

Co 掺杂 CeO_2 - ZrO_2 固溶体催化剂甲烷催化燃烧性能的研究

杨建, 丑凌军¹⁾, 赵军, 宋焕玲, 张兵, 李树本

(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)

摘要: 制备了一系列 Co 掺杂的 CeO_2 - ZrO_2 固溶体催化剂, 考察了其用于甲烷催化燃烧的反应性能. 同时, 对反应气体总空速、制备方法和焙烧温度等条件对催化剂反应性能的影响进行了研究. 并对其进行了 BET 比表面、XRD 等表征分析. 结果表明: Ce-Zr-Co-O 系列催化剂对于甲烷催化燃烧反应具有良好的活性和稳定性, Co 的加入能显著提升催化活性, 在 Co 加入量为 $x = 5\%$ (mol) 时可得到最优的反应性能. 反应气体总空速对催化剂反应活性的影响较大, 空速降低, 甲烷完全转化温度也随之降低. 制备方法和焙烧温度是影响催化剂活性的重要因素, 比表面和晶体结构变化导致催化剂具有不同的反应性能. 催化剂具有良好的稳定性.

关键词: 甲烷催化燃烧; CeO_2 - ZrO_2 固溶体; Co 掺杂; 制备条件

中图分类号: O643.3

文献标识码: A

天然气作为一种清洁的能源, 在能源消费结构中的比例日益上升. 但其主要成分甲烷的燃烧温度很高, 燃烧效率较低, 并且在燃烧过程中会产生少量的 NO_x 和不完全燃烧产物, 从而造成环境污染. 在催化剂存在下的甲烷富氧燃烧会降低燃烧时的温度, 因而更符合环保要求.

用地甲烷催化燃烧的催化剂主要有 Pt、Pd、Rh 等负载型贵金属、钙钛矿型复合金属氧化物、负载型过渡金属催化剂等. Pt 等负载型贵金属催化剂用于甲烷催化燃烧具有良好的低温催化活性, 但这类催化剂价格昂贵, 热稳定性较差, 限制了其工业应用^[1]. 钙钛矿型和过渡金属氧化物催化剂则由于比表面小, 机械强度差及活性低等因素, 也难于大规模使用^[2,3]. 固溶体作为一种新型催化材料以其较大的比表面、良好的热稳定性和较高的储氧能力被广泛用于各类催化反应, 特别对 CO 和 CH_4 的催化氧化反应有很高的催化活性^[4,5]. 据文献报道, CeO_2 - ZrO_2 固溶体对于甲烷催化燃烧反应具有良好的催化活性和稳定性^[6-10]. Co 作为催化活性物种或助剂经常被用于各种氧化反应, 尤其对于完全氧化反应具有较高的活性^[10-14].

本文制备了 Co 掺杂的 CeO_2 - ZrO_2 系列催化剂, 考察催化剂的反应性能和操作条件对反应的影响, 同时, 研究了制备条件对催化剂性能的影响, 并运

用 XRD、BET 比表面等手段对催化剂结构特征进行了研究.

1 实验部分

1.1 催化剂制备

不同 Co 含量催化剂采用尿素燃烧法制备, 催化剂各活性组分原料投料摩尔比为 $\text{Ce}_{0.75-x}\text{Zr}_{0.25}\text{Co}_x$ ($x = 0, 0.01, 0.02, 0.05, 0.10, 0.20, 0.40$). 具体制备方法如下: 称取计算量的 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (分析纯, 上海稀有金属研究所), $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (分析纯, 天津市化学试剂三厂), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (分析纯, 国药集团化学试剂有限公司) 和 200 mol% 的尿素 (分析纯, 四川西陇化工有限公司), 置于研钵中研磨至均一液体, 移至烘箱中 200 °C 烘烤 12 h, 再移入马夫炉中 500 °C 焙烧 4 h, 制得 Ce-Zr-Co-O 系列催化剂. 不同制备条件催化剂分别采用以下几种方法, 尿素燃烧法 (标记为 a): 制备方法同上; 浸渍法 (标记为 b): 尿素燃烧法制备载体后负载计算量 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 经 200 °C 烘烤 12 h, 500 °C 焙烧 4 h 制得; 共沉淀法 (将标记为 c): 计量的活性组分盐配置为一定浓度, 于室温下、固定搅拌速度氨水沉淀, 老化 2 h, 经 200 °C 烘烤 12 h, 500 °C 焙烧 4 h 制得; 溶液燃烧法 (标记为 d): 将计量活性组分盐与计算量尿素配置为一定浓

收稿日期: 2011-02-31; 修回日期: 2011-04-01.

基金项目: 国家重点基础研究发展计划 (973 计划) 专项 (2011CB201400).

作者简介: 杨建, 男, 生于 1979 年, 助研.

1) 通讯联系人: (ljchou@licp.cas.cn).

度,在 60~80 ℃ 下搅拌陈化,经 200 ℃ 烘烤 12 h,500 ℃ 焙烧 4 h 制得.不同制备方法催化剂分别于 500 ℃ 和 1000 ℃ 焙烧.催化剂各活性组分原料投料摩尔比为 Ce_{0.70}Zr_{0.25}Co_{0.05}.

1.2 催化剂活性评价及产物分析方法

催化剂评价在微型石英固定床反应器中进行(石英反应器 Φ8 mm),XCC-20 智能温控仪(厦门大学制造)控制反应温度,催化粉末压片成型后筛取粒径 0.450~0.28 mm 颗粒,装添量 0.2 g.空气/甲烷摩尔比为 49,空速为 5000 h⁻¹~30000 h⁻¹.反应稳定 0.5 h 后,产物用 SP-3420 气相色谱仪(北京分析仪器厂)在线分析,Proapak Q(2 m)和 5 Å 分子筛(2 m)柱分离,热导池检测.

1.3 催化剂表征

XRD 分析在 D/max-RB 型 X 射线粉末衍射仪上进行,CuKα(λ = 0.15 nm)作辐射源,管压为 40 kV,管流 80 mA,步宽 0.02 度,扫描速度 4 度/分.BET 比表面测定在 Micromeritics ASAP 2010 比表面测定仪上进行,根据 N₂ 吸附等温线计算结果.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的 BET 比表面研究

表 1 是不同 Co 含量的尿素燃烧法催化剂及不同制备方法的 Ce_{0.70}Zr_{0.25}Co_{0.05} 催化剂的 BET 比表面及孔径结果.其中,Ce_{0.70}Zr_{0.25}Co_{0.05} 的比表面积

表 1 Ce _{0.75-x} Zr _{0.25} Co _x 系列催化剂 BET 比表面结果		
Table 1 The BET surface area of Ce _{0.75-x} Zr _{0.25} Co _x catalyst		
Catalysts	Surface areas (m ² /g)	Average pore diameter (Å)
Ce _{0.75} Zr _{0.25a}	44.61	32.35
Ce _{0.74} Zr _{0.25} Co _{0.01} ^a	42.01	81.30
Ce _{0.73} Zr _{0.25} Co _{0.02} ^a	51.09	76.28
Ce _{0.70} Zr _{0.25} Co _{0.05} ^a	100.40	47.37
Ce _{0.65} Zr _{0.25} Co _{0.10} ^a	47.91	77.50
Ce _{0.55} Zr _{0.25} Co _{0.20} ^a	58.94	66.68
Ce _{0.35} Zr _{0.25} Co _{0.40} ^a	37.80	72.43
Ce _{0.70} Zr _{0.25} Co _{0.05} ^b	45.22	98.05
Ce _{0.70} Zr _{0.25} Co _{0.05} ^c	71.85	45.52
Ce _{0.70} Zr _{0.25} Co _{0.05} ^d	51.15	89.97

最大为 100.40 m²/g 具有最好的反应性能,Ce_{0.55}Zr_{0.25}Co_{0.20} 具有较小的比表面积 58.94 m²/g 但其反应性能与 Ce_{0.70}Zr_{0.25}Co_{0.05} 相当,说明催化剂的性能不仅与比表面积有关还有活性组分在催化剂表面的浓度及形态有关,进而影响催化剂对氧的吸附和对甲烷的活化.共沉淀法制备的 Ce_{0.70}Zr_{0.25}Co_{0.05} 催化剂相对来说具有较高的比表面积,但是其反应活性很低,可能是由于体相结构缺少缺陷和空穴从而限制的氧的传输和对甲烷的活化.另外,催化剂的活性和孔径之间并无对应关系,说明孔结构对此类催化剂的反应性能并无太大影响.

2.2 催化剂的 XRD 研究

图 1 和图 2 是催化剂的 XRD 表征结果.图 1 表明,当 Co 添加量较低(≤5 mol%) 时其衍射峰主要为 CeO₂-ZrO₂ 固溶体的晶相结构,随着 Co 添加量的

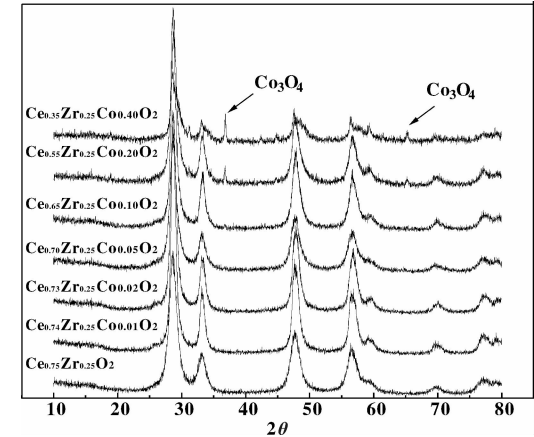
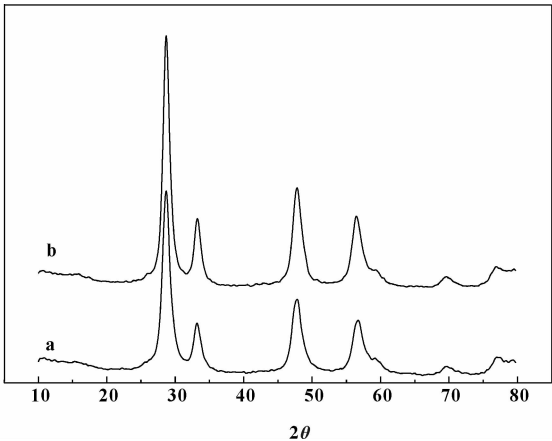


图 1 不同 Co 含量催化剂 XRD 表征结果
Fig. 1 The XRD patterns of Ce_{0.75-x}Zr_{0.25}Co_x samples with different cobalt contents.



a: Fresh; b: Used
图 2 Ce_{0.70}Zr_{0.25}Co_{0.05} 反应前后 XRD 对比
Fig. 2 The XRD patterns of Used catalyst and the fresh catalyst.

增加 (≥ 10 mol%), 在 36.80° 和 65.13° 处 Co_3O_4 衍射峰逐渐增强, 说明催化剂中已经有单独 Co_3O_4 晶相出现. 对于 $\text{Ce}_{0.70}\text{Zr}_{0.25}\text{Co}_{0.05}$ 催化剂来说, 结合 BET 比表面表征, 催化剂掺杂的 Co 可能进入 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 固溶体晶格内部导致催化剂体相形成更多的缺陷, 也可能是在固溶体表面呈高度分散状态, 促进了氧吸附、传输和对甲烷的活化, 从而表现出优异的催化性能. 对于 $\text{Ce}_{0.55}\text{Zr}_{0.25}\text{Co}_{0.20}$ 催化剂来说, 其较好的催化性能可能不仅由于 Co 对催化剂结构的改变也可能因为表面较高的 Co_3O_4 浓度提高了催化剂对氧和甲烷的吸附量. 继续提高 Co 加入量会使催化剂表面 Co_3O_4 晶粒急剧增大, 导致其对反应气体的吸附和传输能力的降低, 所以催化剂活性也急剧降低. 这也在另一方面说明 Co 与 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 固溶体间具有协同作用^[10,14]. 图 2 是 $\text{Ce}_{0.70}\text{Zr}_{0.25}\text{Co}_{0.05}$ 催化剂反应前后 XRD 谱图的比较, 新鲜催化剂和反应 10 h ($\geq 500^\circ\text{C}$) 后催化剂的谱图基本一致, 说明催化剂经过 10 h 的反应后, 结构没有发生太大变化, 具有良好的稳定性.

图 3 为分别于 500°C 和 1000°C 焙烧的尿素燃烧法及浸渍法制备催化剂 XRD 谱图. 焙烧温度对催化剂结构较大, 尤其对尿素燃烧法制备的催化剂, 通过谱图对比可以看到, 高温焙烧使衍射峰强度急剧增大并非常尖锐, 这说明高温焙烧后 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 固溶体晶粒长大. 同时, 高温焙烧后的催化剂有单独 Co_3O_4 晶相出现, 表明催化剂中的活性 Co 大量聚集, 降低催化剂对反应物的吸附和活化, 从而降低催化剂的反应性能. 另外, 高温焙烧对尿素燃

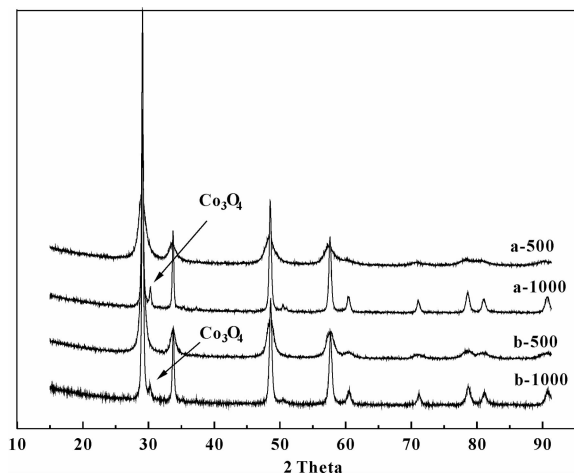


图 3 不同焙烧温度催化剂 XRD 谱图

Fig. 3 The XRD patterns of $\text{Ce}_{0.70}\text{Zr}_{0.25}\text{Co}_{0.05}$ samples at different calcination temperature.

烧法制备的催化剂晶相的改变相比更加剧烈, 500°C 焙烧的尿素燃烧法制备催化剂 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 固溶体晶粒尺寸明显小于浸渍法, 在高温焙烧后, 晶粒尺寸变大, 且 Co_3O_4 晶相比浸渍法更加明显, 可能是因为高温焙烧不但使催化剂中单独存在的活性 Co 团聚, 也使进入 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 固溶体晶格中的 Co 析出, 降低了催化剂氧传输能力.

2.3 不同 Co 含量 $\text{Ce}_{0.75-x}\text{Zr}_{0.25}\text{Co}_x$ 催化剂的活性评价

Co 掺杂的 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 固溶体催化剂在甲烷催化燃烧反应中具有良好的催化活性, 我们在常压条件下用石英反应器对系列催化剂进行了评价. 图 4 是 $\text{Ce}_{0.75-x}\text{Zr}_{0.25}\text{Co}_x$ 系列催化剂甲烷催化燃烧反应评价结果. 从图中可以看到, 添加了 Co 的 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 固溶体催化剂催化性能明显优于单纯的 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 固溶体. $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ 催化剂甲烷完全燃烧温度为 680°C , 50% 转化的温度为 620°C , 而反应性能最好的 $\text{Ce}_{0.70}\text{Zr}_{0.25}\text{Co}_{0.05}$ 和 $\text{Ce}_{0.55}\text{Zr}_{0.25}\text{Co}_{0.20}$ 催化剂甲烷完全燃烧温度 580°C , 50% 转化温度分别为 515°C 和 510°C , 同时 $\text{Ce}_{0.55}\text{Zr}_{0.25}\text{Co}_{0.20}$ 催化剂的起活温度也低于其它催化剂. 从 T_{50} 和 T_{90} 来看, 我们发现随着 Co 添加量的增加, 催化剂的反应性能明显提升, 当 Co 添加量到达 5 mol% ~ 20 mol% 催化剂反应性能的变化不大, 随着 Co 添加量继续增加, 反应性能明显下降.

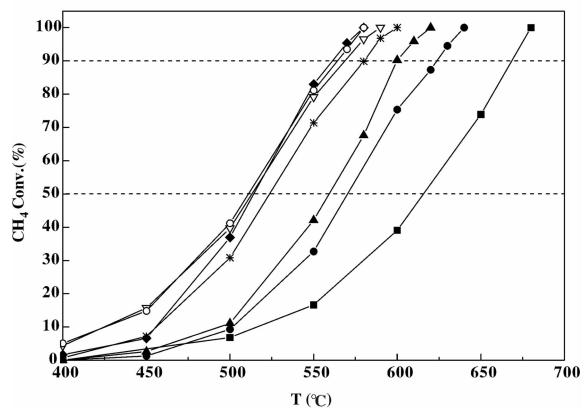


图 4 不同 Co 含量的催化剂活性评价结果

Fig. 4 The catalytic activity test over a series catalysts at

$\text{Air}/\text{CH}_4 = 49$, $\text{GHSV} = 30000 \text{ h}^{-1}$, $\text{Cat.} = 0.2 \text{ g}$

(■): $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$; (●): $\text{Ce}_{0.74}\text{Zr}_{0.25}\text{Co}_{0.01}\text{O}_2$; (▲): $\text{Ce}_{0.73}\text{Zr}_{0.25}\text{Co}_{0.02}\text{O}_2$; (◆): $\text{Ce}_{0.70}\text{Zr}_{0.25}\text{Co}_{0.05}\text{O}_2$; (▽): $\text{Ce}_{0.65}\text{Zr}_{0.25}\text{Co}_{0.10}\text{O}_2$; (○): $\text{Ce}_{0.55}\text{Zr}_{0.25}\text{Co}_{0.20}\text{O}_2$; (*): $\text{Ce}_{0.35}\text{Zr}_{0.25}\text{Co}_{0.40}\text{O}_2$.

2.4 空速对催化剂反应性能的影响

Ce_{0.70}Zr_{0.25}Co_{0.05} 和 Ce_{0.55}Zr_{0.25}Co_{0.20} 这两个催化剂反应性能接近, 在减少 Co 加入量同时尽可能不改变 CeO₂-ZrO₂固溶体的体相结构, 在其它条件考察中我们选择 Ce_{0.70}Zr_{0.25}Co_{0.05} 催化剂. 图 5 是 Ce_{0.70}Zr_{0.25}Co_{0.05} 催化剂不同空速的反应结果. 显示出随着空速的降低, 反应性能显著提高; 从 T₅₀ 和 T₉₀ 来看, 随空速降低, 反应温度也持续降低. 空速为 5000 h⁻¹时, 90 % 转化的温度降低至 480 °C 而甲烷完全燃烧温度降低到 500 °C. 可见, 反应气体总空速是影响催化反应性能的关键条件.

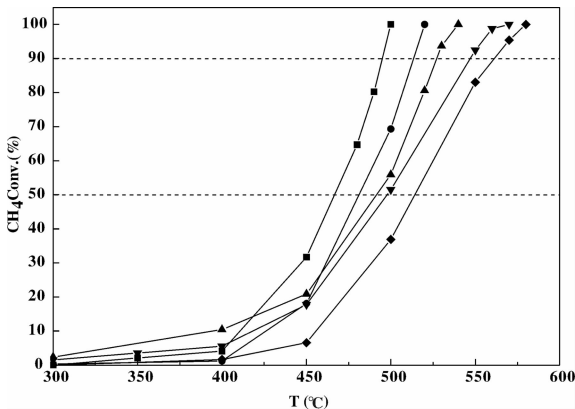


图 5 空速对 Ce_{0.70}Zr_{0.25}Co_{0.05} 反应性能的影响
Fig. 5 Effect of GHSV on catalytic activity over Ce_{0.70}Zr_{0.25}Co_{0.05}

2.5 制备条件对催化剂反应性能的影响

不同制备方法的 Ce_{0.70}Zr_{0.25}Co_{0.05} 催化剂催化性能的比较见图 6. 从 T₁₀ 来看, 溶液燃烧法和尿素燃烧法制备的催化剂优于浸渍法和共沉淀法, 说明燃烧法制备的催化剂具有更低的起活温度, 可能是这两种方法制备催化剂的特殊表面和体相结构更有利于氧的吸附和传输. 随着温度的升高, 尿素燃烧法制备的催化剂活性远远高于其它方法制备的催化剂, T₉₀ 只有 510 °C, 而完全燃烧的温度为 580 °C. 活性最差的共沉淀法制备催化剂完全燃烧温度高至 670 °C.

图 7 显示出分别于 500 °C 和 1000 °C 焙烧的尿素燃烧法和浸渍法制备 Ce_{0.70}Zr_{0.25}Co_{0.05} 催化剂的反应性能. 提高焙烧温度催化剂活性均大幅降低, 500 °C 焙烧的尿素燃烧法催化剂活性远高于浸渍法催化剂, 但在 1000 °C 焙烧后, 两种方法制备的催化剂活性相当. 说明高温焙烧破坏了 Co 掺杂 CeO₂-ZrO₂固溶体的晶体结构或使表面活性组分团聚, 从而造成催化活性的降低.

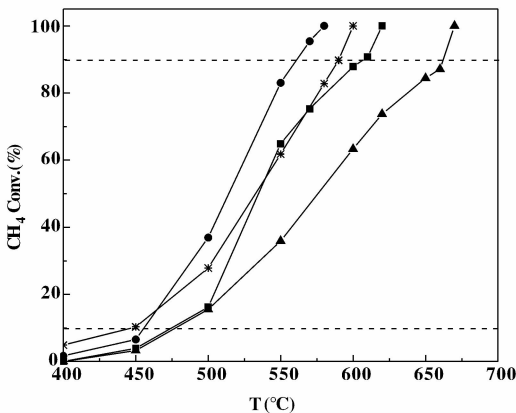


图 6 制备方法对催化剂反应性能的影响
Fig. 6 Effect of different preparation methods of Ce_{0.70}Zr_{0.25}Co_{0.05}

(●): urea smoulder method a-500 °C ; (■): impregnation method b-500 °C ; (▲): coprecipitation method c-500 °C ; (※): solution smoulder method d-500 °C

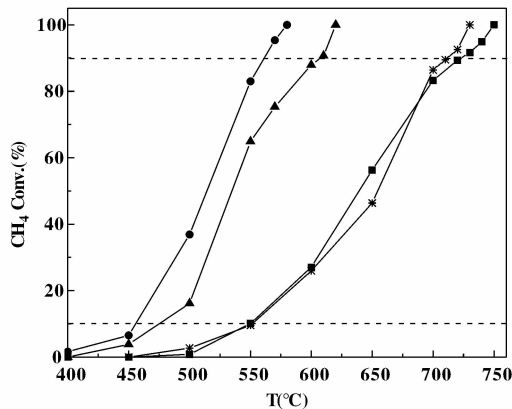


图 7 焙烧温度对催化剂反应性能的影响
Fig. 7 Effect of calcination temperature

(●): urea smoulder method a-500 °C ; (■): urea smoulder method a-1000 °C ; (▲): impregnation method b-500 °C ; (※): impregnation method b-1000 °C ;

3 结 论

Ce_{0.75-x}Zr_{0.25}Co_x 系列催化剂对于甲烷催化燃烧有良好的活性, Co 加入显著提高了催化剂活性. Co 添加量为 x = 5 % ~ 20 % (mol) 时, 催化剂反应性能有较大提高; Co 添加量超过 20 %, 催化剂反应性能反而下降. 30000 h⁻¹ 空速下可在 580 °C 将甲烷完全催化转化. 空速对反应有较大影响, 空速降低, 反应温度 (起活和完全转化) 相应降低, 5000 h⁻¹ 空速条件下, 甲烷完全转化温度为 500 °C. 制备方法对催化剂反应影响较大, 尿素燃烧法制备

的催化剂反应性能最好, 共沉淀法反应性能最差, 溶液燃烧法和浸渍法反应性能相当. 高温焙烧会造成催化剂活性大幅降低.

催化剂的比表面积对甲烷催化燃烧的反应性能有较大影响, 但 Co 加入后引起的 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 固溶体结构的变化对其反应性能提高也起到明显的作用. 制备方法的不同会使催化剂的晶相结构和活性物种存在形式产生较大的差异. 焙烧温度对催化剂反应性能影响较大, 尤其对尿素燃烧法制备的催化剂, 高温焙烧会使催化剂晶粒尺寸急剧增大也会使晶格中 Co 析出或催化剂表面 Co 的聚集, 从而导致催化剂反应性能降低. 催化剂活性是由活性物种存在形式、分散状态以及与载体的作用方式共同影响的.

参考文献:

- [1] Patrick Gélin, Michel Primet, *Appl. Catal. B*, 2002, **39**: 1 – 37
- [2] Saracco G, Scibilia G, Iannibello A, *et al. Appl. Catal. B*, 1996, **8**: 229 – 244
- [3] Iamarino N, Chirone R, Lisi L, *et al. Catal. Today*, 2002, **75**: 317 – 324

- [4] Matina Thammachart, Vissanu Meeyoo, Thirasak Riskomboon, *et al. Catal. Today*, 2001, **68**: 53 – 61
- [5] Ji Sheng-fu, Xiao Tian-cun, Wang Hai-tao, *et al. Catal. Lett.*, 2001, **75**: 65 – 71
- [6] Sitthiphong Pengpanich, Vissanu Meeyoo, Thirasak Riskomboon, *et al. Appl. Catal. A*, 2002, **234**: 221 – 233
- [7] Wilkes M F, Hayden P and Bhattacharya A K. *Journal of Catalysis*, 2003, **219**: 286 – 294
- [8] Liu Zhi-min, Chen Yao-qiang, Zhong Jun-bo, *et al. Journal of Rare Earths*, 2007, **25**: 585 – 589
- [9] Christine Bozo, Nolven Guillaume, Edouard Garbowski, *et al Catal. Today*, 2000, **59**: 33 – 45
- [10] Liotta L F, Di Carlo G, Pantaleo G, *et al. Catal. Commun.*, 2005, **6**: 329 – 336
- [11] Li Jun-hua, Liang Xi, Xu Shi-cheng, *et al. Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, **90**: 307 – 312
- [12] Ulla M A, Spretz R, Lombardo E, *et al. Applied Catalysis B: Environmental*, 2001, **29**: 217 – 229
- [13] Cheng Jie, Wang Hai-lin, Hao Zheng-ping, *et al. Catalysis Communications*, 2008, **9**: 690 – 695
- [14] Jitka Kirchnerova, Mihai Alifanti and Bernard Delmon, *Applied Catalysis A: General*, 2002, **231**: 65 – 80

Methane Catalytic Combustion over Cobalt Doped Cerium Zirconium Solid Solution

YANG Jian, CHOU Ling-jun¹⁾, ZHAO Jun, SONG Huan-ling, ZHANG Bing, LI Shu-ben

(State Key Laboratory for Oxo Synthesis and Selective Oxidation, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, P. R. China)

Abstract: A series of cobalt doped $\text{Ce}_{0.75-x}\text{Zr}_{0.25}\text{Co}_x$ solid solution catalysts were prepared. Its reaction property was investigated for the methane catalytic combustion. The structural characteristics were investigated using X-ray diffraction (XRD) and BET. The results shows that Ce-Zr-Co-O catalyst exhibited good activity and stability for methane catalytic combustion, the addition of cobalt enhanced the catalyst activity significantly and the optimal reaction property was obtained when the Co loading ratio 5 % (mol). The GHSV affected the reaction activity more greatly. Methane full conversion temperature was decreased with GHSV was decreased. Ce-Zr-Co-O catalyst exhibits good stability and the reaction property was directly affected by specific surface and surface area. Furthermore, the influence of reaction condition for reaction property including preparation methods and calcination temperatures were investigated.

Key words: methane catalytic combustion; $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ solid solution; cobalt doped; preparation condition