

文章编号: 1001-3555(2007)06-0510-05

CuO/Ce_{0.9}Zr_{0.1}O₂ 催化剂用于富氢气氛下 低温一氧化碳选择氧化的研究

胡涛^{1,2}, 杨建¹, 赵军¹, 王丹君^{1,2}, 宋焕玲¹, 丑凌军^{1*}

(1. 中国科学院兰州化学物理研究所 羰基合成与选择氧化国家重点实验室, 甘肃 兰州 730000;

2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要: 采用浸渍法制备了一系列 CuO/Ce_{0.9}Zr_{0.1}O₂ 催化剂, 并利用 XRD, XPS 对催化剂结构进行了表征, 考察了铜担载量, 焙烧温度, 空速以及 CO₂ 和 H₂O 的存在对选择氧化消除 CO 反应的影响. 结果表明, 在 600 °C 焙烧后的催化剂具有最佳的催化活性和选择性, 而且在 CO₂ 和 H₂O 的存在下 140 °C 也能达到有效消除 CO(100 ppm 以下)的目的, 同时选择性达到了 70%. 100 h 的连续测试显示催化剂具有良好的稳定性.

关键词: 固溶体; 分散; 选择氧化; 模拟真实气体
中图分类号: O643.32 **文献标识码:** A

燃料电池是将燃料与氧化剂中的化学能通过电化学反应方式直接转化为电能能量转化装置, 且由于能量转换效率高、污染小等优点已成为新能源领域的研究热点^[1]. 电池中燃料气-氢气主要通过甲烷、甲醇以及其他碳水化合物重整^[2]制得, 其中含有的 CO(0.5~2%) 容易导致质子交换膜燃料电池(PEMFC)中 Pt 电极中毒, 使电池能效降低^[3]. 为保证电池电极正常工作, CO 含量应该降低到 100 ppm 以下^[4]. 选择性氧化(PROX)消除 CO, 物理吸附法和催化甲烷化法是目前减少 CO 浓度的几种可供选择的方法. 选择氧化无疑是最直接、经济的消除 CO 的手段. 目前用于选择氧化消除 CO 的催化剂主要分为贵金属和非贵金属两大类: 贵金属主要包括 Au、Pt、Pd、Rh^[5-7] 等尤其是 Au 对 CO 低温氧化有着非常好的活性. 但当反应气中含有 CO₂ 和 H₂O 时, 贵金属催化剂催化活性急剧下降^[8], 在长时间稳定性方面表现也不理想. 而以 Cu、Co^[9] 为代表的非贵金属催化剂在选择氧化消除 CO 方面表现非常优异.

从工业应用的角度结合我国丰富的稀土资源, 我们考察了铈锆固溶体中担载少量氧化铜催化剂对 CO 选择氧化的影响. 浸渍法制备了一系列催化剂, 用于选择氧化消除 CO 的反应, 催化剂表现出较好的活性和选择性, 并考察了焙烧温度、模拟真实气

体组成、气体空速对催化性能的影响.

1 实验部分

1.1 催化剂制备

1.1.1 Ce_{0.9}Zr_{0.1}O₂ 载体的制备 将化学计量比的 Ce(NO₃)₃·6H₂O、ZrOCl₂·8H₂O、尿素混合, 加入适量蒸馏水后研磨, 得到均一溶液相. 溶液在 200 °C 烘干过夜, 在 600 °C 焙烧 2 h, 制得催化剂载体.

1.1.2 CuO/Ce_{0.9}Zr_{0.1}O₂ 催化剂的制备 采用等量浸渍法制备 CuO/Ce_{0.9}Zr_{0.1}O₂ 催化剂. 将一定量的 Ce_{0.9}Zr_{0.1}O₂ 粉末用硝酸铜水溶液浸渍, 搅拌均匀, 室温下放置 12 h 后于 120 °C 干燥 8 h, 600 °C 焙烧 2 h, 压片并研碎, 制得催化剂. 氧化铜的含量为 $x\%$ (x 为氧化铜的质量分数, $x = 1 \sim 10$).

1.2 催化剂活性测试

催化剂活性测试在固定床石英反应装置上进行, 石英反应器内径 8 mm, 催化剂用量 200 mg, 并用等体积石英砂稀释. 原料气(I) 配比为 0.8% CO + 0.8% O₂ + 20% CO₂ + 60% H₂ + 平衡气 N₂ 和模拟真实气体(原料气 II) 0.8% CO + 0.8% O₂ + 20% CO₂ + 60% H₂ + 5% H₂O + 平衡气 N₂; GHSV = 10 000 mL h⁻¹ g⁻¹ cat, 反应尾气用气相色谱分析, 采用 5A 填充柱, TCD 检测器, 高纯氮气作载气.

收稿日期: 2007-02-11; 修回日期: 2007-04-24.

作者简介: 胡涛, 男, 1982 年 7 月出生, 硕士研究生.

* 通讯联系人: E-mail: ljchou@lzb.ac.cn.

1.3 催化剂表征

催化剂样品的 XRD 谱采用 Philips 公司的 PS 型 X 射线衍射仪测定, 操作条件为: 辐射源 Cu K α , 工作电压 40 kV; 工作电流 40 mA; 量程范围 20° ~ 80°. XPS 谱测定使用美国 PHI21600 ESCA 型 X 射线光电子能谱仪, 光源 Mg K α , 以 C 1s (285 eV) 作为结合能校正的标准.

2 结果与讨论

2.1 CuO 含量对催化剂性能的影响

图 1 是不同的铜担载量对 CO 选择氧化反应活性的影响. 大量文献报道过 Ce_{0.9}Zr_{0.1}O₂ 载体在没有担载 CuO 的情况下对 CO 选择氧化反应表现出非常低的活性^[10, 11]; 当担载铜后, 由于 CuO 与载体 Ce_{0.9}Zr_{0.1}O₂ 之间的强相互作用, 从图中可以看出, CuO/Ce_{0.9}Zr_{0.1}O₂ 催化剂对 CO 选择氧化有较好的活性. XRF 表征显示当 CuO 的理论担载量分别为 1%、3%、5%、7%、10% 时, 它们的实际担载量分别为 0.9%、2.6%、4.5%、6.4%、9.1%. 催化剂对 CO 选择氧化反应的活性随着 CuO 担载量的增加而升高, 但是当担载量达到 10% 时, 催化剂的催化活性迅速降低. 可以看出, 在 7% CuO/Ce_{0.9}Zr_{0.1}O₂ 催化剂表现出较好的活性和选择性, 达到最佳担载量. Luo 等人^[12] 认为这主要是因为 CuO 在 Ce_{0.9}Zr_{0.1}O₂ 载体上的高分散促进了催化剂在 CO 选择氧化反应的低温活性, 但如果 CuO 粒子在载体表面产生聚集会使催化剂活性降低甚至失活.

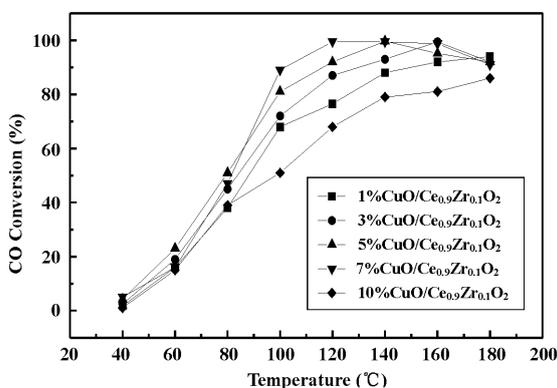


图 1 催化剂的 CuO 担载量对 CO 选择氧化的影响(原料气 I)

Fig. 1 Effect of CuO content in the catalysts on the selective oxidation of CO

图 2 是不同铜担载量的 CuO/Ce_{0.9}Zr_{0.1}O₂ 催化剂的 XRD 谱图. 从中我们可以看到, 所有 CuO/Ce_{0.9}Zr_{0.1}O₂ 样品的 XRD 谱图都存在 28.8°、33.3°、

47.9°、56.8° 四个主要衍射峰, 这是立方、氟石型结构的 CeO₂ 衍射峰. 在图中没有观测到 ZrO₂ 的特征峰, 说明 ZrO₂ 进入 CeO₂ 晶格中. 10% CuO/Ce_{0.9}Zr_{0.1}O₂ 样品在 2 θ = 35.5° 和 38.7° 有两个衍射峰, 这是 CuO 的特征峰 (JCPDF), 说明在担载量为 10% 时, CuO 在 Ce_{0.9}Zr_{0.1}O₂ 载体上产生富集. 而在其它样品中, 我们没有发现 CuO 的衍射峰, 表明了 CuO 在催化剂表面得到了极好的分散.

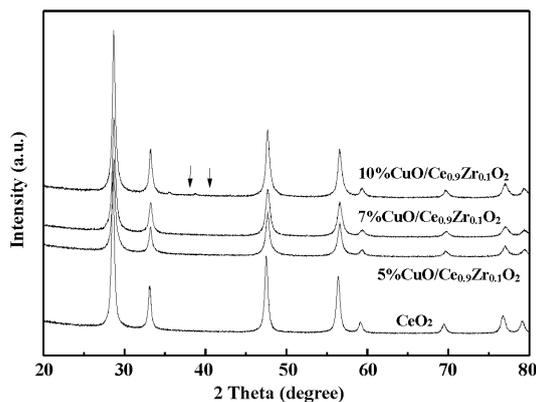


图 2 不同 Cu 含量的催化剂的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of the catalysts with various Cu content

2.2 焙烧温度的影响

为了考察催化剂焙烧温度对 CO 选择氧化性能的影响, 采用 7% CuO/Ce_{0.9}Zr_{0.1}O₂ 催化剂进行了考察. 从图 3 中可以看出, 随着焙烧温度从 400 °C 升至 600 °C, 催化剂的催化性能也随之提高; 但继续升高焙烧温度至 800 °C, 催化剂的催化性能反而

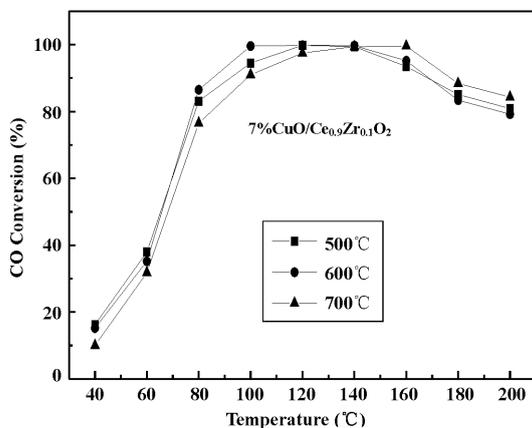


图 3 催化剂的焙烧温度对 CO 选择氧化的影响(原料气 I)

Fig. 3 Effect of calcination temperature for the catalysts on the selective oxidation of CO

降低. 当反应温度在 100 °C 以下时, 焙烧温度 400 ~ 700 °C 下制备的催化剂的催化活性非常接近, 随着反应温度的进一步升高, 600 °C 焙烧的催化剂表

现出比其它焙烧温度下制备的 $\text{CuO}/\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2$ 催化剂更好的 CO 催化活性. 反应温度在 $130\text{ }^\circ\text{C}$ 时对 CO 的转化率达到 99.5% . 结合 XRD 谱图(图 4), 催化剂在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧后出现 CuO 的特征峰, 说明氧化铜在 $\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2$ 表面产生富集, 这也可以很好的解释氧化铜的分散状况与催化性能的关系. 但是, 在 400 和 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 时, XRD 谱图中并没有出现氧化铜的特征峰而且根据 Jung^[13] 的 TPR 结果, 氧化铜的分散是随着焙烧温度的升高而降低的. 这些结果说明了单纯的氧化铜分散度和催化剂的催化性能并没有直接的联系. 另一方面, 如果形成了 Cu-Ce-Zr-O 固溶体, 那么 XRD 谱图中 CeO_2 的特征峰应该有所偏移, 但从图 5 中并没有观察到明显的变化. Jung^[13] 认为: 焙烧温度相对较低时, 样品中含有 Cu^{1+} , 而且由于 Cu^{1+} 的离子半径与 Ce^{2+} 的离子半径相近, 两者之间可形成置换固溶体. 表 1 列出了不同焙烧温度下铜和铈的 XPS 结合能(单纯 CuO 和 Cu_2O 的结合能分别为 933.8 和 932.2 eV).

表 1 不同焙烧温度下 $7\%\text{CuO}/\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2$ 催化剂中 Cu 和 Ce 的 XPS 结合能

Table 1 XPS binding energies of Cu and Ce in the $7\%\text{CuO}/\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2$ catalyst prepared at different calcination temperatures

Calcination temperature ($^\circ\text{C}$)	Binding energy (eV)	
	Cu $2p_{3/2}$	Ce $3d_{5/2}$
500	932.1	882
600	931.6	882
700	932.9	882

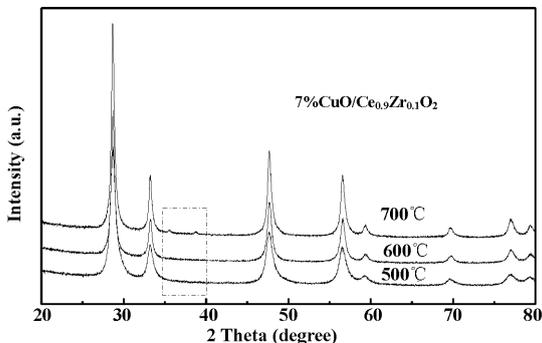


图 4 催化剂在不同焙烧温度下的 XRD 谱图

Fig. 4 XRD patterns of catalysts with different calcination temperature

为了说明 Zr 的存在对催化活性的影响, 我们也考察了不同 Zr 的添加量对 CO 选择氧化反应的影响(如图 5). 随着 Zr 添加量的增加, 催化剂对 CO 催化选择氧化的活性呈下降趋势. 实验证明,

$\text{CuO}/\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2$ 催化剂拥有最好的催化活性. 这可能是由于 Zr 的大量加入在一定程度上抑制了 CuO 在载体表面的分散以及表面晶格氧的产生, 从而导致了催化活性的下降. 反应结果显示, 适量 Zr 的加入有利于 $\text{CuO}/\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2$ 催化剂对 CO 催化选择氧化反应的进行. 邹^[14] 等人的 TPR 研究表明, 掺杂 ZrO_2 的 Cu-Ce-Zr-O 样品的还原峰的温度均比 Cu-Ce-O 要高, 而且还原峰的温度随着 ZrO_2 的增加而提高. 这可能由于 ZrO_2 对 CuO 中氧的吸附作用所致^[15], ZrO_2 是一种缺电子体, 可能对 CuO 中氧的孤对电子有较强的作用, 这使得 CuO 中的氧原子不仅受到 Cu-O 键的束缚, 同时还要受到 ZrO_2 的吸引, 因而造成 CuO 还原温度提高. 当 ZrO_2 含量较低时, 可能是由于表面的吸附氧更容易转化成晶格氧, 填补了高温时产生的氧空位, 使得 CO 在高温下的氧化反应比较容易进行. 由文献^[16] 可知, 晶格氧基本处于催化剂的表面层、次层和深层 3 种不同的位置. 表面层的晶格氧可直接与 CO 接触, 在还原过程中能够先被还原而留下氧空位; 次层的晶格氧扩散到表面氧空位后被 CO 还原; 深层的晶格氧的还原过程类似, 只是更难进行.

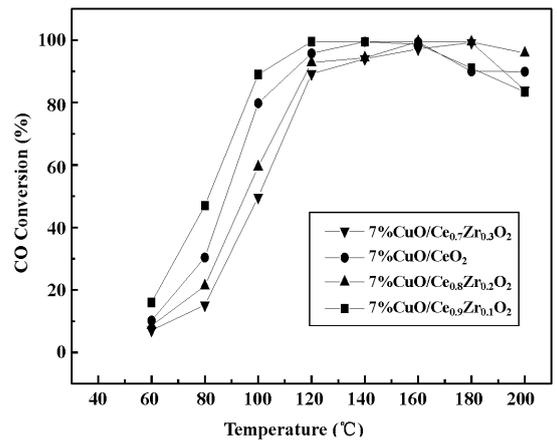


图 5 催化剂的 Ce/Zr 对 CO 选择氧化的影响(原料气 I)

Fig. 5 Effect of the Ce/Zr ratios in the catalysts on the selective oxidation of CO

2.3 H_2O 的存在

目前, 一般制氢工艺制得的气体中都不可避免的含有少量的 H_2O , 所以有必要采用模拟真实气体(原料气 II)对催化剂的催化性能进行考察. 结果如图 6 所示. 可以看出, H_2O 的存在使得 CO 完全转化温度上升了 $20\text{ }^\circ\text{C}$, 同时在 $120\sim 140\text{ }^\circ\text{C}$ 时的选择性开始急剧降低. 结合我们以前的实验研究, 在此温度范围 H_2 开始大量氧化, 也可能是由于 H_2O 的

存在促进了催化剂表面铜对 CO₂ 的吸附从而减少了 CO 的吸附位的原因所导致. 改变反应气中 H₂O 的含量(1% ~ 7%) 也发现, 催化剂的催化活性和选择性随 H₂O 量的增加而降低. 分析反应尾气组成, 结果显示在实验反应温度区间内并没有发生 CO + H₂O → CO₂ + H₂ 反应.

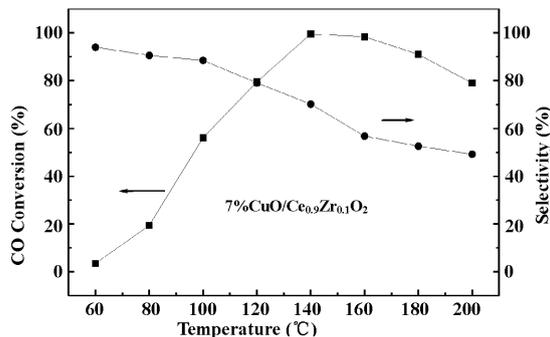


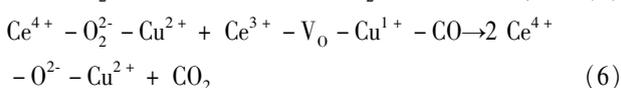
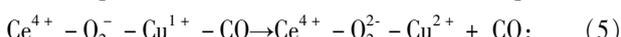
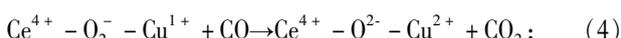
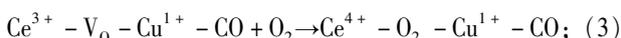
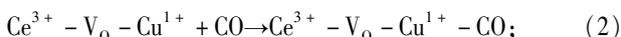
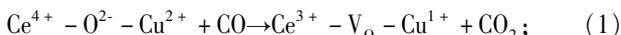
图6 H₂O 的存在对反应的影响(原料气 II)

Fig. 6 Effect of H₂O in the feed on the selective oxidation of CO

2.4 空速的影响

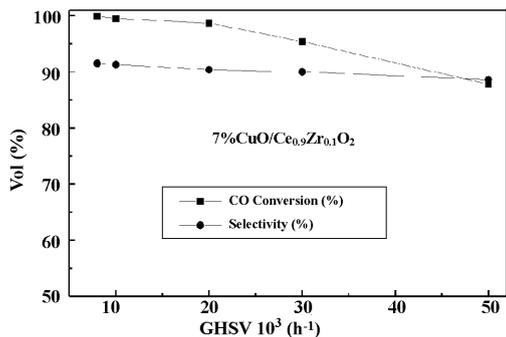
反应的空速变化直接影响到反应物分子在催化剂表面上的接触时间, 从而影响催化活性和选择性的变化. 图7给出了7% CuO/Ce_{0.9}Zr_{0.1}O₂ 催化剂在100 °C 下, 8 000 ~ 50 000 h⁻¹ 的空速范围内反应活性随空速的变化曲线. 实验结果表明, CO 的转化率随空速升高呈下降趋势, 当空速升高至20 000 h⁻¹ 后, 反应活性迅速下降; 而CO选择性随空速升高变化并不明显. 说明CO在CuO/Ce_{0.9}Zr_{0.1}O₂ 催化剂上的氧化反应中, CO在催化剂表面的吸附是速控步骤(下文的步骤2), 且该反应在15 000 h⁻¹ 左右的空速条件下操作有利于CO催化氧化反应的进行. 目前, 普遍认为在CuO/Ce_{0.9}Zr_{0.1}O₂ 催化剂上CO氧化反应中, Cu簇中的Cu⁺物种为CO的吸附提供活性中心, CeO₂提供氧源, 反应在两种金属的界面进行^[11].

Martinez - Arias 提出的氧化还原机理如下^[17]:



其中在第一步中适量 Zr 的加入会促进两种金

属的界面形成氧空穴(V_O); Cu¹⁺ 吸附 CO 后形成羰基结构(2); 第三步为氧化步骤, 氧空穴吸附氧分子形成超氧(O₂⁻) 中间体; 超氧中间体可能就是CO氧化的活性氧物种(4); 超氧化物也可能氧化Cu¹⁺ 释放CO从而生成过氧化物; 第六步为氧空穴的迁移和超氧化物的分解.



7 反应空速对催化剂催化性能的影响(原料气 I)

Fig. 7 Effect of space velocity on the selective oxidation of CO

2.5 催化剂的稳定性评价

7% CuO/Ce_{0.9}Zr_{0.1}O₂ 催化剂对选择氧化CO的稳定性实验如图8所示. 可以看出, 尽管反应气氛中含有H₂O, 催化剂在经过100 h 连续反应后, CO的转化率和选择性都没有明显的变化. 而且与文献相比, 7% CuO/Ce_{0.9}Zr_{0.1}O₂ 催化剂得到的70%左右的选择性是较高的结果.

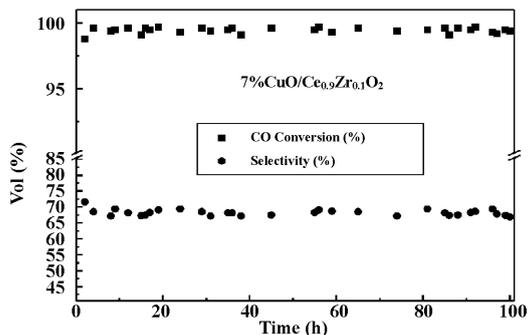


图8 模拟真实气体组成下催化剂活性和选择性随时间的变化曲线(原料气 II)

Fig. 8 Deactivation test over 7% CuO/Ce_{0.9}Zr_{0.1}O₂ catalyst on the selective oxidation of CO in a feed with the presence of CO₂ and H₂O

3 结论

3.1 适量 Zr 的加入改善了氧化铈的储氧能力, 一定程度上促进了 CuO 的分散, 从而使催化剂的活性升高.

3.2 7% CuO/Ce_{0.9}Zr_{0.1}O₂ 催化剂在模拟真实气体(原料气 II) 条件下表现良好, 在 140 °C 有效消除 CO, 同时选择性达到了 70%.

3.3 在 600 °C 焙烧 2 h 后的 7% CuO/Ce_{0.9}Zr_{0.1}O₂ 表现出了良好的催化活性和选择性.

3.4 在 7% CuO/Ce_{0.9}Zr_{0.1}O₂ 上进行的 100 h 选择氧化消除 CO 的连续测试显示, 催化剂具有良好的稳定性

参考文献:

[1] Ren X Y(任学佑). *Battery Bimonthly* (电池) [J], 2003, **33**: 395 ~ 397

[2] Muto A, Bhaskar T, Kaneshiro Y, et al. *Appl. Catal. A* [J] 2004, **275**: 173 ~ 181

[3] Choudhary T V, Goodman D W. *Catal. Today* [J], 2002, **77**: 65 ~ 78

[4] Luengnaruemitchaia A, Osuw ana S, Gularib E. *International Journal of Hydrogen Energy* [J], 2004, **29** (4): 429 ~ 435

[5] Qi Shi-xue(齐世学), Zhou Xu-hua(邹旭华), Xu Xie-feng(徐秀峰). *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2002, **3**: 209 ~ 212

[6] Ren Su-zheng(任素贞), Tian Zhi-jian(田志坚), Zhai Rong-sheng(翟润生), *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2001, **4**: 241 ~ 245

[7] Qi Shi-xue(齐世学), Zhou Xu-hua(邹旭华), Xu Xie-feng(徐秀峰). *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)

[J], 2002, **2**: 139 ~ 143

[8] Sirijaruphan A, James G G, Rice R W. *J. Catal.* [J], 2004, **224**(2): 304 ~ 313

[9] Wu Shu-xin(吴树新), Yin Yan-hua(尹燕华), Ma Zhi(马 智). *Natur. Gas. Chem. Ind.* (天然气化工) [J], 2005, **30**: 65 ~ 69

[10] Sedmak G, Hocevar S, Levec J. *J. Catal.* [J], 2003, **213** (2): 135 ~ 150

[11] Yin-Zu Chen, Biing-Jye Liaw, Han-Chuan Chen. *International J. Hydro. Energy* [J], 2006, **302** (2): 168 ~ 176

[12] Luo M F, Hu G R, Lee M H. *Sur. Sci.* [J], 2007, **601** (6): 151 461 ~ 1 466

[13] Jung C R, Han J, Nam S W, et al. *Catal. Today* [J], 2004, **93**: 183 ~ 190

[14] Zou Han-bo(邹汉波), Dong Xin-fa(董新法), Lin Wei-ming(林维明). *J. Chem. Indus. Engin.* (化工学报) [J], 2005, **56**: 2 320 ~ 2 325

[15] Liang Jun-fang(梁均方), Ma Jun(马 骏), Liu Zhao-qiang(刘赵穹). *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2003, **17**: 353 ~ 356

[16] Liang Ri-zhi(梁日忠), Li Cheng-yue(李成岳), Li Ying-xia(李英霞). *J. Sichuan Univer.* (四川大学学报) [J], 2002, **34**: 28 ~ 31

[17] Martinez-Arias A, Fernandez-Garcia M, Galvez O, et al. *J. Catal.* [J], 2000, **195**: 207 ~ 216

The Catalytic Activity for Selective CO Oxidation at Low Temperature Over CuO/Ce_{0.9}Zr_{0.1}O₂ in Hydrogen-rich gas

HU Tao^{1,2}, YANG Jian¹, ZHAO Jun¹, WANG Dan-jun^{1,2}, SONG Huan-ling¹, CHOU Ling-jun¹
(1. State Key Laboratory for Oxo Synthesis and Selective Oxidation, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, P R China; 2. Graduate School of Chinese Academy of Science, Beijing 100039, China)

Abstract: A series of CuO/Ce_{0.9}Zr_{0.1}O₂ catalysts for CO oxidation were prepared by precipitation method. X-ray diffraction pattern, XPS analyses were used for characterization of the catalysts. The effects of catalysts calcination temperature, CuO contents, GHSV, presence of CO₂ and H₂O on the selective oxidation of CO over the catalysts were investigated, and exhibited very high catalytic performance over the 7% CuO/Ce_{0.9}Zr_{0.1}O₂ catalyst when calcinations temperature at 600 °C, with 99.5% conversion of CO and 70% selectivity at 140 °C. And also, very good catalytic stability was obtained for 100 h continuous evaluation.

Key words: solid solution; disperse; selective oxidation; simulative gas