

## 激光促进乙烯在硫酸镍上表面反应

钟顺和 陈崧哲 辛秀兰

(天津大学化工学院, 天津 300072)

**摘要** 制备了硫酸镍固体材料. 采用红外光谱 (IR)、程序升温脱附 (TPD) 和激光促进表面反应 (LSSR) 技术, 研究了乙烯在  $\text{NiSO}_4$  表面上的化学吸附态和激光促进  $\text{C}_2\text{H}_4$  表面反应性能. 实验结果表明,  $\text{C}_2\text{H}_4$  以 H 原子与固体材料表面 Lewis 碱位 ( $\text{S}=\text{O}$  键中的端氧) 作用, 形成分子吸附态. 在常压和  $100\text{ }^\circ\text{C}$  条件下, 用  $1079\text{ cm}^{-1}$  激光激发吸附有  $\text{C}_2\text{H}_4$  分子中 H 的  $\text{S}=\text{O}$  键 100 次,  $\text{C}_2\text{H}_4$  转化率可达 15%, 生成丁二烯的选择性为 100%. 根据表征和反应结果, 讨论了  $\text{C}_2\text{H}_4$  在  $\text{NiSO}_4$  上的 LSSR 机理和影响 LSSR 性能的因素.

**关键词:** 激光促进表面反应, 固体材料, 硫酸镍, 乙烯, 丁二烯

激光促进表面反应 (LSSR) 是近年发展起来的新型反应技术. 本课题组利用固体表面键激发模式<sup>[1, 2]</sup>, 已在激光表面催化甲烷氧化偶联制乙烯<sup>[3]</sup>, 甲醇氧化偶联制乙二醇<sup>[4]</sup>, 乙醇氧化偶联制 1, 4- 丁二醇<sup>[5]</sup> 等反应体系取得具有潜在应用价值的研究成果. 本文以  $\text{NiSO}_4$  为固体材料, 按固体表面键激发模式研究了乙烯氧化脱氢偶联反应规律, 以期能为由低碳烯烃合成高碳二烯烃提供一条有效途径.

## 1 实验部分

### 1.1 固体材料的制备

将市售分析纯  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  在  $100\text{ }^\circ\text{C}$  下干燥 5 h,  $300\text{ }^\circ\text{C}$  煅烧 2 h, 制得实验用  $\text{NiSO}_4$ .

### 1.2 IR 表征

IR 分析采用 HITACHI 270-30 型红外光谱仪, 铜制红外池具有  $\text{KBr}$  窗口, 并连有高真空 ( $1.33 \times 10^{-4}\text{ Pa}$ ) 净化表面系统和高纯气体引入系统.  $\text{KBr}$  薄片负载法制样. 经高真空净化表面后在室温下测定固体材料的红外吸收光谱, 由定量管向样品池中引入 20 mL  $\text{C}_2\text{H}_4$  气体, 静态吸附 2 h, 用机械泵抽至真空度为 1 Pa, 清除气相分子及物理吸附分子, 测定吸附态红外吸收谱, 吸附前后的红外检测均设定为 5 次扫描后按均值输出谱图及吸收峰位置.

### 1.3 TPD 表征

TPD 测定采用 PTC-1 智能程序升温控制仪控温, LZL-203 四极质谱仪检测脱附物种. 称取 500 mg 固体样品, 装入反应管, 升温到  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , 在  $1.33 \times 10^{-3}\text{ Pa}$  高真空下处理 2 h, 得到清洁表面, 反应管降温至  $60\text{ }^\circ\text{C}$  后由定量管通入 20 mL  $\text{C}_2\text{H}_4$  气体静态吸附 2 h 后, 抽真空至  $1.33 \times 10^{-3}\text{ Pa}$  清除余气, 程序升温速率  $8\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ .

### 1.4 LSSR 实验

激光促进  $\text{C}_2\text{H}_4$  表面反应实验在不锈钢制的间歇式管型反应器 ( $\phi 25\text{ mm} \times 180\text{ mm}$ ) 中进行, 其一端以镀膜锗镜为激光入射窗, 另一端为抛光的铜质反射镜. 采用 TEA- $\text{CO}_2$  激光器, 输出频率范围为  $1100 \sim 900\text{ cm}^{-1}$ , 能量密度  $1.5 \sim 1.9\text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ . 固体表面材料研成  $\phi < 2\text{ }\mu\text{m}$  的粉末后在 30 MPa 下压制成  $\phi 17\text{ mm} \times 2\text{ mm}$  片剂, 固定于反应器样品盒中. 反应器抽真空后通入  $n(\text{C}_2\text{H}_4) : n(\text{O}_2) : n(\text{N}_2)$  为 2 : 1 : 97 的混合气体至常压, 在一定频率激光照射下反应. 产物由 103 色谱仪用氢焰检测器分析,  $\text{C}_2\text{H}_4$  转化率和产物  $i$  选择性的计算方法如下:

$$\text{C}_2\text{H}_4\text{转化率}\% = \frac{\text{尾气中产物总碳原子数}}{\text{尾气总碳原子数}} \times 100\%$$

$$\text{产物}i\text{选择性}\% = \frac{\text{尾气中产物}i\text{碳原子数}}{\text{尾气中产物总碳原子数}} \times 100\%$$

## 2 结果与讨论

### 2.1 乙烯在 $\text{NiSO}_4$ 表面上的化学吸附

IR 结果 (图 1) 表明, 乙烯分子的 IR 特征峰为 C-H 反对称伸缩振动吸收峰 ( $3128$  和  $3084\text{ cm}^{-1}$ ), C-H 对称伸缩振动吸收峰 ( $2960\text{ cm}^{-1}$ ),  $=\text{CH}_2$  的面内弯曲吸收峰 ( $1460$ 、 $1448$  和  $1414\text{ cm}^{-1}$ ),  $=\text{CH}_2$  面外弯曲吸收峰 ( $945\text{ cm}^{-1}$ ) 及其倍频 ( $1912$ 、 $1868\text{ cm}^{-1}$ )。  $\text{NiSO}_4$  在  $1020 \sim 1260\text{ cm}^{-1}$  之间形成宽大的红外吸收峰, 其中  $1084$  和  $1107\text{ cm}^{-1}$  是 S=O 键的振动频率,  $1030$  和  $1046\text{ cm}^{-1}$  归属于 S-O 键的伸缩振动,  $630\text{ cm}^{-1}$  处为 Ni-O 伸缩振动吸收峰。

吸附  $\text{C}_2\text{H}_4$  后  $\text{NiSO}_4$  的 S=O 键振频红移  $3 \sim 4\text{ cm}^{-1}$ , 变为  $1080$  和  $1104\text{ cm}^{-1}$ , S-O 及 Ni-O 键振频没有变化, 可认为 S=O 的 O 端 (Lewis 碱位)

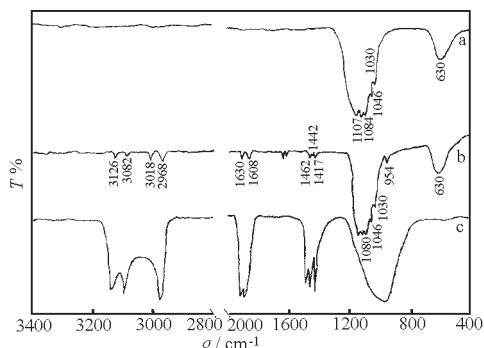


图 1  $\text{C}_2\text{H}_{4\text{ad}}\text{-NiSO}_4$  体系的 IR 谱图

Fig. 1 IR spectra of the  $\text{C}_2\text{H}_{4\text{ad}}\text{-NiSO}_4$  system

a)  $\text{NiSO}_4$ ; b)  $\text{C}_2\text{H}_{4\text{ad}}\text{-NiSO}_4$ ; c)  $\text{C}_2\text{H}_4$

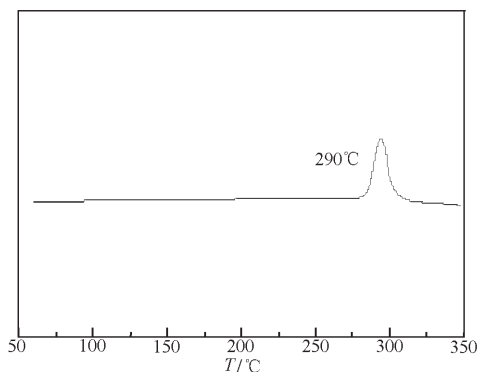


图 2  $\text{NiSO}_4$  吸附  $\text{C}_2\text{H}_4$  的 TPD-MS 曲线

Fig. 2 TPD-MS profile of  $\text{C}_2\text{H}_4$  adsorbed on  $\text{NiSO}_4$

上发生了吸附。乙烯  $=\text{CH}_2$  中 C-H 键伸缩振频发生变化, 其中反对称伸缩振频为  $3126$ 、 $3082$  和  $3018$  (新峰)  $\text{ cm}^{-1}$ , 对称伸缩振频为  $2968\text{ cm}^{-1}$ ,  $=\text{CH}_2$  变形振频变为  $1462$ 、 $1442$  和  $1417\text{ cm}^{-1}$ ,  $=\text{CH}_2$  面外弯曲振频由  $945\text{ cm}^{-1}$  变为  $954\text{ cm}^{-1}$ , 另外在  $1630$  和  $1608\text{ cm}^{-1}$  处出现了两个 C=C 振动峰, 以上  $\text{C}_2\text{H}_4$  的 IR 吸收变化一方面证明乙烯发生了化学吸附, 另一方面没有能指派给负碳离子  $\text{CH}_2=\text{C}-\text{H}$  中 C-H 键 (或其它分解碎片) 的新特征峰出现, 表明吸附  $\text{C}_2\text{H}_4$  没有发生解离, 只有分子吸附态。

TPD-MS 曲线 (图 2) 仅在  $290\text{ }^\circ\text{C}$  出现了一个脱附峰, 说明在  $\text{NiSO}_4$  上  $\text{C}_2\text{H}_4$  只有单一吸附态, 与前述 IR 实验结果相符。  $\text{C}_2\text{H}_4$  分子的 H 有一定的 Lewis 酸性, 综合以上结果可推知  $\text{C}_2\text{H}_4$  是以 H 于表面 S=O 的端 O (Lewis 碱位) 上发生了分子态吸附 (图 3. b)。

### 2.2 激光促进 $\text{C}_2\text{H}_4$ 在固体 $\text{NiSO}_4$ 上表面催化反应结果

基于前述反应体系的振动结构和吸附情况, 选用  $1079\text{ cm}^{-1}$  激光对固体表面 S=O 键进行激发。反应结果 (表 1) 表明,  $150\text{ }^\circ\text{C}$  下, 无  $\text{NiSO}_4$  表面时气相  $\text{C}_2\text{H}_4$  不能被激光激发反应, 同样温度下引入  $\text{NiSO}_4$  表面而没有激光辐射, 体系也不会发生反应。以上排除了  $150\text{ }^\circ\text{C}$  下体系发生气相激光反应和热表面反应的可能性。而当  $\text{NiSO}_4$  表面存在时引入激光, 在常温条件下 10 个脉冲即可使体系发生可测定的反应, 即 LSSR。在温度低于  $100\text{ }^\circ\text{C}$  下 LSSR 保持了极高的选择性, 只生成了唯一的含碳产物丁二烯。

激发次数的增加使  $\text{C}_2\text{H}_4$  转化率呈增大趋势, 但随激发次数的进一步增加, 由于体系内  $\text{C}_2\text{H}_4$  不断消耗, 以及表面活性位被产物占据等因素, 气相中的  $\text{C}_2\text{H}_4$  不能及时吸附于表面而发生反应, 造成 200 次激发以后  $\text{C}_2\text{H}_4$  转化率的提升速度减慢。提高反应温度同样使  $\text{C}_2\text{H}_4$  的转化率增大, 表明一定的反应温度也即提升输入反应的热能流, 可对激光能量起补足作用。当温度为  $100\text{ }^\circ\text{C}$  时  $\text{C}_2\text{H}_4$  转化率可增至  $15.1\%$ , 而对丁二烯的选择性仍近  $100\%$ ,

表 1 激光促进 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 表面催化反应实验结果

Table 1 Results of LSSR*				
Adding catalyst	T/°C	pulse number	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> conversion (%)	selectivity for butadiene production (%)
None	150	100	-	-
Yes	150	0	-	-
Yes	10	10	1.44	100
Yes	10	50	4.44	100
Yes	10	100	8.13	100
Yes	10	200	10.4	100
Yes	10	400	12.0	100
Yes	10	600	12.2	100
Yes	25	100	9.81	100
Yes	100	100	15.1	100

\* Reaction conditions: Normal pressure;  $n(\text{C}_2\text{H}_4) : n(\text{O}_2) : n(\text{N}_2) = 2 : 1 : 97$ ; Laser frequency  $1\ 079\ \text{cm}^{-1}$ ; pulse time interval 5 s

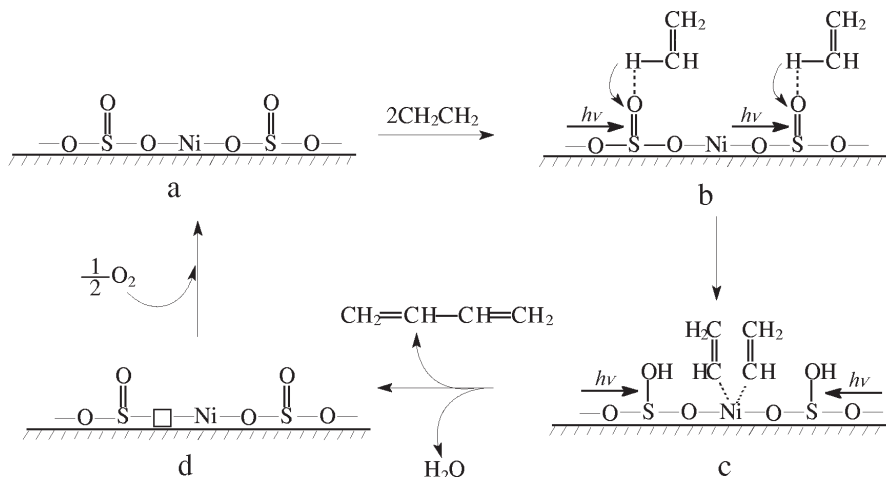


图 3 LSSR 机理

Fig. 3 Mechanism of LSSR

体现出 LSSR 反应的优异性。

### 2.3 激光促进 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 在 NiSO<sub>4</sub> 上表面催化反应的机理

结合前面反应结果与论述, 提出 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 在 NiSO<sub>4</sub> 表面上的 LSSR 机理(图 3)。首先 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 分子在固体表面发生化学吸附, 固体表面 S=O 键(峰值  $1\ 080\ \text{cm}^{-1}$ ) 按照同频谐振吸收原理, 被  $1\ 079\ \text{cm}^{-1}$  激光活化, 在 S=O 的端 O 作用下, 其上吸附的 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 分子 C-H 键断裂, 形成表面羟基和 CH<sub>2</sub>CH 碳负离子。两个 CH<sub>2</sub>CH 碳负离子吸附于同一个表面酸位 Ni<sup>2+</sup> 上时, 即可顺利发生偶联, 生成丁二烯; 表面羟

基由于其相邻 S-O 键被  $1\ 079\ \text{cm}^{-1}$  激光活化, 在晶格氧的参与下, 生成水和表面缺氧位。固体材料通过表面 Lewis 酸位 Ni<sup>2+</sup> 吸附气相中的氧并使之转化为晶格氧, 表面得以复原。

### 3 结论

热处理脱水制备了 NiSO<sub>4</sub> 固体材料, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 可在其表面 S=O 键的 O 端发生分子态吸附, 通过引入对表面 S=O 键具有选择性激发作用的激光 ( $1\ 079\ \text{cm}^{-1}$ ), 可促使吸附 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 高选择性地生成 1, 3-丁二烯的偶联反应。此外, 不仅增加激光脉

冲次数可提高  $C_2H_4$  转化率. 适当升高反应温度, 在光热协同作用下, 也能够较大幅度增高  $C_2H_4$  转化率, 而且反应的高选择性不随升温而变化.

### References

- 1 Zhong SH, Ma HQ. *Studies in Surface Science and Catalysis*, **1993**, **75**: 2249
- 2 Zhong SH, Gao F, Jiang SM. *Chinese J. of Catalysis*, **2000**, **21**(2): 147 [钟顺和, 高峰, 蒋世明. 催化学报 (*Cuihua Xuebao*), **2000**, **21**(2): 147]
- 3 Zhong SH, Ma HQ. *Chinese J. of Molecular Catalysis*, **1994**, **8**(2): 91 [钟顺和, 马红钦. 分子催化 (*Fenzi Cuihua*), **1994**, **8**(2): 91]
- 4 Zhong SH, Gao F, Ye WQ, Xiao XF. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **2000**, **16**(7): 601 [钟顺和, 高峰, 叶文强, 肖秀芬. 物理化学学报 (*Wuli Huaxue Xuebao*), **2000**, **16**(7): 601]
- 5 Kang QH, Zhong SH. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **1995**, **11**(6): 48 [康庆华, 钟顺和. 物理化学学报 (*Wuli Huaxue Xuebao*), **1995**, **11**(6): 48]

## Laser Stimulated Surface Reaction of $C_2H_4$ on Nickel Sulfate\*

Zhong Shun-He      Chen Song-Zhe      Xin Xiu-Lan  
(College of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072)

**Abstract** Solid material  $NiSO_4$  was prepared. A TEA- $CO_2$  laser generator was adopted as the light source to carry on laser stimulated surface coupling reaction of ethylene. The infrared vibration structure and adsorption state of  $C_2H_{4ad}-NiSO_4$  system were discussed based on infrared and temperature programmed desorption tests. It was showed that  $C_2H_4$  is adsorbed as molecular state, bonding with  $NiSO_4$  surface through H atom at terminal O of  $S=O$ . The  $1\ 079\ cm^{-1}$  laser was selected to activate solid surfacial bond  $S=O$ , which absorbs the photon energy efficiently. At normal pressure and a temperature below  $100\ ^\circ C$ ,  $C_2H_4$  converted to butadiene with a high selectivity of 100%. Increasing laser pulse can improve conversion of  $C_2H_4$  without change of selectivity. After 200 pulses,  $C_2H_4$  in the system had been consumed to a large extent, and the product occupied most of the surface active sites, therefore conversion of  $C_2H_4$  increased at a low speed. Temperature can also affect the laser stimulated surface reaction of  $C_2H_{4ad}-NiSO_4$ . At  $100\ ^\circ C$ , 15.1% of  $C_2H_4$  convert to butadiene, while keeping high selectivity of 100%. Based on the above experimental results, a mechanism of LSSR was proposed for the conversion of  $C_2H_4$  to  $C_4H_6$ .

**Keywords:** Laser stimulated surface reaction, Solid material, Nickel sulfate, Ethylene, Butadiene