

# NaCl 和 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在修饰 FeO<sub>x</sub> 催化剂中的协同作用

熊国兴 夏新瑞 陈恒荣 郭燮贤

(中国科学院大连化学物理研究所催化基础国家重点实验室, 大连 116023)

**摘要** 应用连续催化反应, XPS, XRD, H<sub>2</sub>-TPR, O<sub>2</sub>-TPD 和 *In-situ* Mössbauer 谱等方法表征了一系列组成不同的 NaCl/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂. 结果表明 NaCl 与 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在修饰 FeO<sub>x</sub> 催化剂上存在明显的协同作用, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 调变了 FeO<sub>x</sub> 的还原能力, NaCl 修饰了 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FeO<sub>x</sub> 使之具有很高的还原速度与晶格氧化速度. 催化剂的催化性能同这种协同作用密切相关.

**关键词:** NaCl/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 甲烷氧化偶联, 协同作用, XPS, H<sub>2</sub>-TPR, O<sub>2</sub>-TPD

甲烷氧化偶联的研究已经从简单的催化剂体系深入到更复杂的体系<sup>[1,2]</sup>. 碱金属氟化物作为甲烷氧化偶联催化剂的添加剂, 明显地提高了其催化活性和乙烯选择性. 因此受到国内外的广泛重视, 尤其强调氟的作用, 认为氟参与了甲烷的活化和乙烷脱氢过程<sup>[3-5]</sup>. 但是, 单纯氟化物修饰的过渡金属氧化物催化剂的深度氧化能力很强, C<sub>2</sub> 烃选择性较低<sup>[5-7]</sup>. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 等氧化物是深度氧化抑制剂, 且 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 还具有保护自由基的作用<sup>[8]</sup>, 用氟化物和深度氧化抑制剂同时修饰过渡金属氧化物, 可以得到更高的 C<sub>2</sub> 烃收率<sup>[5-7]</sup>. 因此, 对这类较复杂的催化剂体系有必要作较深入的研究, 以开发更高收率的多组份催化剂.

本文采用连续催化反应, XPS, XRD, H<sub>2</sub>-TPR, O<sub>2</sub>-TPD 和 Mössbauer 谱等方法, 对 NaCl/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FeO<sub>x</sub> 催化剂在不同制备阶段, 不同反应阶段和处理过程的性质进行考察. 证明 NaCl 和 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在 FeO<sub>x</sub> 表面存在协同作用.

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂制备

催化剂的制备是采用二步浸渍法: (1) 称取一定量 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 浸入到一定浓度的 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 溶液中浸泡 24h, 400°C 和 700°C 下分别焙烧 2h, 制得 B/Fe 原子比为 0, 0.01...0.3 的 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FeO<sub>x</sub> 系列样品 (标记为 F100, FB01...FB30); (2) 称取一定量 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FeO<sub>x</sub> 样品, 浸入到一定浓度的 NaCl 溶液, 蒸干后在 400°C 和 700°C 下分别焙烧 2 小时, 制得 Na/Fe 原子比固定为 0.25 而含 B 量不同的系列 NaCl/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FeO<sub>x</sub> 样品 (标记为 FN25, FBN0125...FBN3025). 催化剂制成 40-60 目进行催化反应, H<sub>2</sub>-TPR, O<sub>2</sub>-TPD 和 Mössbauer 实验, 制成粉末为 XPS 和 XRD 实验.

### 1.2 连续催化反应

1993-08-30 收到初稿, 1994-02-28 收到修改稿. 联系人: 熊国兴.

连续催化反应是在常压固定床连续反应装置上进行的。采用石英管反应器，催化剂床层后采用毛细管结构或内隙套管结构以尽量减少后置空间。测温热电偶由一端封闭的石英管导入催化剂床层。反应气  $\text{CH}_4$ ,  $\text{O}_2$  和  $\text{He}$  分别通过稳压稳流后进入混合器。产物经冰-水浴冷凝除水后进入在线色谱分析。色谱柱采用 TDX-01 碳分子筛，热导池检测器。反应条件为： $T=750^\circ\text{C}$ ， $\tau=0.24\text{g}\cdot\text{s}\cdot\text{cm}^{-3}$ ， $P_{\text{CH}_4}/P_{\text{O}_2}=4$ ， $P_{\text{CH}_4}=32\text{kPa}$ ，用  $\text{He}$  气平衡到一个大气压。

### 1.3 $\text{H}_2$ -TPR 和 $\text{O}_2$ -TPD 实验

$\text{H}_2$ -TPR 谱是采用气相色谱热导池检测器以  $16^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  的升温速度记录的。

样品在氧气流中， $800^\circ\text{C}$  处理 30min 后降至室温，用  $\text{Ar}$  气吹扫至检测不到  $\text{O}_2$ ，用 HP-5980 色质谱仪以  $16^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  的升温速度记录  $\text{O}_2$ -TPD 谱，升温到  $800^\circ\text{C}$  时再恒温 10min 以考察样品晶格氧活化速度的变化。

### 1.4 XPS, XRD 和 Mössbauer 实验

X 射线光电子能谱 (XPS) 是在 VG ESCALAB MK II 型 X 射线衍射仪上测得的。采用  $\text{AlK}_\alpha$  X 射线激发源 ( $h\nu=1486.6\text{eV}$ )，实验分辨率高于  $0.1\text{eV}$ 。电子结合能 ( $E_{\text{BE}}$ ) 数值利用污染碳 ( $\text{C}_{1s}$ ,  $E_{\text{BE}}=284.6\text{eV}$ ) 为内标进行校正。样品在  $600^\circ\text{C}$ ， $1.33\times 10^{-4}\text{Pa}$  真空下处理 30min 后转入测试室，在  $1.33\times 10^{-7}\text{Pa}$  真空度下录谱。

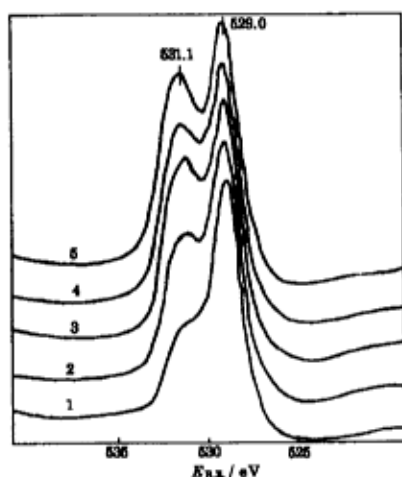


图 1 FB 系列催化剂的 XPS  $\text{O}_{1s}$  谱  
Fig.1  $\text{O}_{1s}$  XPS spectra of the FB series with different B/F atomic ratio  
1) 0.00, 2) 0.01, 3) 0.05, 4) 0.10, 5) 0.20

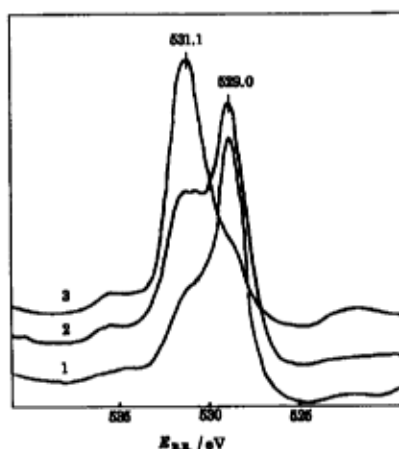


图 2 FNB 系列催化剂经反应 200 分钟后的 XPS  $\text{O}_{1s}$  谱  
Fig.2  $\text{O}_{1s}$  XPS spectra of FNB series catalysts after reaction for 200 min  
1) FBN0125, 2) FBN1025, 3) FBN3025

X 射线衍射谱 (XRD) 是在 Rigaku D/MAX-RB 型 X 射线衍射仪上测得的。使用  $\text{Cu K}_\alpha$  辐射，功率为  $40\text{kV}\times 100\text{mA}$ ，扫描速度为  $8\text{deg}\cdot\text{min}^{-1}$ 。定性分析是利用在线计算机硬盘数据库标准谱进行的。

穆斯堡尔谱是在 AME-50 型 Mössbauer 谱仪上测得的, 以  $\alpha$ -Fe(铁箔) 为标样进行速度定标, 样品经原位处理后进行录谱。

## 2 结果讨论

### 2.1 $B_2O_3$ 对 $FeO_x$ 中氧物种的修饰

不同  $B_2O_3$  含量的  $B_2O_3/FeO_x$  样品表面的 XPS  $O_{1s}$  谱示于图 1. 各样的  $O_{1s}$  XPS 谱都可解谱为两个峰, 其中  $E_{BE}$  为 529eV 峰可归属  $\alpha-Fe_2O_3$  的晶格氧峰, 另一个峰 ( $E_{BE}=531.1eV$ ) 是表面 OH,  $B_2O_3$  或两者中的氧产生的, 本文称之为添加氧峰, 随着  $B_2O_3$  含量的增加添加氧峰与  $FeO_x$  晶格氧峰的峰高比增加。

用 XPS 考察不同  $B_2O_3$  含量的催化剂 (图 2), 可见在  $B_2O_3$  含量 (原子比百分数, 下同) 为 1(at)% 的催化剂 FBN0125 表面上,  $FeO_x$  的晶格氧仍是主要氧物种, 该催化剂具有高活性低选择性, 甲烷转化率和  $C_2$  烃选择性分别为 15% 和 10.7%. 在 10(at)%  $B_2O_3$  的 FBN1025 表面上添加氧 ( $E_{BE}=531.1eV$ ) 修饰了晶格氧的性质, 两种氧物种的比例适当, 从而使催化剂的性能得以改善, 甲烷转化率为 10.9% 时  $C_2$  烃选择性达 68%. 但当添加氧为主要氧物种时, 如经 200 分钟反应后的 FBN3025 催化剂, 其催化活性很低, 甲烷转化率仅为 0.2%. 有关反应性能评价的详细结果与反应机理<sup>[5]</sup> 及催化剂失活和稳定性改善的研究在另文报导<sup>[9]</sup>.

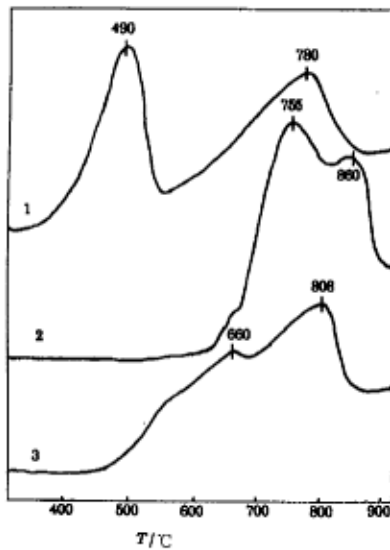


图 3 经修饰的  $FeO_x$  样的  $H_2$ -TPR 谱  
Fig.3  $H_2$ -TPR profiles of modified  $FeO_x$   
1) F100, 2) FB15, 3) FN25

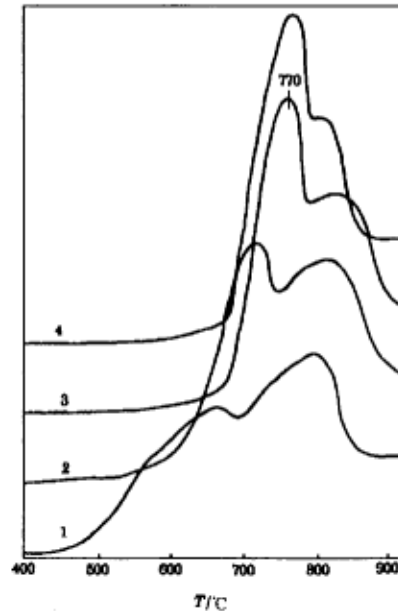


图 4 添加不同量  $B_2O_3$  的 FBN 系列催化剂的  $H_2$ -TPR 谱  
Fig.4  $H_2$ -TPR profiles of the FBN catalysts  
1) FN25, 2) FN0525, 3) FBN1525, 4) FBN3025

$B_2O_3$  对  $FeO_x$  氧物种的修饰作用也可以在  $H_2$ -TPR 谱明显表现出来 (图 3). 纯  $FeO_x$  的 TPR 谱中出现了两个还原峰, 分别为 490°C 和 780°C. 在  $FeO_x$  中添加  $B_2O_3$  后, 由于

$B_2O_3$  对  $FeO_x$  中氧的修饰作用, 使  $FeO_x$  中的氧更难还原, 当添加剂量达 15(at) %  $B_2O_3$  时,  $H_2$ -TPR 谱的两个还原峰分别为 755°C 和 860°C.

XRD 结果没检出  $B_2O_3$  与  $FeO_x$  形成新的化合物,  $B_2O_3$  对  $FeO_x$  的修饰作用主要是掩盖了  $FeO_x$  表面上的强氧化位, 显著的抑制了  $FeO_x$  的氧化能力. 但  $FeO_x$  表面过多的被掩盖将降低催化活性, 只有当晶格氧与添加氧恰当匹配时才能得到最佳的活性和选择性.

## 2.2 NaCl 对 $FeO_x$ 和 $B_2O_3/FeO_x$ 的修饰

有 XRD 结果可见, NaCl 不能在  $FeO_x$  和  $B_2O_3/FeO_x$  表面上很好的分散, 而主要以 NaCl 晶体的形式存在. 但是, NaCl 和  $FeO_x$  或  $B_2O_3/FeO_x$  确实存在较强的相互作用. 在  $FeO_x$  中添加 NaCl(FN25) 对其还原行为有一定作用, 起始还原温度比  $FeO_x$ (F100) 提高近 100°C (图 3). NaCl 对  $B_2O_3/FeO_x$  的作用在  $H_2$ -TPR 中表现为, NaCl 的加入使 755°C 的还原峰的峰宽变窄, 峰高增加 (图 4), 峰宽越窄说明该催化剂在此温度下的还原速度越快. 可见 NaCl 修饰的  $B_2O_3/FeO_x$  催化剂在 750°C 左右具有很高的还原速度. 随着  $B_2O_3$  含量的增加, NaCl/ $B_2O_3/FeO_x$  催化剂的起始还原温度向高温方向移动, 同时峰宽变窄峰高增加, 当添加剂含量达 15(at)%  $B_2O_3$  时, 催化剂的起始还原温度约为 750°C, 其峰宽变窄和峰高增加达极值, 说明该组成的催化剂具有最高的还原速度.

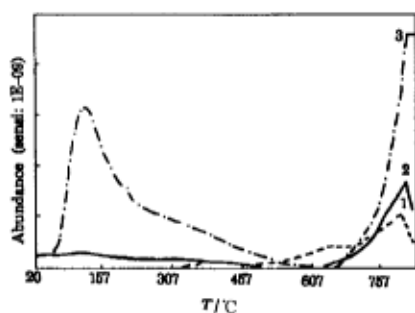


图 5 由质谱 [质量数 32, 灵敏度  $1E-09$ ] 获得的, 1) 纯  $FeO_x$ (F100), 2) 添加 15(at)%  $B_2O_3$  的  $FeO_x$ (FB15), 3) 添加 NaCl,  $B_2O_3/FeO_x$  (FBN1525) 的  $O_2$ -TPD 谱比较

Fig.5  $O_2$ -TPD profiles of modified  $FeO_x$  1) F100, 2) FB15, 3) FBN1525 Obtained by MS Ion 32, Sensi:  $1E-09$

纯  $FeO_x$ (F100) 的  $O_2$ -TPD 出现两个峰, 分别在 630°C 和 800°C (图 5-1 曲线). 其中 630°C 脱附峰归结为原子吸附氧物种, 而后一个峰的出现是由于实验操作产生的. 即程序升温到 800°C 后再恒温 10min., 在恒温时随着晶格氧气化量的减少而出现了后一个峰. 它标志着晶格氧脱出催化剂表面而气化的速度, 峰值越大说明催化剂的晶格氧气化速度越快.  $B_2O_3$  修饰  $FeO_x$ (FB15) 使第一个脱附峰 (~630°C) 消失 (见图 5-2 曲线). 而 NaCl 修饰的  $B_2O_3/FeO_x$  的  $O_2$ -TPD 谱较复杂, 在 600°C 前至少有三个脱附峰 (图 5-3 曲线). 三种样品  $O_2$ -TPD 谱最显著的差异是最后一个峰的峰强度不同, NaCl/ $B_2O_3/FeO_x$ (FBN1525) 催化剂最后一个峰的强度比  $FeO_x$ (F100) 或  $B_2O_3/FeO_x$ (FB15) 高得多. 可见 NaCl

修饰的  $B_2O_3/FeO_x$  催化剂具有很高的晶格氧气化速度. 由 *In Situ* Mössbauer 谱的研究结果表明, 经 750°C 氨气流处理后,  $FeO_x$ (F100) 和  $B_2O_3/FeO_x$ (FB15) 中的铁主要以  $\alpha-Fe_2O_3$  外还有少量  $Fe_3O_4$  存在. 经 750°C  $CH_4$  气流处理后,  $FeO_x$ (F100) 中  $\alpha-Fe_2O_3$  和  $Fe_3O_4$  的量基本相等,  $B_2O_3/FeO_x$ (FB15) 中只有少量  $\alpha-Fe_2O_3$  而大部分为  $Fe_3O_4$ , NaCl/ $B_2O_3/FeO_x$

催化剂中只有  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  形式存在, 说明在甲烷氧化偶联反应温度下 ( $\sim 750^\circ\text{C}$ ), 甲烷对样品的还原速度也是以  $\text{NaCl}/\text{B}_2\text{O}_3/\text{FeO}_x$  催化剂为最快.

### 2.3 催化性能与协同作用

从列于表 1 的连续催化反应数据可知, 纯  $\text{FeO}_x$ (F100) 具有很高的活性, 但产物完全是  $\text{CO}_2$ ;  $\text{B}_2\text{O}_3/\text{FeO}_x$ (FB15) 的活性和选择性都较差;  $\text{NaCl}/\text{FeO}_x$ (FN25) 的催化活性很高, 氧转化率达 100%, 但  $\text{C}_2$  烃选择性很差; 当仅有  $\text{B}_2\text{O}_3$  和  $\text{NaCl}$ (BN\*) 时, 虽然  $\text{C}_2$  烃的选择性高达 98%, 但  $\text{CH}_4$  转化率很低; 只有当  $\text{B}_2\text{O}_3$  和  $\text{NaCl}$  共同修饰  $\text{FeO}_x$ (FBN1525) 时, 催化剂才具有高的活性和选择性; 且  $\text{B}_2\text{O}_3/\text{NaCl}/\text{FeO}_x$  催化剂的性能与硼含量明显有关.

纯  $\text{FeO}_x$  表面主要是晶格氧 (图 1), 具有很强的氧化能力,  $\text{H}_2$ -TDS 的第一个还原峰在  $490^\circ\text{C}$  (图 3), 当作为甲烷氧化偶联催化剂时其深度氧化严重 (表 1). 添加  $\text{B}_2\text{O}_3$  使  $\text{FeO}_x$  中的强氧化位被修饰 (图 1), 从而调变了催化剂的氧化还原能力, 使  $\text{H}_2$ -TPR 谱中  $\text{FeO}_x$  的第一还原峰 ( $490^\circ\text{C}$ ) 向高温方向移动了  $260^\circ\text{C}$  (图 3). 比较  $\text{FeO}_x$  和  $\text{B}_2\text{O}_3/\text{FeO}_x$  的  $\text{H}_2$ -TPR 谱, 可见第一个还原峰的峰宽相差不大 (图 3).  $\text{FeO}_x$  和  $\text{B}_2\text{O}_3/\text{FeO}_x$  的晶格氧气化速度也相差不大 (图 5).  $\text{B}_2\text{O}_3$  的添加仅是抑制了  $\text{FeO}_x$  的氧化能力, 在  $\text{B}_2\text{O}_3/\text{FeO}_x$  表面并没有新的活性中心产生, 因而  $\text{B}_2\text{O}_3/\text{FeO}_x$  的催化活性很低 (表 1).

表 1 经修饰的  $\text{FeO}_x$  催化剂的甲烷氧化偶联性能  
Table 1 OCM performance of modified  $\text{FeO}_x$  catalysts

Catalysts	Conversion(%)		Selectivity(%)					yield(%)
	$\text{CH}_4$	$\text{O}_2$	$\text{CO}$	$\text{CO}_2$	$\text{C}_2\text{H}_4$	$\text{C}_2\text{H}_6$	$\text{C}_2$	$\text{C}_2$
F100	13.5	100	0	100	0	0	0	0
BN*	1.2	2	0	2.1	23	75	98	1.2
FB20	5.9	24	49.8	10.0	4.8	35.4	40.2	2.4
FN25	13.2	100	0.5	70	15.7	13.7	29.1	5.4
FBN0525	24.2	-	12.5	21	49	17.5	66.5	16.1
FBN1025	22.1	-	18.7	5.5	54.6	21.2	75.9	16.8
FBN1525	22.7	-	18.2	5.5	58.1	18.2	76.3	17.4
FBN2025	21.4	61	18.7	5.8	56.9	18.6	75.5	16.1
FBN3025	19.9	-	21.5	6.0	56.0	9.2	65.2	13.0

$T=750^\circ\text{C}$ ,  $\tau=0.24\text{g}\cdot\text{s}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,  $P_{\text{CH}_4}/P_{\text{O}_2}=4$ ,  $P_{\text{CH}_4}=32\text{kPa}$ .

BN\* denotes 8% (mass fraction)  $\text{B}_2\text{O}_3/\text{NaCl}$  under same reaction condition expect,  $\tau=1.20\text{g}\cdot\text{s}\cdot\text{cm}^{-3}$ .

用  $\text{NaCl}$  修饰  $\text{FeO}_x$ , 虽然在  $\text{H}_2$ -TPR 谱中也观察到一定的调变作用, 但其深度氧化能力仍然很强, 第一个氢还原温度为  $570^\circ\text{C}$  (图 3), 因而其  $\text{C}_2$  烃选择性很低, 只有  $\text{NaCl}$  修饰的  $\text{B}_2\text{O}_3/\text{FeO}_x$  催化剂具有很高的催化活性和选择性 (表 1). 比较图 3 曲线 2 和图 4 曲线 3 第一还原峰 ( $750^\circ\text{C}$  附近) 的宽度, 可见  $\text{NaCl}$  的添加使催化剂在  $750^\circ\text{C}$  左右的还原速度显著提高. 由  $\text{O}_2$ -TPD 谱 (图 5) 可见  $\text{NaCl}/\text{B}_2\text{O}_3/\text{FeO}_x$  催化剂的晶格氧气化速度比  $\text{B}_2\text{O}_3/\text{FeO}_x$  或  $\text{FeO}_x$  高得多. 由 Mössbauer 谱结果也可知甲烷对  $\text{NaCl}/\text{B}_2\text{O}_3/\text{FeO}_x$  催化剂的还原速度比  $\text{FeO}_x$  或  $\text{B}_2\text{O}_3/\text{FeO}_x$  为快. 由此可以认为  $\text{NaCl}$  和  $\text{B}_2\text{O}_3/\text{FeO}_x$  的相

互作用在催化剂的表面形成了新的活性中心,使催化剂具有很高的活性和选择性,由于此活性中心的作用使催化剂具有更高的还原速度和晶格氧气化速度.关于催化剂结构及其活性中心的类型作者将另文讨论<sup>[9]</sup>.

催化剂的催化性能与协同作用密切相关:(1)催化性能随  $B_2O_3$  含量的变化规律(表1)和其还原性能的变化规律(图3)相一致.(2)当 B/Fe 原子比为 0.15 时催化剂的活性和选择性最佳,其还原速度也最高.(3)催化剂具有最高还原速度时的温度与催化剂活性和选择性最佳时的温度相一致.

#### 2.4 氟在催化剂中的作用

在研究含氟催化剂时,许多作者阐述了氟在催化过程中的重要性,认为氟参与了甲烷的活化过程和乙烷脱氢成乙烯的过程<sup>[3-6]</sup>.本文考察了不同钠盐和氟盐修饰的  $B_2O_3/FeO_x$  催化剂的性能(表2).结果表明含  $Na_2B_4O_7$  催化剂的活性很低,  $Na_2CO_3$  和  $Na_2P_2O_7$  以及  $CaCl_2$  和  $LaCl_3$  修饰的  $B_2O_3/FeO_x$  催化剂的活性和选择性均较差,只有  $NaCl$  修饰的  $B_2O_3/FeO_x$  催化剂具有很高的活性和选择性.可见阳离子,尤其是阳离子与阴离子的匹配具有重要意义.

### 3 结论

(1)  $NaCl$  和  $B_2O_3$  在  $FeO_x$  表面存在一种协同作用:  $B_2O_3$  调变了  $FeO_x$  的还原能力,使  $H_2$ -TPR 谱中  $FeO_x$  的第一还原峰由  $490^\circ C$  向高温移动了  $260^\circ C$ .  $NaCl$  修饰  $B_2O_3/FeO_x$  使催化剂具有很高的还原速度和晶格氧气化速度.

(2) 催化剂的催化性能同这种协同作用密切相关:催化性能和其还原性能随  $B_2O_3$  含量的变化规律相一致.当 B/Fe 原子比达 0.15 时催化剂的还原速度最高,其活性和选择性也最佳.催化剂具有最高氧化还原速度时的温度与催化剂活性和选择性最佳的反应温度相一致 ( $750^\circ C$ ).

(3)  $NaCl/B_2O_3/FeO_x$  催化剂中钠离子的存在具有重要的作用.

表 2 由不同盐类修饰的催化剂的甲烷氧化偶联性能

Table 2 OCM performance of different salts modified catalysts

Additive	Conv.(%)			Sel.(%)		Yield(%)
	$CH_4$	CO	$CO_2$	$C_2H_4$	$C_2H_6$	$C_2$
NaCl	27.9	22.0	7.3	60.3	10.5	19.7
LiCl	24.1	26.3	16.6	53.0	3.0	13.5
$CaCl_2$	16.8	44.0	26.3	19.0	10.7	5.0
$LaCl_3$	4.3	-	51.3	15.5	33.2	2.1
$Na_2O$	15.2	30.1	21.4	12.1	36.4	7.4
$Na_2CO_3$	11.5	22.1	40.2	9.5	28.2	4.3
$Na_4P_2O_7^*$	12.7	21.6	63.8	3.9	10.7	1.9
$Na_2B_2O_7^*$	2.1	54.2	27.5	5.2	13.1	0.4

Salts were added to  $Fe_2O_3$  directly. Other salts were added to  $B_2O_3/Fe_2O_3$ .

$T=750^\circ C$ ,  $\tau=0.24g \cdot s \cdot cm^{-3}$ ,  $P_{CH_4}/P_{O_2}=4$ ,  $P_{CH_4}=32kPa$ .

## 参 考 文 献

- 1 Amenomiya Y, et al. *Catal. Rev. -Sci. Eng.*, **1990**, **32**(3): 163
- 2 Lee J S, Oyama S T. *Catal. Rev. -Eng.*, **1988**, **30**(2): 249
- 3 Otsuka K. Methane Conversion Symposimm, New Zealand, 1987
- 4 Baldwin T R, et al. *Appl. Catal.*, **1989**, **45**:219
- 5 Xia X-R, Xiong G-X, Guo X-X. *Chemical Industries*, **1992**, **46** : 107
- 6 刘 勤, 邵 允, 顾景贤, 徐桂英. 催化学报, **1988**, **9**(2): 214
- 7 Xia X-R, Xiong G-X, Guo X-X. *Catal. Todays*, **1992**, **13**:621
- 8 Meltser L Z, et al. *React. Rinet. Catal. Lett.*, **1989**, **38**:229
- 9 "Deactivation of the NaCl/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts and Its Improvement for Oxidative Coupling of Methane" Xia X-R, Xiong G-X, Bi Y-L, Zhen K-J, Guo X-X., Submitted to *Appl. Catal.*

### Synergetic Effect between NaCl and B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Modified FeO<sub>x</sub> Catalysts

Xiong Guoxing Xia Xinrui Chen Hengrong Guo Xiexian

(State Key Lab of Catalysis, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China)

**Abstract** A series of NaCl/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts having a B/Fe atomic ratio from 0 to 0.3 and 0.25 of Na/Fe atomic ratio were prepared for the oxidative coupling of methane (OCM). It was noted that NaCl and B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> show a synergetic effect: NaCl/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> produces mainly CO<sub>2</sub>, but B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NaCl have poor activity. NaCl/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst has however high activity and selectivity. When the addition of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> approaches 15 (at)%, the C<sub>2</sub> yield and selectivity reach their maxima, 17% and 75% respectively. The C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/C<sub>2</sub> ratio is as high as 76%. XRD, XPS, H<sub>2</sub>-TPR, O<sub>2</sub>-TPD and *In-situ* Mössbauer were employed to investigate the properties of the catalysts. Results show there is a synergetic effect between NaCl and B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on FeO<sub>x</sub> surface. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modifies the redox ability of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The NaCl modified B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FeO<sub>x</sub> has high reduction and lattice oxygen evaporation rates at 750°C. The high activity and selectivity of the NaCl/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FeO<sub>x</sub> catalyst are closely related with this synergetic effect.

**Keywords:** NaCl/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FeO<sub>x</sub> catalysts, Synergetic effect, Oxidative coupling of methane, XPS, H<sub>2</sub>-TPR and O<sub>2</sub>-TPD