

文章编号: 1001-3555(2013)02-0152-07

$M\text{Cl}_2\text{-TiO}_2\text{-SnO}_2$ ($M=\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) 催化剂 甲烷氧化偶联反应性能的研究

王仲来^{1,2}, 陈龙¹, 雒旭^{1,2}, 邹国军¹, 高润雄¹, 丑凌军^{1*}, 王晓来^{1*}

(1. 中国科学院兰州化学物理研究所 羰基合成与选择氧化国家重点实验室, 甘肃 兰州 730000;

2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 选用不同的碱土金属氯化物为原料, 采用共研磨的方法制备出了具有不同表面碱性的 $M\text{Cl}_2\text{-TiO}_2\text{-SnO}_2$ ($M=\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) 催化剂, 并考察了催化剂的甲烷氧化偶联反应性能. 通过 N_2 吸附脱附(BET)、X-射线衍射(XRD)、X-射线光电子能谱(XPS)和 CO_2 程序升温脱附($\text{CO}_2\text{-TPD}$)等技术对催化剂进行了表征. 结果表明, 随碱土金属元素的不同, 催化剂呈现出了强弱不同的碱性吸附位. 催化剂表面的碱性对活化甲烷具有促进作用, 同时也带来乙烯深度氧化副反应的发生. 碱量越大的弱碱性吸附位对甲烷的活化越有利, 而强碱性吸附位则能导致催化剂活性降低, 甚至是催化剂失活. 乙烯的选择性与催化剂表面晶格氧的相对浓度密切相关. 表面晶格氧的相对浓度较高的催化剂, 其乙烯选择性也较大.

关键词: 甲烷氧化偶联; $M\text{Cl}_2\text{-TiO}_2\text{-SnO}_2$ ($M=\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) 催化剂; 催化剂的碱性; 乙烯

中图分类号: O643.32 **文献标志码:** A

天然气的主要成分是甲烷, 通常含量为 83% ~ 99%, 因此甲烷的化工利用在天然气化工中占有非常重要的位置. 甲烷氧化偶联制乙烯(OCM)作为最为直接和经济的天然气利用途径已被人们广泛关注^[1-5]. 迄今为止研究过的催化剂已有 2 000 多种^[6], 但是甲烷的转化率和 C_2 烃的选择性仍然满足不了工业化应用的要求. 在很多具有良好 OCM 反应性能催化剂的研究中, 对催化剂表面酸碱性研究引起了人们的广泛关注^[7-11]. Balint^[8] 研究认为甲烷的转化是通过两种独立的反应步骤来完成的. 一方面甲烷在催化剂表面的碱性活性反应生成 C_2^+ 烃, 而另一方面在酸性活性位发生催化燃烧反应, 产物为 CO_x . 谢卫国等^[9] 用 TPD 的研发方法研究了稀土金属氧化物催化剂表面酸碱性对催化性能的关系. 实验表明, 催化剂表面碱性不宜太强, 否则容易导致 CH_4 及 C_2 烃的深度氧化, 同时也不宜太弱, 否则活性较低, 难以活化弱酸性的 CH_4 . 因此通常甲烷氧化偶联催化剂都具有碱性或弱酸性. 但也有文献报道^[12-13], 对于不同的催化体系, 催化剂的酸碱性对催化活性的影响是不同的. 翁维正在研究 Ba-La-O-(F) 催化剂的碱性与催化性能关系时认为,

催化剂表面碱性并不是催化剂具有良好性能的必要条件. 最近我们报道了 $\text{BaCl}_2\text{-TiO}_2\text{-SnO}_2$ 催化剂 OCM 反应^[14], 获得了比较好的催化性能. 为了探寻催化剂表面碱性对 OCM 反应的作用, 我们分别以 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 和 Sr^{2+} 等碱土金属替代 Ba^{2+} , 制备了具有不同碱性表面的 $M\text{Cl}_2\text{-TiO}_2\text{-SnO}_2$ 催化剂. 考察了催化剂的甲烷氧化偶联反应性能, 探讨了催化剂表面碱性对催化剂性能的影响.

1 实验部分

1.1 催化剂制备

前期对 $\text{BaCl}_2\text{-TiO}_2\text{-SnO}_2$ 催化剂 OCM 反应详细研究^[14] 中发现, 催化剂的组成按照摩尔比为 Ba : Sn : Ti = 1 : 1 : 1 时, 催化剂的反应性能最佳, 因此我们选用此配比来制备 $M\text{Cl}_2\text{-TiO}_2\text{-SnO}_2$ 催化剂, 其详细制备步骤如下: 将 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 分别与计量的 TiO_2 、 SnO_2 (摩尔比为 $M : \text{Sn} : \text{Ti} = 1 : 1 : 1$) 混合均匀后置于玻璃研钵中, 加入少量蒸馏水进行研磨. 当催化剂由糊状变干后转移至坩埚中, 在 110 °C 下干燥过夜. 烘干后的催化剂再经过充分研磨后于

收稿日期: 2013-01-27; 修回日期: 2013-03-06.

作者简介: 王仲来(1978-), 男, 博士研究生.

* 通讯联系人, 丑凌军 ljchou@licp.cas.cn; 王晓来 xlwang@licp.cas.cn.

40.0 MPa 下压片, 置于马弗炉中 800 °C 焙烧 5 h, 冷却后破碎筛分成粒径 0.4 ~ 0.8 mm 的样品. 所制备的催化剂分别标记为: Mg-ST、Ca-ST、Sr-ST 和 Ba-ST.

1.2 催化剂的表征

催化剂的比表面积 (BET) 测定是利用 Quantachrome-iQ-AG 比表面分析仪, 以高纯 N_2 为吸附质, 于液氮温度 (-196 °C) 下吸附. 测试前样品在 200 °C 真空环境中脱气 2 h. 催化剂 X 射线衍射 (XRD) 测试是在 PANalytical X'Pert PRO 单晶衍射仪上进行, 采用 Cu 靶射线, 电流 40 mA, 电压 40 kV. 样品在测试过程中未做保护, 晶相分析结果中出现了含结晶水相, 此现象与文献报道一致^[15]. 催化剂 X 射线光电子能谱 (XPS) 表征采用 VGESCALAB 210 型 X 光电子能谱仪, Mg 靶, $h\nu = 1253.6 \text{ eV}$. CO_2 程序升温脱附 ($\text{CO}_2\text{-TPD}$) 测试是采用 Zeton-Altamira AMI-100 型质谱检测器 (MS) 来检测 $m/z = 44$ 离子随温度变化曲线. 测试前先将 0.4 g 催化剂置于石英样品管中, 通入高纯 He (50 mL min^{-1}) 加热到 300 °C 预处理 2 h. 持续通入气流直至降至室温. 切换通入高纯 CO_2 30 min, 在样品充分吸附 CO_2 后

再次通入高纯 He 进行吹扫. 直至 MS 检测器上 $m/z = 44$ 的离子信号稳定后, 以 20 °C min^{-1} 速率升温至 900 °C, 同时记录 CO_2 随温度上升的脱附曲线.

1.3 催化剂性能评价

为了得到最好的乙烯收率和延续前期的研究工作, 催化性能评价选用了 $\text{BaCl}_2\text{-TiO}_2\text{-SnO}_2$ 催化剂 OCM 反应的最佳条件进行. 催化剂评价是在内径为 10 mm 的石英反应管中进行. 将 0.5 g 催化剂装入反应器中, 原料气甲烷和氧气按照 $\text{CH}_4 : \text{O}_2 = 2 : 1$ ($v : v$) 比例混合, 总空速为 $5000 \text{ mL h}^{-1} \text{ g}^{-1}$, 经过 400 °C 预热后直接通入床层. 反应温度由置于催化剂床层中心的热电偶测量. 反应产物采用两台气相色谱 (PerkinElmer Autosystem XL, TCD/FID 检测器) 串联在线采样分析. Propak Q 色谱柱分析 CO_2 ; PLOT $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{S}$ 色谱柱分析 CH_4 、 C_2H_6 、 C_2H_4 及其他高碳烃; 5A 色谱柱分析 O_2 、 N_2 和 CO . 分析结果采用甲烷关联归一计算.

2 结果和讨论

2.1 催化剂性能评价

图 1 是在不同反应温度条件下催化剂性能评价

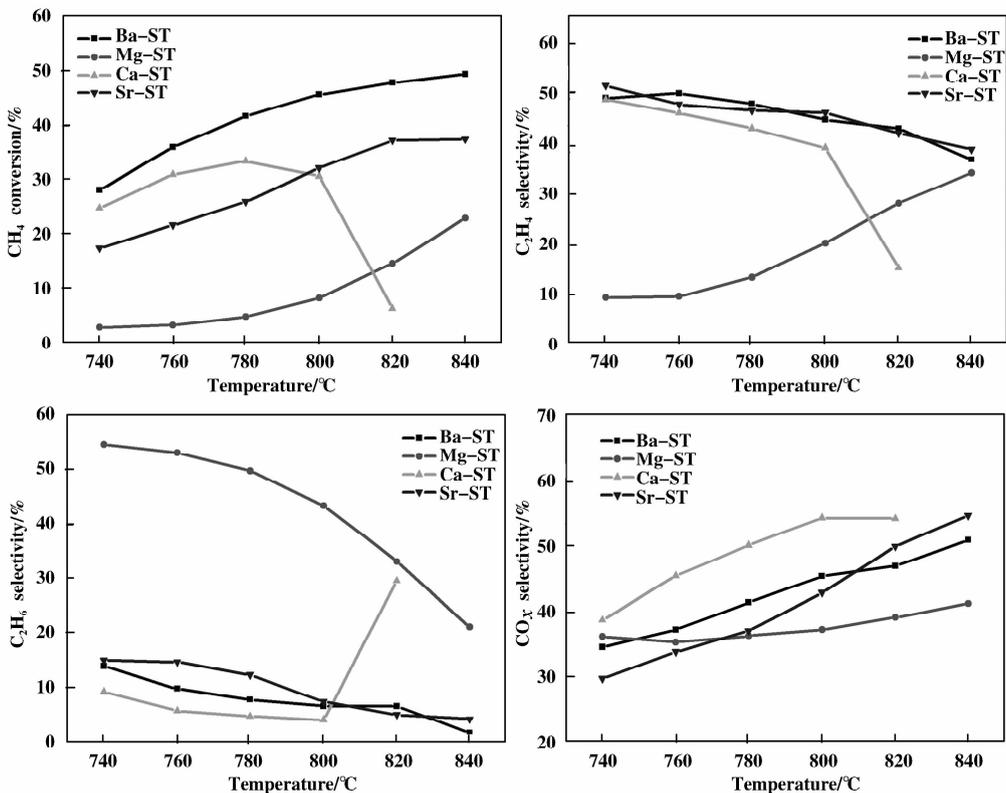


图 1 反应温度对催化剂性能的影响

Fig. 1 The catalytic performance of catalysts as function of temperature

Reaction conditions: cat 0.5 g, $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 2$, GHSV = $5000 \text{ mL h}^{-1} \text{ g}^{-1}$

结果. 由图可以看出, 随反应温度的升高催化剂的转化率呈增大趋势. 反应温度低于 800 °C 时, Ca-ST、Sr-ST 和 Ba-ST 催化剂甲烷转化率随反应温度升高增大明显, Mg-ST 催化剂的转化率增大幅度很小. 当反应温度高于 800 °C 时, 除 Ca-ST 催化剂外, Sr-ST 和 Ba-ST 催化剂的转化率呈缓慢增加趋势, 而 Mg-ST 催化剂的转化率增大明显. 总体说来, 催化剂的活性大小依次为: Ba-ST > Ca-ST > Sr-ST > Mg-ST. 同时随着反应温度的提高, 乙烯选择性也表现出不同的变化趋势. 在 Mg-ST 催化剂上, 反应温度为 740 °C 时乙烯的选择性明显低于其他催化剂, 约为 9.3%. 随反应温度升高乙烯的选择性一直呈增大趋势, 在 840 °C 时达到了 34.2%. 而在 Ca-ST、Sr-ST 和 Ba-ST 催化剂上, 乙烯的初始选择性很高, 约为 50% 左右. 随着反应温度升高, 除了 Ca-ST 催化剂在反应温度高于 800 °C 时突然降低外, 催化剂的选择性一直表现为缓慢降低的趋势. 在 840 °C 时, Mg-ST、Sr-ST 和 Ba-ST 表现出了较为相近的乙烯选择性. 综上所述可以看出, 除了 Ca-ST 催化剂在高于 800 °C 突然失活外, 其它催化剂的催化性能随温度变化呈现出规律性的变化. Ca-ST、Sr-ST 和 Ba-ST 催化剂较为适用于低温 (<800) 下的 OCM 反应, 而 Mg-ST 催化剂较适合高温 (>800 °C) 条件下的 OCM 反应. 为了进一步探明 $MgCl_2-TiO_2-SnO_2$ 催化剂中碱土金属对 OCM 反应性能的作用, 我们通过 BET、XRD、XPS 和 CO_2 -TPD 等技术对催化剂的组成、结构特征以及表面碱性进行了表征分析.

2.2 BET 表征

表 1 为制备所得催化剂的 N_2 吸脱附 BET 测试结果. 由表可以看出, 所制备催化剂的比表面积和孔径差别非常明显, 而孔容的变化不大. Sr-ST 催化剂具有最小的比表面积和最大的孔径, Ba-ST 催

表 1 催化剂的比表面积、孔容和孔径

Table 1 The specific BET results of catalysts

Catalyst	Surface Area / $(m^2 \cdot g^{-1})$	Pore Volume / $(cm^3 \cdot g^{-1})$	Pore diameter /nm
Mg-ST	5.2	0.07	52.8
Ca-ST	4.6	0.09	81.0
Sr-ST	0.6	0.02	136.6
Ba-ST	9.5	0.05	3.7

剂具有最大的比表面积和最小的孔径; Mg-ST 催化剂具有中等的比表面积和孔径. 结合图 1 中催化剂的性能测试结果, 分析可以得出, 比表面积对 $MgCl_2-TiO_2-SnO_2$ 催化剂的催化性能影响不明显. Sr-ST 催化剂虽然具有最小的比表面积, 但是其催化性能明显优于具有更大表面积的 Ca-ST 催化剂.

2.3 XRD 表征

图 2 所示为 $MgCl_2-TiO_2-SnO_2$ 催化剂的 XRD 图谱. 由图可见, 经过相同制备方法所得催化剂的晶体结构存在一定的差别. 在 Mg-ST、Ca-ST 和 Sr-ST 催化剂中, 样品除了表现出较强的 SnO_2 [JCPDS 88-0287] 和 TiO_2 [JCPDS 04-0551] 的衍射峰以外, 同时表现出了明显的钙钛矿结构的衍射峰 ($MgTiO_3$ [JCPDS 06-0494]、 $CaTiO_3$ [JCPDS 39-0145]、 $SrSnO_3$ [JCPDS 22-1442]). 同时在 Ca-ST 和 Sr-ST 催化剂中存在 $CaCl_2$ [JCPDS 49-1092] 和 $SrO_2 \cdot 8H_2O$ [JCPDS 27-1438] 的衍射峰. 而在 Ba-ST 催化剂中并没有新的晶相结构产生, 其衍射峰表现为 $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ [JCPDS 70-1113]、 SnO_2 [JCPDS 88-0287] 和 TiO_2 [JCPDS 04-0551] 试剂的各自衍射峰. 由此说明催化剂中不存在某种特定的晶相结构, 会对 OCM 反应具有独特的催化性能.

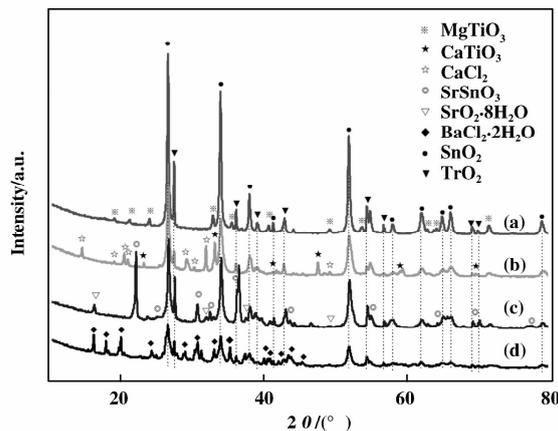


图 2 催化剂的 XRD 表征图

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of catalysts

(a) Mg-ST, (b) Ca-ST, (c) Sr-ST, and (d) Ba-ST

2.4 XPS 表征

为了进一步研究催化剂表面元素组成与催化剂活性之间的关系, 我们对催化剂进行了 XPS 能谱分析. 其表面元素组成分别列于表 2. 由表可以看出各元素在催化剂表面的含量变化较为明显, 与化学计量结果差别较大. 通过前面对催化剂的 XRD 表

征(图2)可以得出,催化剂在焙烧过程中形成了不同晶相结构,这使得催化剂表面元素浓度存在较大的差别.同时由于 MgCl_2 在高温会失去盐酸而分解,因此 Mg-TS 催化剂中 Cl^- 的含量为零.考虑到 O_{1s} 谱图呈不对称分布,为了能清楚理解表面活性氧物种与催化性能之间的关系,我们对 O_{1s} 谱图进行了曲线拟合处理,其结果见图3.根据文

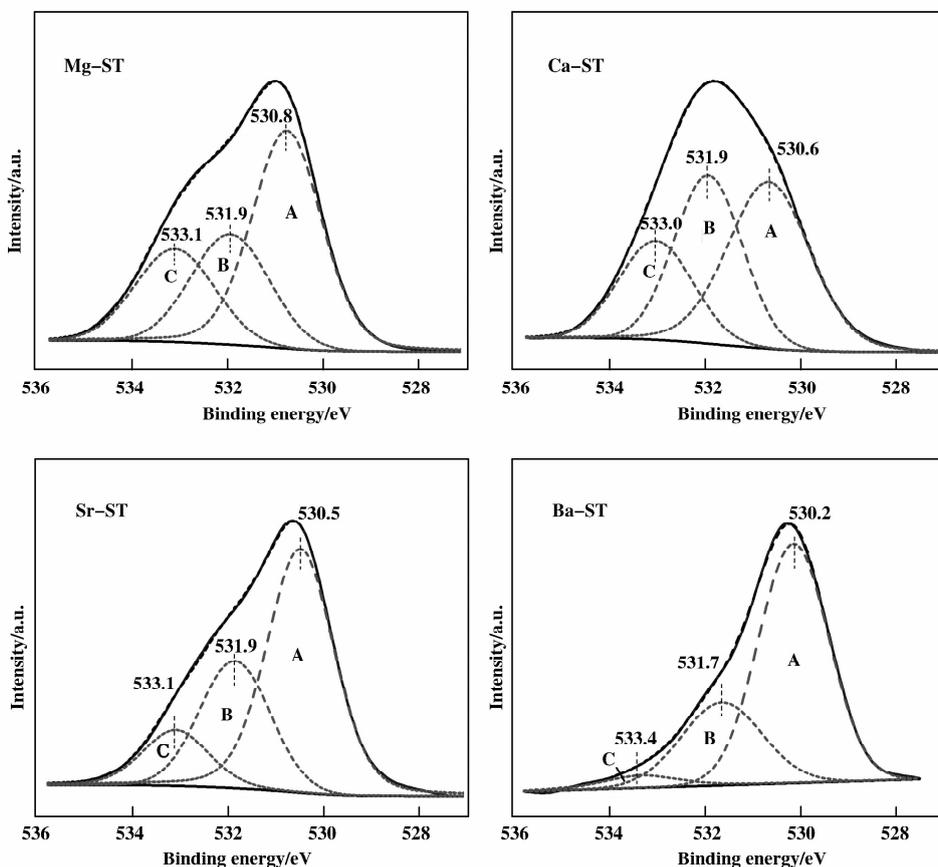
献[16-17]报道,结合能在 $529.6 \sim 531.0 \text{ eV}$ 为 O^{2-} 的晶格氧(表示为 $\text{O}_{1s} \text{ A}$),结合能在 $531.6 \sim 532.5 \text{ eV}$ 为化学吸附氧(表示为 $\text{O}_{1s} \text{ B}$),高于 533.0 eV 氧物种为吸附的水分子(表示为 $\text{O}_{1s} \text{ C}$).表面活性氧物种相对浓度的比值 $\text{O}_{1s} \text{ A}/(\text{O}_{1s} \text{ A}+\text{O}_{1s} \text{ B})$ 结果同时列于表2中.一般认为表面化学吸附氧是活性氧物种,在氧化反应中活性最高;晶格氧 O^{2-} 决定乙烷

表2 催化剂表面元素组成 XPS 结果

Table 2 Surface composition of catalysts observed by XPS

Catalyst	Surface composition ^a (at. %)					$\text{O}_{1s} \text{ A}/(\text{O}_{1s} \text{ A}+\text{O}_{1s} \text{ B})$
	<i>M</i>	Sn	Ti	Cl	O	
Mg-ST	4.4	22.2	2.3	0	71.1	67.3
Ca-ST	25.7	1.7	2.1	45.3	25.2	55.9
Sr-ST	20.6	10.6	2.6	27.7	38.6	69.6
Ba-ST	12.4	13.7	6.3	15.5	52.2	71.1

a C_{1s} was not included.

图3 催化剂中 O_{1s} 的 XPS 表征图Fig. 3 XPS spectra for O_{1s} of catalysts

氧化脱氢生成乙烯反应的选择性, 具有较大 $O_{1s} A / (O_{1s} A + O_{1s} B)$ 数值的催化剂一般具有相对高的乙烯选择性. 从图 1 评价数据结果中可以看出, $MgCl_2-TiO_2-SnO_2$ 催化剂的乙烯选择性按照 $Ba-ST > Sr-ST > Mg-ST > Ca-ST$ 依次减小, 这与 $O_{1s} A / (O_{1s} A + O_{1s} B)$ 比值递减顺序完全相同, 因此可以说明, 在 OCM 反应中, 乙烯的选择性与催化剂表面晶格氧的相对浓度密切相关. 随着表面晶格氧的相对浓度增加, 乙烯选择性也相应增大.

另外, 催化剂表面 Cl^- 的含量和变化都非常明显. $Mg-ST$ 催化剂中 Cl^- 的含量为零, 其他催化剂中 Cl^- 含量从 15.5% ~ 45.3% 变化, 按照 $Ba-ST < Sr-ST < Ca-ST$ 的次序增大. 在较低的反应温度条件下, $Mg-ST$ 催化剂与其他催化剂相比, 具有最低的乙烯选择性和最高的乙烷选择性. 这与我们在乙烷氧化脱氢反应中对 Cl^- 作用的研究结果相同^[18], 因此进一步证明, 在 $MgCl_2-TiO_2-SnO_2$ 催化剂体系中, Cl^- 对与甲烷氧化偶联反应具有促进作用. 其更深的原因可能与 Cl^- 中和了催化剂表面过多的碱性吸附位有关^[19], 从而提高了乙烯的选择性.

2.5 CO_2 -TPD 表征

图 4 所示为催化剂 CO_2 程序升温脱附图. 在 $MgCl_2-TiO_2-SnO_2$ 催化剂中, 由于催化的表面碱性主要来源于碱土金属离子, 同时受 Cl^- 含量变化影响较为明显^[14, 19], 因此所有催化剂表现出了相似的 CO_2 -TPD 曲线和强弱不同的碱性吸附位. 一般认为 123 ~ 306 °C 温度范围内为弱碱性吸附位, 435 ~ 733 °C 为强碱性吸附位^[11]. 由图 4 可以看出, 催化剂弱碱性吸附位碱量大小按照 $Ba-ST > Ca-ST > Sr-ST > Mg-ST$ 的次序递减, 强碱性吸附位则按 $Ca-ST > Sr-ST > Ba-ST > Mg-ST$ 的次序递减. 与其他催化剂相比, $Mg-ST$ 催化剂表面 Mg^{2+} 的含量明显小于其他催化剂上碱土金属的含量, 因此碱量很小, 即碱性很小.

结合图 1 催化剂的评价结果可以看出, 甲烷转化率的大小与各催化剂表面弱碱性吸附位碱量大小次序相同, 按 $Ba-ST > Ca-ST > Sr-ST > Mg-ST$ 的次序降低. 并且在整个反应温度考察的范围内, 除 $Ca-ST$ 催化剂突然失活外, 甲烷转化率大小一直保持这个次序. 由此可以说明, 催化剂表面的弱碱性吸附位更利于具有弱酸性的甲烷吸附在催化剂表面. 甲烷分子通过与催化剂表面活性氧化物反应, 生成甲基自由基而被活化, 从而提高了甲烷的转化率. 而强碱性吸附位在较高的反应温度下更容易吸附产物

中的 CO_2 , 碱量较大的强碱性吸附位使得 CO_2 的脱附变得更难. 随着反应温度的增加, 产物中 CO_2 浓度增大. 更多 CO_2 的吸附阻碍了甲烷分子的活化过程. 因此在图 1 催化剂评价结果中可以看到, 当反应温度在高于 800 °C 时, $Ba-ST$ 和 $Sr-ST$ 催化剂上甲烷的转化率增幅逐渐变小. 而 $Ca-ST$ 催化剂由于存在碱量较大的强碱性吸附位(图 4b, 697 ~ 733 °C 吸附位), 吸附在催化剂表面的 CO_2 完全覆盖了催化剂表面的活性位, 导致催化剂的失活现象的发生.

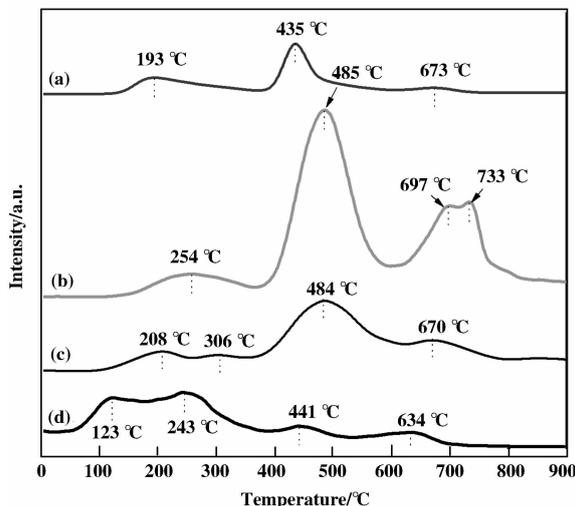


图 4 CO_2 -TPD 图

Fig. 4 CO_2 -TPD profiles of catalysts

(a) $Mg-ST$, (b) $Ca-ST$, (c) $Sr-ST$, and (d) $Ba-ST$

另外, 通过对比 $Ba-ST$ 、 $Sr-ST$ 、 $Ca-ST$ 催化剂和 $Mg-ST$ 催化剂的催化性能, 我们发现催化剂表面的碱性也存在着一定的不利作用. $Ba-ST$ 、 $Sr-ST$ 和 $Ca-ST$ 催化剂具有比 $Mg-ST$ 催化剂更明显的碱性, 因此产物中的乙烯会吸附在 $Ba-ST$ 、 $Sr-ST$ 和 $Ca-ST$ 催化剂表面的碱性吸附位. 随反应温度的升高, 乙烯在催化剂表面的氧化反应增强, 导致乙烯选择性随着反应温度的升高而逐步降低. 而 $Mg-ST$ 催化剂由于表面的碱性太小, 温度成为影响其催化活性的主要因素. 随反应温度的升高, 甲烷分子获得更多的能量, 同时乙烷脱氢步骤也随之增强, 因此甲烷的转化率和乙烯的选择性表现出随温度逐步升高的趋势.

综上所述, 我们认为在 $MgCl_2-TiO_2-SnO_2$ 催化剂中, 催化剂表面的碱性对活化甲烷具有促进作用, 同时对提高乙烯的选择性具有负作用. 碱量较大的

弱碱性吸附位对甲烷的活化有利, 而强碱性吸附位则能导致催化剂活性降低, 甚至是催化剂失活. 因此, 性能优异的 OCM 催化剂应该具有碱量较大的弱碱性吸附位, 同时催化剂表面的碱性不宜太强.

3 结 论

通过采用不同碱土金属氯化物制备了系列 $M\text{Cl}_2\text{-TiO}_2\text{-SnO}_2$ ($M=\text{Mg, Ca, Sr, Ba}$) 催化剂. 所制备的催化剂虽然在比表面积、晶相结构、表面元素分布等方面存在一定的差别, 但是都具有较好的甲烷氧化偶联反应活性. 在考察范围内, Mg-ST、Ca-ST、Sr-ST、Ba-ST 催化剂获得的最好乙烯收率分别为 7.8%、14.4%、15.8% 和 20.5%. 催化剂表面晶格氧物种的相对浓度存在一定的差别, $O_{1s\text{A}}/(O_{1s\text{A}}+O_{1s\text{B}})$ 数值较大的催化剂具有相对高的乙烯选择性. 随碱金属元素的不同, 催化剂呈现出了相似的 $\text{CO}_2\text{-TPD}$ 曲线和强弱不同的碱性吸附位. 弱碱性吸附位对于甲烷的活化作用明显, 转化率随弱碱性吸附位碱量的增加而增大; 与此相反, 强碱性吸附位在 OCM 反应中具有不利作用, 会导致催化剂活性和选择性降低, 甚至是催化剂 CO_2 中毒失活. 另外, 催化剂表面的碱性吸附位也会带来乙烯深度氧化副反应的发生.

参考文献:

[1] Lunsford J H. Catalytic conversion of methane to more useful chemicals and fuels: a challenge for the 21st century [J]. *Catal Today*, 2000, **63** (2/4): 165-174.

[2] Carreiro J A S P, Baerns M. Oxidative coupling of methane 1. alkaline-earth compound catalysts [J]. *J Catal*, 1989, **117**(1): 258-265.

[3] Fang T, Yeh C. Interactions of methane with $\text{ThO}_2\text{-SiO}_2$ surface at 1073K [J]. *J Catal*, 1981, **69**(1): 227-229.

[4] Suzuki T, Wada K, Watanabe Y. Effects of carbon-dioxide and catalyst preparation on the oxidative dimerization of methane [J]. *Appl Catal*, 1990, **59**(2): 213-225.

[5] Lunsford J H. The catalytic oxidative coupling of methane [J]. *Angew Chem Int Ed*, 1995, **34**(9): 970-980.

[6] He Li-ming (贺黎明), Shen Zhao-jun (沈召军). The conversion and utilization of methane (甲烷的转化和利用) [M], Beijing: Chemical Industry Press (北京化学工业出版社), 2005. 5.

[7] Kus S, Otremba M, Taniewski M. The catalytic performance in oxidative coupling of methane and the surface

basicity of La_2O_3 , Nd_2O_3 , ZrO_2 and Nb_2O_5 [J]. *Fuel*, 2003, **82**(11): 1331-1338.

[8] Papa F, Gingasu D, Patron L, et al. On the nature of active sites and catalytic activity for OCM reaction of alkaline-earth oxides-neodymia catalytic systems [J]. *Appl Catal A: Gen*, 2010, **375**(1): 172-178.

[9] Xie Wei-guo (谢卫国), Qiu Fa-li (邱发礼), Lv Shao-jie (吕绍洁), et al. The relationship between activity and acid-base properties of rare earth catalysts for methane oxidative coupling (甲烷氧化偶联稀土催化剂酸碱性与其活性的关系) [J]. *Natural Gas Chemical Industry* (天然气化工), 1994, **19**(4): 19-22.

[10] Choudhary V R, Mulla S A R, Uphade B S. Oxidative coupling of methane over alkaline earth oxides deposited on commercial support precoated with rare earth oxides [J]. *Fuel*, 1999, **78**(4): 427-437.

[11] Istadi, Amin N A S. Synergistic effect of catalyst basicity and reducibility on performance of ternary CeO_2 -based catalyst for CO_2 OCM to C_2 hydrocarbons [J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2006, **259**(1-2): 61-66.

[12] Wen Wei-zheng (翁维正), Chen Ming-shu (陈明树), Wan Hui-lin (万惠霖), et al. Basicity of Ba-La-o-(f) catalysts and their catalytic performances for the OCM reaction (Ba-La-O-(F) 催化剂的碱性及其 OCM 反应性能) [J], *Chemical Research In Chinese Universities* (高等学校化学学报), 2000, **21**(4): 575-580.

[13] Rane V H, Chaudhari S T, Choudhary V R. Oxidative coupling of methane over La-promoted CaO catalysts; Influence of precursors and catalyst preparation method [J]. *J Natur Gas Chem*, (2010), **19**(1): 25-30.

[14] Zhonglai Wang, Guojun Zou, Xu Luo, et al. Oxidative coupling of methane over $\text{BaCl}_2\text{-TiO}_2\text{-SnO}_2$ catalyst [J]. *J Natur Gas Chem*, 2012, **21**(1): 49-55.

[15] Dai H X, Liu Y W, Ng C F, et al. The performances and characterization of BaO- and BaX_2 ($X=\text{F, Cl, and Br}$)-promoted Y_2O_3 catalysts for the selective oxidation of ethane to ethane [J]. *J Catal*, 1999, **187**(1): 59-76.

[16] Zhi-chen Jiang, Chang-jing Yu, Xue-ping Fang, et al. Oxide/support interaction and surface reconstruction in the $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ system [J]. *J Phys Chem*, 1993, **97**(49): 12870-12875.

[17] Kang M, Park E D, Kim J M, et al. Manganese oxide catalysts for NO_x reduction with NH_3 at low temperatures [J]. *Appl Catal A*, 2007, **327**(2): 261-269.

[18] Zhonglai Wang, Long Chen, Guojun Zou, et al. A novel $\text{BaCl}_2\text{-TiO}_2\text{-SnO}_2$ catalyst for the oxidative dehydrogenation of ethane [J]. *Catal Commun*, 2012, **25**: 45-49.

[19] Machocki A, Jezior R. Oxidative coupling of methane over a sodium-calcium oxide catalyst modified with chlo-

ride ions [J]. *Chem Eng J*, 2008, **137**(3): 643–652.

Catalytic Performance of $M\text{Cl}_2$ - TiO_2 - SnO_2 ($M=\text{Mg}$, Ca , Sr , Ba) Catalysts for Oxidative Coupling of Methane

WANG Zhong-lai^{1,2}, CHEN Long¹, LUO Xu^{1,2}, ZOU Guo-jun¹, GAO Run-xiong¹,
CHOU Ling-jun^{1*}, WANG Xiao-lai^{1*}

- (1. *State Key Laboratory for Oxo Synthesis and Selective Oxidation, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China;*
2. *University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

Abstract: The performance of $M\text{Cl}_2$ - TiO_2 - SnO_2 ($M=\text{Mg}$, Ca , Sr , Ba) catalysts in oxidative coupling of methane reaction has been investigated. The catalysts were prepared by grinding method, and characterized by BET, XRD, XPS and CO_2 -TPD, respectively. The distribution of surface basicity strength is varied with the changing of M^{2+} in the catalysts. The more weak basic sites on catalyst surface are crucial for the activation of methane; while the strong basic sites bring the loss of active sites on catalyst surface. In addition, although the basic site can prompt the conversion of methane, it can also bring the deep oxidative of ethylene. The lattice oxygen is selective to ethylene product generation, and the selectivity to ethylene increase with increasing relative concentration of surface lattice oxygen.

Key words: oxidative coupling of methane; $M\text{Cl}_2$ - TiO_2 - SnO_2 ($M=\text{Mg}$, Ca , Sr , Ba) catalysts; catalyst basicity; ethylene