

CeO₂/BaMnAl₁₁O₁₉ 催化剂制备及甲烷催化燃烧研究

徐金光^a 田志坚^{*,a} 王军威^a 徐云鹏^a 徐竹生^a 林励吾^{a,b,*}

(中国科学院大连化学物理研究所^a 天然气化工与应用催化研究室^b 催化基础国家重点实验室 大连 116023)

摘要 采用反相微乳液法制备了 BaMnAl₁₁O₁₉ (M = Mn, Co, Ce) 催化剂, 研究了 M 对催化剂相组成、比表面积和甲烷催化燃烧活性的影响. Mn 促进六铝酸盐的形成, Mn 基催化剂比表面积虽低, 甲烷燃烧活性却较高. Ce 基催化剂的热稳定性高, 比表面积大幅度增加, 但甲烷催化燃烧活性比 Mn 基催化剂低. Ce 和 Mn 的共同作用使 CeO₂/BaMnAl₁₁O₁₉ 催化剂不仅比表面积较大, 而且具有较高的甲烷燃烧活性. 在 100 h 连续试验中, CeO₂/BaMnAl₁₁O₁₉ 催化剂活性稳定, 有望成为催化热汽轮机燃烧器的潜在催化剂之一.

关键词 甲烷, 催化燃烧, 反相微乳液, CeO₂

Preparation of CeO₂/BaMnAl₁₁O₁₉ Catalysts and Application in Methane Combustion

XU, Jin-Guang^a TIAN, Zhi-Jian^{*,a} WANG, Jun-Wei^a

XU, Yun-Peng^a XU, Zhu-Sheng^a LIN, Li-Wu^{a,b}

(^a Laboratory of Natural Gas Utilization and Applied Catalysis, ^b State Key Laboratory of Catalysis, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023)

Abstract CeO₂ had a lower activity for hydrocarbon oxidation according to the correlation between the rate of hydrocarbon oxidation and metal-oxygen bond strength (volcano plot). However, the CH₄ combustion activity of the nanosized CeO₂ supported on barium hexaaluminates was so high that the temperature for 10 % conversion was comparable with that of noble metal oxide catalysts. Such a result has attracted considerable attention due to effect of preparation on the structure and combustion activity of CeO₂-containing catalysts. In present work, BaMnAl₁₁O₁₉ (M = Mn, Co, Ce) catalysts were prepared by reverse microemulsion. Effect of M on phase composition, specific surface area and CH₄ combustion activity was investigated. -Al₂O₃ and CeO₂ are the major phase in the BaMnAl₁₁O₁₉ and BaCeAl₁₁O₁₉ catalysts, respectively, while BaCoAl₁₁O₁₉ catalyst consists of -Al₂O₃ and -Al₂O₃ phase. The BaCeAl₁₁O₁₉ has the highest surface area among the three catalysts, but its combustion activity is lower than that of the BaMnAl₁₁O₁₉ catalyst. On the basis of the results from BaMnAl₁₁O₁₉ (M = Mn, Co, Ce) catalysts, CeO₂/BaMnAl₁₁O₁₉ catalysts were prepared. It not only has a higher specific area but also has a higher activity for methane combustion. The results from the 100 h activity test showed that CeO₂/BaMnAl₁₁O₁₉ might be a candidate for catalytic gas turbine combustor.

Key words methane, catalytic combustion, reverse microemulsion, CeO₂

天然气虽然因其含硫、含氮量低而被誉为可替代煤和石油的新一代清洁能源, 但传统的火焰燃烧法其火焰温度可达 1500 ~ 2000 °C, 如此高的温度可使空气中的 N₂ 转化为 NO_x

(热力 NO_x) 而造成严重的空气污染^[1]. 催化燃烧法被认为是控制和消除 NO_x, CO 和未完全燃烧烃类化合物的有效方法^[2]. 催化燃烧技术中的最大困难在于寻找一种高温热稳定

* E-mail: tianz @dicp. ac. cn

Received May 19, 2003; revised July 14, 2003; accepted October 26, 2003.

国家重点基础研究发展规划 (No. G1999022401) 资助项目.

性好、催化活性高的催化剂^[3]. Pd, Pt 等贵金属氧化物类催化剂催化活性虽高,但熔点低、易挥发,并且高温下易分解并发生烧结,催化活性大幅度降低.按照金属氧化物键强度与烃氧化速率之间的火山型曲线,Cu,Co,Mn 氧化物具有较高的氧化活性,Ce 的活性则较低^[4].最近 Zarur 等^[5]报道的结果显示,高分散的 CeO_2 催化剂其甲烷燃烧活性已接近于 Pd, Pt 等贵金属氧化物类催化剂.这是目前非贵金属氧化物类催化剂的最好结果,已引起世界范围的科学工作者的广泛关注.我国是稀土大国,环境污染又是世界范围内共同关注的问题,因此,研究和开发这类高温催化材料不仅具有重要的理论意义,而且具有重大的现实意义.鉴于文献中有关 Ce 催化剂的研究较少且所报道结果尚不能统一,本文采用反相微乳液法结合超临界干燥技术制备了此类催化剂,并重点对 Ce 的作用进行了探讨.

1 实验部分

1.1 催化剂制备

反相微乳液法制备催化剂的方法文献中已有介绍^[5].本研究中,油相采用异辛烷(A.R.,上海化学试剂公司),表面活性剂为 Span 60(沈阳市联邦试剂厂),助表面活性剂用正己醇(A.R.,沈阳市联邦试剂厂),含有硝酸镧(A.R.,北京新华化学试剂厂)、硝酸铈(A.R.,上海化学试剂公司)、硝酸锰(A.R.,天津市双船化学试剂厂)的水溶液作为水相配制成 W/O 型微乳液,异丙醇钡由金属钡(A.R.,北京百灵威化学试剂公司)与异丙醇(A.R.,沈阳市联邦试剂厂)制备.异丙醇铝(A.R.,上海化学试剂一厂)、异丙醇钡的异丙醇溶液在上述 W/O 型微乳液中水解,经老化,离心分离,洗涤和过滤后,样品分别采用普通烘箱干燥和超临界干燥技术干燥后,1200 °C 焙烧 2 h 得催化剂,具体操作参见文献[6,7].

1.2 催化剂表征

X 射线衍射(XRD)测定使用日本 Rigaku D/max-r B X 射线衍射仪,Cu 靶,管电压 40 kV,管电流 50 mA. BET 比表面积测定使用 Micromeritics ASAP2010 自动吸附仪, N_2 吸附.二参数 BET 方程计算比表面积.测定前,分别在 120 和 350 °C 真空处理 2 h.催化剂的透射电子显微镜(TEM)表征在日本 JEOL 200CX 型电子显微镜上进行.样品研磨至粉末后,加入乙醇中.经超声波分散后,置于铜网上进行观测.

1.3 催化剂活性评价

甲烷催化燃烧活性评价采用固定床石英管反应器(直径 15 mm),反应气为 1% 甲烷和 99% 空气的混合物,电子质量流量计控制气体流速,空速 48000 h^{-1} .在线色谱检测反应产物组成.采用 T_{10} (甲烷转化 10% 所需要的温度)表示起燃活性. T_{10} 越低,甲烷催化燃烧活性越高.

2 结果与讨论

2.1 $\text{BaMAl}_{11}\text{O}_{19}$ (M = Mn, Co, Ce) 中 M 对载体结构影响

图 1 是 $\text{BaMAl}_{11}\text{O}_{19}$ (M = Mn, Co, Ce) 三种催化剂的

XRD 谱.

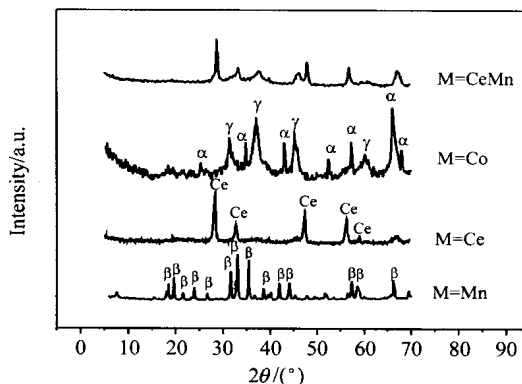


图 1 $\text{BaMAl}_{11}\text{O}_{19}$ (M = Mn, Co, Ce, CeMn) 的 XRD 谱

Figure 1 XRD spectra of $\text{BaMAl}_{11}\text{O}_{19}$ (M = Mn, Co, Ce, CeMn) catalysts

: $-\text{Al}_2\text{O}_3$; : $-\text{Al}_2\text{O}_3$; : $-\text{Al}_2\text{O}_3$; Ce: CeO_2

M = Mn 时,催化剂的晶型结构为六铝酸盐相即 $-\text{Al}_2\text{O}_3$ 相.M = Co 时,为 $-\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $-\text{Al}_2\text{O}_3$ 两相的混合物;M = Ce 时,谱图上显示的峰属于 CeO_2 晶相衍射峰.这些结果说明,Mn 易于进入六铝酸盐骨架并促进六铝酸盐的形成.Eguchi 等^[8]研究了不同阳离子取代的六铝酸盐($\text{ABAl}_{11}\text{O}_{19}$; A = Sr, Ba, La, Pr, Nd, Sm; B = Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu),认为离子半径起重要作用.离子半径减小,六铝酸盐相减少,钙钛矿相增加.M = Co 时,虽然因为衍射峰的宽化不能确定六铝酸盐相的存在及其含量,但 $-\text{Al}_2\text{O}_3$ 相的存在表明 Co 不易进入六铝酸盐骨架.Ce 的离子半径同样符合要求,但由于其 +4 价非常稳定而不能取代 Al^{3+} 离子进入六铝酸盐骨架,只能作为 CeO_2 相存在,这与文献结果是一致的^[8].

2.2 $\text{BaMAl}_{11}\text{O}_{19}$ (M = Mn, Co, Ce) 中 M 对比表面积影响

比表面积是高温催化燃烧催化剂的最重要指标.根据甲烷催化燃烧的速率曲线^[9]:点火和起燃阶段属于动力学控制区,表面化学反应是主要的影响因素.起燃之后,进入质量传输区即扩散控制区.在动力学控制区,较高的比表面积有利于催化剂燃烧活性提高,起燃温度降低;进入扩散控制区,比表面积增加,有利于反应物和产物的扩散,这对于高空速、大流量的高温催化燃烧反应尤为重要.

M = Mn 时,比表面积为 $32.1 \text{ m}^2/\text{g}$; M = Co 时为 $54.1 \text{ m}^2/\text{g}$; M = Ce 时为 $79.2 \text{ m}^2/\text{g}$. Al_2O_3 中添加 Ba^{2+} 离子所形成六铝酸盐即 $-\text{Al}_2\text{O}_3$ 抗烧结性能好,因而高温下仍可具有较高的比表面积.但 XRD 谱表明, $\text{BaCoAl}_{11}\text{O}_{19}$ 和 $\text{BaCeAl}_{11}\text{O}_{19}$ 并没有像 $\text{BaMnAl}_{11}\text{O}_{19}$ 形成六铝酸盐,却具有较高的比表面积.我们认为这可由两方面因素造成:一是 Co, Ce 本身以高分散的氧化物存在;二是这种高分散的氧化物覆盖在 Al_2O_3 表面阻止了 Al_2O_3 的表面扩散,从而抑制了 Al_2O_3 的烧结^[10],亦一定程度上阻止了 $-\text{Al}_2\text{O}_3$ 向 $-\text{Al}_2\text{O}_3$ 的相变^[11].

2.3 $\text{BaMnAl}_{11}\text{O}_{19}$ ($M = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ce}$) 中 M 对甲烷催化燃烧活性影响

$\text{BaMnAl}_{11}\text{O}_{19}$ ($M = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ce}$) 的甲烷催化燃烧活性如图 2 所示。

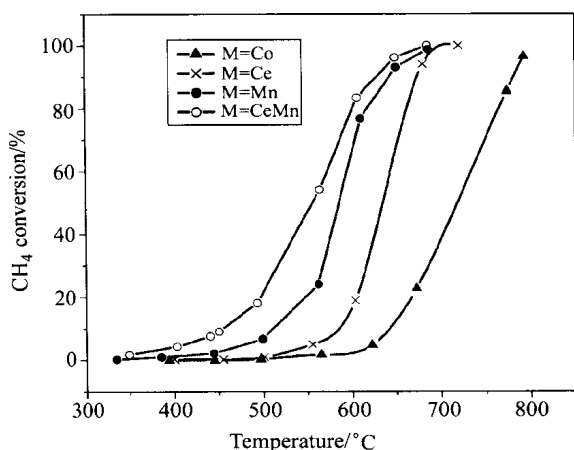


图 2 $\text{BaMnAl}_{11}\text{O}_{19}$ ($M = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ce}, \text{CeMn}$) 的甲烷燃烧活性

Figure 2 Catalytic combustion of methane on $\text{BaMnAl}_{11}\text{O}_{19}$ ($M = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ce}, \text{CeMn}$) catalysts

$\text{BaMnAl}_{11}\text{O}_{19}$ ($M = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ce}$) 三个样品中, $M = \text{Mn}$ 时, 甲烷燃烧活性最高; 其次是 $M = \text{Ce}$; $M = \text{Co}$ 时最低。很明显甲烷燃烧活性并没有同比表面积成正比。Zarur 等^[5]认为, 高分散的具有纳米结构的 CeO_2 催化剂具有异常高的甲烷燃烧活性。Connell 等^[12]的结果显示, CeO_2 虽然粒子小, 比表面积高, 但甲烷燃烧活性并不高。烃类完全氧化的火山型曲线^[4]表明: Mn 的氧化物活性较高, 其次是 Co 的氧化物, Ce 的氧化物甲烷燃烧活性较低, 仅与 Al_2O_3 、 NiO 等相当。我们的结果表明, Ce 组分的加入使催化剂的比表面积大幅度增加, 热稳定性提高, 甲烷燃烧活性也超过含 Co 氧化物的催化剂, 但仍比 Mn 催化剂的活性低。说明影响活性的主要因素是活性物种, 通过比表面积的提高来改变催化剂活性仍受到一定限制。

2.4 $\text{CeO}_2/\text{BaMnAl}_{11}\text{O}_{19}$ 的制备及其 100 h 连续活性试验

前面结果表明: Mn 作为活性物种, 其活性高于 Ce 和 Co 。而 Ce 和 Co 的加入可明显增加催化剂的抗烧结性, 尤其是 Ce 。因此, 我们又采用反相微乳液法并结合超临界干燥技术制备了 $\text{CeO}_2/\text{BaMnAl}_{11}\text{O}_{19}$ 催化剂。XRD 谱(图 1)显示, 其相组成中存在着 $-\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 CeO_2 和六铝酸盐 ($-\text{Al}_2\text{O}_3$) 相。比表面积已从 $\text{BaCeAl}_{11}\text{O}_{19}$ 的 $79.1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 增加到 $136.3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 。 $\text{CeO}_2/\text{BaMnAl}_{11}\text{O}_{19}$ 的活性高于 $\text{BaMnAl}_{11}\text{O}_{19}$ 。(图 2), 起燃温度 (T_{10}) 为 455°C , 与 $\text{BaMnAl}_{11}\text{O}_{19}$ 、 $\text{BaCeAl}_{11}\text{O}_{19}$ 和 $\text{BaCeAl}_{11}\text{O}_{19}$ 比较分别下降了 55°C 、 115°C 和 180°C 。Palmqvist

等^[13]曾报道在 CeO_2 中添加 2% 的 Mn , 不仅可以提高其比表面积, 而且甲烷燃烧活性亦有所提高。他们认为其主要原因在于 Ce^{4+} 离子的配位不饱和程度的增加。其他一些因素, 如: 氧空穴的可转移性, 酸碱性质, Ce^{4+} 离子的电子亲和力等也影响其催化性能^[14~16]。前面的结果已表明, 作为活性物种, Mn 的甲烷燃烧活性高于 Ce 。由于 Ce 的加入, 催化剂的比表面积大幅度提高, 从而使得 Mn 处于高分散状态 (XRD 没有检测出 Mn 氧化物及其相关相)。这种高分散状态的 Mn 可能是起燃温度大幅度下降, 催化活性明显提高的原因。因此, Ce 组分对 Mn 基催化剂也同样产生较大的影响。对催化剂 $\text{CeO}_2/\text{BaMnAl}_{11}\text{O}_{19}$ 进行了 100 h 的连续活性试验, 结果如图 3 所示。

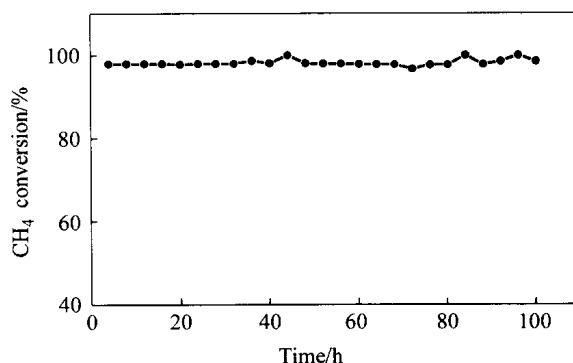


图 3 $\text{CeO}_2/\text{BaMnAl}_{11}\text{O}_{19}$ 催化剂的甲烷燃烧活性随反应时间的变化

Figure 3 100 h activity test of $\text{CeO}_2/\text{BaMnAl}_{11}\text{O}_{19}$ catalyst

可见, 高温 (780°C)、高空速 (48000 h^{-1}) 条件下反应 100 h, 催化剂活性稳定。

图 4 是 $\text{CeO}_2/\text{BaMnAl}_{11}\text{O}_{19}$ 催化剂不同条件处理下的 TEM 图。由图 4 可以发现, 超临界干燥后 $\text{CeO}_2/\text{BaMnAl}_{11}\text{O}_{19}$ 催化剂前驱体是较均匀的 20 nm 左右的粒子的团聚体 (图 4a), 1200°C 焙烧后出现少量 50 nm 左右的大粒子 (图 4b), 经高温 (780°C) 和反应产生的大量水蒸汽处理 100 h, 基本维持不变 (图 4)。

3 结论

$\text{BaMnAl}_{11}\text{O}_{19}$ ($M = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ce}$) 中, $M = \text{Mn}$ 时, Mn 促进六铝酸盐的形成, 甲烷燃烧活性较高。 $M = \text{Co}, \text{Ce}$ 时, 催化剂的比表面积增大, 抗烧结性能增加, 但甲烷燃烧活性却低于 $M = \text{Mn}$ 时催化剂。 $\text{CeO}_2/\text{BaMnAl}_{11}\text{O}_{19}$ 催化剂不仅具有较高的起燃活性, 而且具有较好的稳定性, 是具有潜在应用前景的催化体系之一。

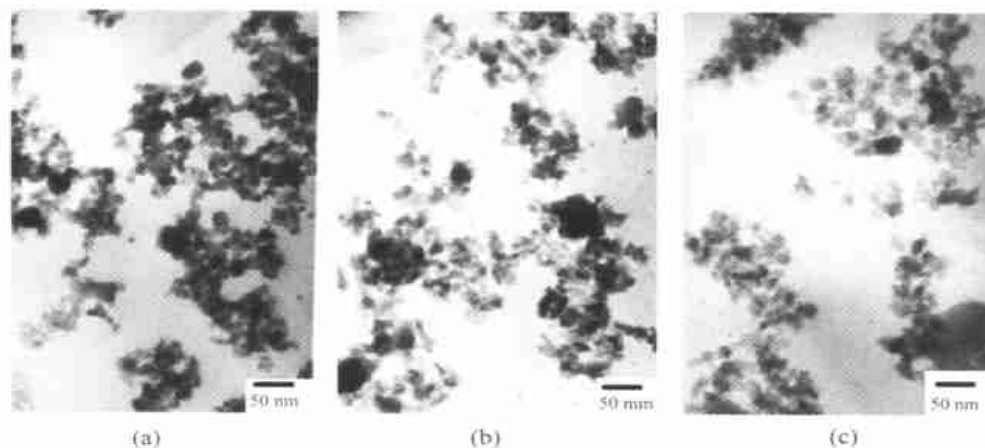


图4 不同条件处理的 $\text{CeO}_2/\text{BaMnAl}_{11}\text{O}_{19}$ 催化剂的 TEM 图

(a) 超临界干燥后的前驱体;(b) 1200 °C 焙烧后的新鲜催化剂;(c) 100 h 反应后的催化剂

Figure 4 TEM micrographs of $\text{CeO}_2/\text{BaMnAl}_{11}\text{O}_{19}$ catalysts treated under different conditions

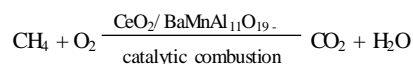
(a) the precursor after supercritical drying; (b) after calcinating at 1200 °C for 2 h; (c) after 100 h activity test

References

- 1 Mc Carty, J. G. *Nature* **2000**, 403(6765), 35.
- 2 Ahlström Silver, A. F.; Odenbrand, C. U. I. *Appl. Catal.*, A **1997**, 153(1~2), 157.
- 3 Johansson, E. M.; Danielsson, K. M.; Pöcoroba, J. E.; Haralson, E. D.; Jaras, S. G. *Appl. Catal.*, A **1999**, 182(1), 199.
- 4 Trimm, D. L. *Appl. Catal.* **1983**, 7, 249.
- 5 Zarur, A. J.; Ying, J. Y. *Nature* **2000**, 403, 65.
- 6 Xu, J.-G.; Tian, Z.-J.; Wang, J.-W.; Xu, Y.-P.; Xu, Z.-S.; Lin, L.-W. *Chin. J. Catal.* **2002**, 23(5), 477 (in Chinese).
(徐金光, 田志坚, 王军威, 徐云鹏, 徐竹生, 林励吾, 催化学报, **2002**, 23(5), 477.)
- 7 Xu, J.-G.; Tian, Z.-J.; Wang, J.-W.; Xu, Y.-P.; Xu, Z.-S.; Lin, L.-W. *Chem. Eng. Oil Gas* **2002**, 31(5), 229 (in Chinese).
(徐金光, 田志坚, 王军威, 徐云鹏, 徐竹生, 林励吾, 石油与天然气化工, **2002**, 31(5), 229.)
- 8 Eguchi, K.; Inoue, H.; Sekizawa, K.; Arai, H. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1996**, 103, 417.
- 9 Zwinkels, M. F. M.; Aaras, S. G. J.; Menon, P. G.; Griffin, T. A. *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1993**, 35(3), 319.
- 10 Schaper, H.; Doesburg, E. B. M.; Van Reijen, L. L. *Appl. Catal.* **1983**, 7, 211.
- 11 Kato, A.; Yamashita, H.; Kawagoshi, H.; Matsuda, S. *J. Am. Ceram. Soc.* **1987**, 70(7), C157.
- 12 Connell, M. O. *Catal. Today* **1999**, 47, 123.
- 13 Palmqvist, A. E. C.; Johansson, E. M.; Jaras, S. G.; Danielsson, K. M.; Pöcoroba, J. E.; Haralson, E. D. *Catal. Lett.* **1998**, 56, 69.
- 14 Kudo, T.; Obayashi, H. *J. Electrochem. Soc.* **1975**, 122, 142.
- 15 Yashiro, H.; Ohuchi, T.; Eguchi, K.; Arai, H. *J. Mater. Sci.* **1988**, 23, 1036.
- 16 Liu, W.; Flytzani-Stephanopoulos, M. *J. Catal.* **1995**, 153, 304.

(A0305199 PAN, B. F.; LING, J.)

Preparation of $\text{CeO}_2/\text{BaMnAl}_{11}\text{O}_{19}$ Catalysts and Application in Methane Combustion

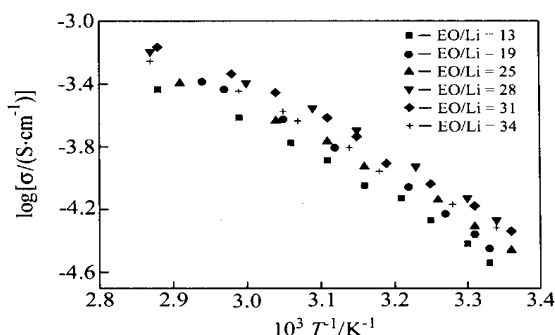


XU, Jin Guang; TIAN, Zhi-Jian; WANG, Jun-Wei; XU, Yun-Peng; XU, Zhu-Sheng; LIN, Li-Wu

Acta Chimica Sinica **2004**, 62(4), 373

$\text{BaMnAl}_{11}\text{O}_{19}$ (M = Mn, Co, Ce) catalysts were prepared by a reverse microemulsion method. Effect of M on the phase composition, BET surface area and CH_4 combustion activity were investigated. The $\text{CeO}_2/\text{BaMnAl}_{11}\text{O}_{19}$ catalyst showed a high activity and good stability for methane combustion.

Study on Ionic Conductivity Behavior of Novel Composite Polymer Electrolyte

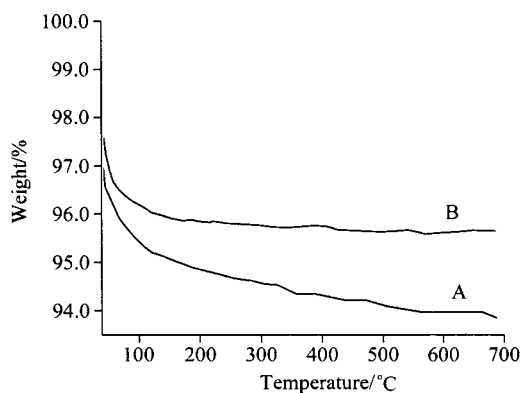


CHEN, Guo-Rong; SHI, Peng-Fei; BAI, Yong-Ping; FAN, Tai-Bing

Acta Chimica Sinica **2004**, 62(4), 377

The ionic conductivity of the composite polymer electrolyte was studied through measurements of AC impedance, and the resulting equivalent circuit was put forward to fit this composition system. The conductivity increased with the increase of temperature. At low temperature, the conductivity increased dramatically, while it increased slowly at high temperature and not coincided with Arrhenius formula. When EO/Li = 28 (molar ratio) at 303 K, the highest ionic conductivity appeared and approached 10^{-4} S/cm.

Mechanism of TiCl_4 Gas-solid Reaction with HZSM-5 in the Preparation of Ti-ZSM-5



ZHANG, Shu-Dong; XU, Cheng-Hua; FENG, Liang-Rong; QIU, Fan-Li

Acta Chimica Sinica **2004**, 62(4), 381

Quantitative evidence is shown on substitution of hydroxyl nests and framework Al by Ti atom when TiCl_4 reacts with HZSM-5. Chemical analysis shows only a small decrease of framework Al in Ti-ZSM-5, and it is confirmed by ICP-AES. TG analysis shows a difference in losing of weight between Ti-ZSM-5 and HZSM-5 in the temperature range of 130~698 °C, and it can be attributed to nothing but the dehydration of "hydroxyl nests". It is supposed that Ti incorporation carries out in the way of TiCl_4 reacting with "hydroxyl nests" according to a formula ($n_{\text{Ti}} = n_{\text{OH}}/4 = n_{\text{H}_2\text{O}}/2$), and it turns out quite reasonable. The idea that most of the Ti in framework is the result of "hydroxyl nests" and the substitution of framework Al by Ti atom tends to be very difficult is proved in this article.