

学位论文独创性声明

本人声明：所呈交的学位论文，是本人在导师指导下，进行的研究工作及取得的研究成果。论文中除了特别加以标注和致谢的地方外，不包含其他人和其它机构已经发表或撰写过的研究成果。其他同志对本研究的启示和所做的贡献均已在论文中做出了明确的声明并表示谢意。

学位论文作者签名：王丙昱

日期：2003.5.14

学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解辽宁师范大学有关保留、使用学位论文的规定，即学校有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和磁盘，允许论文被查阅或借阅，本人授权辽宁师范大学可以将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编学位论文。保密的学位论文在解密后适用本授权书。

学位论文作者签名：王丙星

签 字 日 期：2003.5.14

导师签名：何国钟

签字日期：2003.5.14

摘 要

本论文采用共振增强多光子电离耦合飞行时间质谱技术考察了甲烷无氧芳构化反应过程，是“组合化学在材料领域的应用”课题研究的前期工作。

我们首次采用共振增强多光子电离耦合飞行时间质谱技术探测甲烷无氧芳构化反应，成功地把飞行时间质谱和催化反应器连接了起来。由于共振增强多光子电离耦合飞行时间质谱技术能实时地对甲烷无氧芳构化反应的催化产物进行检测，使我们能观察到反应诱导期苯形成的过程。我们用 TPSR 方法证实了担载钼的催化剂上甲烷无氧芳构化反应的诱导期里存在两个苯的峰，为了归属第一个峰，我们做了分子筛的 TPSR 谱，首次观察到分子筛具有一定的催化活性，结果和担载钼的催化剂的 TPSR 谱中的第一个峰位置相同，从而把第一个峰归属为分子筛的弱的，有限的催化作用；根据我们的试验结果以及前人的文献报道，我们把第二个峰归属为 MoO_3 还原为 Mo_2C 的催化作用，并提出了新的甲烷无氧芳构化反应机理。通过我们的实验可知，共振增强多光子电离耦合飞行时间质谱技术由于具有高选择性，高灵敏度，高时间分辨率等优点，从而可用于大多数催化反应过程的实时检测。

关键词：共振增强多光子电离，飞行时间质谱，组合化学，甲烷无氧芳构化，诱导期

第一章 文献综述

1.1 组合化学

组合 (Combination) 思想的起源可以追溯到 70 年代早期, 在 90 年代初开始加速发展。根据 SCI 在 1999 年 7 月的检索, 从 1977 年起, “组合”一词的命中数超过了 6000 次, 主要集中在 1994 年以后 (1993 年以前每年 50 篇以下)。组合思想首先在药物研究领域得到了广泛的应用。经过十多年的发展, 组合化学 (Combinatorial Chemistry) 的应用已使新药的开发发生了很大的变化, 并彻底改变了制药工业的发展进程。事实上, “基因芯片”的概念也是组合思想的另一种表现形式。九十年代中期, 组合思想开始向材料研究领域和催化领域渗透。1995 年美国劳伦斯-伯克莱国家实验室 (LBNL) 的项晓东博士和 P. G. Schultz 教授率先将组合思想引入无机功能材料的研究, 提出了发现和优化新材料的集成组合方法。在随后的几年里, 组合方法得到了很大的发展, 并迅速成长为国际上新的材料科学研究热点之一, 在高温超导材料、发光材料、铁电材料、催化剂等的研究中取得了很大的进展。从 1995 年开始 Science 和 Nature 上陆续发表了 10 余篇有关组合新材料和组合催化研究的论文。一些国际著名的杂志还以材料芯片的照片为封面或彩色插页, 并配发了多篇综述文章。《Science》杂志曾多次报道了相关的研究进展, 并将其评为 1998 年十大科技进步 (Breakthrough of the Year) 之一。截止 1999 年底, 已有四种专题学术杂志创刊。与此同时, 集成组合方法还作为一项技术发明获得了美国国家专利。项晓东博士和 P. G. Schultz 教授也因该项发明共同获得了美国第七届技术创新发现奖 (Discovery Magazine Awards for Technological Innovation)。国外的许多新闻媒体 (如 New Scientist 和 San Jose Mercury 等) 和国内的《参考消息》也都对此做过报道。1996 年, Schultz 教授和风险投资家 Zaffaroni 合作, 以此项专利为基础在硅谷创办了一家高科技公司: Symyx

Technologies, 开展工业新材料的开发和相关仪器的研发, 并接收委托研究。据悉, 该公司已获得了约一亿美元的委托研究合同(其中与 Bayer 公司的一项高分子催化剂合同就高达 5 千 4 百万美元), 并已于不久前在美国纽约上市。其它公司, 如 Bell Lab, Kodak, General Electric, Dow, Englehard, DuPond, BASF 等也纷纷跟进, 相继(公开地或秘密地)开始了集成组合技术的基础研究和商业化应用研究。美国国家技术与标准规划局/新技术发展计划委员会(NIST/ATP)对集成组合研究进行了全方位的投资。美国政府(DOE, DOD)和美国自然科学基金会都对集成组合研究给予了巨大资助。紧跟其后的是日本东京大学, 在日本政府的大力支持下开展了半导体材料的组合分子束外延研究。

组合化学打破了传统合成化学观念, 不再以单个化合物为目标逐个地进行合成, 而是采用相似的反应条件, 一次性同步合成成千上万(甚至于百万、亿)种结构不同的分子, 即合成一化合物库(Compounds Library), 对所需的化合物性能进行测定, 寻找优化先导化合物(Lead Compounds)。组合化学的合成技术及高通量的筛选技术已给传统的有机化学、药物化学等带来了革命性的变化, 是化学史上的又一次革命。随着组合技术在生物医药领域的应用日益深入与成熟, 其在材料科学领域的应用正受到众多研究学者极大地关注, 特别是功能性材料、均相、异相催化剂[1-5], 并发展成新兴的组合材料学。

1.1.1 用组合化学方法研究多相催化反应的意义

催化是由物理化学、无机化学、固体物理、物理化学分析等多种学科交叉而成。它的发展, 依赖了上述各学科的同时发展。催化剂是现代化学工业发展不可缺少的重要组成部分。目前, 在研制催化剂方面, 理论远远落后于实验。催化剂的催化机理较为复杂, 特别是担载的分子筛型固态催化剂, 影响催化剂活性的因素也很多, 如担载物种、分子筛的结构与性能、预处理条件、活化条件和反应条件(温度、压力和空速)等。因此, 实际

上研制新催化剂是非常复杂的事。它基本上是一个神秘的科学或黑色艺术 (black art), 正如人们经常讲的一句话是“炒”催化剂。这个“炒”字形象的说出它是一种经验性的工作, 它经常需要多种贵金属或物种及其结构来搭配实现其催化功能。因而每一种催化剂由研制到定型都需要从数百种

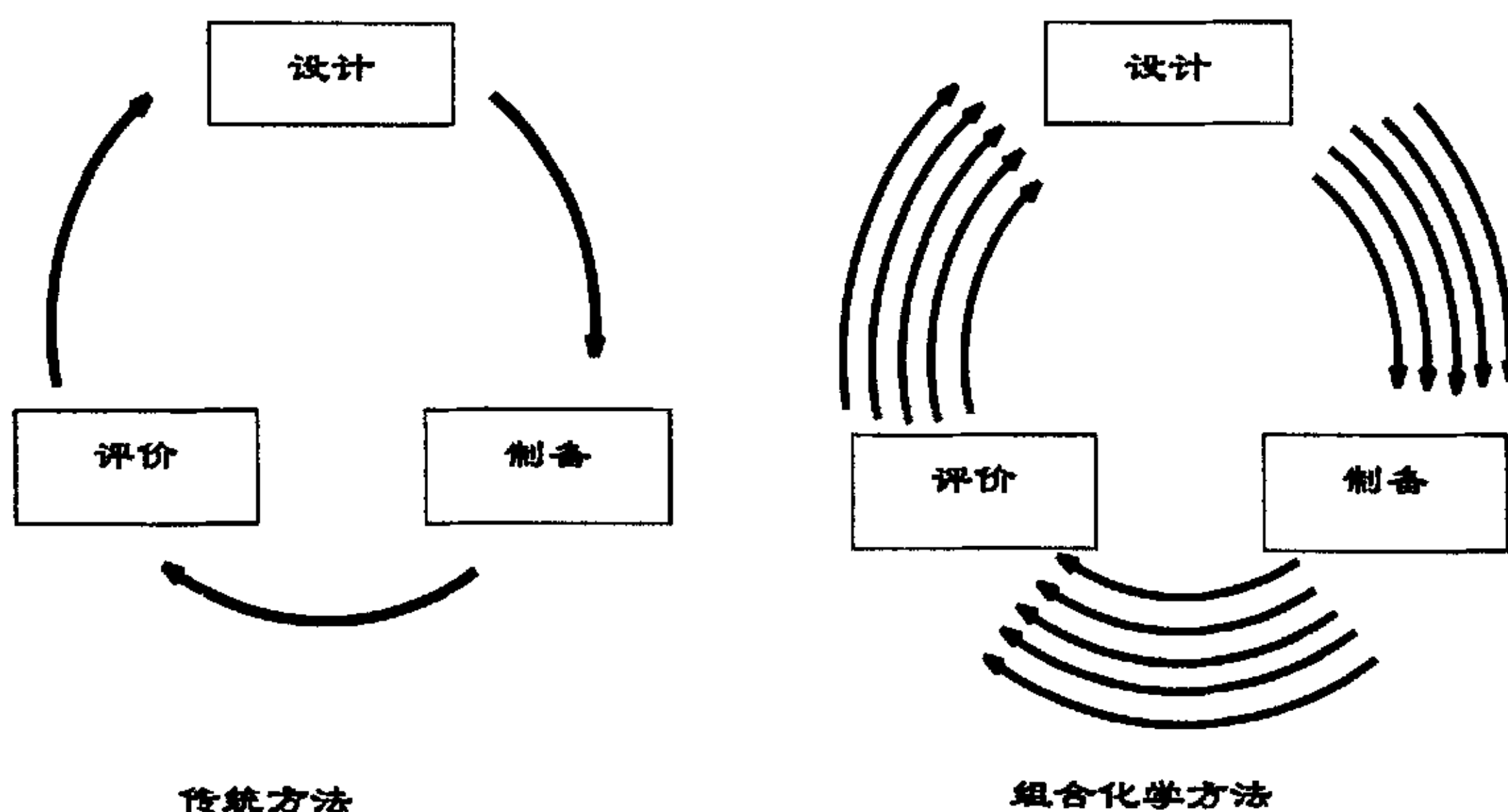


图 1.1 传统方法与组合化学方法比较

样品和数百次反应中优化。例如, 合成氨的催化剂就历经数万次制备与评价才至现在的水平。而采用传统方法, 一次仅能合成一种催化剂, 评价设备一次也仅能评价一种催化剂 (如图 1.1 所示)。这必将造成大量重复性实验工作, 不仅进度慢, 而且还需要投入大量的人力、物力。另外, 诸多研究小组采用不同的合成手段和评价方法, 得到的催化剂实验数据又难以平行比较。这些因素都严重阻碍了催化剂的开发速度和工业化进程。

组合化学为迅速研制新型催化剂描绘出极其诱人的前景。它的有效运用将大大加快寻找一个新催化剂的过程; 新催化剂的使用将降低产品价格、减少污染、降低能耗, 也必将为化学工业带来巨大的经济效益和社会效益。

利用组合化学方法一次平行自动合成上百种、上千种催化剂，即形成催化材料库，并在相似的条件，评价其催化活性，迅速筛选和优化有潜力的催化剂，这将大大缩短每个催化剂常规筛选周期，降低生产成本，提高工作效率。同时，系统的实验发展了催化剂的组成与性能之间关系的数据库，对整个催化科学具有重要的理论意义。

1.1.2 组合方法

组合化学作为一门交叉性很强的学科，不是简单地将大量的反应物堆砌在一起进行反应，它是生物、化学、物理、计算机等多门学科技术的完美结合。组合化学是以这些学科的理论和技术作为基础的。而组合技巧正是对组合化学思想的具体体现，下面介绍两种固相有机反应常用的组合方法。

混合与切分 (Mix and Split) 方法由 Furka[6]首先提出，Lam[7]采用这种方法进行肽的固相合成，以三肽为例，其步骤是：1. 将三种不同的结构

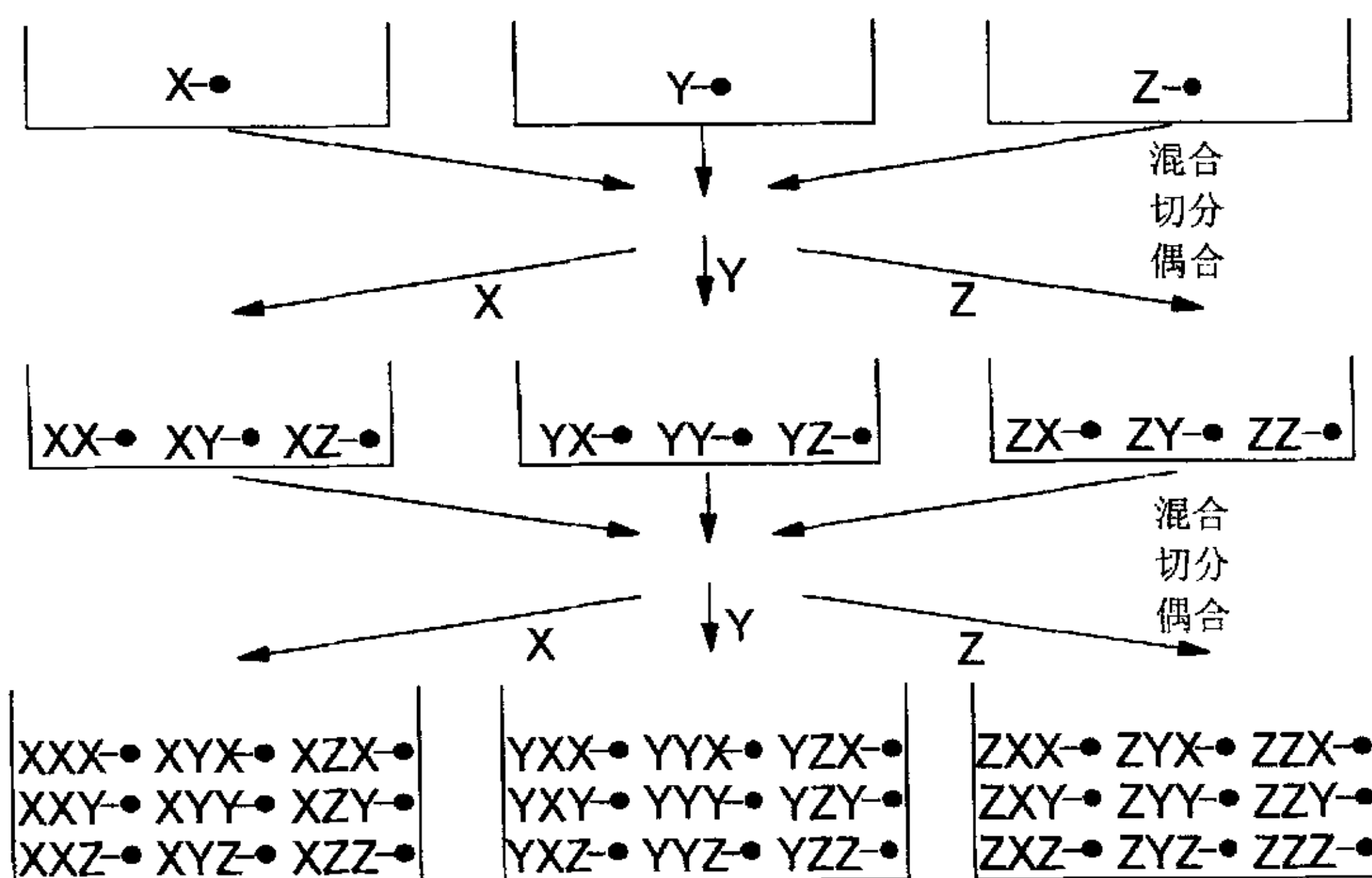


图12 合成化合物库的“混合与切分”方法

单元(X、Y、Z)分别连接到固相载体上并且混合；2. 将混合物三等分，并分别与X、Y、Z反应生成二肽；3. 将纯化的二肽混合；4. 将二肽混合物三等分，并分别与X、Y、Z反应。这样就得到了三个子库，每个子库中有9种化合物，总共为27(3³)种不同的化合物。

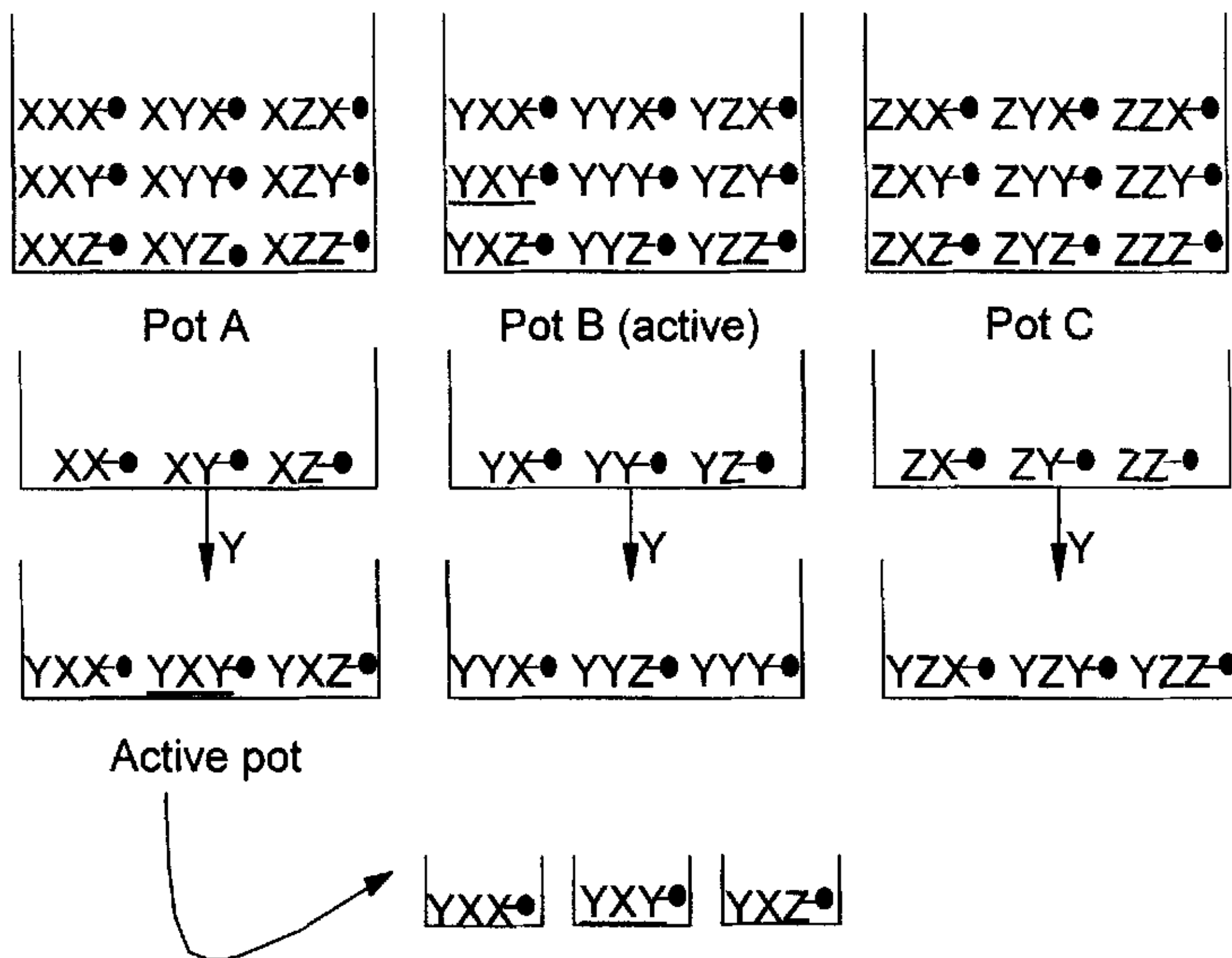


图 1.3 确定化合物库中高活性组分的迭代筛选方法

为了确定活性化合物的结构，Houghton[8]采用了迭代筛选（再合成和再筛选）的方法。根据测定结果提供的信息，假设活性含在B子库（Pot B）中，那么该活性三肽的第三个位置（Y）就已经知道，因此只要确定另外两个位置的氨基酸即可确定活性三肽的结构。这时，将原先合成的二肽样品分别与活性结构单元（Y）作用，重新合成三肽，并且对得到的三组混合物再进行筛选。于是，活性组分的第二个位置（X）也可以确定。同样可以确

定第一个位置的活性结构单元(Y)。最后,活性三肽的结构(YXY)便确定了下来。

这种方法通过子库提供一定的结构信息,在没有采用仪器分析方法的情况下,就能够确定化合物库中活性组分的结构,并且大大地减少了合成与筛选的次数。按照混合与切分方法,Lam[7]合成五肽的化合物库,多肽的种类达 19^5 ,Gallop[9]采用四种氨基酸、四种醛、五种烯烃和三种酰氯作为结构单元,进行多取代吡咯啉的固相组合合成,得到了多于480种不同产物。采用再合成与再筛选的方法,他们确定了高活性组分的结构。

1.1.3 检测技术

对催化剂进行评价时,组合化学采用多种检测技术,根据具有不同特性的材料,使用不同的方法。如:快速检测库中各个区域材料的阻值可以对超导体库进行筛选[1];通过空间可分辨的CCD摄像实现对发光体材料库的筛选[4]。

1、质谱技术(Mass spectroscopy)

质谱技术,方法成熟、应用广泛,能用来分析较复杂的气相混合物。1999年Cong[10]等人报道了采用质谱方法序列地筛选异相催化剂库的研究。 CO_2 激光依次加热每个催化剂床到指定的温度,反应产物由探针取出,然后送入四极杆质谱仪分析。四极杆质谱装置相对不动,完全靠反应器的前后、左右、上下移动来实现探针对不同催化床的取样。其中,加热每个催化剂床并分析成分所需时间大约为1min。Senkan[11]进一步发展了这门技术,使检测80个通道仅仅需要10min,速度提高了8倍。当然,库成分越少,相对来说,检测周期越短。但这类装置结构比较复杂,组建有一定的技术难度。

2、红外热成像检测技术(IR thermography)

1987年P.C.Pawlicki等人首先提出红外热成像检测技术,它是利用现代光电打红外摄像机(modern photovoltaic IR camera)检测各个催化

剂表面红外辐射，以此判断固态异相催化剂的活性[12]。1998年Arnold Holzwarth.进一步发展了该技术，对空间、热量均能高度分辨，能检测200 μg 、温差变化为0.1K的不同催化剂的活性[13]。红外热成像技术能对固相、液相乃至气相放热反应进行平行、同条件检测，而且操作简便灵活。但仅能从催化反应的能量变化判断催化剂的优劣，对于多产物反应，不能对目标产物的多少进行跟踪。

3、共振多光子电离技术 (Resonance-Enhanced Multiphoton Ionization)

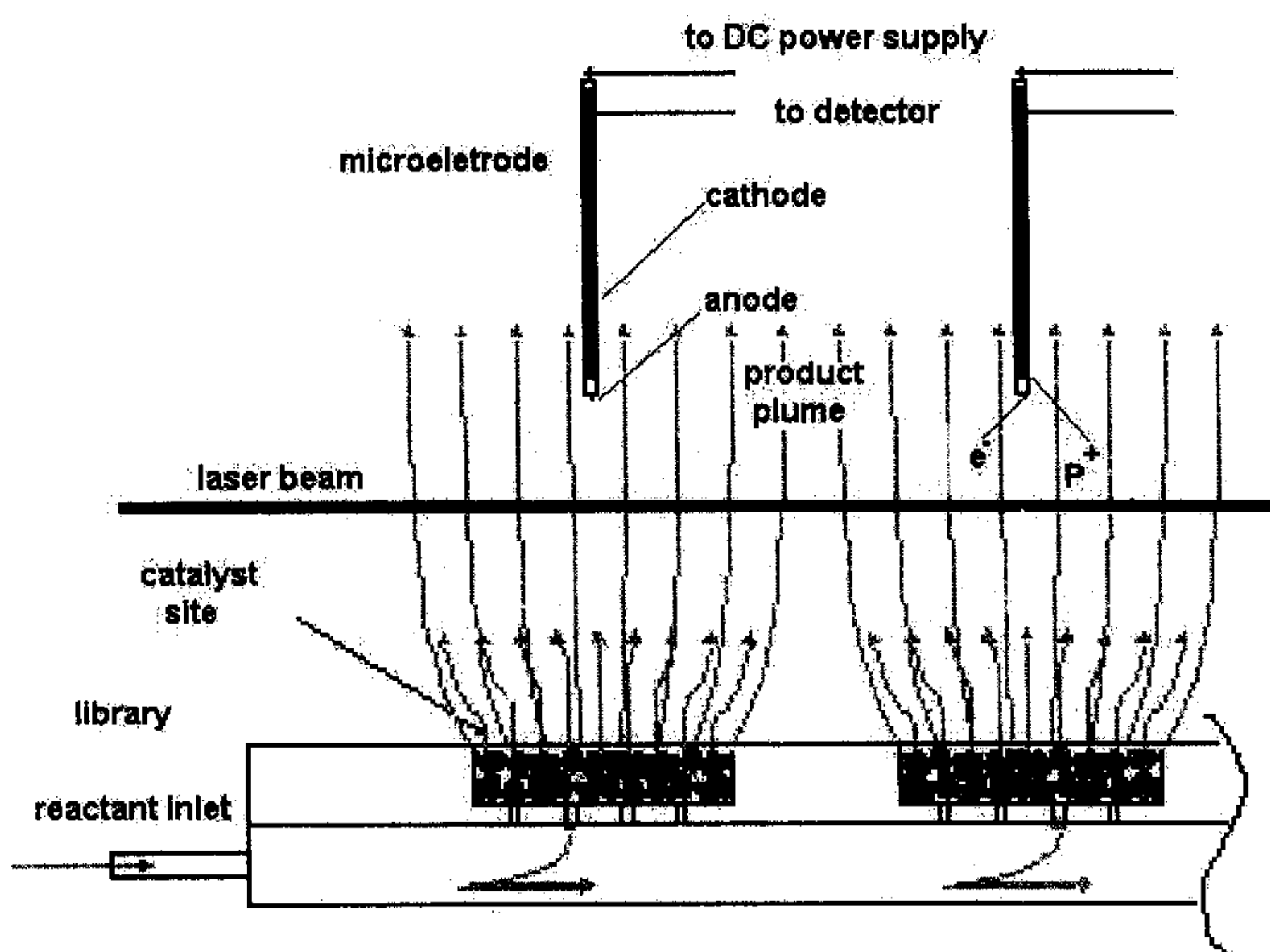


图 1.4 REMPI方法高通量筛选组合催化剂库的检测装置

Senkan 1998年首次提出REMPI方法用于高通量筛选固态异相催化剂库。利用可调谐紫外激光原位光电离催化产物，以产生的电离信号的大小来判断催化剂的活性和选择性[14]。他们研究的体系为环己烷脱氢合成苯，259.7nm激光电离苯。因为反应的副产物为环己烯、己二烯，电离需要比此波长更短的激光，这样可实现对产物苯选择性定量检测。通过调节激光波

长，能实现对特定物种的选择性检测。激光器稳定与否将直接影响检测效果。

1.2 甲烷无氧芳构化

1.2.1 甲烷无氧芳构化研究的意义

众所周知，石油、煤炭以及天然气是人类社会赖以生存和发展的能源和化工原料来源，当今世界各国石油资源开采潜力正日益匮乏，这将全面影响人类未来日常生产和生活水平的提高。石油资源大量消耗已经引起化学工作者对天然气化工利用的研究兴趣。据估计，全世界天然气的储量在 10^{10} 亿立方米以上，探明储量已达 1.4×10^6 亿立方米。我国是天然气资源比较丰富的国家，据不完全统计，天然气可开采资源量16万亿立方米（折合原油约160亿吨），煤层气的储量也与此相当。我国和世界上大部分国家的天然气都储藏在边缘荒漠地区，它的运输十分不便，从而大部分资源没有得到充分的开发和利用。在当今能源形势急剧动荡的情况下，进一步高效利用这些气态碳资源具有重要的现实意义。甲烷是天然气和煤层气的主要成分，在一些烃类加工过程中也会产生大量的甲烷。甲烷沸点很低，将其液化运输困难且不合算。并且，甲烷分子极性小，反应能力低，加工利用也比较困难。所以，研究开发甲烷的转化和利用技术，对于天然气的综合利用具有重要的意义。由于甲烷分子本身具有独特的高对称性和 σ 单键结构，使其具有极高的稳定性（其C—H键能为435KJ/mol），它的活化转化也是对催化科学最为严峻的挑战之一。通过研究甲烷的活化与转化过程，可以丰富人们对C1化学的认识。从已有的天然气转化途径来看，甲烷转化可以分成两类：直接转化和间接转化。间接转化在技术上比较成熟，即先从甲烷制合成气，再通过费托合成等将其转化成其它化工原料。但间接法流程复杂、能耗大、投资大、成本高。因此研究甲烷的直接转化具有更重要的意义。长期以来，人们一直进行着不懈的努力，并取得了一些进展。在

均相催化领域，早在 70 年代就首次报道了甲烷在超强酸介质中的活化和同系化反应 [15, 16, 17]。此后，大量研究沿此开始，如 Periana 等的工作 [18, 19]。在多相催化领域，自 1982 年 Keller 和 Bhasin 提出甲烷与氧在共进料条件下氧化偶联反应 (OCM) 直接转化以来 [20]，人们普遍把注意力集中在这一新途径上 [21]。但该过程在高温和氧气氛下进行，很难避免深度氧化，从而降低了 C₂ 烃的选择性，国内外学者进行了大量的研究工作，但至今仍未取得突破性的进展。

由于在热力学上甲烷直接转化为芳烃比转化为乙烯更为有利，许多研究人员沿这一方向进行了大量工作。1983 年，Shepelev 等 [22] 和 Anderson 等 [23] 报道甲烷与 O₂ 或 NO 在 HZSM-5 上反应时可生成微量芳烃，但主要的产物是 CO₂，CO 和 H₂O。Han 等 [24] 报道，有丙烷存在时 CH₄ 与 O₂ 可在 HZSM-5 催化剂上于 723K 下反应而生成芳烃。而甲烷在有氧参与的情况下将不可避免的发生甲烷深度氧化反应，所以研究人员开始探索无氧条件下的甲烷直接转化 [25-28]，但直到九十年代初高性能的 Mo/HZSM-5 催化剂 [29] 出现以后，才引起世界的普遍关注。

1.2.2 甲烷活化的热力学分析

甲烷和低碳烷烃一般需要在高温反应条件下，才能向烯烃和芳烃转化。

表 1-1 烷烃转化为芳烃与相应烯烃热力学所需最低温度 [30]

alkane	to benzene	to alkene
CH ₄	1350K	1625K (C ₂ H ₄)
C ₂ H ₆	850K	1049K (C ₂ H ₄)
C ₃ H ₈	725K	930K (C ₃ H ₁₀)
n-C ₆ H ₁₄	595K	850K (2-MP ^r)

热力学数据 [30] 表明由烷烃直接转化为相应的烯烃比转化为芳烃需要更高的温度。表 1 给出了部分烷烃转化为芳烃和相应烯烃的热力学所需最低温

度。数据表明，烷烃分子中的碳原子个数越多，其转化为芳烃所需要的温度越低，并且，由烷烃转化为相应的烯烃较之转化为芳烃需要更高的温度。其中甲烷是最为稳定的烃类分子，它转化为苯和乙烯所需的温度分别高达 1350K 和 1625K，甲烷直接转化为乙烯比直接转化为苯需要更高的温度。图 1-5 给出了甲烷有氧转化生成各种可能产物的 Gibbs 自由能同温度之间的

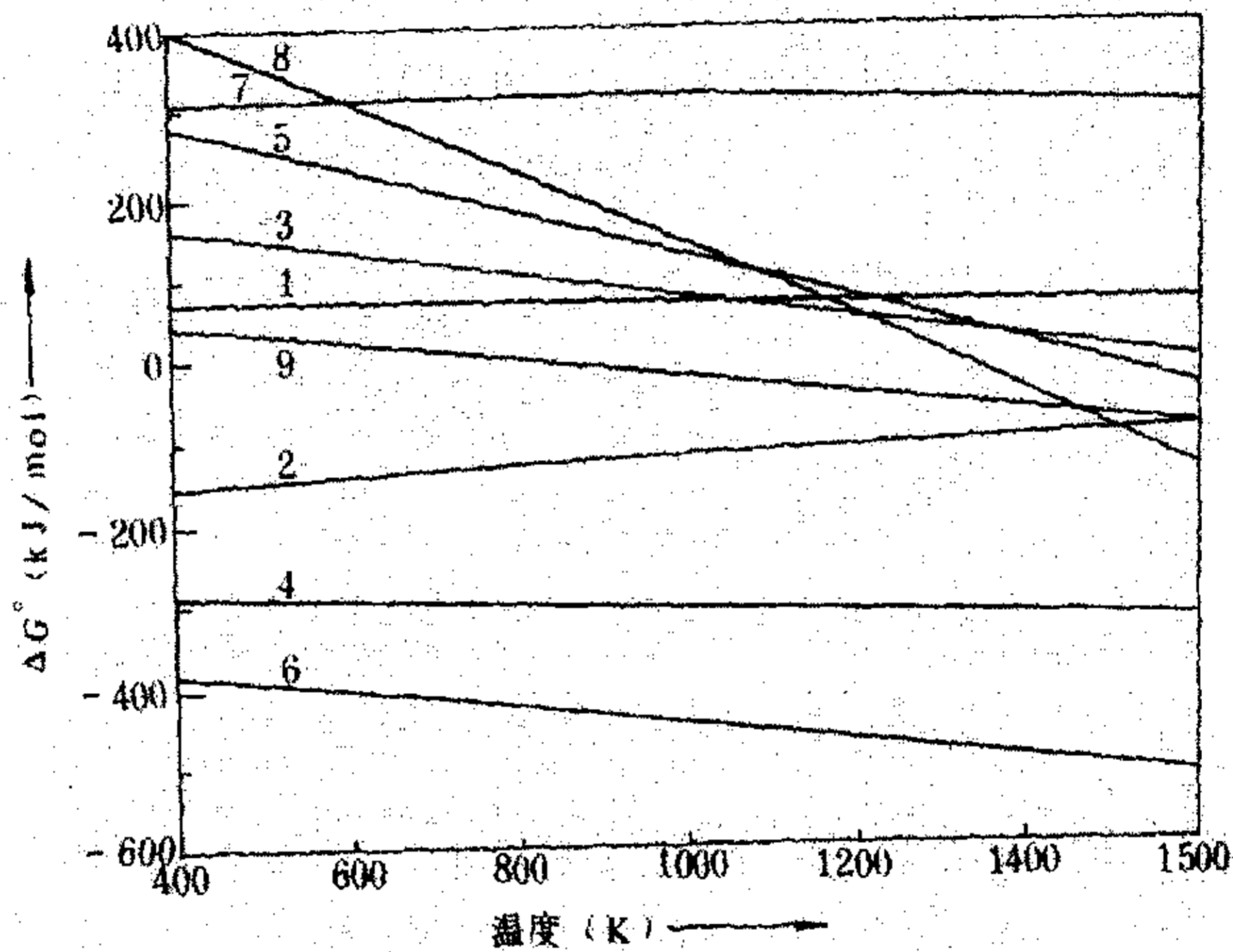
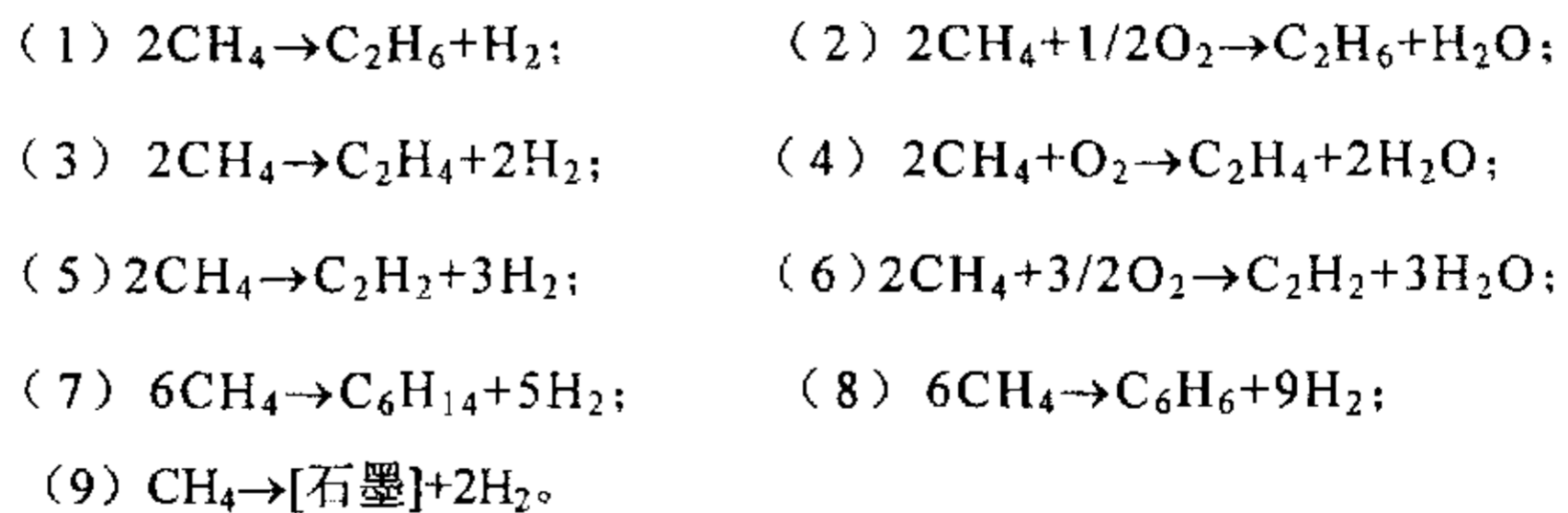


图 1.5 几个甲烷有氧转化反应的自由能变化和温度的关系 [30]



关系。由图可知，在有氧条件下，甲烷可以在较低的温度下转化为 C_2H_4 ， C_2H_6 ， HCHO ， CH_3OH 和 C_6H_6 。但 CO_2 的生成较前者更为有利，这也是甲烷选择氧化

反应中难以摆脱深度氧化的原因所在。

综合以上热力学分析可以看出, C₃ 以上的烷烃转化为芳烃在低于 773K 温度下就可以实现, 乙烷则需要较高的温度才能转化为芳烃, 因此, 在通常的条件下, 很难将甲烷高选择性地转化成有用的化工产品。如何开发一种性能优越的催化剂, 使之在甲烷转化过程中既能抑制不利的副反应的发生, 又能高转化率、高选择性地将甲烷转化为苯, 一直是人们努力的方向。

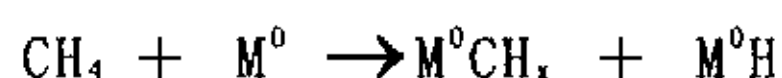
1.2.3 甲烷无氧芳构化研究前期工作

在高性能 Mo/HZSM-5 催化剂出现以前一些研究人员已经对甲烷无氧芳构化进行了广泛的探索。

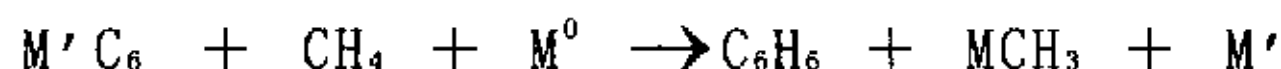
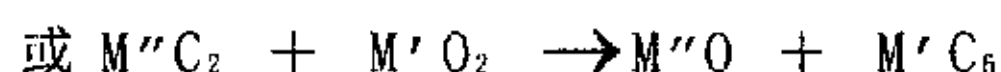
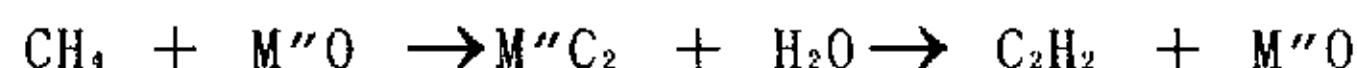
Devties 等 [31] 报道了以氮化硼为催化剂, 甲烷空速大于 3200h⁻¹, 反应温度高于 1273K 的条件下得到富乙烯和苯的 C₂⁺ 烃, 在转化率为 19 % 的情况下, C₂⁺ 选择性高于 80 %。

Mitchell 等 [32] 在含贵金属多组分催化剂 M⁰ / M' O_n / M'' O (M⁰ 为贵金属, M' 为 VIB 族元素, M'' 为 IIA 族元素), 977K 下通甲烷 30min, 得较高浓度富苯产物, Mitchell 等认为甲烷转化成高级烃的反应包括如下基本过程:

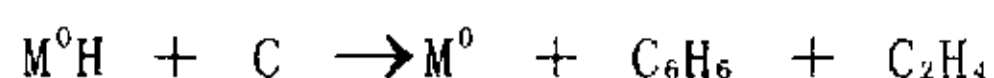
A 甲烷在金属上解离成 MCH_x, 而后二聚成乙烷或乙烯



B 甲烷与金属氧化物作用生成金属碳化物, 后经乙炔中间态或与甲烷作用生成苯



C 催化剂上的积碳也可与 MH 作用生成苯



Bragin 等 [33] 用脉冲反应器在担载贵金属的高硅沸石上分别在 873K 和 1023K 实现了甲烷向苯的转化。在 Pt-CrO₃/HZSM-5 催化剂上, 甲烷的转化率为 18%, 苯的收率为 14%。

Inui 等 [34] 报道了甲烷在含 Ga 的 HZSM-5 上直接转化为芳烃, 在 Si/Ga=15 的 Pt/H-Ga-HZSM-5 催化剂上甲烷可以高选择性地转化为芳烃。973K 时, 甲烷的转化率为 4.2%。

1993 年, 王林胜等 [35] 首先报道了甲烷在无氧条件下在 Mo/HZSM-5 催化剂上可以高选择性的转化成苯, 甲烷转化率为 5-8%, 芳烃选择性大于 90%。由于该反应是在连续流动条件下进行的, 使这一反应的潜在工业应用价值显得更为明显。

1.2.4 甲烷无氧芳构化反应的研究进展

自从 Wang 等首先报道了在 Mo/HZSM-5 催化剂上甲烷在无氧条件下可高选择性转化成苯以来, 许多研究人员相继开展了甲烷无氧芳构化的研究工作。

许多人员在催化剂的制备方面进行了研究, 提高催化剂的活性、稳定性和/或芳烃选择性。甲烷无氧芳构化催化剂的最佳载体为 HZSM-5 分子筛, 最佳金属组分为 Mo, 而 Ru、Pt、W、Zr、Cu、Co、Fe、Cr 等助剂可增强催化剂的活性和/或稳定性, V、Li、P 等的添加则有相反的影响。较好的反应条件是: 反应压力 100-200Kpa, 空速为 1500ml/g·h, 预处理在 873K 下空气中进行, 反应温度 923K-1023K。

在催化剂金属组分与载体间的相互作用方面, 许多研究人员也进行了大量研究。Liu 通过 NH₄OH 抽提法表征了 Mo/HZSM-5 催化剂, 发现至少存在两种不同形式的 Mo 物种: 一种为六配位的 MoO₃ 微晶及其聚集体, 另一种为四配位的 MoO₄²⁻和/或 Al₂(MoO₄)₃ 物种。他们采用 ²⁷Al 和 ²⁹Si MAS-NMJR 对 Mo/HSM-5 催化剂进行了研究, 发现 Mo 物种和骨架 Al 和骨架外 Al 有相互作

用。且随 Mo 担载量和焙烧温度的升高而增加。在高温焙烧下, Mo 物种会使分子筛骨架严重脱铝, 并生成 $Al_2(MoO_4)_3$ 新物种, 最终导致分子筛骨架塌陷, 催化性能下降。这也说明 Mo 主要落于与骨架铝直接相关的一OH 位上, 并对骨架铝存在抽提作用。所以, 催化剂上 Mo 与 HZSM-5 分子筛间发生了相互作用, 主要是与分子筛的 B 酸位相互作用, 这种作用随焙烧温度的升高而增强, 使得 Mo 物种较好地分散于分子筛外表面和(或)内表面。当 Mo 的含量增高时, 可以形成 $Al_2(MoO_4)_3$ 物种。大多数研究者认为助剂的添加改变了分子筛的酸性, 使强 B 酸中心减少, L 酸和(或)中等强度的酸中心增加, 从而抑制积碳的生成, 促进催化剂的活性和(或)稳定性。

1.2.5 最佳反应条件的考察

许多研究者研究了催化体系反应条件的优化。反应气空速对催化剂的性能有较大的影响。大多数实验[36-39]表明, 随空速的增大, 甲烷转化率和芳烃选择性下降, 而乙烯, 乙烷选择性上升; 同时催化剂失活较快。但当空速过低时, 反应诱导期时间增长。因此, 空速一般选择在 $1500h^{-1}$ 左右。根据热力学规律, 提高反应温度有利于甲烷的转化和芳烃选择性的提高。热力学计算表明, 873K 下甲烷转化成苯的转化率为 5.05%, 973K 下为 11.44%, 1073K 下为 21.76%, 1173K 下为 35.56%。实验[36, 40-42]表明事实的确如此。但随着反应温度的提高, 催化剂因积炭而失活加快。预处理条件对催化剂活性也有影响。有的在空气中升温还原, 也有在 H_2 气氛中还原的, 或者直接把催化剂在惰性气体气氛下升至反应温度。Wang 等的实验表明: 在 Mo-Cr/HZSM-5 催化剂上, 反应温度为 973K 时, 高纯 N_2 预处理时催化剂性能最好, H_2 气氛次之, 而 CH_4 气氛最差。预处理条件对催化剂活性影响的因素并不是很清楚。

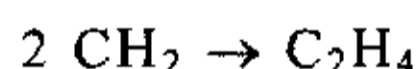
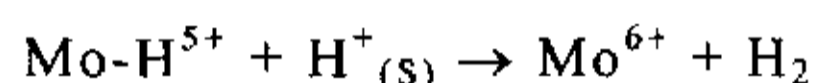
相对来说, 在反应气中添加其他气体组分的研究不多。Wang 等发现在 Mo/HZSM-5 上, 天然气可以在较低温度下(773K-873K)发生转化。Choudhary 等在甲烷中掺入烯烃或高级烷烃, 可在较低温度下(673K-873K)实现甲烷

活化和转化。他们认为这是通过甲烷与烯烃间的氢转移反应来实现的。甲烷中添加少量的 CO_2 可以大大提高催化剂的稳定性。甲烷中添加适量的 O_2 ，可以提高催化剂的活性。

1.3 活性位和反应机理的研究

对于甲烷无氧芳构化的活性位和反应机理，目前还没有统一的看法，各个研究小组根据自己的试验结果提出了不同的观点。主要可分为以下几种观点：

(1) 以徐弈德为代表的研究小组认为甲烷无氧芳构化反应中间产物是乙烯，由乙烯进一步齐聚环化而生成苯[29, 36, 41, 43-47]。关于乙烯的生成，王林胜等人最初认为[29, 44, 45]：



后来研究表明反应存在诱导期，在此期间形成 Mo_2C ，据此认为 Mo_2C 是甲烷转化成苯和其他高级芳烃的活性物种。刘社田[36, 41]等提出“甲烷多相酸助异裂”和“金属钼类卡宾中间体”的新概念。

(2) Solymosi 为代表的研究小组[48-51]认为：甲烷在 $\text{Mo}_2\text{C}-\text{MoO}_2$ 活性位上形成乙烯，乙烯再在酸性位上芳构化。首先 MoO_3 被 CH_4 还原为 MoO_2 。然后甲烷在活性物种上脱氢形成 CH_x ， CH_x 偶合形成高级烃 C_2H_4 、 C_2H_6 、 C_3H_8 等中间物种。并且认为形成苯的关键中间物种是乙烷。最近，他们认为 Mo_2C 是甲烷的活性中心，但他们认为乙烯不可能在 Mo_2C 表面生成，认为反应过程中甲烷在 Mo_2C 表面生成的碳氢碎片经表面迁移到分子筛的酸中心并发生聚合生成乙烯或芳烃。

(3) 以 Wang[52, 53]为代表的研究小组认为： $\text{Mo}/\text{HZSM}-5$ 催化剂上

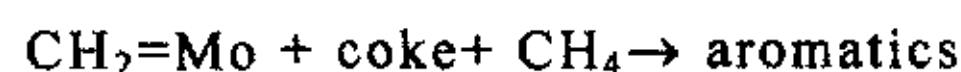
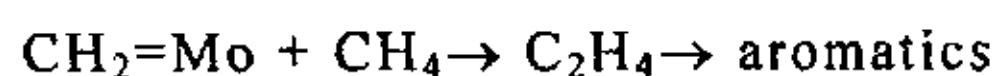
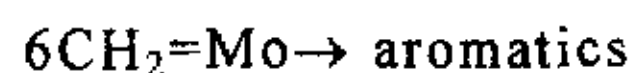
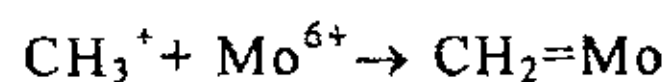
甲烷芳构化反应有诱导期，在此期间 MoO_3 被还原为 Mo_2C ，高度分散在分子筛孔道内，与酸中心相接近，为反应活性中心。甲烷在活性位上形成芳构化反应中间产物，其后芳构化反应仅在酸性位上进行。后来研究认为新鲜 Mo_2C 的脱氢活性非常高，不利于乙烯的生成和脱附，部分积碳使 Mo_2C 脱氢活性下降，对乙烯的生成则变得非常不利。

(4) 1997 年 Schuurman 等[54]人认为：甲烷在酸性位上异裂活化， $\text{Mo}_2\text{C}/\text{MoO}_2$ 上甲烷聚合成乙烯，乙烯在酸性位上转化成苯。他们通过 TAP 和 NSSRK 方法对催化剂的诱导期进行研究，认为催化剂表面的钼物种分为两部分还原，乙烯开始出现的时间同内表面的钼物种还原时间相对应，认为分布内表面的类碳化钼物种是甲烷聚合为乙烯的活性中心，认为有氧缺陷的 $\text{Mo}_2\text{C}-\text{MoO}_2$ 是反应的活性中心。

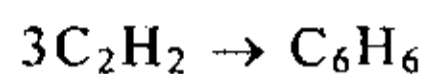
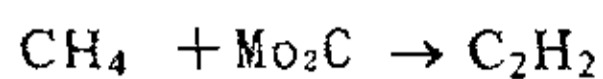
(5) 1995 年 Chen 等人[55]认为甲烷在 $\text{Mo}/\text{HZSM}-5$ 催化剂上的反应是一个双功能过程。在分子筛孔道内，Mo 和分子筛强酸位协同活化甲烷，产生 $\text{CH}_3\cdot$ 自由基，自由基聚合形成乙烯、乙烷，乙烯在分子筛酸性位上转化成苯。

(6) Liu 等人[56]通过考察 $\text{Mo}_2\text{C} + \text{HZSM}-5$ 机械混合的催化剂认为催化作用发生在 Mo_2C 与 $\text{HZSM}-5$ 的交界处， CH_x ， C_2 物种是甲烷活化的中间物种，然后它们通过 Mo_2C 与 $\text{HZSM}-5$ 的界面转移到 $\text{HZSM}-5$ 的酸性位上发生进一步的反应生成芳烃。

(7) Pierella 等[57]人认为 $\text{Mo}/\text{HZSM}-5$ 甲烷芳构化机理：

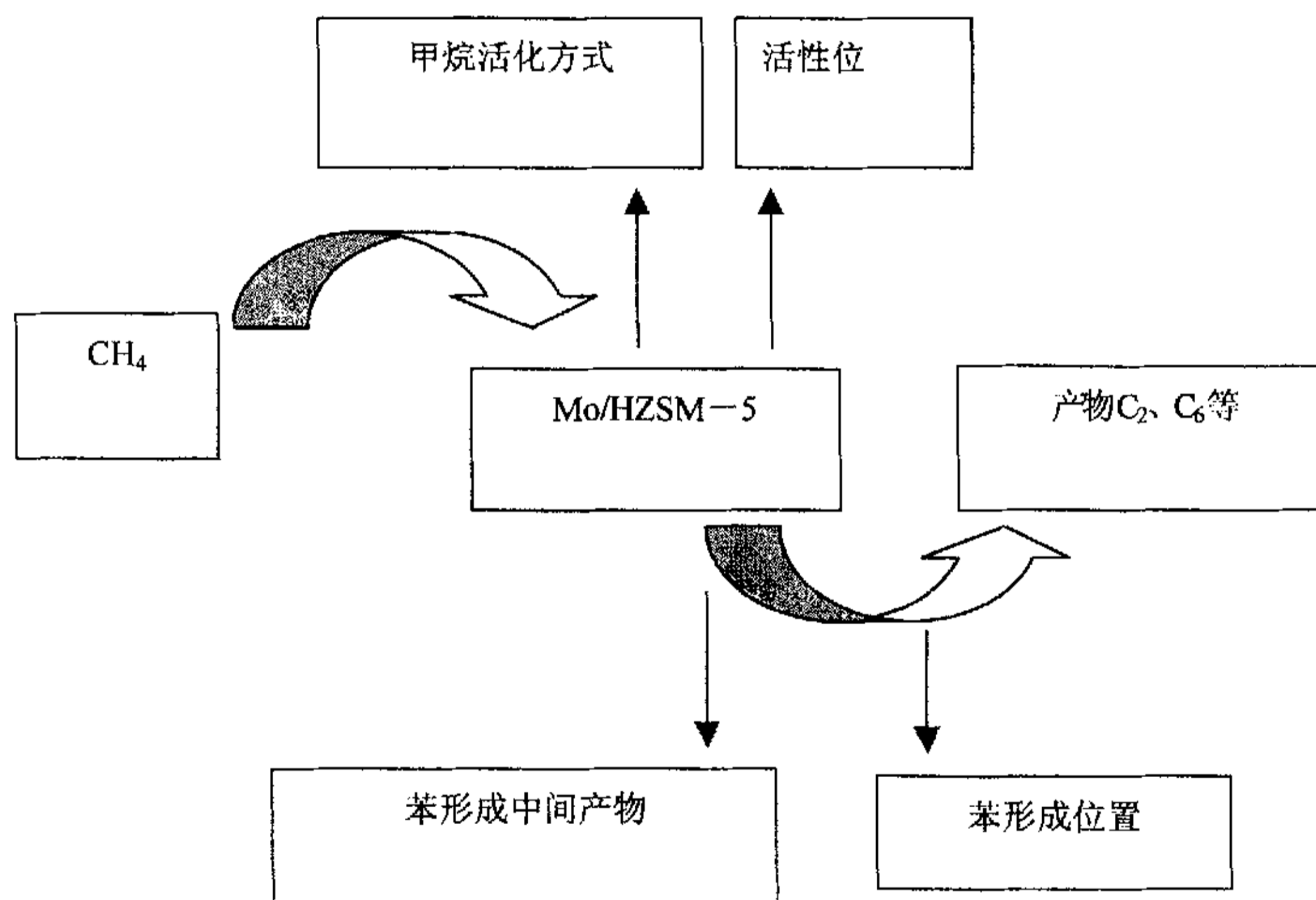


(8) P.Mériaudesu[58]等人认为乙炔是反应的初始产物，是生成芳烃的中间体。



综上所述，研究人员对甲烷芳构化机理还存在分歧，主要表现在甲烷活化的活性位和生成苯的中间体。但一致认为中间体是在酸性位上齐聚环化成苯。

对反应机理方面的研究可表示如下：



1.4 论文工作的目的和设想

自从甲烷无氧芳构化反应首次报道以来，引起了国内外科研人员的广泛关注。在短短几年的时间里，这一方面的研究已经取得了一定的进展。

但考虑这一反应的实际应用还为时过早，对反应本质和反应机理的认识还有待于进一步深化。而采用不同的方法研究得出的结论，反映的是事物不同方面的性质，这对全面认识甲烷无氧芳构化反应有重要的意义。

本文是采用多通道装置（组合化学方法）开展甲烷无氧芳构化反应研究的前期工作。我们通过实验设计和条件选择，采用共振增强多光子电离耦合飞行时间质谱技术（REMPI-TOFMS）实时监测单通道的甲烷无氧芳构化反应，实时跟踪反应过程中的瞬态产物以期对该反应的机理进入深层次的动态研究。这为进一步探索甲烷无氧芳构化反应的机理打下了基础，为多通道检测提供了重要依据。

第二章 实验部分

2.1 共振增强多光子电离(REMPI)

人们长期以来所熟悉的可见光或紫外光吸收都是线性吸收,相应的是分子的单光子跃迁过程。但是自从出现了激光,尤其是在高强度辐射下,分子往往可以实现多光子激励(含双光子激励)。

多光子激励过程有两种机理[59]。一种是相干激励。此时分子体系“同时”吸收 n 个光子而被共振激励至很高的电子束缚态,或者至连续的电离态或预离解态。尽管真实的中间能级不存在,这种过程也能发生。为了便于想象,我们不妨设想成分子存在着一个或几个寿命仅为 10^{-15} s 的中间虚能级。分子在吸收 n 个光子时,就是通过这些 $n-1$ 个虚能级而被逐级激励的(如图 2-1(a))。第二种是非相干的激励。也就是存在着若干个真实的中间

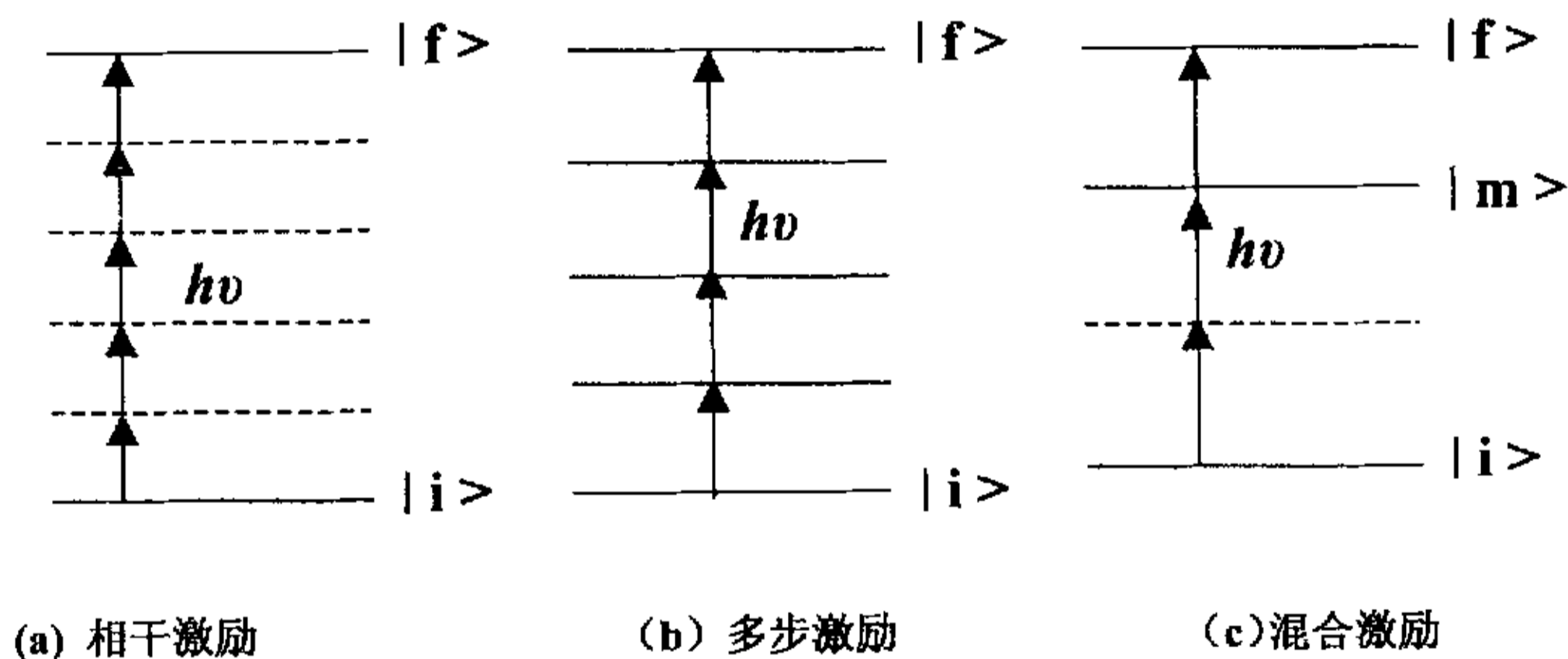


图 2-1 多光子激励的示意图

能级。分子通过这些实在的定态而被逐步激励,如图 2-1(b)所示,在许多场合下,人们也把它包括到光子激发过程中去。通常这种跃迁几率要大得多,我们也可以从它们的自发辐射寿命远较虚能级为长(10^{-8} s)而想象得出来。还有一种是前两种的混合过程。例如前两步是多光子激励而达到某

一真实的中间能级 $|m\rangle$ ，然后再吸收一个光子而被激励至终态 $|f\rangle$ (图 2-1(c))。

多光子激发具有下列特点：

(1) 光子 (二光子, 四光子, 六光子, ……) 跃迁的选择定则不同于单光子 (三光子, 五光子, ……)。例如对于中心对称的原子或分子来说, 单光子跃迁只能是 $g \rightarrow u$, 而不能是 $g \rightarrow g$ 或 $u \rightarrow u$ 。双光子跃迁的选择定则恰恰相反, 因此那些单光子激励中不可能发生的跃迁, 可能在双光子跃迁中实现。

(2) 目前在短波长, 尤其是远紫外光区缺乏实用的激光器。利用双光子效应, 可以用可见光或近紫外光来激励那些本来需要远紫外光才能激发的体系, 再者, 在双光子激光诱导荧光 (LIF) 的实验中, 由于激光的波长与荧光波长相差很大, 不致造成在单光子 LIF 实验中, 所要极力避免的激光散射的干扰问题。

(3) 多光子电离, 对于研究高电子态, 有极重要的意义。

在共振多光子电离时, 中性分子吸收一个或多个光子达到中间激发态, 再吸收一个或多个光子实现电离。通过与分子中间激发态的共振, 产生电离的几率很高。最简单的情况就是中性分子吸收一个光子达到其激发态,

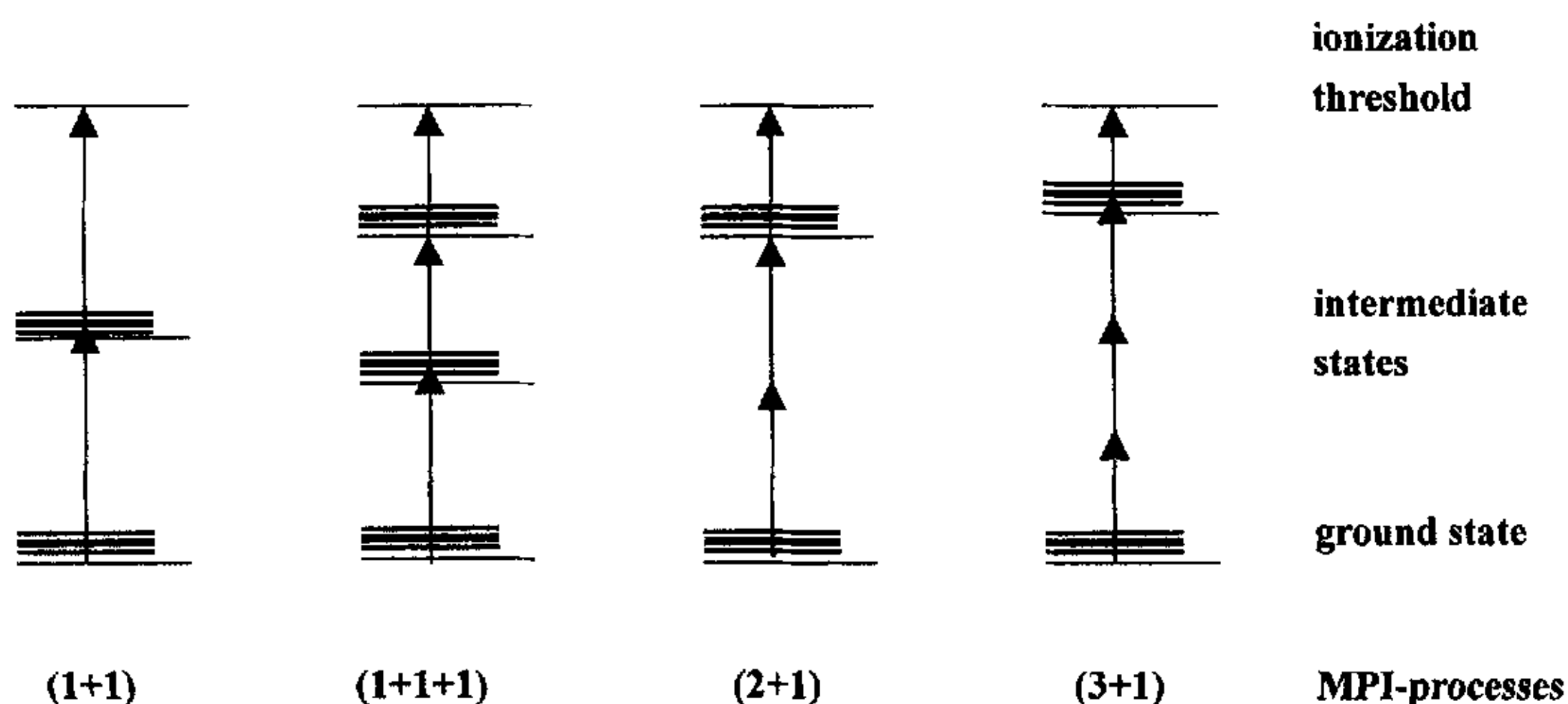


Fig 2-2 Resonance enhanced multiphoton ionization processes

再吸收第二个光子达到电离限之上的连续态。这就是(1+1)共振多光子电离过程。它是最有效的多光子电离过程，其电离效率可达到20%以上[60]。同时，它可以避免高阶电离过程所需的高光强下由于离子进一步的光吸收产生的分子的碎裂[61]。尽管如此，必须控制激光强度，避免太大的激光功率使得离子进一步吸收光子而碎裂。理想的光源是可调谐激光器。单波长的激光器显然不能实现不同类分子的选择探测，而且不能选择激发分子的吸收峰达到最高的探测效率。

对某些分子，特别是小分子，(1+1)过程并不能达到电离限，这时，需要通过高阶多光子电离过程，如(1+1)，(2+1)，(2+1+1)，(3+1)等，如图2-2所示。由于每种分子都有其特殊的吸收光谱，因而可用合适的激光波长来选择电离某些分子，同时可抑制其他分子的离子信号(图2-3)。与能级较少且吸收带窄的原子不同，分子具有很多的能级，而能级间隔很小，这会使它们的吸收带变得很宽，有时还会重叠，特别是在高温时(如燃烧过程)更是如此，其结果会使选择性降低。另一方面，这会使多种组份在同一激光波长时吸收与电离同步发生，但最后以质量数不同而实现多组份分析。

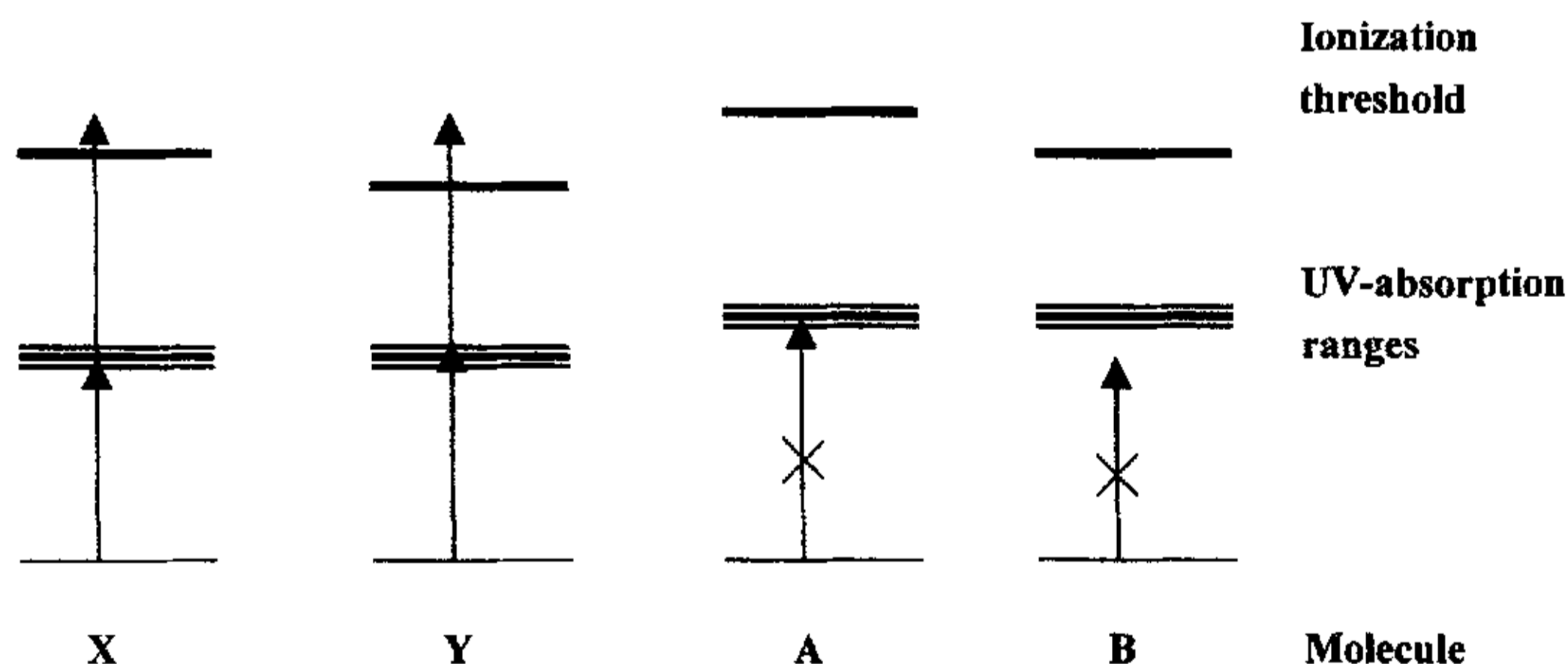


Fig 2-3 Selective Multiphoton-Ionization of molecules through a suitable laser wavelength

共振多光子电离技术是一种灵敏度高，选择性好的光谱技术，一直被用来研究原子、分子、自由基的光谱结构和传能动力学[62-64]。它可以对催化反应中的特定物种进行实时、原位地监测[65]。利用可调谐激光，选择性电离产物分子，并由飞行时间质谱检测产生的光离子。当激光频率调谐到分子的共振能级时，其电离截面将大大增强；而当激光频率未调谐到分子的共振能级时，其电离几率很小。这样，目标产物分子就能被高效率、高选择性电离，避免其他产物分子和环境气体同时电离。利用 RE2PI 方法研究催化反应，采样频率完全取决于激光器的工作频率。我们使用准分子激光器，当前工作设置为 2Hz。因此，依据检测到的反应物或产物离子信号变化，可以更深入认识催化反应的瞬间变化及反应历程。

甲烷无氧芳构化反应是个存在一定诱导期的催化反应[43, 45, 46, 52, 66]。在诱导期期间，催化剂表面 Mo^{6+} 被部分还原为 Mo^{4+} ，并逐渐形成催化剂的活性位[48-55, 67]。各反应产物在诱导期期间的变化，无疑是同反应机理密切相关的。

2.2 飞行时间质谱

2.2.1 飞行时间质谱的基本原理 [68]

TOF-MS 主要由离子生成区、离子引出及加速区、无场漂移区和离子探测器等四个基本部分组成，另外，还有偏转电场和离子聚焦系统。反射式 TOF-MS 还含有一个静电反射器。

它的基本原理是：从同一时刻开始，在一定强度的静电加速场中给带电粒子加速，具有相同电荷的粒子应该具有相同的动能；因此，质荷比 m/q 小的粒子飞行速度快，而 m/q 大的离子速度则相对较慢，在无场区漂移过一定的距离后，它们最终到达探测器所需要的时间不同，从而实现了不同质荷比的粒子在时间和空间上的分离。在此种条件下获得了带电粒子信号

随时间变化的谱图，就是飞行时间质谱图。粒子质荷比 m/q 和飞行时间 t (即 time of flight) 之间有如下的函数关系：

$$m / q = (t - \beta)^2 / \alpha^2$$
 这里，常数 α, β 分别由装置参数

及质谱采集触发信号的相对时序所决定。

2.2.2 飞行时间质谱的特点

(1) 响应时间快

用 TOF-MS 获得一张谱图只需要几十至多几百 μs ，可以用来探测强度相对变化比较快的离子信号。

(2) 便捷

由于 TOF-MS 质谱仪每次即可记录一个整的质谱，而不是仅记录具有某一特定 m/q 的离子，因而较质量筛选型的质谱仪（如四极质谱仪），有效地缩短了测量时间，又可避免源信号变化对测量结果的影响。

(3) 可以测量质量数非常高的离子

原理上讲，它可探测的质量范围没有上限。

(4) 质量分辨率高

质量分辨率的定义为 $m / \delta m$ ，其中 δm 表示能临界分开的两个谱峰的质量差。直射式的 TOF-MS 一般可以达到高于 200 (在 $m=100\text{amu}$) 的质量分辨率，而反射式的 TOF-MS 可以达到几千甚至超过 10000。

2.2.3 飞行时间质谱仪

我们所用的飞行时间质谱仪是自制的，图 2-4 是我们所用飞行时间质谱仪的示意图。飞行时间质谱仪的主体由直径为 385mm，长为 1300mm 的不锈钢圆筒制成，由束源室和电离（飞行）室组成。束源室和电离室个由一台分子泵（FB450，北京科学仪器厂）和一台前级机械泵（抽速为每秒 8 升）抽真空。

气体由脉冲阀（General Valve 900，喷口直径 0.5mm）喷射，经束栏（skimmer，直径为 0.5mm）后进入电离室的电离—加速区。电离—加速区

由排斥极 D, 拉出极 E 和加速极 F (E 和 F 是不锈钢栅网电极, 其光学透过

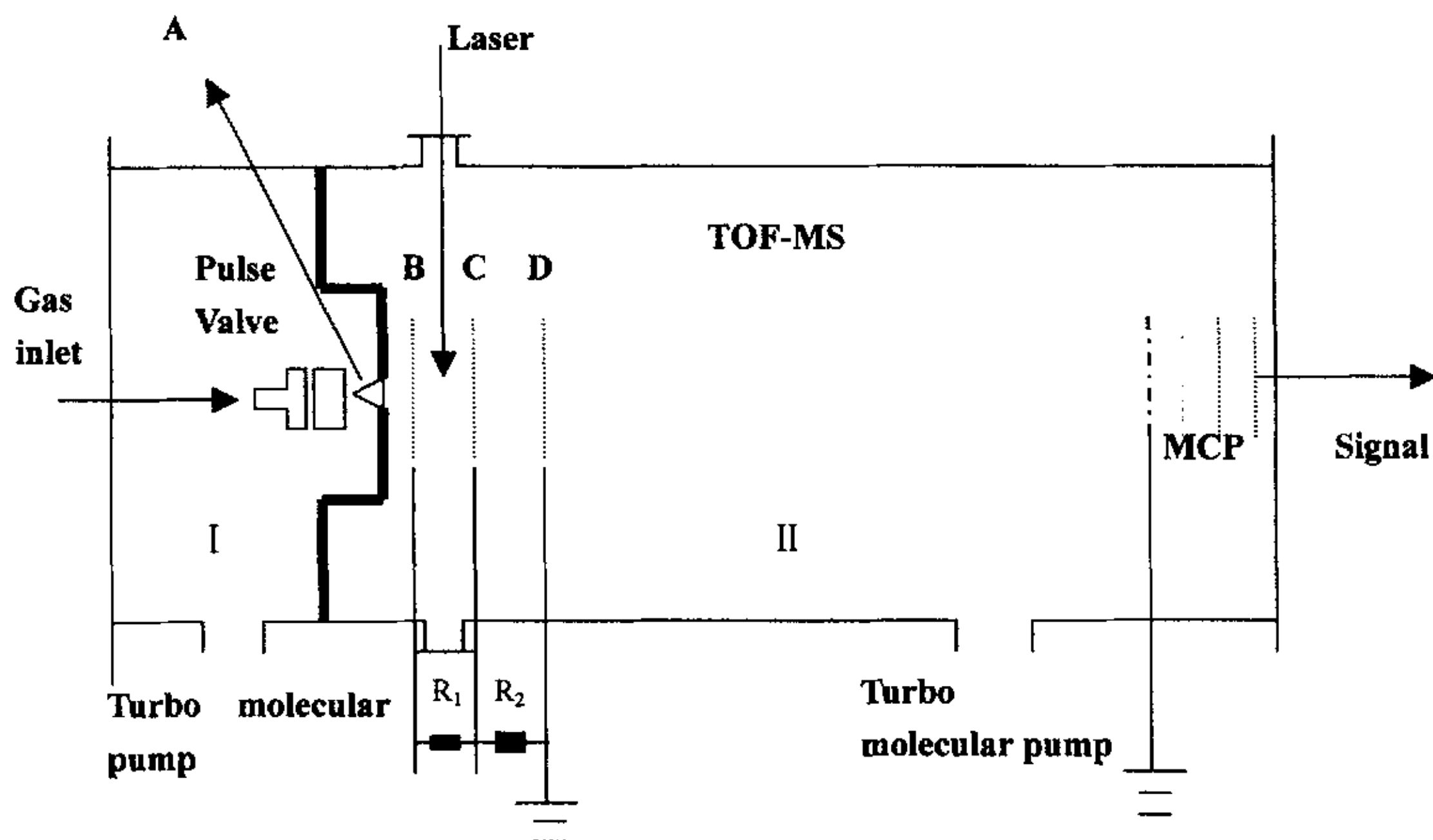


Fig 2-4 Schematic drawing of the supersonic jet-TOF-MS

I. Molecular Beam Chamber II. Ionization Chamber

A. Skimmer

B. Repeller Plate

C. Extrator Plate

D. Accelerating Plate

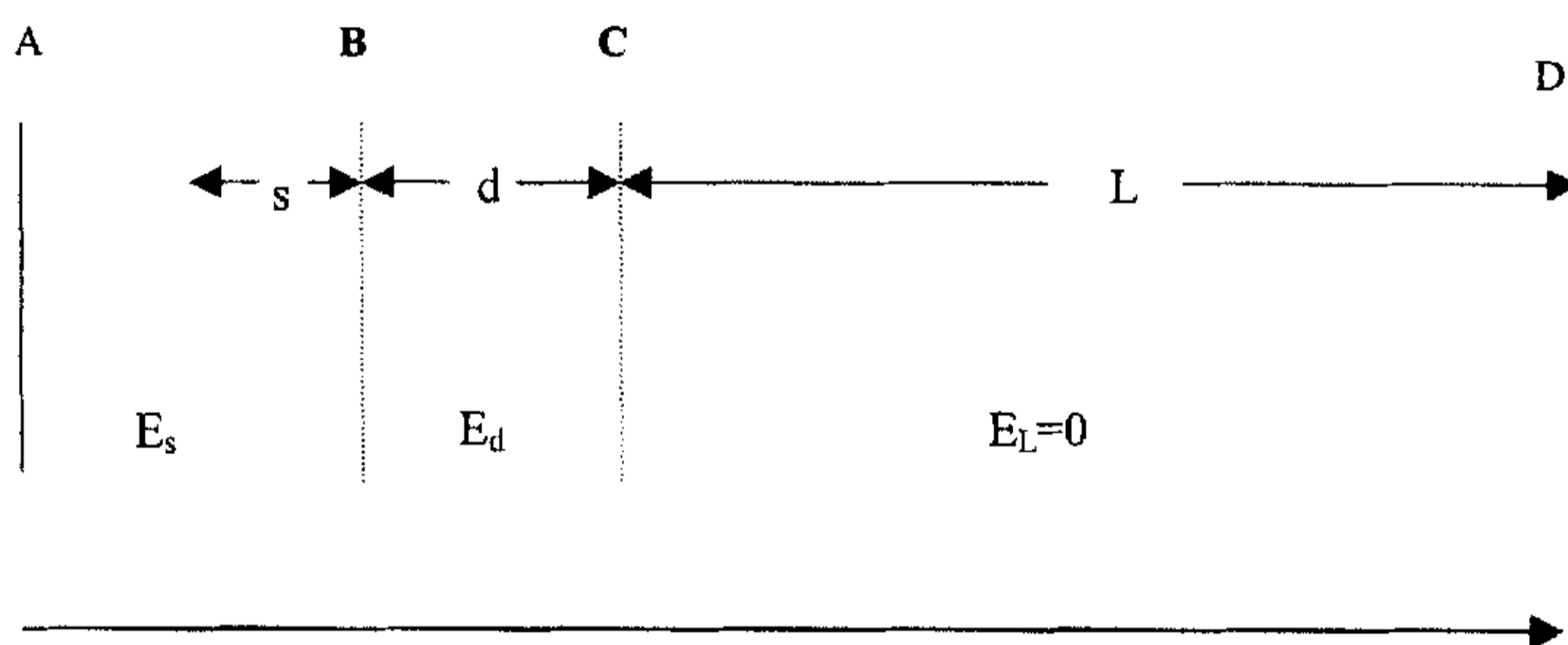
率为 85%) 构成一个 Wiley-McLaren 型两级加速电场, 在此产生的离子经电场加速后, 进入无场飞行区 (离子飞行距离大约为 600mm), 由三级微通道板 (MCP) 接受并放大。MCP 第一极前加一个接地栅网 H, 和离化区的加速极 (接地) 构成无场离子飞行区。三级 MCP 上每一级加 800-900V 直流电压, 第三级 MCP 输出的电子信号由一块不锈钢板接收, 通过一个 50 欧姆负载电阻取出信号。三级 MCP 的增益在 10^7-10^9 范围内可调。分子束和激光垂直相交于电离区, TOFMS 的飞行轴和分子束平行。

2.2.4 离子拉出和加速系统

电离-加速区是由排斥极,引出极和加速极构成的 Wiley-McLaren 型两级加速电场,这种双加速电场结构通过选择合适的电压比值可以使离化区中心附近在同一时间产生的同类离子能同时到达收集极,从而提高飞行时间质谱的质量分辨率。

根据实验的需要,我们用直流加速电场来拉出并加速产生的离子。由于我们测量的是正离子,所以离子加速场用正高压, MCP 加负高压。直流高压加在排斥极和加速极上,引出极上的电压通过连接排斥极和加速极之间的数十兆欧姆电阻分压获得。通过改变引出极和排斥极之间的电阻可以调节离子拉出场和加速场的配比,从而改变飞行时间质谱的质量分辨率。

2.2.5 空间聚焦 [69]



设有一个电荷为 q , 质量为 m , 初动能为 U_0 的离子。离开加速电场时, 该离子具有的总能量为:

$$U = U_0 + qsE_s + qdE_d \quad (1)$$

离子飞到极板 D 所用的总的的时间是:

$$T(U_0, s) = T_s + T_d + T_L \quad (2)$$

式中:

$$T_s = [(2m)^{1/2}/(qE_s)][(U_0 + qsE_s)^{1/2} + U_0^{1/2}] \quad (3)$$

$$T_d = [(2m)^{1/2}/(qE_d)][U^{1/2} \square (U_0 + qsE_s)^{1/2}] \quad (4)$$

$$T_L = (2m)^{1/2} L / (2U^{1/2}) \quad (5)$$

为简化计算,取离子的初始动能为 $U_0=0$,令离子的初始位置处 $s=s_0$. 取参量:

$$U_t = qs_0E_s + qdE_d \quad (6)$$

$$k_0 = (s_0E_s + dE_d)/(s_0E_s) \quad (7)$$

则总的飞行时间为:

$$T(0, s_0) = [m/(2U_t)]^{1/2} [2k_0^{1/2} s_0 + 2k_0^{1/2} d / (k_0^{1/2} + 1) + L] \quad (8)$$

由于起始时刻离子并不处于与 D 平面平行的同一个平面上,从而造成同一质量的离子到达探测器的时间有差异,降低了 TOF-MS 的分辨率。要完全补偿这种时间差异,就要求与初始位置稍有差异的离子到达探测器的时间相同。由 (2) 式,令 $(dT/ds)_{0, s_0} = 0$, 并将 (6) 式代入可得:

$$L = 2s_0k_0^{3/2} [1 - d/(s_0(k_0 + k_0^{1/2}))] \quad (9)$$

解上式可得 k_0 , 从而获得最佳分压比。

由泰勒级数可得,离子初始位置有一个小的变化 (Δs) 时,对应的飞行时间的变化为:

$$\Delta T_{\Delta s} = \Sigma (1/n!) (d^n T(0, s) / ds^n) s_0 (\Delta s)^n \quad (10)$$

上式的第一项在满足聚焦条件的 D 处等于零,计算中忽略第三项以后各项,只取第二项。

由 (8) 式可得质量数相邻的两个离子的飞行时间之差为:

$$T_m - T_{m+1} = [1 - (1+1/m)^{1/2}] T_m = T_m / (2m)$$

(11) TOFMS 能够分辨的极限条件是: $\Delta T_{\Delta s} < T_m - T_{m+1}$, 有式 (8), (10), (11),

假定： $k_0 \gg 1$, $k_0 \gg d/s_0$, $E_d \gg E_s$. 经过复杂的推导得能分辨的极限质量为：

$$M_s = 16k_0(s_0/\Delta s)^2$$

2.2.6 能量聚焦

除由于起始时刻离子起始位置不同造成同一质量离子的飞行时间差异外，处于同一平面内但初速度不同的同一质量的离子，到达接收平面的时间也会有差异，这就需要解决 TOF-MS 的能量聚焦问题。一般来讲，初速度不同对分辨率造成的影响比由离子初始位置不同造成的影响要严重。

解决能量聚焦问题有两条途径：一是采用反射式飞行时间质谱仪尽量减小离子的初动能在总动能中所占的份额。二是离子产生后，隔一定的时间 (ΔT) 再加加速电场，由于初速度不同的离子在此时间间隔 (ΔT) 飞过不同的距离，造成离子从加速电场中获得的能量不同，以补偿离子初速度的差异对飞行时间的影响。

2.2.7 飞行时间质谱的峰形分析

影响离子飞行时间的因素很多，除电路系统抖动，MCP 响应时间，加速电场的非均匀性等系统因素外，对离子本身而言，主要有三个原因：离子产生的时间有先后，离子产生时在电离区空间内有一定的分布，从而导致离子飞行时间的不同，在这节中我们忽略前两个因素对离子飞行时间的影响，只考虑离子空间位置对离子飞行时间的影响。

Wiley-McLaren 双级加速电场通过调节电离区电压与总加速电压之间的分压比使电离区内空间位置不同的同种离子飞行时间大致相同。一般分压比表示为 $k = \Delta U/U$ ， ΔU 为排斥极与拉出极之间电位差， U 是总电压。以电离区内质量相同，而空间位置不同的两个离子 M_1^+ ， M_2^+ 为例，说明两极加速电场的聚焦原理。当分压比小时，即电离区电压占总电压过小时，离子的飞行时间主要由它在电离区的空间位置决定的，离子距离拉出极越近（即

离 MCP 越近) 飞行时间越短, 离子距离拉出极越远 (即离 MCP 越远) 飞行时间越长, 如 M_2^+ 离子到 MCP 的距离比 M_1^+ 到 MCP 的距离要短, M_2^+ 离子先到达 MCP, M_2^+ 离子的飞行时间比 M_1^+ 离子的飞行时间短。当分压比大时, 即电离区电压占总电压过大时, 离子所处位置的电位起主要作用, 在电离区内, 距离排斥极 A 越近, 电位越高, 离子所受作用力越大, 飞行时间越短; 距离拉出极 B 越近, 电位越低。离子所受作用力越小, 飞行时间越长。 M_1^+ 离子处于高电位区, M_2^+ 离子处于低电位区, 所以当处于过分压比条件时, M_1^+ 的飞行时间比 M_2^+ 的飞行时间短, 可以调节合适的分压比以弥补空间位置和空间电位对离子飞行时间的影响, 使空间位置不同的同种离子几乎同时到达 MCP, 从而得到分辨率很好的质谱峰, 此时的分压比称为最佳分压比。

不同的分压比对飞行时间质谱峰形和电离区内空间位置不同的离子到达微通导板的时间都有影响, 关于分压比对空间位置不同同种离子的飞行时间的影响有人 [70] 进行了计算。如图 2-5 所示, 质量为 m , 电荷为 q , 沿

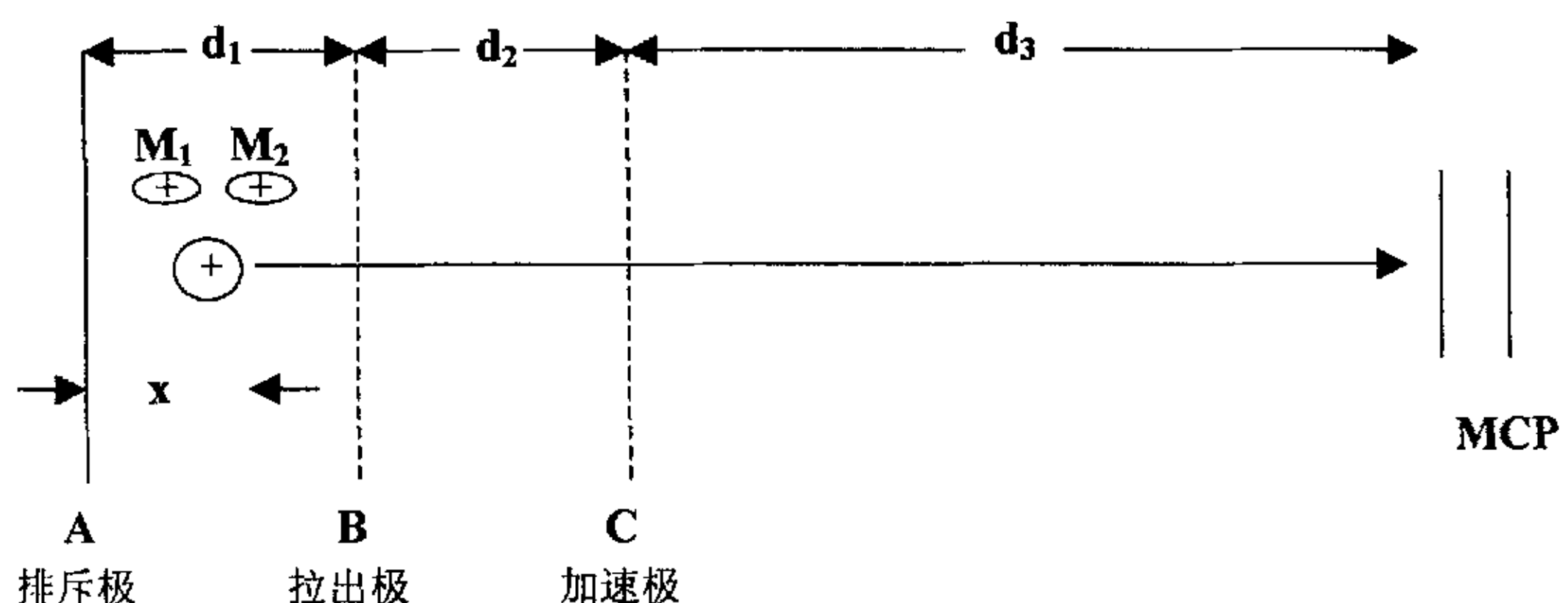


Fig 2-5 离子的空间位置与离子飞行时间的关系

着飞行轴方向的初速度为 v_0 (正值为向着检测器方向, 负值为背离检测器方向), 距离排斥极为 x 的离子到达 MCP 的时间为:

$$T(x, v_0) = \frac{2(d_1 - x)}{v_1 + v_0} + \frac{2d_2}{v_1 + v_2} + \frac{d_3}{v_2} \quad (2-1)$$

其中, v_1 为离子离开拉出极时的速度, v_2 为离子离开加速极时的速度, 排斥极 A 电位为 U (总离子加速电压), 排斥极与拉出极的电位差为 ΔU , 分压比 $k = \Delta U/U$, 其中:

$$v_1 = \sqrt{v_0^2 + 2q(d_1 - x)(\Delta U)U / md_1} \quad (2-2)$$

$$v_2 = \sqrt{v_1^2 + 2q(1 - \Delta U)U / m} \quad (2-3)$$

将 (2-2), (2-3) 代入 (2-1), 可以计算出离子的飞行时间与 k , x , v_0 的相互关系。

对于单原子分子, 由于离子产生过程中不会产生沿飞行轴方向的初速度, 因此, 在这种情况下可以认为离子的初速度在离子飞行轴方向上的分量 v_0 很小 (基本可以取为零)。改变电极分压比 k 从离子飞行时间就可以计算出离子的初始空间分布。

根据我们以前的试验结果, 本文采用的分压比大约为 0.1。

2.3 实验装置

XeCl 准分子激光器 (德国 Lambda Physik 公司 EMG200 型) 泵浦染料激光器 (德国 Lambda Physik 公司 FL2002 型), 选用 Coumarin 307 染料, 产生的激光经倍频晶体 BBO 后, 中心波长为 260nm。倍频激光经紫外反射镜, 光阑, 聚焦透镜 ($f=350\text{mm}$), 最后聚焦到电离区。从反应器中流出的气体经不锈钢钢管 ($\Phi=3\text{mm}$) 进入飞行时间质谱仪, 与脉冲阀 (General Valve 900) 相连。气体由脉冲阀喷射, 经束栏 (skimmer, 直径 0.5mm) 后进入电离室 (ionization chamber) 的电离-加速区, 剩余气体从脉冲阀另一端流出。从 MCP 输出的信号传送到高速瞬态记录仪, 经过 A/D 转化, 计算机接收采集并处理信号。飞行时间质谱部分试验装置如图 2-6 所示。

催化反应部分（如图 2-7）由 AI-708Pk1G 人工智能温度控制仪（厦门宇光电子技术研究所），加热炉和反应器构成。反应气（ CH_4 ）和载气（Ar）通过质量流量控制器控制和调节流量后进入反应器。加热炉高 200mm，直径 170mm，内径 23mm。反应器由一根石英管（外径 13mm，内径 12mm）和一根

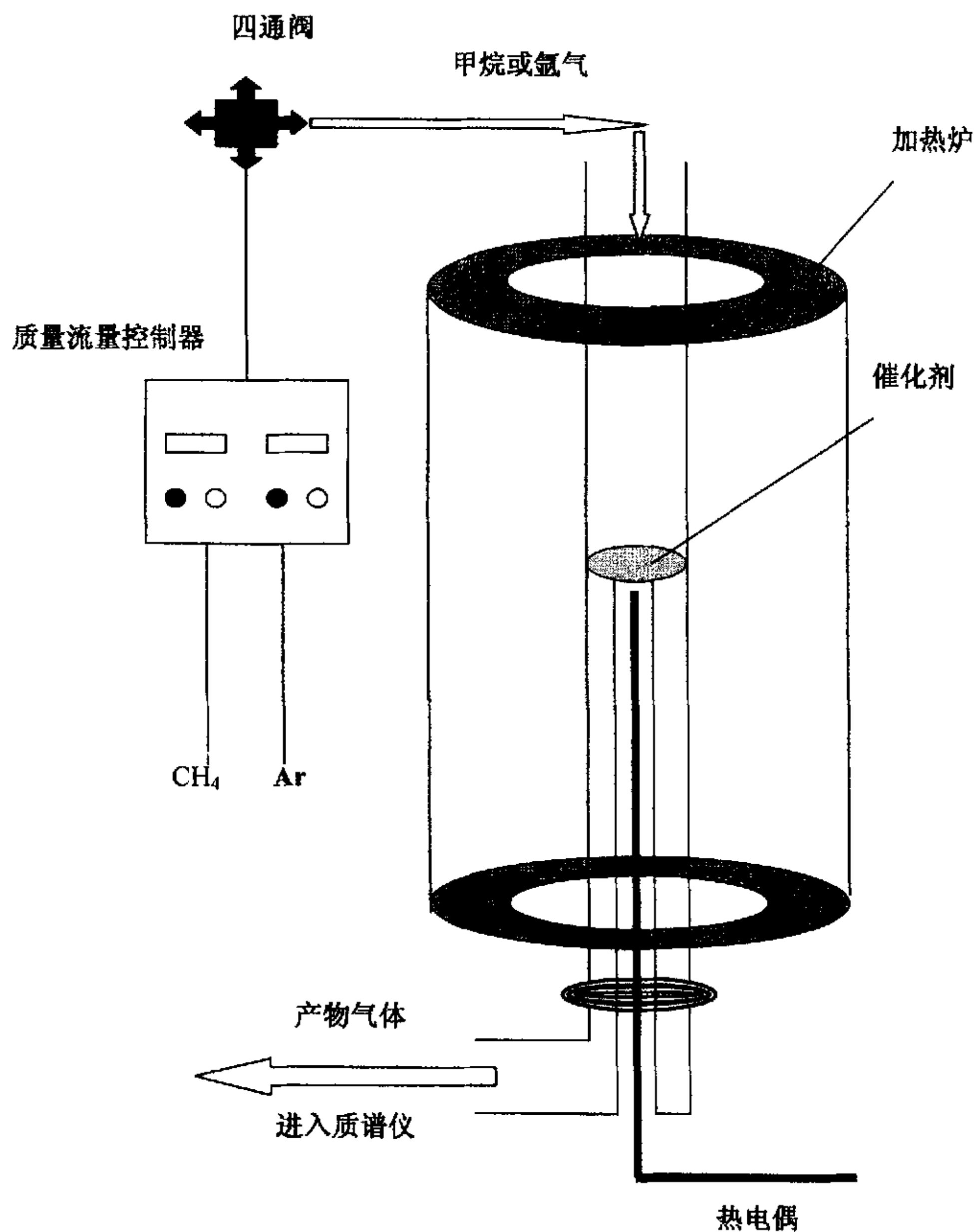


Fig 2-7 Schematic drawing of apparatus for catalytic reaction

石英套管（外径 11mm），热电偶置于套管中，并与催化剂接触，以便准确测定催化剂的温度。从反应器中出来的混合气体由一根不锈钢管和飞行时间质谱仪中的脉冲阀相连。

2.4 检测激光波长的选择 [71]

产物苯在紫外波段共有三个强吸收带，前两个均处在真空紫外区，可调谐激光光源不易获得，且激光光谱结构模糊，第三个吸收区处于 260nm 附近，属于电子态 $^1A_g \rightarrow ^1B_{2u}$ 跃迁，吸收强，光谱振动结构清晰，易于选择共振能级[14, 72, 73]。在 258.84nm、259.53nm、260.01nm 和 260.03nm 有明显特征吸收峰(如图 2-8)，其中 258.84nm 产生最大电离信号，而甲苯仅仅在 260nm-260.5nm 处有特征吸收峰[74]（如图 2-9）。另外，1+1 光子共振电离几率比 2+1，3+1 光子共振电离几率大 10^{17} 、 10^{34} 量级，检测灵敏度高。为了选择性检测反应中生成的苯，我们选用这一波段考察催化反应。

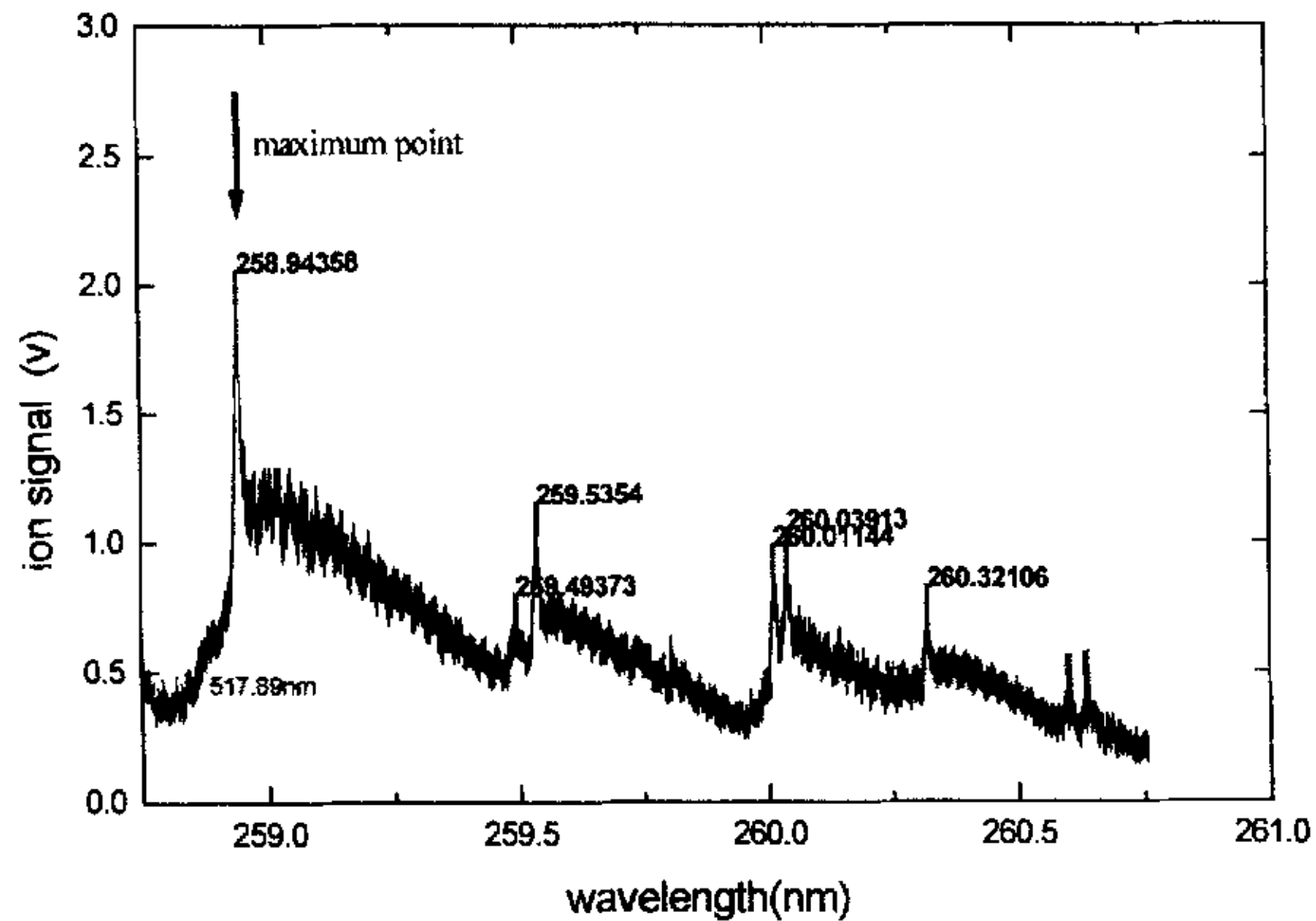


图 2.8 苯的共振双光子电离光谱

经过实际检测，我们发现在 258.92 nm 处苯的信号有最大值，故我们选择

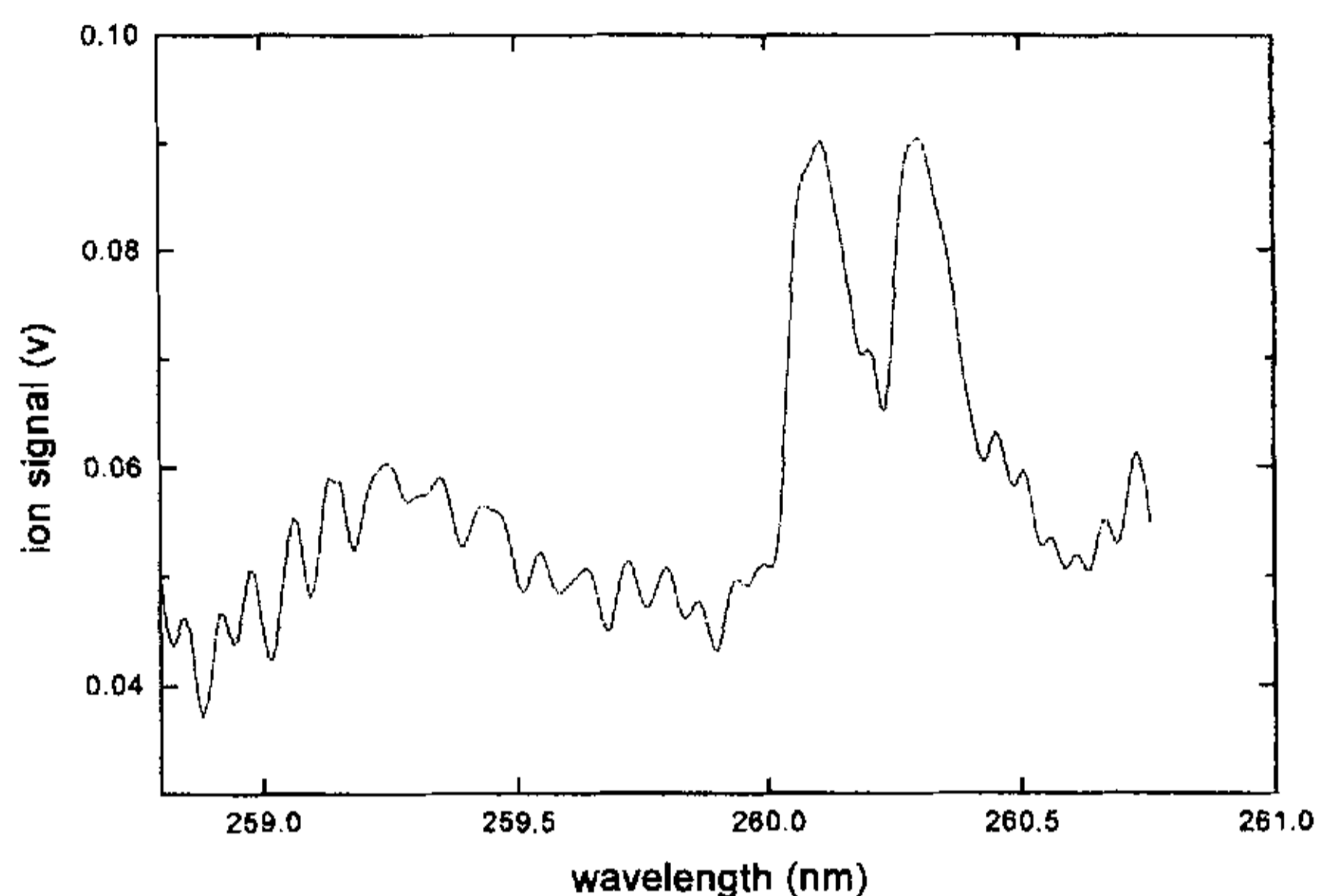


图 2.9 甲苯的共振双光子电离光谱

258.92nm 为检测波长。

就其催化体系而言，成分比较复杂，反应物与产物有： CH_4 、 CO 、 H_2O 、 CO_2 、 C_3H_8 、 C_2H_2 、 C_2H_4 、 C_2H_6 、 C_6H_6 、 C_7H_8 、 C_{10}H_8 等。它们的第一电离势（见表 2.1），当激光能量高于电离势值时，就会被电离。能对弱紫外激光有电离响应的组份仅仅是芳烃类物种。当选择苯的共振能级处的波长为检测光时，可以高选择性地对产物中的苯进行检测。

表 2.1 催化体系中反应物与各产物的第一电离势[75]

	CH_4	CO	H_2O	CO_2	C_3H_8	C_2H_2
IP (ev)	12.99	14.014	12.61	13.769	10.94	11.41
	C_2H_4	C_2H_6	C_6H_6	C_7H_8	C_{10}H_8	激光
IP (ev)	10.5	11.65	9.247	8.828	8.144	9.583

2.5 实验控制系统

实验中要涉及到脉冲阀，激光器，BOXCAR，数据采集系统等的触发和时序控制，准确有效的控制系统是实验得以顺利进行的一个重要条件。图 2-10 为控制和采集系统示意图。

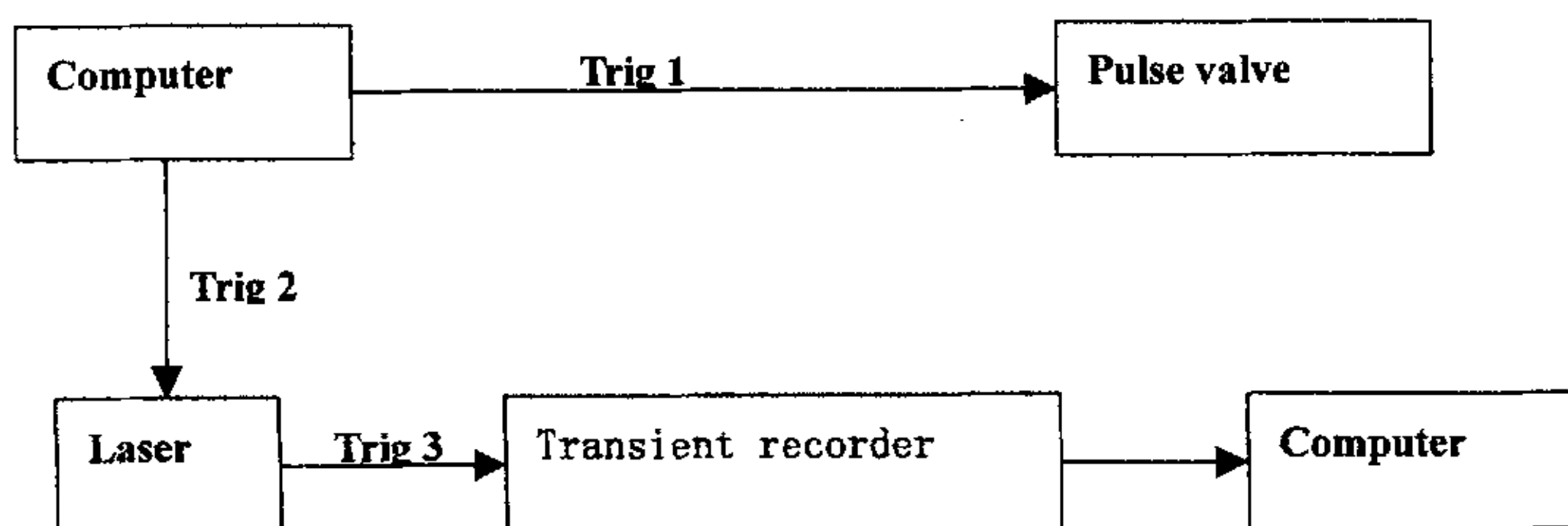


Fig 2-10 Schematic drawing of the control system

用一台微机（IBM）运行自行设计的控制软件包—HW341，控制脉冲阀（General Valve 900）的触发和脉宽，激光器的触发和频率。Trig 1 用于控制脉冲阀（延时，开启宽度，开启强度）；经过适当延迟的 Trig 2 用于触发准分子激光（Germany, Lambda-Physik, EMG200 型），准分子激光 Pump 一个染料激光（Germany, Lambda-Physik, FL2002 型），再通过 BBO 晶体的双倍频得到的激光作为 Trig 3 来同时触发瞬态记录仪（Transient

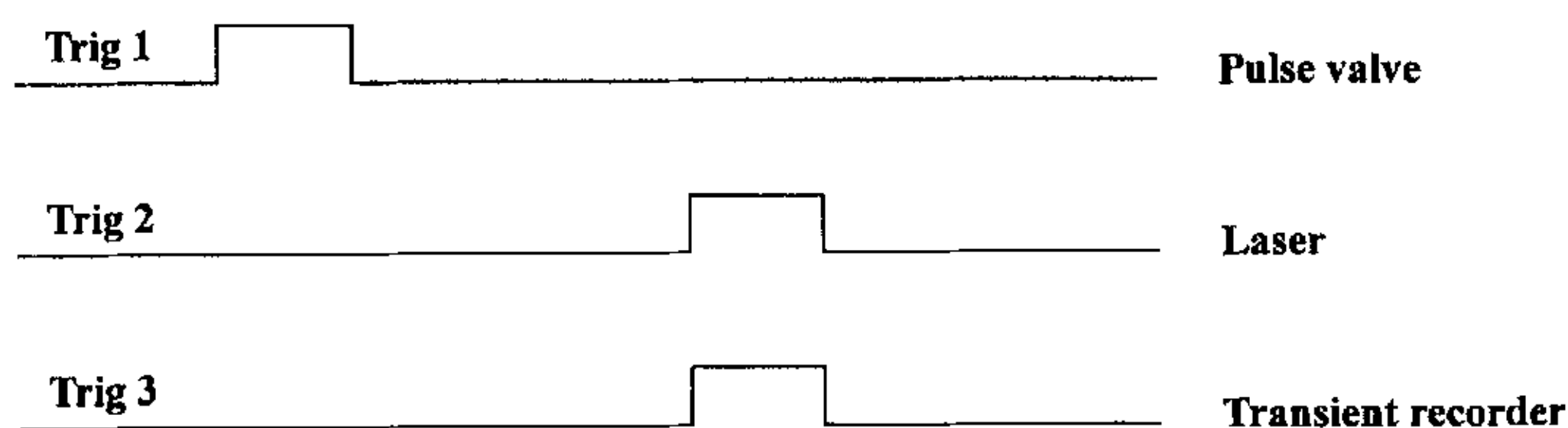


Fig 2-11 Time sequence of the trigger pulses

recorder, 中国科学技术大学物理系快电子实验室的 F903 或 USA, Stanford Research System 的 TD250) 和 BOXCAR, 这样可以保证记录的离子飞行时间是离子实际飞行的时间。由于脉冲阀的机械性能的缘故, 要想使激光和脉冲阀喷射出的气体正好相撞, 对脉冲阀的触发需要提前大约 $3000\mu\text{s}$, 开启宽度大约为 $2500\mu\text{s}$ 。

2.6 数据采集及处理系统

飞行时间质谱具有分析速度快, 分析质量范围大等特点, 质量扫描在几十微秒内即可完成。这要求必须用高速数据采集系统来记录这种快速的信号。

MCP 的输出信号送入高速瞬态记录仪, 再由瞬态记录仪—微机接口板传送到微机处理。实验中我们前后使用了两台采样频率不同的高速瞬态记录仪, 一台是中国科学技术大学快电子实验室提供的 F903, 采样频率为 100MHZ, 另一台是 Stanford Research Systems 的 TD250 瞬态数字仪, 采样频率为 250MHZ。

F903 是由中国科学技术大学物理系快电子学实验室研制的, 它包括数据采集板, 微机接口板及电源部分。采集板安装在电源机箱内, 输入放大器的电平和增益可调节, 微机接口板使用了微机的 DMA1 通道和 300H-307H I/O 口地址。数据采集板和微机接口板通过 25 芯的信号电缆连接。其数据文件的结构是二进制的。我们编制了数据转换程序, 将数据转换为 ASCII 码的形式以满足通用绘图软件的要求, 并且可求出校正系数, 给出质谱图。

TD250 瞬态数字仪是 Stanford Research System 公司开发生产的。TD250 有两个板: 数字仪和 CPU。数字仪板包括触发, 信号输入, A/D 转换和存储; CPU 板包括一个微处理器和与计算机相连的接口, 接口有 IEEE-488 (GPIB), RS-232 和 SPI 接口。TD250 的分辨率为 8bit, 采样率为 250MS/s, 每次可以存储 512K 数据, 由于数据量庞大, 该系统采用 GPIB 接口。数字化后通

过 GPIB 接口卡 (GPIB-PCII/IIA, National Instrument, USA) 被计算机采集。我们使用 Labview 编写了一套高速数据采集系统, 该系统可同时对某几个峰平均, 积分, 求面积, 并且可获得反应中任意时刻的质谱图, 数据以 ASCII 形式存储, 便于处理。

2.7 RE2PI 光谱扫描

我们组的门立杰同学曾采用共振多光子电离技术对甲烷无氧芳构化反

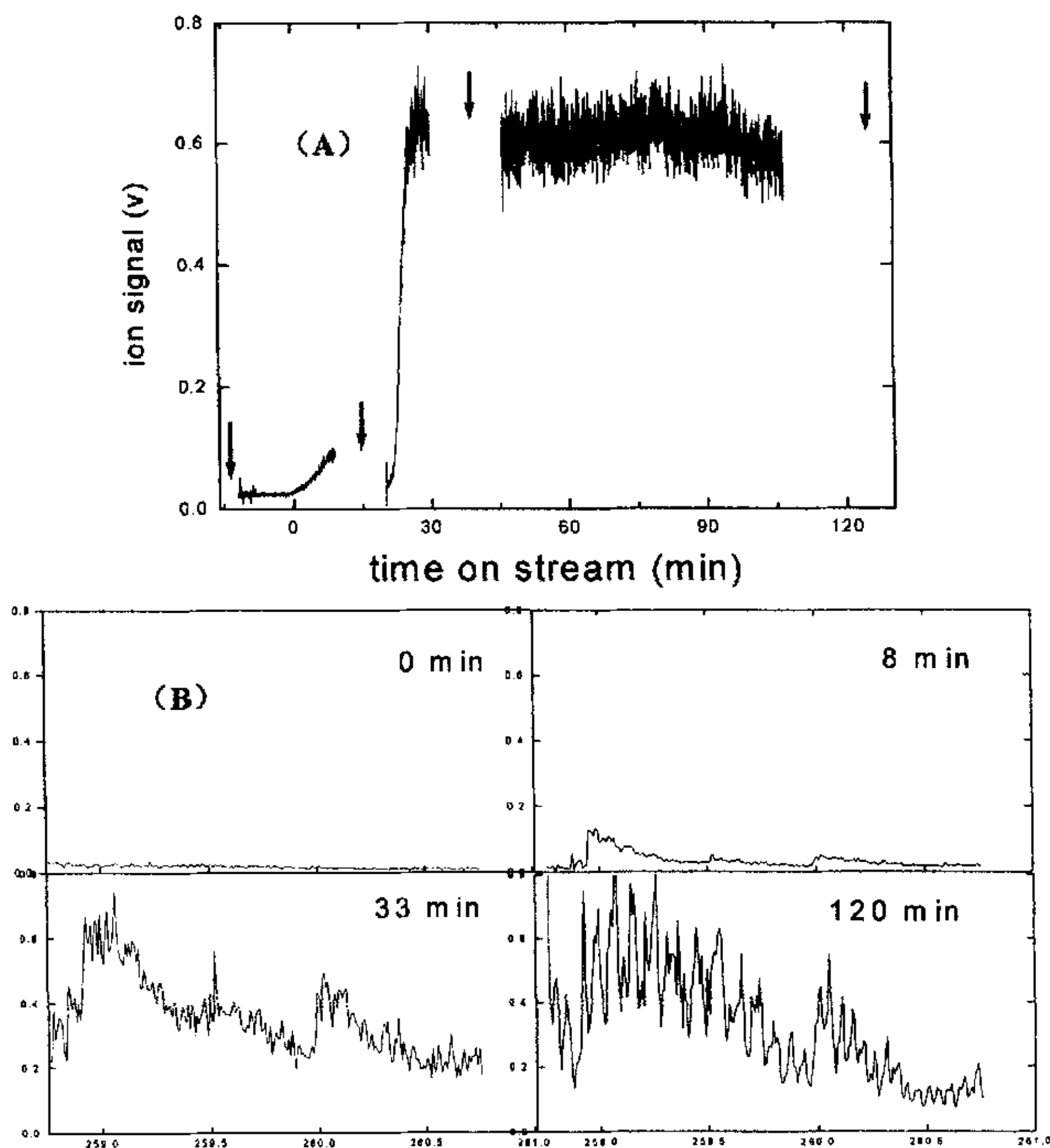


图 2-12 6Mo/HZSM-5

(A) 苯的离子信号随时间变化曲线 (激光 258.95nm)
(B) 反应进行的不同时刻, 体系的扫描光谱。

应进行了光谱扫描[71]。为了初步了解 RE2PI 方法实时检测催化反应的效果，首先在反应进行的过程中，对体系进行了紫外光谱的扫描。图 2-12 表示在反应开始的不同时刻（CH₄ 为 99.99%，空速 1500ml/h.g，973K），对 6Mo/HZSM-5 上催化反应产物扫描的紫外光谱。（A）是随反应气的通入，检测到的离子信号变化曲线，而在曲线中的中断处，开始对反应进行光谱扫描（大约 5 分钟），（B）即在这一时刻的扫描光谱。

一般进行光谱研究，多数都采用低温、高真空条件，这样得到的光谱结构清晰，同时也便于分析、归属。用 REMPI 方法研究催化体系，就要求在 973K、1atm 的高温常压条件下进行检测，所选的光谱特征峰不随这些条件发生改变。（B）图中，所扫描的光谱虽然比常温、常压下的光谱结构有所加宽（温度升高，热带增多），但基本可以展现出苯的三个主要特征峰。同时，我们也发现，在反应初期苯的光谱比较清晰，随着反应的进行，苯的光谱结构才开始模糊。当体系中生成的苯相对浓度较大，绝对浓度较小时，光谱轮廓就比较清晰；反之，光谱轮廓比较模糊。

第三章 结果与讨论

首先，为了定标我们采用纯苯和纯甲苯进样，获得它们的质谱图，用以

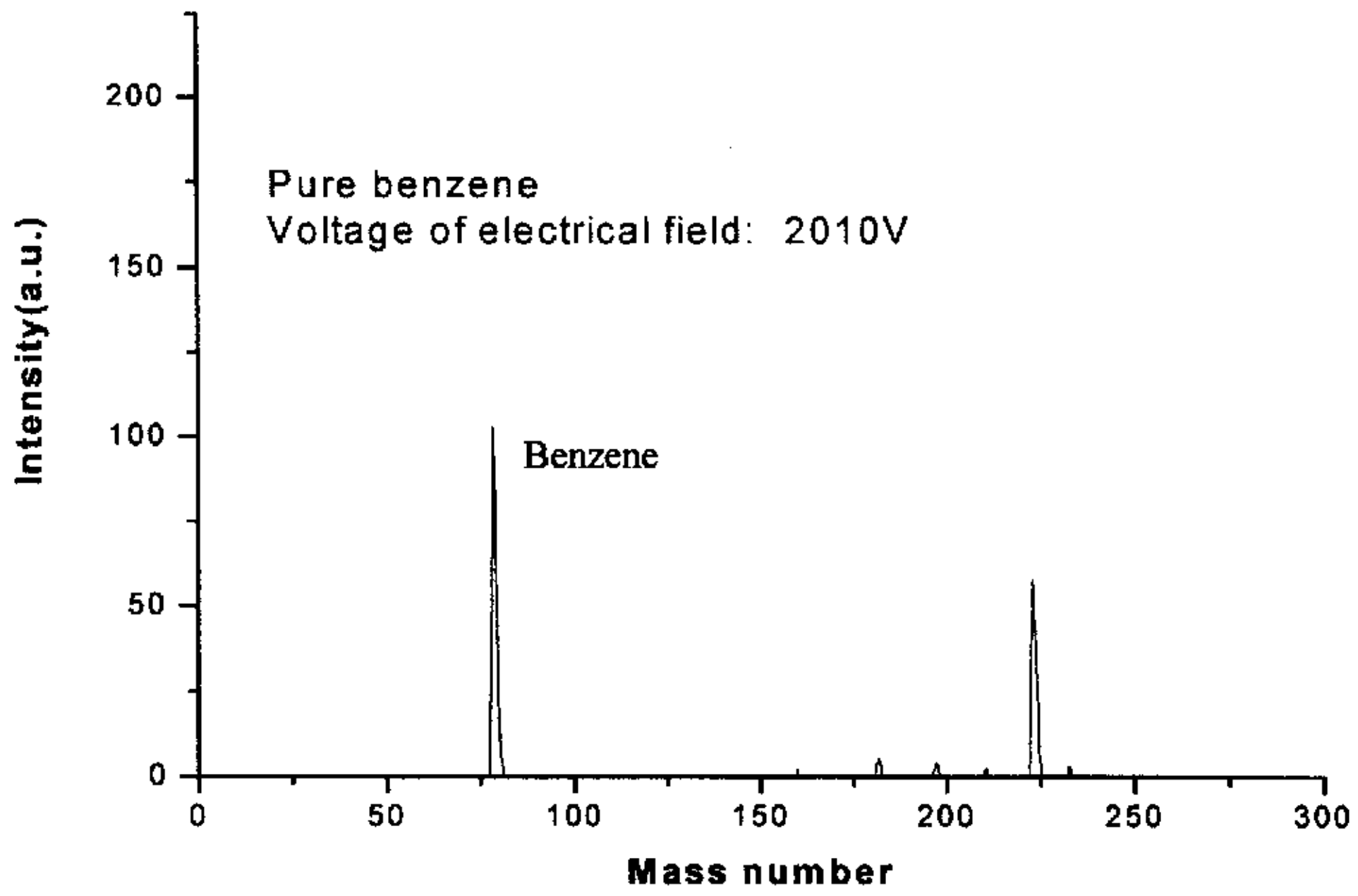


Fig 3—1 Mass spectrum of benzene

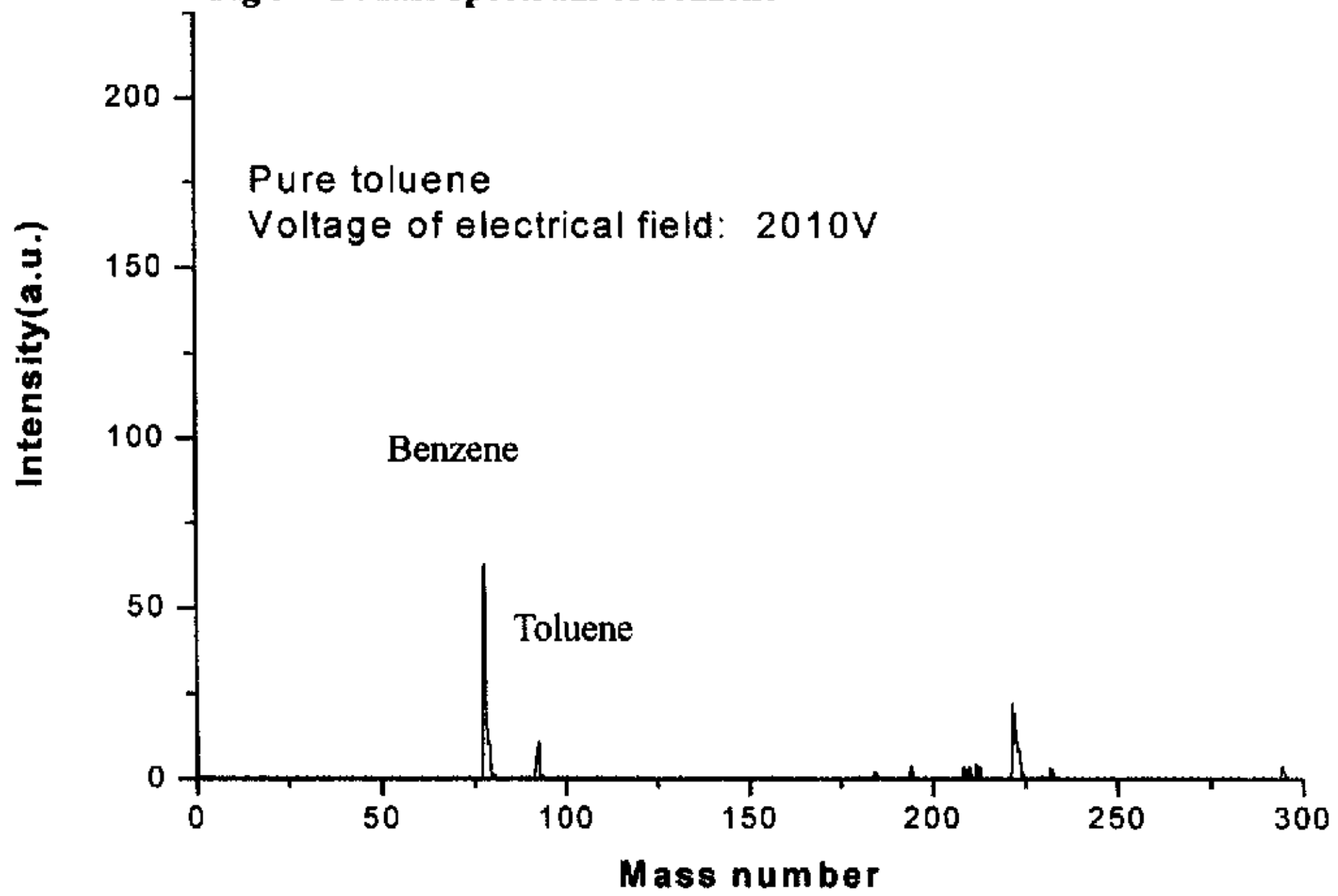


Fig 3—2 Mass spectrum of toluene

确认质谱图中其它离子的峰位（我们采用的激光波长均为 248 nm ）。图 3-1 为纯苯的质谱图，苯的飞行时间是 $11.05\ \mu\text{s}$ 。图 3-2 为纯甲苯的质谱图，甲苯的飞行时间是 $11.97\ \mu\text{s}$ ，由于苯的吸附，难以消除其影响，所以谱图中仍存在苯的质谱。甲苯在该波长下的电离效率比较低，故甲苯的质谱信号比较小。根据苯和甲苯的质谱可以确定出 α ， β 两个系数，从而确定其它可能存在的离子。两谱图中从 $15\ \mu\text{s}$ — $20\ \mu\text{s}$ 的位置为背景杂质的信号，可能是由于分子泵中的泵油扩散所致。

我们采用共振多光子电离技术考察了甲烷无氧芳构化的 TPSR 谱，实验结果如图 3-3 所示，由图可知，在反应的诱导期存在着两个小峰，Men. et al

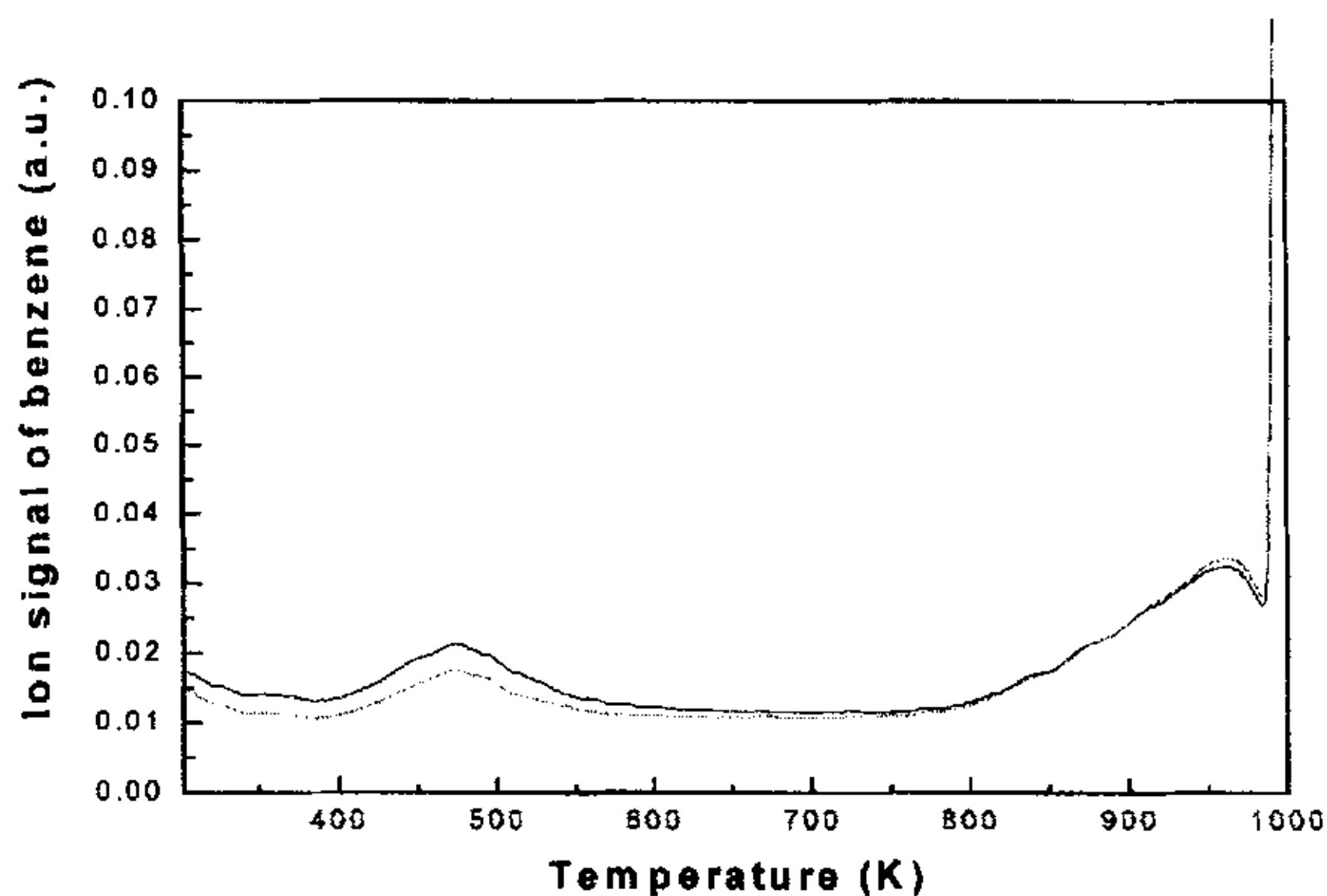


Fig 3-3 Ion signal of benzene vs temperature by REMPI

[71] 采用定温方法研究该诱导期时，首次观察到并报道了第二个峰的存在，但并没有看到第一个峰。后来我们改用飞行时间质谱耦合共振多光子电离技术进一步确认，其 TPSR 谱如图 3-4 所示，由图可知，采用 TOFMS-REMPI 后，信号普遍增强，但和图 3-3 所示的现象一样，在诱导期确实有两个小峰，由于仪器设备的不同，峰位也略有不同。对于这两个峰，我们将在下

面做详细讨论。

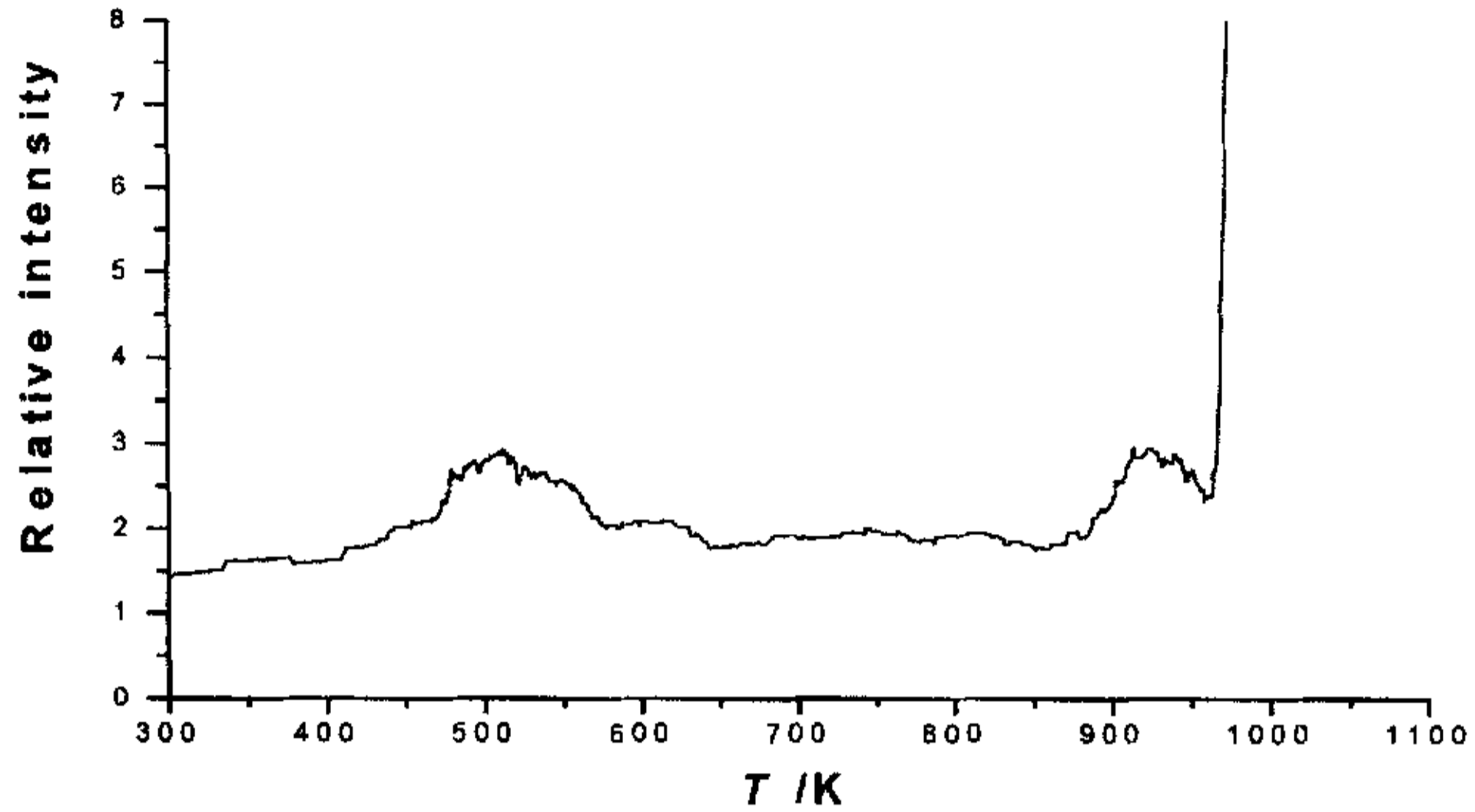


Fig 3—4 Ion signal of benzene vs temperature over Mo/HZSM-5

3.1 分子筛的作用

我们都知道分子筛是催化剂的载体，在甲烷无氧芳构化反应中并未见报

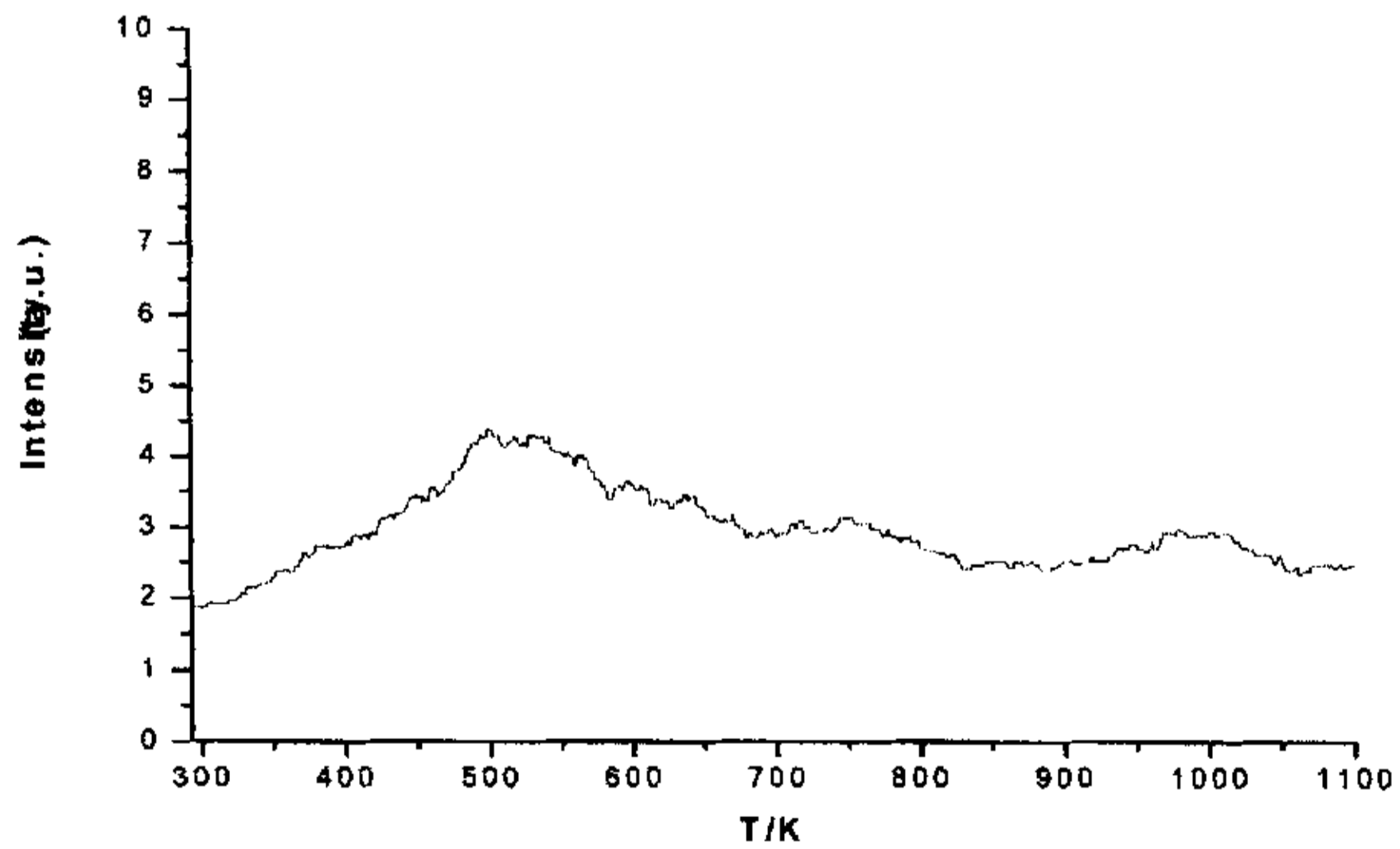


Fig 3—5 TPSR profile of methane over HZSM-5

道分子筛具有催化活性。为了考察第一个峰的归属，我们单独对分子筛的活性进行了研究，图 3-5 为分子筛 HZSM-5 的 TPSR 谱，反应条件同图 3-4 (Mo/HZSM-5)。由图 3-5 可知，分子筛的 TPSR 谱中的峰与 Mo/HZSM-5 的 TPR 谱中的第一个峰大致相同，位置也大致相同，从而说明 Mo/HZSM-5 中的第一个峰是由分子筛的催化活性引起的。苯的信号随后降低说明分子筛只有弱的，有限的催化活性。我们又考察了分子筛在 593K 和 973K 温度下的催化活性（如图所示 3-6，3-7），发现苯基本上是一开始就产生了（前 28 分钟左右为 20 分钟通 Ar 气和 8 分钟左右从反应区到脉冲阀的时间），然后略有降低，并保持比较长的一段时间，尽管苯的信号较小，但一直存在，这说明分子筛应该有稳定的催化活性。而在 TPSR 谱中苯的信号是先上升，随后就开始下降。这其中的原因还有待于进一步探讨。

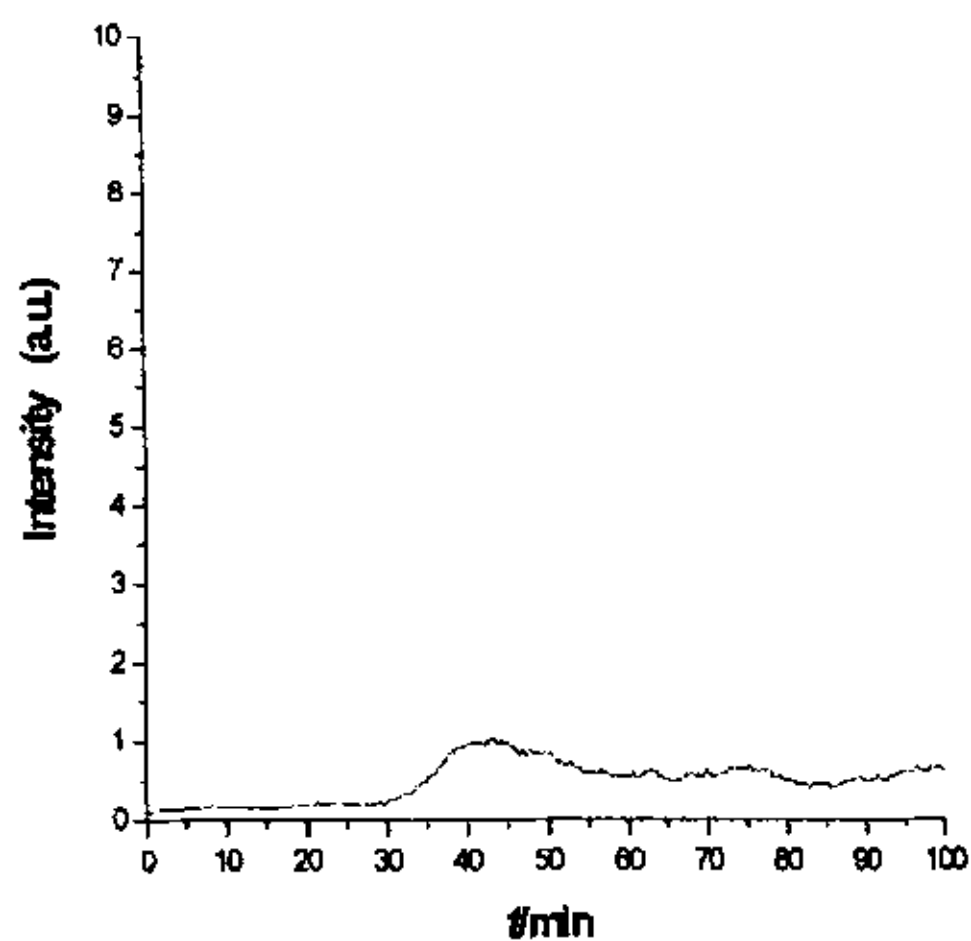


Fig 3-6 Ion signal of benzene vs reaction time over HZSM-5 in 593K

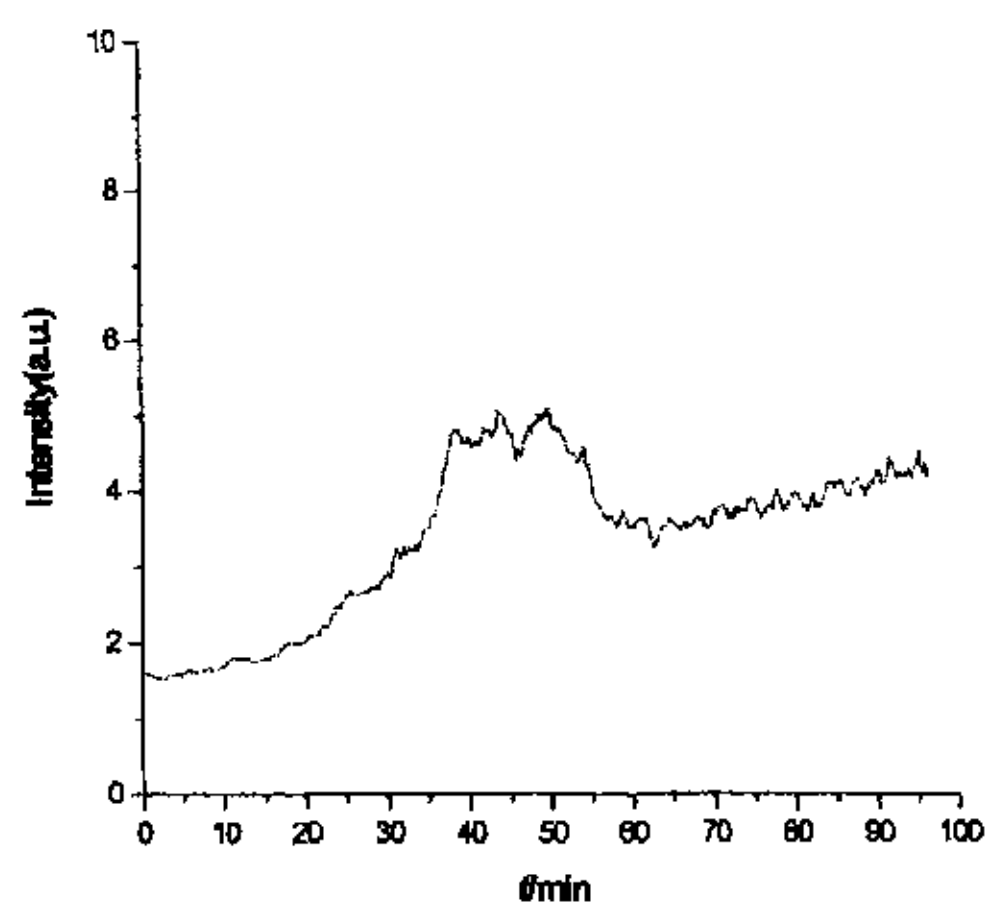


Fig 3-7 Ion signal of benzene vs reaction time over HZSM-5 in 973K

3.2 可能的反应机理

从图 3-4 中可以看出，过了第一个峰之后，后面的诱导期基本可分为两个阶段：第一个阶段为芳香烃（主要为苯）极少量出现阶段，所需时间较长，第二阶段为芳香烃（主要为苯）大量出现到催化剂活性达到比较稳定

的这段时间，所需时间较短。非常值得注意的一点就是在这期间，苯的形成曲线上先出现一个小峰。它随着甲烷的通入逐渐形成，它的终止意味着苯大量生成的开始，即诱导期的结束。对 6Mo/HZSM-5 进行考察时，在反应前，以及反应开始 8min 时（小峰形成期），扫描光谱。结果发现：反应前，扫描光谱中没有苯的特征峰，而在反应 8min 时，光谱中苯的特征峰已非常清晰。从而可以认定，小峰的确是由体系中苯的产生而形成的。

尽管人们对甲烷无氧芳构化反应机理进行了大量的研究，但针对诱导期的研究却并不多见。Wang[53]采用 XPS 方法对催化剂上的 Mo、C 物种进行原位检测，认为 H₂ 预还原方式以及甲烷反应 2h 后（诱导期内），催化剂上出现 Mo₂C、积碳。而 Jiang[66]也报道预先 H₂ 和 C₃H₈ 处理后，用脉冲式反应会缩短诱导期的形成时间。这两篇报道都在以一定程度上肯定了高价 Mo 物种的还原是诱导期形成的重要因素。

既然诱导期内活性位是逐步形成的，为什么苯以及其它芳香烃大量产生却是一触即发的？开启这个催化反应的金钥匙到底在哪？另外，诱导期中大量产生苯的前后两个阶段，前一阶段所用时远远大于后一阶段，也就是说，催化剂表面一接触反应气，就开始进行准备，直至表面状态适于反应，才进行下一步工作。而小峰的形成很可能就是这段准备工作的产物。Weckhuysen[76]发现丧失催化活性的 Fe/HZSM-5 分子筛经 CO 的还原后活性大大提高，认为 CO 不仅参与了活性位的形成而且改变了 Fe 物种在分子筛外表面的分布。同样，甲烷气的通入很可能使催化剂表面担载物种重新分布，然后才逐渐形成活性位。

表观分析，苯的形成明显分为三个阶段，这与活性位的变化有着密切的关系。也就是说，苯很可能是由不同类型 Mo 物种活性位产生的。文献[77]中曾采用 NH₄OH 抽提法考察过催化剂上的活性 Mo 物种。认为 Mo/HZSM-5 上存在两种不同形式的 Mo 物种。一种是处于六配位的 MoO₃ 微晶及其聚集体，可被 NH₄OH 抽提和被 H₂ 还原，为活性物种；另一种是处于四配位的

MoO_4^{2-} 或 $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ 形式，不能被 NH_4OH 抽提，不易被 H_2 还原，对甲烷芳构化活性不大。另外一篇文献研究 Al_2O_3 和 SiO_2 担载的 MoO_3 的 TPR [78]。发现当 Mo 的担载量较高时，由三个峰出现，一个峰是多聚钼酸盐形式存在的 MoO_3 (Polymolybdate MoO_3) 到 MoO_2 的还原；第二个峰为以微晶形式存在的 MoO_3 (Crystalline MoO_3) 到 MoO_2 的还原；第三个峰为 MoO_2 到金属 Mo 的还原。当 Mo 的担载量较低时，仅有两峰，一个是多聚钼酸盐形式存在的 MoO_3 (Polymolybdate MoO_3) 到 MoO_2 的还原，第二个峰为以单体形式存在的 MoO_3 (Monomer MoO_3) 和第一步还原生成的 MoO_2 一起到金属 Mo 的还原。

姜辉 [79] 做了在 6%Mo/HZSM-5 上甲烷的 TPSR 图谱 (如图 3-8)。由

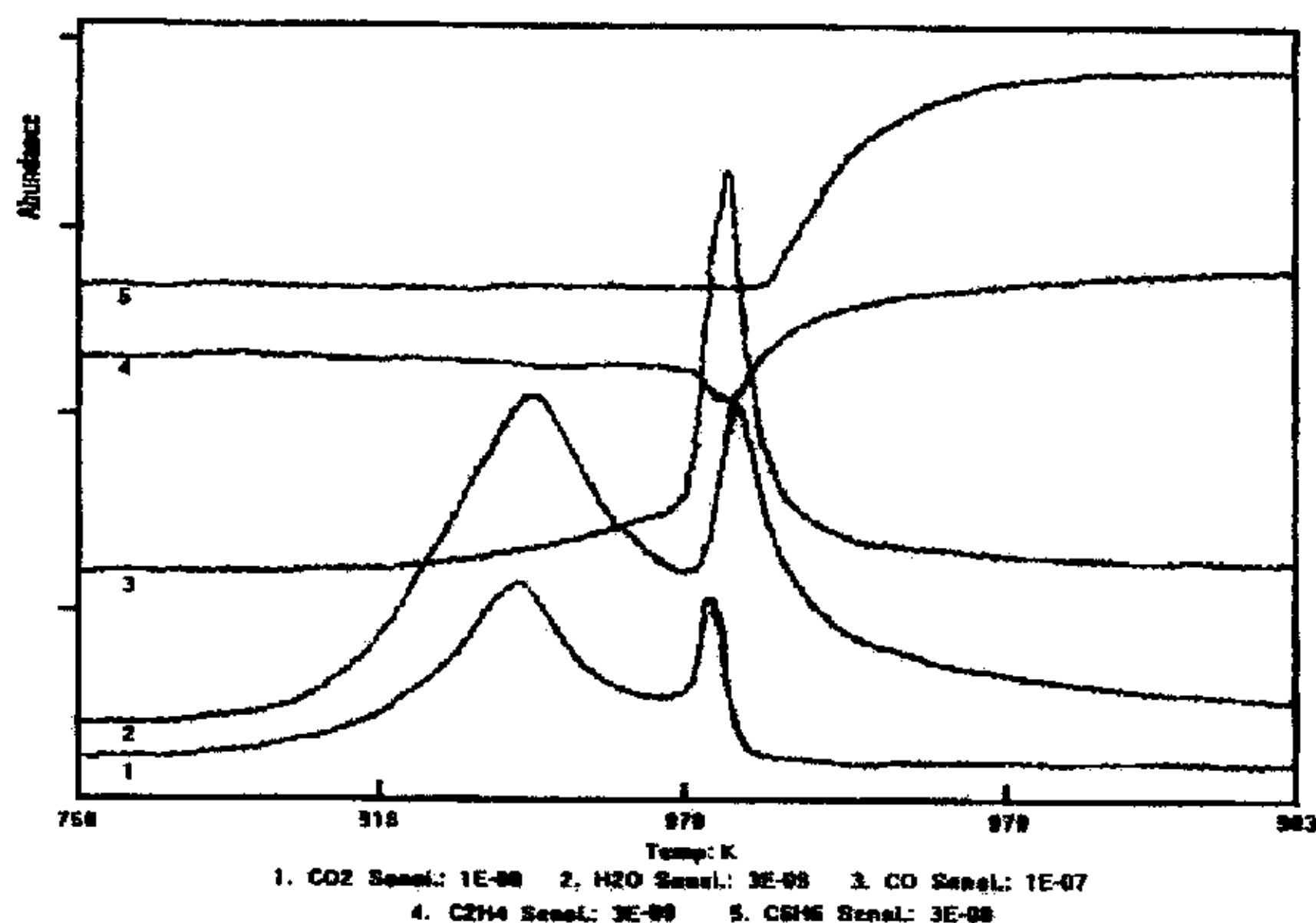
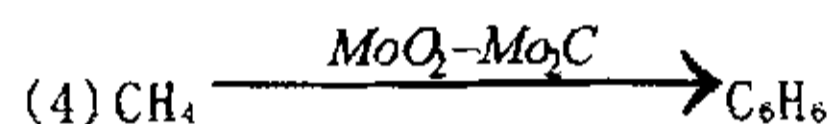
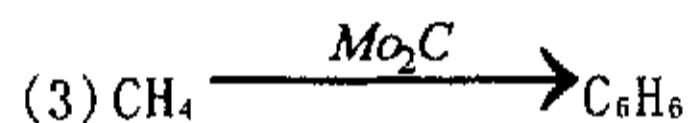
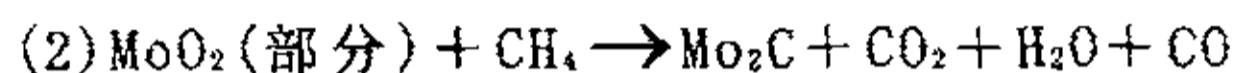
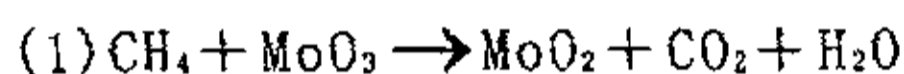


Fig 3-8 The TPSR results of methane over Mo/HZSM-5 catalyst

图可知， CO_2 和 H_2O 的响应曲线均具有双峰结构，这说明催化剂表面 Mo 物种的还原是分步进行的。在第一步还原中，产生大量的 CO_2 和 H_2O ，然后逐渐减少，这应该对应于高价钼物种的还原。Solymosi 及其合作者 [50] 曾报

道在浸渍法和物理混合法制备的 $\text{Mo}_2\text{C}/\text{HZSM-5}$ 催化剂上反应性能并不好,说明 Mo_2C 还是有一定的催化作用。在图 3-4 上并没有看到有苯的生成,所以第一步的还原应该是 MoO_3 还原为 MoO_2 。在第二步还原中,同时大量生成 CO_2 , H_2O 和 CO 。值得注意的是还有 C_2H_4 的减少,而这里应该正好和图 3-4 中的第二个小峰相对应,我们知道 Mo_2C 是有一定的催化活性的,所以,第二步的还原是部分 MoO_2 还原为 Mo_2C ,伴随着 CO_2 , H_2O 和 CO 的大量生成,在 Mo_2C 和分子筛的共同作用下,中间产物 C_2H_4 转变为 C_6H_6 。随后 C_6H_6 的消失可能是 Mo_2C 的重新分布所导致。由于单独 Mo_2C 并没有很好的催化活性,所以我们推测最后苯的大量生成不是 Mo_2C 单独所为,可能是 Mo_2C 和 MoO_2 以某种形式相结合共同作用的结果。

我们推测甲烷无氧芳构化的机理是:



其中,(2)和(3)是同步进行的。第一步, MoO_3 还原为 MoO_2 ,伴随着 CO_2 和 H_2O 的生成;第二,三步,部分 MoO_2 进一步还原为 Mo_2C ,并生成了大量的 CO_2 , H_2O 和 CO ,同时甲烷在还原的 Mo_2C 和分子筛的作用下生成 C_6H_6 ;第四步, Mo_2C 重新分配,和部分 MoO_2 以某种形式结合,共同形成活性位,之后 C_6H_6 大量生成。

3.3 REMPI-TOF-MS 探测催化反应的特点

1 高选择性

图 3-9 为甲烷无氧芳构化反应到达稳定期时的质谱图,图中只有苯的单一峰,并没有其它离子峰的存在,从而说明该技术的高选择性。REMPI-TOFMS 采用二维的分析技术,即通过共振多光子电离过程,经过分子

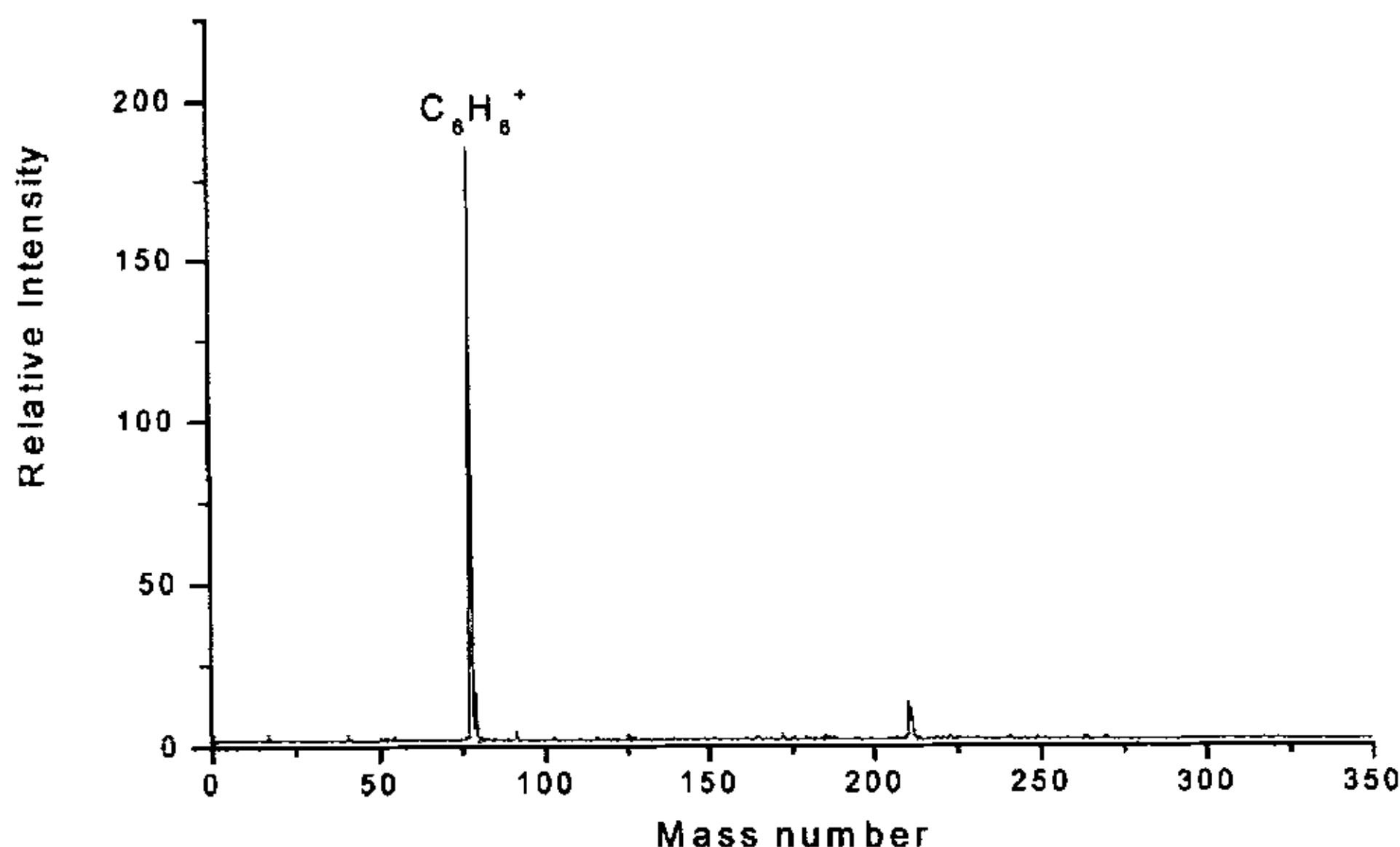


Fig 3-9 mass spectrum of products from aromatization of methane

的中间激发态进行电离，也就是通过紫外吸收光谱对样品进行选择（第一维），然后经过飞行时间质谱仪对样品进行质量选择（第二维），因此选择性非常高。实际上是两种不同分析手段的结合，即紫外光谱学和飞行时间质谱，两者是通过共振增强多光子电离技术联系起来的。

REMPI-TOFMS 的高选择性主要表现在两个方面：第一，光谱选择。例如，如何分辨出质量数相同的不同种分子，如质量数为 28 的峰到底是 N_2 ，还是 CO，类似的问题还有如何区分 NO 和甲醛， CO_2 和乙醛等。现在，在 REMPI-TOFMS 中通过电离激光的波长选择性就可以很好地解决这个问题，如：在激光波长为 230.01nm 处，CO 显示出很强的吸收，而 N_2 却没有观察到吸收发生。第二，飞行时间质谱本身所具有的质量选择性，即可以区分不同质量数的各种离子。

2 多组分测量

与电子轰击 (EI) 一样，紫外 (UV) 光和 REMPI 也是非常普遍的分子

激发方式，理论上可以适用所有的气相化合物。EI 的主要特点是完全无选择性（如在约 70eV 时），出现强碎片信号而影响母体离子峰的出现。而采用 REMPI，选择适中的激光光强，则可实现“软电离”，即仅有母体离子而没有碎片。如果吸收谱带重叠的化合物之间的分子量互不相同，我们就可以对它们实现同时激发，电离，并同时进行检测。例如对芳香族碳氢化合物，用激光波长为 266nm 的激光就可以同时激发诸如苯，甲苯，二甲苯，三甲苯，萘以及其他较大的芳香类物质。此外，REMPI 采用的是一种叫做“软电离”的电离方式，由于这种电离方式的吸收截面最大，电离效率也最高，且对激光强度的要求较小，所以电离后的分子不会发生解离，从而也给质谱图中出现的许多谱峰的辨识带来极大的方便。

3 高灵敏度

从原理上看，REMPI-TOFMS 可以实现单离子探测。芳香族碳水化合物为 REMPI 提供了理想的条件，其第一电子激发态及电离势可由现有的紫外激光光源实现。因此，最佳的灵敏度可由这类物质来实现。为了研究 REMPI-TOFMS 的灵敏度，Senkan et al 用 REMPI-TOFMS 测得燃烧过程中萘的含量可低至 1ppt [80]。U. Boesl 等人用 266nm 的激光对芳香烃中的甲苯作了测量 [81]。试验中通过逐步降低甲苯的百分比浓度，观察飞行时间质谱图中甲苯信号的强度变化，发现直到当甲苯的浓度降到 $0.4\text{mg}/\text{m}^3$ 左右量级时，质谱图中的甲苯信号才逐渐被背景噪声淹没。当然对于不同的物质来说，灵敏度会不一样，不过都可以用这种方法来进行测量。对于大多数物质来说，这种方法的灵敏度均可以达到低于 mg/m^3 的量级。

4 高时间分辨率

这个特点是 REMPI-TOFMS 优于传统方法的主要特点。我们知道飞行时间质谱的主要优点是高速，通常一个激光脉冲就可以得到一幅质谱图，所以激光质谱法的时间分辨率主要由所使用激光器的重复频率决定。现在一般的商业激光器的重复频率均可以达到几十赫兹，在这样的时间分辨下，

我们可以对反应的动态变化过程实施在线监测。

3.4 存在的问题

- 1, 激光不稳定, 导致信号抖动, 忽强忽弱。
- 2, 不能同时检测其它离子的信号

3.5 下一步工作设想

- 1, 对分子筛的作用做进一步研究。
- 2, 考虑改变波长, 以适应同时检测多种组分。
- 3, 做多通道检测尝试。

Abstract

In this paper, REMPI-TOFMS is applied to investigate the methane dehydroaromatization reaction, which is the earlier stage work of “ the application of combinatorial chemistry in material filed”.

It is the first time that REMPI-TOFMS is used to detect the methane dehydroaromatization reaction. We successfully linked TOFMS with catalytic reactor. Because REMPI-TOFMS can in real time detect the catalytic product of the methane dehydroaromatization reaction, it is possible for us to observe the formation process of benzene in reaction induction. By TPSR, we proved that there were two benzene peaks in the induction of methane dehydroaromatization over supported Mo catalyst on HZSM-5 zeolite. In order to attribute the first peak, we made the TPSR profile of HZSM-5 zeolite. It is the first time that HZSM-5 zeolite is observed to have some catalytic activity. The result is the same with the first peak over the supported Mo catalyst on HZSM-5 zeolite. We attribute the first peak to the weak and limited catalysis of HZSM-5. According to our experimental result and the other people's report, we attribute the second peak to the catalysis of reduced Mo_2C from MoO_3 . We bring forward a new reaction mechanism of methane dehydroaromatization. From our experiment, we know that REMPI-TOFMS has high selectivity, high sensitivity and high time resolution. So it can be applied to in real time detect most of catalytic reaction process.

Key words: REMPI, TOFMS, combinatorial chemistry, methane dehydroaromatization, induction

参 考 文 献

1. Xiang, X. D., Sun, X. D., Briceno, G., et al. A combinatorial approach to materials discovery. *Science* 1995, 268(5218): 1738-1740
2. Briceno G., Chang, H., Sun, X. D., et al. A class of Cobalt oxide magnetoresistance materials discovered with combinatorial synthesis. *Science*, 1995, 270:273-275
3. Van Dover, R. B., Schneemeyer, L. F., Fleming, R. M. Discovery of a useful thin-film dielectric using a composition-spread approach. *Nature*, 1998, 392: 162-164
4. Jüstel, T., Nikol, H. Ronda, C., *Angew. Chem.*, 1998, 110: 3250-3271
5. Akporiaye, D. E., Dahl, I.M., Karlsson, A., Wendelbo R. *Angew. Chem.*, 1998, 110:629-631
6. Furka A, Sebestyen F, Asgedom M, Dibo G. *Abstr. 14th. Int. Congr. Biochem. , Prague, Czechoslovakia*, 1988, 5:47
7. Lam K S, Samlmon S E, Hersch E M, et al. A new type of synthetic peptide library for identifying ligand-binding activity. *Nature*, 1991, 354: 82
8. Houghton R A, Pinilla C, Blondelle S E, et al. Generation and use of synthetic peptide combinatorial libraries for basic research and drug discovery. *Nature*, 1991, 354: 84
9. Murphy M M, Schillek J R, Gordon E M, Gallop M A. combinatorial organic synthesis of highly functionalized pyrrolidines: Identification of a potent angiotensin converting enzyme inhibitor from a mercaptoacyl proline library. *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117:7029
10. Cong, P., Doolen, R., Fan, Q., Giaquinta, D. M., Guan, S., McFarland, E., Poojary, D. M., Turner, H.W., Weinberg, W. H., *Angew. Chem.*, 1999, 111: 508

11. S. Senkan, K. Krantz, S. Ozturk, V. Zengin, I. Onal, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1999, 38: 2794-2799
12. P. C. Pawlicki, P. A. Schmitz, *Chem Eng Prog.* 1987, 2:40-45
13. M. T. Reetz, M. H. Becker, K. M. Kühling, A. Holzwarth, *Angew. Chem.* 1987, 99: 1050-1052
14. S. M. Senkan, High-throughput screening of solid-state catalyst libraries. *Nature*, 1998, 394:350
15. G. A. Olah, Y. Halpern, J. Shen and Y. K. Mo, Electrophilic reactions at single bonds. III. *Journal of American Chemical Society*, 1971, 93: 1251
16. G. A. Olah and J. A. Olah. Electrophilic reactions at single bonds. V. *Journal of American Chemical Society*, 93(1971)1259
17. D.E.Webster, *Advance of Organometallic Chemistry*, 1977, 15: 147
18. R. A. Periana, D. J. Taube, E. R. Evitt, D. G. Loffler, P. R. Wentreck, G. Voss, T. Masuda. A mercury-catalyzed, high-yield system for the oxidation of methane to methanol. *Science*, 1993, 259(5093): 340
19. R.A.Periana, D.J.Taube, S.Gamble, H.Taube, T.Satoh, H.Fujii. Platinum catalysts for the high-yield oxidation of methane to methanol derivative. *Science*, 1998, 280(5363): 560
20. G.E.Keller, M.M.Bhasin et al. Synthesis of ethylene via oxidative coupling of methane. *Journal of Catalysis*, 1982, 73:9
21. Y.Ono, *Catal.Rev.Sci.Eng.*, 1992, 34:179
22. S. A. Shepelev and K.G.Ione, *React. Kinet. Catalytic Letters*, 1983, 23: 323
23. J. R. Anderson and P. Tsai. *Applied Catalysis*, 1985, 19:141
24. S. Han, D. T. Martenak, R. E. Palexmo, T. A. Pearson and D. E. Walsh, The direct partial oxidation of methane to liquid hydrocarbons over HZSM-5

- zeolite catalyst. *Journal of Catalysis*, 1992, 136:578
25. L. Devries, Greenbrae et al, *US Patent* 4,507,517(1985)
26. H. L. Mitchell, R. H. Wagnorne, *US Patent* 4,172,810(1979)
27. O. V. Bragin, T.V. Vasina et al, *IZV. Akad. Nauk. SSSR.Ser. Khim.*,(1989)750
28. O. V. Bragin, T.V. Vasina et al, *IZV. Akad. Nauk. SSSR.Ser. Khim.*,(1982)954
29. L. S. Wang, L. X. Tao, et al *Catalytic Letters*, 1993, 21:35
30. M. S. Scurrrell. Prospects for the direct conversion of light alkanes to petrochemicalfeedstocks and liquid fuels - a review. *Applied Catalysis*, 1987,32:1
31. L. Devties, P. R. Ryason, *US Patent* 4507517,1985
32. H. L. Mitchell, III, R. H. Wagnorne, *US Patent* 4239658, 1980
33. Bragin, T. V. Vasina, A. V. Preobrazhenskii, Kh. M. Minachev, *IZV. Akad Nauk SSSR. Ser.Khim.* 1989, 3: 750
34. T. Inui, Y. Ishihara, K. Kamachi, H. Matsuda, Pt loaded high Ga silicates for aromatization of light paraffins and methane. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1989, 1183
35. L. S. Wang, L. X. Tao, M. S. Xie, G. Xu, J. S. Huang, Y. D. Xu, Dehydro-generation and aromatization of methane under non-oxidizing conditions. *Catalytic Letters*, 1993, 21: 35
36. 刘社田, 徐奕德等, 甲烷在 $\text{MoO}_3/\text{HZSM-5}$ 分子筛催化剂上的非氧催化转化。《催化学报》, 1995, 16: 102
37. 张一平, 丁云杰等, 甲烷直接芳构化反应的研究。《催化学报》, 1996, 17: 232
38. Laiyuan Chen, LiWu Lin et al, *Catalytic Letters*. 1995, 157: 190

39. Maosong Xie, Xu Yang et al. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1997, 105: 869
40. Wang Linsheng, Xu Yide et al, *Science in China (Series B)*, 1997, 40: 161
41. Yide Xu, Shetian Liu et al. *Catalytic Letters*, 1995, 30: 135
42. 王冬杰, 张一平等, 非氧化条件下 Mo-Cr/HZSM-5 催化剂上的甲烷芳构化反应。 *催化学报*, 1997, 18: 250
43. Wang, L. S., Xu, Y. D., et al *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1995, 94: 495
44. Wang, L. S., Xu, Y. D., et al *Science in China (Series B)*, 1997, 40: 161
45. Wang, L. S., Xu, Y. D., et al *Applied. Catalysis. A*, 1997, 152: 173
46. Y. Y. Shu, Y. D. Xu et al . Promotional effect of Ru on the dehydrogenation and aromatization of methane in the absence of oxygen over Mo/HZSM-5 catalysts. *Journal of Catalysis*, 1997 170: 11
47. She-Tin Wong, Yide Xu et al. Methane and ethane activation without adding oxygen: promotional effect of W in Mo-W/HZSM-5. *Catalytic Letters*, 1996, 38: 39
48. F. Solymosi, A Erdöhelyi, et al. *Catalytic Letters*, 1995, 32: 43
49. A. Szöke, F. Solymosi, *Applied Catalysis. A*, 1996, 142: 361
50. F. Solymosi, A. Szöke, *Catalytic Letters*, 1996, 39: 157
51. F. Solymosi, J. Cserenyi, et al. Aromatization of methane over supported and unsupported Mo-based catalysts. *Journal of Catalysis*, 1997, 165: 150
52. D.J. Wang, J.H. Lunsford, *Topics in Catalysis*, 1996, 3: 289
53. D.J. Wang, J.H. Lunsford. Characterization of a Mo/ZSM-5 catalyst for the conversion of methane to benzene. *Journal of Catalysis*, 1997, 169: 347
54. Y. Schuurman, C. Mirodatos, *Applied Catalysis. A*, 1997, 151: 305
55. L.Y. Chen, L. W. Lin et al. Dehydro-oligomerization of methane to ethylene and aromatics over molybdenum/HZSM-5 catalyst. *Journal of Catalysis*, 1995, 157: 190

56. S. T. Liu, S. L. Wang, Q. Dong, R. Chinishi, M. Ichikawa, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1998, 119: 241
57. Liliana B. Pierella, Linsheng Wang et al, *React. Kinet. Catal Lett*, 1997, 60: 101
58. Paul Meriaudesu, Clauda Naccache, *Catal .Rev. Sci. Eng.*, 1997, 39: 5
59. 马兴孝, 孔繁敖。《激光化学》, 中国科学技术大学出版社, 1990 年, 第一版, P266
60. Boesl U, Neusser H J, Schlag E W. Multiphoton ionization in the mass spectrometry of polyatomic molecules: cross section. *Chemical Physics*, 1981, 55:193-204
61. Wei J, Zhang B, Fang L, et al. REMPI time-of-flight mass spectra of C_2H_7N isomers. *Opt Commu*, 1998,156:331-336
62. Philip M. Johnson *Journal of Chemical Physics*, 1976, 64: 4143-4148
63. Tejiro Ochimura, Hisanori Shinohara, et al. *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 1992, 65:234-243
64. U.Boesl, H.J. Neusser, E.W. Schlag, Visible and UV multiphoton ionization and fragmentation of polyatomic molecules. *Journal of Chemical Physics*, 1980, 72: 4327-4333
65. Gittins, C. M., Castaldi, M. J., Senkan, S. M., Rohlfing, E. A. *Analytic Chemistry*, 1997, 69: 286
66. Hui Jiang, Yide Xu, Changlin Chen, Linsheng Wang et al. Study on the induction period of methane aromatization over Mo/HASM-5: partial reduction of Mo species and formation of carbonaceous deposit. *Catalytic Letters*, 1999, 57: 95-102
67. L.Y. Chen, L. W. Lin et al *Catalytic Letters*, 1996, 39: 169
68. 李玥, 若干氢键与范德华团簇的光电离及从头计算研究(中科院大连化

- 学物理研究所博士论文), 1999, 6, P15
69. 李连斌, 分子团簇 $(\text{NH}_3)_m (\text{CH}_3\text{OH})_n$ 的多光子电离质谱和从头计算研究 (中科院大连化学物理研究所博士论文), 1999, 3, P9
70. 王利, 金属表面光发射电子在 TOF-MS 中应用 (中科院大连化学物理研究所博士论文), 1997, 7, P8
71. 门立杰, 激光光谱原位检测催化反应 (中科院大连化学物理研究所硕士论文), 2000, 6, P21
72. J. H. Callomon, T. M. Dunn, I. M. Mills, *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, 1966, 259A: 499
73. G. H. Atkinson *J. Mol. Spectrosc.*, 1978, 73: 31-95
74. Charles S. Burton, W. Albert Noyes, JR. *Journal of Chemical Physics.* 1968, 49: 1705-1714
75. G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular structure*, Vol.1、3 (Van Nostrand, New York, 1966)
76. Bert m. Weckhuysen, Dingjing Wang, et al. Conversion of methane to benzene over transition metal ion ZSM-5 zeolites. *Journal of Catalysis*, 1998, 175: 338-346
77. LiuWei, Xu Yide ,et al, *Chinese Journal of Catalysis*, 1996, 17: 99
78. John R. Regalbuto, Jin-Wook Ha, A corrected procedure and consistent interpretation for temperature programmed reduction of supported MoO_3 . *Catalytic Letters*, 1994, 29: 189
79. 姜辉, Mo 负载型催化剂上甲烷无氧芳构化反应: 诱导期的研究和炼厂尾气芳构化的初步试探 (中科院大连化学物理研究所硕士论文) 1998, 6, P57
80. Castaldi M, Senkan S M, Real time, ultrasensitive monitoring of air toxics by laser photoionization time-of-flight mass spectrometry [J], *Journal of*

the Air and Waste Management Association, 1998,48:77-81

81. Heger H, Zimmermann R, Dorfner R et al. on-line emission analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons down to pptv concentration levels in the flue gas an incineration pilot plant with a mobile resonance-enhanced multiphoton ionization time-of-flight mass spectrometer[J]. *Analytic Chemistry*, 1999,71:46-57

作者简历

王丙星，1974年12月出生于河南省新乡。1992年9月考入长春地质学院（现和吉林大学合并为新吉林大学）应用化学系，并于1996年7月毕业，获得工业分析专业工学学士学位证书，同时分配到河南职业技术师范学院化工系，从事高等化学教学工作。2000年考取辽宁师范大学化学系物理化学专业硕士研究生，从事组合多相催化方面的研究，导师：何国钟院士（大连化学物理研究所分子反应动力学国家重点实验室），辅助导师：白吉玲研究员，王利研究员（大连化学物理研究所分子反应动力学国家重点实验室），杨忠志教授（辽宁师范大学化学系）。

攻读硕士学位期间发表的论文

1. The study of catalytic reaction by resonance-enhanced multiphoton ionization combined with time-of-flight mass spectrometry
WANG Bingxing, XIE Yan, WANG Li, BAI Jiling, HE Guozhong
催化学报, 2003, 24 (4): 241
2. 金属离子与有机分子的气相反应
王丙星, 汪俊, 白吉玲, 王利, 何国钟
国际网上化学学报, 2003, 5 (5): P41
<http://china.chemistrymag.org/cji/2003/055041pc.htm>
3. 基于 LabVIEW 的飞行时间质谱数据采集系统
谢彦, 王丙星, 袁丽威, 王利, 白吉玲
计算机与应用化学 (已投稿)
4. 飞行时间质谱仪的故障分析及排除
王丙星
仪器仪表与分析监测 2003年, 第一期: 21

5. 应用 ABEM 模型研究氨基酸和多肽分子的电荷分布

宋辉, 何鸿斌, 许永, 王丙星, 杨忠志

第八届全国量子化学学术会议论文摘要集 P54

6. 飞行时间质谱研究甲烷无氧芳构化的诱导期

谢彦, 王丙星, 袁丽威, 王利, 白吉玲

中国化学会第八届全国化学动力学会议论文集(已投稿)

致 谢

首先感谢导师何国钟院士，本论文是在何国钟院士的耐心指导和悉心帮助下完成的。导师严谨求实的学风，诲人不倦的精神，渊博的专业知识给作者以很大启迪和鼓舞，使作者受益匪浅。在三年的学习生活期间，导师无微不至的关怀和帮助给作者留下了深刻的印象，在此表示深深的谢意！

感谢白吉玲研究员对本文工作的具体指导和生活上的关怀。白老师在计算机自动控制和电子技术方面的卓越才能及辛勤工作是本文得以顺利完成的基础。白老师丰富的实验经验，以及对工作精益求精的态度和对科研一丝不苟的学风，使我终身受益。在此，谨表示真诚的感谢。

感谢王利研究员对本文的具体指导。王老师的敬业精神和良好的科研作风给我留下了深刻的印象。王老师在仪器技能上具有很深的造诣。在仪器的维修和使用、实验方向、论文的写作等方面，王老师都给予了大力支持和指导。在此也表示诚挚的谢意。

特别感谢辽宁师范大学的杨忠志教授，在杨老师那里我学到了许多理论方面的知识，使我打下了坚实的基础，为我以后的学习和工作铺平了道路。杨老师那兢兢业业，一丝不苟的学术态度，给我留下了很深的印象，使我领略了学者的风度，是我工作和学习的典范。杨老师在学习、生活等方面都给予我了很大的帮助。

还要感谢十一室的楼南泉院士、沙国和院士、杨学明主任、王秀岩研究员、韩登龙工程师等老师的关心和帮助，和他们的交流丰富了我的专业知识和学术思想。还要感谢李芙尊老师在生活和学习上的关心和帮助。

感谢辽宁师范大学的孙仁安教授、牛淑云教授、王长生教授、孙淑琴等老师，张强、金艳玲、于智慧、刘阳等同学也给予了我很大帮助，在此一并表示感谢。

感谢同组的谢彦博士，在我们一起做实验的过程中，他做了大量的工

致 谢

作，解决了很多难以克服的问题，他丰富的经验和聪明的睿智，使我受益匪浅。感谢同组的汪浚博士早期在飞行时间质谱仪上的合作和帮助。感谢郑光哲工程师在仪器设计和制作，电路维修和设计上的帮助。感谢袁丽威博士的共同讨论和帮助。感谢同组的孙光明（大连海事大学）、王艳秋、刘振红、马建军（大连理工大学）等同志的帮助。

实际上，分子反应动力学国家重点实验室是一个团结的整体，我取得的任何进步都与这个集体是分不开的，借此我谨向这个集体和帮助过我的每一位老师和朋友表示最诚挚的谢意。

最后，我要特别感谢我的父母多年来对我的支持和理解，还要特别感谢我的爱人胡晓萍，和我一起度过了许多风风雨雨，给予了我极大的支持和鼓励，今天取得的任何一点点成绩都与她的支持分不开。我发自内心地感谢我的家人，并以此文献给他们。

本人签名：王丙星

Wednesday, May 14, 2003