

文章编号:1001-5167(2011)01-0007-05

ZrO₂ 对介孔 CuO/CeO₂ 催化剂催化富氢气体 中优先氧化 CO 反应的影响

梁刚¹, 谭小龙², 朱倩², 杨康², 张冠鹏², 白雪²

(1. 中国矿业大学(北京)100012; 2. 内蒙古工业大学化工学院, 内蒙古呼和浩特, 010051)

摘要:采用溶胶-凝胶法合成介孔 CeO₂-ZrO₂ 复合载体, 浸渍法负载 CuO 制备出介孔 12% CuO/CeO₂-ZrO₂ 催化剂, 将其应用于富氢气体中 CO 的优先氧化反应。通过 BET、XRD、TPR 等技术表征, 考察了 12% CuO/CeO₂-ZrO₂ 催化剂的结构性质。活性评价结果表明, 添加 10% ZrO₂ 催化剂的 CO 优先氧化性能良好, 氧化活性高低与 ZrO₂ 的含量有关。

关键词: CuO/CeO₂-ZrO₂; 介孔; 优先氧化; 氢气

中图分类号: O 643. 32 **文献标识码:** A

含铈氧化物由于其独特的氧化还原性能及较强的储氧能力成为汽车尾气催化净化^[1]、固体燃料电池^[2]的关键材料。铈锆二元金属氧化物具有独特的氧化还原能力、储氧/释氧功能和热稳定性, 这引起了研究者的极大关注。Hori^[3]等报道合成的 Ce_{1-x}Zr_xO₂ 固溶体的储氧能力比纯 CeO₂ 的储氧能力提高了 3~5 倍, Zr⁴⁺ 的加入增加了催化剂的氧化还原能力, 有利于提高 CuO/Ce_{1-x}Zr_xO₂ 催化剂对 CO 的氧化能力。Terribile^[4]等采用水热法合成出了孔道比较规整、CO 氧化能力较高的介孔 CuO/Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ 催化剂。选择合适的前驱体、制备方法和适当的物料比是制备出催化氧化 CO 性能高、热稳定性好、孔道规整的催化剂的关键条件^[5]。

本文采用溶胶-凝胶法合成介孔 CeO₂-ZrO₂ 复合载体、浸渍法负载 CuO 制备出介孔 12% CuO/CeO₂-ZrO₂ 催化剂, 将其应用于富氢气体中 CO 的优先氧化反应, 考察了催化剂对 CO 的催化氧化性能, 并通过 BET、XRD、TPR 等技术对催化剂结构进行了表征, 探讨了铈锆比对催化剂结构及催化性能的影响。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

采用溶胶-凝胶法制备介孔 CeO₂ 及 CeO₂-ZrO₂ 复合载体。以介孔 CeO₂-ZrO₂ 复合载体的制备为例: 首先将十六烷基三甲基溴化氨(CTABr)溶于 50℃ 左右的蒸馏水中, 配制成 0.1 mol/L 溶液, 搅拌并加入一定量的氨水(25%)将模板剂溶液的 pH 值调到 11 左右, 再将硝酸铈和硝酸氧锆混合溶液(0.1 mol/L)和氨水(25%)同时逐滴加到模板剂溶液中, 使混合溶液的 pH 值始终保持在 11 左右, 然后搅拌至形成溶胶, 将溶胶移入带聚四氟乙烯内衬的不锈钢晶化釜内, 100℃ 晶化 4d, 过滤分离出固体产物, 分别用去离子水和无水乙醇洗涤, 抽滤, 得到的固体产物置于烘箱中 80℃ 干燥 12h, 然后在马弗炉中

收稿日期: 2010-09-11

基金项目: 国家自然科学基金(项目编号 20963005)和内蒙古自然科学基金(项目编号 200607010204)联合资助

作者简介: 谭小龙(1983-), 男, 内蒙古工业大学化工学院, 硕士研究生

梁刚(1978-), 男, 高级工程师, 硕士学位, 在读博士, 研究方向地质环境

联系人: bai xue@imut.edu.cn

400℃ 焙烧 4 h, 制得介孔 $CeO_2 - ZrO_2$ 复合载体。介孔 CeO_2 载体的制备过程同上。

采用浸渍法负载 CuO 活性组分: 用一定量的硝酸铜溶液分别浸渍介孔 CeO_2 、 $CeO_2 - ZrO_2$ 复合载体, 室温放置 24 h, 100℃ 干燥 12 h, 600℃ 空气气氛中焙烧 2 h, 得到 12% CuO/CeO_2 、12% $CuO/CeO_2 - ZrO_2$ 催化剂。

1.2 催化剂的活性评价

催化剂活性和选择性能测试在常压 U 型石英管固定床反应器中进行。测试气体的体积组成为: 50vol% $H_2 + 1vol\% O_2 + 1vol\% CO + N_2$ 平衡。空速为 $20000 ml g^{-1} h^{-1}$, 催化剂用量为 200mg。尾气采用岛津 GC-8A 气相色谱仪在线分析, TCD 检测器检测。

CO 转化率和选择性计算方法如下:

$$CO \text{ 转化率} (\%) = (C_{CO}^{in} - C_{CO}^{out}) / C_{CO}^{in} \times 100\%$$

$$CO \text{ 选择性} (\%) = 0.5 (C_{CO}^{in} - C_{CO}^{out}) / (C_{O_2}^{in} - C_{O_2}^{out}) \times 100\%$$

1.3 催化剂的表征

N_2 物理吸附实验在美国 Micromeritics 公司生产的 ASAP2020 型自动物理吸附仪上进行, 实验中样品比表面积使用 BET 模型计算, 孔结构使用 BJH 模型计算。

X 射线衍射 (XRD) 实验使用德国 BRUKER 公司生产的 D8 advance 型 X-射线衍射仪。以 $Cu K\alpha$ 光源 ($\lambda = 0.154 nm$), 管电压为 40kV, 管电流为 100mA, 连续扫描速度为 $6^\circ/min$, 步长为 0.04° , 范围 $2\theta = 10^\circ \sim 80^\circ$ 。

TPR 测试是在常压 U 型石英管反应器中进行, 以体积分数为 7% H_2 的 $H_2 - Ar$ 混合气为还原气, 流速: 30mL/min。样品用量: 20mg, 以 $10^\circ/min$ 从室温升温至 800℃。SQ-206 型气相色谱在线分析, TCD 检测器检测。

2 结果与讨论

2.1 催化剂活性和选择性的研究

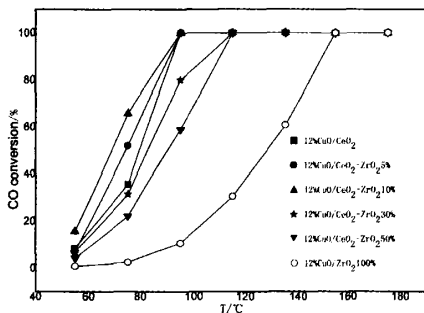


图 1 不同 ZrO_2 含量的 12% $CuO/CeO_2 - ZrO_2$ 的 CO 转化率随温度变化曲线

Figure 1 CO conversion for PROX over 12% $CuO/CeO_2 - ZrO_2$ catalysts with different ZrO_2 content versus temperature

with different ZrO_2 content versus temperature

图 1 所示为添加不同含量 ZrO_2 催化剂的活性随温度的变化曲线。当 12% $CuO/CeO_2 - ZrO_2$ 催化剂中 ZrO_2 含量低于 30% 时, 催化剂表现出较好的活性, CO 转化率达到 100% 时的温度均为 95℃, 其中含 ZrO_2 为 10% 的 12% $CuO/CeO_2 - ZrO_2$ 10% 催化剂的活性较好, CO 转化率达到 50% 时的温度为 68℃, 达到 100% 的温度为 95℃, 达到了 CO 低温氧化的预期目标; 含 ZrO_2 为 30% 和 50% 的 12% $CuO/CeO_2 - ZrO_2$ 30% 和 12% $CuO/CeO_2 - ZrO_2$ 50% 催化剂活性较差, CO 转化率达到 100% 时的温度需要 115℃; 而以纯 ZrO_2 为载体的 12% CuO/ZrO_2 100% 催化剂的活性最差, CO 完全转化温度高达 155℃。由此说明, 铜铈催化剂中 ZrO_2 含量不宜高于 30%。与含 ZrO_2 为 10% 的 12% $CuO/CeO_2 - ZrO_2$ 10% 催化剂相比较, 不含 ZrO_2 的 12% CuO/CeO_2 催化剂和含 ZrO_2 为 5% 的 12% $CuO/CeO_2 - ZrO_2$ 5% 催化剂虽然在 95℃ 时 CO 转化率都达到了 100%, 但 T50 稍高, 分别在 74℃ 和 80℃ 左右。进一步说明了在铜铈催化剂中添加适量的 ZrO_2 可以提高 CO 氧化活性。当 ZrO_2 含量为 10% 时, 12% $CuO/CeO_2 - ZrO_2$ 催化剂的活性佳。

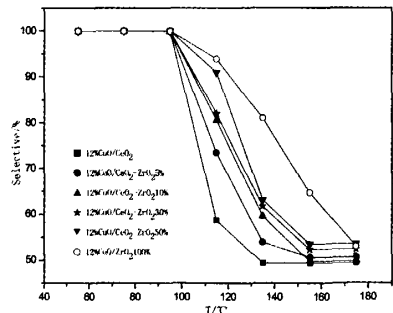


图 2 不同 ZrO_2 含量的 12% $CuO/CeO_2 - ZrO_2$ 的 CO 选择性随温度变化曲线

Figure 2 CO selectivity for PROX over 12% $CuO/CeO_2 - ZrO_2$ catalysts with different ZrO_2 content versus temperature

with different ZrO_2 content versus temperature

结合图 1 和图 2 所示的各催化剂活性和选择性随温度变化曲线可以看出,在 12% $\text{CuO}/\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$ 催化剂中, ZrO_2 含量不是越多越好,而是要与 CeO_2 达到合适的配比。这可能是因为氧化锆与氧化铜发生相互作用^[6],从而影响了 CuO 与 CeO_2 之间的相互作用,导致催化剂活性下降,选择性提高。综合考虑催化剂的催化性能,含 ZrO_2 为 10% 的 12% $\text{CuO}/\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$ 10% 催化剂的活性较佳,选择性较好,温度窗口靠前(89 ~ 106℃)且温度窗口较宽(17℃ 左右),表现出良好的催化性能。

2.2 催化剂的 BET 测试

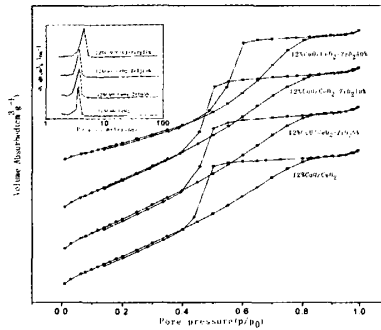


图 3 介孔催化剂吸附 - 脱附等温线和孔径分布

Figure 3 N_2 adsorption - desorption isotherms and pore size distribution of mesoporous catalysts

图 3 是介孔催化剂的低温 N_2 吸附 - 脱附等温曲线和孔径分布曲线。该曲线为国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)分类中的 IV 型,从等温线形状上看属于典型的介孔材料 IV 型吸附,其中 N_2 吸附 - 脱附等温曲线上未出现滞后环,按照 IUPAC 的分类属于 H_2 型滞后环。 H_2 型滞后环出现时的相对压力值越高,催化剂的孔径越大^[7]。由图 3 可以看出,所制备的催化剂都具有 H_2 型滞后环,并且随着催化剂中 ZrO_2 含量的增加, H_2 型滞后环出现时的相对压力也逐渐升高,说明随着 ZrO_2 含量的增加,孔径逐渐增大。这可能是 CeO_2 晶胞引入了粒径不同的 Zr 原子,使得 CeO_2 晶胞膨胀,体积增大,从而增大了介孔 $\text{CuO}/\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$ 催化剂孔径^[7]。因此含 ZrO_2 为 50% 的 12% $\text{CuO}/\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$ 50% 催化剂具有较大的孔径,而不含 ZrO_2 的 12% CuO/CeO_2 催化剂的孔径较小。

表 1 列出了不同催化剂的比表面积和孔结构数据,由此表可看出,不含 ZrO_2 的 12% CuO/CeO_2 催化剂和含 ZrO_2 分别为 5%、10%、50% 的 12% $\text{CuO}/\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$ 催化剂的孔径分别为 4.20 nm、4.23 nm、4.34 nm、5.86 nm,孔径较小;孔容分别为 $0.096 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ 、 $0.118 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ 、 $0.126 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ 、 $0.158 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ 。孔容、孔径都随着 ZrO_2 的含量增加而增大。从整体来看,比表面积随 ZrO_2 的含量增加而增大,其中不含 ZrO_2 的 12% CuO/CeO_2 催化剂比表面积较小,为 $96.3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$;含 ZrO_2 为 10% 的 12% $\text{CuO}/\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$ 10% 催化剂的比表面积较大,为 $121.5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$;而含 ZrO_2 为 50% 的 12% $\text{CuO}/\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$ 50% 催化剂的孔径为 5.86 nm,比表面积为 $112.3 \text{ m}^2/\text{g}$,孔径较大。这是由于介孔材料孔径在 3 ~ 10 nm 范围内时,随孔容的增加,比表面也会相应增加。12% $\text{CuO}/\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$ 催化剂孔径在 4 ~ 6 nm 之间,所以随着孔容的增加,比表面积也增加。

表 1 不同样品的比表面积和孔结构

Tab. 1 BET specific surface area of different samples

| Sample | ABET/ $(\text{m}^2 \text{ g}^{-1})$ | Pore diameter/ (nm) | Pore volume/ ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$) |
|--|-------------------------------------|------------------------|--|
| 12% CuO/CeO_2 | 96.3 | 4.20 | 0.096 |
| 12% $\text{CuO}/\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$ 5% | 118.1 | 4.23 | 0.118 |
| 12% $\text{CuO}/\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$ 10% | 121.5 | 4.34 | 0.126 |
| 12% $\text{CuO}/\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$ 50% | 112.3 | 5.86 | 0.158 |

测试结果表明 12% $\text{CuO}/\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$ 催化剂已经具有了介孔结构。结合催化活性和选择性测试,含 ZrO_2 为 10% 的 12% $\text{CuO}/\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$ 10% 催化剂的活性选择性较好,12% CuO/CeO_2 和 12% CuO/CeO_2

- ZrO₂5% 次之,而含 ZrO₂ 为 50% 的 12% CuO/CeO₂ - ZrO₂50% 催化剂的活性选择性较差。由此说明了催化剂的比表面积较大,可能会形成更多的结构缺陷,提供更多活性位,从而提高了催化剂的催化性能^[8]。如图 2 各催化剂选择性随温度变化曲线所示,随着 ZrO₂ 含量的增加催化剂的选择性明显提高,这是由于随着 ZrO₂ 含量的增加,增强了催化剂的机械结构^[9],其内孔有利于活性组分的均匀分散,从而提高了 12% CuO/CeO₂ - ZrO₂ 催化剂的选择性。

2.3 催化剂的 XRD 研究

在不同的条件下,Ce_{1-x}Zr_xO₂ 固溶体存在三种稳定相(单斜晶型、四方晶型和立方晶型)和两种亚稳相^[10]。图 4 为不同 ZrO₂ 含量的 12% CuO/CeO₂ - ZrO₂ 催化剂 XRD 谱图。从图中可见,不同 ZrO₂ 含量的介孔 12% CuO/CeO₂ - ZrO₂ 催化剂在 2θ 为 29°、33°、48°、57° 左右都可以观察到非常清晰的 CeO₂ 衍射峰,分别对应 CeO₂(111)、(200)、(220) 和 (311),表现为典型的萤石结构^[11]。除 CeO₂ 衍射峰和微弱的 CuO 衍射峰外,并没有明显的 ZrO₂ 的衍射峰,这可能是 Zr⁴⁺ 半径(0.084 nm)与 Ce⁴⁺ 半径(0.097 nm)尺寸差不大,因而 Zr⁴⁺ 进入到 Ce⁴⁺ 晶格,形成固溶体,观察不到 ZrO₂ 的衍射峰。从 XRD 谱图可以观察到随着 ZrO₂ 含量的增加,CeO₂ 衍射峰逐渐向高角度偏移,进一步说明了 ZrO₂ 和 CeO₂ 形成了 Ce_{1-x}Zr_xO₂ 固溶体^[12]。CuO/CeO₂ - ZrO₂ 体系 XRD 谱图中并没有出现明显的铜物种特征衍射峰,大致有三种解释:(1) 形成了 Cu_xCe_{1-x}O₂ 共熔体;(2) 部分 Cu⁺ 进入 CeO₂ 晶格形成 Cu_xCe_{1-x}O₂ 共熔体,其它 CuO 高度分散在 CeO₂ 表面上;(3) CuO 高度分散在 CeO₂ 表面上。

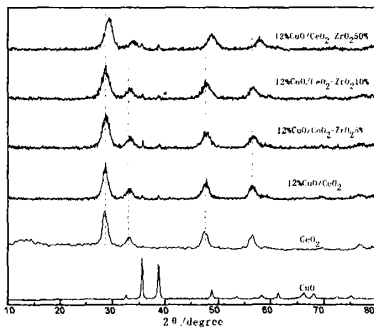


图4 不同 ZrO₂ 含量的 12% CuO/CeO₂ - ZrO₂ 催化剂的 XRD 谱图
Fig. 4 XRD patterns of 12% CuO/CeO₂ - ZrO₂ catalysts with different ZrO₂ content

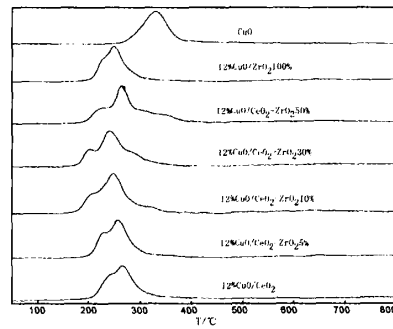


图5 不同 ZrO₂ 含量 12% CuO/CeO₂ - ZrO₂ 催化剂的 TPR 谱图
Fig. 5 TPR profiles of 12% CuO/CeO₂ - ZrO₂ catalysts with different ZrO₂ content

2.4 催化剂的 TPR 研究

CuO/CeO₂ 作为氧化催化剂时,铜与氧化铈之间存在着协同效应,且铜与氧化铈的相互作用对其催化活性有显著影响。图 5 为不同 ZrO₂ 含量的催化剂 TPR 谱图。由图看出,纯 CuO 的还原温度在 330℃ 左右,还原峰是一个单峰^[13];而 CuO/CeO₂ 催化剂的还原温度有明显的降低,在 200℃ 到 300℃ 之间,部分催化剂的还原峰是双峰。这说明在催化剂中添加 CeO₂ 降低了 CuO 的还原温度,并且改变了 CuO 在催化剂中的存在形态。在催化剂中,CuO 和 CeO₂ 存在着强烈的相互作用,CeO₂ 的存在促进了 CuO 在其表面的分散,而表面高度分散的 CuO 物种易于被还原,从而降低了 CuO 的还原温度,提高了催化剂的催化性能。

与不含 ZrO₂ 的 12% CuO/CeO₂ 催化剂相比较,添加 ZrO₂ 的 12% CuO/CeO₂ - ZrO₂ 催化剂的还原温度相对较低。当 ZrO₂ 含量小于 50% 时,随着 ZrO₂ 含量增加,12% CuO/CeO₂ - ZrO₂ 催化剂的还原温度逐渐降低,CuO 还原峰由肩峰变成双峰,其中含 ZrO₂ 为 10% 的 12% CuO/CeO₂ - ZrO₂ 10% 催化剂的还原温度最低,还原峰最靠前,峰面积较大,说明 CuO 在该催化剂表面的分散性最好,催化剂的活性最好;当 ZrO₂ 含量大于 50% 时,12% CuO/CeO₂ - ZrO₂ 催化剂的还原温度开始上升,CuO 还原峰出现三个峰,说明 CuO 和 CeO₂ 相互作用,形成了其它形态的铜物种;当 ZrO₂ 含量为 100% 时,CuO 还原峰很窄,峰面积很小,这说明 CuO 的分散性较差,催化剂的活性也差。

结合催化剂活性测试发现,含 ZrO₂ 为 10% 的 12% CuO/CeO₂ - ZrO₂ 10% 催化剂的催化性能最好,而含 ZrO₂ 为 100% 的 12% CuO/ZrO₂ 100% 催化剂的催化性能最差。这说明添加适量的 ZrO₂ 可以提高 CuO 在载体表面的分散度,降低 CuO 还原温度,从而提高催化剂的催化性能。

3 结 论

介孔 12% CuO/CeO₂ - ZrO₂ 催化剂对富氢气体中 CO 的优先氧化表现出良好的活性和选择性。ZrO₂ 含量对 CuO/CeO₂ 催化剂的性能和结构有较大的影响。添加适量的 ZrO₂ 可以提高催化剂的比表面积,有利于活性组分的均匀分散,在一定程度上提高了 CuO 的分散度,因而显著提高了催化剂低温氧化 CO 的活性和选择性。

参考文献:

- [1] Trovarelli A, de Leitenburg C, Boaro M, et al. The utilization of ceria in industrial catalysis[J]. Catal Today, 1999, 50(2):353 - 367.
- [2] 胡跃华. 燃料电池的研究现状及发展趋势[J]. 赣南师范学院学报, 2002, 6:58 - 59.
- [3] C. E. Hori, H. Permana, K. Y. S. Ng, et al. Thermal stability of oxygen storage properties in a mixed CeO₂ - ZrO₂ system[J]. Appl. Catal. B - Environ, 1998, 16:105 - 109.
- [4] Daniela Terribile, Alessandro Trovarelli, Carla de Lertenburg, et al. Catalytic combustion of hydrocarbons with Mn and Cu - doped ceria - zirconia solid solutions[J]. Catal Today, 1999, 47:133 - 140.
- [5] Beck J S, Kresge C T. A New family of Mesoporous Molecular Sieves prepared with Liquid crystal Template[J]. Amer. Chem. Soc. 1992, 114:10834 - 10843.
- [6] Yin - Zu Chen, Bing - Jye Liaw, Wei - Chian Chang, et al. Selective oxidation of CO in excess hydrogen over CuO/Ce₂Zr_{1-x}O₂ - Al₂O₃ catalysts[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2007, 32:4550 - 4558.
- [7] 徐如人, 庞文琴. 分子筛与多孔材料化学[M]. 科学出版社, 2004.
- [8] M. Pijolat, M. Soustelle, P. Nortier. Surface area stability of lanthanum - doped ceria[J]. Solid State Ionics, 1993, 63:781 - 785.
- [9] Roh HS, Jun KW, Back SC, et al. A highly active and stable catalyst for carbon dioxide reforming of methane: Ni/Ce - ZrO₂/θ - Al₂O₃[J]. Catal Lett 2002, 81:147 - 151.
- [10] M. Yashima, K. Morimoto, N. Ishizawa, et al. Zirconia - Ceria Solid Solution Synthesis and the Temperature - Time - Transformation Diagram for the 1:1 Composition[J]. Am. Ceram. Soc. 1993, 76(7): 1745 - 1750.
- [11] V. Perrichon, A. Laeahi, S. Abouarnadasse, et al. Thermal stability of a high surface area ceria under reducing atmosphere[J]. Appl. Catal. A, 1995, 129(1):69 - 82.
- [12] Meiling Teng, Laitao Luo, Xiaomao Yang. Synthesis of mesoporous Ce_{1-x}Zr_xO₂ (x = 0.2 - 0.5) and catalytic properties of CuO based catalysts[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 119 (2009) 158 - 164.
- [13] 郑修成, 张晓丽, 王淑荣, 等. 不同 CuO/CeO₂ 催化剂上 CO 低温氧化反应[J]. 催化学报, 2005, 26(11):971 - 976.

EFFECTS OF ZrO₂ ON CATALYTIC PROPERTIES OF MESOPOROUS CuO/CeO₂ FOR CO PREFERENTIAL OXIDATION IN H₂ - RICH GASES

LIANG Gang¹, TAN Xiaolong², ZHU Qian², YANG Kang²,
ZHANG Guanpang², BAI Xue²

(School of Chemical Engineering, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051 China)

Abstract: A Series of different ZrO₂ content mesoporous CeO₂ - ZrO₂ mixed oxides were synthesized by using sol - gel method, 12% content CuO were supported on mesoporous CeO₂ - ZrO₂ and used for CO preferential oxidation (PROX) in H₂ - rich gases. The samples were characterized by means of the N₂ physical adsorption, X - ray diffraction and Temperature Programmed Reduction techniques to study the textural properties and crystalline structure of the 12% CuO/CeO₂ - ZrO₂. After Activity Evaluation, it was found that 12% CuO/CeO₂ - ZrO₂ exhibited very good catalytic performance for the PROX reaction and related to the percent of ZrO₂.

Key Words: CuO/CeO₂ - ZrO₂; mesoporous; preferential oxidation; hydrogen