

[研究简报]

氟化锶/氧化钕催化剂的甲烷氧化偶联性能及其 吸附氧物种的原位 FTIR 光谱研究*

龙瑞强 万惠霖 赖华龙 蔡启瑞

(厦门大学化学系, 固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门, 361005)

关键词 甲烷氧化偶联, 氟化锶/氧化钕, 吸附氧物种

近年来, 甲烷氧化偶联(OCM)的研究一直十分活跃. 我们研究发现, 在 Nd_2O_3 催化剂中
添加 SrF_2 有明显的助催化作用, 并用原位 FTIR 光谱考察了催化剂上的活性氧物种.

1 实验部分

催化剂制备与文献^[1]相似, 原位红外实验在 Nicolet 740 FTIR 光谱仪上进行.

2 结果与讨论

2.1 催化剂性能评价 由 SrF_2 含量对催化性能的影响(图 1)可见, 750°C 时 SrF_2 几乎没有
催化活性, 而未加 SrF_2 的 Nd_2O_3 催化性能也较
差, 甲烷转化率和 C_2 烃选择性分别仅为 27.2%
和 39.3%. 随着 SrF_2 的加入, 甲烷转化率和 C_2
烃选择性明显提高, 并随 SrF_2 的含量不同而变
化, 在 33%~50%(摩尔比) $\text{SrF}_2/\text{Nd}_2\text{O}_3$ 催化
剂上达到最大值, 分别为 32.8% 和 57.5% 左右.

2.2 原位 FTIR 研究 $50\%\text{SrF}_2/\text{Nd}_2\text{O}_3$ 催化
剂于 700°C 用 H_2 处理 40 min 后, 表面上未检测到
吸附氧物种的谱峰. 用 He 气吹扫一段时间后转
通 O_2 后, 则在 1114 cm^{-1} 处出现吸附态 O_2^- 的
特征峰^[2](图 2), 表明反应温度(700°C 时 C_2 烃收
率为 18.3%)下 O_2^- 能存在于催化剂表面上. 转通
He 气吹扫 15 min 后, O_2^- 的吸收峰强度稍有降

低, 接着通入 CH_4 , 同时扫描, 以其所得谱图为背景. 图 3a-c 分别为通入 CH_4 5 min、15
min、30 min 后测谱并扣去该背景后所得谱图. 由图 3a 可见, 通入 CH_4 5 min 后, 在 1351 、
 1281 cm^{-1} 处观察到可归属为气相甲烷的两个倒峰^[3], 表明 CH_4 已开始发生反应. 相应地, 在
 2358 、 2313 、 1440 cm^{-1} 处出现了 3 个吸收峰, 可分别指认为气相和弱吸附态 CO_2 及表面碳酸
盐物种. 随着时间的增长, 上述谱峰强度相应增大, 另外, 通入 CH_4 15 min 后, 在 949 cm^{-1}

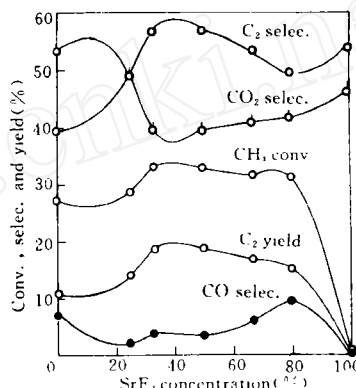


Fig. 1 Catalytic performances of $\text{SrF}_2/\text{Nd}_2\text{O}_3$
with different SrF_2 concentrations

$t = 750^\circ\text{C}$, $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 3/1$, $\text{GHSV} = 20000\text{ h}^{-1}$.

收稿日期: 1994-12-07. 修改稿收到日期: 1995-05-22. 联系人及第一作者: 龙瑞强, 男, 24岁, 博士研究生.

* 国家自然科学基金资助课题.

处出现一锐峰,表明气相乙烯已经生成^[4]。由于反应温度下催化剂表面上未检测到其它吸附物种,暗示了 O_2^- 可能为活性物种。从以上的有关谱峰出现的时序推测,作为可能的反应途径之一,在反应温度下 O_2^- 物种活化 CH_4 并使其脱去一个氢,生成的 $CH_3\cdot$ 未脱附就在表面某些部位(表面可能存在少量活性更高的物种,如 O_2^{2-} 、 O^-)被深度氧化为碳酸盐物种,其中部分碳酸盐由于高温下不能稳定存在而分解出 CO_2 。当一些表面深度氧化位被碳酸盐覆盖后, $CH_3\cdot$ 从催化剂表面脱附,在气相偶合成 C_2H_6 ,并进一步脱氢生成 C_2H_4 。

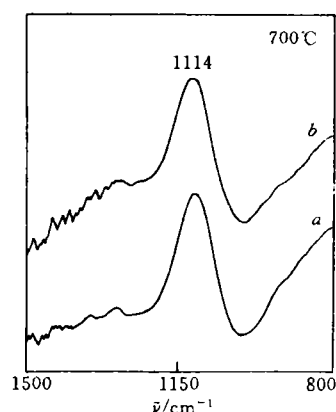


Fig. 2 FTIR spectra of 50% SrF_2/Nd_2O_3
a. After adsorbing O_2 ; b. After purging with He for 15 min.

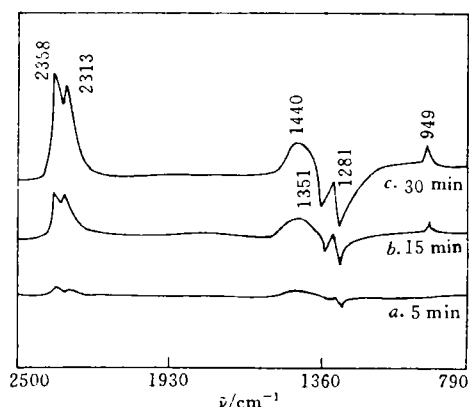


Fig. 3 Difference FTIR spectra recorded during the reaction of CH_4 with O_2 -adsorbed 50% SrF_2/Nd_2O_3

参 考 文 献

- 1 Zhou S. Q., Zhou X. P., Wan H. L. *et al.*, Catal. Lett., 1993, 20, 179
- 2 Smardzewski R. R., Andrews L., J. Chem. Phys., 1972, 57(3), 1327
- 3 Standard Infrared Grating Spectra, Philadelphia; Sadtler Research Laboratories, Inc., 1974, Vol. 43-44: 42923p
- 4 Brecher C., Halford R. S.; J. Chem. Phys., 1961, 53(3), 1109

Oxidative Coupling of Methane and *in situ* FTIR Spectra Study of Oxygen Adspecies over SrF_2/Nd_2O_3 Catalysts

LONG Rui-Qiang*, WAN Hui-Lin, LAI Hua-Long, KSAI Khi-Rui

(Department of Chemistry, State Key Laboratory for Physical Chemistry of the Solid Surface, Xiamen University, Xiamen, 361005)

Abstract For oxidative coupling of methane (OCM) at 750°C, the C_2 selectivity and yield over SrF_2/Nd_2O_3 catalyst system were found to be obviously higher than those over Nd_2O_3 . The *in situ* FTIR spectra were taken at OCM reaction temperature (700°C) and showed that O_2^- adspecies was observed on 50% SrF_2/Nd_2O_3 catalyst, which might be the active and C_2 selective oxygen species.

Keywords Oxidative coupling of methane, SrF_2/Nd_2O_3 , Oxygen adspecies

(Ed.: Y, X)

— 1797 —