

纳米 CuO/CeO_2 制备、表征及对甲烷燃烧催化活性

梁达文¹ 白守礼² 杨 东² 陈雷^{2*}

(1. 玉林师范学院, 广西 玉林 537000; 2. 北京化工大学理学院, 北京 100029)

摘 要: 文中用柠檬酸络合法制备了纳米稀土复合氧化物 Cu_xCeO , 以透射电子显微镜 (TEM)、热重-差热分析 (TG-DTA)、Brunauer Emmett Teller (BET) 比表面和 X 射线衍射分析 (XRD)、粒度二次分布仪等方法表征了复合物粉末的粒径、热稳定性、比表面、晶相和二次粒度分布, 以常压微型固定床反应器考察了该复合物催化剂对甲烷燃烧的催化活性。研究了复合物中 CuO 含量和焙烧温度对催化活性的影响, 并初步探讨燃烧反应的机理。

关键词: 氧化铜; 氧化铈; 纳米复合物; 甲烷; 燃烧; 催化活性

中图分类号: TQ138.11

甲烷是天然气的主要成分, 燃烧的温室效应低, 但它是烃类中最稳定的, 其燃烧比其他烃类需要更高火焰温度, 高温燃烧会引起空气中的氮被氧化生成 NO_x , 造成二次污染。催化燃烧不仅能提高燃烧效率且能消除有毒气体排放, 具有节能和环保优点。贵金属 (Pt、Pd) 虽然有好的低温催化活性^[1], 但耐热性差, 昂贵的价格和我国资源有限性, 决定其难以实用化。目前研究目标是开发非贵金属甲烷燃烧催化剂, 特别是过渡金属氧化物, 如 CuO 作为催化剂的活性组分, 掺入稀土金属氧化铈中, CeO_2 具有良好的可还原性和储氧能力, 并能提高 CuO 在催化剂中的分散性, 从而增进催化剂的催化活性、热稳定性和抗烧结能力^[2]。本文以柠檬酸络合法制备纳米结构的复合氧化物 Cu_xCeO , 并以各种手段对此材料进行表征, 以甲烷为探针反应, 考察其制备条件、材料粒度、比表面、复合物组成和焙烧温度对催化活性的影响, 以便开发和研究性能优良的环保型燃烧催化剂。

1 实验部分

1.1 复合物催化材料的制备

湿化学过程制备超细复合氧化物有不同方法, 如浸渍法、化学共沉淀法、溶胶-凝胶法和柠檬酸法,

不同方法各有优缺点。本文以柠檬酸络合法制备纳米结构的 Cu_xCeO , 将 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 按计量比溶入一定量的蒸馏水中, 按一定比例加入柠檬酸, 搅拌使其完全溶解。于 80 水浴中加热并连续搅拌直至产生溶胶, 迅速将其转入此前已在 120 下加热的大容器中, 溶胶迅速发泡, 形成蓬松多孔的凝胶前驱体。干燥 2 h 后于马弗炉中在 650 下焙烧 4 h。该方法制备的催化材料记为 Cu_xCeO (CIT), 其中 $x = 0.01, 0.04, 0.08, 0.12, 0.15$ 。以 Cu_xCeO (S-G) 为标记的是以溶胶-凝胶法制备的复合氧化物催化材料。为研究焙烧温度对催化材料的影响, 将 Cu 的摩尔分数 x 为 0.08 的样品分别在 800 和 1050 下焙烧。

1.2 复合氧化物催化材料的表征

透射电镜 (TEM) 日本 JEOL 公司 JEM-2000FX 型, 分析样品的形貌及观测样品的粒径。BET 测定复合氧化物样品的比表面积, 用氮气吸附法测定, 北京分析仪器厂 ST08 自动物理吸附仪。热重-差热分析法 (TG-DTA) 测定复合氧化物的热稳定性和相的变化, 氮气气氛, 升温速率为 $10^\circ/\text{min}$, 用 Dupont 2100 型热分析仪。以 XRD 进行晶相分析和粒径估算, 荷兰 PHILIPS 公司 X'pert X 型衍射仪, 使用 Cu K 靶射线, Ni 滤波片, 管电压为 40 kV, 管电流为 30 mA, 扫描速度为 $5^\circ/\text{min}$, 扫描范围为 $10^\circ \sim 90^\circ$ 。由 Debye-Scherrer 公式估算样品粒径的大小: $D = 0.89 / B \cos \theta$, 其中, θ 为 X 射线波长, B 为 $\{hkl\}$ 晶面衍射峰的半峰宽, θ 为衍射角, D 表示样品的粒径。

收稿日期: 2004-11-11

基金项目: 北京市自然科学基金项目 (8032007)

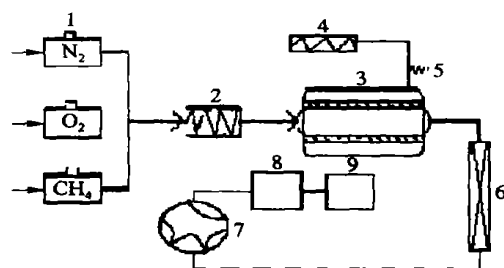
第一作者: 男, 1956 年生, 副教授

*通讯联系人

E-mail: chenaf@mail.buct.edu.cn

1.3 复合物催化材料的活性评价

对甲烷燃烧催化性能的评价是在常压微型固定床反应器中进行。催化剂用量约 300 mg (经过压片、过筛后称量), 反应气体的体积分数 () 为: CH_4 1%, O_2 20%, N_2 79%, 空速为 $5 \text{ mL/g} \cdot \text{h}$ 。反应管采用 $\phi = 8 \text{ mm}$ 的石英微型玻璃管, 催化材料床层高度 20 mm, 用高温管式炉加热, 插入催化剂床层的热电偶测量温度。反应后气体用 GC-900 型气相色谱仪在线分析, 氢火焰 (FID) 检测, 柱温 80°C , Y5 分子筛分离柱, 柱长为 2 m。装置流程见图 1 所示。催化剂活性用甲烷转化率在 10% 和 90% 时所对应的



1. 质量流量计 2. 混合器 3. 带加热炉的固定床微型反应器
4. 温控仪 5. 热电偶 6. 除水器 7. 六通阀
8. 气相色谱 9. 数据处理系统

图1 催化材料活性评价流程图

Fig. 1 Schematic diagram of catalytic activity evaluation system

温度 T_{10} 和 T_{90} 来表示。其中 T_{10} 定义为甲烷催化燃烧的起燃温度。用气相色谱仪测定进出口甲烷气体的含量, 考察 $200 \sim 800^\circ\text{C}$ 之间不同温度下样品对甲烷燃烧的催化活性, 按照下式计算不同温度下甲烷气体通过催化剂床层的转化率 (X)

$$X = (C_0 - C) / C_0 \times 100\%$$

其中: C_0 , C 分别为进口和出口甲烷气体的体积分数。随反应温度、气体流速及催化剂用量而变, 用各个温度下的气相色谱峰的面积表示, C_0 为室温下三个空白对比峰面积的平均值。

2 结果与讨论

2.1 复合物催化材料的热重-差热分析

为了了解催化材料在焙烧过程中物质和晶相的变化及确定合适的焙烧温度, 对焙烧前样品 $\text{Cu}_{0.08}\text{CeO}$ 进行热重和差热分析。分析结果见图 2。从图 2 可见, 在室温 $\sim 200^\circ\text{C}$ 都有一个缓慢的失质量过程和一个吸热峰, 这是样品中表面吸附水的蒸发和结晶水的解离所致, 显著失重阶段发生在 $200 \sim 550^\circ\text{C}$ 对应 DTA 图上有一个强烈的放热峰, 而且

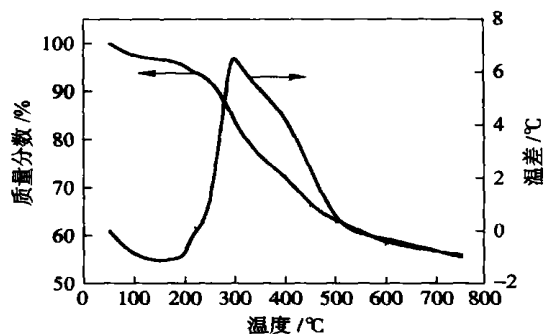


图2 样品3的TG-DTA图

Fig. 2 TG-DTA trace of sample 3

放热峰的曲线非常陡峭, 这正是有机物燃烧分解的特征。超过 550°C 仍然有一个缓慢的失重过程, 可能是少量高聚柠檬酸的继续分解, 此时 DTA 图上曲线的变化也趋于平缓, 650°C 后, TG 和 DTA 曲线趋平。

2.2 复合催化剂的 TEM、粒度估算和二次分布

图 3 是样品粉体的透射电镜图, 由图 3 可见, 经

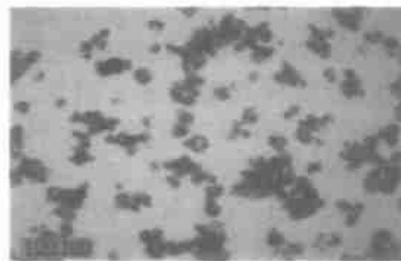


图3 样品3在焙烧温度 650°C 下的 TEM 图

Fig. 3 TEM photograph of sample 3 calcined at 650°C

650°C 焙烧 4 h 后的 $\text{Cu}_{0.08}\text{CeO}$ 样品粒径约在 25 nm, 与 XRD 图和 Debye-Scherrer 公式估算的结果相吻合。粒子的二次分布范围较窄, 粒径分布在 200 nm 左右, 因粒子发生轻微的团聚所致。将样品焙烧温度提高到 800°C 和 1000°C , 其 TEM 图如图 4, 5 所示, 图 4, 5 粒子团聚明显增加, 到 1000°C 团聚更严重, 但粒径仍在纳米级范围之内, 仍能观察到单

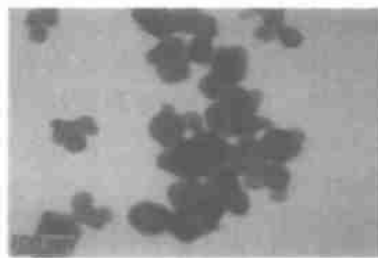


图4 样品3在焙烧温度 800°C 下的 TEM 图

Fig. 4 TEM photograph of sample 3 calcined at 800°C

个晶粒。关于催化材料样品的粒度、比表面等数据列于表 1。

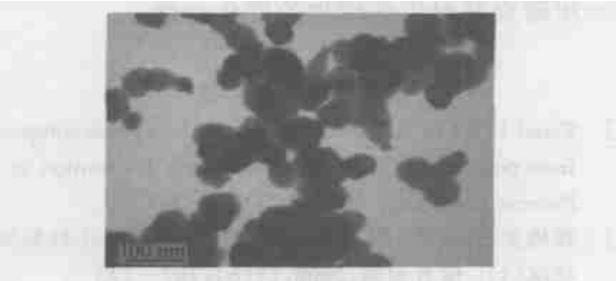


图 5 样品 3 在焙烧温度 1000 °C 下的 TEM 图

Fig. 5 TEM photograph of sample 3 calcined at 1000 °C

表 1 催化材料样品的主要性能

Table 1 Properties of catalytic materials

样品	铜铈 摩尔比	比表面 / (m ² · g ⁻¹)	D/ nm	T ₁₀ / °C
Cu _{0.01} CeO (CIT)	0.01	57.8	15.8	440
Cu _{0.04} CeO (CIT)	0.04	52.6	22.5	420
Cu _{0.08} CeO (CIT)	0.08	50.4	29.9	400
Cu _{0.12} CeO (CIT)	0.12	45.3	60.8	450
Cu _{0.15} CeO (CIT)	0.15	41.7	89.6	480
Cu _{0.01} CeO (S-G)	0.01	66.8	10.1	430
Cu _{0.04} CeO (S-G)	0.04	61.3	17.5	400
Cu _{0.08} CeO (S-G)	0.08	58.7	23.3	360
Cu _{0.12} CeO (S-G)	0.12	50.5	38.7	420
Cu _{0.15} CeO (S-G)	0.15	36.7	58.9	440

2.3 复合物催化材料的铜铈比对催化活性的影响

将焙烧到 650 °C 的催化材料进行对甲烷催化燃烧活性的评价,试验结果各种样品都具有较高催化活性,其中样品 3 的活性最高, T₁₀和 T₉₀分别为 400 °C 和 600 °C,相差 200 °C,样品 5 的活性最差, T₁₀和 T₉₀分别为 480 °C 和 820 °C,相差 340 °C,即当铜铈比由 0.04 增加到 0.08 时催化活性有较大提高,到比值为 0.08 时,样品的催化活性最高,超过此值,当铜铈比为 0.12 时,活性明显下降(见图 6),从表 1 也可见,此时粉末粒度显著增加,比表面下降,从图 7 的 XRD 图中已出现氧化铜的衍射峰,说明此时样品中已有本体氧化铜晶体生成,导致材料催化活性的下降^[3]。所以,从催化活性评价、粒度估算、BET 比表面和 XRD 的分析结果都有很好的一致性。

2.4 焙烧温度对复合物催化材料活性的影响

粉末的焙烧温度对材料的催化活性影响较大,

焙烧温度太低,前驱物分解不完全,结晶度低,晶体结构不稳定,焙烧温度过高,粒子容易发生团聚,晶粒变大导致催化活性下降^[4]。

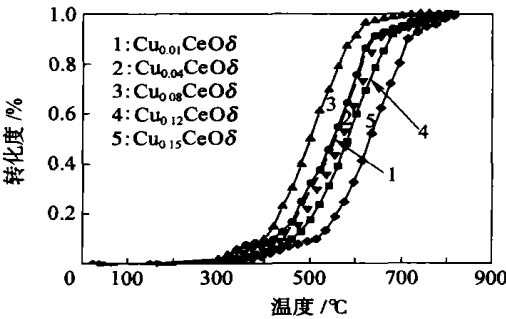
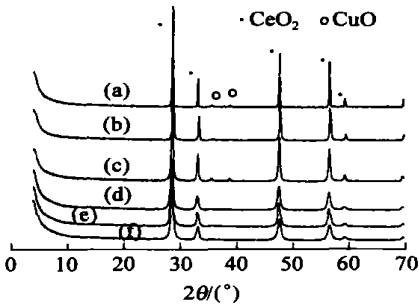


图 6 不同样品在 650 °C 焙烧的催化活性

Fig. 6 Catalytic activity of different samples calcined at 650 °C



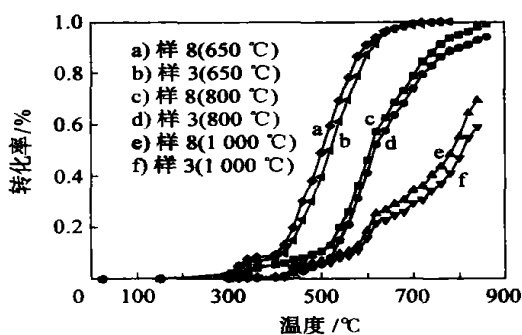
a) 样 3(1000 °C); b) 样 3(800 °C); c) 样 5;
d) 样 4; e) 样 1; f) 样 2(650 °C)

图 7 柠檬酸法制备的样品 XRD 图

Fig. 7 XRD patterns of CIT samples

为了研究焙烧温度对材料催化活性影响,取铜铈比 0.08 的复合物样品 3 分别再在 800 °C 和 1000 °C 下焙烧,以便与 650 °C 焙烧的样品作比较,随着焙烧温度提高,粒子变大,比表面下降,从而使样品的催化活性下降;焙烧温度升高到 800 °C, T₁₀从 420 °C 升高到 525 °C,提高了 105 °C; T₉₀由 600 °C 升高到 800 °C,提高了 200 °C。当样品的焙烧温度再升高到 1000 °C,对甲烷的最高转化率只能达到 60 % (见图 8),再从 XRD 分析,当焙烧到 800 °C 和 1000 °C,在 XRD 图(见图 7)上出现氧化铜衍射峰,已有本体氧化铜晶体从表面析出,降低分散在复合物表面的活性组分含量,从而减少了引起催化作用的活性位,导致催化活性明显降低。此结果与 TEM 图 4 和图 5 的结果相一致。

本文所研制的氧化铜和氧化铈复合氧化物对甲烷燃烧有较好的催化活性,从 XRD 分析,氧化铈使活性组分氧化铜在表面呈高分散状态存在,并具有



a) 样 8(650 °C); b) 样 3(650 °C); c) 样 8(800 °C)
 (d) 样 3(800 °C); e) 样 8(1000 °C); f) 样 3(1000 °C)
 图 8 不同焙烧温度对样品催化活性的影响图

Fig. 8 Effect of calcination temperature on catalytic activity
 储放氧功能^[5-6]。经初步程序升温还原反应 (TPR) 研究,复合物中 CuO 活性组分对应的还原温度都低于纯 CuO 还原峰对应的温度,可能高分散在 CeO₂ 载体中的 CuO 分两步被还原,随着样品焙烧温度的增加,高温还原峰增强,并向纯 CuO 还原峰靠近,此结果与本文研究得出的催化活性结果和 XRD 分析结果相吻合。为了进一步增强催化材料的热稳定

性,本研究从二元复合物中掺入第三组分锆,再以柠檬酸络合法制成 Cu_{0.08}ZrCe_{1-x}O 三元催化材料,进一步研究其对甲烷燃烧的催化活性。

参 考 文 献

- [1] Faisal L, Khan A. Removal of volatile organic compounds from polluted air[J]. Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 2000, 13:527 - 545
- [2] 崔梅生,张顺利,彭新林,等. 甲烷燃烧催化材料发展状况[J]. 稀有金属,2003,27(6):767 - 773
- [3] Lee J H, David L T. Catalytic combustion of methane[J]. Fuel Processing Technology, 1995, 42:339 - 359
- [4] Choudhary T V, Banerjee S, Choudhary V G. Catalysts for combustion of methane and lower alkanes[J]. Applied Catalysis A: General, 2002, 234:1 - 23
- [5] 钟依军,林瑞,罗孟飞. CuO/Ce-Zr-La-O 催化剂的表征及 CH₄ 氧化活性[J]. 中国稀土学报,2003,21(2):226 - 230
- [6] 杨鹏程,蔡小海,谢有畅. 共沉淀 CuO-ZrO₂ 复合氧化物分散态结构研究[J]. 物理化学学报,2003,19(8):714 - 717

Preparation and characterization of nanosized CuO/ CeO₂ and its catalytic activity for methane combustion

LIANG Da-wen¹ BAI Shou-li² YANG Dong² CHEN Ai-fan²

(1. Yulin Normal University, Guangxi Yulin 337000, China;

2. College of Science, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The composites of nanosized rare-earth for methane combustion were prepared by a citric method from Cu(NO₃)₂ · 3H₂O and Ce(NO₃)₃ · 6H₂O precursors. The particle size and distribution, specific surface, thermal stabilities and the crystal phase morphology were systematically characterized by TEM, TGA-DTA, BET and XRD. Its catalytic activity for methane combustion was evaluated by a fixed-bed reactor under atmospheric pressure. The effects of copper content in the catalyst and the calcination temperature of the materials on the catalytic activity were investigated. The results show that the catalytic materials have a high activity for methane combustion when Cu/Ce ratio is less than 0.12 and the optimized synthesis parameters and proper calcinations temperature are established. It will help ensure a safer environment, and achieve the appropriate control of industrial processes. This research is important for availableness of natural gas combustion and for removal of toxic gases.

Key words: CuO; CeO₂; nanocomposites; methane; combustion; catalytic activity

(责任编辑 曾宪玉)