

氧化铈在非贵金属燃烧催化剂中 热稳定性的研究

王幸宜 吴善良 卢冠忠 汪仁

(华东理工大学工业催化研究所, 上海, 200237)

摘 要

本文考察了Ce含量对提高催化剂的热稳定性的作用, 并采用X-射线衍射分析Ce含量对催化剂活性组成的影响。结果表明, 合适的Ce含量能够提高催化剂的热稳定性, 这主要是氧化铈能够阻止NiCo₂O₄相的生成, 而NiCo₂O₄的生成对本系列催化剂的燃烧活性是不利的。实验还表明, 在空气气氛下有利于形成NiCo₂O₄相, 在N₂/H₂O气氛中不利于NiCo₂O₄相的生成。

关键词: 氧化铈, 催化剂, 燃烧催化剂。

氧化铈在非贵金属混合氧化物燃烧催化剂中, 能够提高其热稳定性^[1], 但主要在含氧气氛中作业。对汽车催化剂来说, 作业环境含有大量水蒸汽, 那么制作耐高温的非贵金属汽车催化剂, 必须在含水环境中考察其热稳定性。据报导^[2], 贵金属汽车催化剂在空气气氛中的热稳定优于N₂和水蒸汽气氛。非贵金属混和氧化物汽车催化剂是否能耐受高温下水蒸汽气氛中的热冲击呢? 氧化铈能否提高该系统的催化剂的热稳定性呢? 本文着重研究这些问题。

实 验 部 分

1. 催化剂的制备

以蜂窝状型的 α -Al₂O₃为第一载体(孔密度为30个/cm²), γ -Al₂O₃涂层为第二载体。按一定的催化剂活性配比配制浸渍液, 实验试剂均为分析纯的硝酸盐。将涂有 γ -Al₂O₃的蜂窝状载体浸入活性组份浸渍液中20min, 然后在室温下陈化12h, 于100—110℃干燥6h, 再在500℃焙烧3h, 即制得负载型催化剂。

2. 催化剂的活性评价

在不锈钢反应器中, 放入直径为14mm, 长为24mm的单柱催化剂, 甲苯和空气混合气作为反应气通入反应器。其中甲苯浓度为1000—1500ppm, 反应混合气空速为10000h⁻¹, 用102型气相色谱仪(色谱柱为15%DNP)测定反应前后的甲苯浓度, 视反应前后甲苯浓度的变化作为衡量催化剂的活性。反应流程图见图1。

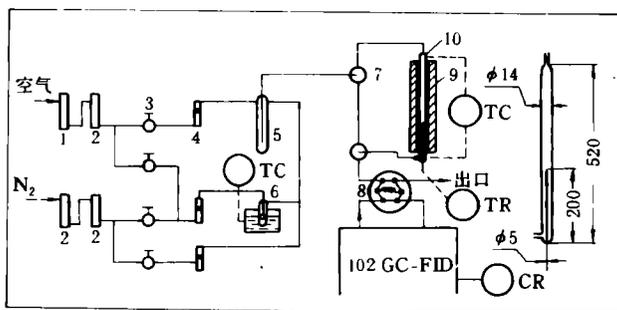


图 1 甲苯催化燃烧装置流程图

1. 硅胶, 2. 5 Å 分子筛, 3. 流量控制阀, 4. 流量计, 5. 混合器, 6. 甲苯饱和器, 7. 三通阀,
8. 六通阀, 9. 电热器, 10. 石英反应器
TC: 温度控制器, TR: 温度计记录仪, CR: 浓度计记录仪

Fig. 1 Apparatus of catalytic combustion of toluene

用Y-2型X-射线粉末衍射仪分析催化剂的晶相结构, 用ST-03型表面积测定仪测定比表面积。

结果与讨论

1. Ce/Cu比对催化剂热稳定性的影响

在催化剂完成初活性测定后, 通入空气 (或者 H_2O/N_2 混合气) 分别加热至 600, 700, 800, 900°C (均保温 4 h), 然后停止加热。自然冷却至室温后, 再通入反应气在一定的温度下测试反应活性, 得到了含铈催化剂在不同的气氛、不同的温度中热处理后的甲苯催化反应活性和铈含量的关系, 见图 2。

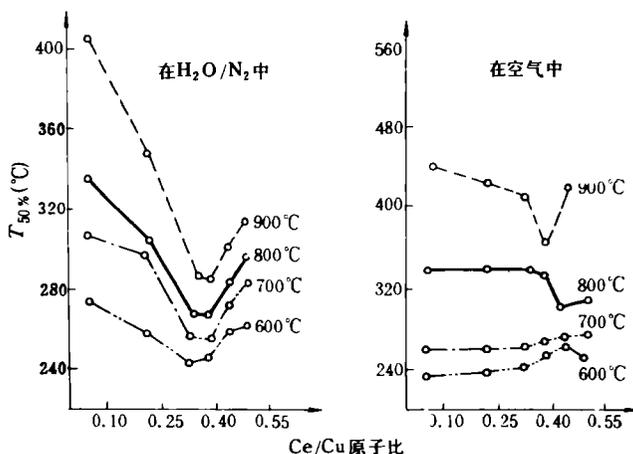


图 2 在不同温度焙烧催化剂 Ce/Cu 比和催化活性的关系

Fig. 2 Correlation between the inlet gases temperature of 50% toluene removal and Ce/Cu atom ratios in non-precious metal oxide catalysts calcinated at different temperature for 4h

结果表明,随着焙烧温度的上升,催化活性均下降(即起燃温度上升,定义50%甲苯转化时所需要的进口温度)。焙烧温度大于800℃时,在H₂O/N₂混合气中焙烧4h,试样的催化活性比在空气中焙烧的好。从这里可以认为氧化性气氛中对催化剂的热稳定性是不利的。

由图2可知,在空气中温度低于800℃时,随铈含量的增加,催化剂的热稳定性并没有提高。在大于800℃时,二氧化铈的加入对提高催化剂的热稳定性是非常有利的,尤其在Ce/Cu原子比在0.38—0.44时,催化剂的起燃温度可下降40—50℃,80%转化率时的温度可下降80℃以上。可见合适的Ce/Cu比能够显著地提高催化剂在高温时的稳定性。

从图2还可看出,催化剂在H₂O/N₂中经不同的温度焙烧后,在Ce/Cu原子比为0.32—0.40时效果最佳。尤其在900℃时,铈的存在对维持催化剂的高活性极有益处:Ce/Cu=0.05, $T_{50\%}=410^\circ\text{C}$; Ce/Cu=0.38, $T_{50\%}=285^\circ\text{C}$,提高幅度125%之多。可见,多组元铜基非贵金属氧化物燃烧催化剂中,加入一定量的二氧化铈,对提高催化剂在高温时的水热稳定性是成功的。

2. 在N₂/H₂O和空气交替变化的气氛下催化剂的耐热性能

反应器内催化剂在初活性测试以后,加温至500℃,通入N₂/H₂O半小时,再通空气

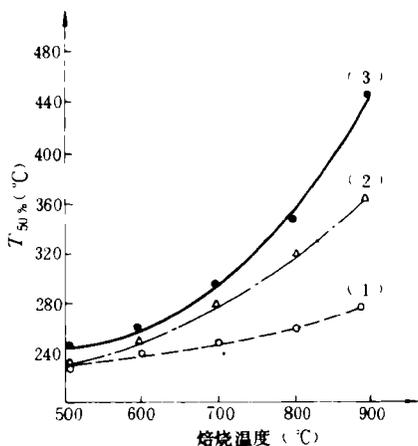


图3 在不同条件下甲苯的反应温度与焙烧温度的关系

1. 在H₂O/N₂中4h; 2. 在空气中4h;
3. 在H₂O/N₂中0.5h, 在空气中0.5h

Fig. 3 Correlation between the inlet gas temperature of 50% toluene removal and calcination temperature at different conditions

半小时,交替改变气氛,共计4h,然后自然冷却至室温,再测试活性。于600℃,700℃,800℃,900℃重复上述过程,得到催化剂在不同焙烧温度下的活性。由于Ce/Cu=0.38的催化剂在空气和水蒸汽中焙烧后,各个温度都具有较好的活性,故本实验取Ce/Cu=0.38的催化剂为研究对象。结果(见图3)表明,Ce/Cu=0.38催化剂在水蒸汽和空气交替的气氛中焙烧后,其活性明显地要比在单一的空气或者单一的水蒸汽中焙烧的样品活性差,而且随着焙烧温度的提高,这种差别增大:在700℃焙烧后, $T_{50\%}/\text{水蒸汽}=250^\circ\text{C}$, $T_{50\%}/\text{空气}=285^\circ\text{C}$, $T_{50\%}/\text{空气}+\text{水蒸汽}=295^\circ\text{C}$; 在900℃焙烧后, $T_{50\%}/\text{水蒸汽}=285^\circ\text{C}$, $T_{50\%}/\text{空气}=380^\circ\text{C}$, $T_{50\%}/\text{空气}+\text{水蒸汽}=450^\circ\text{C}$,可见,焙烧气氛的变化促进了催化剂活性的衰退。

3. 在空气和水蒸汽中不同Ce/Cu比催化剂的物相

系列样品在水蒸汽(H₂O/N₂)中900℃焙烧4h后,进行X-射线衍射分析,结果如图4所示,查得晶相有堇青石(第一载体)、CuMn₂O₄(尖晶石)、CeO₂和NiCo₂O₄。在不同Ce/Cu比样品的物相图谱中,除了NiCo₂O₄相外,其余三种物相的主峰衍射强度差不多。

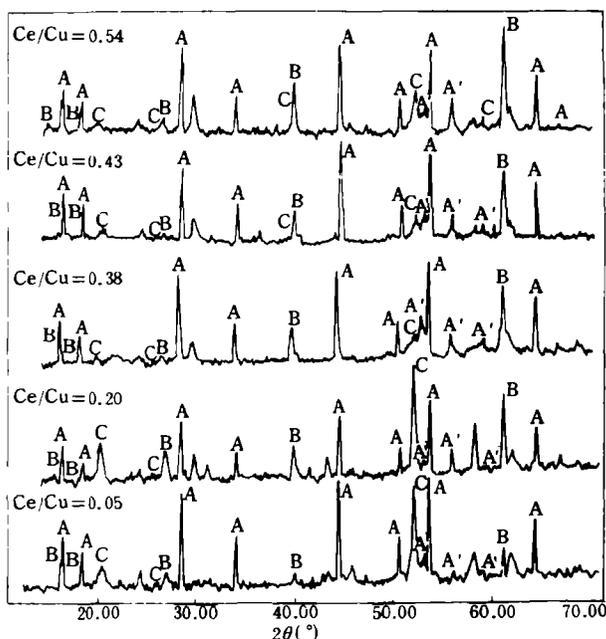


图 4 不同Ce/Cu比催化剂的XRD分析图谱

(在 H_2O/N_2 中 $900^\circ C$ 焙烧4 h)

(A) 董青石, (A') CeO_2 , (B) $CuMn_2O_4$, (C) $NiCo_2O_4$

Fig. 4 XRD analysis of catalysts with different Ce/Cu atom ratios calcinated in H_2O/N_2 at $900^\circ C$ for 4h

$NiCo_2O_4$ 相随Ce/Cu比的变化,主峰强度有着较大的起伏,开始 $NiCo_2O_4$ 主峰强度随着Ce/Cu比的增加,逐渐减少,但当Ce/Cu >0.38 以后,Ce/Cu比再增加, $NiCo_2O_4$ 主峰强度则反而增大。

将Ce/Cu=0.38和Ce/Cu=0.45两样品在 $900^\circ C$ 分别于空气和水蒸汽中焙烧4 h,进行XRD分析,得到图5。对于相同Ce/Cu比的样品,在空气中焙烧的 $NiCo_2O_4$ 相主峰强度,要比在水蒸汽中焙烧的 $NiCo_2O_4$ 相主峰强度高。

如果将不同Ce/Cu比样品的活性(催化剂在 $900^\circ C$ 于水蒸汽中焙烧4 h)与物相分析进行关联,可以得到图6。从图6得知,在不同的Ce/Cu比下,样品的催化活性与 $NiCo_2O_4$ 相的主峰强度有着逆变的关系,也就是说样品中 $NiCo_2O_4$ 生成量越多,则催化活性衰退越多, $T_{80\%}$ (甲苯转化率为80%时所需的反应温度)就越高。对于Ce/Cu=0.38样品来说, $NiCo_2O_4$ 的生成量最少, $T_{80\%}$ 为 $320^\circ C$;而Ce/Cu=0.05, $NiCo_2O_4$ 的生成量最大, $T_{80\%}$ 为 $420^\circ C$,两者反应温度相差 $100^\circ C$ 。可见 $NiCo_2O_4$ 的生成对催化剂的热稳定性是不利的。因此,在空气中焙烧的样品,由于生成较大量的 $NiCo_2O_4$ 相尖晶石,其活性的热稳性比在水蒸汽中焙烧的差。合适的Ce/Cu比能够降低铜基催化剂中的 $NiCo_2O_4$ 的生成量,因而能够显著提高该列催化剂的热稳定性。

4. 表面纹理与比表面积

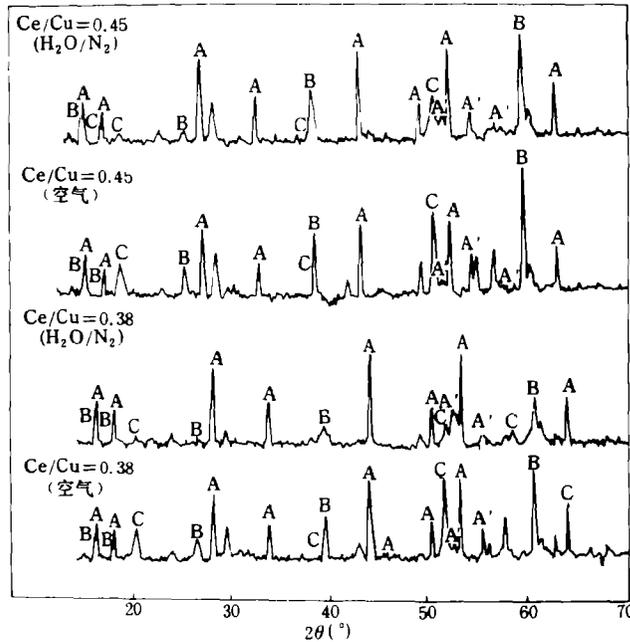


图 5 不同Ce/Cu比催化剂的XAD分析图谱

(在空气中900℃焙烧4h)

(A) 堇青石, (A') CeO₂, (B) CuMn₂O₄, (C) NiCO₂O₄

Fig. 5 XRD analysis of catalysts with different Ce/Cu atom ratios calcinated in air at 900°C for 4h

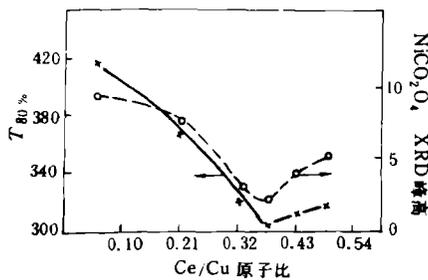


图 6 反应气进口温度与NiCO₂O₄XRD峰高随不同Ce/Cu的变化曲线 (甲苯转化率为80%)

Fig. 6 Inlet gas temperature of 80% toluene removal and main peak height in NiCO₂O₄ XRD with different Ce/Cu ratios

将三种不同处理条件：(1)水蒸汽，(2)空气，(3)水蒸汽与空气交替，同一Ce/Cu比(0.38)的样品于900℃焙烧4h，进行扫描电镜表面纹理分析，结果如图7所示。从图7可以看出，在空气中焙烧的样品，其表面上的粒子要比在水蒸汽中焙烧的要大，前者是没有确定形状的碎片，后者是条状的。而在水蒸汽和空气交替气氛中焙烧的样品，其表面粒子呈圆角状，表面烧结现象最明显。对这种样品进行比表面积测定分别为 $S_{\text{空}} = 2.9 \text{ m}^2/\text{g}$ ， $S_{\text{水蒸汽}} = 6.5 \text{ m}^2/\text{g}$ ， $S_{\text{空气,水}} = 1.4 \text{ m}^2/\text{g}$ 。联系前述的活性数据，

可以认为 900℃下催化剂活性的衰退与催化剂表面烧结可能也有关系。

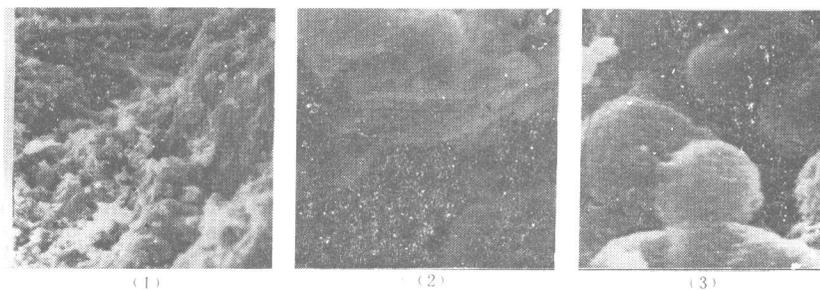


图 7 不同处理条件下, 样品的扫描电镜照片
 (1) 在 H_2O/N_2 中, (2) 在空气中, (3) 在 H_2O/N_2 中0.5h, 在空气中0.5h
 Fig. 7 Photograph of electron microscope of samples at different conditions

参 考 文 献

- [1] 王幸宜, 刘勇, 1991. 第五届全国青年催化会议论文集
 [2] Harrison B, Diwell A F et al., 1988. *Platinum Metals Rev*, 32(2): 73

1992年11月29日收到。

STUDY ON PROTIVE EFFECTS OF CERIUM ON NON- PRECIOUS METAL COMBUSTION CATALYSTS

Wang Xingyi Wu Shangliang Lu Guanzhong Wang Ren

(Research Institute of Industrial Catalysis, East
 China University of Chemical Technology, Shanghai, 200237)

ABSTRACT

The relation between different Ce/Cu ratios and thermal stability of non-precious metal oxide catalysts, and/or the phase structure of these catalysts were studied. The results are that the proper cerium content can promote thermal stability of catalysts, because cerium oxide can resist to the formation of phase $NiCo_2O_4$, which is unfavourable to combustion activity of catalysts in this series. Calcinated in air, $NiCo_2O_4$ spinel form easily, while in N_2/H_2O , it does difficultly.

Keyword: cerium oxide, non-precious metal catalyst, combustion catalyst.