

Fe/Ce_xZr_{0.9-x}La_{0.1}O_{1.95}-Al₂O₃整体式催化剂上的甲烷催化燃烧反应

陈永东, 廖传文, 曹红岩, 刘志敏, 王健礼, 龚茂初, 陈耀强

四川大学化学学院绿色化学与技术教育部重点实验室, 四川成都 610064

摘要: 采用共沉淀法制备了一系列 Ce_xZr_{0.9-x}La_{0.1}O_{1.95}-Al₂O₃ 储氧材料 (其中 Ce_xZr_{0.9-x}La_{0.1}O_{1.95} 与 Al₂O₃ 的质量比为 1; $x = 0, 0.3, 0.5, 0.7$ 和 0.9), 以其为载体, 制备了一系列负载铁基整体式催化剂. 考察了该系列催化剂催化甲烷燃烧反应性能, 并用低温 N₂ 吸附-脱附、储氧能力测试、X 射线衍射和 H₂ 程序升温还原等手段对载体和催化剂进行了表征. 活性测试结果表明, 当 $x = 0.7$ 时, 催化剂活性最高, 可在 $V(\text{CH}_4) = 1\%$ 和 $50\,000\text{ h}^{-1}$ 条件下使甲烷 $465\text{ }^\circ\text{C}$ 起燃, $615\text{ }^\circ\text{C}$ 完全转化. Ce_xZr_{0.9-x}La_{0.1}O_{1.95}-Al₂O₃ 样品同时具有较高的储氧能力、较高的比表面积和抗热老化能力. 当 $x = 0.5$ 和 0.7 时, 催化剂载体以 CeZrLaAlO 固溶体存在, 抗老化能力最好, 且 $x = 0.7$ 时, 催化剂最易被还原.

关键词: 铁基整体式催化剂; 甲烷; 催化燃烧; 氧化铈; 氧化锆; 氧化镧; 氧化铝; 储氧材料

中图分类号: O643 文献标识码: A

The Catalytic Combustion of Methane over Fe/Ce_xZr_{0.9-x}La_{0.1}O_{1.95}-Al₂O₃ Monolith Catalyst

CHEN Yongdong, LIAO Chuanwen, CAO Hongyan, LIU Zhimin, WANG Jianli,
GONG Maochu, CHEN Yaoqiang*

Key Laboratory of Green Chemistry and Technology of the Ministry of Education, Sichuan University, Chengdu 610064, Sichuan, China

Abstract: A series of Ce_xZr_{0.9-x}La_{0.1}O_{1.95}-Al₂O₃ ($m(\text{Ce}_x\text{Zr}_{0.9-x}\text{La}_{0.1}\text{O}_{1.95}):m(\text{Al}_2\text{O}_3) = 1$; $x = 0, 0.3, 0.5, 0.7, \text{ and } 0.9$) oxygen storage materials were prepared by the co-precipitation method. With these materials as supports, the Fe-based monolith catalysts were prepared by the impregnation method, and their catalytic activity for methane combustion at low concentration was investigated. The textural, structural, and redox properties of the catalysts were characterized by nitrogen adsorption-desorption, oxygen storage capacity (OSC) measurements, X-ray diffraction (XRD), and H₂-temperature-programmed reduction (H₂-TPR). The results of the activity test showed that the catalyst activity was the best when $x = 0.7$ and methane started to convert at $465\text{ }^\circ\text{C}$ and converted completely at $615\text{ }^\circ\text{C}$ on the catalyst at $V(\text{CH}_4) = 1\%$ and GHSV = $50\,000\text{ h}^{-1}$. The nitrogen adsorption-desorption and OSC results showed that the Ce_xZr_{0.9-x}La_{0.1}O_{1.95}-Al₂O₃ oxygen storage materials had high OSC, high surface area, and good thermal stability. The XRD results showed that when $x = 0.5$ and 0.7 , the Fe-based catalysts had the best thermal stability and existed in a Ce_xZr_{0.9-x}La_{0.1}O_{1.95}-Al₂O₃ solid solution. H₂-TPR results showed that at $x = 0.7$ the catalyst was most easily to be reduced.

Key words: iron-based monolith catalyst; methane; catalytic combustion; ceria; zirconia; lanthana; alumina; oxygen storage material

甲烷储藏量丰富, 热值较高, 是一种清洁能源. 有关稀薄甲烷燃烧的研究在节能和贫燃天然气汽车尾气净化等领域具有重要意义, 因而甲烷燃烧催化剂一直是研究的热点. 一个好的催化剂应能在高空速、低温下实现对低浓度甲烷的完全转化, 且具有热稳定性. 贵金属催化剂活性较高, 但耐热性较差, 易

烧结, 价格昂贵^[1,2]. 因此, 过渡金属氧化物催化剂逐渐受到人们的关注^[3-5]. 其中氧化铁价廉易得, 对 CO₂ 的选择性较高^[6], 且不易烧结^[7]. 目前, 以氧化铁为主要活性组分的甲烷燃烧催化剂的研究主要集中在颗粒式钙钛矿型催化剂^[8,9]和颗粒式六铝酸盐型催化剂^[10,11]; 也有人将氧化铁只作为助剂使用^[12,13].

收稿日期: 2009-09-14.

联系人: 陈耀强. Tel/Fax: (028)85418451; E-mail: nic7501@scu.edu.cn

基金来源: 国家自然科学基金(20773090); 国家重点基础研究发展计划(973计划, 2005CB221404); 四川大学青年基金(2008119).

有关负载型 Fe 基整体式催化剂的研究不多^[14,15]。

近年来, CeO₂-ZrO₂ 固溶体储氧材料备受关注^[16-18]。研究表明,在 CeO₂-ZrO₂ 固溶体中掺杂 La³⁺, Ba²⁺, Y³⁺, Pr³⁺, Sm³⁺ 或 Nd³⁺ 等离子构成的三组分或四组分储氧材料,具有优良的低温储氧性能以及耐高温高比表面积等特点^[19,20]。CeO₂-ZrO₂ 固溶体作为载体,不仅能高度分散活性组分,还能提高催化剂的活性。Primavera 等^[21]发现, CeO₂-ZrO₂ 可促进 O 向 Pd 的传递,并可抑制 PdO 向 Pd 的转变。Bozo 等^[22]的研究表明, Pt/Ce_{0.67}Zr_{0.33}O₂ 的活性要比 Pt/Al₂O₃ 高得多。但 CeO₂-ZrO₂ 固溶体的高温稳定性差,不能在 1000 °C 以上使用。为了提高 CeO₂-ZrO₂ 复合氧化物的织构稳定性,可加入具有大比表面积的 Al₂O₃ 而制得 CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃ 复合氧化物,该氧化物兼具储氧材料和 Al₂O₃ 的优点,既具有较高的储氧能力,又具有较大的比表面积和较高的抗热老化能力,并且 ZrO₂ 可有效阻止 CeO₂ 和 Al₂O₃ 的相互作用,从而抑制具有破坏作用的 CeAlO₃ 相生成^[23]。近来, Yue 等^[24,25]以改性后的 CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃ 复合氧化物为载体,负载贵金属后制得的催化剂对甲烷燃烧具有较高的催化活性。然而,将非贵金属负载在 CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃ 复合氧化物上用于甲烷催化燃烧的研究不多。

本文以 Ce_xZr_{0.9-x}La_{0.1}O_{1.95}-Al₂O₃ 储氧材料为载体,以 Fe₂O₃ (负载量为 8% 时最佳^[26]) 为活性组分制备了一系列负载型 Fe 基整体式催化剂,考察了其催化甲烷燃烧反应性能,并用 N₂ 吸附-脱附、储氧能力 (OSC) 测定、X 射线衍射 (XRD) 和 H₂ 程序升温还原 (H₂-TPR) 等手段对载体和催化剂进行了表征。

1 实验部分

1.1 储氧材料的制备

首先将计量的碳酸氧锆溶解于适量浓硝酸中,加入化学计量硝酸铈、硝酸镧溶液和一定量 H₂O₂ 后搅拌 1 h,再加入计量的硝酸铝溶液和 20% 聚乙烯醇 (PVA) 溶液。以氨水-碳酸铵混合溶液为沉淀剂,采用并流法进行共沉淀,沉淀完毕后加热搅拌、洗涤、抽滤,加入 40% 聚乙二醇 (PEG) 调浆,于 70 °C 干燥 24 h, 600 °C 焙烧 5 h, 即制得新鲜 Ce_xZr_{0.9-x}La_{0.1}O_{1.95}-Al₂O₃ (x = 0, 0.3, 0.5, 0.7 和 0.9) 样品。用同样的方法制得 CeO₂-Al₂O₃。新鲜样品经 1000 °C 焙烧 5 h, 即制得相应的老化样品。

1.2 催化剂的制备

将新鲜 Ce_xZr_{0.9-x}La_{0.1}O_{1.95}-Al₂O₃ 和 CeO₂-Al₂O₃ 载体粉末分别用一定量的 Fe(NO₃)₃ 溶液 (使 Fe₂O₃ 负载量为 8%) 浸渍,然后于 120 °C 干燥 2 h, 600 °C 焙烧 2 h。然后加入蒸馏水球磨制浆,浆液涂覆在堇青石蜂窝陶瓷 (64 孔/cm², 直径 9 mm, 长度 24 mm) 上。涂覆后的堇青石经 600 °C 焙烧 5 h, 即制得新鲜 Fe/Ce_xZr_{0.9-x}La_{0.1}O_{1.95}-Al₂O₃ 和 Fe/CeO₂-Al₂O₃ 整体式催化剂样品。新鲜样品经 1000 °C 焙烧 5 h, 即制得相应的老化样品。

1.3 催化剂的活性评价

甲烷催化燃烧反应在石英管式连续流固定床反应器中进行。反应气组成为 1% CH₄-4% O₂-95% N₂, 空速为 50 000 h⁻¹。反应物和产物用 GC-2000 II 型气相色谱仪分析 (载气为 H₂, 流量为 50 ml/min), 六通阀脉冲进样, 进样口温度 100 °C, 混合气通过碳 601 分子筛柱 (1 m, 不锈钢) 分离, 柱温为 120 °C, TCD 检测。反应前, 催化剂样品在 600 °C 用 N₂ 吹扫 1 h, 测试温度为 450~800 °C。

1.4 载体和催化剂的表征

样品的比表面积和孔结构在 ZXF-06 型自动吸附仪 (西北化工研究院) 上测定。样品预先在 350 °C 下抽真空处理 1 h, 以高纯 N₂ 为吸附质, 在 -196 °C 下进行测定。样品的储氧量利用氧脉冲吸附技术进行测定。称取 200 mg 样品置于石英管中, 用高纯 H₂ 在 550 °C 还原 45 min, 再用高纯 N₂ 吹扫降温至 200 °C 时, 每隔 5 min 脉冲进 O₂ (流量 20 ml/min), TCD 检测。样品的 XRD 谱采用荷兰 Phillip X'Pert Por MPD 型 X 射线衍射仪测定。激发光源为 Cu K_α 射线 (λ = 0.154 056 nm), 管电压 40 kV, 管电流 40 mA, 石墨弯晶单色器, 闪烁计数器, 扫描范围 2θ = 25°~85°, 步长 0.03°。采用 Jade-6 X 射线数据处理软件进行数据处理。H₂-TPR 测定时, 称取 100 mg 样品置于石英管中。在 600 °C 用 5% O₂-95% N₂ 混合气预处理 45 min, 用 N₂ 吹扫降至室温, 切换成 5% H₂-95% N₂ 混合气, 以 8 °C/min 进行程序升温还原, TCD 检测。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的催化性能

图 1 为新鲜和老化 Fe/Ce_xZr_{0.9-x}La_{0.1}O_{1.95}-Al₂O₃ 催化剂对甲烷燃烧反应的催化活性。由图 1(a) 可见,

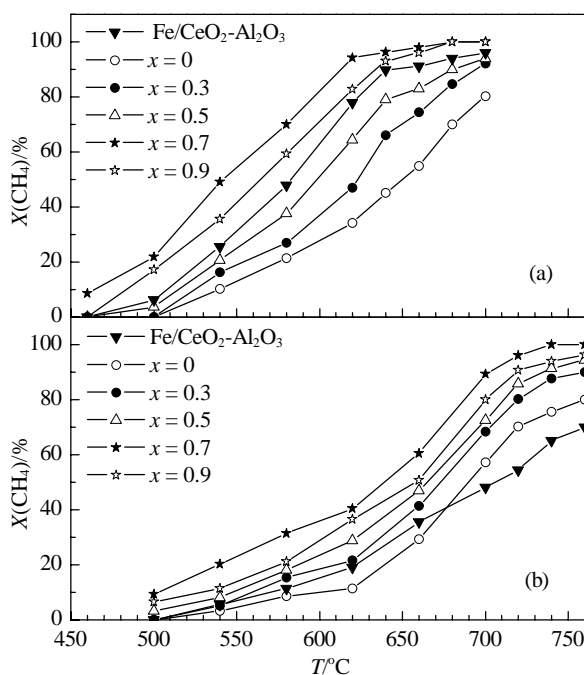


图1 新鲜和老化 $\text{Fe/Ce}_x\text{Zr}_{0.9-x}\text{La}_{0.1}\text{O}_{1.95}\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂对甲烷燃烧反应的催化活性

Fig. 1. Catalytic activity of fresh (a) and aged (b) $\text{Fe/Ce}_x\text{Zr}_{0.9-x}\text{La}_{0.1}\text{O}_{1.95}\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst samples for methane combustion. Reaction conditions: feed 1% CH_4 -4% O_2 -95% N_2 , catalyst 140 g/L, GHSV = 50000 h^{-1} .

当 $x = 0.7$ 时, 催化剂上 CH_4 的起燃温度 (T_{10}) 为 465 $^\circ\text{C}$, T_{50} (CH_4 转化率为 50% 时的温度) 为 542 $^\circ\text{C}$, CH_4 完全转化温度 (T_{90}) 为 615 $^\circ\text{C}$, ΔT (T_{90} 与 T_{10} 之差) 为 150 $^\circ\text{C}$, 表现出最高的催化活性. 新鲜催化剂的活性顺序为 $\text{Fe/Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.2}\text{La}_{0.1}\text{O}_{1.95}\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{Fe/Ce}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{O}_{1.95}\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{Fe/CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{Fe/Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.4}\text{La}_{0.1}\text{O}_{1.95}\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{Fe/Ce}_{0.3}\text{Zr}_{0.6}\text{La}_{0.1}\text{O}_{1.95}\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{Fe/Zr}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{O}_{1.95}\text{-Al}_2\text{O}_3$.

$\text{O}_{1.95}\text{-Al}_2\text{O}_3$.

由图 1(b) 可见, 经 1000 $^\circ\text{C}$ 焙烧 5 h 后, 催化剂活性都有不同程度的降低. 这可能是由于经高温老化后, 原来高度分散在载体表面的 Fe 发生聚积, 造成催化剂活性中心减少, 因而催化剂的活性下降. 还可以看出, 老化后 $x = 0.7$ 的催化剂活性仍最高, T_{10} , T_{50} 和 T_{90} 分别为 500, 638 和 705 $^\circ\text{C}$. 老化催化剂的活性顺序为 $\text{Fe/Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.2}\text{La}_{0.1}\text{O}_{1.95}\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{Fe/Ce}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{O}_{1.95}\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{Fe/Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.4}\text{La}_{0.1}\text{O}_{1.95}\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{Fe/Ce}_{0.3}\text{Zr}_{0.6}\text{La}_{0.1}\text{O}_{1.95}\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{Fe/Zr}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{O}_{1.95}\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{Fe/CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. 比较 $\text{Fe/Ce}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{O}_{1.95}\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Fe/CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂老化前后的活性可见, La_2O_3 的添加改善了催化剂的抗高温老化性能.

还可以看出, 不同 Ce/Zr 比的含 Al 复合氧化物对催化剂的活性影响很大. 这可能是由于适量的 Zr^{4+} 进入 CeO_2 晶格内部, 使晶格中氧迁移的通道增加, 晶格氧离子缺陷增加, 而且形成较为稳定的固溶体, 载体材料稳定的织构性能及良好的可还原性能均能改善催化剂的性能, 适当的配比保证了催化活性和抗老化性能最佳. $\text{Ce}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{O}_{1.95}\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的比表面积和孔体积仅次于 $\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.2}\text{La}_{0.1}\text{O}_{1.95}\text{-Al}_2\text{O}_3$, 因而其负载的 Fe 催化剂活性也较高.

2.2 载体和催化剂的织构性质

表 1 为载体和催化剂老化前后的织构性质和储氧量. 由表可见, 随着 Ce 含量的增加, 新鲜载体样品的比表面积和储氧量均逐渐增加; 老化载体样品的比表面积和储氧量均先增大后减小, 当 $x = 0.7$ 时, 载体的抗老化性能最好, 其比表面积 (99 m^2/g)、孔体积

表1 $\text{Ce}_x\text{Zr}_{0.9-x}\text{La}_{0.1}\text{O}_{1.95}\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体和 $\text{Fe/Ce}_x\text{Zr}_{0.9-x}\text{La}_{0.1}\text{O}_{1.95}\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的织构性质和储氧量

Table 1 Textural properties and oxygen storage capacity (OSC) of the $\text{Ce}_x\text{Zr}_{0.9-x}\text{La}_{0.1}\text{O}_{1.95}\text{-Al}_2\text{O}_3$ support and $\text{Fe/Ce}_x\text{Zr}_{0.9-x}\text{La}_{0.1}\text{O}_{1.95}\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst

Sample	$A_{\text{BET}}/(\text{m}^2/\text{g})$		$V_p/(\text{ml}/\text{g})$		OSC ($\mu\text{mol}/\text{g}$)	
	Fresh	Aged	Fresh	Aged	Fresh	Aged
$\text{Zr}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{O}_{1.95}\text{-Al}_2\text{O}_3$	128	38	0.30	0.24	0	0
$\text{Ce}_{0.3}\text{Zr}_{0.6}\text{La}_{0.1}\text{O}_{1.95}\text{-Al}_2\text{O}_3$	145	56	0.25	0.16	195.8	69.2
$\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.4}\text{La}_{0.1}\text{O}_{1.95}\text{-Al}_2\text{O}_3$	171	84	0.33	0.18	222.4	97.2
$\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.2}\text{La}_{0.1}\text{O}_{1.95}\text{-Al}_2\text{O}_3$	169	99	0.45	0.28	248.9	142.7
$\text{Ce}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{O}_{1.95}\text{-Al}_2\text{O}_3$	174	53	0.41	0.21	363.4	102.2
$\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	195	57	0.35	0.15	456.3	21.1
$\text{Fe/Zr}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{O}_{1.95}\text{-Al}_2\text{O}_3$	108	33	0.22	0.20	176.1	46.8
$\text{Fe/Ce}_{0.3}\text{Zr}_{0.6}\text{La}_{0.1}\text{O}_{1.95}\text{-Al}_2\text{O}_3$	122	48	0.11	0.10	364.6	72.3
$\text{Fe/Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.4}\text{La}_{0.1}\text{O}_{1.95}\text{-Al}_2\text{O}_3$	145	43	0.17	0.11	379.3	120.4
$\text{Fe/Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.2}\text{La}_{0.1}\text{O}_{1.95}\text{-Al}_2\text{O}_3$	147	59	0.29	0.17	489.1	173.2
$\text{Fe/Ce}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{O}_{1.95}\text{-Al}_2\text{O}_3$	149	47	0.25	0.12	583.4	122.5
$\text{Fe/CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	140	17	0.20	0.04	677.8	31.1

(0.28 ml/g) 和储氧量 (142.7 μmol/g) 均最大. 从老化前后载体的比表面积可以看出, CeO₂-Al₂O₃ 和 Zr_{0.9}La_{0.1}O_{1.95}-Al₂O₃ 的抗老化能力最差. 而 $x=0.7$ 时, CeZrLaAlO 固溶体的织构性能及热稳定性最高.

由表 1 还可以看出, 在 Ce_xZr_{0.9-x}La_{0.1}O_{1.95}-Al₂O₃ 载体上浸渍 Fe 后, 储氧量明显增加. 这可能是由于 Fe 的引入增加了载体中的氧空穴, 从而进一步提高了储氧材料的氧化性能和储氧能力^[27]. 同时, 在储氧量的测定中, 样品用高纯 H₂ 在 550 °C 还原 45 min, 氧化铁被还原成铁, 而铁在储氧量的测定中又被氧化成氧化铁, 因此储氧量测定值偏大. 还可以看出, 催化剂储氧量随 Ce 含量的变化规律与载体相一致, 即随着 Ce 含量的增加, 新鲜催化剂的储氧量均逐渐增加; 老化样品的储氧量先增加后减少. 结合图 1 可知, 催化剂的储氧量多, 其催化活性也较高. 由表 1 可见, 当 $x=0.7$ 时, 新鲜催化剂的孔体积最大 (0.29 ml/g), 老化后为 0.17 ml/g, 老化后其储氧量也最大 (为 173.2 μmol/g). 这说明此催化剂具有最好的织构性质和储氧性能, 因而催化活性最高. Fe/CeO₂-Al₂O₃ 老化后的比表面积降幅最大, 不利于活性组分的分散, 导致其活性中心减少, 因此其活性最低.

2.3 催化剂的物相

图 2 为各催化剂老化前后的 XRD 谱. 由图 2(a) 可见, 当 $x=0.3, 0.5$ 和 0.7 时, 新鲜样品均形成了铈锆固溶体, 没有 Al₂O₃ 或其他衍射峰出现, 表明 Al₂O₃ 和 镧助剂很好地分散在 CeO₂-ZrO₂ 晶格中, 形成了均匀的固溶体 (也可能是形成了细小的颗粒, 不能被 XRD 检测出来^[28]). 还可以看出, 随着 Ce 含量的增加, CeO₂(111) 面衍射峰 ($2\theta \approx 30^\circ$) 向低角度位移. 这可能是由于 Ce 原子的半径 (0.097 nm) 比 Zr 原子的半径 (0.084 nm) 大, 导致晶格参数变大, 衍射峰向低角度位移.

由图 2(b) 可见, 样品经 1000 °C 老化 5 h 后, 各物相衍射峰变得尖锐, 表明样品晶粒长大. 还可以看出, 当 $x=0.5$ 或 0.7 时形成了均一的固溶体, 并且在高温老化过程中未出现物相分离, 具有优异的高温稳定性. 这与老化前后样品织构性质的测定结果一致. 同时, 老化前这两个催化剂的衍射峰宽而弥散, 老化后衍射峰仍较宽. 这说明共沉淀法制备的催化剂晶粒较小并具有良好的抗老化性能. 当 $x=0.3$ 时, 催化剂出现分相, 说明其抗老化能力差, 所以其活性

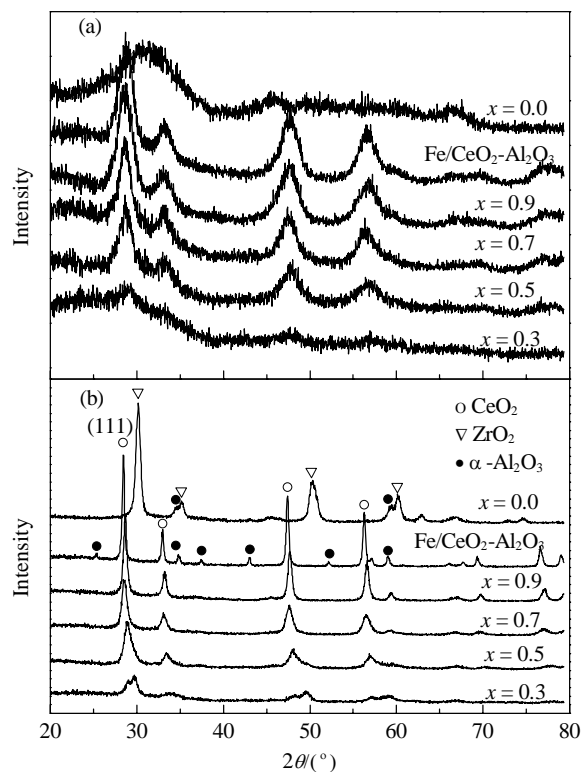


图 2 新鲜和老化 Fe/Ce_xZr_{0.9-x}La_{0.1}O_{1.95}-Al₂O₃ 催化剂的 XRD 谱

Fig. 2. XRD patterns of fresh (a) and aged (b) Fe/Ce_xZr_{0.9-x}La_{0.1}O_{1.95}-Al₂O₃ catalyst samples.

较低. Fe/Zr_{0.9}La_{0.1}O_{1.95}-Al₂O₃ 和 Fe/CeO₂-Al₂O₃ 催化剂老化后出现了 α-Al₂O₃ 峰, 表明催化剂抗老化能力较差, 因而其活性较低.

2.4 催化剂的还原性能

图 3 为各催化剂老化前后的 H₂-TPR 谱. 图中 γ 峰为 Fe³⁺ → Fe²⁺ 的还原^[29], α 峰为表面 Ce⁴⁺ 的还原, β 峰为体相 Ce⁴⁺ 的还原^[30]. 由图 3(a) 可见, 随着 Ce 含量的增加, 新鲜催化剂表面和体相中 Ce⁴⁺ 的还原峰面积逐渐增大, 与催化剂储氧量大小顺序一致. 新鲜催化剂的 α 与 γ 还原峰相重叠, 因而 Ce_xZr_{0.9-x}La_{0.1}O_{1.95}-Al₂O₃ 载体的强储放氧能力有效地提高了相应催化剂催化甲烷燃烧性能. 由图 3(b) 可见, 在 1000 °C 老化 5 h 后, 各催化剂样品还原峰都向高温方向有所移动, 还原峰面积有所减小. 这与催化剂储氧量大小一致, 因而老化催化剂上甲烷起燃温度和完全转化温度均有所提高. 其中 Fe/CeO₂-Al₂O₃ 催化剂还原峰面积减幅最大, 还原峰温最高, 难以被还原, 所以活性最低; 而当 $x=0.7$ 时, 催化剂的还原峰温最低, 最易被还原, 因此其活性最高.

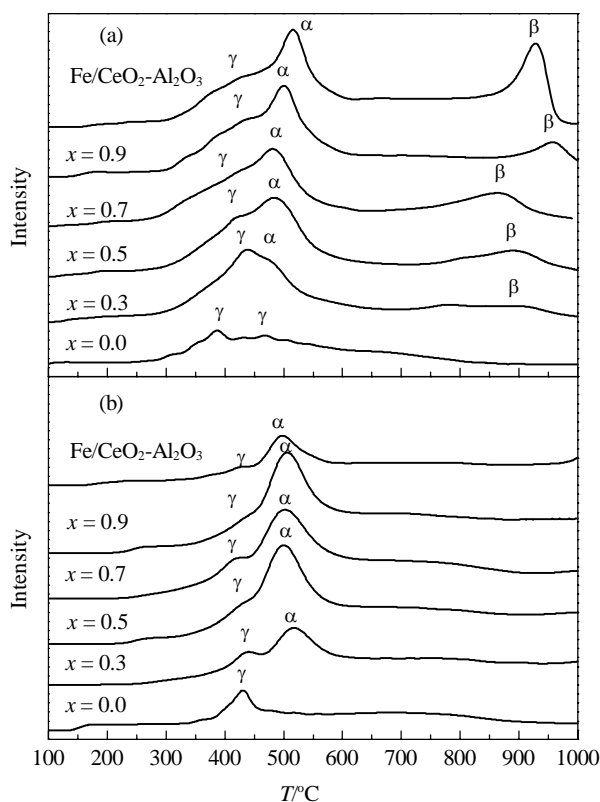


图 3 新鲜和老化 $\text{Fe/Ce}_x\text{Zr}_{0.90-x}\text{La}_{0.1}\text{O}_{1.95}\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 H_2 -TPR 谱

Fig. 3. H_2 -TPR profiles of fresh (a) and aged (b) $\text{Fe/Ce}_x\text{Zr}_{0.9-x}\text{-La}_{0.1}\text{O}_{1.95}\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst samples.

3 结论

采用共沉淀法制备的 $\text{Ce}_x\text{Zr}_{0.9-x}\text{La}_{0.1}\text{O}_{1.95}\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($x=0.5, 0.7$ 或 0.9) 材料既具有较高的储氧能力, 又具有较大的比表面积和较高的抗热老化能力. 以其为载体可以很好地分散活性组分 Fe, 抑制 Fe 的烧结. La_2O_3 的加入可以提高载体的抗老化能力, 从而提高催化剂活性. $\text{Fe/Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.2}\text{La}_{0.1}\text{O}_{1.95}\text{-Al}_2\text{O}_3$ 整体式催化剂具有最优的催化性能和较高的热稳定性.

参 考 文 献

- Gélin P, Primet M. *Appl Catal B*, 2002, **39**: 1
- Choudhary T V, Banerjee S, Choudhary V R. *Appl Catal A*, 2002, **234**: 1
- Hasan M A, Zaki M I, Pasupulety L, Kumari K. *Appl Catal A*, 1999, **181**: 171
- 张晓玉, 刘志敏, 魏振玲, 杜小春, 龚茂初, 陈耀强. 催化学报 (Zhang X Y, Liu Zh M, Wei Zh L, Du X Ch, Gong M Ch, Chen Y Q. *Chin J Catal*), 2006, **27**: 823

- Ren X G, Zheng J D, Song Y J, Liu P. *Catal Commun*, 2008, **9**: 807
- Kobayashi T, Guilhaume N, Miki J, Kitamura N, Haruta M. *Catal Today*, 1996, **32**: 171
- McCarty Jon G, Gusman M, Lowe D M, Hildenbrand D L, Lau K N. *Catal Today*, 1999, **47**: 5
- Petrović S, Terlecki-Baričević A, Karanović Lj, Kirilov-Stefanov P, Zdujić M, Dondur V, Paneva D, Mitov I, Rakić V. *Appl Catal B*, 2008, **79**: 186
- Tian T F, Zhan M Ch, Wang W D, Chen Ch Sh. *Catal Commun*, 2009, **10**: 513
- Artizzu-Duart P, Millet J M, Guilhaume N, Garbowski E, Primet M. *Catal Today*, 2000, **59**: 163
- Yin F X, Ji Sh F, Wu P Y, Zhao F Zh, Li Ch Y. *J Mol Catal A*, 2008, **294**: 27
- Yue B H, Zhou R X, Wang Y J, Zheng X M. *Appl Surf Sci*, 2006, **252**: 5820
- Kucharczyk B, Tylus W. *Catal Today*, 2008, **137**: 324
- 李丽娜, 陈耀强, 龚茂初, 向云. 高等学校化学学报 (Li L N, Chen Y Q, Gong M Ch, Xiang Y. *Chem J Chin Univ*), 2003, **24**: 2235
- 陈清泉, 张丽娟, 陈耀强, 王敏, 龚茂初. 高等学校化学学报 (Chen Q Q, Zhang L J, Chen Y Q, Wang M, Gong M Ch. *Chem J Chin Univ*), 2005, **26**: 1704
- Suhonen S, Valden M, Hietikko M, Laitinen R, Savimäki A, Härkönen M. *Appl Catal A*, 2001, **218**: 151
- Wang H R, Chen Y Q, Zhang Q L, Zhu Q Ch, Gong M Ch, Zhao M. *J Nat Gas Chem*, 2009, **18**: 211
- Specchia S, Finocchio E, Busca G, Saracco G, Specchia V. *Catal Today*, 2009, **143**: 86
- Turko G A, Ivanova A S, Plyasova L M, Litvak G S, Rogov V A. *Kinet Catal*, 2005, **46**: 884
- Lü J D, Wang L, Lei D, Guo H X, Kuma R V. *J Alloys Compounds*, 2009, **467**: 376
- Primavera A, Trovarelli A, de Leitenburg C, Dolcetti G, Llorca J. *Stud Surf Sci Catal*, 1998, **119**: 87
- Bozo C, Guilhaume N, Garbowski E, Primet M. *Catal Today*, 2000, **59**: 33
- Kakuta N, Ikawa S, Eguchi T, Murakami K, Ohkita H, Mizushima T. *J Alloys Compounds*, 2006, **408-412**: 1078
- Yue B H, Zhou R X, Zheng X M, Lu W C. *Mater Chem Phys*, 2009, **114**: 722
- Yue B H, Zhou R X, Zheng X M, Lu W C. *Fuel Process Technol*, 2008, **89**: 728
- Liu Zh M, Chen Y Q, Zhong J B, Wang J L, Yan Sh H, Gong M Ch. *J Rare Earths*, 2007, **25**: 585
- Moro-Oka Y, Ueda W. *Adv Catal*, 1994, **40**: 233
- Wang J, Wen J, Shen M Q. *J Phys Chem C*, 2008, **112**: 5113
- Scirè S, Minicò S, Crisafulli C, Galvagno S. *Catal Commun*, 2001, **2**: 229
- Jen H W, Graham G W, Chun W, McCabe R W, Cuif J P, Deutsch S E, Touret O. *Catal Today*, 1999, **50**: 309