

讲座

固体催化剂的研究方法

第八章 红外光谱法(下)

辛 勤,梁长海

(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,辽宁 大连 116023)

6 加氢精制催化剂活性相和助剂作用研究

炼油工业中的加氢精制工艺的催化剂牌号有上百种,但大部分为 Co、Mo、Ni、W 的不同组合,工业上所用的催化剂载体大多为 Al_2O_3 ,工作状态均为硫化物。人们为了优选工业催化剂进行了大量的基础研究^[53~55]。下面针对催化剂的活性相进行简单介绍。

6.1 $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的表面结构及状态^[56~58]

氧化钼是许多工业催化剂的主要成份。由于钼离子存在多种价态,如 +6, +5, +4, +3, +2 和 0 价,而不同的催化反应活性中又与特定价态和配位状态的钼离子密切相关,弄清各种条件下的 Mo 离子表面状态与活性的关系,一直是人们致力探索的课题。

利用原位激光 Raman 光谱(LRS)和 CO、NO 双分子探针的红外光谱相结合,研究氧化及还原的 $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$,将 10% $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 在不同温度下进行氢处理,可以得到不同价态分布的钼离子。文献中常用的探测方法是 X 射线光电子能谱(XPS)和电子顺磁共振(EPR),但只能提供不同价位钼离子的总的相对丰度,而与真正的活性中心并不直接相关。CO、NO 作为探针分子可以选择吸附在配位不饱和的钼离子活性中心上,通过 CO、NO 吸附分子的红外光谱变化,可以直接反应各种配位的情况。图 58 给出了经不同温度还原后的 10% $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 吸附 CO、共吸附 CO+NO 的红外谱图。由

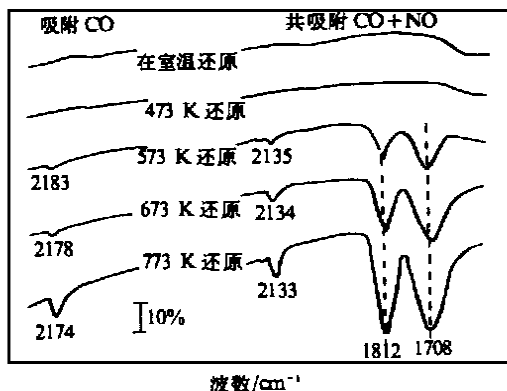


图 58 在 10% $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 上 CO 吸附和 CO-NO 共吸附的红外光谱

图 58 可见,在 473 K 以下还原,没有吸附峰产生,说明表面没有配位不饱和的活性中心;573 K 以上还原后,CO 吸附产生 2183 cm^{-1} 和 2174 cm^{-1} 谱峰,且随还原温度升高,峰位下降,峰强度增大。CO 与 NO 共吸附后,CO 峰分为两个: 2200 cm^{-1} 和 2134 cm^{-1} 。这表明 CO 吸附在两种中心上。当单独吸附 CO 时,只表现为两种峰的叠合;而与 NO 共吸附时,其中一种 CO 吸附受到共吸附 NO 影响而红移,这就将两种中心区分开。另外 NO 孪生吸附峰存在(1812 cm^{-1} , 1708 cm^{-1})并未影响 CO 吸附峰强度,它说明 NO 主要吸附在另一种 Mo 中心上。

探针分子的红外光谱还不能充分说明催化剂的表面状态。LRS 可以提供关于表面活性相结构的信息。为了与红外试验条件相对应,样品经脱水后原位获取 Raman 光谱见图 59。氧化态的 10% $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 表面存在三种 Mo 物种:多聚钼物种、单钼物种以及由于载体上的金属离子杂质而

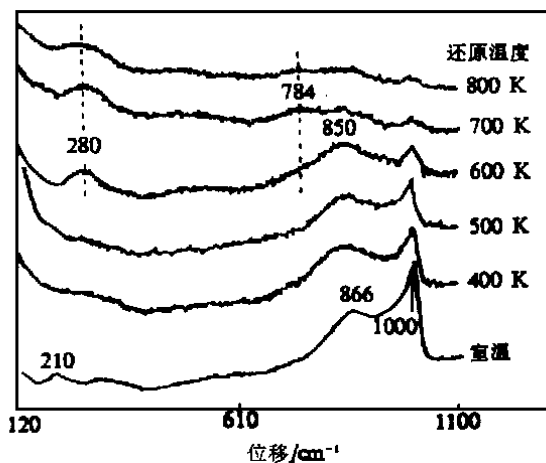


图 59 10% $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的 Raman 光谱

产生的 MoO_4^{2-} 。在 600 K 以下还原,并未观察到新的 Raman 峰。而 600 K 还原后,出现 280 cm^{-1} 和 748 cm^{-1} 两个新峰,归属为还原态的钼物种,主要由 5 配位的 Mo^{5+} , 4 配位的 Mo^{4+} 和 3 配位的 Mo^{3+} 组成。由此可以解释红外光谱的各谱峰。 Mo^{5+} 只有 1 个配位不饱和位,所以只能吸附一个 CO 分子(峰位 2200 cm^{-1})。 Mo^{4+} 有两个配位不饱和和

位,所以产生 $(NO)_2$ 孪生峰(峰位 1810 cm^{-1} , 1706 cm^{-1})。 Mo^{3+} 有三个配位不饱和位,可以单独吸附一个 CO 形成四面体配位的 $Mo^{3+}(CO)$,又可再吸附两个 NO 形成八面体配位的 $Mo^{3+}(CO)(NO)_2$ (峰位 2134 cm^{-1} , 1823 cm^{-1} 和 1731 cm^{-1})。这样,根据 CO、NO 共吸附的红外光谱,就可以鉴别不同价位和配位状态的钼离子活性中心。这对了解负载 Mo 催化剂的表面状态与活性的关系具有重要意义。例如在氢解反应和同位素反应中,极少量的 CO 和 NO 就能完全毒化催化活性。这表明这些反应的活性与可配位的 Mo^{3+} 有关,因为只有 Mo^{3+} 才能既与 CO 作用,又可与 NO 作用而导致失活。

6.2 Co 对 Mo/Al₂O₃ 表面状态的影响^[59-61]

Co - Mo/Al₂O₃ 是重要的加氢脱硫(HDS)催化剂,Co 作为助剂对 Mo/Al₂O₃ 表面结构及状态的影响决定其催化性能。通过 LRS 原位研究发现,Co 氧化物的加入,改变了 Al₂O₃ 上负载的钼氧化物的表面结构(图 60)。在 Co 负载量

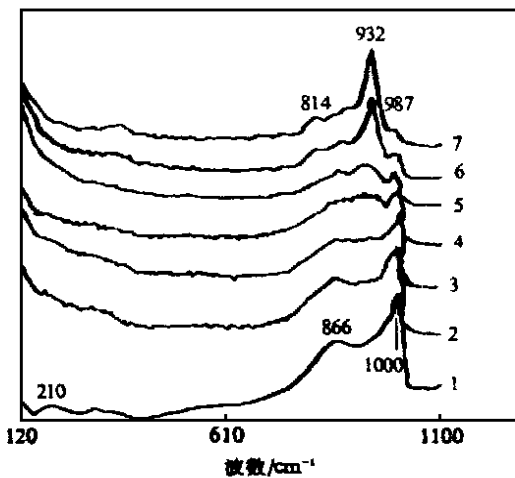


图 60 在不同脱水条件下的 Raman 光谱

1. 10% Mo/Al₂O₃; 2. 0.2% Co - 10% Mo/Al₂O₃;
3. 0.5% Co - 10% Mo/Al₂O₃; 4. 1% Co - 10% Mo/Al₂O₃;
5. 2% Co - 10% Mo/Al₂O₃; 6. 4% Co - 10% Mo/Al₂O₃;
7. 6% Co - 10% Mo/Al₂O₃

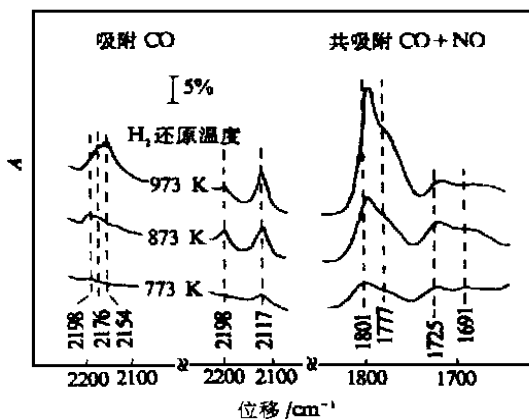
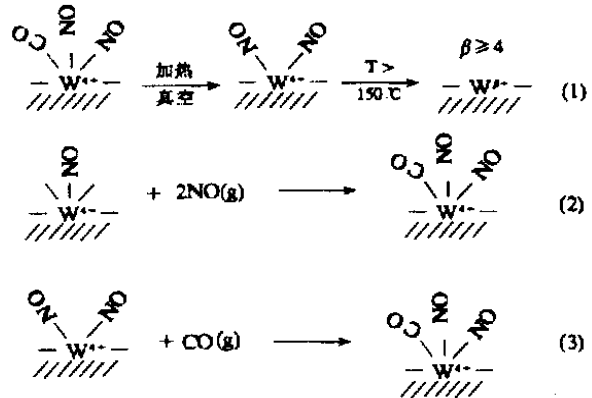


图 61 CO 吸附和同 NO 共吸附在 23.4% W/Al₂O₃ 上的红外光谱

低于 2% 时,虽尚未形成 CoMoO₄ (Raman 谱峰为 932 cm^{-1}),但在 $920\sim 930\text{ cm}^{-1}$ 观察到一宽峰,可归属为 Co - Mo - O 相互作用相,是 CoMoO₄ 晶相的前体态。Co 与 Mo 氧化物表面相的作用,首先表现为 Co 与多聚钼物种的作用,降低了表面钼物种的聚合度。由此四面体钼物种相对含量随 Co 浓度的增加而增加。将质量分数 2% Co - 10% Mo/Al₂O₃ 经氢还原处理,发现 Co 的加入并未改变 Mo 氧化物的还原性,同样是在 600 K 还原后,在 280 cm^{-1} 处出现一微弱峰。这主要是由于 Co - Mo - O 相互作用的生成,减少了表面钼物种浓度,因而还原后生成的还原态钼物种减少,谱峰减弱。还原相钼物种的减少同时也由 CO、NO 的红外吸附谱峰变化而反应出来,即随 Co 含量增加,钼离子吸附的 CO 峰以及 NO 峰逐渐降低。作为前体态 Co - Mo - O 的相互作用相的生成,对提高 Co - Mo/Al₂O₃ 催化剂的 HDS 活性,起了很大的作用。

6.3 WO₃/Al₂O₃ 的表面结构及状态^[62]

WO₃/Al₂O₃ 及其衍生的体系是许多工业催化反应中的重要催化剂。但是,由于 WO₃/Al₂O₃ 非常难还原,因而有关 WO₃/Al₂O₃ 表面活性相表征信息的文献报道很少。对还原态的 WO₃/Al₂O₃ 利用 CO 和 NO 竞争化学吸附方法进行系统的红外表征研究时,实验中发现(图 61):当 CO 吸附在 H₂ 还原的 23.4% WO₃/Al₂O₃ 表面时,随还原温度增高逐步出现 $2198, 2176, 2154\text{ cm}^{-1}$ 三个吸收峰;当 CO 和 NO 共吸附时, 2176 cm^{-1} 和 2154 cm^{-1} 峰消失,而 2198 cm^{-1} 峰基本不变,在 2117 cm^{-1} 处出现新峰,并且出现 NO 吸收峰 $1801, 1777, 1725, 1691\text{ cm}^{-1}$ 。根据真空脱附实验发现 2198 cm^{-1} 峰不稳定,很容易消失。并且, $2117, 1801\text{ cm}^{-1}$ 和 1725 cm^{-1} 同步增强和减弱。参照 LRS 和 TPR 的实验结果,可以认为:CO 在还原态 WO₃/Al₂O₃ 表面吸附时,存在 $W^{5+}(CO)$ (2198 cm^{-1}), $W^{4+}(\cdot)(CO)$ (2176 cm^{-1}) 和 $W^{4+}(\cdot)(CO)$ (2154 cm^{-1}) 三种吸附态, $W^{4+}(\cdot)$ 中心和 $W^{4+}(\cdot)$ 中心是由于不同配位状态引起。当 CO 和 NO 共吸附时,形成 $COW^{4+}(NO)_2$ 共吸附态 ($2117, 1801, 1725\text{ cm}^{-1}$),见图 61 中的式(1)。



$\text{COW}^{4+}(\text{NO})_2$ 共吸附的形成同 CO 和 NO 的吸附次序有密切关系,并且 W 负载量和还原程度对其亦有强烈影响。基于上述对于 H_2 还原 $\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 表面,利用双探针红外光谱法可以有效地区分出三种 W 中心: W^{5+} 和配位状态不同的两种 W^{4+} 中心。当 CO 和 NO 共吸附时都能形成 $\text{COW}^{4+}(\text{NO})_2$ 共吸附物种。

6.4 加氢脱硫(HDS)催化剂活性相研究^[63-71]

在石油炼制过程中应用的加氢脱硫催化剂,通常是用 Co 或 Ni 做助剂的 Co - Mo/Al₂O₃ 或 Ni - Mo/Al₂O₃ 硫化态催化剂。在众多的基础研究中,其主要争论是有关 Co 或 Ni 助剂的作用问题。为此,文献上提出了许多理论模型。丹麦 Topsoe^[63,64] 提出了“CoMoS”相模型,比利时 Delmon^[65,66] 提出了协同作用模型等。这些问题长期争论不休的一个主要原因是原位信息不多。辛勤和 Delmon 等^[67-70] 利用 Co 和 NO 双探针共吸附研究了硫化态 Co - Mo/Al₂O₃ 表面活性相及其助剂 Co 的作用。

在硫化的 Co/Al₂O₃、Mo/Al₂O₃ 和 Co - Mo/Al₂O₃ 上吸附 CO 时发现(图 62): CO 在 Co/Al₂O₃ 上吸附呈现线式(2057 cm⁻¹)和桥式(1788 cm⁻¹)谱带,在 Mo/Al₂O₃ 上只有线式谱带(2112 cm⁻¹);而在 Co - Mo/Al₂O₃ 上只在 2065 cm⁻¹ 出现一吸收峰。当 CO 和 NO 共吸附时,Co/Al₂O₃ 上线式和桥式 CO 消失,吸附态 NO 红外谱带出现(1857 cm⁻¹、1791 cm⁻¹)。在 Mo/Al₂O₃ 上 CO + NO 共吸附时,线式 CO 吸收带 2097 cm⁻¹ 强度没有明显变化,但是,NO 吸收带(1790 cm⁻¹、1701 cm⁻¹)出现。在 Co - Mo/Al₂O₃ 上 CO 和 NO 共吸附时吸附态 CO 谱带从 2065 cm⁻¹ 位移至 2072 cm⁻¹,并且强度明显下降,在 Co 中心和 Mo 中心上吸附的 NO 谱带(1851 cm⁻¹、1790 cm⁻¹ 和 1694 cm⁻¹) 同时出现。上述结果表明:Co 中心上吸附的 CO 可以被 NO 取代,而 Mo 中心上的 CO 不能被 NO 取代。因而,Co - Mo/Al₂O₃ 样品上 2065 cm⁻¹ 谱带应当是 Co 中心和 MoO 中心上吸附 CO 的加合。其共吸附结果和 Mo/Al₂O₃ 结果相比,可以发现在 Co - Mo/Al₂O₃ 样品中的 Mo 中心不同于 Mo/Al₂O₃ 中的 Mo 中心(吸附态谱带位移 25 cm⁻¹ = 2097 cm⁻¹ - 2072 cm⁻¹)。

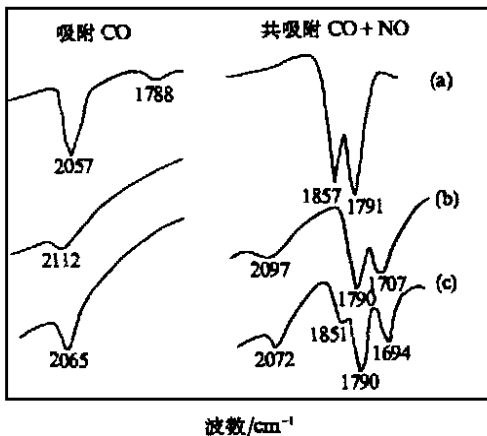


图 62 CO 和 NO 共吸附的红外光谱

a. 2% Co/Al₂O₃; b. 10% Mo/Al₂O₃; c. 2% Co - 10% Mo/Al₂O₃

它表明 Co - Mo/Al₂O₃ 中的 Mo 中心还原度高于 Mo/Al₂O₃ 中的 Mo 中心。这一变化,作者认为是 H - Spillover 现象所致。即在硫化还原过程中吸附在 Co 中心上的 H₂ 解离并溢流到附近的 Mo 中心上,将其还原从而调变了 Mo 中心。这一调变机制由如下实验事实得到了进一步的证明见图 63c。

当利用预硫化的 Mo/Al₂O₃ 和 Co/Al₂O₃ 机械混合样品再硫化后(此时 Co - Mo 之间相互作用可以忽略)进行 CO 和 NO 共吸附实验其结果(见图 63a、b)与图 62c 结果相近。这表明机械混合的 Co/Al₂O₃ 和 Mo/Al₂O₃ 通常不可能存在 Co - Mo 之间相互作用或形成 CoMoS 相,但从硫化后共吸附的红外光谱实验结果看,由于 Co 中心的存在,促进了 Mo 中心的还原(Mo 中心上 CO 吸附态谱带位移)。这一促进作用是通过 H - Spillover 机理进行。这些结果也进一步表明,双探针分子方法用于助剂和活性相相互作用研究是行之有效的。

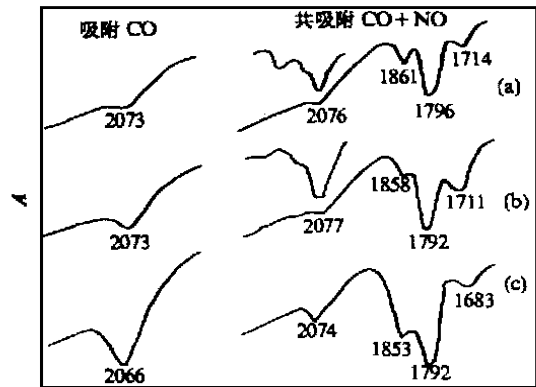


图 63 CO 和 NO 共吸附的红外光谱

a. 6% Co/Al₂O₃ 和 10% Mo/Al₂O₃ 机械混合; b. Co₉S₈ 和 10% Mo/Al₂O₃ 机械混合; c. HR306 Co - Mo/Al₂O₃ 硫化样品

进一步利用双分子探针的红外光谱研究硫化态 Ru - Mo/Al₂O₃、Ru - Co - Mo/Al₂O₃ 中 Ru 的助剂效应时,发现 Ru 的加入,大大提高了 CO 和 NO 吸附峰的峰强度,表明 Ru 的存在,产生了更多的配位不饱和 Mo 中心,由此提高了催化剂 HDS 和 HDY 的活性。

丹麦的 Topsoe^[71] 利用 NO 作为探针分子,成功地表征了硫化态的 Co/Al₂O₃、Mo/Al₂O₃ 和 Co - Mo/Al₂O₃ HDS 催化剂的活性相。图 64 a 是 NO 吸附在 Mo/Al₂O₃ 上出现了两个吸附峰。图 64 b 是 NO 吸附在 Co/Al₂O₃ 上也出现了两个吸附峰,但谱带位置不同。图 64 c 是 NO 吸附在 Co - Mo/Al₂O₃ 上的红外光谱。图 64 d 是 NO 吸附在机械混合的 Co - Mo/Al₂O₃ 上的红外光谱。比较图 64 c 和图 64 d 可以发现由于 Co 的存在,减少了表面 Mo 中心数(可吸附 NO 的中心)。上述结果表明利用探针分子 NO 可以滴定表面 Co 中心和 Mo 中心数。

Koizumi 和 Yamada 等^[72] 利用漫反射红外光谱方法,研究了高压下工作状态的 Co - Mo/Al₂O₃ HDS 催化剂表面 NO 的吸附。他们发现利用 5% H₂S/H₂ 混合气在漫反射池内硫化时,常压和高压下(5.1 MPa) NO 在 Co - Mo/Al₂O₃ 催化剂表面吸附有很大区别(图 65)。

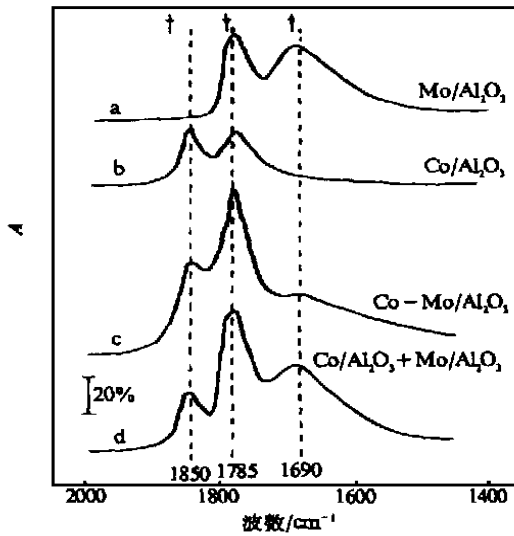


图 64 NO 吸附在 Mo、Co 和 Co - Mo HDS 催化剂上的红外光谱

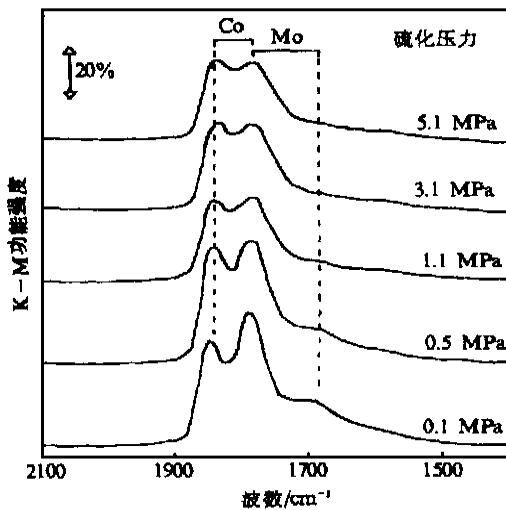


图 65 NO 在高压硫化的 Co - Mo/Al₂O₃ 上吸附的 DRIFT 谱

由图 65 看出, NO 在 Mo 中心吸附的 1690 cm⁻¹ 吸收带随硫化压力增加而消失。NO 在 Mo 中心上的吸附明显减弱, 进一步说明催化剂硫化压力对表面的配位不饱和中心(CUS)的形成具有重要影响。随硫化压力增加, Co 的 CUS 增加而 Mo 的 CUS 明显减弱。从图 66 看出这一压力效应对机械混合的 Co - Mo/Al₂O₃ (Co/Al₂O₃ + Mo/Al₂O₃) 不明显。

至于为什么硫化压力对 HDS 催化剂表面 CUS 中心形成产生重要影响, 仍然是需要进一步探讨的课题。它也说明在工作状态下研究催化剂表面活性相及其相互作用时, 原位漫反射红外光谱方法可以提供丰富的信息。

7 原位红外光谱应用于反应机理的研究

长期以来, 人们研究了各种分子在催化剂表面的吸附态, 获得了许多有意义的信息。但是这些信息都是在反应没有发生时测得的。为了阐明催化作用机理, 仅利用这样的反应物和产物分别测得的吸附数据不够, 往往在反应条件下

(或反应定态下) 吸附物种类型、结构、性能与吸附条件下吸附物种类型、性能有很大差别。所以在阐明催化作用机理时, 进行反应条件下吸附物种研究十分必要。而在反应条件下催化剂表面不只存在一种吸附物种, 并且不是所有的吸附物种都一定参与反应, 因此如何在多种吸附物种中识别出参与反应的“中间物”是非常重要的课题。Tamaru^[73] 提出了一个所谓“动态处理”方法。这种方法是基于在催化剂工作状态下考察非定态和定态条件下吸附物种的动态行为, 同时测定总包反应速率。由此可以获得催化剂工作表面动态信息。原则上这种方法可以推广到其它实验手段, 是一种行之有效的方法。近来原位漫反射红外光谱方法用于工作状态下催化剂表征和反应机理研究取得许多重要进展。

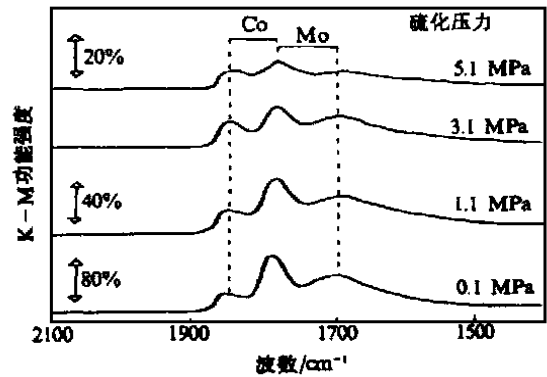
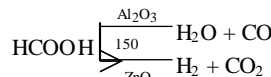


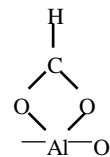
图 66 NO 在机械混合的 Co/Al₂O₃ + Mo/Al₂O₃ 上的 DRIFT 谱

7.1 HCOOH 在 Al₂O₃ (ZnO) 催化剂上的分解机理

甲酸分解是催化选择脱水和脱氢的典型反应^[14b], 即



基于先前的红外光谱研究, 发现在 Al₂O₃ 和 ZnO 表面都存在 HCOO⁻ 吸附态。因此一直认为 HCOO⁻ 是反应的中间物。Tamaru 等^[73] 采用动态处理方法研究了甲酸的分解反应。在 100 甲酸吸附时, 于 4000 ~ 1000 cm⁻¹ 范围的谱图类似于甲酸铝的谱图。如图 67 所示, 在 2915, 1625, 1407 和 1390 cm⁻¹ 的吸收峰可分别归属为 CH 伸缩振动 (C-H^s)、O—C—O 反对称伸缩振动 (O-C-O^{as})、CH 面内变形振动 (C-H) 和 O—C—O 对称伸缩振动 (O-C-O^s)。表面 OH 的伸缩频率 (OH) 在 3580 cm⁻¹。利用 DCOOD 的同位素位移, OH^s = 2650 cm⁻¹, CH^s = 2200 cm⁻¹, CD = 1029 cm⁻¹, 进一步证实了上述归属。说明甲酸在 Al₂O₃ 上形成



吸附态。没有发现 CO、CO₂ 或甲酸分子吸附态。为鉴定反应中间物, 将已知量甲酸引入反应系统, 用循环系统的压力和组成变化测定总包反应速率, 在催化剂上的吸附物种同时用红外方法测量, 发现在反应温度下真空中 Al₂O₃ 催化剂上

HCOO⁻ 吸附态的分解速率比在同样温度和覆盖度下甲酸蒸气分解速率小两个数量级。

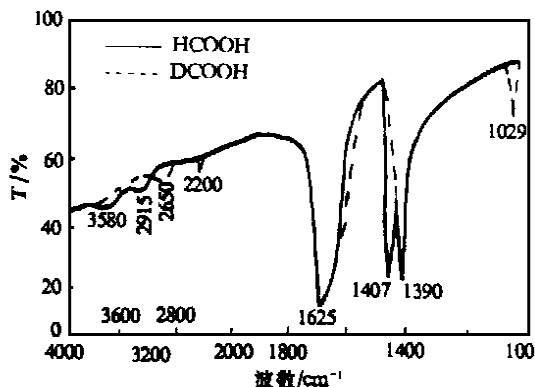


图 67 甲酸吸附在 - Al₂O₃ 上的红外光谱

为考察在 Al₂O₃ 表面 HCOO⁻ 和 OH 的动态行为,将 DCOOD 引入反应系统使分解反应达定态时,把气相中的 DCOOD 迅速用 HCOOH 置换并继续反应。红外光谱测得表面吸附物种变化如图 68 所示。DCOO⁻ 和 HCOO⁻ 吸附量由

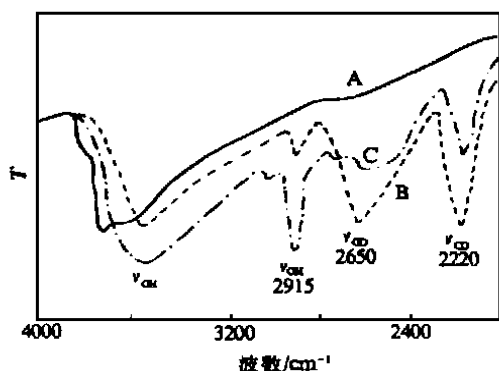


图 68 甲酸在 - Al₂O₃ 上分解的动态处理曲线

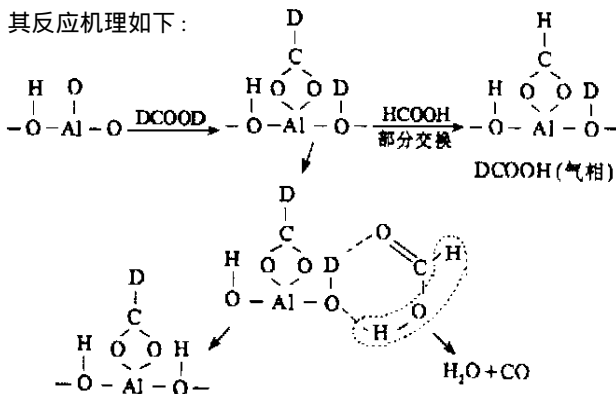
- A. 190 本底谱; B. 吸附的 DCOOD;
- C. 同 HCOOH 反应(气相出现 DCOOD)

ν_{CO} 和 ν_{OH} 带强度计算。结果指出,在 Al₂O₃ 上的 DCOO⁻ 消失,但在气相中作为甲酸蒸气出现,说明 DCOO⁻ 没有直接分解成反应产物。表面 OD 迅速被 OH 所置换,当预先用盐酸或乙酸处理 Al₂O₃ 时,发现对甲酸分解速率没有影响,吸附的乙酸也没有发生明显分解,也没有发现乙酸离子和甲酸有明显的交换反应。由于用盐酸和乙酸预处理,可使 Al₂O₃ 表面的甲酸离子浓度减小到 1/10,但活性却没有变化。这进一步说明甲酸离子不是反应中间物。用类似方法考察 Al₂O₃ 上甲酸解离吸附形成的表面 OH 和 Al₂O₃ 的 OH 动态行为,发现在 Al₂O₃ 表面本身固有的质子可用 H₂O 中的质子交换。而甲酸质子在 180 以下则不能交换。但是由于甲酸在 Al₂O₃ 表面解离吸附形成的质子既可与 H₂O 中质子交换,也可同甲酸中的质子交换。说明甲酸解离吸附在 Al₂O₃ 上形成的质子十分活泼,参与了反应。从密闭系统中的 C、H、O 物料平衡计算出反应过程中吸附在 Al₂O₃ 上的 HCOO⁻、H₂O、质子的分量,并测出在反应气体中反应物和

产物的分压,求得在定态下总包反应速率方程:

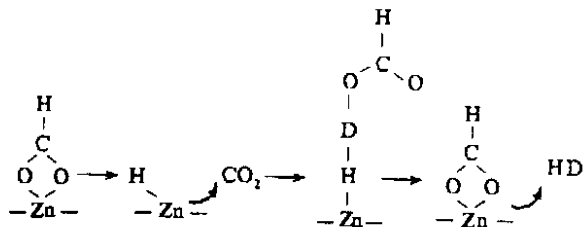
$$r = \frac{k_p \text{HCOOH} [\text{H}^+]}{1 + b [\text{H}_2\text{O}]_{\text{ads}}}$$

其反应机理如下:



上述机理说明, HCOOH 吸附在 Al₂O₃ 上形成的 OH 只起提供质子的作用,类似于液相催化反应中 H₂SO₄ 的作用。而 HCOO⁻ 则不参与反应,不是反应的中间物。当然这并没有排除在其它反应条件下通过甲酸离子分解的可能性。但通过甲酸离子分解比上述机理需要较高的活化能。亦即若通过甲酸离子分解要在较高的温度下进行。

利用同样方法在研究 HCOOH 在 ZnO 表面分解时,从红外光谱研究发现,在 ZnO 表面也存在 HCOO⁻ 吸附态,但和 Al₂O₃ 不同,ZnO 表面上的 HCOO⁻ 参与反应,是反应的中间物,并且甲酸在 ZnO 上分解的速率控制步骤是 HCOO⁻ 分解,HCOO⁻ 分解速率等于甲酸分解的总包速率。反应按如下步骤进行。



7.2 利用 DRIFT 和 TPSR 技术研究甲醇的合成

Cu/ZnO/Al₂O₃ 催化剂从 1966 年开始应用于甲醇合成和水煤气变换工业生产,由于高分散 Cu (质量分数: Cu 60%, ZnO 30% 和 Al₂O₃ 10%) 对红外光强吸收,因而利用透射方法不可能进行研究。文献中有关甲醇合成的红外光谱研究结果都是在 Cu 的质量分数低于 15% 时获得的数据。虽然在甲醇合成的研究中,进行了大量的工作,但仍有许多问题未能得到解决: a) 在由 CO - CO₂ - H₂ 合成甲醇过程中 C 源是什么? 表面中间物种是什么? b) 催化剂循环的定位: 金属 Cu 表面还是 ZnO 表面? c) Cu 和 ZnO 之间是否有协同作用?

Rozovski^[74] 通过动力学研究结论是: 1) 甲醇是由 CO₂ 而不是 CO 加氢得到; 2) CO 通过水煤气变换反应转变为 CO₂; 3) 水煤气变换反应步骤与甲醇合成反应无关。

Kilier 等^[75] 以及 Finn 等^[76] 认为: 甲醇是从 CO 得到的, CO₂ 保持在部分氧化的催化剂表面。他们还提出活性中心

解离在 ZnO 母体上的 Cu⁺物种。

Edwards 和 Shrader^[77] 基于 Zn - Cu 和 Zn - Cu - Cr 催化剂(低质量分数的 Cu 10%)的红外光谱实验结果认为: 甲醇合成是 CO 吸附在 Cu⁺上, 然后插入 OH 中在 ZnO 表面形成碳酸盐, 然后加氢成甲醛, 甲氧基最后生成甲醇。他们认为甲酸物种是甲酸合成和水煤气变换反应共同的中间物。

Neophytides 和 Froment 等^[78] 利用原位红外漫反射(DRIFT)和程序升温(TPSR)技术, 研究了在工业催化剂上甲醇的合成机理。

作者在详细研究了 CO₂ + H₂、CO + H₂ 和 CH₃OH 在 ZnO 部分氧化的多晶 Cu 的基础上, 发现在 ZnO 和部分氧化多晶 Cu 上, 只有 CO₂ 和 H₂ 共吸附时能形成甲酸物种中间物, 多晶 Cu 样品上甲酸物种分解可形成甲醇, 而 ZnO 上甲酸物种分解时只形成 CO₂、CO 和 H₂。

图 69 是 9% CO₂ 和 91% H₂ 共吸附(质量分数: 60% Cu, 30% ZnO, 10% Al₂O₃) 和 CH₃OH 吸附在 ICI 催化剂上的漫反射红外光谱, 两者很相似。它表明: 1600 cm⁻¹ 是吸附在 Cu 上的表面甲酸盐的 O—C—O 键的反对称伸缩振动; 而对称伸缩振动在 1360 cm⁻¹。ZnAl₂O₄ 上的甲酸盐的红外吸收峰分别出现在 1375 cm⁻¹, 双碳酸盐的红外吸收在 1530 cm⁻¹, 单碳酸盐吸收在 1466 cm⁻¹ 和 1383 cm⁻¹ (碳酸盐物种通常是在 Al₂O₃ 表面上)。

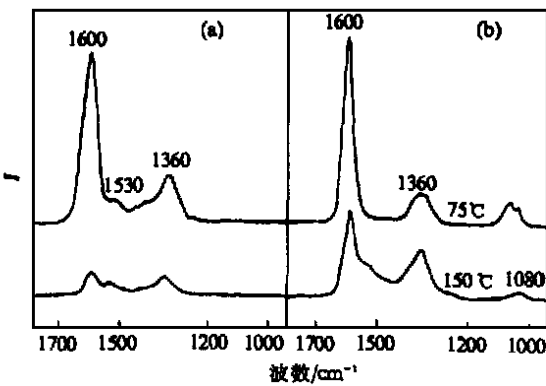


图 69 表面物种的 DRIFT 光谱

- a. 9% CO₂ + 91% H₂ 于 200 °C 在 ICI 催化剂上共吸附;
- b. 甲醇在 ICI 催化剂上吸附

图 70 是催化剂表面甲酸根的程序升温表面反应(TPSR)结果。发现在催化剂表面 TPSR 时有甲醇和 CO₂、CO、H₂ 出现, 并且催化剂上(Cu - ZnO - Al₂O₃ - ICI) 甲醇脱出温度比纯 Cu 催化剂上脱出温度低, 表明在 Cu - ZnO - Al₂O₃ 催化剂上甲醇合成是通过甲酸铜盐加氢进行的, 甲酸铜盐是甲醇合成的关键中间物。甲酸铜盐加氢至甲氧基比 ZnO 上甲酸铜盐加氢容易进行。铜甲酸盐只由 CO₂ 和 H₂ 共吸附形成, 看来 ZnO 甲酸盐只是水煤气变换反应的中间物。

从反应历程看在甲醇合成中, ZnO 的贡献有限。其主要作用是通过相互作用调变 Cu 的电子性质, 氧阴离子从 ZnO 上溢流到金属铜上增加了金属的功函数, 进一步增加了 Cu - ZnO - Al₂O₃ 催化剂的活性使甲酸物种加氢至甲氧基以及甲醇。

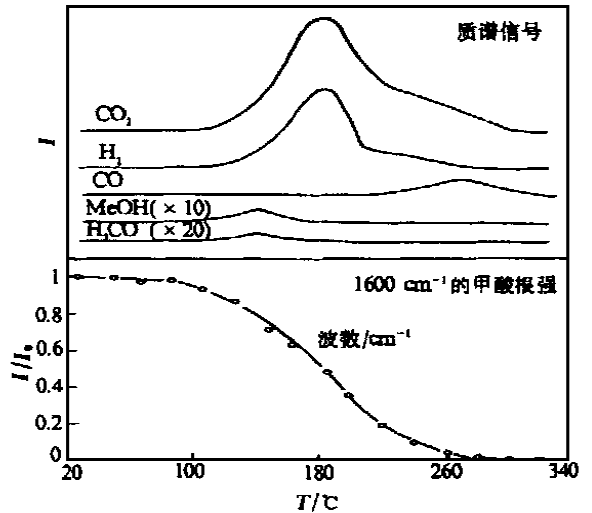


图 70 TPSR 表面甲酸根释出的结果

利用 TPSR 和 DRIFTS 相结合, 同时利用在线质谱和色谱分析, 可以为阐明吸附物种性质和反应机理提供强有力的手段。

8 红外表征技术展望^[79~81]

综上所述, 红外光谱具有广阔的应用前景。尽管如此, 它仍然显示出许多不足。例如灵敏度需进一步提高, 时间分辨只达到毫秒水平等。为了研究反应动态过程, 人们始终从不同角度不断探索新的方法。其中用红外可见和频产生表面振动光谱(SFG)方法就是人们进行这种探索的一种尝试。

SFG 光谱是 20 世纪 80 年代后期发展起来的一种表面和界面十分灵敏的光谱技术^[79,80]。它的原理是基于物质表面的非线性光学现象。众所周知, 非线性光学过程的产生要求介质是非中心对称的, 一般物质的体相都是中心对称, 不能产生二次非线性现象, 不过在物质的表面或界面, 对称性会遭到破坏, 二次非线性光学现象就可以产生。SFG 技术是用一系列非线性光学晶体元件将一束激光分为两路, 即一束可调红外光(IR)和一频率固定的可见光(VIS), 两束光同时照射到样品表面上, 由非线性效应得到二者和频(SF)的信号, 即 $\omega_{SF} = \omega_{VIS} + \omega_{IR}$ (为频率), 然后利用光电倍增管检测 SF 信号, 从而得到物质的表面信息。其装置示意图如图 71 所示。

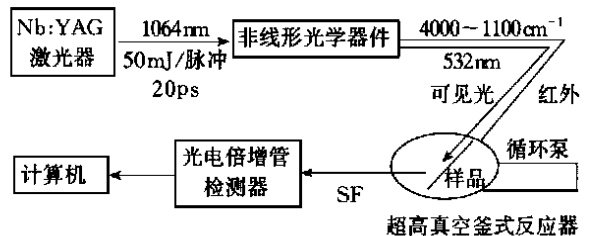


图 71 SFG 表面振动光谱仪器示意图

SFG 技术具有以下特点。

- (1) SFG 是表面和界面灵敏的光谱技术, 甚至能够检测到次层的表面物种。SF 信号位于可见或近红外区, 光电

倍增管作为检测器在这一区域最灵敏,提高了 SFG 技术的灵敏度。

(2) SFG 信号来自表面或界面,它不受体相和气相反应物的影响,可以在反应条件下检测表面物种或捕获反应中间物种。

(3) SFG 仪器避免了使用较难得到的红外元件,有较好的实用性和适应性。

(4) 可以在很宽的温度 (250 ~ 1000 K) 和压力 (超高真空至几个大气压) 范围内工作,将超高真空的研究与真实反应条件下的研究连接起来。

(5) SFG 振动光谱的选律是:振动模式必须同时具有红

外和拉曼活性。

SFG 表面振动光谱的发展虽然只有十几年,但是人们已经利用其取得了很多有意义的研究结果^[82-85]。下面是一个很典型的利用 SFG 弥补过去对烯烃加氢机理认识不足的例子。

Somorjai 等^[81,82,84]利用 SFG 研究了一系列低碳烯烃的加氢。结果表明,吸附的乙烯、丙烯和异丁烯是反应的中间物,次乙基、次丙基和次丁基物种以及相应的双表面物种加氢速率非常缓慢,属于“旁观者”,而这些表面物种以前一直被人们认为是加氢反应的重要参与者。下面以乙烯在 Pt() 单晶上的加氢反应为例,说明 SFG 技术的应用。

图 72a 给出了乙烯在 Pt() 上加氢过程中的 SFG 谱图,表面上有三种物种: 和双 吸附的乙烯以及次乙基。抽真空后,谱图中只有次乙基峰存在,表明 和双 吸附的乙烯只有在乙烯气相中才能存在。再次加入反应气所得谱图(图 72 b)表明, 吸附的乙烯谱峰完全恢复,而双 吸附的乙烯谱峰强度明显减弱,即它与次乙基物种占据相同的表面位,二者之间存在竞争吸附。比较图 72a、b 所得的转换频率: TOF 值几乎相同,而单独的次乙基加氢实验表明,其反应速率非常缓慢,并且它的预吸附并不影响乙烯加氢的 TOF 值,从而可以排除次乙基为反应中间物;同时,图 72 b 表明,虽然双 吸附的乙烯明显减少,反应的 TOF 值并没有变化,如果它为反应中间物,则次乙基的预吸附(二者竞争吸附)应当影响 TOF 值,但结果并非如此。这些分析表明, 吸附的乙烯应当是反应的中间物。

SFG 不仅可应用在金属表面,还可应用于气液、液固界面和电化学等方面。如今, SFG 技术已被广泛应用于化学、物理学、环境学、医学和生物学等领域,有着很广阔的发展前景。但是,同其它技术一样,它也有不足和需完善的地方,具体有以下几点。

- (1) 只能应用于平整的表面,粗糙和多孔的表面不能被研究。
- (2) 高功率的激光可能会对样品有损害。
- (3) 红外光的频率范围有限(1100 ~ 4000 cm⁻¹),许多有用信息不能得到,需要开发相关的光学材料。

致谢 在撰写中得到吴自力博士生的帮助,在此表示衷心的感谢。

[符 号 说 明]

- A 吸收率
- D₀ 离解能
- D_{eff} 有效质子转移活化能
- d 样品厚度
- E 发射率
- K 吸收系数或消光系数
- L 发射光强度
- m_O 氧原子的有效质量
- n 振动能级数
- p 压力
- R 反射率
- R 无限厚度样品的反射比

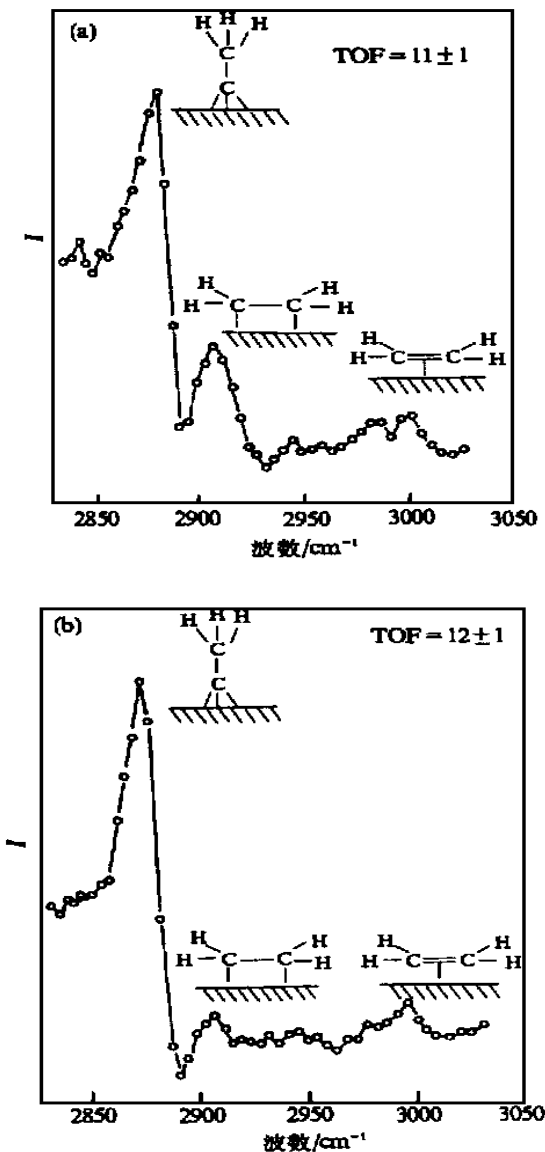


图 72 C₂H₄ 在 Pt() 上室温反应的 SFG 谱图

(a) C₂H₄/ H₂/ Ar (4. 67/ 13. 3/ 81. 99 kPa) ;

(b) 在 (a) 抽真空后,重新进入相同的混合气反应的 SFG 谱图

r 反应速率
 S 散射系数
 T 透射率
 W 通量密度
 W_e 简正频率
 W_x 实验测得的振动频率
 X 非谐振因子
 发射度
 μ 约化质量
 振动因子的平均距离
 σ 瞬间距离
 频率

[参 考 文 献]

- [53] Delmon B. [J]. *Stud Surf Sci Catal*, 1989, **53**:1 - 40.
- [54] Topsoe H, Preceedings of 4th European Congress on Catalysis, KNZ[C]. Rimini, Italy, 1999.
- [55] Delmon B, Froment G F. [J]. *Catal Rev - Sci Eng*, 1996, **38**: 69 - 100.
- [56] Topsoe H, et al. [J]. *Stud Surf Sci Catal*, 1990, **53**:77 - 102.
- [57] Xin Q, Gao X, et al. , Proceeding of China - Denmark Symposium on Catalysis [C], Kobenhygen, Denmark, 1991.
- [58] Gao X, Xin Q, Guo X. [J]. *J Catal*, 1994, **146**:306 - 309.
- [59] Gao X, Xin Q. [J]. *Catal Lett*, 1993, **18**:409 - 418.
- [60] Xin Q, Gao X. [J]. *Progr Natural Sci*, 1995, **5**(3):273 - 282.
- [61] Xiao F S, Xin Q, Guo X. [J]. *Appl Catal*, 1993, **95**:21 - 34.
- [62] Yan Y S, Xin Q, Jiang S C, et al. [J]. *J Catal*, 1991, **131**:234 - 341.
- [63] Prins R, De Beer V H J, Somorjai G A. [J]. *Catal Rev Sci Eng*, 1989, **31**(1 - 2):1 - 42.
- [64] Portela L, Grange P, Delmon B. [J]. *Catal Rev Sci Eng*, 1995, **37**(4):699 - 731.
- [65] Startsev A N. [J]. *Catal Rev Sci Eng*, 1995, **37**(3):353 - 423.
- [66] Topsoe H, et al. [J]. *Ind Eng Fundam*, 1986, **25**(1):25 - 36.
- [67] Xin Q, Delmon B, et al. Proceedings of 9th ICC [C]. 1988. vol 1: 66 - 73.
- [68] Xin Q, Wei Z B, et al. Proceedings of 2nd Int Conf Spillover[C]. Leipzig, 1989. 196.
- [69] 李新生, 侯震山, 魏昭斌, 辛勤. [J]. *物理化学学报*, 1991, **7**(6):673 - 680.
- [70] 肖丰收, 应品良, 辛勤, 等. [J]. *燃料化学学报*, 1992, **20**(2): 113 - 120.
- [71] Topsoe N Y, Topsoe H. [J]. *J Catal*, 1983, **84**:386 - 401.
- [72] Koizumi N, Yamazaki M, Yamada M, et al. [J]. *Catal Today*, 1997, **39**:33 - 34.
- [73] Tamaru K. [J]. *Appl Spectrosc Rev*, 1975, **9**:133.
- [74] Rozovskii A Y, Kagan Y B, Lin G I, et al. [J]. *Kinet Katal*, 1976, **17**:1132.
- [75] Kilier K. [J]. *Adv Catal*, 1982, **31**:243 - 310.
- [76] Finn B P, Bulko J B, Kobylnski T B. [J]. *J Catal*, 1979, **56**: 407.
- [77] Edwards J F, Schrader G L. *J Phys Chem*, 1984, **88**:5620 - 5624.
- [78] Neophytides S G, Marchi A J, Froment G F. [J]. *Appl Catal A*, 1992, **86**:45 - 64.
- [79] Zhu X D, Suhr H, Shen Y R. [J]. *Phys Rev B*, 1987, **35**:3047 - 3058.
- [80] Shen Y R. [J]. *Nature*, 1989, **337**:519 - 521.
- [81] Basini L. [J]. *Catal Today*, 1998, **41**:277 - 285.
- [82] Cremer P, Su X, Shen Y R, Somorjai G A. [J]. *J Am Chem Soc*, 1996, **118**:2942 - 2949.
- [83] Su X, Cremer P, Shen Y R, Somorjai G A. [J]. *J Am Chem Soc*, 1997, **119**:3994 - 4000.
- [84] Du Q, Superfine R, Freysz E, Shen Y R. [J]. *Phys Rev Lett*, 1993, **70**:2313 - 2316.
- [85] Somorjai G A, Rupprechter G. [J]. *J Phys Chem B*, 1999, **103**: 1623 - 1638.
- [86] Basila M R, Kantner T R. [J]. *J Phys Chem*, 1967, **71**:467 - 472.

(本章续完)

(编辑 王改云)