

研究简报

SrTi_{1-x}Mg_xO_{3-δ} 钙钛矿型氧化物催化剂甲烷氧化偶联反应性能的研究缪建文^{1,2} 范以宁^{*,1} 金永淑¹ 陈 懿¹⁽¹⁾ 南京大学化学系, 南京 210093)⁽²⁾ 南通师范学院化学系, 南通 226007)关键词: 甲烷氧化偶联 钙钛矿 氧空位 吸附态氧 水蒸气
分类号: O611.62 O643.32*2

甲烷氧化偶联 (OCM) 反应由于 CH₄ 活化断开较强的第一个 C-H 键 (435 kJ · mol⁻¹) 和生成的 CH₃ · 从表面脱附需要较高的能量, 使得反应要在高温 (≥ 700 °C) 下才能进行^[1]。另外, 甲烷发生偶联反应的同时所发生的平行反应和产物的后续反应都可能降低 C₂ 产物的选择性^[2]。因此, 研究高选择性催化剂和低温 OCM 反应有着重要的理论和实际意义。

本实验室前期的工作^[3]表明柠檬酸热分解法制备的钙钛矿型催化剂 SrTi_{0.9}Mg_{0.1}O_{3-δ} (M = Mg²⁺、Al³⁺、Zr⁴⁺) B 位掺杂离子价态越低, 催化剂中的氧空位越多, 吸附态氧物种表面浓度增加且脱附温度升高, 吸附态氧物种表面浓度与 C₂ 选择性之间有顺变关系。因此通过调变催化剂组成、结构和吸附态氧物种表面浓度可以提高甲烷氧化偶联反应的 C₂ 选择性。为了降低反应温度, Chang 和 Somorjai 等^[4]研究了 Li⁺/MgO 体系在低空速反应气中引入水蒸气, 发现水蒸气的存在可降低甲烷氧化偶联反应温度, 在反应温度低于 600 °C 时 Li⁺/MgO 催化剂的 CH₄ 转化率可达 18% ~ 22%、C₂ 选择性可达 ~ 30%。他们认为水蒸气存在不仅促进 O₂²⁻ 在低温 (550 ~ 600 °C) 分解为具有 OCM 催化活性的 O⁻ 物种且增加了表面可以形成 O₂²⁻ 的 OH⁻ 物种。另外, 水蒸气可以脱附催化剂表面倾向于生成 CO₂ 的氧分子^[5]。

本工作用柠檬酸热解法制备钙钛矿型催化剂 SrTi_{1-x}Mg_xO_{3-δ}, 通过调整 B 位 Mg²⁺ 离子掺杂量以

调变催化剂表面氧物种状态, 以期调变其 OCM 催化性能。结果表明 B 位掺杂适量 Mg²⁺ 离子可明显改善 SrTi_{1-x}Mg_xO_{3-δ} 催化剂的 OCM 催化性能, 并且在反应原料中引入水蒸气, SrTi_{0.9}Mg_{0.1}O_{3-δ} 催化剂在较低的反应温度下具有较优良的 OCM 催化性能。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

用柠檬酸热分解法制备。将 20 mL 的钛酸丁脂溶于柠檬酸乙醇溶液中 (柠檬酸与钛酸丁脂的物质的量之比为 4:1), 按计量比将硝酸锶和硝酸镁加入到上述溶液中, 将上述混合溶液置 80 °C 水浴蒸干, 移入烘箱 150 °C 恒温干燥 12 h, 将样品冷至室温研磨, 置马弗炉 300 °C 焙烧 8 h, 再冷至室温研磨, 置马弗炉 800 °C 焙烧 12 h。

1.2 甲烷氧化偶联反应催化性能测试

用自行组装的固定床微反装置评价催化剂催化性能, 反应条件: 0.1 MPa, 750 °C, 原料组成 CH₄/O₂ = 2.5/1 (体积比) 或 CH₄/O₂/H₂O = 2.5/1/0.85 (体积比), GHSV = 27000 mL · g⁻¹ · h⁻¹。用气相色谱仪分析产物组成。热导池检测器, H₂ 载气, 色谱柱为 3 m 长 406 有机担体柱 (分离 CO₂、C₂H₄、C₂H₆) 并联 3 m 长 13X 分子筛柱 (分离 O₂、N₂、CH₄、CO)。催化剂样品经压片、粉碎后, 取 20 ~ 40 目的颗粒填入反应管恒温区, 催化剂用量 0.2 g。反应前先通空气活化 0.5 h, 反应 1 h 后取样分析。

收稿日期: 2003-07-25。收修改稿日期: 2003-10-17。

国家重点基础研究发展规划项目 (No. G1999022400) 和南京大学分析测试基金课题资助。

* 通讯联系人。E-mail: fanyining@sohu.com

第一作者: 缪建文, 女, 38 岁, 博士生; 研究方向: 低碳烷烃的选择氧化。

1.3 催化剂的表征

1.3.1 X-射线粉末衍射(XRD)

所用仪器为 Shimadzu XD-3A X 射线衍射仪, 铜靶, 镍滤光片, 管压 35 kV, 管流 15 mA。

1.3.2 氧吸附 - 程序升温脱附(O_2 -TPD)

取催化剂样品 0.5 g, 先在 He 气流中 800 °C 吹扫 1.5 h, 冷却至室温后切换氧气吸附 1 h, 然后切换 He 气吹扫。程序升温脱附条件为: He 载气, 流速 35 mL · min⁻¹, 升温速率 15 °C · min⁻¹, 热导池检测器。

1.3.3 X-光电子能谱(XPS)

XPS 测试是在 ESCALAB MK II 型电子能谱仪上进行, Al K α 射线, 用污染炭 (C1s = 285.0 eV) 作为内标校正样品的荷电效应。

2 结果与讨论

图 1 为 SrTi_{1-x}Mg_xO_{3- δ} 催化剂的 XRD 谱。从可见, SrTiO₃ 掺杂 Mg²⁺ 后只出现单一的钙钛矿晶型, 未观察与 Mg 元素有关的其它晶相衍射峰。随着 Mg²⁺ 离子掺杂量的增加, 钙钛矿晶相的衍射峰强度逐渐减弱且衍射峰位置向低角度方向移动。不同组成的钙钛矿晶相的晶面间距和晶胞参数示于表 1, 可见随 SrTiO₃ 的 B 位 Mg²⁺ 掺杂量的增加, 晶面间距和晶胞参数逐渐增大。ABO₃ 钙钛矿结构要求 A 位离子半径 $r_A > 0.090$ nm 和 B 位离子半径 $r_B > 0.051$ nm^[6]。由于 Mg²⁺ 离子半径为 0.075 nm^[7] 小于 0.090 nm, 可以认为掺杂的 Mg²⁺ 离子进入 SrTiO₃ 的 B 位, 且由于 Mg²⁺ 离子半径比 Ti⁴⁺ 离子半径 (0.064 nm^[7]) 大, SrTiO₃ 的 B 位掺杂 Mg²⁺ 离子后钙钛矿晶相的晶面间距和晶胞参数增大。

图 2 示出了 SrTi_{1-x}Mg_xO_{3- δ} 催化剂的 OCM 催化性能。当 Mg²⁺ 离子掺杂量 x 增至 0.1 时, 催化剂的 CH₄ 转化率和生成 C₂ 产物的选择性逐渐增加。当 x 由 0.1 增至 0.2 时, CH₄ 转化率和 C₂ 选择性均明显下降。当 $x = 0.1$ 时, 催化剂的 C₂ 收率达到最大

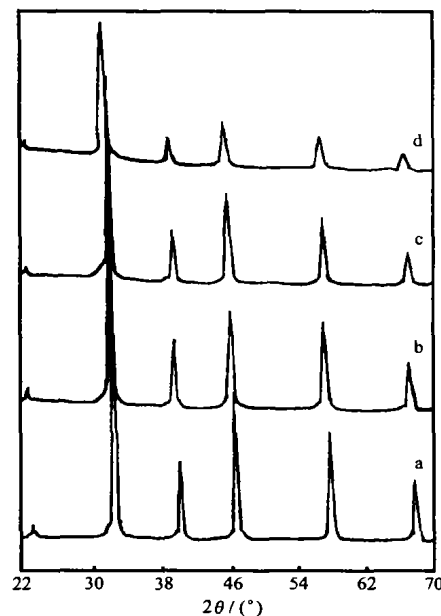


图 1 SrTi_{1-x}Mg_xO_{3- δ} 系列催化剂的 XRD 谱

Fig. 1 XRD spectra of the SrTi_{1-x}Mg_xO_{3- δ} catalysts

a: SrTiO₃; b: SrTi_{0.95}Mg_{0.05}O_{3- δ} ; c: SrTi_{0.9}Mg_{0.1}O_{3- δ} ; d: SrTi_{0.8}Mg_{0.2}O_{3- δ}

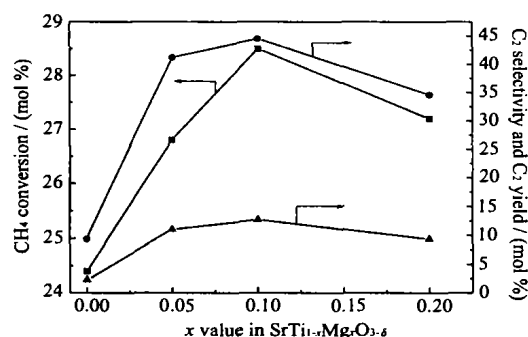


图 2 SrTi_{1-x}Mg_xO_{3- δ} 催化剂的甲烷氧化偶联催化性能

Fig. 2 Catalytic properties of SrTi_{1-x}Mg_xO_{3- δ} catalysts for OCM reaction

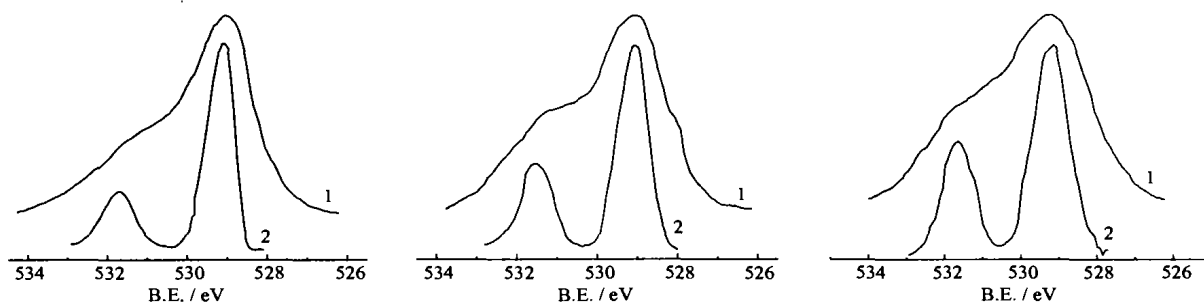
■: CH₄ conversion; ●: C₂ selectivity; ▲: C₂ yield

值。这说明 SrTiO₃ 钙钛矿催化剂 B 位掺杂适量的 Mg²⁺ 离子可以提高催化剂的甲烷氧化偶联催化性能。

表 1 SrTi_{1-x}Mg_xO_{3- δ} 催化剂的晶面间距和晶胞参数

Table 1 Interplanar Spacing and the Lattice Parameter of SrTi_{1-x}Mg_xO_{3- δ} Catalysts

catalysts	miller indices (hkl) and interplanar spacing d / nm								lattice parameter / nm
	100	110	111	200	210	211	220	310	
SrTiO ₃	0.3907	0.2762	0.2254	0.1952	0.1745	0.1549	0.1380	0.1234	0.3903
SrTi _{0.95} Mg _{0.05} O _{3-δ}	0.3914	0.2765	0.2256	0.1954	0.1747	0.1595	0.1381	0.1234	0.3907
SrTi _{0.9} Mg _{0.1} O _{3-δ}	0.3914	0.2766	0.2258	0.1955	0.1749	0.1595	0.1382	0.1235	0.3910
SrTi _{0.8} Mg _{0.2} O _{3-δ}	0.3912	0.2770	0.2260	0.1957	0.1749	0.1597	0.1384	0.1237	0.3913

图 3 $\text{SrTi}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{3-\delta}$ 催化剂的 O 1s XPS 谱Fig. 3 O 1s XPS profiles of the $\text{SrTi}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{3-\delta}$ catalysts

(1) measured and (2) after convolution treatment

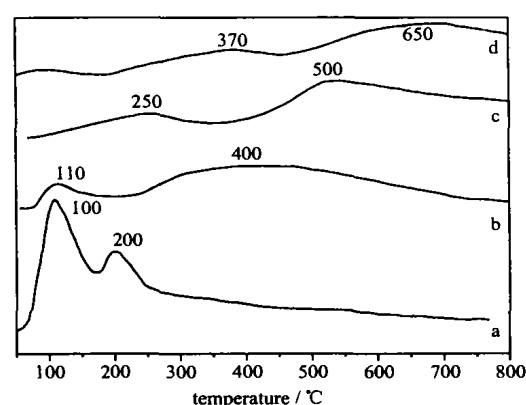
a: $\text{SrTi}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$; b: $\text{SrTi}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$; c: $\text{SrTi}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$

$\text{SrTi}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{3-\delta}$ 催化剂的 O 1s XPS 谱如图 3 所示。用文献^[8]的方法对 O 1s 峰进行分峰处理, 估算出表面吸附氧与表面晶格氧相对含量, 结果示于表 2。从中可见, 随着 Mg^{2+} 离子掺杂量的增加, 催化剂表面吸附态氧物种相对于晶格氧物种浓度增大。 SrTiO_3 钙钛矿催化剂的 B 位 Mg^{2+} 离子掺杂量增加不仅影响其表面吸附氧的含量, 而且还可能影响表面吸附态氧物种的状态。因此, 对 $\text{SrTi}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{3-\delta}$ 催化剂进行氧吸附-程序升温脱附 (O_2 -TPD) 研究, 如图 4 所示, Mg^{2+} 离子掺杂量越多, 吸附氧脱附温度越高, 表明吸附氧与催化剂表面的键合能力越强。

表 2 $\text{SrTi}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{3-\delta}$ 催化剂表层氧物种状态Table 2 State of Oxygen Species on the $\text{SrTi}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{3-\delta}$ Catalysts

catalysts	binding energy / eV			
	adsorbed oxygen		lattice oxygen	
SrTiO_3	532.8	(7.7 %)	529.8	(92.3 %)
$\text{SrTi}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$	532.0	(21.1 %)	529.5	(78.9 %)
$\text{SrTi}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	532.1	(29.3 %)	529.5	(70.7 %)
$\text{SrTi}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	532.2	(35.5 %)	529.6	(64.5 %)

$\text{SrTi}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{3-\delta}$ 催化剂的 O_2 -TPD 和 XPS 结果表明随着 Mg^{2+} 离子掺杂量由 0.05 增加至 0.2, 催化剂表面吸附氧含量增多, 表面吸附氧与催化剂的结合能力增强。而催化性能结果表明当 B 位 Mg^{2+} 离子掺杂量 $x \leq 0.1$ 时, 催化剂的 CH_4 转化率和 C_2 选择性明显增加, 当 $x \geq 0.1$ 时又急剧下降。所以, CH_4 转化率和 C_2 选择性与表面吸附氧量和吸附氧的键合强弱在 $x = 0 \sim 0.1$ 范围内有顺变关系。这一结论说明了只有当催化剂表面吸附氧适量时, 催化性能才能达到最佳值。这可以解释为 Mg^{2+} 离子掺杂过多时, 催化剂晶格中的氧空位增多, 表面活性氧物种浓

图 4 $\text{SrTi}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{3-\delta}$ 系列催化剂的 O_2 -TPD 谱Fig. 4 O_2 -TPD profiles of the $\text{SrTi}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{3-\delta}$ catalystsa: SrTiO_3 ; b: $\text{SrTi}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$; c: $\text{SrTi}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$; d: $\text{SrTi}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$

度相应较多, C_2 产物在表面上与表面活性氧物种反应生成 CO_x 使得 C_2 烃选择性减小; 催化剂的 CH_4 转化率下降可能与 Mg^{2+} 离子掺杂过多导致的表面吸附态氧物种与催化剂的结合能力增强有关。反之, 当 Mg^{2+} 掺杂量较少时表面活性氧物种的浓度相应较低, 这将不利于 CH_4 的转化, C_2 烃产率也无从提高, 所以当催化剂表面活性氧物种适量时, 催化性能才能达到最佳值。这些结果与 Mc Carty^[9] 提出的动力学模型一致, 该模型认为为获得最优的 C_2 选择性, 活性氧物种的表面浓度需控制在适当范围。

由于反应气中水蒸气的存在可降低甲烷氧化偶联反应温度^[4], 对 $\text{SrTi}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 催化剂进行反应气中引入水蒸气的研究, 比较有无水蒸气时温度对 $\text{SrTi}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 催化性能的影响。图 5 示出了水蒸气存在时 (虚线) 和无水蒸气时 (实线) 不同温度下 $\text{SrTi}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 甲烷氧化偶联催化性能结果, 可见

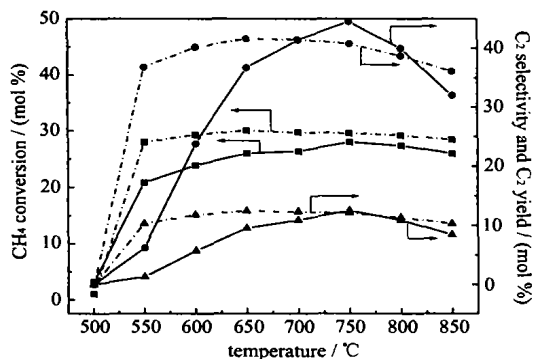


图 5 水蒸气存在时(虚线)和无水蒸气时(实线)

$\text{SrTi}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 甲烷氧化偶联催化性能的比较

Fig. 5 Catalytic properties of $\text{SrTi}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ catalyst for OCM reaction in the presence (solid line) and absence (dash line) of water steam

■: CH_4 conversion; ●: C_2 selectivity; ▲: C_2 yield

在 550 °C 反应温度下水蒸气的存在使 CH_4 转化率由 20.8 % 增加到 28.0 %, C_2 选择性由 6.2 % 增加到 36.8 %, 烯烷比由 0.55 增加到 1.2。在 650 °C 以下水蒸气存在时的 CH_4 转化率和 C_2 选择性明显高于无水蒸气时的结果。有水蒸气存在的情况下, 反应温度为 550 °C 时催化剂的 C_2 收率与无水蒸气存在 700 °C 时的 C_2 收率相近。说明了水蒸气的存在能明显降低甲烷氧化偶联反应的温度。温度高于 650 °C, 水蒸气的效果是不明显的, 反而使催化性能稍有降低。Chang 等^[4]认为水蒸气存在不仅促进 O_2^{2-} 在低温 (550 ~ 600 °C) 分解成 OCM 反应的 O^- 活性物种且增加了表面可通过均相裂解形成过氧离子 O_2^{2-} 的 OH^- 物种。此外, 水蒸气的存在有助于脱除催化剂表面倾向于生成 CO_2 的氧分子^[5]。这些都有利于偶联产物的形成。我们的研究结果与之是类似的。

3 结 论

用柠檬酸热分解法制得的 $\text{SrTi}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{3-\delta}$ 催化

剂为钙钛矿结构, Mg^{2+} 离子进入 SrTiO_3 体相晶格中的 B 位, 晶胞参数随 Mg^{2+} 离子含量的增加而增大。随 Mg^{2+} 离子掺杂量的增加, 催化剂的 CH_4 转化率和 C_2 选择性增加, 在 $x = 0.1$ 时达到最大值。进一步增加 Mg^{2+} 掺杂量, 催化剂的 CH_4 转化率和 C_2 选择性又明显下降。认为 Mg^{2+} 离子掺杂所产生的氧空位为氧分子的活化提供了活性位, 表面吸附态氧物种为 OCM 反应的主要活性氧物种, 但表面吸附态氧物种浓度过高又会导致催化剂的 C_2 选择性下降。在反应原料气中引入水蒸气, 可明显降低 OCM 反应温度, 550 °C 下 $\text{SrTi}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 催化剂的 CH_4 转化率为 28.0 %, C_2 选择性为 36.8 %。

参 考 文 献

- [1] Otsuka K., Murakami Y., Said A. A. *J. Catal.*, **1990**, *121*, 122.
- [2] Spinicci R., Porta P. et al *J. Mole. Catal. A-Chem.*, **2001**, *176*, 253.
- [3] MIAO Jian-Wen(缪建文) *Thesis for the Master of Nanjing University*(南京大学硕士论文), **1994**.
- [4] Chang Y., Somorjai G. A., Heinemann H. *J. Catal.*, **1993**, *141*, 713.
- [5] Keulks G. W., Lian N. in "Proceedings of the 12th North American Meeting of Catalysis Society", BO4, Lexington, Kentucky, U. S. A., May 5 ~ 9, **1991**.
- [6] Luis G. T. et al *Advances in Catalysis*, **1989**, *36*, 237.
- [7] HANG Xiang-Yu(张向宇) *Chemurgy Handbook*, National Defence Industry Press, **1986**, p25.
- [8] Ding W. P., Chen Y., Fu X. *Appl. Catal. A*, **1993**, *104*, 61.
- [9] McCarty J. G., McEwen A. B., Quinlan M. A. *New Developments in Selective Oxidation*, Elsevier: Amsterdam, **1990**, p405.

A Study of the Catalytic Properties of $\text{SrTi}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{3-\delta}$ Perovskite-type Catalysts for Oxidative Coupling of Methane

MIAO Jian-Wen^{1,2} FAN Yi-Ning^{*,1} JIN Yong-Shu¹ CHEN Yi¹

(¹ Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210093)

(² Department of Chemistry, Nantong Normal College, Nantong 226007)

The structure and catalytic properties of $\text{SrTi}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{3-\delta}$ perovskite-type catalysts for oxidative coupling of methane (OCM) have been studied by using X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and Temperature-programmed desorption (O_2 -TPD) methods. It has been shown that doping Mg^{2+} cations to the B site of $\text{SrTi}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{3-\delta}$ perovskite-type catalysts results in the formation of oxygen vacancies in the lattices of oxide catalysts. With increasing the amount of Mg^{2+} doped in the B site of $\text{SrTi}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{3-\delta}$, methane conversion and C_2 selectivity first increase and then decrease remarkably. The $\text{SrTi}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{3-\delta}$ catalyst with $x = 0.1$ has the highest methane conversion and C_2 yield. It is suggested that the oxygen vacancies produced by Mg^{2+} cations doping are the sites responsible for oxygen activation, and the adsorbed oxygen species on the surface of $\text{SrTi}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{3-\delta}$ catalysts are the main active species for OCM reaction. However, the over high content of the adsorbed oxygen species on the surface results in the complete oxidation of methane. Introducing water steam into feedstock can improve the catalytic properties of $\text{SrTi}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{3-\delta}$ perovskite-type catalysts for OCM reaction at lower temperature. The $\text{SrTi}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ catalyst has the methane conversion of 28.0 % with C_2 hydrocarbons selectivity of 36.8 % under reaction temperature of 550 °C.

Keywords: OCM perovskite-type oxygen vacancy absorbed oxygen water steam