

金属基整体式催化剂上 CO 催化氧化稳定性能研究

李金林 罗 飞 赵福真* 张煜华

(中南民族大学 催化材料科学国家民委-教育部暨湖北省重点实验室 武汉 430074)

摘 要 以 CuO-CeO₂ 为活性组分, FeCrAl 为载体制备了不同 Cu-Ce 比例金属基整体式催化剂, 在固定床反应器上评价了催化剂的活性及稳定性. 利用 XRD、TEM、XPS 等表征手段, 对测试前后催化剂的结构进行了表征. 结果表明: 反应后 CuO 颗粒变大及表面 Cu²⁺ 的百分含量的降低是催化剂失活的主要原因.

关键词 CuO-CeO₂; FeCrAl; CO 氧化; 稳定性

中图分类号 TQ032; O643.36 文献标识码 A 文章编号 1672-4321(2018)01-0001-05

Stability of Metal Based Monolithic Catalysts for CO Oxidation

Li Jinlin, Luo Fei, Zhao Fuzhen, Zhang Yuhua

(Key Laboratory of Catalysis and Materials Science of the State Ethnic Affairs Commission & Ministry of Education, Hubei Province, South-Central University for Nationalities, Wuhan 430074, China)

Abstract Metal based monolithic catalysts with different Cu-Ce ratios were prepared by using CuO-CeO₂ as active component and FeCrAl as support. The activity and stability of the catalysts were tested on a fixed bed reactor, and the structure of the catalysts before and after testing were characterized by XRD, TEM, XPS and other characterization methods. The results indicated that deactivation of the catalysts were mainly due to the aggregation of CuO particles and the decrease of Cu²⁺ content on the surface after the reaction.

Keywords CuO-CeO₂; FeCrAl; CO oxidation; stability

CO 是大气中分布较为广泛的污染物, 主要来源为汽车尾气排放, 为了控制汽车排气对大气的污染, 催化净化装置已成为各种汽车必备的装置, 但其催化剂效率仍需进一步提高; 在石油化工中, 结焦催化剂的表面烧焦过程也存在炭的不完全燃烧, 即生成 CO. 为防止 CO 在后续工艺中燃烧而损坏设备, 要求在烧焦过程中使 CO 完全氧化; 而 CO 催化氧化也是研究催化反应规律的重要基础反应, 反应过程较为简单, 对其进行深入研究能较好地理解催化剂的构效关系. 因此, 研究 CO 催化反应, 开发高效、低成本催化剂具有重要意义. 虽然贵金属催化剂在低温下具有优异的活性^[1, 2], 但是价格昂贵, 我国储量较少, 越来越多的研究者开始考虑使用非贵金属催化剂; 而 CeO₂ 在我国的储量丰富, 价格较低. 近年来的研究发现: 由于 CeO₂ 具有很好的高温稳定性, Ce⁴⁺/Ce³⁺ 转化使其具有很好的储存氧和释放氧的能力^[3], 在 CO 优先氧化^[4]、苯^[5, 6]、甲苯、二甲苯和乙苯的催化氧化^[4] 等氧

化反应中引起了研究者的广泛兴趣. 很多研究者在 CeO₂ 中掺杂 CuO 形成 CuO-CeO₂ 催化剂, 将其应用于 CO 氧化, 所得催化剂具有优异的催化性能, 认为高分散 CuO 和 CuO-CeO₂ 间强烈的相互作用与优异的反应活性密切相关^[7-9].

最近, 整体式催化剂引起人们的极大关注, 所谓整体式催化剂即一个反应器中只有一块催化剂. 与传统的颗粒型催化剂相比, 整体式催化剂在耐震动性、起燃性能、导热性能及抗热冲击性能等方面具有明显的优点^[10]. 此外, 整体式催化剂的规则结构有利于物料与催化剂的均匀充分接触, 同时也减少或避免了由于流动不均匀产生的过热点. 因此, 对于具有较大的空速和热交换的反应, 如 CO 催化氧化, 整体式催化剂具有较好的应用前景. 整体式催化剂在二氯甲烷催化氧化^[11]、甲烷部分氧化制合成气^[12]、甲醇制聚丙烯^[13] 等反应中取得了有意义的结果. 但以 CuO-CeO₂ 为活性组分, FeCrAl 合金为基体的整体式催化剂上

收稿日期 2017-12-28 * 通讯作者 赵福真 研究方向: 多相催化 E-mail: fzzhao@mail.scuec.edu.cn

作者简介 李金林(1963-) 男 教授 博士生导师 研究方向: 多相催化与催化材料 E-mail: jinlinli@aliyun.com

基金项目 国家自然科学基金资助项目(21303272)

CO 氧化反应的稳定性能研究,至今未见报道。

本文以 FeCrAl 合金薄片为载体,制备了 CuO-CeO₂/SBA-15/FeCrAl 整体式催化剂,考察了这些整体式催化剂上 CO 催化氧化反应活性及稳定性能,并对这些整体式催化剂的结构特征进行了研究。

1 实验部分

1.1 材料和仪器

硝酸铈 Ce(NO₃)₃·6H₂O、硝酸铜 Cu(NO₃)₂·3H₂O、硝酸 HNO₃ (上海国药集团化学试剂有限公司), FeCrAl 基体(上海电工合金厂),所有试剂均为分析纯。自动 X 射线衍射仪(日本 D/MAX 2500 VBI+/PC 型),X 射线光电能谱仪(美国 Thermo ESCALAB250),色谱仪(北京 GC-4000A),透射电镜(日本 JEOL JEM-3010)。

1.2 催化剂的制备

CuO-CeO₂/SBA-15 活性组分采用等体积共浸渍法制备。取 1 g SBA-15 为载体,依次加入计算的硝酸铜和硝酸铈溶液使得硝酸铜和硝酸铈的总质量为 1 g,80 °C 烘箱中干燥过夜,在马弗炉中 120 °C 干燥 3 h,500 °C 焙烧 4 h,即制得不同 Cu/Ce 摩尔比例的 CuO-CeO₂/SBA-15 样品,其中 $n(\text{Cu}) : n(\text{Ce}) = 0, 3 : 10, 5 : 10, 7 : 10, 1 : 1$ 即 $x(\text{Cu}) = 0, 0.3, 0.5, 0.7, 1$ 。

称取 CuO-CeO₂/SBA-15 粉末 1 g,倒入干净的烧杯中,加入 35 mL 铝溶胶和 1 mol/L 的 HNO₃ 溶液 6 mL,用磁搅拌器搅拌,制得 CuO-CeO₂/SBA-15 活性浆料。将 FeCrAl 基体(其中 Cr 质量比为 19%~22%,Al 质量比为 5%~7%,其余为 Fe)浸泡在 CuO-CeO₂/SBA-15 活性浆料中 3 min 后取出,自然晾干。将干燥后的样品置于马弗炉中,在 120 °C 下干燥 3 h,500 °C 焙烧 4 h,制得 CuO-CeO₂/SBA-15/FeCrAl 金属基整体式催化剂。

1.3 催化剂的表征

采用 X 射线衍射仪对样品进行了物相分析,Cu 靶 K_α 线,管电压 40 kV,管电流 40 mA,扫描范围 10°~80°。并对样品进行了 XPS 测试,Al K_α 为激发源,通过能为 50 eV,结合能值以 C 1s 的 285.0 eV 为校正值。各元素的表面原子浓度由各元素的峰面积乘以其灵敏度因子,用归一法得到。用透射电子显微镜对催化剂的形貌进行分析,其工作电压为 300 kV。

1.4 催化剂的性能测试

CO 催化氧化活性评价在固定床石英管反应器(内径 6 mm)中进行,反应气体是 CO 体积含量为 1%

的空气,气体空速为 36 000 mL/(g·h)。反应后的产物采用色谱仪在线分析,TCD 为检测器。稳定性测试均在同样的体系中在温度为 125 °C,空速为 6 000 mL/(g·h)下进行。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的活性及稳定性

图 1 为 CuO-CeO₂/SBA-15/FeCrAl 催化剂的反应温度与 CO 转化率的关系。由图 1 可见,当 $x(\text{Cu}) = 0$ 时,即 CeO₂/SBA-15/FeCrAl 催化剂的活性最差,其起燃温度 T_{10} 为 359 °C,完全转化温度 T_{90} 为 536 °C。CuO/SBA-15 本身具有较高的 CO 催化燃烧活性,且比 CeO₂/SBA-15 的催化活性要好^[14],将其涂覆在整体式 FeCrAl 基体上,未改变两者的 CO 反应性能,即 CuO/SBA-15/FeCrAl 催化剂的 CO 催化反应性能明显高于 CeO₂/SBA-15/FeCrAl 催化剂。当形成双金属 CuO-CeO₂/SBA-15/FeCrAl [$x(\text{Cu}) = 0.3 \sim 0.7$] 时,其活性比单金属催化剂有了明显的提升。Araya 等^[15]研究了 CuO-CeO₂/SiO₂ 催化剂上 CO 的催化氧化,获得了类似结果,他们认为双金属反应性能的提高,可归结于高分散的 CuO-CeO₂ 之间的相互作用。

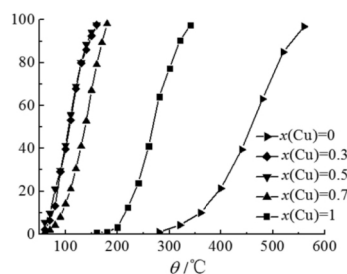


图 1 催化剂的催化性能随温度的关系图

Fig. 1 Relationship between catalytic performance of catalysts and temperature

由图 1 还可知:催化剂的 Cu/Ce 摩尔比与 CO 的转化率关系密切,其中 Cu/Ce 摩尔比为 0.5 或 0.3 时,催化剂具有相似的高活性;进一步增加 Cu 的含量 [$x(\text{Cu}) = 0.7$] 催化剂的活性呈现下降趋势。因此在 Ce 中添加 Cu 制备双金属 CO 催化氧化催化剂,Cu 的添加量存在一个合适的范围;添加过量 Cu,使 Cu 以大颗粒 CuO 存在,降低了与 CeO₂ 之间的相互作用,使得活性降低。

在所制备的金属基整体式催化剂中, $x(\text{Cu}) = 0.3, 0.5, 0.7$ 的 CO 催化氧化活性较好。因此,选取这三个催化剂进行稳定性研究。稳定性测试在 125 °C 和 GHSV = 6000 mL/(g·h) 下进行,图 2 表示这三种催

化剂上 CO 催化氧化转化率随时间的变化关系.由图 2 可见: $x(\text{Cu}) = 0.7$ 的催化剂在经过 1306 h 的稳定性测试后,仍然表现出很好的 CO 催化活性; $x(\text{Cu}) = 0.3$ 的催化剂活性有稍微下降.经过 957 h 的稳定性测试后,CO 转化率由 98% 下降到 92%;而 $x(\text{Cu}) = 0.5$ 的稳定性相对较差.经过 765 h 的稳定性测试后,CO 催化燃烧转化率由 97% 下降到 70%.

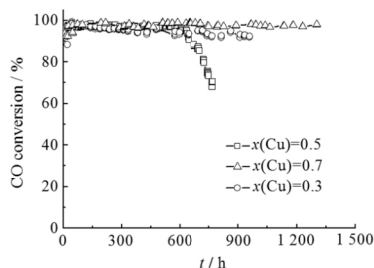
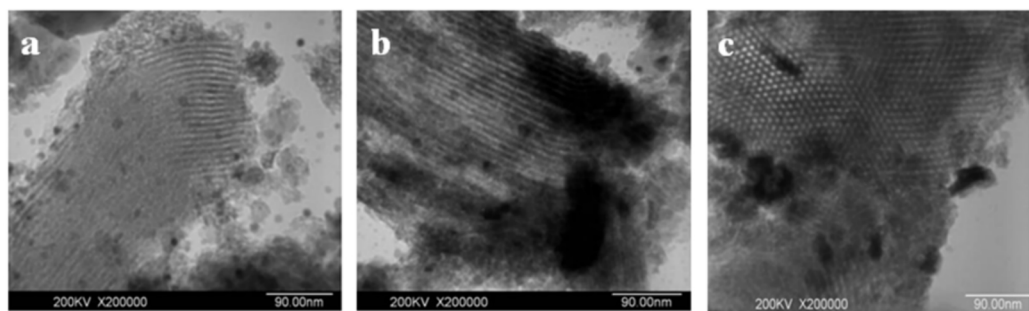


图 2 CuO-CeO₂/SBA-15/FeCrAl 样品稳定性测试结果
Fig.2 Stability test results on CuO-CeO₂/SBA-15/FeCrAl

2.2 X-射线粉末衍射(XRD)

为进一步认识这 3 种催化剂具有不同稳定性的原因,对催化剂的结构进行了表征.图 3 是稳定性测试前后催化剂的 XRD 表征结果.表 1 分别给出了在 $2\theta = 35.5^\circ$ 和 $2\theta = 28.6^\circ$ 用 Scherrer 公式计算的 CuO 和 CeO₂ 颗粒的粒径.由图 3 和表 1 可见:在 $x(\text{Cu}) = 0.3$ 催化剂上,稳定性测试前后均只有 CeO₂ 的衍射峰,而测试前后衍射峰强度变化不明显,表明测试前后, CeO₂ 晶粒大小基本不变,从表 1 也可以得到证实.对于 $x(\text{Cu}) = 0.7$ 催化剂,稳定性测试前后颗粒径无明显变化.而对于失活的 $x(\text{Cu}) = 0.5$ 催化剂,失活后的 CuO 颗粒有所变大,而 CeO₂ 的粒径基本不变,说明催化剂的失活可能和 CuO 颗粒变大有关.大颗粒 CuO 与 CeO₂ 之间的相互作用较弱,使活性有所下降.



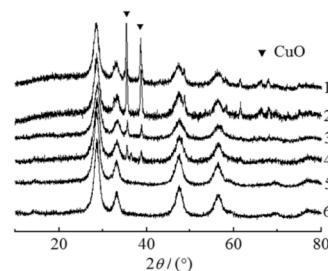
a) $x(\text{Cu}) = 0.3$; b) $x(\text{Cu}) = 0.5$; c) $x(\text{Cu}) = 0.7$

图 4 稳定性测试后的 CuO-CeO₂/SBA-15/FeCrAl 催化剂的 TEM 谱图

Fig.4 TEM images of CuO-CeO₂/SBA-15/FeCrAl catalysts after the stability test

2.4 X-射线光电子能谱(XPS)

图 5 是对催化剂稳定性测试前后的 Cu 2p 谱图



1, 3, 5) 反应前 $x(\text{Cu}) = 0.7, 0.5, 0.3$;
2, 4, 6) 反应后 $x(\text{Cu}) = 0.7, 0.5, 0.3$

图 3 稳定性测试前后的 CuO-CeO₂/SBA-15/FeCrAl 催化剂的 XRD 谱图

Fig.3 XRD patterns of CuO-CeO₂/SBA-15/FeCrAl catalysts before and after the stability test

表 1 稳定性测试前后催化剂的颗粒尺寸

Tab.1 Particle size of the catalysts before and after stability test

样品	$D(\text{CuO})/\text{nm}^a$		$D(\text{CeO}_2)/\text{nm}^b$	
	新鲜	稳定性后	新鲜	稳定性后
$x(\text{Cu}) = 0.5$	28.7	32.5	9.8	9.3
$x(\text{Cu}) = 0.7$	28.1	27.6	9.7	10.0
$x(\text{Cu}) = 0.3$	-	-	9.8	9.8

注:a,b 分别为在 $2\theta = 35.5^\circ, 28.6^\circ$ 处 XRD 衍射峰得到

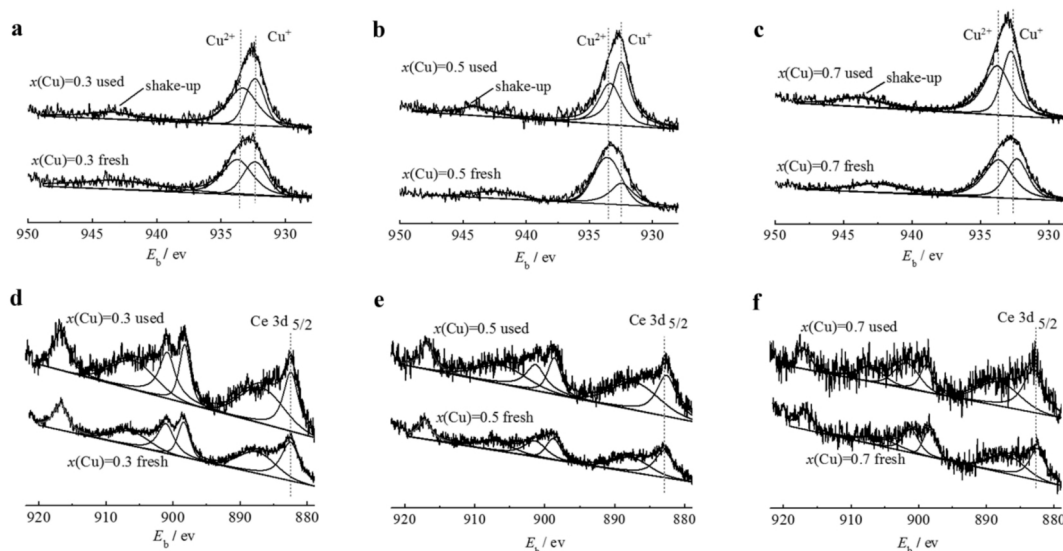
2.3 透射电子显微镜(TEM)

为进一步验证催化剂失活是否由 CuO 颗粒变大所致,对稳定性测试后的催化剂进行了 TEM 表征.结果见图 4.由图 4 可见: $x(\text{Cu}) = 0.3, 0.7$ 时,催化剂活性金属颗粒分散较均匀,粒径较小; $x(\text{Cu}) = 0.5$ 时,活性金属颗粒粒径明显大于 $x(\text{Cu}) = 0.3, 0.7$ 的催化剂.这与催化剂稳定性测试后的 XRD 结果(见表 1)相符合,进一步说明催化剂的失活可能与 CuO 颗粒变大有关.大颗粒 CuO 与 CeO₂ 之间相互作用较弱,使活性有所下降.

拟合的结果,其具体数据列于表 2.由表 2 可见:稳定性测试后样品中的 Si 2p 和 O 1s 的结合能和表面原

子含量与它们各自新鲜样品相比基本上保持不变,说明它们在稳定性测试前后几乎无变化.对于 Ce 3d_{5/2} 与新鲜样品相比,结合能基本不变,但表面原子含量在这 3 个催化剂上有不同的变化趋势:对于 $x(\text{Cu}) = 0.5$ 催化剂,稳定性测试前后,表面原子含量没有变化,而 $x(\text{Cu}) = 0.7$ 和 $x(\text{Cu}) = 0.3$ 催化剂,稳定性测试后,表面原子含量都有不同程度的升高.稳定性测试后,与各自的新鲜样品相比, Cu⁺ 与 Cu²⁺ 的结合能基本不变, Cu 的表面总原子百分含量在测

试后变化也不大.但是 Cu⁺ 和 Cu²⁺ 的百分含量(表 2 中括号内数据)却发生了明显的变化.对于没有失活的 $x(\text{Cu}) = 0.7$ 和 $x(\text{Cu}) = 0.3$ 催化剂, Cu⁺ 和 Cu²⁺ 百分含量基本上保持不变,而对于失活的 $x(\text{Cu}) = 0.5$ 催化剂,失活后, Cu⁺ 积分面积百分含量有较大的增加,而 Cu²⁺ 的积分面积百分含量有较大幅度的降低.从这些结果可以明显看出,催化剂的失活与 Cu²⁺ 转化为 Cu⁺ 有关.



a b c) $x(\text{Cu}) = 0.3, 0.5, 0.7$ 中的 Cu 2p; d e f) $x(\text{Cu}) = 0.3, 0.5, 0.7$ 中的 Ce 3d

图 5 催化剂稳定性测试前后 Cu 2p 和 Ce 3d 的 XPS 谱图

Fig.5 XPS spectra of Cu 2p and Ce 3d of the catalyst before and after the stability test

表 2 催化剂稳定性测试前后 XPS 测试结果

Tab.2 XPS results of samples before and after the stability test

测试指标	不同元素	不同样品					
		测试前			测试后		
		$x(\text{Cu}) = 0.7$	$x(\text{Cu}) = 0.5$	$x(\text{Cu}) = 0.3$	$x(\text{Cu}) = 0.7$	$x(\text{Cu}) = 0.5$	$x(\text{Cu}) = 0.3$
结合能/eV ^a	Cu 2p _{3/2} Cu ⁺	932.4(38.9) ^b	931.9(36.2)	932.3(44.6)	932.8(40.1)	932.4(60.2)	932.3(45.2)
	Cu 2p _{3/2} Cu ²⁺	933.6(61.1)	933.4(63.8)	933.7(55.4)	933.6(59.9)	933.4(39.8)	933.1(54.8)
	Ce 3d _{5/2}	882.5	883.8	882.4	882.8	882.6	882.4
	Si 2p	99.3	99.7	99.2	99.2	99.4	99.6
表面原子含量/%	O 1s	531.2	531.7	531.0	532.1	531.7	531.4
	Cu 2p _{3/2}	3.91	2.62	2.35	3.38	2.95	2.15
	Ce 3d _{5/2}	0.22	0.46	0.68	0.36	0.46	1.12
	Si 2p	12.54	13.21	14.04	12.16	13.65	14.49
	O 1s	83.33	83.70	82.93	84.09	82.93	82.23

a) 以 C 1s 在 285.0 eV 处峰作为不同元素结合能的校正峰; b) 括号里的值表示 Cu 2p_{3/2} 谱图中各组分的相对含量

3 结语

以 CuO-CeO₂ 为活性组分,以 FeCrAl 薄片为基

体制备了新型的 CuO-CeO₂/SBA-15/FeCrAl 金属基整体式催化剂.测试研究表明:所制备的整体式催化剂具有很好的 CO 催化氧化性能,其中摩尔比例 $n(\text{Cu}) : n(\text{Ce}) = 5 : 10, 3 : 10$, 即 $x(\text{Cu}) = 0.5$,

0.3 时催化活性最好,催化剂在 142 °C 可完全氧化 CO.所制备的整体式催化剂具有很好的反应稳定性.摩尔比例 $n(\text{Cu}) : n(\text{Ce}) = 7 : 10$,即 $x(\text{Cu}) = 0.7$ 的催化剂经过 1306 h 的稳定性测试后,仍表现出很好的 CO 催化活性.对失活后的催化剂进行表征分析,发现失活后,Cu⁺ 百分含量增加较多,而 Cu²⁺ 的百分含量大幅降低;CuO 颗粒有所变大,大颗粒 CuO 与 CeO₂ 之间相互作用较弱,使活性有所下降.

参 考 文 献

- [1] Dong F, Zhao Y S, Han W L, et al. Co nanoparticles anchoring three dimensional graphene lattice as bifunctional catalyst for low-temperature CO oxidation [J]. Mol Catal, 2017, 439: 118-127.
- [2] 李金林,龚 渺,赵福真,等. 原位水热合成介孔 LaCoO₃/MCF 催化剂用于 CO 氧化反应 [J]. 中南民族大学学报(自然科学版), 2016, 35(1): 7-11.
- [3] Zhu C L, Ding T, Gao W X, et al. CuO/CeO₂ catalysts synthesized from Ce-Uio-66 metal-organic framework for preferential CO oxidation [J]. Int J Hydrogen Energy, 2017, 42(27): 17457-17465.
- [4] Gu D, Jia C J, Bongard H, et al. Ordered mesoporous Cu-Ce-O catalysts for CO preferential oxidation in H₂-rich gases: Influence of copper content and pretreatment conditions [J]. Appl Catal B: Environ, 2014, 152/153: 11-18.
- [5] Adam F, Thankappan R. Oxidation of benzene over bimetallic Cu-Ce incorporated rice husk silica catalysts [J]. Chem Eng J, 2010, 160(1): 249-258.
- [6] Zhou G, Lan H, Gao T, et al. Influence of Ce/Cu ratio on the performance of ordered mesoporous CeCu composite oxide catalysts [J]. Chem Eng J, 2014, 246: 53-63.
- [7] Zhang D, Zhang H, Yan Y. Copper-ceria catalysts supported on NaX zeolite for CO oxidation [J]. Micropor Mesopor Mater, 2017, 243: 193-200.
- [8] Wang C, Cheng Q, Wang X, et al. Enhanced catalytic performance for CO preferential oxidation over CuO catalysts supported on highly defective CeO₂ nanocrystals [J]. Appl Surf Sci, 2017, 422(15): 932-943.
- [9] Zeng S, Zhang W, Guo S, et al. Inverse rod-like CeO₂ supported on CuO prepared by hydrothermal method for preferential oxidation of carbon monoxide [J]. Catal Commun, 2012, 23(21): 62-66.
- [10] 沈唯唯. 表面活性剂辅助浸渍法制备 CuO-CeO₂/SBA-15 催化剂及催化 CO 氧化性能 [D]. 上海: 上海应用技术大学, 2017.
- [11] 陈文亚,朱 丽,何 军,等. Rh/AlO-CrO 整体式催化剂的制备和二氯甲烷催化氧化性能 [J]. 高等学校化学学报, 2017, 38(4): 606-612.
- [12] Figen H E, Baykara S Z. Effect of ruthenium addition on molybdenum catalysts for syngas production via catalytic partial oxidation of methane in a monolithic reactor [J]. Int J Hydrogen Energy, 2018, 43(2): 1129-1138.
- [13] Huang X, Li X G, Li H, et al. High-performance HZSM-5/cordierite monolithic catalyst for methanol to propylene reaction: A combined experimental and modelling study [J]. Fuel Process Technol, 2017, 159: 168-177.
- [14] Zhao F, Chen S, Zhou J, et al. Preparation of Cu_xCe_{1-x}O_{2-x}/SBA-15 catalysts and the catalytic properties of CO oxidation [J]. J Porous Mater, 2012, 19(5): 869-876.
- [15] Astudillo J, Aguila G, Díaz F, et al. Study of CuO-CeO₂ catalysts supported on SiO₂ on the low-temperature oxidation of CO [J]. Appl Catal A: Gen, 2010, 138(1): 169-176.

(责任编辑 刘 钊)