

甲烷氧化偶联催化剂 Li/MgO 的结构 及表面性质的研究

金永湫^a 颜其洁^b 黄庆兵^a 王 野^b 陈 懿^b

(南京大学现代分析中心^a, 化学系^b, 南京 210008)

本文用 XRD、TEM、XPS 和荧光光谱等方法研究了一组不同 Li⁺含量的 Li/MgO 催化剂的结构及表面性质, 并与它们的氧化偶联甲烷的催化性能相关联。结果表明, 低配位 O²⁻(O_{3c}²⁻)是使甲烷活化的活性中心。O_{1s} 结合能为 531.9eV 的氧物种是对甲烷氧化偶联反应的 C₂ 选择性起作用的活性氧物种。

关键词: 甲烷氧化偶联 Li/MgO XPS 表面

引 言

氧化偶联甲烷制乙烯和乙烷的催化剂研究近年来已取得很大的进展。已经知道, Li/MgO 催化剂具有较好的氧化偶联甲烷的催化性能。Ito 和 Lunsford^[1,2]等提出 Li⁺O⁻是从 CH₄ 除去氢原子的活性中心, 然后两个甲基自由基偶联形成 C₂H₆。Korf^[3]等则认为这是由于在氧存在的条件下, 催化剂表面的 Li₂CO₃ 逐渐分解放出 CO₂ 而后形成活性中心。然而, 由于甲基自由基在催化剂表面或气相中的二级反应, 人们对详细的机理还不清楚。此外, 对表面活性位的结构和表面活性氧的种类及其与催化性能之间的关系还缺少明确的实验结果。

本文研究了一组不同 Li⁺含量的 Li/MgO 催化剂的结构和表面性质, 探讨了催化剂表面上的活性氧物种与催化性能的关系。

实 验 部 分

一. 催化剂制备 用 Li₂CO₃ 水溶液浸渍 MgO, 不断搅拌下在水浴上蒸干, 120℃ 过夜烘干后, 在空气气氛中 750℃ 焙烧 5 小时。制得了 Li⁺含量分别为 3 mol%、5 mol%、10 mol%、15 mol% 和 25 mol% 的一组 Li/MgO 催化剂。

二. 活性评价 在自行装配的连续流动固定床反应器上进行, 反应管为 U 形石英管。800℃ 下空管反应的甲烷转化率 < 1%。原料气为天然气 (CH₄ 含量 > 95%) 和空气, 经脱硫和脱水后进入反应器, 产物经冷阱冷却除去水后, 气体用两台分别装 406 有机担体和 13X 分子筛色谱柱的气相色谱仪分析。

三. 催化剂表征

1) XRD 实验在 Shimadzu XR-3A 型 X-射线衍射仪上进行, Cu 靶, Ni 滤光片, 管压和管流分别为 55kV 和 15mA。

2) TEM 使用 JEM-200CX 透射电子显微镜。

本文于1991年12月31日收到。

国家自然科学基金资助项目。

3) XPS 测试在 V.G.ESCALAB MK II 电子能谱仪上进行, 谱仪装有一个连接真空系统的样品预处理室。以 $\text{MgK}\alpha(1253.6 \text{ eV})$ 作 X-射线源, 在 20kV 和 15mA 条件下工作。结合能以污染碳 $\text{C}_{1s}=284.6 \text{ eV}$ 作为参比。数据处理用 VGS 5000 软件。

4) 荧光光谱在 850Hitachi 荧光光度计上测谱, 谱仪具有激发和发射单色器, 光源为 150W 氙灯, 分辨率小于 0.15nm。

结果和讨论

不同 Li^+ 含量的 Li / MgO 催化剂的催化性能列于表 1。

表 1 样品中 Li^+ 含量对催化性能的影响

Table 1 Effect of Li^+ Content in the Sample on Catalytic Performance

(at 750°C , $\text{CH}_4 / \text{air} = 2$ and s.v. = 6000ml / g.h)

catalyst	conversion O_2 (%)	conversion CH_4 (%)	selectivity C_2 (%)	selectivity C_2H_4 (%)	yield C_2 (%)	yield C_2H_4 (%)
MgO	94.4	31.7	43.3	26.8	13.7	8.5
3 mol% Li / MgO	93.9	31.8	54.0	31.3	17.2	9.9
5 mol% Li / MgO	93.1	32.0	58.0	33.2	18.6	10.6
10 mol% Li / MgO	90.8	33.7	60.1	36.7	20.3	12.4
15 mol% Li / MgO	75.8	27.9	64.4	38.2	18.0	10.7
25 mol% Li / MgO	38.4	15.5	70.8	36.7	11.0	5.7

由表 1 可见, Li^+ 加入 MgO 有利于提高 C_2 选择性而引起氧转化率下降。适量 $\text{Li}^+(10 \text{ mol}\%)$ 可使甲烷转化率和 C_2 收率达到最佳值, 分别为 33.7% 和 20.3%。 Li^+ 含量再增加, 则 C_2 选择性上升, 甲烷转化率下降, 结果 C_2 收率也随之减少。

XRD 的结果表明, Li^+ 含量小于和等于 5 mol% 的样品, 仅出现 MgO 的特征衍射峰, 未检测到 Li_2CO_3 相的衍射峰。 Li^+ 含量为 5 mol% 的样品中 Li_2CO_3 含量为 4.6 wt%, 大于 XRD 的检测极限。当 Li^+ 含量大于 10 mol% 时, Li_2CO_3 的特征衍射峰才全部出现。这些现象可归结为 Li_2CO_3 与 MgO 之间存在着相互作用, 当 Li_2CO_3 含量较低时, 低于分散阈值, 以致检测不到 Li_2CO_3 晶相。随着 Li_2CO_3 含量增加, 样品中相互作用物种与 Li_2CO_3 和 MgO 晶相共存^[4]。

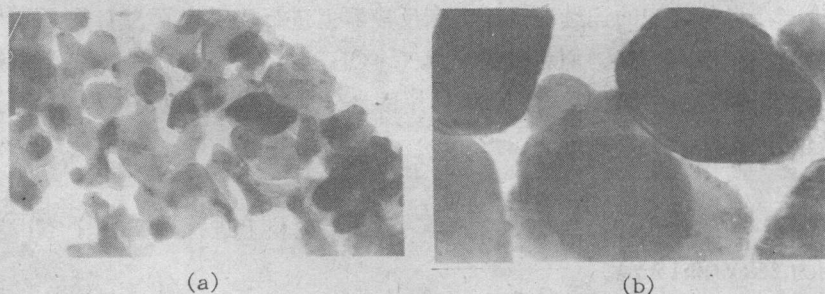


图 1 透射电镜图象

Fig.1 Transmission electron micrographs

(a) MgO, 100000 $\times$; (b) 10 mol% Li / MgO, 100000 $\times$

图1是MgO和10 mol% Li/MgO的TEM图象。比较1a和1b很清楚可见, Li^+ 加入MgO使晶粒明显增大, 同时晶粒由规则的六面体转变成不规则的类椭球形, 而这种转变必须有一部分离子的配位数减少才能实现。此外, 由这两个样品的TEM图象的干涉条纹观察到MgO主要暴露具有相同指数的(100)面, 而其他各晶面如(111)、(011)、(110)和(001)在10 mol% Li/MgO样品的表面上才显现。这样在Li/MgO样品的表面上, 3配位的离子不仅出现在(100)面的棱和角的位置上, 而且还在其他晶面上存在。上述现象都表明适量 Li^+ 加入MgO可使MgO表面上低配位的离子数增加。

不同 Li^+ 含量的Li/MgO催化剂的 O_{1s} 的XPS谱如图2所示。由图可见, 肯定存在多于一种氧物种, 对各谱线进行分峰处理, 各组分的相对强度见表2。作为这些样品的 O_{1s} 谱线的代表, 图3是10 mol% Li/MgO样品的 O_{1s} 谱线分峰处理的结果。其余各谱线均得到类似的结果, 只是各峰的相对强度不同。

图2 不同 Li^+ 含量Li/MgO的 O_{1s} XPS谱

Fig.2 O_{1s} XPS spectra from Li/MgO

with various Li^+ content

- (a) 3 mol% (b) 5 mol%
(c) 10 mol% (d) 15 mol%
(e) 25 mol%

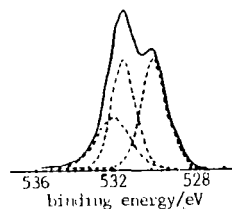
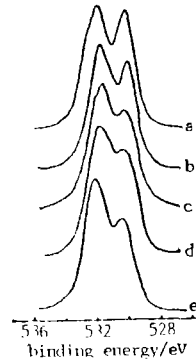


图3 由图2c经分峰处理后的XPS谱

Fig.3 XPS spectrum from Fig.2c

by deconvolution

表2 图2各谱线中具有不同结合能的 O_{1s} 峰的相对强度

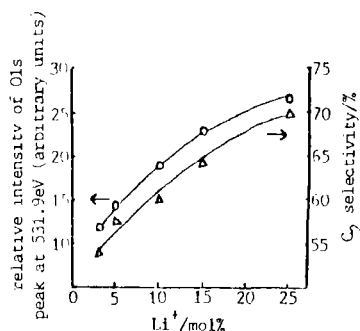
Table 2 Relative Intensity of O_{1s} Peaks with Different

Binding Energy for the Spectra in Fig.2

relativity intensity (%)	binding energy	BE (eV)		
		531.9	531.2	529.4
catalyst				
	3 mol% Li/MgO	12.8	35.2	52.0
	5 mol% Li/MgO	14.6	39.5	45.9
	10 mol% Li/MgO	18.9	41.7	39.4
	15 mol% Li/MgO	22.9	41.7	35.4
	25 mol% Li/MgO	26.5	41.5	32.0

由图 3 可以看出, 催化剂表面上存在结合能分别为 531.9eV、531.2eV 和 529.4eV 的三种氧物种。在我们的仪器上测得纯的 Li_2CO_3 和 MgO 中的 O_{1s} 结合能分别为 531.2eV 和 529.4eV, 因此我们可以将结合能为 531.2eV 的 O_{1s} 峰定为 Li_2CO_3 中的氧, 529.4eV 的 O_{1s} 峰定为 MgO 中的氧。由于样品在测试前均已在连接到真空室的反应池中加热到 500℃, 4hr, 脱去了绝大部分的羟基, 所以结合能为 531.9eV 的 O_{1s} 峰不大可能来自羟基中的氧。据此, 我们认为这个 O_{1s} 峰可能是催化剂中 Li_2CO_3 与 MgO 相互作用而形成的表面氧物种, 它比 MgO 和 Li_2CO_3 的晶格氧具有较高的结合能。由表 1 和表 2 可以看出, 结合能为 531.9eV 的 O_{1s} 峰的相对强度和 C_2 选择性均随着 Li^+ 含量的增加而增加, 存在着很好的顺应关系, 见图 4。Mirodators^[5] 等认为, 催化剂表面上的 Li_2CO_3 阻止了甲基自由基与表面氧反应而生成深度氧化产物 CO_x 。而我们的实验结果中, 源于 Li_2CO_3 的 O_{1s} 峰的相对强度随着 Li^+ 含量增加而增加, Li^+ 含量达 10mol% 后, 其相对强度趋于恒定, 似乎看不出 C_2 选择性与 Li_2CO_3 中的氧物种的相对强度有明显的对应关系。因此, 可以认为 O_{1s} 结合能为 531.9eV 的氧物种是对甲烷氧化偶联反应的 C_2 选择性起作用的活性氧物种。

图 4 Li^+ 含量与 C_2 选择性和结合能为 531.9eV 的 O_{1s} 峰相对强度的关系
Fig.4 Li^+ content as a function of C_2 selectivity and relative intensity of O_{1s} peak BE at 531.9eV.



由以上结果可以看出 XPS 是表面分析的有力工具, 但除了对少数过渡金属离子以外, 对大多数元素不能区别其配位环境。而氧化物表面上的低配位 O^{2-} 离子往往对氧化物催化剂的表面性质起着重要的作用, 因此为阐明活性中心的本质, 研究这些离子的表面态是很有必要的。由于表面上具有配位不饱和离子, 使得表面激发所需要的能量比体相低, 因而荧光光谱分析能提供那些表面上配位不饱和离子的信息。

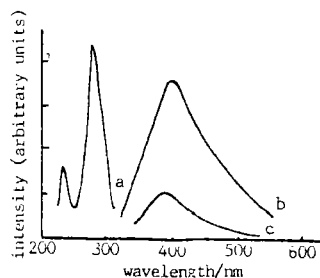


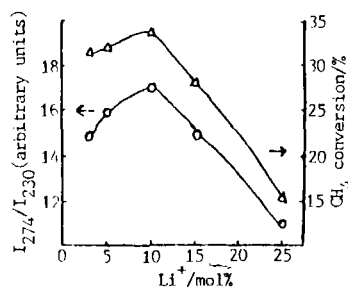
图 5 10mol% Li / MgO 催化剂的荧光光谱
Fig.5 Photoluminescence spectra of 10 mol% Li / MgO catalyst
(a) excitation spectrum of 400nm
luminescence emission excited at 274nm and (c) 230nm

10mol% Li / MgO 催化剂的荧光光谱见图 5, 5a 为 400nm 荧光的激发光谱, 5b 和 5c 分别为用 274nm 和 230nm 激发的发射光谱。激发光谱出现两个谱峰以及发射光谱的峰位、强度和峰形随着所用的激发光波长而变化, 这些事实都说明该样品表面上存在两种不同的低配位

中心。较低能量的峰对应于具有较低配位数的离子。Coluccia^[6]已经确认, MgO 的激发光谱中, 274nm 的峰对应于 3 配位 $O^{2-}(O_{3c}^{2-})$, 230nm 的峰对应于 4 配位的 $O^{2-}(O_{4c}^{2-})$ 。为比较各样品表面氧的配位状态, 计算不同 Li^+ 含量样品的 I_{274}/I_{230} , 对 Li^+ 含量作图, 并关联甲烷转化率, 如图 6 所示。随着 Li^+ 含量增加, I_{274}/I_{230} 也随之增加, 至 Li^+ 含量为 10mol% 时, 达到最大值, 继续增加 Li^+ 含量, I_{274}/I_{230} 强度比下降, 与 CH_4 转化率随样品中 Li^+ 含量而变化的趋势一样。由此可见, 较低配位的氧离子所占的比例越大, 越有利于 CH_4 转化。已知低配位的氧离子是一种很强的电子给予体。Somorjai^[7]曾经指出, 台阶表面的催化活性比平面强, 这是由于在台阶位置, 电荷容易从固体转移到吸附分子, 使得如 C-C 和 C-H 等键容易在台阶位置断开。我们的实验结果与这见解完全一致。TEM 和荧光光谱的结果都证明, 适量 Li^+ 加入 MgO, 可以增加表面上 3 配位 $O^{2-}(O_{3c}^{2-})$ 的离子位, 它容易使 CH_4 中的 C-H 键断裂而形成甲基自由基, 因而有利于甲烷转化。很清楚, 这种低配位的 $O^{2-}(O_{3c}^{2-})$ 离子是使甲烷活化的活性中心。

图 6 Li^+ 含量对 I_{274}/I_{230} 强度比和 CH_4 转化率的影响

Fig.6 Effects of Li content in the sample on I_{274}/I_{230} intensity ratios and CH_4 conversion



总之, 10mol% Li / MgO 催化剂是一种具有较高活性和选择性的甲烷氧化偶联催化剂。催化剂表面上的低配位 $O^{2-}(O_{3c}^{2-})$ 是使甲烷脱氢的活性中心, 而催化剂中 Li_2CO_3 与 MgO 相互作用形成的表面氧物种的存在, 有利于 C_2 选择性提高。

参 考 文 献

- [1] Ito, T., Lunsford, J.H., *Nature*, **314**, 721(1985).
- [2] Ito, T., Wang, J.X., Lin, C.H., Lunsford, J.H., *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 5062(1985).
- [3] Korf, S.J., Ross, J.A., Bruijn, N.A., Van Onmen, J.G., Ross, J.R.H., *Catal. Today*, **2**, 535(1988).
- [4] 谢有畅、杨乃芳、刘英骏、唐有祺, 中国科学 B, **8**, 673(1982).
- [5] Mirodatos, C., Martin, G.A., Bertolini, J.C., *Catal. Today*, **4**, 301(1989).
- [6] Coluccia, S., Barton, A., Tench, A.J., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **77**, 2203(1981).
- [7] Somorjai, G.A., *Chemistry in Two Dimension Surface*, p.488(1981).

STUDY OF STRUCTURE AND SURFACE PROPERTIES OF Li/MgO CATALYSTS FOR OXIDATIVE COUPLING OF METHANE

Jin Yongshu^a Yan Qijie^b Huang Qingbing^a Wang Ye^b Chen Yi^b

(Center of Materials Analysis^a and Department of Chemistry^b, Nanjing University, Nanjing 210008)

The structure and surface properties of Li/MgO catalysts with various Li⁺ content for oxidative coupling of methane have been studied using XRD, XPS, TEM and photoluminescence spectroscopy in conjunction with traditional catalytic behavior measurement. A good correlation between C₂ selectivity and relative intensity of surface oxygen species corresponding to an O_{1s} XPS peak at 531.9eV has been obtained. As an increasing amount of Li⁺ was added, the ratios O_{3c}²⁻/O_{4c}²⁻ increased, passing through a maximum at 10mol% Li⁺ and then decreasing. The variation of the ratios with Li content paralleled the conversion of CH₄, suggesting O_{3c}²⁻ ions are the active sites responsible for methane activation.

Keywords: methane oxidative coupling Li/MgO surface XPS