DOI: 10.14159/j.cnki.0441-3776.1997.11.007

研究快报

ThO_2-$REO_{1.5}$复合氧化物体系的甲烷催化燃烧性能

陈笃慧 杨乐夫 蔡俊修
(厦门大学化学系 固体表面物理化学国家重点实验室 361005)

有效利用现有的能源资源,并对周围环境进行妥善的保护是当前的重大课题,因而发电厂及其他工业过程中的高效、低污染的催化燃烧技术特别受到关注[1]。Pt, Pd等是这个领域的传统催化剂,80年代后,非贵金属的钙钛矿型氧化物材料迅速取得进展,这是由于该化合物具备了可调节的氧离子缺位,以及由此而产生的活化氧的能力[2]。按照类似的推论,具有氧离子结构缺陷的萤石型化合物,应该是更加优异的催化燃烧活性材料,最近被广泛研究的 CeO_2-ZrO_2体系就属于这类催化剂[3]。我们发现 ThO_2基的萤石型化合物也表现出促进甲烷完全燃烧的良好性能。

1 实验

以共沉淀法制备 ThO_2-$REO_{1.5}$样品:共同滴加 $(NH_4)_2CO_3$和金属离子混盐溶液,得到均匀的 Th^{4+}、RE^{3+}混合碱式碳酸盐前体,干燥后于 1023K下灼烧。作为参比的 $LaCoO_3$样品按文献[4]制备。取灼烧后的 40~60目样品 0.2ml,在固定床石英管微型反应器中进行甲烷催化燃烧活性的测定(反应气的体积组成为 CH_4:O_2:N_2= 2:8:90);样品的比表面采用 77K下 N_2吸附的 BET方法测量;XRD相分析在 Rigaku Max-II/D型粉末 X射线衍射仪上进行;并在 Dilor LABRAM I型共焦显微拉曼系统上测定样品的 Raman光谱。

2 结果与讨论

各催化剂体系的活性评价结果列于表 1,从中可以看出 ThO_2基复合氧化物体系的起燃温度接近于钙钛矿型的 $LaCoO_3$,且活性随温度增长迅速,除 ThO_2-$GdO_{1.5}$外,其余 ThO_2-$REO_{1.5}$样品在 873K左右均可使甲烷燃烧完全,T_{90}比 $LaCoO_3$降低约 100K。Seiyama认为:钙钛矿型复氧化物的

表 1 不同催化剂体系的甲烷燃烧性能比较

催化剂	T_{10}/K		T_{50}/K		T_{90}/K		堆密度	比表面
	I	II	I	II	I	II	/g·ml^{-1}	/m^2·g^{-1}
ThO_2-$LaO_{1.5}$	703	773	733	795	748	842	1.75	24.4
ThO_2-$CeO_{1.5}$	754	776	781	840	795	892	1.9	22.5
ThO_2-$NdO_{1.5}$	694	756	755	826	770	870	1.6	20.3
ThO_2-$SmO_{1.5}$	736	760	760	796	773	836	1.8	21.4
ThO_2-$GdO_{1.5}$	778	853	885	983	944	–	2.5	15.2
$LaCoO_3$	743	853	803	886	898	1005	1.7	7.4

* I. GHSV= $5\times10^4h^{-1}$ II. GHSV= $1\times10^5h^{-1}$ T_{10}、T_{50}、T_{90}分别对应甲烷转化率为 10%、50%、90%时的反应温度

福建省自然科学基金资助项目
1997-06-01收稿, 1997-07-25修回
?1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.n

高温催化活性主要靠过渡金属离子的氧化还原来维持,该过程需很高的活化能,所以催化活性随温度增长缓慢[2]。而在 ThO_2–$REO_{1.5}$体系中不含过渡金属,其活性随温度快速增长的特点也显示出不同于钙钛矿型催化剂的活化机制。下面利用几种测试技术对它进行分析。

ThO_2–$REO_{1.5}$样品的 XRD谱图全部呈现萤石型结构衍射特征。基于电荷平衡的考虑,RE^{3+} 在 ThO_2 晶格中的掺杂将会产生一定的阴离子缺陷,这种缺陷结构为氧分子提供了合适的吸附位置,而且 ThO_2 基固溶体良好的阴离子传导能力可以使活化后的氧离子迅速扩散至反应位置,并将体相的缺陷扩散至表面,以维持表面吸附位的浓度。从样品的 Raman光谱 (图 1)可以看出,随着 $|R_{Th^{4+}} - R_{RE^{3+}}|$ 的增大,位于 570cm^{-1}的晶格变形振动加强,而 466cm^{-1}的 F_{2g}振动被削弱,表明 RE^{3+} 的掺杂造成了一定程度的晶格畸变,晶体逐渐丧失其立方面心对称性。当 $|R_{Th^{4+}} - R_{Gd^{3+}}| = 0.0082$nm时,晶格变形严重,样品的堆密度急剧增大 (这样的变化没有表现在 XRD信号中,这是氧元素对 X射线的散射系数很小造成的)。ThO_2–$GdO_{1.5}$样品的 T_{90}比其它 ThO_2–$REO_{1.5}$样品高出 100K,表明 ThO_2–$LnO_{1.5}$的结构畸变明显地影响着它们的催化燃烧活性,还有,ThO_2–$CeO_{1.5}$具有最强的属于 F_{2g}的 466cm^{-1}振动 Raman谱,这是制备过程中的大量 Ce^{3+} 被氧化成为 Ce^{4+} 的结果,该化合物的氧离子缺陷浓度减少了,但却未对燃烧活性产生明显的不利影响。

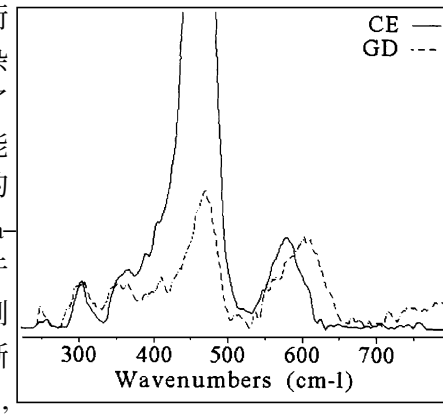

图 1　ThO_2–$CeO_{1.5}$和 ThO_2–$GdO_{1.5}$ 固溶体的 Raman光谱

综上所述,与传统的钙钛矿型复氧化物催化剂比较,缺陷萤石型结构的 ThO_2–$REO_{1.5}$复合氧化物固溶体是一类具有更高活性的甲烷燃烧催化剂体系。它的催化性能与掺杂所生成的阴离子缺陷有关,而固溶体所具有的面心立方结构则是维持其良好催化活性的先决条件。

参　考　文　献

1　Casumano J A. Role of catalysis in achieving environmentally sustainable growth in the 21st century. Appl. Catal. A, 1994, 113: 181~ 192

2　Seiyama T. Total oxidation of hydrocarbons on perovskite oxides. Catal. Rev., 1992, 34(4): 281~ 300

3　Formasiero P, Balducci G et al. Modification of the redox behaviour of CeO_2 induced by structural doping with ZrO_2 J. Catal., 1996, 164 173~ 183

4　Tascon J M D, Mendioroz S et al. Preparation, characterization and catalytic properties of LaMeO$_3$ oxides. Z Phys. Chem. N. F., 1981, 124 109~ 127

2羟基–5仲辛基–二苯甲酮肟与 P_{204}对钯的协同萃取

董彦杰　刘建宁
(庆阳师范高等专科学校　西峰　745000)

P_{204}单独萃取金属离子研究较多[1~3],P_{204}与螯合萃取剂 N_{510}的协萃体系报道较少,只研究过金

1996-12-31收稿, 1997-04-20修回

?1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.n