

Li-Mn/WO₃/TiO₂ 固体酸催化剂的制备及其 甲烷氧化偶联催化性能研究

程 飞^{1,2}, 杨 建^{1*}, 闫 亮¹, 赵 军¹, 赵华华¹, 宋焕玲¹, 丑凌军^{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. 潍坊市市政公用事业服务中心, 山东 潍坊 261000)

摘要: Li-Mn/WO₃/TiO₂ 催化剂具有良好的低温 OCM 催化性能, 采用浸渍法制备 Li-Mn/WO₃/TiO₂ 催化剂, 并详细考察 WO₃ 对催化剂物理化学性质及催化性能的影响. 利用 X 射线衍射 (XRD)、CO₂ 程序升温脱附 (CO₂-TPD)、O₂ 程序升温脱附 (O₂-TPD)、H₂ 程序升温还原 (H₂-TPR)、拉曼光谱 (Raman) 和 X 射线光电子能谱 (XPS) 等表征技术对催化剂进行了研究, 发现 WO₃ 的添加提高了 C₂ 选择性, 并有效抑制了深度氧化. XRD 与 CO₂-TPD 结果表明, WO₃ 的添加不仅有利于金红石型 TiO₂ 的形成而且能够中和催化剂表面的强碱位, 从而抑制了深度氧化反应. O₂-TPD 和 H₂-TPR 结果表明, WO₃ 的添加降低了晶格氧 (O²⁻) 移动性, 进而提高了反应的 C₂ 选择性. 此外, WO₃ 的添加促使了低温氧化偶联活性物种 MnTiO₃ 的形成并提高了活性物种的分散性, 因此提高了催化剂甲烷氧化偶联的反应活性和选择性. 所有 Li-Mn/x%WO₃/TiO₂ 催化剂中, Li-Mn/5%WO₃/TiO₂ 催化剂显示出最佳的 OCM 反应性能. 在 750 °C, CH₄ : O₂ : N₂ = 10 : 4 : 5, GHSV = 2280 mL · g⁻¹ · h⁻¹ 条件下, 最高的 C₂ 产物收率可达 16.3%.

关键词: OCM; C₂ 选择性; WO₃; 强碱位

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

DOI: 10.16084/j.issn1001-3555.2022.02.002

甲烷氧化偶联制乙烯、乙烷 (OCM) 是天然气综合利用实现替代石油裂解路线的一个重要发展方向, 具有重要的学术研究意义和潜在的工业应用价值. 自上世纪 80 年代首次报道以来, 经过数十年的研究, 发展出了种类繁多的催化剂, 形成了非常庞杂的催化剂体系, 开发了超过 2000 种 OCM 催化剂. 甲烷氧化偶联的催化剂按其组成特征分为碱金属或碱土金属氧化物催化剂、过渡金属氧化物催化剂、稀土金属氧化物催化剂和复合金属氧化物催化剂^[1-7].

大量的实验表明, 催化剂表面的碱性与甲烷氧化偶联的反应性能密切相关, 碱性越大, 相应的 CH₄ 转化率和 C₂ 选择性越好^[8-11]. 但也有研究发现催化剂表面过多的强碱位会造成反应产物深度氧化, 甚至 CO₂ 中毒失活^[12-13]. 适当地减少甲烷氧化偶联催化剂的表面强碱性位点对其催化反应是有利的, 如固体酸 6%SO₄²⁻/ZrO₂ 负载锂的催化剂,

6%SO₄²⁻/ZrO₂ 减少了催化剂的碱性位点, 得到的催化剂甲烷偶联性能较好^[14]. 甲烷氧化偶联是高温放热反应, SO₄²⁻ 在高温反应中易流失, Li/6%SO₄²⁻/ZrO₂ 催化剂容易失活. 固体酸 WO₃/TiO₂ 是一种常见的固体酸载体, 在高温条件下结构稳定^[15]. 而 W 和 Ti 已经被证明在甲烷氧化偶联反应中具有促进作用^[16]. 固体酸催化剂被广泛应用于催化领域, 但固体酸作为载体或催化剂用于选择性氧化反应的研究较少.

在深入理解甲烷氧化偶联反应机理的基础上, 设计制备了一系列固体酸 WO₃/TiO₂ 负载锂锰 (Li-Mn/WO₃/TiO₂) 催化剂. Li-Mn/WO₃/TiO₂ 催化剂具有优异的甲烷氧化偶联催化性能, 能够在较低温度下获得很好的甲烷氧化偶联反应活性. 通过 XRD、NH₃-TPD、O₂-TPD、CO₂-TPD、H₂-TPR、Raman 和 XPS 等方法表征了催化剂的结构和物理化学性能, 并对其甲烷氧化偶联反应催化性能进行了考察.

收稿日期: 2021-11-17; 修回日期: 2022-01-21.

基金项目: 国家自然科学基金 (No. 92045301) (This work was supported by a grant from the National Natural Science Foundation of China (No. 92045301)).

作者简介: 程飞 (1988-), 男, 博士, 工程师, 多相催化方向, E-mail: qdkjdxfeifei123@163.com (CHENG Fei (1988-), PhD, Engineer. E-mail: qdkjdxfeifei123@163.com).

* 通讯联系人, E-mail: ljchou@licp.cas.cn.

1 实验部分

1.1 催化剂制备

将计算量的偏钨酸铵溶解于去离子水中, 加入 TiO_2 载体进行超声分散 20 min, 之后在 80 °C 下搅拌蒸干溶液, 于 800 °C 焙烧 180 min 后, 研磨成粉末备用. 标记为 $x\%\text{WO}_3/\text{TiO}_2$, 其中 x 为 WO_3 所占催化剂的质量百分数.

将计算量的 LiNO_3 和 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 溶于适量的去离子水中, 浸渍固体酸 WO_3/TiO_2 载体, 得到的浸渍物在 80 °C 下搅拌烘干, 然后将烘干物研磨成粉末, 在 400 °C 下焙烧 60 min, 继而升高到 800 °C 下焙烧 120 min 制得 $\text{Li-Mn}/x\%\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂 ($\text{Li} : \text{Mn} : \text{Ti} = 2 : 1 : 17.2$, mol), 粉碎压片后筛取粒径 0.450~0.280 mm 的催化剂备用. 用金红石型 TiO_2 代替固体酸 WO_3/TiO_2 载体按上述步骤制备 $\text{Li-Mn}/\text{TiO}_2$ (R) 对比催化剂.

1.2 催化剂评价

将 1.0 g $\text{Li-Mn}/x\%\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂 (0.450~0.280 mm) 装入微型固定床石英反应器 (i.d. 10 mm) 中. 甲烷氧化偶联反应开始前, 先向反应管中通入氧氮混合气 ($\text{O}_2 : \text{N}_2 = 4 : 5$, GHSV = $540 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$), 以 10 °C/min 的速率升温至反应温度 750 °C 后, 通入甲烷、氧气、氮气的混合气 ($\text{N}_2 : \text{CH}_4 : \text{O}_2 = 5 : 10 : 4$, GHSV = $2280 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) 进行反应. 反应温度由平行置于反应管外壁的热电偶控制. 甲烷氧化偶联反应稳定 30 min 以上后, 产物由气相色谱仪 (GC 2018, 岛津) 进行在线监测与分析.

1.3 催化剂表征

催化剂的比表面积由 Autosorb-iQ 比表面仪测定. 样品在 200 °C 抽真空环境中脱气 120 min, 以高纯氮气为吸附质, 液氮温度 (-196 °C) 下进行吸附测量, 采用 BET 方法计算比表面积.

XRD 分析在 PANalytical 公司的 X'Pert PRO 多功能衍射仪上进行, 采用 $\text{Cu K}\alpha$ 辐射源 ($\lambda = 0.15418 \text{ nm}$), 电流 40 mA, 电压 40 kV, 扫描范围 2θ 为 10°~80°.

XPS 表征采用 ESCALAB250xi 型 X 射线光电子能谱仪, 激发源为 300 W $\text{Mg K}\alpha$ 射线. C 1s 峰结合能 284.6 eV 作为标准, 用于分析催化剂表面的组成.

CO_2 -TPD、 O_2 -TPD、 H_2 -TPR 和 NH_3 -TPD 的测试均在 Quantachrome 公司 ChemBET Pulsar 型全自动程序升温化学吸附仪上进行, 具体步骤如下:

CO_2 -TPD: 100 mg 催化剂样品预先在 300 °C 下用氦气 ($30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) 处理 60 min 除去催化剂表面的吸附杂质和水分, 之后冷却至室温, 在 CO_2 气氛 ($30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) 中吸附 60 min. 吸附完成后切换为氦气 ($30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) 吹扫 20 min 脱去催化剂表面上物理吸附的 CO_2 , 最后以 $25 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速率, 升温至 950 °C, 采用 TCD (热导池检测器) 检测, 软件在线记录 CO_2 随温度上升的脱附曲线.

O_2 -TPD: 100 mg 催化剂样品预先在 500 °C 下用氦气 ($30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) 处理 60 min 除去催化剂表面的吸附杂质和水分, 然后冷却至室温, 在 O_2 气氛 ($30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) 中吸附 60 min. 吸附完成后切换氦气 ($30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) 吹扫 20 min 脱去催化剂表面上物理吸附的 O_2 , 最后以 $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温速率, 升温至 950 °C, 采用 TCD (热导池检测器) 检测, 软件在线记录 O_2 随温度上升的脱附曲线.

H_2 -TPR: 15 mg 催化剂样品预先在 500 °C 下用氦气 ($30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) 处理 60 min 除去催化剂表面的吸附杂质和水分, 然后冷却至 40 °C, 切换为 10% H_2/Ar 混合气 ($30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) 吹扫 30 min, 最后以 $30 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温速率, 在 H_2/Ar 混合气氛中升温至 900 °C, 采用 TCD (热导池检测器) 检测, 软件在线记录 H_2 随温度上升的变化曲线.

NH_3 -TPD: 100 mg 催化剂样品预先在 500 °C 下用氦气 ($30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) 处理 60 min 除去催化剂表面的吸附杂质和水分, 然后冷却至 100 °C, 切换为 10% NH_3/He 混合气 ($30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) 吹扫 20 min, 最后以 $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温速率升温至 600 °C, 采用 LC-D200M 型质谱检测器 (MS, TILON) 检测 $m/e = 16$ 离子随温度变化曲线.

拉曼光谱的测试使用美国 Thermo Fisher Scientific 显微拉曼光谱仪 (ESCALAB250xi), 激发源为 $\text{Mg K}\alpha$ 射线, 检测波长为 532 nm 可见光, 扫描范围为 0~1300 cm^{-1} .

2 结果与讨论

2.1 甲烷氧化偶联反应结果

表 1 详细列出了不同 WO_3 含量的 $\text{Li-Mn}/x\%\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂的甲烷氧化偶联反应结果. 结果显示, 不含 WO_3 的 $\text{Li-Mn}/\text{TiO}_2$ 和 $\text{Li-Mn}/\text{TiO}_2$ (R) 表现出较高的甲烷活化性能 (CH_4 转化率 20.3%), 然而其 C_2 选择性较低且 CO_2 选择性高达 70% 以上. 添加 WO_3 明显提高了甲烷氧化偶联反应的催化性

表 1 Li-Mn/x%WO₃/TiO₂ 催化剂甲烷氧化偶联反应结果

Table 1 The performance of OCM reaction over different catalysts

Catalyst	S_{BET} /(m ² ·g ⁻¹)	Conv.	Selectivity				Yield	
		/%	/%				/%	
		CH ₄	C ₂	C ₂ H ₄	CO ₂	CO	C ₂	C ₂ H ₄
Li-Mn/TiO ₂	7.8	20.3	20.7	8.7	73.9	3.3	4.2	1.8
Li-Mn/TiO ₂ (R)	2.8	20.3	19.4	7.5	72.8	6.2	3.9	1.5
Li-Mn/5%WO ₃ /TiO ₂	4.1	28.1	58.0	36.6	25.6	14.9	16.3	10.3
Li-Mn/8%WO ₃ /TiO ₂	4.1	21.3	63.7	35.9	23.1	12.3	13.6	7.7
Li-Mn/10%WO ₃ /TiO ₂	4.5	20.5	64.6	35.8	21.7	13.1	13.2	7.3
Li-Mn/12%WO ₃ /TiO ₂	3.5	14.5	60.2	26.2	27.5	10.7	8.7	3.8

Reaction conditions: 750 °C, CH₄ : O₂ : N₂= 10 : 4 : 5, GHSV = 2280 mL·g⁻¹·h⁻¹, 1.0 g catalyst

能, C₂选择性和C₂H₄选择性明显得到提高, 深度氧化产物CO₂选择性下降. 此外, 随着WO₃的含量从5%增加到10%(质量分数), 催化剂的C₂选择性不断增加, 而CH₄转化率和C₂产率呈下降的趋势. 进一步增加WO₃的含量, 即当WO₃的含量为12%(质量分数)时, CH₄转化率急剧下降且C₂选择性和C₂H₄选择性也同时降低, 这表明过多的WO₃对甲烷氧化偶联反应是不利的. 上述实验结果表明最佳的WO₃的含量为5%(质量分数), Li-Mn/5%WO₃/TiO₂催化剂上最高的C₂产物收率约为16.3%.

为了进一步探究不同WO₃含量Li-Mn/x%WO₃/TiO₂催化剂的物理性质对其反应性能的影响, 对其进行了N₂吸脱附测试, BET比表面积结果如表1所示. 与不含WO₃的Li-Mn/TiO₂相比Li-Mn/WO₃/TiO₂催化剂的比表面积明显降低, 表明WO₃的添加会造成催化剂结构的转变, 与XRD结果相一致. Li-Mn/WO₃/TiO₂催化剂的比表面积随WO₃含量增加几乎不变, 而且比表面积均较小, 由此可知, 对于Li-Mn/WO₃/TiO₂催化剂, WO₃对比表面积的影响并不是决定其甲烷氧化偶联性能的重要因素.

催化剂的稳定性是评价其应用前景的一个关键指标. 为此, 我们进行了Li-Mn/5%WO₃/TiO₂催化剂在较优反应条件下100 h的稳定性考察, 结果如图1所示. 在100 h反应过程中, CH₄转化率略有下降而C₂选择性则略有升高, C₂收率基本保持不变, 这表明该催化剂具有良好的稳定性.

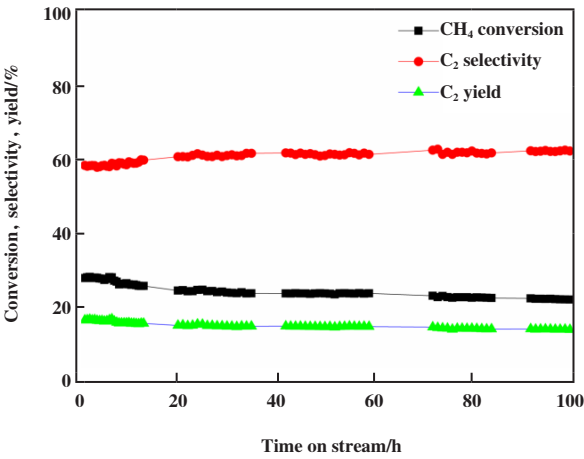


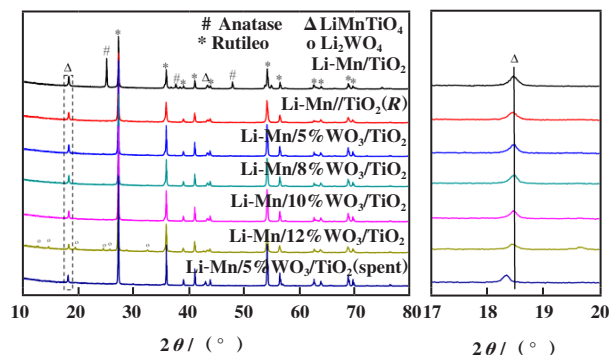
图 1 Li-Mn/5%WO₃/TiO₂ 催化剂 100 h 稳定性研究

Fig.1 Long term stability test over Li-Mn/5%WO₃/TiO₂ catalyst

Reaction conditions: 750 °C, CH₄ : O₂ : N₂= 10 : 4 : 5,
GHSV = 2280 mL·g⁻¹·h⁻¹, 1 g catalyst

2.2 催化剂的表征结果

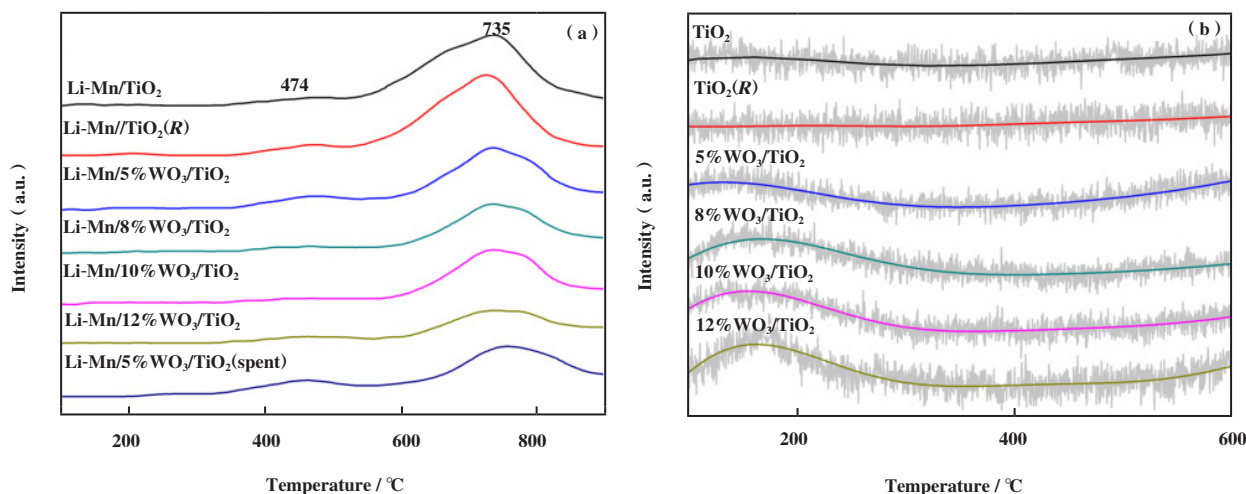
图 2 是 Li-Mn/x%WO₃/TiO₂ 系列催化剂的 XRD 谱图. 从图中可以看出, Li-Mn/WO₃/TiO₂ 催化剂均形成了金红石相 TiO₂ (JCPDS No.89-4920) 和 LiMnTiO₄ (JCPDS No.40-0975) 结构. 与 Li-Mn/WO₃/TiO₂ 的催化剂相比, 未添加 WO₃ 的 Li-Mn/TiO₂ 催化剂存在锐钛矿相 TiO₂ (JCPDS No.89-4921), 说明 WO₃ 的添加能够促使金红石型 TiO₂ 的形成. 锐

图2 Li-Mn/ $x\%$ WO₃/TiO₂催化剂的XRD表征图Fig.2 XRD patterns of Li-Mn/ $x\%$ WO₃/TiO₂ catalysts

钛矿的禁带宽度为3.2 eV, 金红石禁带宽度为3.0 eV, 锐钛矿型较大的禁带宽度使其电子空穴对具有更正或更负的电位, 因而锐钛矿型TiO₂具有更强的氧化能力, 更易造成甲烷氧化偶联反应的深度氧化^[17-18]. 但是Li-Mn/TiO₂和Li-Mn/TiO₂(R)具有相同反应性能, 表明TiO₂晶型的转变不是影响催化剂反应性能的唯一因素. 随着WO₃的含量增加, TiO₂晶型的特征衍射峰 2θ 角并没有发生偏移, 说明W并未掺杂到TiO₂的骨架中^[19-20]. 对于Li-Mn/12%WO₃/TiO₂催

化剂, 虽然也存在LiMnTiO₄物相, 但需要注意的是与Li-Mn/(0~10)%WO₃/TiO₂相比, LiMnTiO₄峰强度变弱, 且出现一个新的物相Li₂WO₄(JCPDS No.71-1735), Li₂WO₄的形成对催化剂的性能是不利的, 会造成催化剂甲烷氧化偶联活性的降低^[21], 这与实验结果(表1)相符. 反应后的Li-Mn/5%WO₃/TiO₂催化剂所表现出的晶相与新鲜Li-Mn/5%WO₃/TiO₂催化剂基本相同, 表明Li-Mn/WO₃/TiO₂催化剂结构稳定性良好. 对比所有新鲜的Li-Mn/ $x\%$ WO₃/TiO₂催化剂, 发现LiMnTiO₄的特征衍射峰($2\theta = 18.5^\circ$)没有发生偏移, 这表明WO₃添加没有改变Mn的价态, 而反应后的Li-Mn/5%WO₃/TiO₂催化剂的LiMnTiO₄的特征衍射峰($2\theta = 18.5^\circ$)向低角度偏移, 晶胞扩张, 这表明高价态Mn离子($\text{Mn}^{2+}(R = 0.0067 \text{ nm}) > \text{Mn}^{3+}(R = 0.0058 \text{ nm}) > \text{Mn}^{4+}(R = 0.0053 \text{ nm})$)在反应过程中被还原. 此结果与Hou等^[22]关于Mn/Na₂WO₄/SiO₂甲烷氧化偶联反应后Mn发生还原的研究结论一致.

采用CO₂-TPD对Li-Mn/ $x\%$ WO₃/TiO₂催化剂表面碱性吸附位进行了测试, 其结果如图3a所示. 一般认为, 位置在300~600 °C的CO₂脱附峰归属为中等强度碱性吸附位, 而在600 °C以上的CO₂脱附峰

图3 (a) Li-Mn/ $x\%$ WO₃/TiO₂催化剂的CO₂-TPD图谱及(b) $x\%$ WO₃/TiO₂的NH₃-TPD图谱Fig.3 CO₂-TPD patterns (a) of Li-Mn/ $x\%$ WO₃/TiO₂ catalysts and NH₃-TPD patterns (b) of $x\%$ WO₃/TiO₂

则归属为强碱性吸附位^[23]. 比较不同WO₃含量催化剂的CO₂-TPD曲线可以看到, 随着WO₃含量的增加, 催化剂表面的强碱性吸附位明显减少. 如NH₃-TPD(图3b)所示, 随着WO₃含量的增加, $x\%$ WO₃/TiO₂载体的表面酸性吸附位增加, 表明WO₃的添加能够在

催化剂表面产生酸性, 从而中和强碱性位. 由上述实验结果可知, 固体酸WO₃/TiO₂载体有利于减少Li-Mn/WO₃/TiO₂催化剂的表面强碱性位, 强碱性位是活化CH₄的活性位点, 强碱位越多CH₄转化率越高, 而降低催化剂表面的强碱位能够抑制甲烷的深度氧

化从而提高C₂烃选择性^[24],这也就很好地解释了随着WO₃含量的增加,CH₄转化率降低,C₂烃选择性提高的原因.对比Li-Mn/TiO₂和Li-Mn/TiO₂(R),发现Li-Mn/TiO₂(R)拥有更多的强碱位,结合催化剂评价反应结果(表1)和XRD分析结果,可以推断出,适当的强碱位是决定催化剂甲烷氧化偶联反应性能的一个关键因素.经历100 h甲烷氧化偶联反应后, Li-Mn/5%WO₃/TiO₂ 催化剂的强碱位略有降低,结合稳定性实验的结果,进一步证实了适当的强碱位是催化剂具有优异反应性能的重要条件.

对于选择性氧化反应,催化剂表面氧的状态对反应性能有着至关重要的影响,通过O₂-TPD对Li-Mn/x%WO₃/TiO₂ 催化剂表面氧化物特性进行了研究.如图4所示,所有Li-Mn/x%WO₃/TiO₂ 催化剂表面都仅有一个明显的大于600℃的晶格氧脱附峰^[25].不含WO₃的Li-Mn/TiO₂和Li-Mn/TiO₂(R)表现出几乎相同的氧脱附峰,表明载体TiO₂的晶

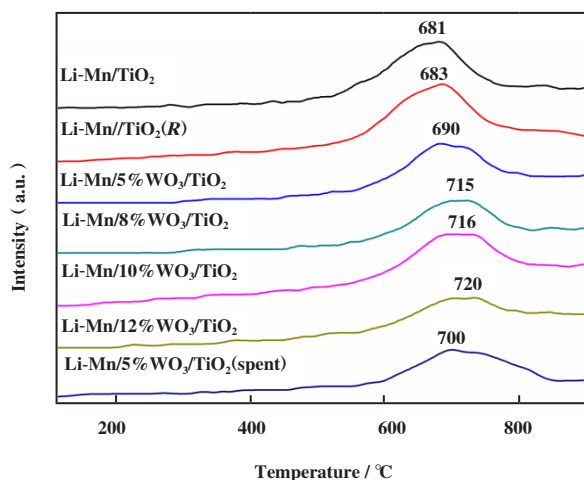


图4 Li-Mn/x%WO₃/TiO₂ 催化剂的O₂-TPD

Fig.4 O₂-TPD patterns of Li-Mn/x% WO₃/TiO₂ catalysts

型对氧的吸脱附影响较小.随着WO₃含量的增加,脱附峰向高温移动,表明晶格氧的移动性降低.结合表1催化剂的评价结果可以看出,除Li-Mn/12%WO₃/TiO₂ 催化剂性能突然降低外,CH₄转化率的高低与催化剂表面晶格氧的移动性次序一致,而C₂选择性与晶格氧的移动性次序相反,由此可以说明,晶格氧的移动性降低有利于C₂选择性的提高而不利于CH₄的活化.结合稳定性实验的结果,经100 h甲烷氧化偶联反应后的Li-Mn/5%WO₃/TiO₂ 催化剂的晶格氧的移动性也略有降低,进一步证实了

上述结果.

利用H₂-TPR表征对Li-Mn/x%WO₃/TiO₂ 催化剂的氧化还原特性进行了研究分析,结果如图5所示.不含WO₃的Li-Mn/TiO₂和Li-Mn/TiO₂(R)表现出几

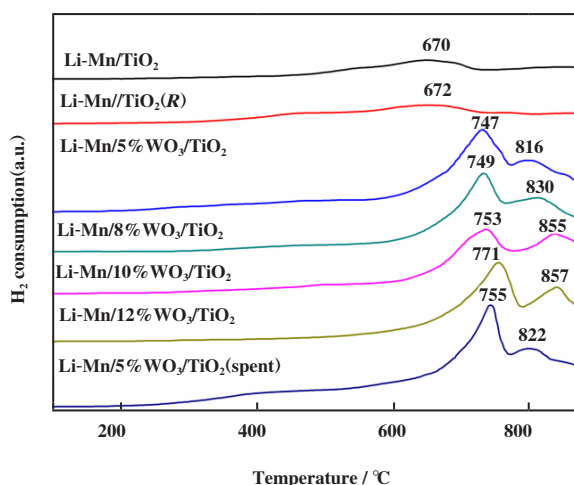
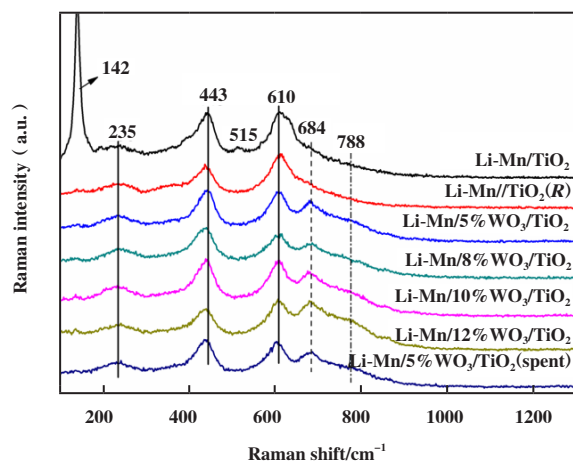


图5 Li-Mn/x%WO₃/TiO₂ 催化剂的H₂-TPR图

Fig.5 H₂-TPR patterns of Li-Mn/x%WO₃/TiO₂ catalysts

乎相同的Mn还原峰(600~750℃),表明TiO₂的晶型对Mn的还原影响较小. Li-Mn/WO₃/TiO₂ 催化剂在H₂-TPR测试中均在670~790℃和790~900℃出现还原峰,670~790℃之间的还原峰可以归属为Mn的氧化物还原峰,而790~900℃之间的还原峰归属为Mn和W氧化物的还原峰或者是W氧化物的还原峰^[26-29]. Mn和W氧化物的还原温度都较高,这可能是高度分散的Mn和W氧化物与TiO₂载体之间的强相互作用造成的.随着WO₃含量的增加,Mn和W氧化物的还原峰向高温移动,表明晶格氧的移动性降低^[30-34].经100 h反应后的Li-Mn/5%WO₃/TiO₂ 催化剂的晶格氧的移动性略有降低,这一规律与O₂-TPD显示的结果相一致.

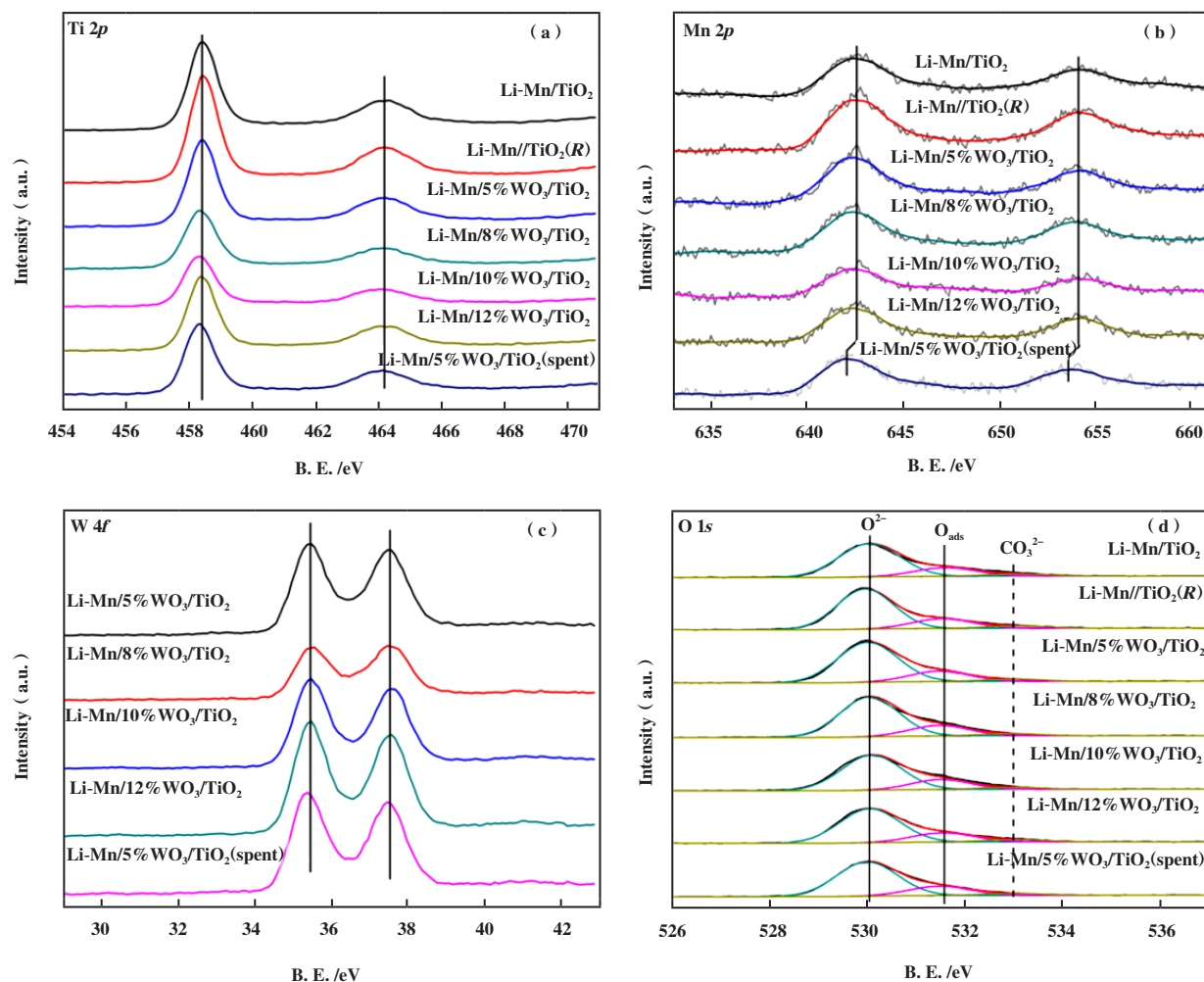
Raman光谱是一种探测样品表面信息的表征技术,可用于表面物相晶体结构和表面物相组成的定性分析.图6为Li-Mn/x%WO₃/TiO₂ 催化剂的Raman表征结果,142和515 cm⁻¹谱峰为锐钛矿型TiO₂的峰,而238、443和610 cm⁻¹谱峰归属为金红石型TiO₂的Raman峰.从图中可以看出,未添加WO₃的Li-Mn/TiO₂ 催化剂存在锐钛矿型TiO₂,说明WO₃的添加能够促进锐钛矿型TiO₂向金红石型TiO₂转变,这一现象与XRD的结果相一致.对于Li-Mn/WO₃/TiO₂ 催化剂,其表面除金红石型TiO₂信

图6 Li-Mn/ $x\%$ WO₃/TiO₂ 催化剂的Raman谱图Fig.6 Raman spectra of Li-Mn/ $x\%$ WO₃/TiO₂ catalysts

号以外还检测到了较强的MnTiO₃(684 cm⁻¹)信号, 而Li-Mn/TiO₂和Li-Mn/TiO₂(R)未出现MnTiO₃的峰,

可能是由于WO₃的添加促使了MnTiO₃的生成. MnTiO₃是一种低温氧化偶联活性物种, 能够提高催化剂的低温甲烷氧化偶联性能^[35]. 因此, 结合催化剂评价反应结果(表1)和Raman表征结果, 表面MnTiO₃的“有无”与其甲烷氧化偶联反应性能“高低”相一致, 为WO₃的添加促使了MnTiO₃的生成从而提高了催化剂的低温催化性能提供了直接有力的支持. 100 h反应后的Li-Mn/5%WO₃/TiO₂催化剂的Raman谱图与新鲜Li-Mn/5%WO₃/TiO₂催化剂基本相同, 这也表明Li-Mn/WO₃/TiO₂催化剂具有良好的高温结构稳定性.

为了进一步研究催化剂表面各元素的化学状态, 对Li-Mn/ $x\%$ WO₃/TiO₂催化剂进行了XPS表征, 如图7所示. 随着WO₃含量的增加, Li-Mn/ $x\%$ WO₃/TiO₂催化剂表面元素如Mn、W和Ti的结合能值(BE)未发现明显的化学位移, 这表明WO₃含量变

图7 Li-Mn/ $x\%$ WO₃/TiO₂ 催化剂的XPS表征图Fig.7 XPS spectra for Ti 2p, Mn 2p, W 4f and O 1s for Li-Mn/ $x\%$ WO₃/TiO₂ catalysts

化没有对催化剂表面 Mn、W 和 Ti 元素的电子状态产生影响, 催化剂表面 Mn、W 和 Ti 元素的价态未发生变化. 此外, Li-Mn/x%WO₃/TiO₂ 催化剂的 O 1s 分峰也没有随 WO₃ 含量变化而明显变化, 说明 WO₃ 并没有改变催化剂表面的氧化物相对含量, 未对催化剂的性能造成影响. 经 100 h 甲烷氧化偶联反应后, Li-Mn/5%WO₃/TiO₂ 催化剂的 Mn 2p_{2/3} 峰向低 BE 方向位移了 0.4 eV, 表明 Mn 氧化物在甲烷氧化偶联反应过程中被部分还原, 与 XRD 的分析结论一致.

3 结论

采用浸渍法制备了一系列不同 WO₃ 含量的 Li-Mn/x%WO₃/TiO₂ 催化剂, 通过多种表征手段研究了催化剂的物理化学性质, 并探究了其甲烷氧化偶联反应性能之间的关系, 得到以下结论:

(1) 添加 WO₃ 能显著地提高 CH₄ 转化率、C₂ 选择性和收率, 抑制深度氧化反应的发生. 在所有 Li-Mn/x%WO₃/TiO₂ 催化剂中, Li-Mn/5%WO₃/TiO₂ 催化剂显示出最佳的 OCM 反应性能, 在 750 °C, CH₄ : O₂ : N₂ = 10 : 4 : 5, GHSV = 2280 mL · g⁻¹ · h⁻¹ 条件下, 可得到最高 16.3% 的 C₂ 产物收率.

(2) WO₃ 的添加不仅促进锐钛矿型 TiO₂ 向金红石型 TiO₂ 转变而且能够减少催化剂表面的强碱位, 从而提高催化剂甲烷氧化偶联反应的 C₂ 选择性. 催化剂的 BET 表面积均很小且相差不大, 不是影响催化活性的主要因素.

(3) 随着 WO₃ 的添加量的增加, 催化剂表面晶格氧的移动性也随之降低, 有利于 C₂ 选择性的提高. 然而, 表面晶格氧的移动性降低不利于 CH₄ 的活化, 导致催化剂 CH₄ 转化率降低. Raman 结果表明, WO₃ 的添加促进了低温氧化偶联活性物种 MnTiO₃ 的产生, 从而提升了催化剂的甲烷氧化偶联反应性能.

参考文献:

- [1] Lee J S, Oyama S T. Oxidative coupling of methane to higher hydrocarbons[J]. *Catal Rev*, 1988, **30**(2): 249–280.
- [2] Lunsford J H. The catalytic conversion of methane to higher hydrocarbons[J]. *Catal Today*, 1990, **6**: 235–259.
- [3] Machocki A, Jezior R. Oxidative coupling of methane over a sodium-calcium oxide catalyst modified with chloride ions[J]. *Chem Eng J*, 2008, **137**(3): 643–652.
- [4] Park J H, Lee D W, Im S W, et al. Oxidative coupling of methane using non-stoichiometric lead hydroxyapatite catalyst mixtures[J]. *Fuel*, 2012, **94**(1): 433–439.
- [5] Uzunoglu C, Leba A, Yildirim R. Oxidative coupling of methane over Mn-Na₂WO₄ catalyst supported by monolithic SiO₂ [J]. *Appl Catal A*, 2017, **547**: 22–29.
- [6] Wang Zhong-lai(王仲来), Chen Long(陈龙), Luo Xu(雒旭), et al. Catalytic performance of MCl₂-TiO₂-SnO₂ (M=Mg, Ca, Sr, Ba) catalysts for oxidative coupling of methane(MCl₂-TiO₂-SnO₂ (M=Mg, Ca, Sr, Ba) 催化剂甲烷氧化偶联反应性能的研究)[J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2013, **27**(2): 152–158.
- [7] Parishan S, Nowicka E, Fleischer V, et al. Investigation into consecutive reactions of ethane and ethene under the OCM reaction conditions over Mn_xO_y-Na₂WO₄/SiO₂ catalyst[J]. *Catal Lett*, 2018, **148**(6): 1659–1675.
- [8] Zavvalova U, Holena M, Schlögl R, et al. Statistical analysis of past catalytic data on oxidative methane coupling for new insights into the composition of high-performance catalysts[J]. *ChemCatChem*, 2011, **3**(12): 1935–1947.
- [9] Papa F, Luminata P, Osiceanu P, et al. Acid-base properties of the active sites responsible for C₂₊ and CO₂ formation over MO-Sm₂O₃ (M = Zn, Mg, Ca and Sr) mixed oxides in OCM reaction[J]. *J Mol Catal A*, 2011, **346** (1/2): 46–54.
- [10] Jeon W, Lee J Y, Lee M, et al. Oxidative coupling of methane to C₂ hydrocarbons on the Mg-Ti mixed oxide-supported catalysts at the lower reaction temperature: Role of surface oxygen atoms[J]. *Appl Catal A*, 2013, **464/465**: 68–77.
- [11] Cong L, Zhao Y H, Li S G. Sr-doping effects on La₂O₃ catalyst for oxidative coupling of methane[J]. *Chin J Catal*, 2017, **38**(5): 899–907.
- [12] Jiang Z C, Yu C J, Fang X P, et al. Oxide/support interaction and surface reconstruction in the sodium tungstate(Na₂WO₄)/silica system[J]. *J Phys Chem*, 1993, **97**(49): 12870–12877.
- [13] Kus S, Otremba M, Taniewski M. The catalytic performance in oxidative coupling of methane and the surface basicity of La₂O₃, Nd₂O₃, ZrO₂ and Nb₂O₅ [J]. *Fuel*, 2003, **82**(11): 1331–1338.
- [14] Murata K, Hayakawa T, Fujita K. Excellent effect of lithium-doped sulfated zirconia catalysts for oxidative coupling of methane to give ethene and ethane[J]. *Chem Commun*, 1997, **2**: 221–222.

- [15] Khan H, Rigamonti M G, Patience G S, *et al.* Spray dried TiO_2/WO_3 heterostructure for photocatalytic applications with residual activity in the dark[J]. *Appl Catal B*, 2018, **226**: 311–323.
- [16] Shubin A, Zilberberg I, Ismagilov I, *et al.* Hydrogen abstraction from methane on cristobalite supported W and Mn-oxo complexes: A DFT study[J]. *Mol Catal*, 2018, **445**: 307–315.
- [17] Martínez-Huerta M V, Fierro J L G, Banares M A. Monitoring the states of vanadium oxide during the transformation of TiO_2 anatase-to-rutile under reactive environments: H_2 reduction and oxidative dehydrogenation of ethane[J]. *Catal Commun*, 2009, **11**(1): 15–19.
- [18] Wachs I E, Saleh R Y, Chan S S, *et al.* The interaction of vanadium pentoxide with titania (anatase): Part I. Effect on *o*-xylene oxidation to phthalic anhydride[J]. *Appl Catal*, 1985, **15**(2): 339–348.
- [19] Tobaldi D M, Pullar R C, Gualtieri A F, *et al.* Phase composition, crystal structure and microstructure of silver and tungsten doped TiO_2 nanopowders with tuneable photochromic behavior[J]. *Acta Mater*, 2013, **61**(15): 5571–5585.
- [20] Wu D X, Yin Z L, Chen Q Y, *et al.* Research on visible light photocatalytic performance of tungsten doped TiO_2 [J]. *Adv Mater Res*, 2011, **236/238**: 399–402.
- [21] Ji S F, Xiao T C, Li S B, *et al.* Surface WO_4 tetrahedron: The essence of the oxidative coupling of methane over M-W-Mn/ SiO_2 catalysts[J]. *J Catal*, 2003, **220**(1): 47–56.
- [22] Song J J, Sun Y N, Ba R B, *et al.* Monodisperse Sr- La_2O_3 hybrid nanofibers for oxidative coupling of methane to synthesize C_2 hydrocarbons[J]. *Nanoscale*, 2015, **7**: 2260–2264.
- [23] Chu C Q, Zhao Y H, Li S G, *et al.* Correlation between the acid-base properties of the La_2O_3 catalyst and its methane reactivity[J]. *PhysChemChemPhys*, 2016, **18**(24): 16509–16517.
- [24] Wang X, Liu D, Li J, *et al.* Clean synthesis of $\text{Cu}_2\text{O}@ \text{CeO}_2\text{core@shellnanocubes}$ with highly active interface [J]. *NPG Asia Mater*, 2015, **7**(1): 7–19.
- [25] Fleischer V, Steuer R, Parishan S, *et al.* Investigation of the surface reaction network of the oxidative coupling of methane over $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{Mn}/\text{SiO}_2$ catalyst by temperature programmed and dynamic experiments[J]. *J Catal*, 2016, **341**: 91–103.
- [26] Palermo A, Vazquez J P H, Lee A F, *et al.* Critical influence of the amorphous silica-to-cristobalite phase transition on the performance of $\text{Mn}/\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ catalysts for the oxidative coupling of methane[J]. *J Catal*, 1998, **177**(2): 259–266.
- [27] Shahri S M K, Alavi S M. Kinetic studies of the oxidative coupling of methane over the $\text{Mn}/\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ catalyst [J]. *J Nat Gas Chem*, 2009, **18**(1): 25–34.
- [28] Jiang Z C, Gong H, Li S B. Methane activation over $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ catalyst and oxygen spillover[J]. *Stud Surf Sci Catal*, 1997, **112**: 481–490.
- [29] Lomonosov V I, Gordienko Y A, Sinev M Y, *et al.* Thermochemical properties of the lattice oxygen in W, Mn-Containing mixed oxide catalysts for the oxidative coupling of methane[J]. *Russ J Phys Chem A*, 2018, **92**(3): 430–437.
- [30] Xiang X M, Zhao H H, Yang J, *et al.* Nickel based mesoporous silica-ceria-zirconia composite for carbon dioxide reforming of methane[J]. *Appl Catal A*, 2016, **520**: 140–150.
- [31] Aika K, Moriyama T, Takasaki N, *et al.* Oxidative dimerization of methane over BaCO_3 , SrCO_3 and these catalysts promoted with alkali[J]. *J Chem Soc Chem Commun*, 1986, **18**: 1210–1211.
- [32] Xu X L, Liu F, Han X, *et al.* Elucidating the promotional effects of niobia on SnO_2 for CO oxidation: Developing an XRD extrapolation method to measure the lattice capacity of solid solutions[J]. *Catal Sci Technol*, 2016, **6**(14): 5280–5291.
- [33] Sun G B, Hidajat K, Wu X S, *et al.* A crucial role of surface oxygen mobility on nanocrystalline Y_2O_3 support for oxidative steam reforming of ethanol to hydrogen over Ni/ Y_2O_3 catalysts[J]. *Appl Catal B*, 2008, **81**(3): 303–312.
- [34] Wu X, Kawi S. Rh/Ce-SBA-15 : Active and stable catalyst for CO_2 reforming of ethanol to hydrogen[J]. *Catal Today*, 2009, **148**(3): 251–259.
- [35] Wang P W, Zhao G F, Wang Y, *et al.* Mn TiO_3 -driven low-temperature oxidative coupling of methane over TiO_2 -doped $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ catalyst[J]. *Sci Adv*, 2017, **3**(6): 1–9.

Excellent Effect of Solid Acids Based on WO₃/TiO₂-supported lithium-manganese oxides for Oxidative Coupling of Methane

CHENG Fei^{1,2}, YANG Jian^{1*}, YAN Liang¹, ZHAO Jun¹, ZHAO Hua-hua¹, SONG Huan-ling¹,
CHOU Ling-jun^{1*}

(1. State Key Laboratory for Oxo Synthesis and Selective Oxidation, Lanzhou Institute of Chemical Physics,
Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China; 2. Weifang Municipal Public
Utility Service Center, Weifang 261000, China)

Abstract: A series of novel solid acid catalysts based on WO₃/TiO₂-supported lithium-manganese oxides (Li-Mn/WO₃/TiO₂) with different WO₃ loadings was prepared. The prepared catalysts were characterized via X-ray diffraction (XRD), CO₂-temperature programmed desorption (CO₂-TPD), O₂-temperature programmed desorption (O₂-TPD), and H₂-temperature programmed reduction (H₂-TPR) to elucidate the effect of WO₃ loading on the catalyst properties and catalytic performance. The XRD and CO₂-TPD results revealed that the WO₃ loading tended to promote the transformation of the anatase TiO₂ to rutile TiO₂ and reduced the number of strong basic sites, which suppressed the formation of completely oxidized CO₂. Moreover, the O₂-TPD and H₂-TPR results revealed that the mobility of the O²⁻ species was reduced in the Li-Mn/WO₃/TiO₂ catalysts. Thus, the Li-Mn/WO₃/TiO₂ catalysts with different WO₃ loadings realized much higher C₂(ethylene, ethane) selectivity than the pure Li-Mn/TiO₂, which was beneficial to the oxidative coupling of methane (OCM). Moreover, the WO₃ loading enhanced the OCM catalytic performance of the Li-Mn/WO₃/TiO₂ catalyst by promoting the generation of MnTiO₃ and contributing to the better dispersion of the active component on the catalyst surface. Owing to the synergistic interaction of the above factors, the Li-Mn/5%WO₃/TiO₂ catalyst exhibited the best performance among all the catalysts, giving the highest C₂ yield of 16.3%, at 750 °C.

Key words: OCM; C₂ selectivity; WO₃ loadings; strong basic sites