

Preparation and Characterization of Copper-cerium Complex Catalysts

Zhihui Wen

Dongsheng District Market Supervision and Administration Bureau in Ordos City, Ordos, Inner Mongolia, 017000, China

Abstract

This paper used the hydrothermal method to prepare copper-cerium conversion reaction catalyst, used XRD and BET to characterize and test its activity, and examined the influence of the preparation method and roasting temperature on the catalyst structure and performance of the catalyst. Structure determines the properties, XRD analysis shows that the main term of the copper/cerium composite oxide catalyst is CeO_2 , and the CuO in the crystal phase is uniformly dispersed in CeO_2 , but when the roasting temperature rises to 650°C , the phase of CuO appears. By testing the activity of the sample, the best activity at the roasting temperature was 550°C , reaching 82.37%, and the catalytic activity almost disappeared when the roasting temperature reached 800°C . The results of BET test showed that the specific surface area and pore capacity of copper and cerium composite oxidation catalyst decreased with the increase of temperature. When it reaches 650°C , the pore capacity is $0.0619\text{m}^3/\text{g}$, the specific surface area is $49.05\text{m}^2/\text{g}$, and the mesoporous structure collapsed. The water gas conversion catalyst is mesoporous structure and good heat resistance. Some characteristics of CeO_2 and metal Cu are used to produce good catalysts to meet the catalytic requirements of water gas reaction.

Keywords

copper and cerium complex; catalyst; water heat; roasting temperature

铜铈复合物催化剂的制备与表征

温智慧

鄂尔多斯市东胜区市场监督管理局, 中国·内蒙古 鄂尔多斯 017000

摘要

论文采用水热法制备铜铈变换反应催化剂, 运用XRD, BET对催化剂进行表征以及对其活性进行测试, 考察了制备方法、焙烧温度对催化剂结构以及性能的影响。结构决定性质, XRD分析表明, 铜铈复合氧化物催化剂的物相主项是 CeO_2 , 晶相中的 CuO 均匀地分散在 CeO_2 中, 但当焙烧温度升高到 650°C 时, 出现 CuO 的物相。通过对样品进行活性测试, 焙烧温度为 550°C 时的活性最好, 达到82.37%, 当焙烧温度达到 800°C 时催化活性几乎消失。BET测试结果表明: 铜铈复合氧化物催化剂的比表面积及孔容均随着温度的升高而降低, 当到达 650°C 时, 孔容为 $0.0619\text{m}^3/\text{g}$, 比表面积为 $49.05\text{m}^2/\text{g}$, 并且介孔结构坍塌。水煤气变换反应催化剂是介孔结构并且耐热性好。论文结合 CeO_2 和金属 Cu 的一些特性, 以期能制备出满足水煤气变化反应催化要求的优良催化剂。

关键词

铜铈复合物; 催化剂; 水热; 焙烧温度

1 引言

世界人口爆炸和全球经济迅猛发展, 带来的是一系列的环境和能源问题, 如日益严重的水污染、大气污染和固体废弃物的污染; 不断加剧的能源短缺; 生态系统的破坏等。这些问题对全人类而言都是生死攸关。对上述诸项环境问题进行分析, 不难看到环境问题都是由人类自己制造的, 而且又大都是现代工业科技发展的副产物。如汽车的发明和汽车工业的发展大大改变了人与人的联系和社会物料及产品的交流情况, 但是汽车等现代交通工具给人类带来的远不仅是

恩惠, 也有严重的大气污染。

水煤气变换反应是合成氨和制氢工业中的重要催化反应^[1], 主要应用于调节合成气过程中的 CO/H_2 ^[2]。例如, 在合成甲醇和合成汽油的过程中, 来调节水煤气中一氧化碳和氢气的比例。近来该反应还用来减少城市中一氧化碳的含量, 在燃料电池的燃料制备与净化过程中也广泛应用, 到目前为止, 水煤气重整与变换仍是廉价制氢的唯一途径。目前, 合成氨工业使用的水煤气变换催化剂有三类实现了工业化^[3,4]: 铁系高温变换反应催化剂($300^\circ\text{C} \sim 450^\circ\text{C}$)、铜系低温变换反应催化剂($190^\circ\text{C} \sim 250^\circ\text{C}$)和钴钼系耐硫宽温变换反应催化剂($180^\circ\text{C} \sim 450^\circ\text{C}$)。

在燃料电池研究中, 通过低碳醇和烃类部分氧化或水

【作者简介】温智慧(1984-), 女, 中国内蒙古鄂尔多斯人, 硕士, 高级工程师, 从事化工、检验研究。

蒸气重整制得的富氢气体中,常含有大量的CO,其存在不但会引起燃料电池阳极中毒,而且还会与H₂竞争与氧反应,从而导致燃料电池的效能大幅度降低,因此必须经过水气变换和CO的选择性氧化才能将CO浓度降至几个ppm,满足燃料电池的要求。变换反应在燃料电池中的不可替代的作用及燃料电池本身的特点,对变换反应用催化剂的性能特点提出了更高的要求。因此,CO变换催化剂的研究在理论和实际应用上均具有重要意义。

2 实验部分

制备原料:硝酸铜、硝酸铈铵、尿素,以上化学试剂均为分析纯。

合成:将5.085g Cu(NO₃)₂和26.967g (NH₄)Ce(NO₃)₆溶于200毫升蒸馏水中,溶解混合,将13.4488g尿素加入,沉淀后洗涤,过滤,80℃恒温条件下干燥,在350℃、450℃、550℃、650℃、800℃条件下对干燥过的物料焙烧4小时。

3 结果与讨论

3.1 水热法合成 Cu-Ce 复合催化剂 BET 数据分析表

水热法合成Cu-Ce复合催化剂BET数据分析表见表1。

表1 水热法合成Cu-Ce复合催化剂BET数据分析表

样品	Pore Diameter (nm)	Surface Area (m ² g ⁻¹)	Pore Volume (cm ³ g ⁻¹)
水热80℃干燥	4.461	133.29	0.4486
水热350℃焙烧	3.917	118.82	0.1209
水热450℃焙烧	3.705	132.61	0.1269
水热550℃焙烧	3.79	115.37	0.1137
水热650℃焙烧	5.0527	49.0527	0.0619

由表1得,比表面积最大值为133.29,最小值为49.0527,降幅较大,说明试样焙烧处理后,大量微孔被烧死而产生较大的孔,使其比表面积下降。

由以上BET数据可知,随着焙烧温度的升高,样品的孔径变化不大,可以初步认为焙烧温度对催化剂结构的孔径的影响不大。但是,比表面积以及孔容在350℃、450℃以及550℃高温焙烧时虽然变化不大,但是在650℃高温焙烧时却显著减少,这可以说明高温焙烧使其表面结构以及内部结构发生了显著变化,甚至温度过高的情况下可能使得催化剂出现烧结现象介孔结构坍塌,从而内部比表面积大量减少,孔容也急剧减少。

3.2 水热合成 Cu-Ce 复合催化剂的吸脱附曲线

如图1,在分别经过80℃干燥和350℃、450℃、550℃、650℃、800℃高温焙烧的样品物理吸附脱附测试图像中发现,除了800℃高温焙烧之外,其他温度焙烧或干燥得到的样品的物理吸附图像都出现了一个闭合的滞后环,这很可能说明了这5种温度下的样品中出现了介孔,因此物理吸附能力比较强。而在800℃条件下,该闭合的滞后环消失

了,是由于高温焙烧使得介孔结构坍塌,导致该现象反映在吸附能力上就是大幅减弱。

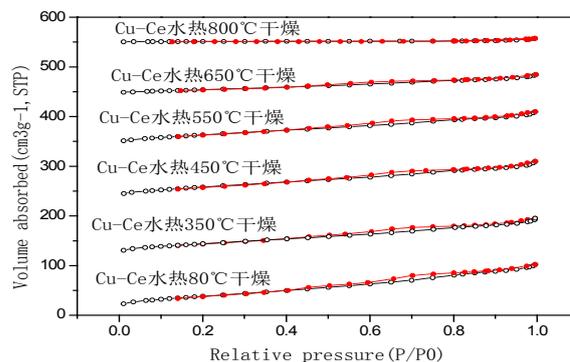


图1 水热合成Cu-Ce 3 : 7的吸脱附曲线

3.3 水热孔分布曲线

水热孔分布曲线见图2。

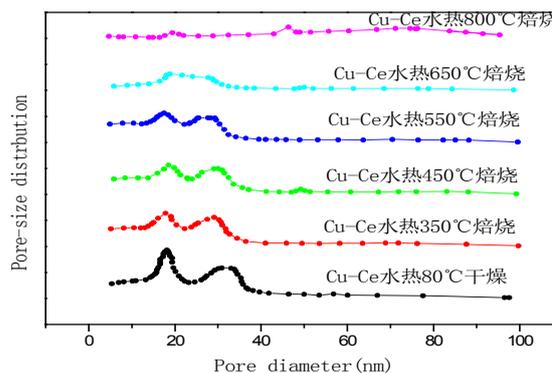


图2 水热孔分布曲线

孔径分布(亦称孔分布)是指固体空隙体积随孔径大小的分布状态。孔径大小影响分子的扩散速率,从而影响催化剂的活性和选择性,孔径大小及孔体积大小还会影响催化剂的机械强度,所以制备一个催化剂要选择合适的比表面积、孔体积和孔分布指标,以求得到各方面性能调配适当的催化剂。

通过对以上曲线的分析可得,在80℃干燥和350℃、450℃、550℃焙烧条件下,该曲线在20nm和30nm左右出现两组峰,这说明是两种晶相峰,但是在650℃条件下两组峰开始合并成为一组峰,到800℃时完全融合成一组峰,这说明晶体坍塌二者完全融合呈现一种晶相。而在80℃干燥和350℃、450℃、550℃、650℃焙烧条件下,再无其他峰出现,说明CuO均匀分布在CeO和CeO₂中。

3.4 水热合成催化剂活性分析

对试样进行活性测试时,先由200℃升温至400℃,我们称之为耐热前段,400℃恒温2小时,称之为耐热阶段,最后由400℃降温至200℃,称之为耐热后段。下面将耐热前和耐热后两段的活性做比较,见图3。

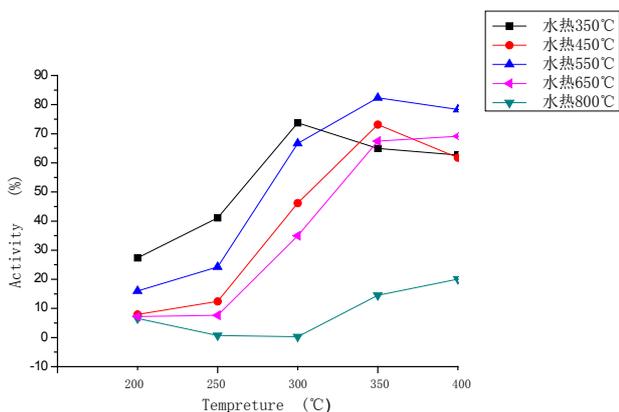


图3 水热成催化剂耐热前活性图谱

我们对各个温度条件下焙烧的催化剂在耐热前进行活性测试,测试结果如下:

水热合成催化剂在350°C焙烧后的活性在耐热前随温度的升高而增大,并于350°C达到最大值,之后在300°C与400°C之间活性呈下降趋势;

水热合成催化在450°C焙烧后活性在耐热前随着温度升高而增大,在350°C达到最大值,而后在350°C与400°C之间,其活性呈下降趋势;

水热合成催化剂550°C焙烧后在耐热前活性随温度升高而增大并在350°C时达到最大值,其值接近85%,而后在350°C与400°C之间,其活性也同样呈下降趋势,但是不论是起始值还是最大值,550°C高温焙烧的活性值在这一系列耐热前的活性中都是最好的;

650°C焙烧的活性变化趋势与550°C的情况一致,其起始活性值与550°C焙烧时的活性相同,取得最大值的温度也相同,只是取得的最大值的数值略比550°C时的小一点而已;

800°C高温焙烧的催化剂活性在耐热前较其他焙烧温度

大幅降低,活性随温度增高而呈现先降低后升高趋势并于400°C达到最大值,原因同样是,高温焙烧下,介孔结构坍塌,众多小孔烧成成大孔,表面积大幅减少,致使活性值也显著下降;

各个温度焙烧过的水热合成催化剂做耐热前活性比较,550°C焙烧的催化剂活性值最好,其活性值可以得到85%。

4 结语

通过对水热合成的Cu-Ce复合氧化物的BET、XRD以及活性测试的综合分析得到如下结论:

①焙烧温度对催化剂的介孔结构影响极大,数据显示,对孔径的影响不大,但对使孔容和比表面积发生变化,在800°C高温焙烧后,出现烧结现象,即,介孔坍塌,大量小孔烧成大孔;

②高温焙烧比低温干燥后的晶型要好,复合催化剂中Cu-Ce比例的不同对晶型也有很大影响,其中Ce的比例越大,CeO₂的晶型越好,同一种催化剂还原前后的晶型相比较,还原后的要好;

③各个温度焙烧过的水热合成催化剂分别在耐热前后做活性比较,550°C焙烧的催化剂活性值最好,不论是耐热前还是耐热后,其活性值都是最好的,其活性值可以得到85%。

参考文献

- [1] 南京大学化学系催化教研室编,一氧化碳中温变换催化剂[M].北京:化学工业出版社.1976.
- [2] 蔡启瑞,彭少逸.碳化学中的催化作用[M].北京:化学工业出版社.1995.
- [3] 张利峰.稀土基变换催化剂的研制[D].呼和浩特:内蒙古工业大学,2003.
- [4] 牟占军,刁丽彤,刘全生,等.铁系无铬型CO高温变换催化剂在常压系统中的工业应用[J].化肥工业,2001(28):40-42.