

Study on the process for oxidative coupling of methane over a barium and calcium-modified La-Ce-O catalyst

Badanie procesu utleniającego sprzęgania metanu na modyfikowanym barem i wapniem katalizatorze La-Ce-O



DOI: 10.15199/62.2024.12.35

Otrzymano dwie serie katalizatorów na bazie La-Ce-O modyfikowanego dodatkiem 5, 10 i 20% mas. jonów baru lub wapnia i scharakteryzowano je pod kątem ich właściwości fizyczno-chemicznych oraz katalitycznych. Uzyskane materiały zbadano metodami niskotemperaturowej adsorpcji azotu, TPD-CO₂, XRD oraz SEM-EDS, a ich aktywność w procesie OCM zbadano w zakresie temp. 400–800°C. Wykazano, że modyfikacja katalizatora La-Ce-O jonami baru i wapnia miała znaczący wpływ na porowatość, powierzchnię BET, rozkład i moc zasadowych centrów aktywnych, morfologię, a także właściwości katalityczne. Zarówno katalizator La-Ce-O, jak i jego modyfikacje jonami baru i wapnia charakteryzowały się bardzo wysoką aktywnością w procesie OCM w niskich temperaturach (ok. 550°C). Pod względem zmian konwersji metanu w funkcji temperatury, wszystkie materiały zachowywały się podobnie. W zakresie temp. 500–550°C preferowaną ścieżką reakcji była konwersja do gazu syntezowego i dalsze utlenianie tlenku węgla, przy czym głównymi produktami reakcji metanu z tlenem był wodór i ditlenek węgla. W wyższych temperaturach (>550°C) preferowanym procesem stało się utleniające sprzęganie metanu. Najwyższą selektywność do etylenu i etanu (55–60%) osiągnięto w zakresie temp. 650–750°C. Dodatek jonów wapnia lub baru znacząco poprawił selektywność do etylenu i etanu. Powyżej 600°C selektywność wzrosła o 15%, nie wpływając w znaczący sposób na stopień konwersji metanu.

Słowa kluczowe: metan, utleniające sprzęganie metanu, etylen, tlenek lantanu, tlenek ceru

Two series of La-Ce-O-based materials modified with 5, 10, and 20% by mass of Ba or Ca ions were studied for their physicochem. and catal. properties. The materials were characterized by low-temp. N₂ adsorption, TPD-CO₂, XRD, and SEM-EDS, and their activity in the oxidative coupling of MeH (OCM) process was tested at temp. 400–800°C. The modification significantly influenced porosity, BET surface area, distribution and strength of basic active sites, morphol., as well as catal. properties. Both the base La-Ce-O catalyst and its modifications exhibited very high activity in the OCM process at temp. as low as 550°C. In terms of conversion changes as a function of temp., all materials behaved similarly. In the temp. range of 500–550°C, the conversion to synthesis gas and further oxidn. of CO was preferred, with the main products of the MeH-O reaction being H₂ and CO₂. At above 550°C, oxidative coupling of MeH became the preferred process. The highest selectivity for ethylene and EtH (55–60%) was achieved at temp. 650–750°C. Moreover, the addn. of Ca or Ba significantly improved the selectivity for ethylene and EtH. At temp. above 600°C, selectivity increased by 15%, without any significant effects on the of MeH conversion degree.

Keywords: methane, oxidative coupling, ethylene, lanthanum oxide, cerium oxide



Ph.D. Eng. Barbara MICHORCZYK in 2009, she graduated from the International Doctoral Study at IKiFP-PAN in cooperation with the Faculty of Chemical Engineering and Technology of the Krakow University of Technology and the Faculty of Chemistry of the Rzeszów University of Technology. Currently, she is an assistant professor at the Department of Organic Chemistry and Technology at the Faculty of Chemical Engineering and Technology of the Krakow University of Technology. Specjalność – catalytic processes.

Dr inż. Barbara MICHORCZYK (ORCID: 0000-0002-2279-2294) w roku 2009 ukończyła Międzynarodowe Studium Doktoranckie przy IKiFP-PAN we współpracy z Wydziałem Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej im. Tadeusza Kościuszki oraz z Wydziałem Chemicznym Politechniki Rzeszowskiej im. Ignacego Łukasiewicza. Obecnie jest adiunk-

tem w Katedrze Chemii i Technologii Organicznej na Wydziale Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej. Specjalność – procesy katalityczne.

* Address for correspondence/Adres do korespondencji:

Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Politechnika Krakowska, ul. Warszawska 21, 31-155 Kraków, tel.: (12) 628-27-29, e-mail: barbara.michorczyk@pk.edu.pl



M.Sc. Eng. Monika KRALKA-MUZYK (ORCID: 0009-0005-7916-7595) in 2023, she graduated from the Faculty of Chemical Engineering and Technology of the Krakow University of Technology. Specjalność – light organic technology.

Mgr inż. Monika Kralka-MUZYK (ORCID: 0009-0005-7916-7595) w roku 2023 ukończyła studia na Wydziale Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej. Specjalność – lekka technologia organiczna.

Etylen, ze względu na szeroki zakres zastosowań w syntezie chemicznej, jest najważniejszym półproduktem petrochemicznym. Obecnie jest on produkowany głównie w procesie pirolizy olefinowej, gdzie surowcami są etan, mieszanina propan-butan LPG lub różne frakcje pochodzące z destylacji atmosferycznej ropy naftowej. Rosnące zapotrzebowanie na etylen i poszukiwanie procesów mniej energochłonnych niż piroliza olefinowa doprowadziły do ponownego zainteresowania utleniającym sprzężaniem metanu (OCM). W tym procesie metan ulega konwersji do etylenu i etanu¹⁾. W procesie prowadzonym w temp. powyżej 750°C w obecności katalizatora (np. Li-MgO, Na-Mn-W-O/SiO₂), przy stosunku molowym metan/tlen 3,0–8,0 uzyskuje się stopień konwersji metanu na poziomie 20–30% przy selektywności do etanu i etylenu wynoszącej 70–80%^{2,3)}. Pomimo zalet, takich jak egzotermiczność procesu i wykorzystanie metanu jako surowca, nadal istnieją pewne problemy, w tym wzrost selektywności w kierunku produktów ubocznych CO_x (CO i CO₂), gdy metan jest dalej przekształcany w bardziej reaktywne węglowodory, oraz wysoka temperatura, która sprzyja dezaktywacji katalizatora.

Obecne badania mają na celu rozwiązanie obu tych kwestii. Na przykład proponuje się integrację procesu OCM z metanizacją w celu wyeliminowania CO_x^{4,5)}. Dodatkowo, aby obniżyć temperaturę reakcji, badane są różne nowe katalizatory wieloskładnikowe, pozwalające na prowadzenie procesu w temperaturach tak niskich jak 450°C^{6–12)}. Tlenek lantanu zajmuje ważną pozycję wśród katalizatorów badanych w niskotemperaturowym procesie OCM^{5–8, 10–15)}. Właściwości katalityczne tlenku lantanu w dużej mierze zależą od metody jego przygotowania, a tym samym od jego struktury i morfologii^{16–18)}. Aktywność i selektywność La₂O₃ w procesie OCM można również modyfikować poprzez dodanie jonów różnych metali^{12, 19–28)}. Dedov²⁹⁾ zaobserwował, że dodatek jonów ceru pozytywnie wpływa na aktywność i selektywność w procesie OCM. Dalsze badania wykazały, że katalizatory La-Ce-O wykazują wysoką aktywność w procesie OCM nawet w niskich temperaturach (400–600°C)^{6, 7, 10, 30–32)}. Katalizatory La-Ce-O aktywują metan w temperaturach tak niskich jak 450°C¹⁰⁾, ale selektywność do węglowodorów C₂ jest bardzo niska. Wraz ze wzrostem temperatury wzrasta udział węglowodorów C₂, ale selektywność do C₂ pozostaje niezadowolająca. Dlatego w tej pracy zsyntetyzowano katalizatory La-Ce-O modyfikowane jonami Ca lub Ba w celu zwiększenia selektywności do C₂. Porównano strukturę, morfologię i właściwości fizykochemiczne katalizatorów La-Ce-O, xCa-La-Ce-O i xBa-La-Ce, a także ich aktywność w procesie OCM.

Część doświadczalna

Materiały

Do przygotowania katalizatorów użyto odczynników o czystości cz.d.a.: tlenku ceru (POCh), octanu lantanu

Ethylene, due to its wide range of applications in chemical synthesis, is the most important petrochemical intermediate. Currently, it is mainly produced by olefin pyrolysis, where the feedstocks are ethane, a propane-butane mixture LPG (liquefied petroleum gas), or various fractions from the atmospheric distillation of crude oil. The growing demand for ethylene and the search for less energy-intensive processes than olefin pyrolysis have led to renewed interest in oxidative coupling of methane (OCM). In this process, the methane feedstock undergoes oxidative coupling in the presence of oxygen to form ethylene and ethane¹⁾. It is conducted at above 750°C in the presence of a catalyst (e.g., Li-MgO, Na-Mn-W-O/SiO₂), where at a methane/oxygen molar ratio of 3.0–8.0, a methane conversion rate of 20–30% and a selectivity to ethane and ethylene of 70–80% are achieved^{2,3)}. Despite advantages such as exothermicity and the use of methane as a feedstock, some problems remain, including the increase in selectivity towards byproducts CO_x (CO and CO₂) as methane is further converted to more reactive hydrocarbons, and the high temperature that promotes catalyst deactivation.

Current research is aimed at addressing both of these issues. For example, the integration of the OCM process with methanation is proposed to eliminate CO_x^{4,5)}. Additionally, to lower the reaction temperature, various new multicomponent catalysts are being studied, allowing the process to proceed at temperatures as low as 450°C^{6–12)}. Lanthanum oxide holds an important position among the catalysts studied in the low temperature OCM process^{5–8, 10–15)}. The catalytic properties of lanthanum oxide largely depend on the preparation method, and thus on its structure and morphology^{16–18)}. The activity and selectivity of La₂O₃ in the OCM process can also be modified by the addition of various metal ions^{12, 19–28)}. Dedov²⁹⁾ observed that the addition of cerium ions positively affects the activity and selectivity in the OCM process. Further studies showed that La-Ce-O catalysts exhibit high activity in the OCM process even at low temperatures (around 400–600°C)^{6, 7, 10, 30–32)}. La-Ce-O catalysts activate methane at temperatures as low as 450°C¹⁰⁾, but the selectivity to C₂ hydrocarbons is very low. As the temperature increases, the proportion of C₂ hydrocarbons rises, but the selectivity to C₂ remains unsatisfactory. Therefore, in this work, La-Ce-O catalysts modified with Ca or Ba ions were synthesized to increase selectivity to C₂. The structure, morphology, physicochemical properties of the catalysts La-Ce-O, xCa-La-Ce-O, and xBa-La-Ce were compared, as well as their activity in the OCM process.

Experimental

Materials

Reagent grade cerium oxide (POCh), lanthanum acetate (ACS reagent), barium nitrate(V) (Merck), calcium acetate

(ACS reagent), azotanu(V) baru (Merck) i octanu wapnia (Sigma-Aldrich). Metan i tlen były jakości technicznej.

Przygotowanie katalizatorów

Katalizator La-Ce-O został przygotowany przez mechaniczne zmieszanie tlenku ceru z octanem lantanu, a następnie rozkład termiczny w temp. 850°C przez 8 h (wzrost temperatury o 10°C/min). Katalizatory La-Ce-O modyfikowane wapniem i barem otrzymano przez impregnację podstawowego katalizatora La-Ce-O wodnymi roztworami azotanu(V) baru lub octanu wapnia o odpowiednim stężeniu. W każdym przypadku stosunek atomowy La/Ce wynosił 9,5:1, podczas gdy stężenia masowe baru i wapnia wynosiły 5, 10 i 20%. Zaimpregnowane materiały suszono w temp. 120°C przez 6 h, a następnie kalcynowano w temp. 850°C przez 8 h. Przed testami katalitycznymi materiały prasowano i kruszono w celu uzyskania frakcji o wielkości ziaren 0,2–0,3 mm. W badaniu zastosowano następującą notację dla katalizatorów: $x\text{Ba-La-Ce-O}$ i $x\text{Ca-La-Ce-O}$, gdzie x oznaczało procent masowy wapnia i baru.

Testy katalityczne w procesie OCM

Testy katalityczne przeprowadzono w reaktorze kwarcowym o średnicy 0,9 cm. W każdym teście użyto 400 mg (średnica ziaren 0,2–0,3 mm) katalizatora, a całkowite natężenie przepływu reagentów wynosiło 155 cm³/min. Skład strumienia zasilającego był następujący: 64 cm³/min CH₄, 24 cm³/min O₂ oraz 78 cm³/min He (CH₄/O₂ = 3,8). Testy przeprowadzono w temp. 400–800°C. Substraty i produkty analizowano 20 min po rozpoczęciu procesu przy użyciu chromatografu gazowego Agilent 6890N wyposażonego w detektor TCD i dwie kolumny z wypełnieniem (Hayesep Q i sita molekularne 13X). Kolumna wypełniona Hayesep Q była używana do separacji H₂, CO₂, węglowodorów C₂–C₃, podczas gdy kolumna z sitem molekularnym 13X była używana do separacji CH₄ i CO. Konwersję metanu i selektywność do C₂ obliczono zgodnie z równaniami odpowiednio (1) i (2).

$$\text{konwersja metanu,} \\ \% = (n_{\text{CH}_4(\text{wlot})} - n_{\text{CH}_4(\text{wylot})})100\%/n_{\text{CH}_4(\text{wlot})} \quad (1)$$

$$\text{selektywność do C}_2, \\ \% = (2n_{\text{C}_2\text{H}_4} + 2n_{\text{C}_2\text{H}_6})100\%/(n_{\text{CH}_4(\text{wlot})} - n_{\text{CH}_4(\text{wylot})}) \quad (2)$$

w których $n_{\text{CH}_4(\text{wlot})}$ oznacza liczbę moli metanu w surowcu, $n_{\text{CH}_4(\text{wylot})}$ liczbę moli metanu w produkcie, a $n_{\text{C}_2\text{H}_4}$, $n_{\text{C}_2\text{H}_6}$ liczby moli odpowiednio etylenu i etanu.

Charakterystyka katalizatorów

Niskotemperaturową sorpcję azotu przeprowadzono w temp. -196°C przy użyciu aparatu Micromeritics ASAP 2020. Przed pomiarami próbki zostały odgazowane w temp. 350°C. Powierzchnię właściwą (S_{BET}) obliczono metodą Brunauera, Emmetta i Tellera (BET) w zakresie ciśnienia względnego $P/P_0 = 0,05\text{--}0,25$. Średni rozmiar porów (D)

(Sigma-Aldrich) were used for preparation of the catalysts. Methane and oxygen were of technical quality.

Catalysts preparation

The La-Ce-O catalyst was prepared by mechanically mixing cerium oxide with lanthanum acetate, followed by thermal decomposition at 850°C for 8 h (temperature rise of 10°C/min). On the other hand, the La-Ce-O catalysts modified with calcium and barium were obtained by impregnating the base La-Ce-O catalyst with aqueous solutions of barium nitrate(V) or calcium acetate at the appropriate concentration. In each case, the atomic ratio of La/Ce was 9.5:1, while the weight content of barium and calcium were 5, 10, and 20% by mass. The impregnated materials were dried at 120°C for 6 h and then calcined at 850°C for 8 h. Before catalytic tests, the materials were pressed and crushed to obtain a fraction with a grain size 0.2–0.3 mm. In the study, the following notation was used for the catalysts: $x\text{Ba-La-Ce-O}$ and $x\text{Ca-La-Ce-O}$, where x indicated the mass percentage of calcium and barium.

Catalytic tests in OCM process

Catalytic tests were carried out in a quartz reactor with a diameter of 0.9 cm. For each test, 400 mg (grain size 0.2–0.3 mm) of catalyst was used, and the total flow rate of the reagents was 155 cm³/min. The composition of the feed stream was as follows: 64 cm³/min CH₄, 24 cm³/min O₂, and 78 cm³/min He (CH₄/O₂ = 3.8). Tests were conducted at 400–800°C. Substrates and products were analyzed 20 min after the start of the process by using an Agilent 6890N gas chromatograph equipped with a TCD detector and two packed columns (Hayesep Q and molecular sieves 13X). The column packed with Hayesep Q was used for separation of H₂, CO₂, hydrocarbons C₂–C₃, while the molecular sieve 13X column was used for the separation of CH₄ and CO. Methane conversion and selectivity to C₂ were calculated according to equations (1) and (2), respectively.

$$\text{conversion of methane,} \\ \% = (n_{\text{CH}_4(\text{in.})} - n_{\text{CH}_4(\text{outlet})})100\%/n_{\text{CH}_4(\text{inlet})} \quad (1)$$

$$\text{selectivity to C}_2, \\ \% = (2n_{\text{C}_2\text{H}_4} + 2n_{\text{C}_2\text{H}_6})100\%/(n_{\text{CH}_4(\text{inlet})} - n_{\text{CH}_4(\text{outlet})}) \quad (2)$$

where: $n_{\text{CH}_4(\text{inlet})}$ – number of methane moles in feedstock, $n_{\text{CH}_4(\text{outlet})}$ – number of methane moles in the product, $n_{\text{C}_2\text{H}_4}$, $n_{\text{C}_2\text{H}_6}$ – numbers of moles of the ethylene and ethane, respectively.

Catalysts characterization

Low-temperature nitrogen sorption was carried out at -196°C using the Micromeritics ASAP 2020 apparatus. The samples were degassed at 350°C before measurements. The specific surface area (S_{BET}) was calculated using the Brunauer-Emmett-Teller (BET) method within the relative pressure range of $P/P_0 = 0.05\text{--}0.25$. The average pore size

został określony za pomocą modelu Barretta, Joynera i Halendy (BJH). Objętość porów uzyskano na podstawie objętości zaadsorbowanego azotu przy $P/P_0 = 0,98$.

Badania XRD przeprowadzono za pomocą SmartLab SE wyposażonego w półprzewodnikowy (2D) detektor rentgenowski HyPix 400 i lampę anodową Cu LFF. Dyfraktogramy zarejestrowano w zakresie 2θ 5–80° ze skokiem 2θ co 0,0167°, w temperaturze otoczenia.

W badaniach SEM-EDX stosowano mikroskop Apreo 2 S LoVac (Thermo Fisher Scientific). K575X Turbo Sputter Coater został użyty do pokrycia próbek złotem (grubość warstwy 5 nm).

Badania TPD- CO_2 przeprowadzono w reaktorze kwarcowym. Do badań wykorzystano próbki o masie 200 mg. Badanie poprzedzono ogrzewaniem katalizatora w strumieniu helu w temp. 900°C przez 30 min, a następnie ochłodzenie do 100°C. CO_2 adsorbowano w temp. 100°C przez 0,5 h, a następnie próbkę ogrzewano przez 120 min w strumieniu helu o temp. 100°C. Pomiar TPD- CO_2 przeprowadzono w zakresie temp. 100–800°C. Narost temperatury wynosił 10°C/min. Ilość zdesorbowanego CO_2 określano za pomocą detektora TCD.

Wyniki badań

Charakterystyka katalizatorów

Dyfraktogramy katalizatorów La-Ce-O, $x\text{Ca-La-Ce-O}$ i $x\text{Ba-La-Ce-O}$ przedstawiono na rys. 1. Refleksy odpowiadające fazom La_2O_3 , $\text{La}(\text{OH})_3$ i CeO_2 były obecne we wszystkich próbkach. Obecność $\text{La}(\text{OH})_3$ wynikała z dużej zdolności La_2O_3 do pochłaniania wilgoci z powietrza podczas przechowywania³³. Dodanie Ca do katalizatora La-Ce-O (rys. 1a) spowodowało pojawienie się refleksów przypisywanych fazom CaO i $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Pojawiały się one jednak tylko wtedy, gdy stężenie jonów wapnia wynosiło 10% mas. lub więcej. W przypadku katalizatora La-Ce-O domieszkowanego Ba obecność fazy krystalicznej BaCO_3 zaobserwowano nawet przy stężeniu jonów baru wynoszącym zaledwie 5%, podczas gdy przy najwyższej zawartości Ba (20% mas.) stwierdzono obecność fazy BaCeO_3 (rys. 1b). Au i współpr.³⁴, badając skład fazowy katalizatora $\text{BaCO}_3/\text{LaOCl}$ za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej, wykryli obecność fazy krystalicznej BaCO_3 tylko przy stężeniu BaCO_3 wyższym niż 20%, podczas gdy Yamashita i współpr.¹⁹ zaobserwowali refleksy odpowiadające fazie krystalicznej BaO, gdy zawartość tlenu w próbce Ba-La-O przekraczała 30%.

Zmiany powierzchni właściwej (S_{BET}), całkowitej objętości porów (V_{total}) i średniej wartości średnicy porów (D) po osadzeniu 5, 10 i 20% mas. Ca i Ba przedstawiono w tabeli. Powierzchnia właściwa i porowatość zależały od rodzaju promotora. Dodanie baru do katalizatora La-Ce-O spowodowało zmniejszenie jego powierzchni.

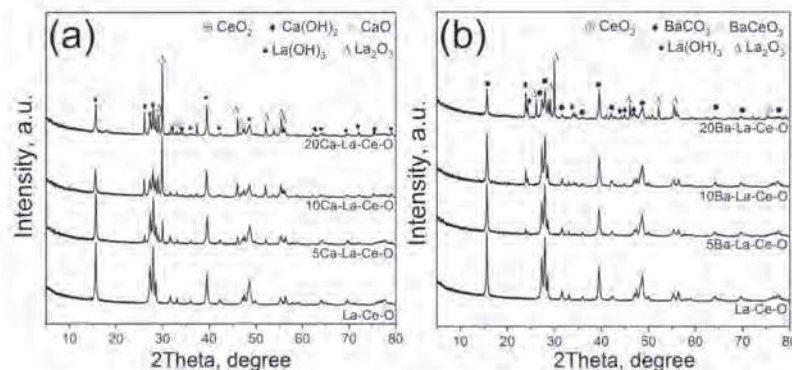


Fig. 1. Diffractograms of La-Ce-O doped with calcium (a) and barium (b) ions

Rys. 1. Dyfraktogramy La-Ce-O domieszkowanego jonami wapnia (a) i baru (b)

(D) was determined applying the Barrett-Joyner-Halenda (BJH) model. The pore volume was obtained based on the volume of nitrogen adsorbed at $P/P_0 = 0.98$.

XRD studies were performed using a SmartLab SE equipped with a semiconductor (2D) X-ray detector HyPix 400 and a Cu LFF anode tube. The diffractograms were recorded in the range of 2θ 5–80° with a 2θ step size 0.0167°, at ambient temperature.

SEM-EDX studies were conducted on an Apreo 2 S LoVac (Thermo Fisher Scientific) microscope. K575X Turbo Sputter Coater was used for coating the specimens with gold (5 nm deposited film thickness).

TPD- CO_2 studies were carried out in a quartz reactor. For the studies, 200 mg samples were used. The study was proceeded by heating the catalyst in a helium flow at 900°C for 30 min, followed by cooling to 100°C. CO_2 was adsorbed at 100°C for 0.5 h, and then the sample was heated for 120 min in a helium flow at 100°C. The TPD- CO_2 measurement was performed in the temperature range of 100–800°C. The temperature rise was 10°C/min. The amount of desorbed CO_2 was analyzed with a TCD detector.

Results

Catalysts characterization

Diffractograms of La-Ce-O, $x\text{Ca-La-Ce-O}$ and $x\text{Ba-La-Ce-O}$ catalysts were shown in Fig 1. Reflections corresponding to the La_2O_3 , $\text{La}(\text{OH})_3$ and CeO_2 phases were present for all samples. The presence of $\text{La}(\text{OH})_3$ is due to high ability of La_2O_3 to absorb moisture from the air during storage³³. The addition of Ca to the La-Ce-O catalyst (Fig. 1a) resulted in the emergence of reflections attributed to the CaO and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ phases. However, these appeared only when the concentration of calcium ions was 10% by mass of Ca or higher. On the other hand, in the case of the La-Ce-O catalyst doped with Ba, the presence of a BaCO_3 crystalline phase was observed even when the concentration of barium ions was only 5%, while at the highest content of Ba (20% by mass), a BaCeO_3 phase was additionally determined (Fig. 1b). Au et al.³⁴, investigating the phase composition of the $\text{BaCO}_3/\text{LaOCl}$ catalyst

Table. Specific surface area and porosity of La-Ce-O, xCa-La-Ce-O and xBa-La-Ce-O

Tabela. Powierzchnia właściwa i porowatość La-Ce-O, xCa-La-Ce-O i xBa-La-Ce-O

Sample/Próbka	S_{BET} , m ² /g	V_{total} , cm ³ /g	D , nm
La-Ce-O	8.3	0.02	11.0
5Ca-La-Ce-O	9.6	0.02	9.9
10Ca-La-Ce-O	17.3	0.04	9.7
20Ca-La-Ce-O	23.5	0.05	8.7
5Ba-La-Ce-O	9.6	0.04	12.5
10Ba-La-Ce-O	7.4	0.02	9.2
20Ba-La-Ce-O	6.5	0.02	9.9

Podobne obserwacje poczyniono dla materiałów La₂O₃ domieszkowanych Ba w innych pracach^{19, 23}). Inną zależność zaobserwowano, gdy katalizator La-Ce-O został zmodyfikowany za pomocą Ca. W tym przypadku powierzchnia właściwa znacznie wzrastała wraz ze wzrostem zawartości Ca. W przypadku podobnych układów katalitycznych La₂O₃ domieszkowanych wapniem zaobserwowano niewielki lub nawet negatywny wpływ na powierzchnię właściwą^{23, 30}). Odwrotna korelacja pomiędzy zawartością czynnika modyfikującego a powierzchnią właściwą katalizatora wynikała z zastosowania organicznego prekursora wapnia (octanu wapnia).

Profile TPD-CO₂ katalizatora La-Ce-O i jego modyfikacji jonami Ca i Ba przedstawiono na rys. 2. Na powierzchni niezmodyfikowanego katalizatora znajdowały się słabe centra zasadowe (piki desorpcji CO₂ przy ok. 160°C, 300°C) i centra zasadowe średniej mocy (pik desorpcji CO₂ przy ok. 460°C). Przedstawione dane były zgodne z podanymi w literaturze, które wskazywały, że w zależności od składu katalizatora, maksima desorpcji CO₂ występowały w temp. 80–90°C, 130–200°C, 290–450°C i 760–820°C^{10, 30}). W wyniku modyfikacji katalizatora La-Ce-O za pomocą Ca, wygenerowano dodatkowe centra zasadowe (pik przy ok. 600°C) (rys. 2a). Wraz ze wzrostem zawartości Ca intensywność pików w temp. ok. 600°C wzrastała, a maksimum pików uległo przesunięciu w kierunku wyższych temperatur. Modyfikacja za pomocą Ba (rys. 2b) spowodowała zmniejszenie intensywności pików desorpcji CO₂ w badanym zakresie temperatur, co było prawdopodobnie spowodowane zmniejszeniem powierzchni właściwej. Ponadto, dla katalizatora zawierającego 5 i 10% mas. Ba zaobserwowano dodatkowy pik w temp. ok. 550°C, co oznacza, że dodatek jonów baru spowodował wygenerowanie nowych centrów zasadowych średniej mocy.

Obrazy SEM katalizatorów La-Ce-O oraz 10Ca-La-Ce-O i 10Ba-La-Ce-O przedstawiono na rys. 3a–c. We wszystkich przypadkach potwierdzono strukturę mikrokrystaliczną. Nie zaobserwowano istotnych różnic w wielko-

with X-ray diffraction, detected the presence of the BaCO₃ crystalline phase only at a concentration of BaCO₃ higher than 20%, while Yamashita et al.¹⁹) observed reflections corresponding to a BaO crystalline phase when the oxide in the Ba-La-O sample was above 30%.

Changes in the specific surface area (S_{BET}), total pore volume (V_{total}) and average pore diameter (D) after deposition 5, 10 and 20% by mass of Ca and Ba were shown in Table. The specific surface area and porosity depended on the type of promoter. Addition of barium to La-Ce-O catalyst resulted in a decrease in the surface area. Similar observations were reported for Ba doped La₂O₃ materials^{19, 23}). In contrast, a different relationship was observed when the La-Ce-O catalyst was modified with Ca. In this case, the specific surface area increased significantly with increasing Ca content. In the case of similar catalytic systems La₂O₃ doped with calcium, a small or even a negative effect on the specific surface was observed^{23, 30}). The inverse correlation between the content of the modifying agent and the specific surface area of the catalyst resulted from the use of organic calcium precursor (calcium acetate).

The TPD-CO₂ profiles of the La-Ce-O catalyst and its modification with Ca and Ba ions were presented in Fig. 2. On the surface of the unmodified catalyst, there were weak basic sites (carbon dioxide desorption peaks at about 160°C, 300°C) and medium strength basic sites (carbon dioxide desorption peak at about 460°C). The presented data were consistent with those reported in the literature, which indicated that, depending on the catalyst composition, CO₂ desorption maxima occurred at 80–90°C, 130–200°C, 290–450°C, and 760–820°C^{10, 30}). As a result of the modification of the La-Ce-O catalyst with Ca, additional base sites were generated (a peak at about 600°C) (Fig. 2a). With an increase in the content of Ca, the intensity of the peak at about 600°C increased and the peak maximum was shifted towards higher temperatures. Modification with Ba (Fig. 2b) resulted in a decrease in the intensity of CO₂ desorption peaks within temperature range investigated, which was probably due to the reduction of the specific surface area. Besides, for a catalyst containing 5 and 10% by mass of Ba, an additional peak was observed at about 550°C, thus

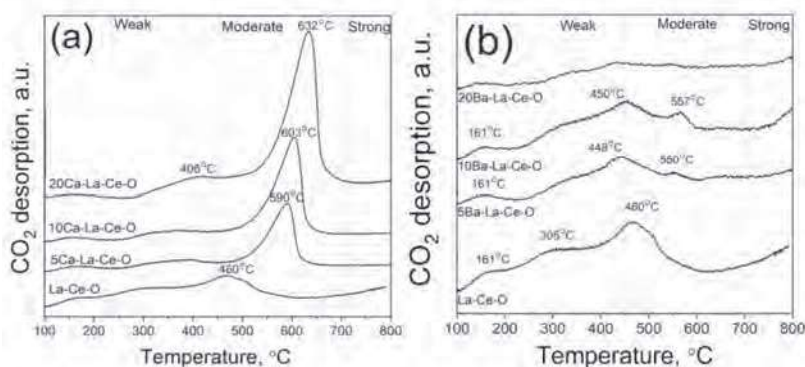


Fig. 2. TPD-CO₂ of La-Ce-O catalyst doped with calcium (a) and barium (b) ions

Rys. 2. TPD-CO₂ katalizatora La-Ce-O domieszkowanego jonami wapnia (a) i baru (b)

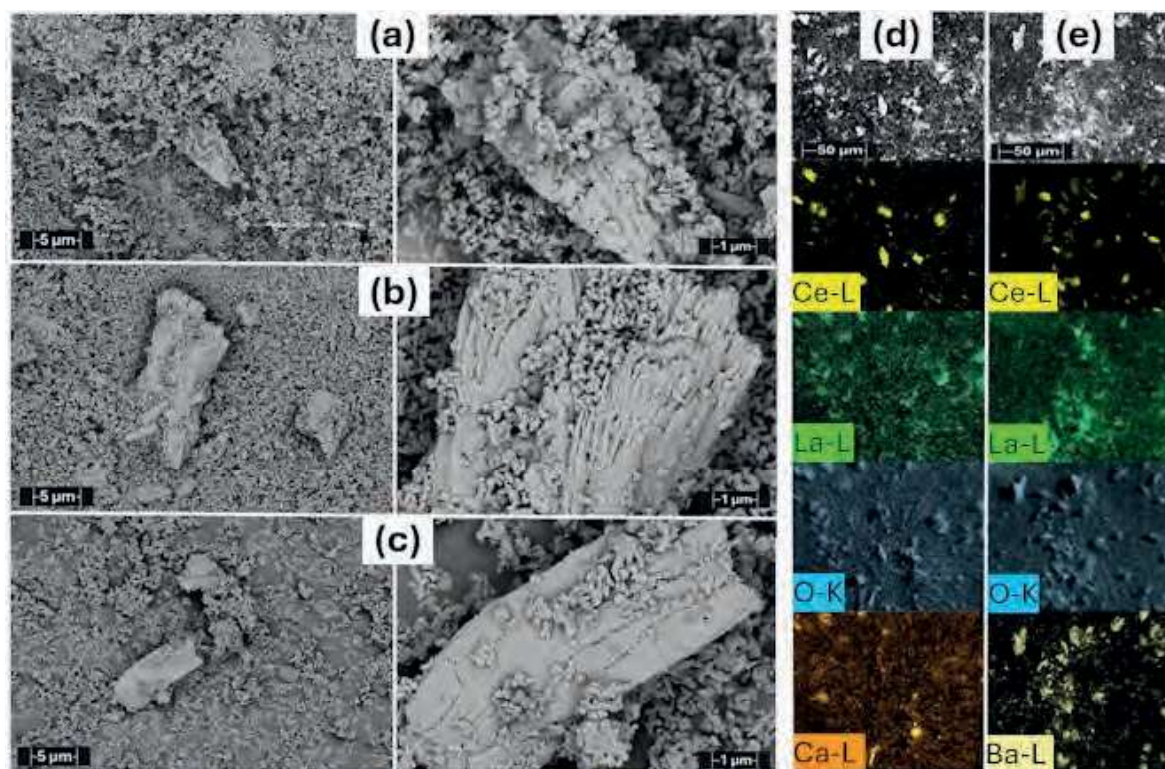


Fig. 3. SEM images of La-Ce-O (a), 10Ca-La-Ce-O (b) and 10Ba-La-Ce-O (c) as well as elemental mapping of 10Ca-La-Ce-O (d) and 10Ba-La-Ce-O (e) catalysts

Rys. 3. Obrazy SEM katalizatorów La-Ce-O (a), 10Ca-La-Ce-O (b) i 10Ba-La-Ce-O (c) oraz mapy rozmieszczenia pierwiastków w mikroobrazach katalizatorów 10Ca-La-Ce-O (d) i 10Ba-La-Ce-O (e)

ści cząstek. Mapy rozmieszczenia pierwiastków (EDS) w mikroobszarach katalizatorów modyfikowanych 10% mas. Ca i Ba porównano na rys. 3d i e. W obu przypadkach stwierdzono obecność mikroskupisk Ce ($<20 \mu\text{m}$), a także obszary o podwyższonym stężeniu Ca i Ba świadczące o niejednorodnej dystrybucji tych pierwiastków w katalizatorach. Szczególnie w przypadku katalizatora 10Ba-La-Ce-O stwierdzono dużą liczbę mikroskupisk Ba na jego powierzchni.

Testy katalityczne

Zbadano wpływ modyfikacji katalizatorów La-Ce-O za pomocą jonów Ca i Ba na wydajność katalityczną w procesie OCM. Dla obu modyfikacji porównano zmiany stopnia konwersji metanu i tlenu, a także selektywność do C_2 (etylenu i etanu) przy stałym GHSV i stosunku $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 3,8$ w zakresie temp. $400\text{--}800^\circ\text{C}$ (rys. 4). Zarówno katalizator niemodyfikowany, jak też katalizatory modyfikowane jonami Ca lub Ba, wykazywały aktywność już w temp. 450°C .

Wraz ze wzrostem temperatury stopień konwersji metanu ulegał zwiększeniu, osiągając w temp. 600°C wartość $25\text{--}26\%$. Zmiany konwersji metanu i tlenu, a także selektywności do C_2 powyżej 650°C były nieznaczne. Modyfikacja La-Ce-O za pomocą Ca lub Ba w zakresie $5\text{--}20\%$ mas. przyniosła bardziej przewidywalne zachowanie katalityczne. Przy każdej badanej zawartości modyfikatora selektywność do C_2 ulegała poprawie bez jakiegokolwiek zmniejszenia konwersji metanu i tlenu. Skład produktów

the addition of barium ions induced the generation of new moderate base sites.

The SEM images of the La-Ce-O, 10Ca-La-Ce-O, and 10Ba-La-Ce-O catalysts are shown in Fig. 3a-c. In all cases, the microcrystalline structure was confirmed. Moreover, no significant differences in particle size were observed.

The element distribution maps (EDS) in the microregions of the catalysts modified with 10 wt. % of Ca and Ba are compared in Fig. 3d and e. In both cases, the presence of Ce microclusters ($<20 \mu\text{m}$) was observed, as well as areas with an elevated concentration of Ca and Ba, indicating an inhomogeneous distribution of these elements in the catalysts. Particularly for the 10Ba-La-Ce-O catalyst, a large number of Ba microclusters were found on its surface.

Catalytic tests

Modification effect of La-Ce-O catalysts with Ca and Ba on catalytic performance in OCM process was studied. For both modification, variation of methane and oxygen conversion as well as selectivity to C_2 (ethylene and ethane) were compared at constant GHSV and ratio $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 3,8$ within temperature range $400\text{--}800^\circ\text{C}$ (Fig. 4). Activity of unmodified and both modified catalysts with any content of Ca or Ba starting at 450°C .

As the temperature increased, the methane conversion increased up to $25\text{--}26\%$, and then stopped at above 600°C . However, changes in the methane and oxygen conversion as well as selectivity to C_2 above 650°C were negligible.

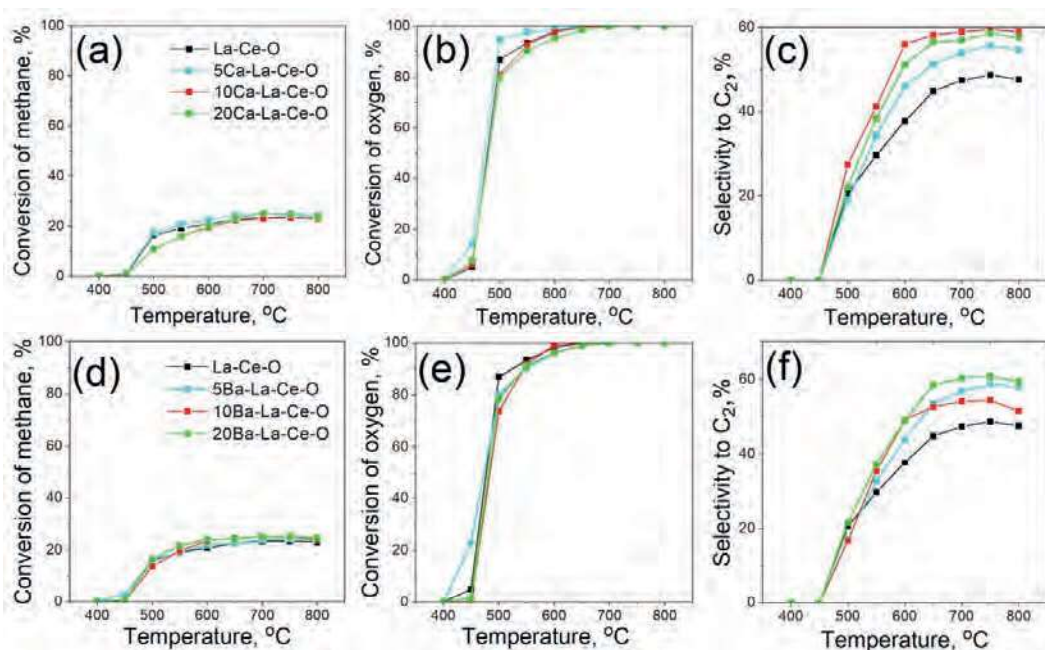


Fig. 4. Variation of conversion of methane and oxygen as well as selectivity to C_2 vs temperature over $x\text{Ca-La-Ce-O}$ (a-c) and $x\text{Ba-La-Ce-O}$ (d-f) catalysts. Reaction conditions: molar ratio CH_4/O_2 3,8; total flow rate $155 \text{ cm}^3/\text{min}$; catalyst mass 400 mg ; reaction time 20 min

Rys. 4. Zmiany konwersji metanu i tlenu oraz selektywności do C_2 w zależności od temperatury na katalizatorach $x\text{Ca-La-Ce-O}$ (a-c) i $x\text{Ba-La-Ce-O}$ (d-f). Warunki reakcji: stosunek molowy CH_4/O_2 3,8; całkowite natężenie przepływu $155 \text{ cm}^3/\text{min}$; masa katalizatora 400 mg ; czas reakcji 20 min

w zakresie temp. $500\text{--}550^\circ\text{C}$ był szczególnie interesujący, gdy udział wodoru w mieszaninie reakcyjnej (w przypadku wszystkich katalizatorów) był najwyższy. Powyżej 550°C udział wodoru w mieszaninie zmniejszył się, podczas gdy selektywność do C_2 wzrosła. Kolejny wzrost udziału wodoru w produktach zaobserwowano dopiero w 800°C , co było związane z odwodornieniem etanu do etanu; wówczas stosunek etylenu do etanu również znacznie wzrósł.

Omówienie wyników badań

Tlenek lantanu i katalizatory na jego bazie stanowią ważną grupę materiałów katalitycznych wykazujących aktywność w niskich temperaturach ($450\text{--}700^\circ\text{C}$) w procesie OCM^[6-8, 10, 13, 19, 30-32]. Na aktywność tlenku lantanu istotny wpływ ma metoda jego przygotowania, ponieważ wpływa ona zarówno na morfologię, a tym samym na powierzchnię właściwą, jak i na charakter centrów aktywnych^[6-8, 11, 15-17, 35]. Tlenek lantanu, jako materiał charakteryzujący się wysoką aktywnością w procesie OCM, jest często składnikiem różnych katalizatorów tego procesu. Do najczęściej badanych materiałów należą katalizatory lantanowo-magnezowe^[21, 23], lantanowo-barowe^[12, 19-23, 34, 36] i lantanowo-wapniowe^[23, 25, 30]. Ostatnio, ze względu na dużą aktywność w niskich temperaturach, katalizatory lantanowo-cerowe cieszą się szczególnym zainteresowaniem^[6, 7, 10, 29-31]. Domieszkowanie tlenku lantanu jonami ceru zwiększa powierzchnię właściwą^[32] i sprzyja powstawaniu wakancji tlenowych i defektów sieciowych, prowadząc do generowania aktywnych form tlenu odpowiedzialnych za niskotemperaturową aktywność tych materiałów w procesie OCM^[11]. Ilość wakancji tleno-

The modification of La-Ce-O with Ca or Ba in the range between 5–20% by mass of modifier brought more predictable catalytic behavior. At any content investigated, the modification improved selectivity to C_2 , without any reduction of methane and oxygen conversions. The composition of products in the temperature range of $500\text{--}550^\circ\text{C}$ was particularly interesting when the contribution of hydrogen in the reaction mixture (for all catalysts) was the highest. Above 550°C , the contribution of hydrogen in the mixture decreased, while the selectivity to C_2 increased. Another increase in the contribution of hydrogen in the products was observed only at 800°C , which was related to the dehydrogenation of ethane to ethane; then the ethylene/ethane ratio also increased significantly.

Discussion

Lanthanum oxide and catalysts based on it form an important group of catalytic materials that exhibit activity at low temperatures ($\sim 450\text{--}700^\circ\text{C}$) in the OCM process^[6-8, 10, 13, 19, 30-32]. The activity of lanthanum oxide is significantly influenced by the preparation method, as it affects both the morphology, and thus the specific surface area, as well as the nature of the active sites^[6-8, 11, 15-17, 35]. Lanthanum oxide, as a material characterized by high activity in the OCM process, is often a component of various catalysts for this process. Among the most commonly studied materials are lanthanum-magnesium^[21, 23], lanthanum-barium^[12, 19-23, 34, 36], and lanthanum-calcium^[23, 25, 30] catalysts. Recently, due to their high activity at low temperatures, lanthanum-cerium catalysts have garnered particular interest^[6, 7, 10, 29-31]. Doping

wych zwiększa się, gdy struktura fluorytu Ce-La-O staje się bardziej zdefektowana³⁷).

Konwersja metanu w obecności katalizatora Ce(0.6)-La-O wynosiła 50% w 550°C i 90% w 575°C, jednak głównym produktem był ditlenek węgla³⁷. W prezentowanych badaniach niedomieszkowany katalizator La-Ce-O wykazywał aktywność w temp. 450°C, a w 550°C konwersja metanu wynosiła 20% przy 30-proc. selektywności do C₂. Znacznie wyższą wydajność C₂ uzyskano na nanowłóknach La-Ce-O, ok. 18% w temp. zaledwie 475°C⁷). Zwiększenie temperatury nie wpłynęło znacząco na konwersję metanu z powodu wyczerpania tlenu, ale zwiększyło selektywność o ok. 15% (rys. 4). Modyfikacja jonami Ca i Ba miała korzystny wpływ na selektywność C₂, zwiększając ją o ok. 15%, przy niewielkim wpływie na konwersję metanu. Jednakże, zgodnie z danymi literaturowymi³⁰), domieszkowanie katalizatora La-Ce-O jonami Ca może mieć różne skutki w zależności od stosunku atomowego La/Ce, albo zwiększając aktywność i selektywność w kierunku C₂, albo zmniejszając konwersję metanu i selektywność do C₂. Domieszkowanie czystego tlenku lantanu jonami baru ma również pozytywny wpływ na jego aktywność i selektywność w procesie OCM^{12, 19}). Obecność rozproszonych form baru zwiększa stężenie form O₂²⁻ i ich dyspersję¹⁹). Wysokie stężenie dobrze zdyspergowanych form O₂²⁻ ma pozytywny wpływ na aktywność katalizatorów w procesie OCM¹⁹). Charakterystyczną cechą badanych materiałów katalitycznych jest to, że w temp. 500–550°C generowane są znaczne ilości wodoru i ditlenku węgla, podczas gdy węglowodory C₂ są albo nieobecne, albo obecne w śladowych ilościach. Wraz ze wzrostem temperatury zawartość wodoru w mieszaninie spada, a selektywność w kierunku C₂ wzrasta. W temp. 800°C zawartość wodoru w mieszaninie ponownie wzrasta z powodu odwodornienia etanu do etylenu (stosunek etylenu do etanu również wzrasta ze wzrostem temperatury). W temp. 500°C konwersja tlenu osiąga 80–90%, dlatego konwersja metanu nieznacznie wzrasta wraz z dalszym wzrostem temperatury. Wraz ze wzrostem temperatury udział wodoru w mieszaninie maleje, podczas gdy selektywność do C₂ wzrasta. Analiza składu fazowego za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej wykazała obecność CeO₂, La₂O₃ i La(OH)₃ we wszystkich próbkach. Obecność wodorotlenku lantanu wynika z wysoce higroskopijnego charakteru La₂O₃, ponieważ pochłania on wilgoć z wilgotnego powietrza podczas przechowywania, przekształcając się w wodorotlenek lantanu³²). Oprócz tlenku lantanu, głównym składnikiem katalizatorów jest tlenek ceru. Struktura fluorytu tlenku ceru jest utrzymywana dla stosunku atomowego La/Ce równego 4, podczas gdy heksagonalna struktura tlenku lantanu tworzy się przy stosunku atomowym La/Ce większym niż 9. Przy pośrednich stosunkach atomowych, tj. La/Ce = 4:1–9:1, powstają fazy mieszane³⁷). Domieszkowanie katalizatora La-Ce-O wpływa nie tylko na skład fazowy (rys. 1), ale także na stężenie i rozkład centrów zasadowych (rys. 2).

lanthanum oxide by cerium ions increases the specific surface area³² and promotes the formation of oxygen vacancies and lattice defects, leading to the generation of active oxygen species responsible for the low-temperature activity of these materials in the OCM process¹¹. The oxygen vacancies increase when the fluorite structure of Ce-La-O becomes more defective³⁷.

The conversion of methane in the presence of the Ce(0.6)-La-O catalyst was 50% at 550°C and 90% at 575°C, however the main product was carbon dioxide³⁷. In the presented studies, the undoped La-Ce-O catalyst exhibited activity at 450°C, and at 550°C the methane conversion was 20% with 30% selectivity to C₂. Significantly higher C₂ yields were obtained on La-Ce-O nanofibers, around 18% at just 475°C⁷). Increasing the temperature did not significantly affect methane conversion due to oxygen depletion, but it did increase selectivity by about 15% (Fig. 4). Modification with Ca and Ba ions had a beneficial impact on C₂ selectivity, increasing it by about 15%, while having little impact on methane conversion. However, according to the literature data³⁰), doping the La-Ce-O catalyst with calcium ions can have varying effects depending on the La/Ce atomic ratio, either increasing activity and selectivity towards C₂ or reducing methane conversion and selectivity to C₂. Doping pure lanthanum oxide with barium ions also has a positive effect on its activity and selectivity in the OCM process^{12, 19}. The presence of dispersed barium species increases the concentration of O₂²⁻ species and their dispersion¹⁹. A high concentration of well-dispersed O₂²⁻ species has positive affect on the activity catalysts in the OCM process¹⁹. A characteristic feature of the studied catalytic materials is that at 500–550°C, significant amounts of hydrogen and carbon dioxide are generated, while C₂ hydrocarbons are either absent or present in trace amounts. As the temperature increases, the hydrogen content in the mixture decreases, and selectivity towards C₂ increases. At 800°C, the hydrogen content in the mixture increases again due to the dehydrogenation of ethane to ethylene (the ethylene/ethane ratio also increases with temperature). It is worth mentioning that at 500°C, oxygen conversion reaches 80–90%, therefore, methane conversion increases slightly with further temperature increases. As the temperature increases, the contribution of hydrogen in the mixture decreases, while selectivity to C₂ increases. Phase composition analysis by X-ray diffraction revealed the presence of CeO₂, La₂O₃, and La(OH)₃ in all samples. The presence of lanthanum hydroxide is due to highly hygroscopic nature of La₂O₃, as it absorbs moisture from humid air during storage, converting into lanthanum hydroxide³²). In addition to lanthanum oxide, cerium oxide is the main component of the catalysts. The fluorite structure of cerium oxide is maintained for a La/Ce atomic ratio of 4, while the hexagonal lanthanum oxide structure forms at atomic ratios greater than La/Ce =

Wyniki TPD-CO₂ pokazują silny wpływ promotora i jego stężenia na zasadowość i rozkład centrów zasadowych na powierzchni katalizatora. Kilka pików desorpcji CO₂ jest widocznych na krzywych TPD-CO₂, co wskazuje na istnienie różnych typów centrów zasadowych, głównie słabych i średniej mocy.

Powierzchnia właściwa nie wydaje się znacząco wpływać na aktywność i selektywność badanych katalizatorów. Powierzchnia właściwa, mierzona metodą BET, została znacznie zmniejszona w wyniku modyfikacji jonami baru, chociaż ich aktywność w całym zakresie temperatur pozostała zbliżona do aktywności niemodyfikowanego katalizatora; jedynie selektywność do C₂ uległa znacznej poprawie (o 10–12%). Inną sytuację zaobserwowano po wprowadzeniu jonów wapnia: powierzchnia była 2–3 razy większa w porównaniu z powierzchnią niemodyfikowanego katalizatora, ale jego aktywność była podobna do aktywności niemodyfikowanego katalizatora, podczas gdy selektywność C₂ była porównywalna z selektywnością katalizatorów Ba-La-Ce-O. Niezależnie od rodzaju promotora, selektywność względem C₂ była w każdym przypadku wyższa niż w przypadku niemodyfikowanego katalizatora. Hu i współpr.³⁸⁾ wskazali, że promotory mogą odgrywać kluczową rolę w tłumieniu egzotermicznych reakcji utleniania zachodzących w fazie gazowej (reakcje homogeniczne) na powierzchni złoża katalizatora (La₂O₃, MgO), prowadząc do powstawania niepożądanego CO_x. W ten sposób promotory mogą ograniczać powstawanie „gorących punktów” i kierować reakcję w stronę pożądanego produktu C₂. Co więcej, Feng i współpr.¹¹⁾ postulują, że domieszkowanie Ce do katalizatorów na bazie lantanu może promować transformację i migrację form tlenu w niskich temperaturach i obniżać temperaturę reakcji OCM. GHSV również odgrywa ważną rolę w procesie, ponieważ dla tego samego składu surowca zwiększenie masy katalizatora zwiększa konwersję surowca (tlenu)³⁹⁾. Całkowita konwersja tlenu w przypadku obu katalizatorów zachodzi w temp. 600°C (rys. 4). W tej temperaturze konwersja metanu również osiąga maksymalne wartości, ale selektywność C₂ nadal rośnie wraz z temperaturą. Podsumowując, wydaje się, że promotory, takie jak jony litu, jony sodu, jony strontu^{38, 40)}, a także Ba i Ca użyte w tym badaniu, hamują utlenianie metanu do CO_x.

Wnioski

Modyfikacja katalizatora La-Ce-O miała na celu zwiększenie jego selektywności w kierunku tworzenia węglodorów C₂. Domieszkowanie katalizatora La-Ce-O jonami baru/wapnia znacząco zmieniło jego właściwości fizykochemiczne. Zmianom tym towarzyszą zmiany właściwości katalitycznych. Jednak zwiększenie powierzchni właściwej BET nie wydaje się mieć większego znaczenia w przypadku badanych katalizatorów. Domieszkowanie katalizatorów jonami Ba i Ca miało różny wpływ na zwiększenie

9. *At intermediate atomic ratios, i.e., La/Ce = 4:1–9:1, mixed phases are formed⁸⁷⁾. Doping the La-Ce-O catalyst affects not only the phase composition (Fig. 1) but also the concentration and distribution of basic sites (Fig. 2). TPD-CO₂ results show a strong effect of the promoter and its concentration on the basicity and distribution of base sites on the catalyst surface. Several CO₂ desorption peaks are visible on the TPD-CO₂ curves, indicating the existence of different types of base sites, mainly weak and medium-strength base sites.*

Specific surface area does not seem to significantly affect the activity and selectivity of the studied catalysts. The specific surface area, as measured by BET, was significantly reduced due to modification with barium ions, although their activity across the entire temperature range remained close to that of the unmodified catalyst; only the selectivity to C₂ improved significantly, by 10–12%. A different situation was observed after introducing calcium ions—the surface area was 2–3 times larger compared to the unmodified catalyst, yet its activity was similar to that of the unmodified catalyst, while the C₂ selectivity was comparable to that of the Ba-La-Ce-O catalysts. Regardless of the type of promoter, the selectivity towards C₂ was in each case higher than that of the unmodified catalyst. Hu et al.³⁸⁾ indicated that promoters can play a key role in suppressing exothermic oxidation reactions occurring in the gas phase (homogeneous reactions) at the catalyst bed surface (La₂O₃, MgO), leading to the formation of undesirable CO_x. Thus, promoters can reduce the formation of “hot spots” and direct the reaction towards the desired C₂ products. Moreover, Feng et al.¹¹⁾ postulates that doping Ce into lanthanum-based catalysts can promote the transformation and migration of oxygen species at low temperatures and lower the OCM reaction temperature. GHSV also plays an important role in the process, as, for the same feedstock composition, increasing the mass of the catalyst increases feedstock (oxygen) conversion³⁹⁾. Complete oxygen conversion for both catalysts occurs at 600°C (Fig. 4). At this temperature, methane conversion also reaches maximum values, but C₂ selectivity continue to increase with temperature. In summary, it appears that promoters such as lithium ions, sodium ions, strontium ions^{38, 40)}, as well as Ba and Ca used in this study, suppress over oxidation of methane into CO_x.

Conclusions

The modification of the La-Ce-O catalyst was aimed at increasing its selectivity towards the formation of C₂ hydrocarbons. The doping of the La-Ce-O catalyst with barium/calcium ions significantly changed its physicochemical properties. These changes are accompanied by changes in their catalytic properties. However, the development of the BET specific surface area does not appear to be of major importance in the case of the tested

powierzchni, a mimo to konwersja metanu i wydajność węglowodorów C_2 były prawie identyczne w przypadku obu typów katalizatorów. Dobrze rozproszone miejsca O_2^{2-} wygenerowane podczas modyfikacji prawdopodobnie odgrywają główną rolę w zwiększaniu selektywności do C_2 . Co więcej, zwiększenie selektywności do C_2 może być również wynikiem ograniczenia egzotermicznych reakcji utleniania do tlenków węgla CO_x przez promotory ograniczające tworzenie „gorącego punktu”.

W przypadku katalizatorów domieszkowanych selektywność do C_2 była o 10–15% większa w porównaniu z niezmodyfikowanym katalizatorem. Modyfikacja La-Ce-O jonami baru lub wapnia również przyczyniła się do niewielkiego wzrostu konwersji metanu (1–2%). W zakresie temp. 500–550°C metan był głównie przekształcany w wodór i tlenki węgla, podczas gdy wraz ze wzrostem temperatury obserwowano wzrost selektywności do węglowodorów C_2 .

catalysts. Doping the catalysts with Ba and Ca ions had a different effect on the surface development, and yet the methane conversion and the yield of C_2 hydrocarbons were almost identical in the case of both type catalysts. The well-dispersed O_2^{2-} sites generated during the modification probably play the main role in increasing the selectivity to C_2 . Moreover, increasing the selectivity to C_2 may also be the result of the promoters limiting exothermic oxidation reactions to carbon oxides CO_x by limiting the creation of a “hot spot”.

In the case of the doped catalysts, selectivity to C_2 was 10–15% higher compared to the unmodified catalyst. The modification of La-Ce-O with barium or calcium ions also contributed to a slight increase in methane conversion (~1–2%). In the temperature range of 500–550°C, methane was primarily converted to hydrogen and carbon oxides, while an increase in selectivity to C_2 hydrocarbons was observed as the temperature increased.

Otrzymano: 19-11-2024

Zrecenzowano: 01-12-2024

Zaakceptowano: 03-12-2024

Opublikowano: 20-12-2024

REFERENCES/LITERATURA

- [1] A. Karakaya, R.J. Kee, *Prog. Energ. Combust. Sci.* 2016, **55**, 60.
- [2] J. Si, G. Zhao, W. Sun, J. Liu, C. Guan, Y. Yang, X.R. Shi, Y. Lu, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2022, **61**, 202117201.
- [3] S. Arndt, G. Laugel, S. Levchenko, R. Horn, M. Baerns, M. Scheffler, R. Schlögl, R. Schomäcker, *Catal. Rev.* 2011, **53**, 424.
- [4] H.R. Godini, S. Xiao, S. Jašo, S. Stünkel, D. Salerno, N.X. Son, S. Song, G. Wozny, *Fuel Process. Technol.* 2013, **106**, 684.
- [5] S. Da Ros, T. Barbalho Fontoura, M. Schwaab, N.J. Castro de Jesus, J.C. Pinto, *Processes* 2021, **9**, 2196.
- [6] D. Noon, B. Zohour, S. Senkan, *J. Nat. Gas Sci. Eng.* 2014, **18**, 406.
- [7] D. Noon, A. Seubsai, S. Senkan, *ChemCatChem* 2013, **5**, 146.
- [8] Y.H. Hou, W.Ch. Han, W.S. Xia, H.L. Wan, *ACS Catal.* 2015, **5**, 1663.
- [9] K. Sugiura, S. Ogo, K. Iwasaki, T. Yabe, Y. Sekine, *Sci. Rep.* 2016, **6**, 25154.
- [10] Y. Zhang, J. Xu, X. Xu, R. Xi, Y. Liu, X. Fang, X. Wang, *Catal. Today* 2020, **355**, 518.
- [11] R. Feng, P. Niu, B. Hou, Q. Wang, L. Jia, M. Lin, D. Li, *J. Energy Chem.* 2022, **67**, 342.
- [12] J. Wang, L. Chou, B. Zhang, H. Song, J. Yang, J. Zhao, S. Li, *Catal. Commun.* 2006, **7**, 59.
- [13] J. Liu, J. Yue, M. Lv, F. Wang, Y. Cui, Z. Zhang, G. Xu, *Carbon Resour. Convers.* 2022, **5**, 1.
- [14] P.R. Murthy, Y. Liu, G. Wu, Y. Diao, C. Shi, *Crystals* 2021, **11**, 1011.
- [15] S. Lacombe, C. Geantet, C. Mirodatos, *J. Catal.* 1994, **151**, 439.
- [16] T. Jiang, J. Song, M. Huo, N.T. Yang, J. Liu, J. Zhang, Y. Sun, Y. Zhu, *RSC Adv.* 2016, **6**, 34872.
- [17] T. Le Van, M. Che, M. Kermarec, C.C. Louis, J.M. Tatibouet, *Catal. Lett.* 1990, **6**, 395.
- [18] Y.H. Hou, Y.L. Lin, Q. Li, W.Z. Weng, W.S. Xia, H.L. Wan, *ChemCatChem* 2013, **5**, 3725.
- [19] H. Yamashita, Y. Machida, A. Tomita, *Appl. Catal. A: Gen.* 1991, **79**, 203.
- [20] C.T. Au, H. He, S.Y. Lai, C.F. Ng, *J. Catal.* 1996, **159**, 280.
- [21] V.R. Choudhary, V.H. Rane, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 1997, **69**, 63.
- [22] N.B. Wong, K.Ch. Tin, K. Lau, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 1996, **65**, 351.
- [23] V.R. Choudhary, S.A.R. Mulla, V.H. Rane, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 1998, **72**, 125.
- [24] N.B. Wong, K.Ch. Tin, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 1996, **67**, 164.
- [25] V.R. Choudhary, S.T. Chaudhari, A.M. Rajput, V.H. Rane, *Catal. Lett.* 1989, **3**, 85.
- [26] B. Litawa, P. Michorczyk, J. Ogonowski, *Pol. J. Chem. Technol.* 2013, **15**, 22.
- [27] V.R. Choudhary, S.A.R. Mulla, V.H. Rane, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 1998, **71**, 167.
- [28] H. Borchert, M. Baerns, *J. Catal.* 1997, **168**, 315.
- [29] A.G. Dedov, A.S. Loktev, I.I. Moiseev, A. Aboukais, J.F. Lamonier, I.N. Filimonov, *Appl. Catal. A: Gen.* 2003, **245**, 209.
- [30] J. Xu, Y. Zhang, Y. Liu, X. Fang, X. Xu, W. Liu, R. Zheng, X. Wang, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2019, 183.
- [31] V.J. Ferreira, P. Tavares, J.L. Figueiredo, J.L. Faria, *Catal. Commun.* 2013, **42**, 50.
- [32] H. Wang, C. Yang, C. Shao, S. Alturkistani, G. Magnotti, J. Gascon, K. Takanabe, S.M. Sarathy, *ChemCatChem* 2022, **14**, 1.
- [33] P. Fleming, R.A. Farrell, J.D. Holmes, M.A. Morris, *J. Am. Ceram. Soc.* 2010, **93**, 1187.
- [34] C.T. Au, H. He, S.Y. Lai, C.F. Ng, *Appl. Catal., A: Gen.* 1997, **159**, 133.
- [35] X. Zhou, Y. Pang, Z. Liua, E.I. Vovk, A.P. van Bavel, S. Li, Y. Yan, *J. Energy Chem.* 2021, **60**, 649.
- [36] Y. Wang, X. Yang, F. Yin, K. Zhang, H. Guo, G. Wang, G. Jiang, C. Li, X. Zhu, *J. Energy Chem.* 2022, **73**, 49.
- [37] B. Zhang, D. Li, X. Wang, *Catal. Today* 2010, **158**, 348.
- [38] L. Hu, D. Pinto, A. Urakawa, *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2023, **11**, 10835.
- [39] S. Alturkistani, H. Wang, R. Gautam, S. M. Sarathy, *ACS Omega* 2023, **8**, 21223.
- [40] T.W. Elkins, S.J. Roberts, H.E. Hagelin-Weaver, *Appl. Catal. A Gen.* 2016, **528**, 175.