

# 甲醇在氧化锌表面吸附的研究

王谋华<sup>1,2</sup>, 董庆年<sup>1</sup>, 张文郁<sup>1</sup>, 魏伟<sup>1</sup>, 孙予罕<sup>1</sup>

(1. 中国科学院山西煤炭化学研究所, 煤转化国家重点实验室, 太原 030001;

2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

**摘要** 用原位红外和脉冲实验研究了甲醇在氧化锌表面的吸附行为. FTIR 结果表明, 甲醇吸附于氧化锌上易生成甲氧基, 且其生成量随着吸附温度的提高而增加. 进一步的研究结果表明, 甲氧基是由甲醇同氧化锌表面的羟基反应生成的, 将其暴露于水蒸汽中后很快消失. 脉冲实验发现, 氧化锌上脉冲甲醇时产生水, 再脉冲水则产生甲醇. 因此甲醇在氧化锌表面吸附生成甲氧基和水的反应是可逆的.

**关键词** 氧化锌; 甲醇; 水; IR 光谱; 吸附; 脉冲反应

**中图分类号** O641

**文献标识码** A

**文章编号** 0251-0790(2006)01-0108-04

氧化锌在甲醇合成以及其它众多有机合成中常被用作催化剂<sup>[1,2]</sup>. 早在 20 世纪初期, 已将氧化锌作为 BASF 法的催化剂用于甲醇合成, 随后 Cu-ZnO 作为甲醇合成催化剂也被广泛研究<sup>[3,4]</sup>. 最近, 氧化锌又作为二氧化碳和氢气合成甲醇的催化剂而备受关注<sup>[5-8]</sup>. 众所周知, 在甲醇的合成中, 甲氧基的生成是甲醇合成的重要步骤, 而由 CO, CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub> 合成甲醇时, 或其它一些有甲醇参与的反应中, 都会有水生成; 因此探讨氧化锌上甲醇、水和甲氧基之间相互作用对了解甲醇的合成机理非常有意义. 红外光谱法是催化研究中常用的工具之一, 虽然目前已用其探讨水蒸汽和甲醇在氧化锌表面的吸附行为以及吸附物种之间相互作用, 但其结果仍有值得商榷之处.

本文用红外光谱法并结合脉冲技术, 对甲醇和水在氧化锌上的吸附行为作了进一步探讨.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

碱式碳酸锌为 A. R. 级, 上海化学试剂公司; 无水甲醇为 A. R. 级, 天津天大化工实验厂; 水为二次蒸馏水.

### 1.2 氧化锌的制备

实验所用 ZnO 由碱式碳酸锌在 N<sub>2</sub> 气中于 773 K 焙烧 4 h 制得.

### 1.3 红外光谱测定

红外光谱在 Nicolet Magna 550 II 型傅里叶变换红外光谱仪上测得. 将 20 mg 氧化锌粉末压成直径为 15 mm 自支撑片, 并将其置于装有 CaF<sub>2</sub> 窗片的红外吸附槽中, 于 393 K 和 10<sup>-2</sup> Pa 下净化表面 1 h, 然后在指定温度下原位吸附甲醇或水, 降至室温, 抽去气相物质后测红外光谱图.

### 1.4 脉冲反应

脉冲反应在固定床反应器上进行, 氧化锌(40~60 目)用量为 0.10 g. 脉冲试验前, 氧化锌经氩气(流速 50 mL/min)于 423 K 下吹扫 1 h, 随后于 393 K 进行脉冲实验. 实验中先将氩气携带的甲醇蒸气(约含甲醇 3 × 10<sup>-7</sup> mol)由六通阀脉冲注入反应器中, 反复注入多次, 待载气吹扫基线平稳后用微量进样器脉冲注入水(约 5 × 10<sup>-6</sup> mol), 反复多次, 尾气用 Balzers Omnistar™ 四极质谱仪检测.

收稿日期: 2004-12-30.

基金项目: 国家杰出青年基金(批准号: 29625307)资助.

联系人简介: 孙予罕(1962 年出生), 男, 博士, 研究员, 博士生导师, 从事催化化学和材料科学研究. E-mail: yhsun@sxicc.ac.cn

## 2 结果与讨论

### 2.1 红外光谱

图1为ZnO上吸附甲醇的红外光谱. 谱线*a*为ZnO于393 K和 $10^{-2}$  Pa下抽空处理后的本底光谱, 可见在 $3\ 700 \sim 3\ 350\ \text{cm}^{-1}$ 处OH伸缩振动区仍有较强的吸收, 显示表面仍存在较多羟基. 于室温下原位吸附甲醇蒸气, 保持5 min后抽去气相物质测红外光谱(图1谱线*b*), 与图1谱线*a*比较, 在 $2\ 934$ ,  $2\ 820$ 和 $1\ 032\ \text{cm}^{-1}$ 处出现新的吸收峰, 分别归属为甲基的C—H不对称伸缩振动、甲基的C—H对称伸缩振动和C—O伸缩振动. 上述新吸收峰说明ZnO表面吸附甲醇后生成了甲氧基物种<sup>[9,10]</sup>. 这与Hirschwald等<sup>[11]</sup>提供的XPS和UPS数据相吻合, 他们发现, 甚至在低温(100~115 K)时, 甲醇在氧化锌表面上就有甲氧基生成. 如果提高吸附温度至473 K, 所得红外光谱谱图( $4\ 000 \sim 1\ 000\ \text{cm}^{-1}$ )显示, 除表征甲氧基存在的特征峰的吸收强度有所增加外, 并没有新的吸收峰出现. 图1谱线*f*则表明, ZnO上的甲氧基是非常稳定的. 和图1谱线*e*比较可知, 所生成的甲氧基即使经过苛刻条件(473 K,  $10^{-2}$  Pa)处理, 其特征峰的吸收强度仅稍有下降, 说明它基本上不易热解.

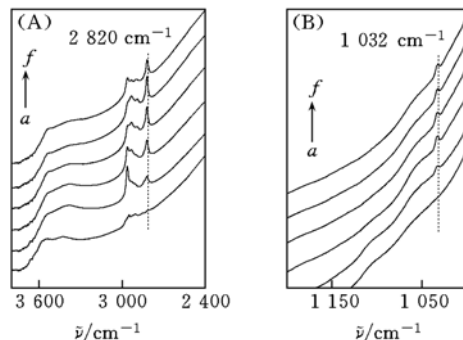


Fig. 1 FTIR spectra of methanol adsorbed on ZnO at  $3\ 600\text{--}2\ 400\ \text{cm}^{-1}$  (A) and  $1\ 150\text{--}1\ 000\ \text{cm}^{-1}$  (B)

*a.* Background of ZnO; *b.* adsorbed methanol at room temperature; *c.* 373 K; *d.* 423 K; *e.* 473 K; *f.* after *e* evacuated at 473 K and  $10^{-2}$  Pa for 30 min.

关于甲氧基物种的生成机理, Nagao等<sup>[12]</sup>认为这是由于甲醇在活性中心发生解离的结果, ZnO表面的羟基越多, 则由此形成的不可逆吸附的甲醇量越少, 在完全羟基化的ZnO表面上除了会因强的氢键作用保留一些呈物理吸附的甲醇分子外, 不会有甲氧基物种生成. 但我们的数据表明, ZnO表面上的羟基对甲氧基的生成起着非常重要的作用. 如图2所示, ZnO自支撑片于643 K和 $10^{-2}$  Pa下真空处理1 h, 将其表面羟基除去, 吸附甲醇后,  $2\ 820\ \text{cm}^{-1}$ 峰非常弱, 如果考虑到甲醇蒸气中可能仍带有痕量的水分子, 则由于甲醇本身解离生成的甲氧基几乎可以忽略. 但当引入水蒸汽使其表面重新生成结构羟基后(图2谱线*c*)再吸附甲醇, 则甲氧基特征吸收峰( $2\ 934$ ,  $2\ 820\ \text{cm}^{-1}$ )又明显显示出来.

上述这些现象明确说明了ZnO表面上的甲氧基物种主要来自甲醇分子同表面羟基的反应, 而非甲醇的自身解离. 反应后, 甲氧基将占据原来羟基的位置.

实际上当考察甲氧基的生成量同温度的关系时, 它与表面羟基的依存关系即有所显示. 如果将图1中的 $2\ 820\ \text{cm}^{-1}$ 峰和 $3\ 700 \sim 3\ 350\ \text{cm}^{-1}$ 宽峰的面积积分并对吸附温度作图, 则得图3. 由图3可知, 甲氧基的增加正对应于羟基的减少, 两者几乎呈线性相关.

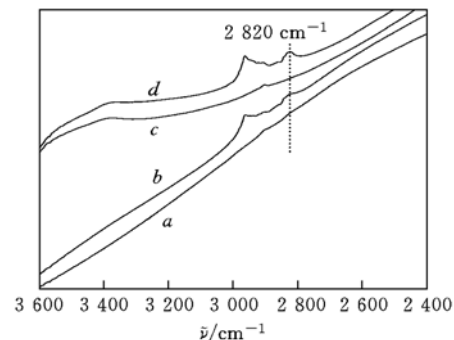


Fig. 2 Relationship between methoxy and hydroxy on ZnO

*a.* Dehydroxyl ZnO surface evacuated at 643 K for 1 h; *b.* adsorbed methanol on *a*; *c.* *a* exposed to steam at room temperature for 12 h; *d.* adsorbed methanol on *c*.

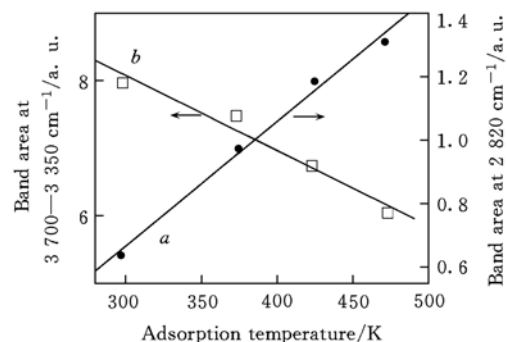


Fig. 3 Relationship between band area of methoxyl and hydroxyl group and adsorption temperature

*a.* Methoxyl; *b.* hydroxyl.

既然 ZnO 表面上甲氧基物种是甲醇与其表面羟基反应的结果, 那么反应时生成的水分子对其影响也应成为考察的内容之一. 为此我们在预先通过吸附甲醇生成大量甲氧基的氧化锌上导入水蒸汽并保留, 分别间隔 3, 10, 20, 30 和 50 min 后测红外光谱(图 4). 图 4 谱线 *a* 是吸附在 ZnO 上的甲氧基物种的光谱, 谱线 *b* 为甲氧基和水分子共吸附 3 min 后的光谱, 它显示有物理吸附水的存在 ( $3\ 700 \sim 3\ 000\ \text{cm}^{-1}$ ), 且甲氧基的  $2\ 820\ \text{cm}^{-1}$  特征峰强度明显减弱, 说明它们的反应速率很快. 随着水蒸汽停留时间的延长,  $2\ 820\ \text{cm}^{-1}$  峰强度进一步降低, 50 min 后甲氧基几乎消失.

综上所述, 当氧化锌表面的羟基与甲醇反应时将生成甲氧基吸附物种, 氧化锌表面的甲氧基又能和水反应使之消失. 但由于红外光谱法的局限性, 很难从图 1 和图 4 中观测到气相产物分子, 从而可了解反应的全过程, 为此我们设计了脉冲反应试验.

## 2.2 脉冲反应

图 5 为脉冲反应的实验结果, 其中左半部为 ZnO 经表面净化脱除物理吸附水后脉冲甲醇的结果, 右半部为此后再经 Ar 气吹扫直至基线平稳后注入水的结果.

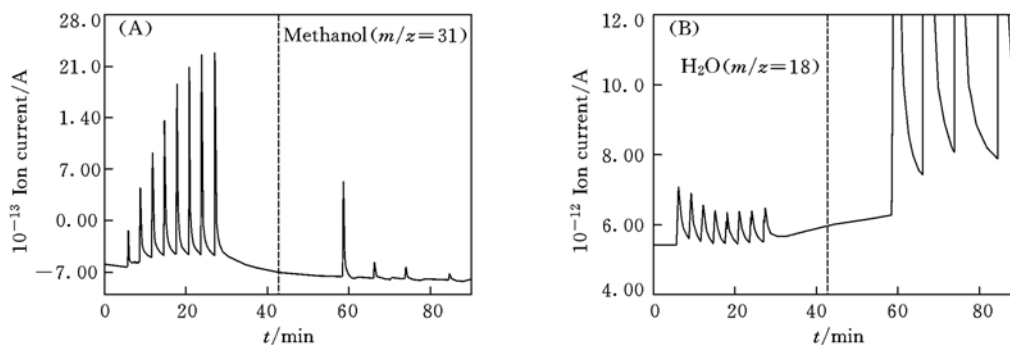


Fig. 5 Profiles of pulse reaction with first injecting methanol(A) and water(B) on ZnO

Left: The results of pulse methanol after removing physico-adsorbed water in the left of this figure;

Right: The results of pulse water after the stable base line appeared through blowing Ar in the right of this figure.

由图 5 左半部可见, 当第一次注入甲醇时, 尾气中只检测到少量残余甲醇分子和较多量的水分子, 随着脉冲次数的增多, 检测到的甲醇量逐渐增大, 而水量逐渐降低. 这说明, 当脉冲甲醇时, 羟基被消耗, 同时有水生成. 第一次脉冲甲醇时, 由于 ZnO 表面的活性羟基最多, 因此与其反应的甲醇分子也最多, 同时生成的水也最多, 当连续注入甲醇时, 由于表面活性羟基的消耗, 致使其与甲醇分子的反应减少, 因此生成的水分子逐渐减少. 当脉冲水时(图 5 右半部分), 在尾气中检测到了甲醇分子, 而且随着脉冲水次数的增多, 尾气中的甲醇量迅速降低. 这是由于第一次注入水时, 大部分甲氧基转化为甲醇, 以致三次水的注入可将 ZnO 表面的甲氧基消耗殆尽. 在检测物中只检测到甲醇分子和残余的水分子, 这充分说明, 这时在 ZnO 表面上发生的是甲氧基和水分子的反应, 也就是说 ZnO 表面上稳定的甲氧基虽然不易借助加热抽空的方式使其脱附, 但很容易和水反应复生成甲醇而离开表面.

综上所述, 甲醇在羟基化的氧化锌上吸附时易通过与羟基反应生成甲氧基, 而 ZnO 上的甲氧基又极易水解生成甲醇, 两者为一可逆过程, 即

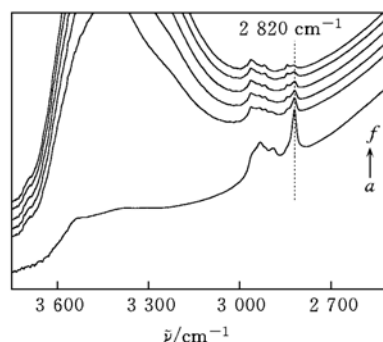
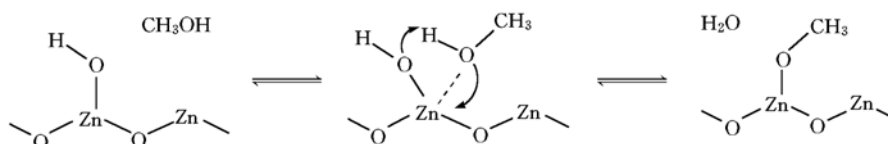


Fig. 4 FTIR spectra of exposing methoxy group to steam

*a.* Methoxy species on ZnO; *b.* 3 min; *c.* 10 min; *d.* 20 min; *e.* 30 min; *f.* 50 min.

## 参 考 文 献

- [ 1 ] Kim J. , Park M. J. , Kim S. J. *et al.* . Appl. Catal. A: Gen. [J], 2004, **264**: 37—41
- [ 2 ] Ebrahim H. A. , Jamshidi E. . Energ. Convers. Manage. [J], 2004, **45**: 345—363
- [ 3 ] Donath E. E. , Hoering M. . Fuel Process Technol. [J], 1977, **1**(1): 3—20
- [ 4 ] Borodko Y. , Somorjai G. A. . Appl. Catal. A: Gen. [J], 1999, **186**: 355—362
- [ 5 ] XU Yong(许 勇), LU Guan-Zhong(卢冠忠), WANG Ren(汪 仁). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 1994, **15**(4): 580—583
- [ 6 ] CAO Yong(曹 勇), CHEN Li-Fang(陈立芳), DAI Wei-Lin(戴维林). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2003, **24**(7): 1296—1298
- [ 7 ] Joo O. , Jung K. , Alexander Y. *et al.* . Ind. Eng. Chem. Res. [J], 1999, **38**: 1808—1812
- [ 8 ] Reubroycharoen P. , Vitidsant T. , Yoneyama Y. *et al.* . Catal. Today[J], 2004, **89**: 447—454
- [ 9 ] DONG Qing-Nian(董庆年). Infrared Spectroscopy(红外光谱法)[M], Beijing: Chemical Industry Press, 1979: Chap. 4
- [ 10 ] Stpitz R. N. , Barton J. E. , Barteau M. A. *et al.* . J. Phys. Chem. [J], 1986, **90**: 4067—4075
- [ 11 ] Au C. T. , Hirsch W. , Hirschwald W. . Surf. Sci. [J], 1989, **221**: 113—130
- [ 12 ] Nagao M. , Morimoto T. . J. Phys. Chem. [J], 1980, **84**: 2054—2058

## Adsorption of Methanol on Surface of Zinc Oxide

WANG Mou-Hua<sup>1,2</sup>, DONG Qing-Nian<sup>1</sup>, ZHANG Wen-Yu<sup>1,2</sup>, WEI Wei<sup>1</sup>, SUN Yu-Han<sup>1\*</sup>

(1. State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry,  
Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, China;

2. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

**Abstract** The adsorption of methanol on the surface of zinc oxide was investigated by *in situ* FTIR and pulse reaction. The FTIR results show that methoxyl group was formed from the adsorbed methanol on the surface of zinc oxide, and its amount increased with increasing adsorption temperature. Further investigation indicates that methoxyl group was produced only by the reaction of methanol with surface hydroxyl group. It was also revealed that methoxyl group vanished quickly when it was exposed to water vapor. In the pulse reaction, water was detected while methanol was adsorbed on the the surface of zinc oxide, and then methanol was found while methoxy group contacted with water. Thus, the reaction of methanol with hydroxy group on the surface of zinc oxide surface was reversible.

**Keywords** ZnO; Methanol; Water, IR Spectrum; Adsorption; Pulse reaction

(Ed. : V, X)