

Ba-La-O-(F) 催化剂的碱性及其 OCM 反应性能

翁维正 陈明树 万惠霖 方智敏

(固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门大学化学系, 物理化学研究所, 厦门 361005)

摘要 采用 XRD, TPD 和高温原位 IR 光谱对 La_2O_3 , $\text{BaO}/\text{La}_2\text{O}_3$, $\text{BaF}_2/\text{La}_2\text{O}_3$, LaOF 和 BaF_2/LaOF 等催化剂的组成、结构和 CO_2 在催化剂上的吸附状况进行了表征, 并结合催化剂性能评价结果对该系列催化剂的碱性及其与 OCM 反应性能的关系进行了考察。结果表明, 催化剂 OCM 反应性能与其酸碱性的强弱无简单的对应关系。

关键词 镧基催化剂; 甲烷氧化偶联; 碱性; 二氧化碳吸附; 原位红外光谱; 程序升温脱附

中图分类号 O643.3 **文献标识码** A **文章编号** 0251-0790(2000)04-0575-06

自 Keller 等^[1]报道了甲烷氧化偶联 (OCM) 的早期工作以来, 对 OCM 反应的研究一直是人们十分关注的课题^[2~8]。早期研制的 OCM 催化剂大多为 (或含有) 碱性氧化物, 如 Li^+/MgO 及稀土氧化物等。人们发现, 催化剂的碱性与其 OCM 性能, 特别是 C_2 烃选择性具有一定的对应关系。如 Baerns 等^[9]发现, 硅铝酸盐、氧化铝和 SO_2 的酸性与其 C_2 烃选择性呈反平行关系; Baerns^[10, 11]和 Maitra 等^[12]发现, C_2 烃选择性随碱土氧化物的碱性增强而提高; Sokolovskii 等^[13, 14]认为, 在碱土磷酸盐和掺杂的 PbO/MgO 复合氧化物催化剂上, C_2 烃选择性和甲烷转化率均随催化剂碱性的增强而提高; 有人甚至认为碱性是性能优良的 OCM 催化剂的必要条件^[15]。然而近年来的研究发现, C_2 烃选择性与催化剂的碱性间无直接的对应关系^[16, 17], 如 Lunsford 等^[17]所报道的 $\text{Li}^+/\text{MgO}/\text{Cl}$ 催化剂是一种非碱性体系, 但它表现出比 Li^+/MgO 更为优越的 OCM 性能。

近年来, 我们报道了一系列性能优良的含氟稀土-碱土基 OCM 反应催化剂^[18~21], 其中摩尔分数为 10% 的 BaF_2/LaOF 催化剂体系在 770°C , $\text{GHSV} = 15\,000\ \text{h}^{-1}$ 和 $V(\text{CH}_4)/V(\text{O}_2) = 6$ 的反应条件下, 甲烷转化率和 C_2 烃选择性分别达到 19.5% 和 81.2%。本文采用 XRD、 CO_2 -TPD 和催化剂性能评价等方法对 La_2O_3 , $\text{BaO}/\text{La}_2\text{O}_3$, $\text{BaF}_2/\text{La}_2\text{O}_3$, LaOF 和 BaF_2/LaOF 催化剂进行了考察, 并结合 OCM 反应温度下 CO_2 在催化剂上吸附的高温原位 IR 光谱表征结果对该系列催化剂的碱性及其与 OCM 性能的关系进行较详细的讨论。

1 实 验

LaOF 参照文献^[22]制备。30% $\text{BaO}/\text{La}_2\text{O}_3$, 30% $\text{BaF}_2/\text{La}_2\text{O}_3$ 和 15% BaF_2/LaOF 的制备采用混合研磨法, 按比例将 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ (C. P. 级) 和/或 BaF_2 (A. R. 级) 分别与一定量的 La_2O_3 (99.9%) 或 LaOF 混合后研磨, 并加入适量蒸馏水调成糊状, 于 120°C 烘干 4 h, 800°C 下煅烧 6 h, 自然冷却至室温。所得催化剂经压片成型后磨碎, 筛取 40~60 目的催化剂备用。

催化剂性能评价在微型石英管固定床反应器内进行。催化剂用量 0.20 mL, 原料气组成为 $V(\text{CH}_4)/V(\text{O}_2) = 4$, 无稀释气体, 反应温度 800°C , 空速 $15\,000\ \text{h}^{-1}$ 。反应原料 CH_4 (99.99%) 和 O_2 (99.5%) 在使用前未经进一步纯化。反应产物由 102 型气相色谱仪分析, H_2 载气, 5A 分子筛柱和 GDX-102 柱分别分析 O_2 , CH_4 , CO 和 C_2H_4 , C_2H_6 , CO_2 等组分。

收稿日期: 1998-12-14

基金项目: 国家重点基础研究发展规划项目 (批准号: G1999022408)、福建省自然科学基金 (批准号: B97001) 资助

联系人简介: 万惠霖 (1938 年出生), 男, 硕士, 教授, 博士生导师, 中国科学院院士, 主要从事多相催化及酶催化研究

E-mail: hlv an@xmu.edu.cn



催化剂的体相组成和结构由 Rigaku Rotaflex D/Max-C 型 X 射线粉末衍射仪测定 (40 kV × 30 mA), 扫描范围 $10^{\circ} \sim 70^{\circ}$ Cu $K\alpha$ 辐射源, 石墨单色器滤波

CO₂-TPD 在自组装色谱-TPD 装置上进行. 置于石英管中的催化剂样品 (100 mg) 先于 750 °C 下通 He 气 (30 mL/min) 处理 100 min, 并在 He 气流中降温至 700 °C, 通入 CO₂ 处理 30 min 后在 CO₂ 气氛下降温至 50 °C, 再用 He 气吹扫除去气相 CO₂ 后在 He 气流中以 15 °C/min 的速率从 50 °C 升温至 800 °C 或 1 000 °C. CO₂ 脱附峰由 Perkin Elmer XL 型气相色谱仪检测

催化剂上 CO₂ 吸附 IR 光谱表征在 Perkin Elmer Spectrum 2000 型 FTIR 谱仪上进行, 催化剂 (15~20 mg) 压成薄片在自制高温原位 IR 样品池中加热至 750 °C, 抽空 (0.1 Pa) 处理 4 h 以除去催化剂上的碳酸盐物种及其它吸附杂质后摄背景谱, 再放入一定压力的 CO₂, 使其吸附一定时间并在同一温度下抽空 5~10 min 后摄谱

2 结果与讨论

2.1 催化剂相结构的 XRD 表征

图 1 列出了各催化剂的 XRD 谱及 BaF₂ ($d = 3.55, 3.08, 2.18, 1.86, 1.54, 1.42$, 立方)、BaCO₃ ($d = 3.68, 3.62, 2.61, 2.57, 2.13, 2.01$, 正交) 等单一组分的 XRD 谱. 由图 1 可见, La₂O₃ 样品的组成为 La(OH)₃ ($d = 5.63, 3.25, 3.18, 2.82, 2.27, 1.88, 1.87$, 六方) 和 La₂O₃ ($d = 3.39, 3.05, 2.96, 2.27, 1.96, 1.75$, 六方), 这是因为暴露于空气中的 La₂O₃ 极易水解生成 La(OH)₃ 之故. LaOF 的组成为四方 LaOF ($d = 3.36, 2.93, 2.90, 2.38, 2.06, 1.75$). BaO/La₂O₃ 样品中含有由 La₂O₃ 水解产生的六方 La(OH)₃ ($d = 5.63, 3.25, 3.18, 2.82, 2.28, 1.88, 1.87$) 和正交 BaCO₃ ($d = 3.70, 3.65, 2.62, 2.13, 2.01$) 等物相, 其中 BaCO₃ 是由 BaO 在催化剂灼烧过程中与空气中的 CO₂ 反应产生. 在 BaF₂/La₂O₃ 样品中, 除含有立方 BaF₂ ($d = 3.54, 3.08, 2.18, 1.86$)、六方 La₂O₃ ($d = 3.39, 2.27$) 和由 La₂O₃ 水解产生的六方 La(OH)₃ ($d = 5.60, 3.25, 3.18, 2.81, 1.88, 1.86$) 等晶相外, 还检测到三方 LaOF ($d = 3.30, 2.87, 2.04, 2.02, 1.75, 1.73$) 和正交 BaCO₃ ($d = 2.13$) 等物相, 说明灼烧过程中发生了 BaF₂ 相和 La₂O₃ 相间的 F⁻/O²⁻ 离子交换. 在 BaF₂/LaOF 中只检测到立方 BaF₂ ($d = 3.57, 3.09, 1.86, 1.54$) 和四方 LaOF ($d = 3.37, 2.93, 2.90, 2.38, 2.06, 1.76, 1.75$) 等物相

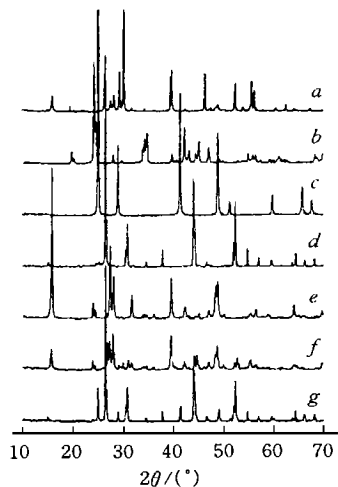


Fig 1 XRD spectra of the catalysts

a La₂O₃; b BaCO₃; c BaF₂; d LaOF; e 30% BaO/La₂O₃;
f. 30% BaF₂/La₂O₃; g. 15% BaF₂/LaOF.

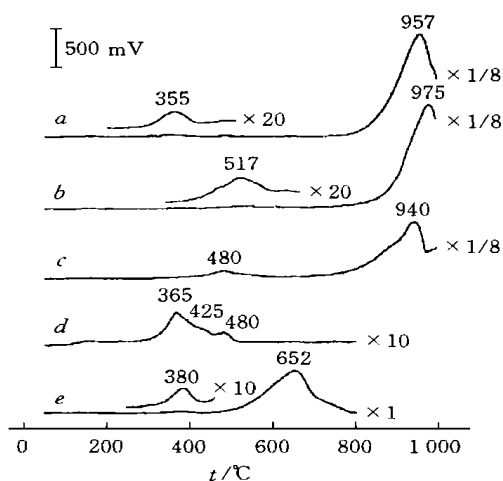


Fig 2 CO₂-TPD profiles of the catalysts

a La₂O₃; b 30% BaO/La₂O₃; c 30% BaF₂/La₂O₃;
d. LaOF; e. 15% BaF₂/LaOF.

2.2 催化剂的 CO₂-TPD 谱

由 CO₂-TPD 结果 (图 2) 可知, La₂O₃ 上存在位于 355 和 957 °C 的两个 CO₂ 脱附峰, 其中低温脱附峰很弱, 而高温脱附峰则很强. 30% BaO/La₂O₃ 的 CO₂-TPD 谱中也有两个脱附峰, 分别位于 517 和 975 °C, 峰强度与 La₂O₃ 的相当, 但低温峰的峰温比 La₂O₃ 的高 162 °C, 高温峰则比 La₂O₃ 的高 18 °C;

在 30% BaF₂/La₂O₃ 的 CO₂-TPD 谱上也观察到两个脱附峰, 其中位于 940 的高温峰峰温比 La₂O₃ 上的相应峰温低了 17, 而低温峰(480)的峰温则比 La₂O₃ 的高了 125, 但脱附峰的总强度要低于 La₂O₃; LaOF 的 CO₂-TPD 谱峰很弱, 其最强脱附峰出现在 365, 在 425 和 480 处还有两个较弱的肩峰; 15% BaF₂/LaOF 的 CO₂-TPD 谱在 380 和 652 处出现两个脱附峰, 其中位于 380 处的脱附峰较弱, 而位于 652 处的脱附峰较强

La₂O₃ 在 25 和 > 450 下暴露于 CO₂ 气氛中将分别生成单齿配位的碳酸盐物种^[23]和 La₂O₂CO₃ 物种^[24]. Rosynek 等^[23]通过 IR 实验发现, 在加热至 250 并抽真空的条件下, 部分单齿配位的碳酸盐物种逐渐从表面脱附, 而另一部分则转化为双齿配位的碳酸盐物种. 当温度升至 350 时, 两种碳酸盐物种均从表面消失. Eyring 等^[24]通过热重实验发现, Ln₂(CO₃)₃ 在 450~ 550 下将转化为 Ln₂O₂CO₃(I), 温度进一步升高(> 552), La₂O₂CO₃(I) 则进一步转化为 La₂O₂CO₃(II), 这两种 La₂O₂CO₃ 均在 900 以上分解

我们认为, 在 La₂O₃, 30% BaO/La₂O₃ 和 30% BaF₂/La₂O₃ 等样品的 CO₂-TPD 谱中出现的脱附峰均来自于与 La³⁺ 有关的碳酸盐物种的分解, 其中低温和高温脱附峰可能分别对应于 La₂(CO₃)₃ 的转化和 La₂O₂CO₃ 的分解. 虽然 XRD 实验发现, 在 30% BaO/La₂O₃ 和 30% BaF₂/La₂O₃ 等样品中还存在 BaCO₃ 物相, 但其分解温度在 1 000 以上^[25], 已超出本实验的检测范围. 由于在 CO₂-TPD 实验中所用的样品量均为 100 mg, 可算出 La₂O₃, 30% BaO/La₂O₃ 和 30% BaF₂/La₂O₃ 等样品中 La 的含量分别为 0.61, 0.50 和 0.50 mmol, 结合图 2a, 2b 和 2c 等脱附曲线的峰温和峰的相对强度可以看出, 样品的碱性按 30% BaF₂/La₂O₃ < La₂O₃ < 30% BaO/La₂O₃ 顺序递增. 这表明在 La₂O₃ 中加入 BaO 后, 样品的碱性显著增强, 而加入 BaF₂ 后, 样品的碱性显著减弱. 考虑到 BaF₂ 是一种非酸非碱性的化合物, 故其对 La₂O₃ 酸碱性的影响主要来自催化剂制备过程中发生的 BaF₂ 晶相与 La₂O₃ 晶相间的氟氧离子交换, 导致 LaOF 和 BaO 等新相的形成, 从而影响催化剂的碱性. XRD 实验已证实催化剂中存在 LaOF 物相. 虽然在 XRD 谱中未直接检测到 BaO 相, 但检测到了 BaO 与 CO₂ 反应所生成的 BaCO₃ 物相. 由于 LaOF 的碱性非常弱, 它的生成将有助于降低催化剂的碱性. 但 BaO 是强碱性化合物, 它的存在又将使催化剂的碱性增强. 两种对立因素的共同作用造成 30% BaF₂/La₂O₃ 的低温和高温脱附峰温分别高于和低于 La₂O₃ 上的相应脱附峰温, 但总体看来, 30% BaF₂/La₂O₃ 的碱性还是比 La₂O₃ 弱一些

LaOF 的 CO₂-TPD 脱附峰及 15% BaF₂/LaOF 的低温脱附峰也可能对应于类似 La₂(CO₃)₃ 物种的分解, 而 15% BaF₂/LaOF 的 CO₂-TPD 高温脱附峰可能主要来自催化剂上生成的与 Ba²⁺ 有关的碳酸盐物种的分解. 从脱附峰温和峰强度来看, 15% BaF₂/LaOF 的碱性比 LaOF 强得多, 说明在 LaOF 中加入少量 BaF₂ 后, 明显增强了样品的碱性, 其原因亦源于催化剂制备过程中所发生的 BaF₂ 晶相与 LaOF 晶相之间一定程度的氟氧离子交换, 即在催化剂中生成了类似于 BaO 的 —O—Ba— 物种, 但在该催化剂体系中的 Ba²⁺ 周围除 O²⁻ 外还存在 F⁻, 由于 F 的电负性比 O 的高, 必将削弱与 Ba²⁺ 相连的 O²⁻ 的碱性, 故 15% BaF₂/LaOF 的碱性比 La₂O₃、30% BaO/La₂O₃ 和 30% BaF₂/La₂O₃ 等的弱得多. 催化剂的碱性中心(碱性位)实质上就是这些阳离子价态不变的氧化物或氟氧化物表面的晶格氧物种. 吸附氧分子的物种逐步还原活化与上述表面晶格氧的相对碱性强弱, 即提供电子的难易密切相关

2.3 CO₂ 在催化剂上吸附的高温原位 IR 光谱表征

为进一步研究 OCM 反应温度下 CO₂ 在催化剂表面的吸附及其对反应的影响, 采用 IR 光谱法在 750 下考察了 CO₂ 在 La₂O₃, 30% BaF₂/La₂O₃, LaOF 和 15% BaF₂/LaOF 上的吸附行为. 图 3(A) 谱线 a 为 La₂O₃ 在 750 下暴露于 6.5 × 10³ Pa CO₂ 气氛中 5 min 后的 IR 光谱, 在 843, 863, 1 043, 1 060 和 1 080 cm⁻¹ 等处出现的 IR 吸收峰可归属为 La₂O₂CO₃(I) 和 La₂O₂CO(II) 等表面碳酸盐物种^[26], 抽空 5 min 后上述 IR 峰的强度变化不大[图 3(A) 谱线 b].

图 3(B) 谱线 a 为 30% BaF₂/La₂O₃ 在 750 下暴露于 6.5 × 10³ Pa CO₂ 气氛中 5 min 后的 IR 光谱图, 位于 847, 867, 1 046, 1 061 和 1 076 cm⁻¹ 等处的吸收峰也可归属为催化剂表面生成的 La₂O₂CO₃ 物种. 但样品在 750 下抽空 5 min 后[图 3(B) 谱线 b]上述 IR 峰强度有所减弱

图 4(A) 曲线 a 为 750 下 LaOF 暴露于 0.1 MPa CO₂ 气氛中 5 min 后的 IR 光谱. CO₂ 在 LaOF

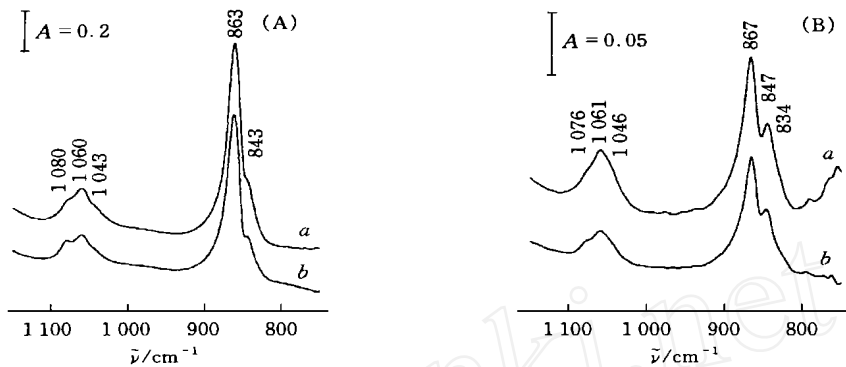


Fig 3 IR spectra of CO₂ adsorption over La₂O₃ (A) and 30% BaF₂/La₂O₃ (B)

a Exposed to 6.5×10^3 Pa of CO₂ at 750 °C for 5 min; b Evacuated at 750 °C for 5 min after a

上的吸附非常弱, 仅观察到一个位于 856 cm^{-1} 处的表面碳酸盐吸收峰, 且抽空 5 min 后 [图 4(A) 谱线 b] 该峰的强度进一步减弱, 这表明 CO₂ 对 LaOF 的影响很小. 图 4(A) 谱线 a 中位于 1088 和 1040 cm^{-1} 等处的 IR 峰在抽空过程中很快消失, 表明它们可能来自气相中的杂质吸收.

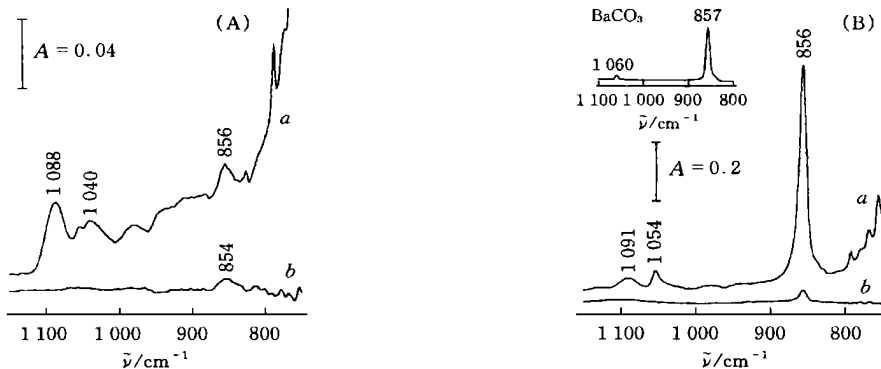


Fig 4 IR spectra of CO₂ adsorption over LaOF (A) and 15% BaF₂/LaOF (B)

a Exposed to 0.1 MPa of CO₂ at 750 °C for 5 min; b Evacuated at 750 °C for 5 min after a

图 4(B) 谱线 a 为 15% BaF₂/LaOF 在 750 °C 下暴露于 0.1 MPa CO₂ 气氛中 5 min 后的 IR 光谱. 该图中位于 856 和 1054 cm^{-1} 处的吸收峰可归属为催化剂表面生成的碳酸盐物种, 该碳酸盐物种的 IR 谱峰位置, 尤其是两峰的相对强度显然不同于其它催化剂上所生成的 La₂O₂CO₃ 物种, 而与 BaCO₃ 的 IR 谱峰 (KBr 压片, 图 4 中插图) 十分相似, 因而可将其归属为催化剂上生成的类似于 BaCO₃ 的物种, 但由于 Ba²⁺ 周围除 O²⁻ 外还存在电离势很高的 F⁻, 故该物种的热稳定性较纯 BaCO₃ 的低得多, 经 750 °C 抽空 5 min 后 [图 4(B) 谱线 b] 该碳酸盐物种的 IR 谱峰迅速减弱, 表明其大部分已分解, 因此在 OCM 反应温度下, CO₂ 对 15% BaF₂/LaOF 的影响也很小.

由于 IR 实验中所用的样品量相近, 从各谱图中碳酸盐物种的 IR 峰强度可以看出, 在 750 °C 下, La₂O₃, BaF₂/La₂O₃, BaF₂/LaOF 和 LaOF 等样品上生成的表面碳酸盐量按 La₂O₃ > BaF₂/La₂O₃ > BaF₂/LaOF > LaOF 的顺序递减, 这与 CO₂-TPD 实验所得出的催化剂碱性顺序一致.

2.4 催化剂的 OCM 反应性能及其与催化剂酸碱性的关系

各催化剂在 800 °C 下的 OCM 反应性能列于表 1. 从表 1 可见, 在 800 °C 及 $V(\text{CH}_4)/V(\text{O}_2) = 4/1$, GHSV = 15000 h^{-1} 条件下, La₂O₃ 和 LaOF 上的 C₂ 烃得率仅分别为 6.6% 和 9.8%. 在 La₂O₃ 中分别添加 30% BaO 或 BaF₂ 后, 催化性能有所提高, C₂ 烃得率分别增至 13.4% 和 14.2%, 而在 15% BaF₂/LaOF 上, C₂ 烃得率高达 18.7%, 说明在 La₂O₃ 和 LaOF 中加入一定量的 BaO 或 BaF₂ 后催化剂的 OCM 性能得到明显改善, 且 BaF₂ 调变体系 (BaF₂/La₂O₃) 的 OCM 性能优于 BaO 调变的体系 (BaO/La₂O₃). 但从各催化剂的碱性强弱来看, 30% BaF₂/La₂O₃ 的碱性比 La₂O₃ 和 30% BaO/La₂O₃ 的弱, 而 15% BaF₂/LaOF 的碱性则比 LaOF 的强, 说明催化剂碱性的强弱与其 OCM 性能的优劣并无直

接的对应关系

Table 1 The OCM performance of the catalysts^{*}

Catalyst	t/	Conv. (%)			Selectivity (%)				C2 Yield (%)
		CH ₄	O ₂	CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₂	
La ₂ O ₃	800	27.7	86.4	36.2	40.1	15.5	8.2	23.7	6.6
30% BaO/La ₂ O ₃ ^{**}	800	25.3	97.2	4.0	43.2	29.2	23.6	52.8	13.4
30% BaF ₂ /La ₂ O ₃ ^{**}	800	26.4	95.0	8.0	38.2	34.3	19.5	53.8	14.2
LaOF	800	24.9	97.5	14.5	46.3	23.6	15.6	39.2	9.8
15% BaF ₂ /LaOF ^{**}	800	31.0	91.7	4.9	34.8	37.3	23.0	60.3	18.7

* $V(\text{CH}_4)/V(\text{O}_2) = 4:1$, GHSV = $1.5 \times 10^4 \text{ h}^{-1}$. The data were obtained after 30 min on stream. ** In molar fraction

对于阳离子价态不变的 OCM 催化剂体系, 其碱性增强固然有利于 O₂ 的还原活化, 并因而有利于 CH₄ 分子中 C—H 键的活化, 但催化剂本身也极易与 OCM 反应中生成的 CO₂ 作用, 生成稳定且具有较差 OCM 活性的表面碳酸盐物种。该物种的生成有助于分隔催化剂表面的活性氧物种, 从而改善催化剂的选择性, 但催化剂的活性下降, 此时若要维持催化剂的 OCM 活性, 就必须提高反应温度。因此适当降低催化剂的碱性, 如在 La₂O₃ 中加入一定量的 BaF₂ 或用 BaF₂ 取代 BaO 反而有助于减少 CO₂ 对催化剂的毒化, 提高催化活性, 这与 Lunsford 等^[17]所报道的 Cl⁻ 在 Li⁺-MgO-Cl 体系中的作用十分类似。此外, 分散于催化剂表面的氟化物 (BaF₂) 也将起到表面碳酸盐所起对催化剂表面活性氧物种的分散作用, 因而有利于改善催化剂的选择性。含 F 催化剂体系 (LaOF, BaF₂/La₂O₃) 的 OCM 性能优于相应的非含氟体系 (La₂O₃, BaO/La₂O₃) 的另一个原因是由于 F 的电负性比 O 的大, 因而有利于生成带有较少负电荷氧物种 O₂⁻^[27], 该物种的反应活性较 O⁻, O₂²⁻ 等氧物种低, 所以具有较高的选择性。从表 1 的数据还可看出, 含 Ba 的催化剂体系 (BaO/La₂O₃, BaF₂/LaOF) 的 OCM 反应性能分别优于相应不含 Ba 的体系 (La₂O₃, LaOF), 这可能是由于具有较大离子半径的 Ba²⁺ 与 O₂⁻ 物种之间存在着较强的单电荷-诱导偶极相互作用势, 因而有利于稳定具有较高反应选择性的 O₂⁻ 物种。

参 考 文 献

- Keller G. E., Bhasin M. M.. J. Catal [J], 1982, 73: 9—19
- Amenomiyama Y., Birss V. I., Golezdzinowski M. et al. Catal Rev. Sci Eng [J], 1990, 32: 163—227
- Lunsford J. H.. Angew. Chem. Int Ed Engl [J], 1995, 34: 970—980
- Zhang Z., Vercikios X. E., Baerns M.. Catal Rev. Sci Eng [J], 1994, 36: 507—556
- ZHEN Kai-Ji (甄开吉), LI Sen-Zi (李森梓), BI Ying-Li (毕颖丽) et al. Chem. J. Chinese Universities (高等学校化学学报) [J], 1994, 15: 891—894
- WU Bo (吴波), YUAN Song-Yue (远松月), YU Zuo-Long (于作龙). Chem. J. Chinese Universities (高等学校化学学报) [J], 1995, 16: 432—436
- ZHOU Shui-Qin (周水琴), LONG Rui-Qiang (龙瑞强), HUANG Ya-Ping (黄亚萍) et al. Chem. J. Chinese Universities (高等学校化学学报) [J], 1995, 16: 290—292
- LONG Rui-Qiang (龙瑞强), WAN Hui-Lin (万惠霖), LAI Hua-Long (赖华龙) et al. Chem. J. Chinese Universities (高等学校化学学报) [J], 1995, 16: 1796—1797
- Bytyn W., Baerns M. Appl Catal [J], 1986, 28: 199—207
- Carreiro J. A. S. P., Baerns M.. J. Catal [J], 1989, 117: 258—265
- Carreiro J. A. S. P., Baerns M.. React Kinet Catal Lett [J], 1987, 35: 349—360
- Maitra A. M., Campbell I., Tyler R. J.. Appl Catal A: General [J], 1992, 85: 27—46
- Sokobvskii V. D., Aliev S. M., Buyevskaya O. V. et al. Catal Today [J], 1989, 4: 293—300
- Buyevskaya O. V., Suleimanov A. I., Aliev S. M. et al. React Kinet Catal Lett [J], 1987, 33: 223—227
- Dubois J. L., Cameron C. J.. Appl Catal [J], 1990, 67: 49—71
- Wang D., Rosynek M. P., Lunsford J. H.. J. Catal [J], 1995, 155: 390—402
- Lunsford J. H., Hinson P. G., Rosynek M. P. et al. J. Catal [J], 1994, 147: 301—310
- Zhou S., Zhou X., Wan H. et al. Catal Lett [J], 1993, 20: 179—183
- Zhou X. P., Zhang W., Wan H. et al. Catal Lett [J], 1993, 21: 113—122
- Zhou X. P., Zhou S. Q., Zhang W. D. et al. Preprints, Div. Petro. Chem. Inc [J], 1994, 39: 222—225
- Wan Huilin, Chao Zisheng, Weng Weizheng et al. Catal Today [J], 1996, 30: 67—76
- Zhou X. P., Chao Z. S., Luo J. Z. et al. Appl Catal, A: General [J], 1995, 133: 263—268

- 23 Rosynek M. P., Magnuson D. T. J. Catal [J], 1977, **48**: 417—421
 24 Turcotte R. P., Sawyer J. O., Eyring L. Inorg. Chem. [J], 1969, **8**: 238—246
 25 Maitra A. M., Campbell I., Tyler R. J. Appl Catal A: General, 1992, **85**: 27—46
 26 Van T. L., Che M., Tatibouet J. M. *et al.* J. Catal [J], 1993, **142**: 18—26
 27 Weng Weizheng, Chen Mingshu, Wan Huilin *et al.* Catal Lett [J], 1998, **53**: 43—50

Basicity of Ba-La-O- (F) Catalysts and Their Catalytic Performances for the OCM Reaction

WENG Weizheng, CHEN Ming-Shu, WAN Huilin^{*}, FANG ZhiM in
 (State Key Laboratory of Physical Chemistry for Solid Surfaces, Department of Chemistry,
 Institute of Physical Chemistry, Xian University, Xian 361005, China)

Abstract The structure and surface basicity of a series of lanthanum based catalysts (La_2O_3 , $\text{BaO}/\text{La}_2\text{O}_3$, $\text{BaF}_2/\text{La}_2\text{O}_3$, LaOF , BaF_2/LaOF) were characterized by XRD, CO_2 -TPD and high temperature *in situ* FTIR spectroscopy of CO_2 adsorption. Both the results of CO_2 -TPD and *in situ* FTIR spectra of CO_2 adsorption indicate that the basicity of the catalysts decreases in the sequence $\text{BaO}/\text{La}_2\text{O}_3 > \text{La}_2\text{O}_3 > \text{BaF}_2/\text{La}_2\text{O}_3 > \text{BaF}_2/\text{LaOF} > \text{LaOF}$. The experiments of catalytic performance evaluation of the catalysts performed at 800 °C under the conditions of $V(\text{CH}_4)/V(\text{O}_2) = 4$ and $\text{GHSV} = 15\,000\text{ h}^{-1}$ indicate that the BaF_2 modified La_2O_3 and LaOF demonstrate a better OCM performance compared to the corresponding La_2O_3 and LaOF . These observations suggest that the surface basicity is not always a requisite attribution for a good OCM catalyst.

Keywords Lanthanum based catalysts; Oxidative coupling of methane; Basicity; CO_2 adsorption; *in situ* IR; TPD (Ed: Y, X)

(上接 534 页)

(2) Urbanski J., Czerwinski W., Janicka K. *et al.*; Translated by CHEN Ben-Ming (陈本明), ZHANG De-He (张德和). The Handbook of Synthetic Polymer and Plastic Analysis (合成聚合物与塑料分析手册) [M], Beijing: Chemical Industry Press, 1982: 39_ 55

(3) XIN Q in (辛勤). Proceedings of the 7th Chinese Symposium on Catalysis (第七届全国催化会议论文集) [C], Dalian: Dalian University of Technology Press, 1994: 164_ 166

2 6 3 专利 按作者、专利名称、专利号、年顺序书写, 如:

(1) Konishi M. . JP 04 235 971 [P], 1992

2 6 4 学位论文 按作者、学位名称、单位名称、年顺序书写, 中文在英文后并加括号, 如:

(1) TENG You-Wei (滕有为). Master Dissertation, Chem. Dept. Sichuan Univ. (四川大学化学系硕士学位论文) [D], 1999

2 7 第一页地脚注明联系人简介: 姓名, 出生年, 性别, 学位, 职称(博士生导师, 中国科学院院士等); 基金资助项目类别及批准号。

所有稿件均要求间行打字(若通知录用, 请用 Email(cjcu@mail.jlu.edu.cn) 传送, 亦可寄软盘, 但二者均需寄修改稿样本), 字迹务必清晰。一式 3 份, 标明二级学科、联系人及其电话号码和 Email 地址。

2 8 向本刊投稿者需同时交纳审理费, 出版前需交纳发表费, 汇款时请注明稿件编号和联系人姓名及通信地址; 有机化学及生物化学方面的稿件及其审理费请寄天津市南开大学本刊分编辑部(邮编: 300071); 其它学科稿件的审理费和全部发表费请寄长春市吉林大学内本刊编辑部(邮编: 130023), 帐号: 吉林大学 00314424238-101(长春市工商银行人民广场办事处)。

2 9 来稿一经受理并在收到审理费后一周内寄回执, 4 个月内函告作者审理结果, 若不采用, 原稿不再奉还, 请作者自留底稿。稿件由专家和本刊编辑委员会审定, 本刊有权对拟刊用的稿件进行必要的修改, 修改稿 2 个月内不返回者, 按自行退稿处理。作者若无特殊声明, 将视为同意被各种文摘刊物和文献数据库摘引。