

[研究简报]

# 改进的 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ 复合氧化物催化剂上 甲烷低温催化燃烧

士丽敏<sup>1</sup>, 储伟<sup>1</sup>, 郑丽娜<sup>2</sup>, 陈慕华<sup>1</sup>, 瞿芬芬<sup>1</sup>, 罗仕忠<sup>1</sup>

(1. 四川大学化学工程学院, 成都 610065; 2. 中北大学仪器科学与动态测试教育部重点实验室, 太原 030051)

关键词 甲烷; 催化燃烧; 低温活性; 固溶体;  $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$  复合氧化物

中图分类号 O643.3

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2007)06-1178-03

随着对能源短缺和环境污染问题的日益重视, 甲烷的催化燃烧, 因其效率高且避免了  $\text{NO}_x$  和 CO 等环境污染物的形成, 成为催化领域中的研究热点<sup>[1,2]</sup>. 近年来, 过渡金属复合氧化物催化剂, 因其价廉、且有与贵金属催化剂相当或更高的低温催化活性<sup>[3,4]</sup> 而引起了广泛的关注. 研究表明<sup>[4]</sup>,  $\text{KMnO}_4$  的加入使  $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$  催化剂因含较多的  $\text{Mn}^{4+}$  和丰富的晶格氧而对甲醛完全氧化表现出极高的低温活性. 基于与甲醛氧化相同的 MVK (Mars-Van-Krevelen redox) 机理, 本文在 Mn 含量不变的条件下, 通过调变先驱体  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  与  $\text{KMnO}_4$  的添加量, 以共沉淀法制备了改进的  $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$  催化剂, 采用 XRD, LRS, XPS 和 TPR 测试手段对催化剂进行了表征, 并研究了对甲烷催化燃烧的低温性能.

## 1 实验部分

1.1 催化剂制备 采用共沉淀法制备: 复合催化剂 [ $n(\text{Mn})/n(\text{Mn} + \text{Ce}) = 0.5$ ] 先将质量分数为 50% 的  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  溶液配成  $n[\text{Mn}(\text{NO}_3)_2]:n[(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6] = 1:1$  的混合水溶液, 在 50 °C 和磁力搅拌下, 将 2 mol/L NaOH 溶液缓慢滴加到此溶液中 (pH = 10.5). 将得到的沉淀物在母液中陈化 2 h, 抽滤并用蒸馏水洗涤, 所得固体于 110 °C 干燥过夜, 在 500 °C 空气气氛中焙烧 6 h, 样品记为 MnCe-0. 改变  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  和  $\text{KMnO}_4$  的摩尔比分别为 4:1, 2.5:2.5, 1:4, 0:5, 样品分别记为 MnCe-1, MnCe-2.5, MnCe-4 和 MnCe-5.

1.2 催化剂表征 XRD 物相分析在 DX-2000 型 X 射线粉末衍射仪上进行, 工作电压 40 kV, 管电流 30 mA, Cu  $K\alpha$  射线, 波长 0.154056 nm, 扫描步长 0.03°/min, 扫描角度 10° ~ 80°. Raman 光谱在 RENISHAW 型拉曼光谱仪上测定, 以波长为 514.5 nm 的氩离子激光器为激发光源, 功率 16 mW, 扫描范围 200 ~ 1600  $\text{cm}^{-1}$ . 用 XPS 分析催化剂表面 Mn 物种 (Al  $K\alpha$ , 1486.6 eV), 在 XSAM800 型光电子能谱仪上采集数据, 样品的荷电效应以  $\text{C}_{1s}$  (284.6 eV) 为内标校正.  $\text{H}_2$ -TPR 实验在带有 TCD 监测器的装置上进行, 将 50 mg 催化剂于 300 °C 下  $\text{N}_2$  气氛中预处理 1 h 除去表面吸附物, 冷却至 50 °C 后, 以体积分数为 4.22% 的  $\text{H}_2/\text{N}_2$  混合气为还原剂, 混合气流量 30 mL/min, 升温速率 10 °C/min.

1.3 催化剂活性测试 催化剂活性评价在常压连续流动固定床反应器 (内径 5 mm) 中进行. 为减少反应放热对反应床层温度的影响, 将 150 mg 催化剂稀释于 300 mg 的石英砂中, 热电偶与催化剂床层相连以测量温度的变化. 反应气组成  $V(\text{CH}_4):V(\text{O}_2):V(\text{Ar}) = 20:40:40$ , 空速 40000 mL/(g · h). 反应尾气经冷阱后由 112A 型气相色谱仪 (TCD 监测器) 进行在线分析, 色谱柱为 TDX-01, 柱温 90 °C, 考察反应温度范围为 300 ~ 480 °C, 升温速率 2 °C/min, 数据采用碳平衡计算.

## 2 结果与讨论

2.1 催化剂的催化性能 不同催化剂上  $\text{CH}_4$  转化率随反应温度的变化 (图 1) 表明, MnCe-5 上,  $\text{CH}_4$

收稿日期: 2006-11-19

基金项目: 国家自然科学基金 (批准号: 205903603) 资助.

联系人简介: 储伟 (1965 年出生), 男, 博士, 教授, 从事催化材料与化学工艺研究. E-mail: chuwei65@yahoo.com.cn

转化率最低且氧化产物中可监测到微量的  $\text{CO}$  和  $\text{H}_2$ ; 而其余 4 个样品, 随  $\text{KMnO}_4$  量的增加, 催化剂对甲烷催化氧化的活性显著提高, 且反应产物中仅监测到  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ . 样品 MnCe-0, MnCe-1, MnCe-2.5 和 MnCe-4 上, 甲烷转化率达到 50% 的温度 ( $t_{50}$ ) 分别为 407, 387, 349 和 347  $^\circ\text{C}$ , 其中, MnCe-4 的  $t_{50}$  较 MnCe-0 的降低了 60  $^\circ\text{C}$ , 尽管 MnCe-2.5 和 MnCe-4 的  $t_{50}$  几乎相同, 当反应温度达到 480  $^\circ\text{C}$  时, 前者甲烷转化率为 86.8%, 而后者甲烷转化率为 90% 时对应的温度低至 390  $^\circ\text{C}$ . 可见, 样品 MnCe-4 对甲烷氧化具有最高的低温活性. 450  $^\circ\text{C}$  下的稳定性测试结果表明, MnCe-4 连续使用 24 h 后, 催化活性变化不大, 甲烷转化率仅约差 10%.

2.2 催化剂的物相分析 图 2 为  $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$  系列样品的 XRD 谱图, 均没有出现氧化锰相的衍射峰, 仅观察到立方结构  $\text{CeO}_2$  的宽衍射峰 (JCPDS#43-1002). XRD 定性相分析结果表明,  $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$  以  $\text{CeO}_2$  晶型存在, 与文献[5]的结果一致, Mn 以置换的方式占据了 Ce 的位置形成了固溶体.

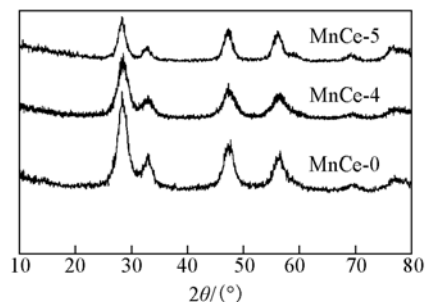


Fig. 2 XRD patterns of  $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$  samples

为了进一步证实 XRD 物相分析的结果, 对 MnCe-0, MnCe-4 和 MnCe-5 等 3 个样品进行了激光拉曼光谱分析. 实验样品在 440  $\text{cm}^{-1}$  处附近均出现了很强的拉曼信号, 为简明起见, 图 3 仅示出 MnCe-4 的拉曼谱图. 具有萤石结构  $\text{CeO}_2$  的拉曼谱峰在 465  $\text{cm}^{-1}$  处<sup>[6]</sup>, 锰取代部分铈形成二氧化铈固溶体后, 将引起  $\text{CeO}_2$  晶体结构发生畸变, 从而使对应萤石结构的拉曼信号向低波数偏移, 以强而尖锐的谱峰出现在 440  $\text{cm}^{-1}$  处,  $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$  催化剂仍保持  $\text{CeO}_2$  萤石结构, 这进一步证实了前述 XRD 物相分析结果. 而在 230, 624 和 1150  $\text{cm}^{-1}$  处低、高波数区分别出现的相对较弱的拉曼信号, 是由于形成固溶体后萤石结构发生畸变, 振动模式分裂而引起的<sup>[7]</sup>.

2.3 催化剂表面 Mn 物种分析 样品 MnCe-0, MnCe-4 和 MnCe-5 的  $\text{Mn}_{2p}$  XPS 谱见图 4. MnCe-0 的  $\text{Mn}_{2p_{3/2}}$  结合能 ( $E_b$ ) 值出现在 642.1 eV 处, 对其分峰后,  $E_b = 643.5$  和 641.8 eV 处分别对应于  $\text{Mn}^{4+}$  和  $\text{Mn}^{3+}$  的存在, 且  $\text{Mn}^{3+}$  占 Mn 物种的比例为 67.2%; MnCe-4 的  $E_b = 642.6$  eV, 对应于  $\text{Mn}^{4+}$  的存在; 样品 MnCe-5 的  $E_b = 641.6$  eV, 对应于  $\text{Mn}^{3+}$  的存在.  $\text{Mn}_{2p}$  的 XPS 分析结果表明, 在 MnCe-4 中,  $\text{Mn}^{4+}$  是主要的物种; 对于 MnCe-0,  $\text{Mn}^{3+}$  是主要的物种, 含有少量的  $\text{Mn}^{4+}$ , 与文献[4, 8] 结果一致; 而在

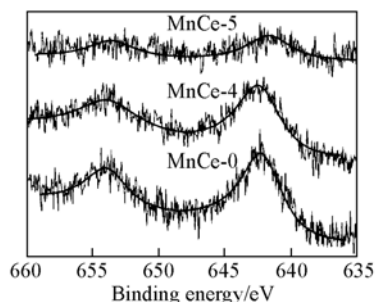


Fig. 4 XPS spectra of  $\text{Mn}_{2p}$  for various catalysts

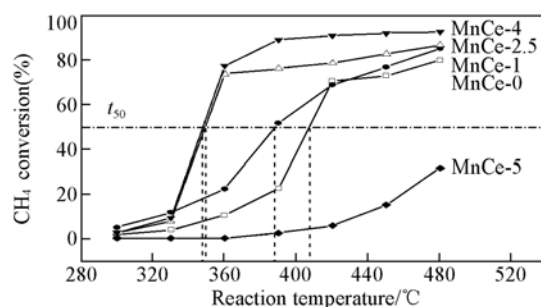


Fig. 1  $\text{CH}_4$  conversion over  $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$  samples at different temperatures

Reaction conditions: 150 mg of catalyst;  $V(\text{CH}_4) : V(\text{O}_2) : V(\text{Ar}) = 20 : 40 : 40$ ;  $V_s = 40000 \text{ mL}/(\text{g} \cdot \text{h})$ .

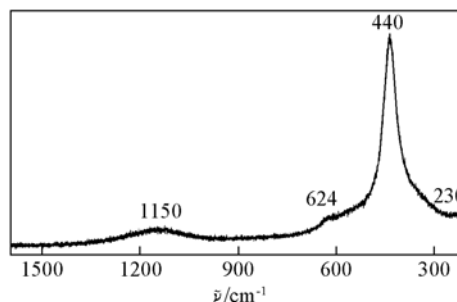


Fig. 3 Raman spectrum of the MnCe-4 catalyst

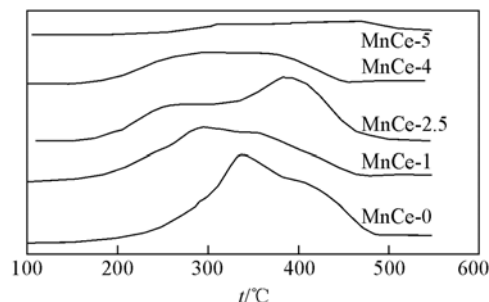


Fig. 5  $\text{H}_2$ -TPR profiles of  $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$  catalysts

MnCe-5 中, 锰几乎完全以  $\text{Mn}^{3+}$  物种存在, 且含量显著降低. 对于甲烷催化氧化反应来说,  $\text{Mn}^{4+}$  比  $\text{Mn}^{3+}$  和  $\text{Mn}^{2+}$  显示出更强的催化活性<sup>[9]</sup>, 这 3 个催化剂的  $\text{Mn}_{2p}$  XPS 分析结果与活性测试结果一致.

2.4 催化剂的还原性能 图 5 是改进的  $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$  催化剂的  $\text{H}_2$ -TPR 谱图. 样品 MnCe-0 的  $\text{H}_2$ -TPR 谱显示了在最大值约 346 °C 处有 1 个强还原峰, 而后在 430 °C 附近有 1 个弱的宽还原峰, 这 2 个还原峰分别归属于  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  还原为 MnO 和表面  $\text{CeO}_2$  的还原. 在保持 Mn 含量不变的条件下, 随着  $\text{KMnO}_4$  替代量的增加,  $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$  的还原温度均明显向低温区域移动, 这是由于强氧化剂  $\text{KMnO}_4$  的加入使催化剂中易还原的  $\text{Mn}^{4+}$  含量增多, 促进了复合氧化物的还原. 样品 MnCe-4 在 170 ~ 450 °C 之间有 1 个重叠的强还原峰, 根据分峰拟合可知, 此重叠的还原峰分别由位于最大值 276, 356 和 400 °C 处的 3 个还原峰构成. 通常  $\text{MnO}_2$  具有典型的两步还原, 即  $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{MnO}$ <sup>[4]</sup>, 然而 Craciun 等<sup>[9]</sup>对  $\text{MnO}_x$  提出了三步还原过程, 即  $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{MnO}$ . 对于样品 MnCe-4,  $\text{MnO}_2$  的 3 个还原峰位置均比文献[9]中的前移, 这是因为  $\text{MnO}_2$  和  $\text{CeO}_2$  之间形成了固溶体, 促进了氧迁移, 从而降低了  $\text{MnO}_2$  的还原温度. 而当  $\text{KMnO}_4$  完全替代  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  后, 即对于样品 MnCe-5, 仅在 260 ~ 520 °C 之间有 1 个极弱的宽还原峰, 很可能是小的表面锰物种簇的还原和  $\text{CeO}_2$  表面氧的去除所致.

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Lin W. , Lin L. , Zhu Y. X. , *et al.* Appl. Catal. B: Environ. [J], 2005, **57**(3): 175—181
- [ 2 ] LI Li-Na(李丽娜), CHEN Yao-Qiang(陈耀强), GONG Mao-Chu(龚茂初), *et al.* Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2003, **24**(12): 2235—2238
- [ 3 ] ZHOU Chang-Jun(周长军), LIN Wei(林伟), ZHU Yue-Xiang(朱月香), *et al.* Chinese J. Catal. (催化学报)[J], 2003, **24**(3): 229—232
- [ 4 ] Tang X. F. , Li Y. G. , Huang X. M. , *et al.* Appl. Catal. B: Environ. [J], 2006, **62**(3/4): 265—273
- [ 5 ] Machida M. , Uto M. , Kurogi D. , *et al.* Chem. Mater. [J], 2000, **12**(10): 3158—3164
- [ 6 ] Brogan M. S. , Dines T. J. , Cairns J. A. . J. Chem. Soc. , Faraday Trans. [J], 1994 , **90**(10): 1461—1466
- [ 7 ] MIAO Jian-Ying(缪建英), CAI Jun-Xiu(蔡俊修). Chinese J. Catal. (催化学报)[J], 1999, **20**(1): 25—28
- [ 8 ] Qi G. , Yang R. T. , Chang R. . Appl. Catal. B: Environ. [J], 2004, **51**(2): 93—106
- [ 9 ] Craciun R. , Nentwick B. , Hadjiivanov K. , *et al.* Appl. Catal. A: Gen. [J], 2003, **243**(1): 67—79

## Low-temperature Catalytic Combustion of Methane over Modified $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ Mixed Oxide Catalysts

SHI Li-Min<sup>1</sup>, CHU Wei<sup>1\*</sup>, ZHENG Li-Na<sup>2</sup>, CHEN Mu-Hua<sup>1</sup>, QU Fen-Fen<sup>1</sup>, LUO Shi-Zhong<sup>1</sup>

(1. School of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China;

2. Key Laboratory of Instrumentation Science & Dynamic Measurement of Education Ministry, North University of China, Taiyuan 030051, China)

**Abstract**  $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$  mixed oxide catalysts for methane combustion were prepared with co-precipitation method. With the same content of Mn, the modified catalysts were gained *via* adding  $\text{KMnO}_4$ . These catalysts were characterized with XRD, LRS, XPS and TPR techniques, respectively. It was found that the solid solution structures of the catalysts were reserved, while the low-temperature activities were promoted remarkably duo to more  $\text{Mn}^{4+}$  species and easier reductions through properly changing the adding amounts of  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  and  $\text{KMnO}_4$ . With a molar ratio of 1:4, the  $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$  catalyst exhibited the highest activity, over which methane conversion reached 90% at a temperature as low as 390 °C, and a better stability.

**Keywords** Methane; Catalytic combustion; Low-temperature activity; Solid solution;  $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$  mixed oxide