

磷酸盐的添加对甲烷氧化偶联反应 镧基催化剂的影响

白燕, 夏文生, 翁维正, 连孟水, 赵明全, 万惠霖

(厦门大学化学化工学院, 固体表面物理化学国家重点实验室,
醇醚酯化工清洁生产国家工程实验室, 福建省理论计算化学重点实验室, 厦门 361005)

摘要 采用柠檬酸法制备了不同含量磷酸盐修饰的镧基催化剂, 考察了磷酸盐的添加对镧基催化剂甲烷氧化偶联反应(OCM)活性的影响, 并借助X射线衍射(XRD)、O₂-程序升温脱附(O₂-TPD)及X射线光电子能谱(XPS)等手段对催化剂的理化性质进行了表征. 结果表明, 随着磷酸盐加入量的增大, 催化剂样品的粒径逐渐减少, 催化剂的物相由La₂O₃向La₃PO₇和LaPO₄逐步转变. 当催化剂的物相由La₂O₃和适量的La₃PO₇构成时, 催化剂具有较多的表面缺陷位点数和较大的亲电氧物种/晶格氧物种比值, 并呈现出良好的OCM反应性能.

关键词 磷酸盐; 甲烷氧化偶联; 氧化镧; 磷酸氧镧

中图分类号 O643 文献标志码 A

甲烷氧化偶联制C₂+反应(OCM)是天然气、页岩气及煤层气优化利用的有效途径之一^[1-2]. 由于甲烷分子化学上非常稳定, 活化C-H常需较苛刻的条件, 而使OCM目标产物C₂+极易发生深度氧化, 因此甲烷分子选择活化催化剂的研制具有较大的挑战性. 氧化镧具有良好的储氧、释氧能力, 常被用作OCM催化剂的主要成分^[3-5], 为了抑制OCM产物C₂+的深度氧化, 研究人员采用诸如添加碱土金属氧化物增强催化剂的碱性以提高C₂+产物分子的脱附速率^[6-7], 或制备较小粒径的氧化镧以提高其分散性^[8]等方式改善催化剂的选择性. 添加磷酸盐可以改善金属氧化物催化剂在丙烷氧化脱氢制丙烯反应中的活性、选择性或稳定性^[9,10], 而对镧基催化剂在OCM反应中的影响尚未见报道. 基于此, 本文采用制备掺杂催化剂常用的柠檬酸法制备了磷酸根等几种阴离子修饰的镧基催化剂, 考察了其在OCM反应中的催化性能, 并结合催化剂的理化性质表征, 探究了磷酸盐的影响机制.

1 实验部分

1.1 试剂

六水硝酸镧、磷酸二氢铵、正硅酸乙酯、硫酸铵和柠檬酸均为分析纯, 购于国药集团化学试剂有限公司; 甲烷(纯度99.9%)、氧气(纯度99.999%)和氢气(纯度99.99%)购于林德气体有限公司.

1.2 催化剂的制备

采用柠檬酸法制备催化剂. 以制备磷酸盐掺杂镧基催化剂0.07P-La(P/La摩尔比为0.07)为例, 称取一定量的六水硝酸镧与磷酸二氢铵, 分别溶于2 mL去离子水中, 将上述2种溶液依次加入5 mL去离子水溶解的柠檬酸(CA) [CA/(P+La)摩尔比为2]溶液中; 将该混合溶液置于90 °C油浴锅中, 持续搅拌直至形成凝胶, 再转移至140 °C烘箱中干燥12 h; 将所得蓬松前驱体研细, 置于马弗炉中于750 °C焙烧2 h. 其它组成催化剂的制备步骤与此相似.

收稿日期: 2017-09-30. 网络出版日期: 2017-12-23.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 21373169)和教育部创新团队发展计划项目(批准号 IRT1036)资助.

联系人简介: 夏文生, 男, 博士, 教授, 主要从事催化和理论化学研究. E-mail: wsxia@xmu.edu.cn

万惠霖, 男, 博士, 教授, 博士生导师, 中国科学院院士, 主要从事催化和理论化学研究. E-mail: hlwan@xmu.edu.cn

1.3 催化剂的表征

N_2 吸附-脱附表征 (BET) 在美国 Micrometrics 公司 Tristar 3000 型物理吸附仪上进行, 300 °C 下对样品进行抽真空预处理 3 h, 然后在液氮温度下吸附氮气, 测定样品的比表面积、孔径和孔容; 采用日本 Hitachi 公司 S-4800 型扫描电子显微镜 (SEM) 测定样品形貌 (发射电压 15 kV, 电流 15 μ A), 取少量粉末样品分散于无水乙醇中, 超声 1 h, 滴在硅片上, 自然晾干备用; 采用日本 Rigaku 公司 Ultima IV 型 X 射线衍射 (XRD) 仪测定样品的体相组成和结构 (Cu $K\alpha$ 射线, $\lambda = 0.15406$ nm, 管电压 35 kV, 管电流 20 mA, 2θ 扫描范围 $10^\circ \sim 90^\circ$, 扫描速度 $20^\circ/\text{min}$); O_2 -程序升温脱附 (O_2 -TPD) 实验采用美国 Zeton-Altamira 公司 AMI-100 型质谱 (MS) 检测 $m/z = 32$ 离子信号随温度变化的曲线, 首先通入 20% O_2 -80% He 混合气 (50 mL/min), 升温至 750 °C, 对石英管中 700 mg 样品预处理 30 min, 然后在持续气流下使温度降低至室温, 在样品充分吸附 O_2 后, 以高纯 He 气吹扫, 直至 MS 谱上 $m/z = 32$ 离子信号稳定, 然后以 $10^\circ/\text{min}$ 速率升温至 900 °C, 同时记录随温度变化的 O_2 脱附曲线; 电子顺磁共振 (ESR) 检测在配备 ER4119HS 谐振器的德国 Bruker 公司 EMX 光谱仪上进行 (微波频率为 9.75 GHz, 共振频率为 9.43 GHz, 调制频率为 100 kHz, 扫描宽度为 50 G), 样品 100 mg, 测试温度为 -183.2 °C; 拉曼光谱 (Raman) 采用英国 Renishaw 公司 in via 显微拉曼光谱仪在室温下进行测试 (532 nm 固体激光器为光源, 激光功率 5 mW, CCD 检测器, 分辨率 3 cm^{-1}), 光谱记录范围为 $50 \sim 1500\text{ cm}^{-1}$; 傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 采用美国 Nicolet 公司 Avatar 330 型傅里叶变换红外光谱仪测试, 扫描次数 32 次, 分辨率 4 cm^{-1} , 扫描范围 $400 \sim 4000\text{ cm}^{-1}$, 样品与氯化钾混合压片成型; X 射线光电子能谱 (XPS) 测试在英国 Omicron 公司 Sphera II 型能谱仪上进行 (Al $K\alpha$ 辐射源, 束斑为 100 μm , 步长 0.125 eV, 扫描次数 80, 扫描功率 300 W), 以表面污染碳的 C_{1s} 结合能 284.5 eV 为内标校正其它元素的结合能, 通过积分求出各物种特征峰的面积, 除以灵敏度因子, 计算出样品表面各元素组成, 采用 XPS peak 软件对 O_{1s} 光电子谱曲线进行分峰拟合。

1.4 催化剂性能测试

催化剂的性能评价在内径为 5 mm 的石英管固定床反应器中进行. 将热电偶顶端置于反应管外壁催化剂床层中部, 用 V6.5AI 型程序控温仪 (厦门宇电公司) 控制、检测反应温度. 原料气和经冷阱除水后的产物组成采用配备热导检测器 (TCD) 的 GC-950 型气相色谱仪 (上海海欣公司) 在线分析, 其中, O_2 , CH_4 和 CO 采用 5A 分子筛色谱柱分离, CH_4 , CO_2 , C_2H_4 和 C_2H_6 采用 GDX-502 色谱柱分离. 评价条件: 催化剂用量 100 mg (40~60 目), 原料气 CH_4/O_2 摩尔比为 3, 空速 GHSV 为 $30000\text{ mL} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$.

甲烷转化率 (X_{CH_4})、氧气转化率 (X_{O_2})、 CO_x 选择性 (S_{CO_x})、 C_2+ 选择性 (S_{C_2}) 和 C_2+ 收率 (Y_{C_2}) 计算公式如下:

$$X_{CH_4}(\%) = [(n_{CH_4, in} - n_{CH_4, out}) / n_{CH_4, in}] \times 100\% \quad (1)$$

$$X_{O_2}(\%) = [(n_{O_2, in} - n_{O_2, out}) / n_{O_2, in}] \times 100\% \quad (2)$$

$$S_{CO_x}(\%) = [(n_{CO} + n_{CO_2}) / (n_{CO} + 2n_{C_2H_4} + 2n_{C_2H_6} + n_{CO_2})] \times 100\% \quad (3)$$

$$S_{C_2}(\%) = [(2n_{C_2H_4} + 2n_{C_2H_6}) / (n_{CO} + 2n_{C_2H_4} + 2n_{C_2H_6} + n_{CO_2})] \times 100\% \quad (4)$$

$$Y_{C_2}(\%) = X_{CH_4} \times S_{C_2} \times 100\% \quad (5)$$

式中: $n_{CH_4, in}$ 和 $n_{CH_4, out}$ 分别代表初始和未反应甲烷的摩尔数; $n_{O_2, in}$ 和 $n_{O_2, out}$ 分别代表初始和未反应氧气的摩尔数; n_{CO} , n_{CO_2} , $n_{C_2H_4}$ 和 $n_{C_2H_6}$ 分别代表反应产生的 CO, CO_2 , C_2H_4 和 C_2H_6 的摩尔数.

采用 He 稀释的原料反应气 (烷氧比不变) 进行反应以检验碳平衡, 发现碳平衡率在 95% 以上, 而甲烷转化率与上述归一化法计算值非常接近.

2 结果与讨论

2.1 不同阴离子修饰镧基催化剂的 OCM 性能

图 1 示出了催化剂 0.07X-La ($X = P, Si, S$, 分别代表镧基催化剂中的磷酸根、硅酸根及硫酸根阴离子修饰剂) 的 OCM 性能的比较结果. 可见, 当反应温度升高至 700 °C 时, 各催化剂上甲烷转化率和

C2 选择性高低具有相同的顺序, 即 $0.07\text{P-La} > 0.07\text{Si-La} > 0.07\text{S-La} > \text{La}_2\text{O}_3$. 这说明添加不同的阴离子对 OCM 反应均有促进作用, 尤以磷酸盐修饰的催化剂为佳. 为了探讨阴离子的修饰作用, 下面将着重研究磷酸盐修饰镧基催化剂.

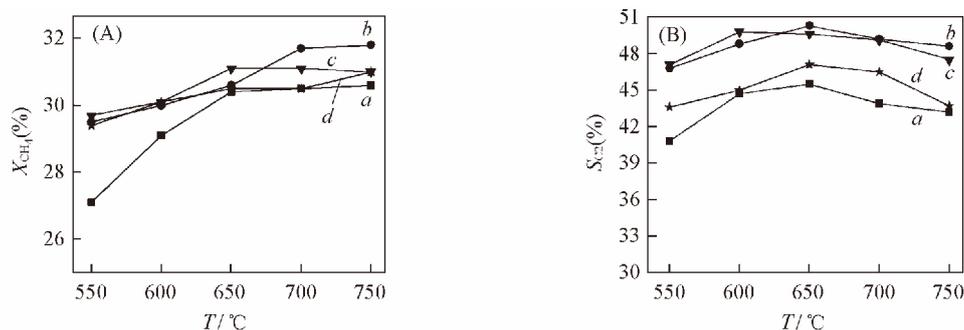


Fig.1 Catalytic performances of 0.07X-La catalysts in OCM

a. La_2O_3 ; b. 0.07P-La; c. 0.07Si-La; d. 0.07S-La.

2.2 不同含量磷酸盐修饰镧基催化剂的 OCM 性能

表 1 列出了不同含量磷酸盐修饰的镧基催化剂的 OCM 性能. 通过对比发现, 空管时 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 下并无反应性能, $750\text{ }^\circ\text{C}$ 下 C2 收率仅为 0.5% , 说明在选择温度范围内气相反应对 C2 产物生成的贡献很小; 而对于催化剂 La_2O_3 , 0.07P-La, 0.13P-La, 0.27P-La, 0.40P-La 及 1.30P-La, 在 $550\sim 750\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内最高 C2 收率分别是 14.1% , 15.6% , 16.6% , 16.0% , 13.7% 和 2.0% , 即磷酸盐的引入使镧基催化剂的 OCM 性能呈先升高后降低趋势, P/La 摩尔比为 0.13 时达到最佳. 以温度为 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 时的数据为例, 未掺杂 La_2O_3 上甲烷转化率和 C2 选择性分别为 30.3% 和 46.5% ; 而对于磷酸盐修饰镧基催化剂, P/La 摩尔比分别为 0.07, 0.13, 0.27, 0.40 和 1.30 时, 甲烷转化率/C2 选择性则分别为 30.1% /

Table 1 Performances of La-based catalysts in OCM under selected temperatures*

Catalyst	T/°C	X_{CH_4} (%)	X_{O_2} (%)	S_{CO_x} (%)	S_{C_2} (%)	Y_{C_2} (%)
Blank	700	0	0	0	0	0
	750	1.2	2.5	59.0	41.0	0.5
La_2O_3	550	29.6	94.3	55.9	44.1	13.1
	650	30.3	98.8	53.5	46.5	14.1
	700	29.8	100.0	57.0	43.0	12.8
	750	28.7	100.0	59.5	40.5	11.6
0.07P-La	550	29.5	94.1	53.2	46.8	13.8
	650	30.1	97.3	50.8	49.2	14.8
	700	31.7	98.8	50.8	49.2	15.6
	750	29.4	99.6	49.8	50.2	14.8
0.13P-La	550	31.0	97.6	48.0	52.0	16.1
	650	31.4	98.5	47.2	52.8	16.6
	700	31.4	98.9	48.2	51.8	16.3
	750	31.2	99.6	48.7	51.3	16.0
0.27P-La	550	29.3	96.6	51.7	48.3	14.2
	650	30.8	98.3	48.8	51.2	15.8
	700	31.0	98.7	48.5	51.5	16.0
	750	30.9	99.3	50.0	50.0	15.4
0.40P-La	550	29.0	99.1	59.9	40.1	11.6
	650	30.0	99.6	55.8	44.2	13.3
	700	30.8	99.7	55.4	44.6	13.7
	750	30.4	100.0	54.8	45.2	13.7
1.30P-La	650	1.2	2.2	100.0	0	0
	700	2.3	4.7	59.8	40.2	0.9
	750	4.0	8.0	52.7	47.3	2.0

* Reaction conditions: $n(\text{CH}_4)/n(\text{O}_2) = 3$, GHSV = $30000\text{ mL} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, $m_{\text{cat}} = 100\text{ mg}$.

49.2%, 31.4%/52.8%, 30.8%/51.2%, 30.0%/44.2%和 1.2%/0. 此结果说明磷酸盐的引入对催化剂的活性和选择性有明显的影响,特别是对选择性的影响尤为显著.

2.3 磷酸盐修饰镧基催化剂的构效关联

为了探究磷酸根阴离子修饰催化剂的构效关系,对催化剂进行了多种表征.

2.3.1 形貌和粒径表征 图2为催化剂样品的SEM照片.由图2可知,随着磷酸盐掺杂量的增加,即P/La摩尔比增大,催化剂的粒径逐步减小,颗粒大小的分布也逐渐变得均匀.未掺杂磷酸盐的 La_2O_3 样品则由尺寸不一的不规则大块状颗粒堆砌构成.P/La摩尔比由0.07增大至0.13,0.27,0.40和1.30时,样品颗粒明显变小,其中P/La摩尔比为0.40和1.30时,样品粒径分别约为150和30nm,且颗粒规整、分布均匀.这与表2中样品的比表面积随磷酸盐量增加而增大的趋势一致,说明磷酸盐的添加使催化剂样品颗粒的尺寸减小、分布均匀而规整,且比表面积增大,改善了样品的分散性.

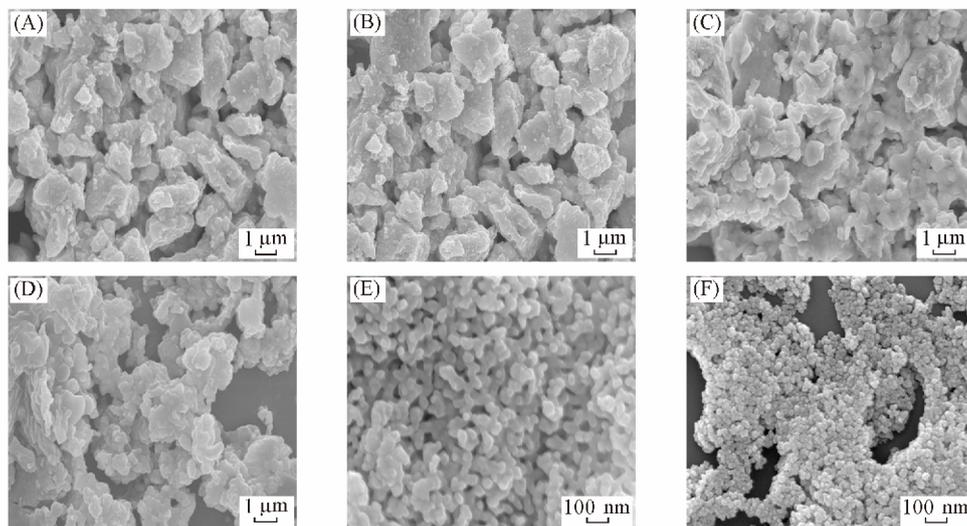


Fig.2 SEM images of samples

(A) La_2O_3 ; (B) 0.07P-La; (C) 0.13P-La; (D) 0.27P-La; (E) 0.40P-La; (F) 1.30P-La.

由表2可见,随着P/La摩尔比增大,样品的孔径和孔容均呈先减小后增大的趋势,并非如样品粒径一样单调变化,这可能与磷酸盐掺杂量增加而导致磷酸盐修饰镧基催化剂样品物相组成发生变化有关.

Table 2 Specific surface areas, pore volumes and pore sizes of samples

Catalyst	Surface area/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Pore volume/($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Pore size/nm	D_{XRD}/nm	
				La_2O_3^a	La_3PO_7^b
La_2O_3	3.7	0.03	21.3	50.7	—
0.07P-La	3.9	0.02	14.8	30.1	—
0.13P-La	4.1	0.02	13.9	29.2	27.9
0.27P-La	9.6	0.08	25.2	26.3	25.8
0.40P-La	12.3	0.09	31.3	—	19.1
1.30P-La	19.2	0.16	29.5	—	—

a. D_{XRD} for the La_2O_3 phase was estimated with Scherrer formula $D = k\lambda / \beta \cos\theta$, based on the peak at 26.1° , 29.96° , 39.5° , 46.1° and 55.9° ; *b.* D_{XRD} for the La_3PO_7 phase was estimated with Scherrer formula $D = k\lambda / \beta \cos\theta$, based on the peak at 13.0° , 22.3° , 29.16° and 30.9° .

另一方面,文献[11,12]结果表明,催化剂粒径的减小有利于改善其在OCM反应中的催化性能,而SEM和XRD结果显示的磷酸盐修饰镧基催化剂粒径随磷酸盐含量增加而单调减小的趋势,与其OCM性能先提升后降低的变化并非一致.比较P/La摩尔比固定而柠檬酸量不同时所制备样品的XRD和SEM图(图S1和S2,见本文支持信息)可以看出,当柠檬酸量足够大时,即 $\text{CA}/(\text{P}+\text{La})$ 摩尔比超过2时,催化剂样品的粒径随柠檬酸量增加而减小,但其OCM性能并非随粒径减小而得到提高(图S3,见本文支持信息).这说明除粒径外其它因素也会影响催化剂的OCM性能.

2.3.2 物相组成 图3为催化剂样品的XRD谱图.由图3可知,在柠檬酸法制备的 La_2O_3 样品的谱线

上,除了归属于六方晶系氧化镧(PDF No.74-2430) 的衍射峰外,未发现其它衍射峰,表明制得的 La_2O_3 样品的纯度较高. 随着 P/La 摩尔比的增大,催化剂样品的 XRD 谱峰宽度逐步增大,样品颗粒粒径则逐步变小[表 1,选择符合 Scherrer 公式适用范围(1~100 nm) 的衍射峰进行估算];而一些新的可归属于 La_3PO_7 (PDF No. 33-0720) 等物相的特征峰则呈现出来. 当 P/La 摩尔比为 0.13 时,存在明显的 La_3PO_7 和 La_2O_3 物相;当 P/La 摩尔比为 1.30 时,催化剂样品的 XRD 特征峰则可归属于物相 LaPO_4 (PDF No.83-0651) .

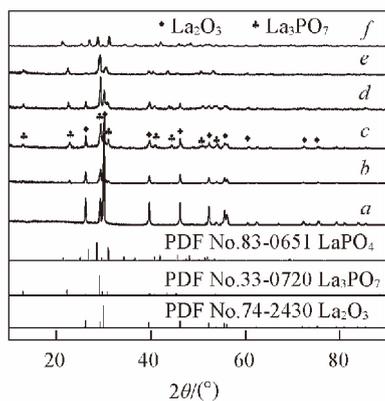


Fig.3 XRD patterns of the catalysts

a. La_2O_3 ; b. 0.07P-La; c. 0.13P-La; d. 0.27P-La;
e. 0.40P-La; f. 1.30P-La.

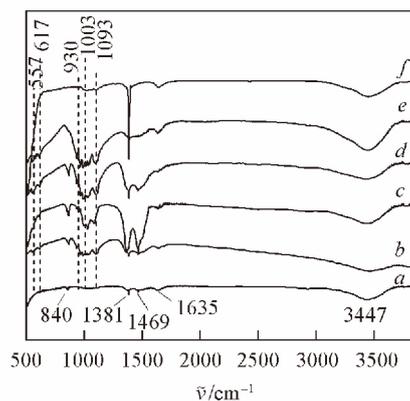


Fig.4 FTIR spectra of the catalysts

a. La_2O_3 ; b. 0.07P-La; c. 0.13P-La; d. 0.27P-La;
e. 0.40P-La; f. 1.30P-La.

图 4 为催化剂样品的 FTIR 谱图. 可见,各样品均在约 1635 和约 3447 cm^{-1} 处存在可分别归属于水分子 O—H 的弯曲振动峰和伸缩振动峰^[13];而在约 850 和约 1388, 1469 cm^{-1} 处存在可分别归属于 CO_3^{2-} 中 C—O 的弯曲振动峰和不对称伸缩振动峰^[14,15],说明镧基催化剂容易吸附空气中的 H_2O 和 CO_2 . 随着 P/La 摩尔比的增大,磷酸盐修饰的镧基催化剂样品的红外吸收峰出现了 La—O 和 PO_4^{3-} 的振动峰特征. 如 P/La 摩尔比为 0.07, 0.13, 0.27 和 0.40 时,除约 557 和 617 cm^{-1} 处出现可归属于 La—O 振动峰外^[16,17],在 930, 1003 和 1093 cm^{-1} 处还有明显的可归属于 PO_4^{3-} 的振动峰^[18,19];当 P/La 摩尔比为 1.30 时,在 930, 1003 和 1093 cm^{-1} 处出现归属于 PO_4^{3-} 的振动峰,但在 557 和 617 cm^{-1} 处 La—O 吸收峰几乎消失. 这说明 0.07P-La, 0.13P-La, 0.27P-La 和 0.40P-La 样品的 FTIR 峰与 La—O 和 PO_4^{3-} 有关,而 1.30P-La 样品的 FTIR 峰仅与 PO_4^{3-} 有关,与 La—O 无关.

由图 5 所示的样品 Raman 谱图可见,0.07P-La, 0.13P-La 和 0.27P-La 样品存在可分别归属于 La_2O_3 的特征峰(103, 194 和 406 cm^{-1})^[20]以及归属于 PO_4^{3-} 的弯曲振动峰(128, 213, 288, 322 和 429 cm^{-1})和伸缩振动峰(943 和 1052 cm^{-1})^[19,21];而 0.40P-La 和 1.30P-La 样品仅出现 PO_4^{3-} 相关的特征峰, La_2O_3 的特征峰则未出现.

综合上述 XRD, FTIR 和 Raman 分析结果可推测, 0.07P-La, 0.13P-La 和 0.27P-La 样品物相由 La_2O_3 和 La_3PO_7 组成,且随着 P/La 摩尔比增大, La_3PO_7 物相增多; 0.40P-La 样品物相基本上为 La_3PO_7 ; 1.30P-La 样品物相则为 LaPO_4 . 这是因为制备催化剂时所用的柠檬酸不仅作为保护剂使 La 物种的粒径在焙烧后得以控制,而且作为燃料燃烧产生的热量可促使 La 与阴离子如磷酸根的作用加强,进而使磷酸根取代 La_2O_3 中的晶格氧,形成新的物相,如磷酸氧镧 (La_3PO_7) 和磷酸镧 (LaPO_4) 等. 然而,催化剂物相组成的改变意味着催化剂对反应底物如甲烷或氧分子的活化能力、产物分子的选择性等均会有所不同.

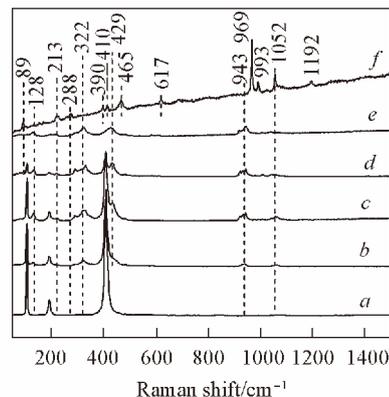


Fig.5 Raman spectra of the samples

a. La_2O_3 ; b. 0.07P-La; c. 0.13P-La; d. 0.27P-La;
e. 0.40P-La; f. 1.30P-La.

2.3.3 催化剂活化氧的能力 图6为催化剂的 O_2 -TPD表征结果. 据文献[22]报道, 位于200~400, 400~600和600~800 °C范围内的脱附峰可分别归属于分子氧、化学吸附氧及晶格氧的脱附, 而图6中所有样品均在200~600 °C范围内存在明显的氧脱附峰. 其中, La_2O_3 上氧脱附峰位于420和500~600 °C处, 可归属于化学吸附氧物种; 磷酸盐修饰镧基催化剂上氧脱附峰出现向低温方向稍许移动的趋势, 如0.13P-La样品上氧脱附峰位于359和534 °C处, 说明磷酸盐的存在削弱了催化剂表面与氧作用的强度. 但氧脱附峰面积则随着磷酸盐量增加而呈先增大后减小的趋势, 0.13P-La样品上氧脱附峰面积明显较大, 表明适度磷酸盐量的存在可以增加吸附氧的表面位点数. 催化剂样品氧脱附面积的大小顺序为0.13P-La>0.27P-La>0.07P-La> La_2O_3 >0.40P-La>1.30P-La.

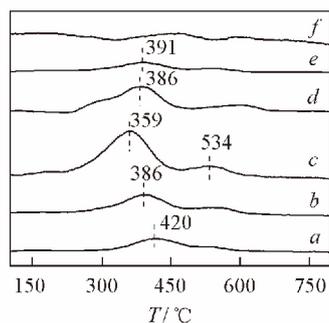


Fig.6 O_2 -TPD profiles of the catalysts

a. La_2O_3 ; b. 0.07P-La; c. 0.13P-La; d. 0.27P-La;
e. 0.40P-La; f. 1.30P-La.

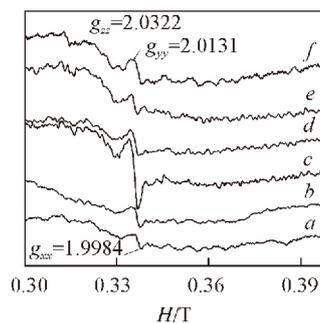


Fig.7 ESR spectra of the catalysts

a. La_2O_3 ; b. 0.07P-La; c. 0.13P-La; d. 0.27P-La;
e. 0.40P-La; f. 1.30P-La.

表面氧的吸脱附量大小在某种程度上反映了催化剂表面缺陷位点数. 图7为催化剂的ESR谱图. 所有样品均在 $g=2.006$ 附近出现ESR信号, 该信号与 O_2^- 物种有关^[23]. ESR信号越强, 催化剂表面缺陷位越多. 相对于未掺杂 La_2O_3 的ESR信号 $g_{xx}=1.9984$, $g_{yy}=2.0131$, $g_{zz}=2.0322$ (与Lunsford等^[24]报道的 O_2^- 物种的ESR相对应, $g_{xx}=1.994$, $g_{yy}=2.006$, $g_{zz}=2.040$), 磷酸盐修饰镧基催化剂样品的ESR信号明显有所增强, 尤以0.13P-La样品的信号强度最大, 说明P/La摩尔比为0.13时催化剂表面缺陷位最多, 这与 O_2 -TPD图显示的氧脱附峰面积相对应.

催化剂表面缺陷位点数及 O_2 -TPD图中的氧脱附峰面积大小会受到催化剂的物相组成或结构的影响. 1.30P-La和0.40P-La样品的物相分别为 $LaPO_4$ 和 La_3PO_7 , 氧在其上的吸脱附能力低于未掺杂的 La_2O_3 ; 而 La_2O_3 和 La_3PO_7 两相共存的催化剂样品0.07P-La, 0.13P-La和0.27P-La对氧的吸脱附量却高于单一组成物相的 La_2O_3 和 La_3PO_7 , 尤以0.13P-La为甚. 这与催化剂的OCM性能变化趋势完全一致, 说明当 La_2O_3 物相与适量的 La_3PO_7 物相共存时, 催化剂能呈现良好的OCM性能.

表面缺陷位的存在通常会导致不同的表面氧物种形成, 如 O_2^{2-} , O_2^- , O^- 和 O^{2-} 等, 而氧物种的本质对OCM的活性和选择性具有明显的影响^[25]. 图8为0.13P-La和 La_2O_3 催化剂的 O_{1s} 的XPS谱图, 结合能位于531.5~532.5, 530.5~531.1, 530.1~530.2及528.0~529.0 eV处的峰可分别归属为 CO_3^{2-} , O_2^{2-} , O^- 及 O^{2-} ^[26-29]. 相对应的氧物种的峰面积及亲电氧物种与晶格氧的比值 $[(O_2^{2-}+O^-)/O^{2-}]$ 列于

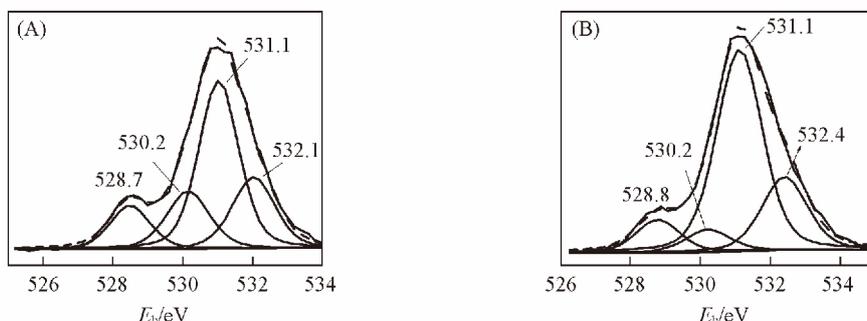


Fig.8 XPS spectra for O_{1s} of La_2O_3 (A) and 0.13P-La(B)

表 3. 由表 3 可见, 0.13P-La 样品较 La_2O_3 样品具有较大的亲电氧物种/晶格氧物种比值, 对应于 OCM 反应中较高的 C2 选择性, 与 Ferreira 等^[25]报道的结果一致.

Table 3 Curve-fitting results from XPS spectra for O_{1s} of the catalysts*

Catalyst	E_b /eV, FWHM/eV, relative amount of oxygen species(%)				$(\text{O}_2^- + \text{O}^-) / \text{O}^{2-}$
	O^{2-}	O^-	O_2^-	CO_3^{2-}	
La_2O_3	528.7, 1.4, 12.4	530.2, 1.4, 12.8	531.1, 1.4, 48.8	532.1, 1.4, 26.0	5.0
0.13P-La	528.8, 1.4, 9.5	530.2, 1.4, 6.7	531.1, 1.4, 61.5	532.4, 1.4, 22.3	7.2

* FWHM: full width at half maximum intensity of peaks.

2.3.4 催化剂的稳定性 为了考察磷酸盐的添加对催化剂稳定性的影响, 比较了 650 °C 下 0.13P-La 和 La_2O_3 催化剂的 OCM 稳定性, 结果如图 9 所示. 可见, 催化剂在经过 30 h 反应后, CH_4 转化率、C2 选择性及 C2 收率基本保持不变, 说明催化剂具有良好的稳定性.

综上所述, 采用柠檬酸法制备了一系列磷酸盐修饰的镧基催化剂, 发现磷酸盐的添加可显著提高催化剂的 OCM 反应性能, 尤其是 C2 选择性. 当 P/La 的摩尔比为 0.13 时呈现最优催化活性, 在 650 °C 下反应, 甲烷转化率、C2 选择性及 C2 收率分别为 31.4%, 52.8% 和 16.6%. 表征结果表明, 磷酸盐的加入可有效减小催化剂的粒径, 且 P/La 摩尔比越大, 催化剂的粒径越小; 而其物相则逐步由 La_2O_3 向 La_3PO_7 和 LaPO_4 过渡, 当 P/La 摩尔比为 0.13 时, 物相由 La_2O_3 和 La_3PO_7 构成, 呈现出最优的 OCM 反应性能, 说明催化剂性能的改善并非完全与其粒径减小有关, 而与物相间的相互作用存在明显关联. 由于 La_2O_3 和 La_3PO_7 之间的作用, 催化剂表面的缺陷位点数增加, 催化剂吸附活化氧的能力也因此增强, 进而提高了表面亲电氧物种/晶格氧物种比值, 从而改善了 C2 产物生成的选择性.

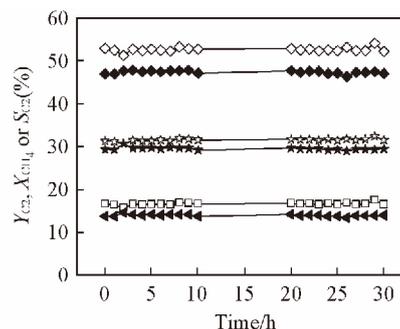


Fig.9 Durability of 0.13P-La and La_2O_3 catalysts in OCM

Reaction conditions: $n(\text{CH}_4) / n(\text{O}_2) = 3$, GHSV = 30000 $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, $m_{\text{cat}} = 100 \text{ mg}$, $T = 650 \text{ }^\circ\text{C}$.

◇ S_{C_2} ; ☆ X_{CH_4} ; □ Y_{C_2} .

支持信息见 <http://www.cjcu.jlu.edu.cn/CN/10.7503/cjcu20170665>.

参 考 文 献

- [1] Tang P., Zhu Q. J., Wu Z. X., Ma D., *Energy Environ. Sci.*, **2014**, 7(8), 2580—2591
- [2] Guo Z., Liu B., Zhang Q. H., Deng W. P., Wang Y., Yang Y. H., *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, 43(10), 3480.
- [3] Song J., Sun Y., Ba R., Huang S., Zhao Y., Zhang J., Sun Y. H., Zhu Y., *Nanoscale*, **2015**, 7(6), 2260—2264
- [4] Li Z.N., Hei L., Wang S. L., Yi W. Z., Zou S. H., Xiao L. P., Fan J., *ACS Comb. Sci.*, **2017**, 19(1), 15—24
- [5] Sollier B. M., Gómez L. E., Boix A. V., Miró E. E., *Appl. Catal. A: Gen.*, **2017**, 532, 65—76
- [6] Wang Z. L., Chen L., Luo X., Zou G. J., Gao R. X., Chou L. J., Wang X. L., *J. Mol. Catal.*, **2013**, 27(2), 152—158
- [7] Elkins T. W., Roberts S. J., Hagelin-Weaver H. E., *Appl. Catal. A: Gen.*, **2016**, 528, 175—190
- [8] Hou Y. H., Lin Y. L., Li Q., Weng W. Z., Xia W. S., Wan H. L., *ChemCatChem*, **2013**, 5(12), 3725—3735
- [9] Lin X. Z., Li G. C., Huang C. J., Weng W. Z., Wan H. L., *Chinese Chem. Lett.*, **2013**, 24(9), 789—792(林晓张, 李广超, 黄传敬, 翁维正, 万惠霖. 中国化学快报, **2013**, 24(9), 789—792)
- [10] Trotsuş I. T., Teodorescu C. M., Pârvulescu V. I., Marcu I. C., *ChemCatChem*, **2013**, 5(3), 757—765
- [11] Hou Y. H., Han W. C., Xia W. S., Wan H. L., *ACS Catal.*, **2015**, 5(3), 1663—1674
- [12] Yang Y. L., Dong L. Y., Xia W. S., Wan H. L., *Chem. J. Chinese Universities*, **2016**, 37(12), 2206—2214(杨艳玲, 董玲玉, 夏文生, 万惠霖. 高等学校化学学报, **2016**, 37(12), 2206—2214)
- [13] Bernal S., Botana F. J., Garcia R., Rodriguez-Izquierdo J. M., *Reactivity of Soliak*, **1987**, 4, 23—40
- [14] Farrukh M. A., Imran F., Ali S., Khaleeq-Ur-Rahman M., Naqvi I. I., *Russ. J. Appl. Chem.*, **2015**, 88(9), 1523—1527
- [15] Djerdj I., Garnweitner G., Su D. S., Niederberger M., *J. Solid State Chem.*, **2007**, 180(7), 2154—2165

- [16] Méndez M. , Carvajal J. J. , Cesteros Y. , Aguiló M. , Díaz F. , Giguère A. , Drouin D. , Martínez-Ferrero E. , Salagre P. , Formentín P. , *Optical Materials* , **2010** , 32(12) , 1686—1692
- [17] Loitongbam R. S. , Singh N. S. , Singh W. R. , S. , Ningthoujam R. , *J. Lumin.* , **2013** , 134 , 14—23
- [18] Lien D. T. , Huong D. T. M. , Le V. V. , Long N. N. , *J. Lumin.* , **2015** , 161 , 389—394
- [19] Macalik L. , Tomaszewski P. E. , Matraszek A. , Szczygieł I. , Solarz P. , Godlewska P. , Sobczyk M. , Hanuza J. , *J. Alloys Compd.* , **2011** , 509(27) , 7458—7465
- [20] Guo X. H. , Mao C. C. , Zhang J. , Huang J. , Wang W. N. , Deng Y. H. , Wang Y. Y. , Cao Y. , Huang W. X. , Yu S. H. , *Small* , **2012** , 8(10) , 1515—1520
- [21] Lü S. , Zhang J. , *J. Nanosci. Nanotechnol.* , **2008** , 8(3) , 1410—1413
- [22] Zhang H. B. , Lin G. D. , Wan H. L. , Liu Y. D. , Weng W. Z. , Cai J. X. , Shen Y. F. , Tsai K. R. , *Catal. Lett.* , **2001** , 73(2) , 141—147
- [23] Peil K. P. , Jr J. G. G. , Marcellin G. , *J. Catal.* , **1991** , 131(1) , 143—155
- [24] Wang J. X. , Lunsford J. H. , *Research Gate* , **1986** , 90(17) , 3890—3891
- [25] Ferreira V. J. , Tavares P. , Figueiredo J. L. , Faria J. L. , *Catal. Commun.* , **2013** , 42(23) , 50—53
- [26] Peng X. D. , Richards D. A. , Stair P. C. , *J. Catal.* , **1990** , 121(1) , 99—109
- [27] Huang P. , Zhao Y. , Zhang J. , Zhu Y. , Sun Y. H. , *Nanoscale* , **2013** , 5(22) , 10844—10848
- [28] Rodriguez J. A. , Hrbek J. , Kuhn M. , Sham T. K. , *J. Phys. Chem.* , **1993** , 97(18) , 4737—4744
- [29] Zhang X. , He D. , Zhang Q. , Xu B. , Zhu Q. , *Top. Catal.* , **2005** , 32(3) , 215—223

Influence of Phosphate on La-based Catalysts for Oxidative Coupling of Methane[†]

BAI Yan , XIA Wensheng* , WENG Weizheng , LIAN Mengshui ,
ZHAO Mingquan , WAN Huilin*

(State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid State Surfaces ,
National Engineering Laboratory for Green Chemical Productions of Alcohols-Ethers-Esters ,
Fujian Province Key Laboratory of Theoretical and Computational Chemistry ,
College of Chemistry and Chemical Engineering , Xiamen University , Xiamen 361005 , China)

Abstract A series of La-based catalysts promoted by different contents of PO_4^{3-} was synthesized by the citric acid method and their catalytic performance for oxidative coupling of methane(OCM) was investigated to clarify the effect of PO_4^{3-} on La-based catalyst. With characterizations such as X-ray powder diffraction(XRD) , O_2 -temperature programmed desorption(O_2 -TPD) and X-ray photoelectron spectroscopy(XPS) , we studied the physicochemical properties of the catalysts. The results showed that the phases of the catalysts were changed from La_2O_3 , La_3PO_7 to LaPO_4 along with the decreased size when phosphate added. If the catalyst was composed of two phases(La_2O_3 and right amount of La_3PO_7) , it showed better performances in OCM , which corresponded to the more quantities of surface defect sites and the larger ratio of electrophilic oxygen species/lattice oxygen species than other samples.

Keywords Phosphate; Oxidative coupling of methane; Lanthanum oxide; Lanthanum oxyphosphate
(Ed.: V , Z , K)

[†] Supported by the National Natural Science Foundation of China(No.21373169) and the Program for Changjiang Scholars and Innovative Research Team in University of Ministry of Education , China(No.IRT1036) .