995, **94**: 495
- 4 Wang L, Xu Y, Wong S-T *et al.* *Appl Catal A*, 1997, **152** (2): 173
- 5 Cool T A. *Appl Opt*, 1984, **23** (10): 1559
- 6 Gittins C M, Castaldi M J, Senkan S M *et al.* *Anal Chem*, 1997, **69** (3): 286
- 7 Wang D, Lunsford J H, Rosynek M P. *Top Catal*, 1996, **3** (3,4): 289
- 8 Wang D, Lunsford J H, Rosynek M P. *J Catal*, 1997, **169** (1): 347
- 9 Jiang H, Wang L, Cui W *et al.* *Catal Lett*, 1999, **57** (3): 95
- 10 Weckhuysen B M, Wang D, Rosynek M P *et al.* *J Catal*, 1998, **175** (2): 338

Real-Time Study of Induction Period of Methane Aromatization by Resonance-Enhanced Two-Photon Ionization

MEN Lijie¹, BAI Jiling¹, SHA Guohe¹, LIU Zhongmin², XIE Jinchun^{1*}

(1 State Key Laboratory of Molecular Reaction Dynamics, Dalian Institute of Chemical Physics,
The Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China;

2 Dalian Institute of Chemical Physics, The Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China)

Abstract: The induction period of dehydrogenation and aromatization of methane over Mo/HZSM-5 was studied by real-time resonance-enhanced two-photon ionization (RE2PI) technique. It is found that the formation of benzene evidently involves three different stages during the induction period. This probably means that the active sites of the catalysts undergo a transformation from Mo⁶⁺ species to lower valence Mo species, and the Mo⁶⁺ species also has feeble catalytic activity.

Key words: resonance-enhanced two-photon ionization, real-time determination, methane, aromatization, induction period, molybdenum, HZSM-5 zeolite

(Ed L YX)

国内化学类科技期刊评价数据

期刊名称	总被引频次(名次)	影响因子(名次)	即年指标	自引率	他引率
<i>Chin Chem Lett</i>	279 (15)	0.147 (24)	0.047	0.22	0.78
<i>Chin J Polym Sci</i>	62 (25)	0.217 (21)	0.070	0.44	0.56
催化学报	416 (10)	0.522 (5)	0.124	0.17	0.83
电化学	88 (23)	0.370 (14)	0.014	0.18	0.82
分析测试学报	294 (14)	0.399 (10)	0.043	0.05	0.95
分析化学	2287 (1)	0.915 (1)	0.071	0.11	0.89
分析科学学报	189 (18)	0.613 (4)	0.104	0.07	0.93
分析实验室	794 (4)	0.779 (2)	0.036	0.39	0.61
分子催化	186 (19)	0.265 (17)	0.114	0.16	0.84
分子科学学报	18 (26)	0.109 (25)	0.064	0.17	0.83
感光科学与光化学	98 (22)	0.230 (19)	0.016	0.43	0.57
高等学校化学学报	1972 (2)	0.641 (3)	0.171	0.24	0.76
高分子通报	158 (20)	0.471 (8)	0.049	0.12	0.88
高分子学报	435 (9)	0.511 (7)	0.128	0.14	0.86
化学试剂	393 (12)	0.207 (22)	0.015	0.15	0.85
化学通报	768 (5)	0.519 (6)	0.105	0.07	0.93
化学学报	820 (3)	0.340 (15)	0.170	0.10	0.90
化学研究与应用	83 (24)	0.090 (26)	0.020	0.14	0.86
环境化学	458 (7)	0.464 (9)	0.070	0.07	0.93
结构化学	113 (21)	0.222 (20)	0.086	0.54	0.46
燃料化学学报	258 (17)	0.386 (11)	0.135	0.29	0.71
色谱	404 (11)	0.293 (16)	0.089	0.18	0.82
无机化学学报	270 (16)	0.381 (12)	0.143	0.30	0.70
物理化学学报	486 (6)	0.371 (13)	0.085	0.18	0.82
应用化学	443 (8)	0.236 (18)	0.041	0.10	0.90
有机化学	297 (13)	0.196 (23)	0.020	0.14	0.86

数据来源: 中国科学技术信息研究所《1999年度中国科技期刊引证报告》