

微乳液法制备的 $\text{CuO-CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{FeCrAl}$ 整体式 催化剂催化 CO 优先氧化反应

曾尚红, 刘 源

(天津大学化工学院催化科学与工程应用催化科学与工程重点实验室, 天津 300072)

摘要: 采用微乳液法将 CuO-CeO_2 负载于 FeCrAl 整体式载体上, 以超声波和热振荡考察了催化剂在载体表面的粘附稳定性, 并测试了 $\text{CuO-CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{FeCrAl}$ 整体式催化剂对一氧化碳优先氧化反应的催化性能. 使用扫描电子显微镜、X 射线衍射和 X 射线光电子能谱等手段对所制备的催化剂进行了表征. 结果表明, CuO-CeO_2 可以以良好的稳定性粘附于 FeCrAl 载体表面, 且以纳米粒子形式在载体表面分布均匀. 载体对催化剂的化学状态没有显著影响, 制得的整体式催化剂对一氧化碳优先氧化具有较高的催化活性和高选择性, 并且有良好的稳定性.

关键词: 氧化铜; 氧化铈; 整体式催化剂; 微乳液; 一氧化碳; 优先氧化

中图分类号: O643 文献标识码: A

$\text{CuO-CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{FeCrAl}$ Monolithic Catalyst Prepared by the Microemulsion Method for Preferential Oxidation of CO

ZENG Shanghong, LIU Yuan*

(Key Laboratory of Applied Catalysis Sciences and Engineering, Department of Catalysis Sciences and Technology, School of Chemical Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: A new technique, the microemulsion method, for depositing CuO-CeO_2 on FeCrAl honeycomb supports was described. Adhesion stability of the monolithic catalyst was tested via ultrasonic and thermal shock experiments. The monolithic catalyst was characterized by scanning electron microscopy, X-ray diffraction, and X-ray photoelectron spectroscopy. The results showed that CuO-CeO_2 could be loaded on the FeCrAl honeycomb supports with good adhesion stability by the microemulsion method. CuO-CeO_2 was in a nanoparticle form and was homogeneously dispersed on the surface of the supports. The supports had no obvious influence on the chemical states of the catalyst. The $\text{CuO-CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{FeCrAl}$ monolithic catalyst was used in the preferential oxidation of CO in hydrogen-rich gases and exhibited good activity, high selectivity, and good stability.

Key words: copper oxide; ceria; monolith catalyst; microemulsion; carbon monoxide; preferential oxidation

质子交换膜燃料电池 (PEMFC) 由于具有能量密度高、工作寿命长、应答速度快和操作温度低等特点, 受到人们广泛的关注^[1-4]. PEMFC 的燃料是氢气, 目前制备氢气的主要途径是液体有机燃料和天然气等碳氢化合物的重整或部分氧化, 然后再经水煤气变换反应, 由此得到的气体组成一般为 (45% ~

75%) H_2 , (15% ~ 25%) CO_2 , (0.5% ~ 2%) CO 和少量的 H_2O 和 N_2 ^[5-8]. 由于 CO 会造成 PEMFC 的铂电极中毒, 所以 CO 的体积分数必须降到 1×10^{-5} 以下. CO 优先氧化 (CO-PROX) 是去除 CO 最有效的方法^[5-13]. 关于富 H_2 中 CO-PROX 催化剂的报道很多, 包括贵金属催化剂和非贵金属催化剂.

收稿日期: 2007-10-11. 第一作者: 曾尚红, 女, 1972 年生, 讲师.

联系人: 刘 源. E-mail: yuanliu@tju.edu.cn.

基金来源: 国家高技术研究发展计划 (863 计划, 2006AA05Z115, 2007AA05Z104).

贵金属催化剂有 Pt, Pd, Ru, Rh 和 Ir 等^[2-9], 贵金属催化剂的活性高, 但选择性有待进一步提高, 而且价格昂贵; 非贵金属催化剂中, CuO-CeO₂ 对 CO-PROX 具有优良的催化性能, 颇具应用前景^[2-9].

在实用方面, 颗粒催化剂存在压降大和局部过热导致烧结等问题, 而微通道-金属载体-整体式催化剂则具有压降小、导热性能好的优点^[14-22]. 目前, 有关 CO-PROX 整体式催化剂的研究还比较少^[1, 12, 13, 23]. 由于氧化物催化剂与金属载体物理性质的差异, 金属整体式负载的氧化物催化剂的活性组分容易脱落. 因此, 对于制备以金属为载体的整体式催化剂, 活性组分的负载是非常重要的环节^[1, 24-26].

目前, 在金属载体上负载活性组分最常用的方法是浸渍法和涂覆法, 这两种方法工艺简单, 容易操作; 但活性组分和载体之间的粘附稳定性较差, 活性组分的分布不均匀^[24-26]. 用于 CO 氧化的 CuO-CeO₂ 的合适煅烧温度为 500~650 °C^[1, 4, 7, 10, 11], 在这样较低的煅烧温度下, 氧化物催化剂与金属载体表面之间难以形成化学键合, 所以 CuO-CeO₂ 活性组分粘附稳定性的改进是需要解决的关键问题.

本文采用微乳液法将 CuO-CeO₂ 负载于 FeCrAl 整体式载体表面, 制备了 CuO-CeO₂/Al₂O₃/FeCrAl 整体式催化剂, 并考察了催化剂对 CO-PROX 的催化性能.

1 实验部分

1.1 催化剂制备

使用 400 cpsi (cells per square inch) (62 cells/cm²) 的金属蜂窝作为载体 (长 15 mm, 直径 7 mm), 其化学组成 (摩尔分数, %) 为: C (0.035), Si (0.3~0.5), Mn (0.1~0.5), P (≤0.018), S (≤0.015), Ni (≤0.5), Cr (0.2~0.5), Cr (18.5~20.5), Al (5.0~6.5), Fe (其余). 将金属载体用砂纸打磨去除表面脏物并提高粗糙度, 以丙酮清洗表面油污, 然后用蒸馏水清洗, 最后将载体进行氧化处理 (1 000 °C 煅烧 10 h, 升温速率 10 °C/min).

配制 1.0 mol/L Al(NO₃)₃ 溶液, 加入适量尿素, 其中尿素和硝酸铝的摩尔比是 4.17, 搅拌. 将预处理后的金属载体置于上述溶液中, 3 min 后匀速拉出, 置于马弗炉中 500 °C 焙烧 2 h.

CuO-CeO₂ 在整体式载体上的负载步骤如下:

(1) 将 5 g 十六烷基三甲基溴化铵和 10 ml 正丁醇

溶于 50 ml 环己烷中; (2) 将混合溶液放在超声波中振荡, 直到溶液澄清透明; (3) 配制 Cu(NO₃)₂ 与 Ce(NO₃)₃ 的混合溶液, 铜离子和铈离子的总浓度分别为 0.5, 1.0, 1.5 和 2.0 mol/L, 其中 Cu/(Cu + Ce) 摩尔比为 0.15; (4) 在超声振荡的条件下, 将配好的 Cu(NO₃)₂ 与 Ce(NO₃)₃ 的混合溶液逐滴加入到步骤 2 中的溶液中, 此时溶液由浅紫色变成深紫色, 继续滴入混合溶液, 溶液由深紫色逐渐变浅, 直到形成浅褐色透明的微乳液; (5) 将涂覆 γ-Al₂O₃ 后的金属载体置入微乳液中, 3 min 后匀速拉出; (6) 将浸渍了活性组分的金属载体置于 550 °C 的马弗炉中焙烧 1 h; (7) 重复步骤 5~6, 直到氧化物的负载量达到 3% 左右. 即制得 CuO-CeO₂/Al₂O₃/FeCrAl 整体式催化剂. 将步骤 4 中制备的微乳液 (1.0 mol/L) 在 550 °C 马弗炉中焙烧 1 h, 制得 CuO-CeO₂ 颗粒催化剂.

1.2 粘附性测试

使用超声波和热振荡实验测试整体催化剂中活性组分的粘附稳定性. 超声波振荡实验是将样品放在装有石油醚的烧杯中, 在 40 kHz、100 W 超声中振荡 30 min. 热振荡实验是将样品加热到 800 °C 恒温 20 min 后, 立即放在 25 °C 冷水中淬火, 干燥后测定催化剂的质量损失, 重复 10 次, 取平均值.

1.3 催化剂的表征

采用配有能量散射谱 (EDS) 分析装置的 Philips XL 30 ESEM 型扫描电子显微镜 (SEM) 观测催化剂样品表面形貌, 样品经喷金后观察. X 射线衍射 (XRD) 实验在 Philips X'pert Pro 型 X 射线衍射仪上测定, 采用 Co K_α 射线 (λ = 0.178 901 nm), 管电压为 40 kV, 管电流为 40 mA, 扫描速率为 12°/min. 采用美国 PHI 1600 型 ESCA X 射线光电子能谱仪进行 X 射线光电子能谱 (XPS) 实验. 以 Mg K_α 线为 X 射线光源, 光电子能量为 1 253.6 eV. 真空室真空度为 5.0 × 10⁻⁸ Pa, 以污染碳 (C 1s, E_b = 284.6 eV) 校正结合能数值.

1.4 催化剂的性能测试

催化剂的性能测试在微型固定床反应器中进行. 反应混合气摩尔组成为 0.5% O₂-0.5% CO-7.5% CO₂-10% H₂O-50% H₂-31.5% N₂, 空速为 40 000 ml/(g_{cat}·h). 反应产物采用 SP 3420 型气相色谱仪进行在线分析, 使用 5A 分子筛柱分离 CO, O₂ 和 N₂, GDX-502 色谱柱分离 CO₂ 和 N₂. 高纯 H₂ 为载气, 流速为 30 ml/min, TCD 检测.

2 结果与讨论

2.1 负载条件的筛选和粘附稳定性

微乳液的增容量有限,金属离子浓度又会影响增容量^[27,28];另一方面需要有足够量的 CuO-CeO₂ 负载于金属载体表面,因此需要多次涂覆。实验中发现,负载过程的水相中金属离子的浓度对粘附强度等有影响,因此进行了相关实验考察,部分结果列于表 1。实验结果表明,水相中适宜的总的金属离子浓度为 1.0 mol/L。CuO-CeO₂ 用于 CO 氧化以及 CO-PROX 已经有较多报道,合适的煅烧温度是 500~650 °C^[1,4,7,10],所以本文选用负载后催化剂的煅烧温度为 550 °C。

负载 CuO-CeO₂ 后的金属整体式催化剂的超声波和热振荡实验的部分结果列于表 1,可以看出氧化物催化剂在金属载体表面具有良好的粘附稳定性^[29],其中样品 CuO-CeO₂-2 的粘附强度最好。我们也采用文献中通常使用的浸渍法和涂覆法将 CuO-CeO₂ 负载于 FeCrAl 载体表面,在相同条件下,质量损失率大于 10%。因此,以微乳液法负载 CuO-CeO₂ 的粘附稳定性显著优于浸渍法和涂覆法。

下面分析采用微乳液法可以将 CuO-CeO₂ 氧化物以较高的粘附强度负载于金属载体表面的原因。涂覆了氧化铝的金属载体放入微乳液中后,微乳液中溶解了硝酸盐的微水滴可以通过范德华力粘附于金属载体表面,被粘附的微水滴之间被表面活性剂和油相分隔;将此粘附有微水滴的金属载体置入高温马弗炉中,分散微水滴的油相和表面活性剂将迅速分解和燃烧,同时微水滴中的硝酸盐则快速分解为相应的氧化物。排布于金属载体表面的硝酸盐水滴构成大量微小的反应器,硝酸盐的分解反应在各微反应器中进行,相邻的水滴被隔开而几乎互不干扰,这样在硝酸盐迅速分解过程中削弱甚至避免了晶粒的长大和团聚。故负载在金属载体表面的氧化

物颗粒应该非常细小,下面的 SEM 和 XRD 测试结果证明了这一点。

微水滴中硝酸盐分解得到的氧化物微晶具有高的表面能,易于与金属载体表面所涂覆的 Al₂O₃ 发生化学键合,此化学键合使得 CuO-CeO₂ 与金属载体之间具有良好的粘附强度。另外需要说明,所涂覆的 Al₂O₃ 与金属载体之间的粘附强度高,相关研究较多^[24,25],本工作关于 Al₂O₃ 的涂覆采用已有研究成果。

2.2 SEM 表面形貌

图 1 给出了微乳液法制备的 CuO-CeO₂-2 金属整体式催化剂的表面形貌。EDS 的测试结果表明涂覆活性组分后,载体表面组成为 4.75% C, 26.09% O, 2.33% Al, 2.94% Fe, 7.38% Cu 和 56.51% Ce。其中 Cu/Ce 比不随所测试的表面区域变化,说明活性组分 Cu/Ce 在表面的分布均匀。

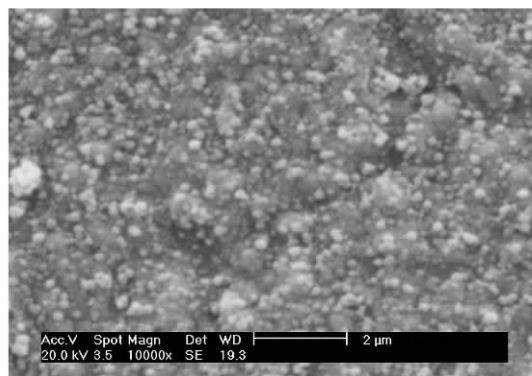


图 1 CuO-CeO₂-2 整体式催化剂的表面形貌

Fig 1 SEM micrograph of the CuO-CeO₂-2 monolithic sample

2.3 XRD 测试结果

部分试样的 XRD 结果示于图 2。图 2(1)是涂覆铝溶胶后金属载体的 XRD 谱图。如图所示,金属载体上除铁铬的特征衍射峰外,还有 α-Al₂O₃ 和 γ-Al₂O₃ 的衍射峰,这有利于进一步负载活性组分。图 2(2)是用微乳液法制备的颗粒催化剂的 XRD 谱图,

表 1 CuO-CeO₂/Al₂O₃/FeCrAl 样品的制备条件、负载量和质量损失

Table 1 Preparation conditions, CuO-CeO₂ loading, and the weight loss of the CuO-CeO₂/Al₂O₃/FeCrAl samples

Sample	Solution concentration (mol/L)	Coating number	CuO-CeO ₂ loading (%)	Weight loss (%)	
				Ultrasonic	Thermocycle
CuO-CeO ₂ -1	0.5	12	3.05	8.27	8.69
CuO-CeO ₂ -2	1.0	9	3.07	6.00	8.33
CuO-CeO ₂ -3	1.5	8	3.08	7.94	8.69
CuO-CeO ₂ -4	2.0	8	3.10	8.89	9.67
CuO-CeO ₂ particle	1.0	—	—	—	—

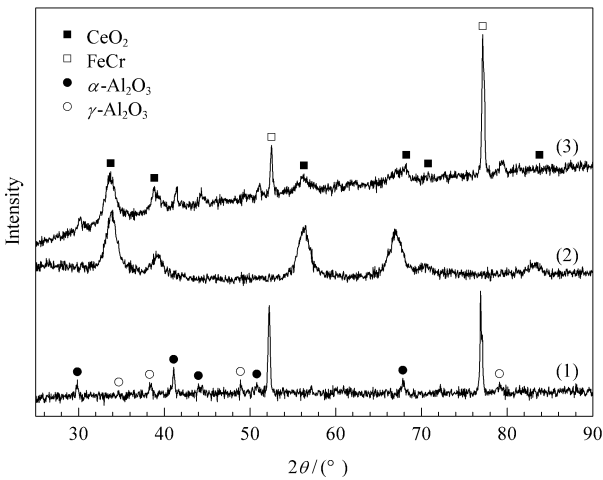


图 2 颗粒和整体式催化剂的 XRD 谱

Fig 2 XRD patterns of FeCrAl support after coating with Al₂O₃ (1), CuO-CeO₂ particle (2), and CuO-CeO₂-2 (3)

在颗粒催化剂的谱图上只有宽的 CeO₂ 的衍射峰，说明氧化铈颗粒小，CuO 则处于高分散状态，以 XRD 检测不到。图 2(3) 是微乳液法制备的金属整体式催化剂 CuO-CeO₂-2 的 XRD 谱图。比较图 2 的 (2) 和 (3)，可以看出除图 2(3) 中出现载体物相的衍射峰外，二者的氧化物催化剂组物相的衍射峰很相似，说明负载对活性组分的物相没有显著影响。

由 XRD 谱中衍射峰的半高宽计算得 CuO-CeO₂ 颗粒催化剂和整体式催化剂 CuO-CeO₂-2 中 CeO₂ 的晶粒大小分别为 6.5 和 6.1 nm，二者相差很小，这和前面的讨论相符合。

2.4 XPS 测试结果

图 3 对比了颗粒和整体式催化剂的 Cu 2p 和 Ce 3d XPS 谱。文献 [4, 30] 已详尽报道了各峰的位置和强度。可以看出，Cu 2p 和 Ce 3d 谱图形状和结合能位置看不出明显差别 [31]，说明将颗粒催化剂负载到金属载体上以后，表面组成的化学结构和状态没有变化。

XPS 的催化剂表面组成测试结果表明，Cu/(Cu + Ce) 的原子比在颗粒催化剂和整体式催化剂中分别为 0.204 和 0.215，稍高于其化学计量比的 0.15，说明 Cu 在催化剂表面富集，而负载对催化剂表面组成的影响不大。

2.5 催化性能测试结果

如图 4 所示，用微乳液法制备的颗粒和金属整体式催化剂在含有 10% H₂O 和 7.5% CO₂ 的富氢气体中对 CO-PROX 都表现了高活性和选择性。在低温

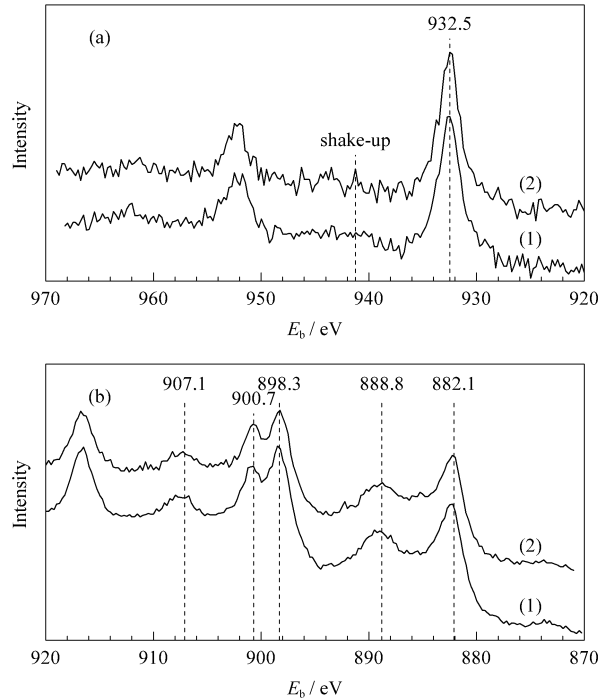


图 3 颗粒和整体式催化剂的 XPS 谱

Fig 3 Cu 2p (a) and Ce 3d (b) XPS spectra of CuO-CeO₂ particle (1) and CuO-CeO₂-2 (2)

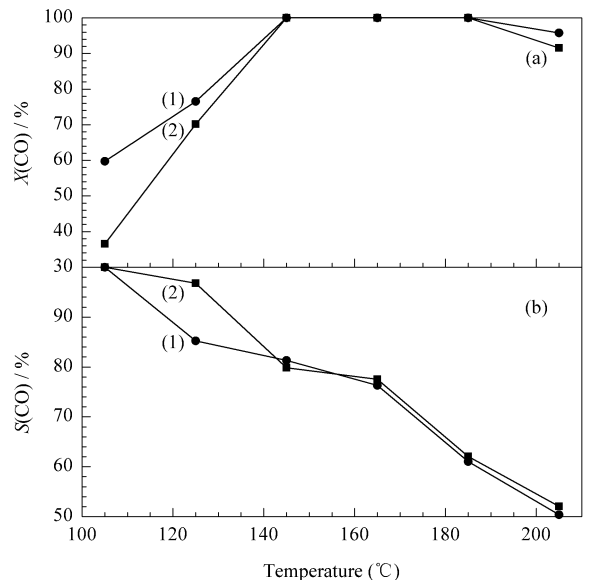


图 4 颗粒和整体式催化剂的催化性能

Fig 4 CO conversion (a) and selectivity (b) of the PROX reaction over CuO-CeO₂ particle (1) and CuO-CeO₂(2) at space velocity of 40000 ml/(g_{cat}·h) and in reaction mixture of 0.5% O₂-0.5% CO-7.5% CO₂-10% H₂O-50% H₂-31.5% N₂

145 °C 就可以完全转化 1% 的 CO，完全转化的操作窗口是 145 ~ 185 °C。操作窗口宽，且完全转化 CO 时具有高的选择性。另外，在图中还可以看到整体式催化剂的催化活性略逊于颗粒催化剂，但是整体催

化剂的选择性更好,这可能是因为整体式催化剂利于传热(避免局部热点的生成),可以抑制逆水煤气反应(r-WGS)的发生.

前面的 XRD 和 XPS 等表征结果说明,以微乳液法负载对 CuO-CeO₂ 的体相结构和表面结构没有显著影响,所以颗粒催化剂与整体式催化剂的活性和选择性相差不大应该是预料之中的.活性和选择性的微小差别,一方面源于前面提到的金属载体对 r-WGS 的抑制,另一方面可能是由于在两类催化剂上传质的差别所致,这方面的相关研究有待进一步深入.对 CuO-CeO₂-2 金属整体催化剂在 145 °C 进行了 30 h 的稳定性实验,未见活性和选择性下降,表明所制备的整体式催化剂具有良好的稳定性.

3 结论

用微乳液法可将 CuO-CeO₂ 催化剂以良好的稳定性粘附于涂覆氧化铝的 FeCrAl 金属载体表面.该法负载的 CuO-CeO₂ 催化剂以纳米粒子形式分散于载体表面且分布均匀,载体对催化剂的化学状态没有显著影响,制得的整体式催化剂对 CO-PROX 具有较高的催化活性和选择性及良好的稳定性.

参 考 文 献

- Moretti E, Lenarda M, Storaro L, Talon A, Frattini R, Polizzi S, Rodriguez-Castellon E, Jimenez-Lopez A. *Appl Catal B*, 2007, **72**(1-2): 149
- Naknam P, Luengnaruemitchai A, Wongkasemjit S, Osuwan S. *J Power Sources*, 2007, **165**(1): 353
- Goerke O, Pfeifer P, Schubert K. *Appl Catal A*, 2004, **263**(1): 11
- Avgouropoulos G, Ioannides T, Matralis H. *Appl Catal B*, 2005, **56**(1-2): 87
- Liu Y, Fu Q, Stephanopoulos M F. *Catal Today*, 2004, **93-95**: 241
- Avgouropoulos G, Ioannides T, Matralis H K, Batista J, Hocoivar S. *Catal Lett*, 2001, **73**(1): 33
- Marban G, Fuertes A B. *Appl Catal B*, 2005, **57**(1): 43
- Watanabe M, Uchida H, Ohkubo K, Igarashi H. *Appl Catal B*, 2003, **46**(3): 595
- Marino F, Descorme C, Duprez D. *Appl Catal B*, 2005, **58**(3-4): 175
- Avgouropoulos G, Ioannides T. *Appl Catal A*, 2003, **244**(1): 155
- 王芳,吕功煊. 催化学报(Wang F, Lü G X. *Chin J Catal*), 2007, **28**(1): 27
- Cheekatamarla P K, Epling W S, Lane A M. *J Power Sources*, 2005, **147**(1-2): 178
- Roberts G W, Chin P, Sun X L, Spivey J J. *Appl Catal B*, 2003, **46**(3): 601
- Srinivas S, Dhingra A, Im H, Gulari E. *Appl Catal A*, 2004, **274**(1-2): 285
- Chen G W, Yuan Q, Li H Q, Li S L. *Chem Eng J*, 2004, **101**(1-3): 101
- Isupova L A, Alikina G M, Snegurenko O I, Sadykov V A, Tsybulya S V. *Appl Catal B*, 1999, **21**(3): 171
- Suetsuna T, Suenaga S, Fukasawa T. *Appl Catal A*, 2004, **276**(1-2): 275
- Qi A D, Wang S D, Fu G Z, Ni C J, Wu D Y. *Appl Catal A*, 2005, **281**(1-2): 233
- Tronconi E, Groppi G, Boger T, Heibel A. *Chem Eng Sci*, 2004, **59**(22-23): 4941
- Lindström B, Agrell J, Pettersson L J. *Chem Eng J*, 2003, **93**(1): 91
- Vergunst T, Kapteijn F, Moulijn J A. *Appl Catal A*, 2001, **213**(2): 179
- 刘娜,袁中山,张纯希,王淑娟,李德意,王树东. 催化学报(Liu N, Yuan Z Sh, Zhang Ch X, Wang Sh J, Li D Y, Wang Sh D. *Chin J Catal*), 2005, **26**(12): 1078
- Ouyang X, Besser R S. *J Power Sources*, 2005, **141**(1): 39
- Wu X D, Weng D, Zhao S, Chen W. *Surf Coat Technol*, 2005, **190**(2-3): 434
- Valentini M, Groppi G, Cristiani C, Levi M, Tronconi E, Forzatti P. *Catal Today*, 2001, **69**(1-4): 307
- Yin F X, Ji S F, Chen N Z, Zhang M L, Zhao L P, Li C Y, Liu H. *Catal Today*, 2005, **105**: 372
- Sun Y X, Guo G S, Tao D L, Wang Z H. *J Phys Chem Solids*, 2007, **68**(3): 373
- Bana I, Drofenik M, Makovec D. *J Magn Magn Mater*, 2006, **307**(2): 250
- 周树田,潘秀莲,包信和. 催化学报(Zhou Sh T, Pan X L, Bao X H. *Chin J Catal*), 2006, **27**(6): 474
- Zeng S H, Bai X, Wang X Y, Yu W G, Liu Y. *J Rare Earths*, 2006, **24**: 177
- Zeng S H, Liu Y, Wang Y Q. *Catal Lett*, 2007, **117**(3-4): 119