

反相微乳法合成稀土六铝酸盐催化剂及其甲烷催化燃烧研究

张晓红¹, 胡瑞生^{1*}, 戴莹莹¹, 牛建中², 高玲²

(1. 内蒙古大学 化学化工学院, 稀土材料化学重点实验室, 内蒙古 呼和浩特, 010021;

2. 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)

关键词: 反相微乳法; 甲烷; 六铝酸盐; 过渡金属; 稀土;

中图分类号: O643.3

文献标识码: A

天然气发电由于其建设周期短, 扩容简单, 投资小, 且产生的二氧化碳在所有矿物燃料中最少, 温室效应小, 在电力生产中会越来越受到重视^[1]. 二十世纪70年代, Pfeifferle^[2]等人提出了天然气催化燃烧方法, 可降低反应温度(通常降为1 200~1 400 ℃), 使甲烷在较低的浓度下完全燃烧, 不但能使NO_x和CO降低, 减少污染, 而且还能提高能效, 节约宝贵的燃料资源. 要实现这一过程的关键是制备耐高温的热稳定性催化剂. 从目前文献报道来看, 六铝酸盐类催化剂从其晶体结构上看属于六方晶系, 为层状结构化合物且是互成镜相的尖晶石块沿C轴堆积而成, 镜面含有半径较大的阳离子, 因此该层状结构化合物微晶沿着与镜面垂直的C轴方向的成长速度较为缓慢, 使它具备良好的热稳定性, 近年来已逐渐引起人们的研究兴趣^[3-4]. 日本九州大学 Arai 等^[4]人首先采用金属醇盐法合成了六铝酸钡(BaAl₁₂O₁₉)催化剂, 用于甲烷高温催化燃烧反应, 显示出较好的高温催化性能, 随后他们用过渡金属锰等取代了部分铝发现活性有进一步的提高, 但金属醇盐法需要无水无氧条件, 并且原料昂贵. 1993年 Groppi 等^[5]人使用碳酸盐沉淀法合成了六铝酸钡 BaAl₁₂O₁₉, BaMnAl₁₁O₁₉系列催化剂, 考察了过渡元素对六铝酸盐性能的影响. 此法简化了制备方法, 降低了制备成本, 其结果与 Arai 等人用金属醇盐法合成的六铝酸钡催化剂相当. 1999年 Jang 等^[1]人用同样的沉淀方法以稀土镧完全取代钡, 首创合成出了锰取代的六铝酸镧催化剂 LaM-

nAl₁₁O₁₉, 其性能比 BaMnAl₁₁O₁₉ 催化剂更好. 2002年中国科学院大连物理化学研究所徐金光^[6]等采用水热-超临界干燥法合成了 LaMnAl₁₁O₁₉ 催化剂用于甲烷燃烧反应, 发现其催化活性明显高于常规干燥法制备的催化剂, 可见取代型的六铝酸镧系列也是一种很好的甲烷高温燃烧催化剂.

微乳技术是近年来发展起来的液相合成大比表面无机材料的新方法, 该法装置简单、操作容易, 与沉淀法相比, 合成的样品均匀性高, 比表面大, 并能有效控制颗粒大小等优点. 目前在超细氧化铁, 氧化锆等材料制备研究中已有报道^[7, 8], 而采用微乳法制备催化剂首要之处为选择合适的微乳体系^[9], 2000年 Zarur 等^[10]在 Nature 上首次报导了在水/Triton X-100/二甲基辛烷的微乳体系中, 利用反相微乳法结合冷冻干燥和超临界干燥技术制备了含稀土铈的六铝酸钡 BaAl₁₂O₁₉基的催化剂, 较传统方法而言具有很好的高温稳定性及很高的甲烷燃烧催化活性. 开创了微乳法合成六铝酸盐催化剂的新篇章. 最近, 徐金光^[11]等人以 Span 60 为表面活性剂, 在水/异辛烷微乳体系中合成了含稀土铈的 BaMnAl₁₁O₁₉基的六铝酸盐催化剂. 也取得了较好的结果. 据文献报道^[13]在沉淀法制备取代型的六铝酸钡催化剂中铁和锰活性相近, 但铁比锰具有更高的耐高温和抗水热冲击的能力, 本工作以反相微乳法在水/Triton X-100/环己烷的微乳体系中首次合成了铁取代的六铝酸镧催化剂, 同时与非取代型六铝酸镧和钴取代的六铝酸镧催化剂进行比较研究.

收稿日期: 2006-02-16.

基金项目: 国家自然科学基金(20163001)和教育部春晖计划项目(Z2004-2-15028)及内蒙古自然科学基金(200408020203)

与 OSSO 国家重点实验室资助项目.

作者简介: 张晓红(1966-), 女, 硕士, 讲师.

* 通讯联系人, 胡瑞生(1960-), 男, 教授, 研究方向: 稀土催化材料. E-mail: ruishenghu@yahoo.com.cn.

1 实验部分

1.1 六铝酸盐 $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{19}$ 催化剂的制备

选用 Triton X-100 为表面活性剂, 正丁醇为助表面活性剂, 环己烷为油相. 按照 $V_{\text{TritonX-100}} : V_{\text{正丁醇}} : V_{\text{环己烷}} = 10.45 : 13.55 : 80$ 的比例配制成微乳体系, 然后将该微乳液分成两份, 其中一份在剧烈搅拌下滴入到已经配好的 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 的混合液, 得到微乳混合液 A, 另外一份加入与 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 混合液等体积的 3 mol/L 氨水溶液得到微乳混合液 B. 将微乳混合液 B 缓慢加入上述剧烈搅拌的微乳混合液 A 中, 反应 24 h, 自然分层, 将下层浑浊液利用离心分离, 反复用水和乙醇洗涤后以除去附着在表面的油和表面活性剂后, 将所得物在 100 °C 的烘箱中烘干, 然后在 500 °C 下在马弗炉中分解 3 h, 在 1 400 °C 下焙烧 3 h, 得到六铝酸镧 $\text{LaAl}_{12}\text{O}_{19}$ (1[#]) 试样. 以同样方法制备掺杂铁的六铝酸盐 (2[#]) 试样和掺杂钴的六铝酸盐 (3[#]) 试样.

1.2 催化剂的表征

X 射线衍射 (XRD): 采用日本理学 Dmax/III 型 X 射线衍射仪. 比表面积的测定 (BET): 使用北京分析仪器厂 ST-03 表面孔径测定仪. 程序升温还原 (TPR): 在 TP5000 型多用吸附仪上进行程序升温还原实验, 催化剂经压片、破碎和筛分取颗粒直径为 0.42—0.25 mm, 样品装量为 100 mg, 以体积比为 $V_{\text{H}_2} : V_{\text{N}_2} = 5 : 95$ 混合气为还原气, 流速为 40 mL/min, 热导池检测耗氢量, 升温速率 10 °C/min, 最高还原温度 900 °C.

1.3 CH_4 燃烧催化活性

以甲烷完全燃烧为探针反应, 采用固定床石英反应器 (直径 10 mm), 反应气为 2% 的甲烷和 98% 空气混合物, 空速为 48 000 h⁻¹, 催化剂用量为 200 mg, 采用 FQ-W 型 CH_4 红外分析仪 (佛山分析仪器厂) 分析、计算该反应在不同温度下, 达到稳定后的 CH_4 转化率, 从而作出 CH_4 转化率与反应温度活性曲线.

2 实验结果与讨论

2.1 催化剂的物相分析

六铝酸盐的晶体结构分为磁铅石和 β -氧化铝两种类型^[12]. 磁铅石型化学通式为 $\text{AAl}_{12}\text{O}_{19}$, β -氧化铝型化学通式为 $\text{AAl}_{12}\text{O}_{17}$, 六铝酸盐的结构类型

取决于 A 位阳离子的离子半径和价态^[14]. 当 A 位为碱金属离子和 Ba^{2+} 离子时, 六铝酸盐为 β -氧化铝结构. 当 A 位为除 Ba^{2+} 外的其它碱土金属离子和稀土金属离子时, 六铝酸盐为磁铅石结构, 这两种结构形式的最主要差别在于镜面上 A 位原子种类和氧原子个数不同. 研究发现^[13], 在六铝酸盐的晶体结构中掺入过渡金属离子, 可以部分取代四面体空隙中的 Al^{3+} 和八面体空隙中的 Al^{3+} , 一般二价过渡金属离子容易进入六铝酸盐结构中四面体空隙取代铝离子, 三价离子容易进入六铝酸盐结构中八面体空隙取代铝离子, 使其稳定存在于六铝酸盐晶格中, 从而达到活性物种的镶嵌, 骨架结构不变的目的.

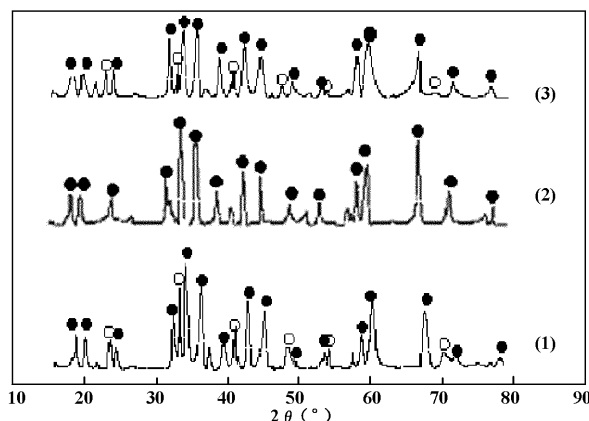


图1 微乳法制备的试样的 XRD 图谱

Fig. 1 X ray diffraction patterns of samples prepared by microemulsion method after calcinations

1 400 °C for 3 h in air

(1)—1[#] sample (La-Al-O system)

(2)—2[#] sample (La-Fe-Al-O system)

(3)—3[#] sample (La-Co-Al-O system)

●—Hexaaluminate ○— LaAlO_3

图1 为所制备的催化剂 XRD 图谱, 通过与标准的铁取代的六铝酸镧 XRD 图谱相比较, 可看出 2[#] 试样的衍射峰均为 $\text{LaFeAl}_{11}\text{O}_{19}$ 所产生, 在此 XRD 谱中没有其它相衍射峰出现. 而对于 3[#] 试样, 发现产物的主要物相为钴取代的六铝酸镧, 除此之外, 还有少量 LaAlO_3 相, 这一结果和徐金光^[6] 等采用水热-超临界干燥法合成锰取代的六铝酸盐 $\text{LaMnAl}_{11}\text{O}_{19}$ 催化剂相似. 对于 1[#] 试样其产物的主要物相为 $\text{La}_2\text{Al}_{24.4}\text{O}_{39.6}$ 相, 同时也伴有少量的稀土钙钛矿 LaAlO_3 相, 可见 LaAlO_3 虽经 1400 °C 高温焙烧仍不能完全消除, 它与稀土六铝酸盐一样也是一种耐高温物质. 过渡金属铁比钴更容易取代铝形成稳定的

取代型六铝酸镧。

2.2 催化剂的物化性能和甲烷催化燃烧活性

测定的比表面积和以 XRD 谱线半高宽数据, 计算的样品平均粒径 D 列于表 1 中。

表 1 微乳法制备的系列六铝酸盐催化剂试样的比表面积及粒径大小

Table1 The Specific Surface Areas and Particle Size of a Series of Hexxaluminate Samples			
Samples	1 [#]	2 [#]	3 [#]
S _{BET} ^b /(m ² ·g ⁻¹)	13.06	11.64	16.31
D ^c /(nm)	45.15	73.80	31.17

b : Specific Surface Areas. c : Particle Size

由表可看出, 在此条件下合成出的催化剂比表面积均在 10 m²·g⁻¹ 以上, 其中掺钴的样品(3[#]试样)比表面最大, 而掺铁样品(2[#]试样)比表面最小, 粒径最大, 未掺杂的 1[#]试样粒径大小居于 3[#]试样和 2[#]试样之间。

图 2 为所制催化剂的 TPR 谱, 由图 2 可看出 2[#]试样在 501 °C 时出现一个很强的还原峰, 在 726 °C 时出现一个较弱的宽的还原峰, 按徐占林等人^[15]的观点, 第一步在 360 ~ 570 °C 内 Fe³⁺ 还原成 Fe²⁺, 然后进行第二步, 在 695 ~ 750 °C 内 Fe²⁺ 进一步还原成了 Fe⁰. 3[#]试样在 559 °C 时有一个大而宽的耗氢还原峰, 在 766 °C 时有一个强度非常弱的还原峰. 这说明这种物质中也有两个还原中心存在, 但与 2[#]试样相比, 低温还原峰的峰温推后了 58 °C, 说明其部分氧中心活性有所降低^[16], 与活性测试的结果相对应. 1[#]试样由于没有掺杂过渡金属, 因此其 TPR 谱在 900 °C 以下没有还原峰呈现。

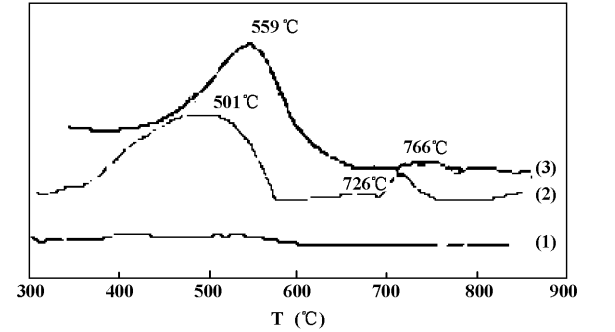


图 2 催化剂的 H₂-TPR 图谱

Fig.2 H₂-TPR profiles of samples

(1)—1[#]sample(La-Al-O system)

(2)—2[#]sample (La-Fe-Al-O system)

(3)—3[#]sample(La-Co-Al-O system)

图 3 为甲烷催化燃烧活性曲线, 由图可知, 掺杂铁(2[#])和钴(3[#])的样品其甲烷催化燃烧活性在 700 °C 甲烷达到 50% 的转化, 800 °C 完全转化, 明显高于未掺杂过渡金属的样品(1[#]). 这与使用金属醇盐法^[4]和沉淀法^[5]得到的结果相一致。

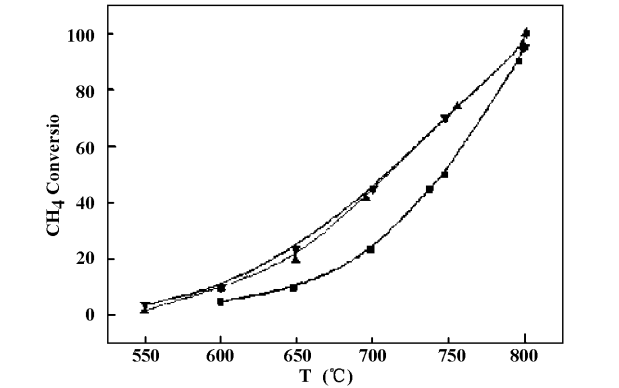


图 3 微乳法制备的系列六铝酸盐催化剂试样的甲烷燃烧催化活性

Fig. 3 Catalytic activity of CH₄ combustion over the hexaaluminate samples

同时我们也注意到, 掺杂铁的样品(2[#])和掺杂钴的样品(3[#])它们的催化活性也是有所区别的, 在 700 °C 以下 2[#]试样稍好于 3[#]试样. 在 700 °C 以上两种样品活性基本相当. 总之, 铁部分取代铝元素不但形成了单一相的 LaFeAl₁₁O₁₉ 催化剂. 而且还有较好的甲烷催化燃烧活性可与价格较高的含钴六铝酸盐催化剂相比媲美, 具有一定的应用前景。

参考文献:

[1] Jang B W, Nelson R M, Spiver J J, et al. *Catal. Today.* [J], 1999, **47**(1): 103

[2] Pfefferle L D, Pfefferle W C. *Catal. Rev. Sci. Eng.* [J], 1987, **29**(2/3): 219

[3] Marcus F, Zwinkels M, Sven G, et al. *Catal. Rev.* [J], 1993, **35**(3): 319

[4] Machida M, Eguchi K, Arai H. *J. Catal.* [J], 1987, **103**: 385

[5] Groppi G, Bellotto M, Cristianic, et al. *Appl. Catal. A* [J], 1993, **104**(1): 101

[6] Xu Jin-guang(徐金光), Tian Zhi-jian(田志坚), Wang Jun-wei(王军威), et al. *Chin. J. Catal.* (催化学报) [J], 2002, **23**(5): 477

[7] Chen Long-wu(陈龙武), Gan Li-hua(甘礼华), Yue

- Tian-yi(岳天仪), *et al. Acta. Phys. Chem. Sin.* (物理化学学报)[J], 1994, **10**(8): 750
- [8] Li Wei-bin(黎维彬), Yang Shu-fei(杨絮飞). *Chem. J. Chin. Univ.* (高等学校化学学报)[J], 2002, **23**(6): 1 140
- [9] Li Chang-yan(李常艳), Hu Rui-sheng(胡瑞生), Bai Ya-qing(白雅琴), *et al. Chem. Acta.* (化学通报)[J], 2004, **67**(2): 143
- [10] Zarur A J, Ying J Y. *Nature.* (London)[J], 2000, **403**(6 765): 6 510
- [11] Xu Jin-guang(徐金光), Tian Zhi-jian(田志坚), Wang Jun-wei(王军威), *et al. Chem. Acta.* (化学通报)[J], 2004, **62**(4): 373
- [12] Wu Peng(武鹏), Hu Rui-sheng(胡瑞生), Shen Yue-nian(沈岳年), *et al. Rare earth* (稀土)[J], 2003, **24**(3): 74
- [13] Gianpiero Groppi, Cinzia Cristiani, Pio Forzatti. *J. Catal.* [J], 1997, **168**: 95
- [14] Pio Forzatti. *Catalysis Today.* [J], 2003, **83**: 3
- [15] Xu Zhan-lin(徐占林), Cui Xiang-Hao(崔湘浩), Zeng Ming(甄明), *et al. Chem. J. Chin. Univ.* (高等学校化学学报)[J], 2000, **21**(2): 298 ~ 300
- [16] Xu Xiu-feng(徐秀峰), Suo Zhang-huai(索掌怀), Li Da-li(李大力), *et al. J. Chem. Catla.* (分子催化)[J], 2001, **15**(4): 259 ~ 262

The Synthesis of Rare-earth Hexaaluminate Catalysts Prepared by Reverse Microemulsion Method and Application in Methane Combustion

ZHANG Xiao-Hong¹, HU Rui-Sheng¹, DAI Ying-ying¹, NIOU Jian-zhong², GAO Ling²

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Inner Mongolia University, Hohhot, Inner Mongolia, 010021, China;

2. State Key Laboratory for Oxo Synthesis and Selective Oxidation, Lanzhou Institute of Chemical Physics, The Chinese Academy of Science, Lanzhou 730000, China)

Abstract: LaAl₁₂O₁₉ hexaaluminate was prepared by reverse microemulsion method in the water/TritonX-100/n-butanol/cyclohexane. LaMAl₁₁O₁₉ were prepared using transition-metal M (M = Fe, Co) to substitute Al in the hexaaluminate lattice with same method. The LaAl₁₂O₁₉ hexaaluminate and effects of M on phase composition, specific surface area and activities evaluation for methane combustions were investigated by means of XRD, BET, H₂-TPR and catalytic reaction of methane combustion. Reverse microemulsion method is beneficial to maintain high surface area. The specific surface areas of prepared catalysts have about 11.6 ~ 16.3 m² · g⁻¹. XRD spectrum analysis of Co-doping and no-doping catalyst indicated that hexaaluminate phase catalysts were dominated and accompanied with few perovskite phase when calcined at 1 400 °C for 3 hours. H₂-TPR profiles of the Fe-doping and Co-doping catalysts showed that the reduction peaks appeared in the range of 400 °C and 800 °C, instead of that there weren't any reduction peaks of no-doping catalyst. Compared with no-doping catalyst, not only the high-temperature activity of Fe-doping and Co-doping catalysts increased obviously, but also was methane half conversion temperature below 700 °C and was methane complete conversion temperature at 800 °C. However, the high-temperature activity of Fe-doping catalyst is better than Co-doping catalyst within 700 °C, and theirs the high-temperature activity are almost same over 700 °C. Fe-doping catalyst formed single phase of hexaaluminate LaFeAl₁₁O₁₉.

Key words: reverse microemulsion method; methane; hexaaluminate; transition-metal; rare-earth.