

## [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  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  催化剂中添加  $\text{SrF}_2$  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<sup>[1]</sup>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  $\text{SrF}_2$  含量对催化性能的影响(图 1)可见,  $750^\circ\text{C}$  时  $\text{SrF}_2$  几乎没有催化活性, 而未加  $\text{SrF}_2$  的  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  催化性能也较差, 甲烷转化率和  $\text{C}_2$  烃选择性分别仅为 27.2% 和 39.3%. 随着  $\text{SrF}_2$  的加入, 甲烷转化率和  $\text{C}_2$  烃选择性明显提高, 并随  $\text{SrF}_2$  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  $700^\circ\text{C}$  用  $\text{H}_2$  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  $\text{O}_2$  后, 则在  $1114 \text{ cm}^{-1}$  处出现吸附态  $\text{O}_2^-$  的特征峰<sup>[2]</sup>(图 2), 表明反应温度( $700^\circ\text{C}$  时  $\text{C}_2$  烃收率为 18.3%)下  $\text{O}_2^-$  能存在于催化剂表面上. 转通 He 气吹扫 15 min 后,  $\text{O}_2^-$  的吸收峰强度稍有降低, 接着通入  $\text{CH}_4$ , 同时扫描, 以其所得谱图为背景. 图 3a—c 分别为通入  $\text{CH}_4$  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  $\text{CH}_4$  5 min 后, 在  $1351$ 、 $1281 \text{ cm}^{-1}$  处观察到可归属为气相甲烷的两个倒峰<sup>[3]</sup>, 表明  $\text{CH}_4$  已开始发生反应. 相应地, 在  $2358$ 、 $2313$ 、 $1440 \text{ cm}^{-1}$  处出现了 3 个吸收峰, 可分别指认为气相和弱吸附态  $\text{CO}_2$  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  $\text{CH}_4$  15 min 后, 在  $949 \text{ cm}^{-1}$

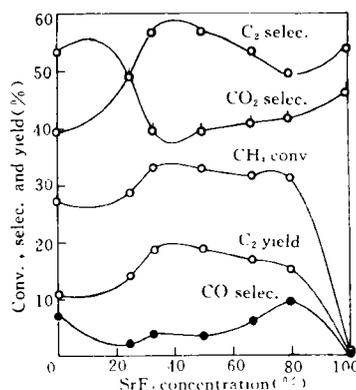


Fig. 1 Catalytic performances of  $\text{SrF}_2/\text{Nd}_2\text{O}_3$  with different  $\text{SrF}_2$  concentrations

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

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<sup>[4]</sup>。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 $O_2^-$ 可能为活性氧物种。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氧物种,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 $C_2H_4$ 。

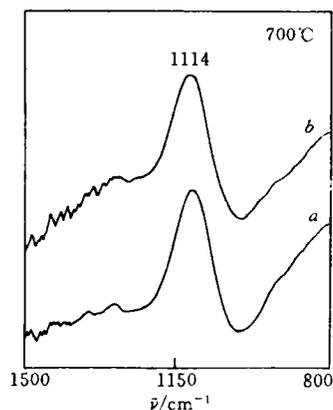


Fig. 2 FTIR spectra of 50%  $SrF_2/Nd_2O_3$   
a. After adsorbing  $O_2$ , b. After purging with He for 15 min.

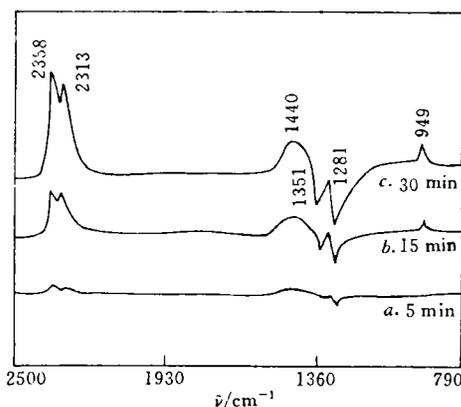


Fig. 3 Difference FTIR spectra recorded during the reaction of  $CH_4$  with  $O_2$ -adsorbed 50%  $SrF_2/Nd_2O_3$

### 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  $750^\circ C$ , 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 ( $700^\circ C$ ) 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 —