

## 科研与开发

# Ru<sub>1</sub>La<sub>x</sub>O<sub>δ</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂上 CO 选择性氧化去除性能及焙烧温度的影响

陈喜蓉<sup>1</sup>,董新法<sup>1</sup>,邹汉波<sup>2</sup>,陈胜洲<sup>2</sup>,林维明<sup>1,2</sup>

(1.华南理工大学化工与能源学院,广东 广州 510641;

2.广州大学化学与化工学院,广东 广州 510091)

**摘要:**采用共浸渍法制备了一系列 Ru<sub>1</sub>La<sub>x</sub>O<sub>δ</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合氧化物催化剂,考察了 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的加入量、焙烧温度对 CO 选择性氧化反应性能的影响。添加 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 Ru<sub>1</sub>La<sub>10</sub>O<sub>δ</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂在 110~170℃ 时能达到 99% 以上的 CO 转化率,选择性相对较高;钨的加入提高了催化剂的热稳定性。在 500℃ 以前焙烧的晶粒大小变化不大,但是焙烧温度达到了 600℃ 后,晶粒明显长大,催化剂活性也随之下降。

**关键词:** Ru 催化剂; CO 选择性氧化; La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 焙烧温度

中图分类号: O643

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2008)03-0040-04

## Study on selective CO oxidation in hydrogen-rich gas and effect of calcined temperature on Ru<sub>1</sub>La<sub>x</sub>O<sub>δ</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts

CHEN Xi-rong<sup>1</sup>, DONG Xin-fa<sup>1</sup>, ZOU Han-bo<sup>2</sup>, CHEN Sheng-zhou<sup>2</sup>, LIN Wei-ming<sup>1,2</sup>

(1. School of Chemical and Energy Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangzhou University, Guangzhou 510091, China)

**Abstract:** Ru<sub>1</sub>La<sub>x</sub>O<sub>δ</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts modified with La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> are prepared via incipient co-impregnation method, and the preferential oxidation of CO in the hydrogen-rich gas has been examined over the catalysts. The effects of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> loading and different calcined temperatures on the structure and performance of Ru<sub>1</sub>La<sub>x</sub>O<sub>δ</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> are studied. Results show that higher CO conversion (>99%) and selectivity in wider temperature range(110-170℃) can be obtained after the appropriate quantity of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is added to Ru/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> can improve the thermal stability of the catalysts. No obvious change is found in particle's size after the catalysts are calcined below 500℃, but after calcined at 600℃, the catalysts' pore size will increase with activity falling down.

**Key words:** ruthenium catalysts; selective CO oxidation; lanthanum oxide; calcined temperature

通过甲醇重整为燃料电池提供氢源是目前最有可能用于燃料电池电动车供氢的方法之一,然而因甲醇重整制得的富氢气体含 0.5%~2.0% 体积分数的 CO,其对燃料电池的 Pt 电极有毒化作用<sup>[1]</sup>,而将其降至 10<sup>-6</sup> 数量级以下是目前迫切需要解决的问题。目前 CO 的选择性氧化反应是富氢气体中微量 CO 净化研究领域的热点,用于该反应的催化剂主要有贵金属催化剂(如 Pt、Au 和 Rh 等)<sup>[2-5,7]</sup> 和非贵金属催化剂(如 Cu、CoO、CuO 等)<sup>[6-8]</sup>。铂族贵金属催化剂上富氢气体中 CO 选择性氧化中活性很高,性能比较稳定,且铂族金属上选择性氧化

(PROX)反应温度通常在 373~473 K,与水煤气变换(WGS)反应温度和聚合物电解燃料电池(PEFC)反应堆工作温度的区间相当。常压下钌基催化剂(尤其是 Ru/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)表现出更好的 CO 氧化活性,具有比 Pt/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 更好的 CO 去除性能<sup>[1,9]</sup>。钌催化具有三大优势:具有更低的反应活性温度,大空速下(120 L·g<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>)单步反应能完全消除 CO;同时具有更宽的反应活性温度区间<sup>[10]</sup>。笔者研究了不同 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加量以及焙烧温度对钌基催化剂活性的影响问题,并对催化剂的表面物相和形貌等进行了分析。

收稿日期: 2007-11-26

基金项目: 国家自然科学基金(20576023)和广东省自然科学基金(06025660)资助项目

作者简介: 陈喜蓉(1979-),女,博士生;林维明(1942-),男,博士,教授,博士生导师,主要研究方向为氢能源与技术、燃料电池电催化、新型催化剂等,通讯联系人,020-85517627, wmlin@gzhu.edu.cn。

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备和表征

采用共浸渍法制备一系列  $\text{Ru}_1\text{La}_x\text{Al}_9\text{O}$  ( $x$  为 La 的掺杂量,以  $\text{La}_2\text{O}_3$  占催化剂总质量百分含量计,下同) 催化剂,将三氯化钌、硝酸镧等金属盐按一定浓度配成混合溶液,称取一定量的  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (40 ~ 60 目),在常温下进行等体积浸渍过夜,在  $110^\circ\text{C}$  下烘干 12 h,并于空气气氛中进行焙烧,降至室温取出待用。

用 XD-3 射线衍射仪(北京普析)对催化剂进行了 XRD 检测。程序升温还原 ( $\text{H}_2\text{-TPR}$ ) 实验在 TP5000 多功能吸附仪(天津先权仪器公司)上进行。采用德国 LEO 公司的 LEO-1530VP 型场发射扫描电镜(SEM)研究反应前后催化剂样品的形貌变化。

### 1.2 催化剂的活性评价

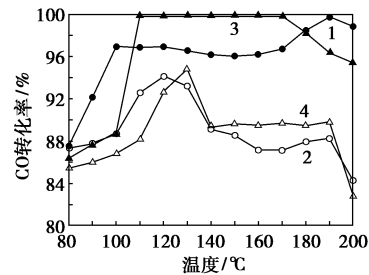
催化剂活性评价在固定床石英反应器(内径 7 mm)中进行,催化剂的装填量为 500 mg,反应前样品先在  $300^\circ\text{C}$  下 20%  $\text{H}_2/\text{N}_2$  (50 mL/min) 中预处理 2 h。催化剂的性能通过 CO 的转化率 ( $X_{\text{CO}}$ ) 和选择性 ( $S_{\text{CO}}$ ) 来评价,由于反应前后  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2$  含量较高,其变化相对较小,故催化剂的转化率和选择性用 CO 和  $\text{O}_2$  的含量改变来计算。

## 2 结果与讨论

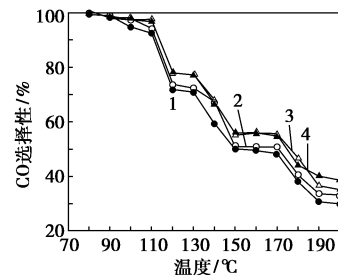
### 2.1 La 含量对催化剂性能的影响

研究发现,  $\text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  中掺杂各类金属氧化物后,以  $\text{Ru}_1\text{La}_x\text{O}_8/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂的 CO 选择性氧化的活性较高,其中添加  $\text{La}_2\text{O}_3$  对催化剂性能的影响见图 1 所示。在低温段  $\text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂的活性比  $\text{Ru}_1\text{La}_x\text{O}_8/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂高,当反应温度高于  $110^\circ\text{C}$  时,CO 的转化率迅速升高,并在  $140^\circ\text{C}$  时达到最高值,为 99.9%,但 CO 的选择性却随温度的升高而下降,特别在温度高于  $140^\circ\text{C}$  时,CO 的选择性下降明显,说明此时更多的氢气参与了氧化反应。还可看出,向  $\text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂添加  $\text{La}_2\text{O}_3$  后,CO 选择性氧化的活性和选择性有较大的改变,其中以  $\text{Ru}_1\text{La}_{10}\text{O}_8/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂性能最好,在较大的温度区间( $110 \sim 170^\circ\text{C}$ ),CO 转化率均能保持 99% 以上,CO 的出口浓度小于  $100 \mu\text{L/L}$ ,满足了燃料电池对富氢气体中 CO 浓度的要求;而未添加  $\text{La}_2\text{O}_3$  的催化剂在温度超过  $180^\circ\text{C}$  时,催化剂的活性增大,且在  $190^\circ\text{C}$  达到最高 99.67%。 $\text{La}_2\text{O}_3$  的添加使得催化剂活性温度降低,且扩展了活性温度区间。 $\text{Ru}_1\text{La}_5\text{O}_8/$

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{Ru}_1\text{La}_{15}\text{O}_8/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂上 CO 的最高转化率分别为 96.9% 和 94.8%,此时 CO 的出口浓度过高,均不能满足燃料电池工作的需要。



(a) CO 转化率



(b) CO 选择性

1— $\text{Ru}_1\text{Al}$ ; 2— $\text{Ru}_1\text{La}_5\text{Al}$ ; 3— $\text{Ru}_1\text{La}_{10}\text{Al}$ ; 4— $\text{Ru}_1\text{La}_{15}\text{Al}$

图 1 不同  $\text{La}_2\text{O}_3$  掺杂  $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$  上 CO 选择性氧化性能

从图 1 中还可以看出,添加  $\text{La}_2\text{O}_3$  的  $\text{Ru}_1\text{La}_x\text{O}_8/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂的选择性的变化趋势与  $\text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂相似,由于反应存在氢气的竞争氧化反应,从  $120^\circ\text{C}$  开始催化剂的选择性开始有所下降,随着温度升高,氢气竞争氧化能力加强,导致 CO 氧化系选择性下降。温度超过  $180^\circ\text{C}$  后,氢气竞争氧化能力进一步加强,CO 氧化选择性降低更为显著。

### 2.2 焙烧温度的影响

焙烧温度的控制极其重要,温度过低,时间过短,形成不了活性相;温度过高,时间过长,又会造成烧结,甚至破坏活性相。图 2 为不同焙烧温度对  $\text{Ru}_1\text{La}_{10}\text{O}_8/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂性能的影响。可知焙烧温度为  $400^\circ\text{C}$  和  $500^\circ\text{C}$  制备的催化剂性能相差不大。而在  $300^\circ\text{C}$  下催化剂的活性较差,这可能是由于焙烧温度较低,致使催化剂不能形成适合于催化剂反应的结构而不利于反应的进行,或者催化剂上活性相尚未生成。而焙烧温度在  $600^\circ\text{C}$  后,催化剂的活性明显下降,仅在  $130^\circ\text{C}$  达到最大的转化率为 98.72%,尚不能将 CO 浓度降到需要值。可能是催化剂在焙烧过程中发生烧结,致使催化剂活性下降。

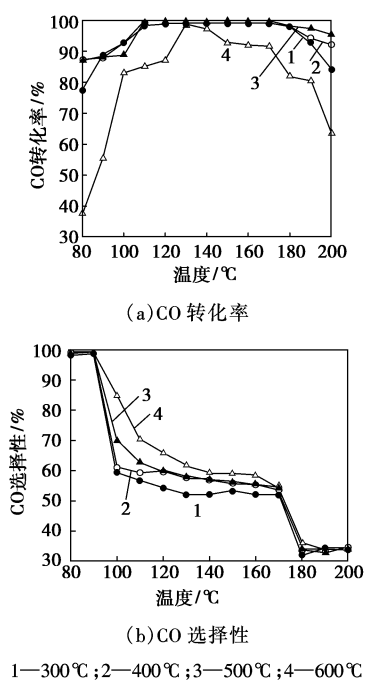


图 2 不同焙烧温度对  $\text{Ru}_1\text{La}_{10}\text{O}_8/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂性能的影响

不同焙烧温度的  $\text{Ru}_1\text{La}_{10}\text{O}_8/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂的  $\text{H}_2\text{-TPR}$  谱图显示, 300、400、500℃ 下焙烧的催化剂  $\text{H}_2\text{-TPR}$  曲线出现 2 个明显吸附峰, 低温吸附峰分别为 154、155、158℃, 此即为载体表面上分散的  $\text{RuO}_x$ <sup>[11]</sup> 的还原峰, 三者高温峰分别为 252、283、290℃, 高温还原峰主要为  $\text{RuO}_2$ <sup>[12]</sup> 的还原峰, 随着温度的升高,  $\text{RuO}_2$  的还原峰宽化。而 600℃ 下焙烧的催化剂仅在 332℃ 出现一个峰, 低温吸附峰消失, 高温吸附峰为严重宽化。这说明在焙烧过程中金属与载体发生相互作用, 较高温度的焙烧使催化剂难于还原。同时在低温下焙烧, 催化剂上钌活性物种在载体表面以高度覆盖度的状态存在, 随着温度的升高这钌活性组分逐渐从载体表面析出, 催化剂上活性组分覆盖度降低, 表面积减少, 且高温焙烧下催化剂表面可能发生团聚或烧结,  $\text{La}_2\text{O}_3$  以晶簇或较大粒径的形态出现, 覆盖在载体表面进一步降低催化剂表面钌分散度, 不利于活性物种在载体表面的均匀分散, 由此造成催化剂活性下降。

不同焙烧条件下的  $\text{Ru}_1\text{La}_{10}\text{O}_8/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  复合氧化物催化剂的 XRD 谱图如图 3 所示。在所有催化剂上,  $2\theta$  为 37.4°、46.0°、67.0° 位置显示为六方晶系  $\text{Al}_2\text{O}_3$  特征谱图, 对照标准谱图发现  $\text{Al}_2\text{O}_3$  为  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 在催化剂上  $2\theta$  为 28.0°、35.07°、54.44° 位置为四方晶系  $\text{RuO}_2$  的特征衍射峰。在 300、400、500℃ 温

度焙烧时, 所得的  $\text{Ru}_1\text{La}_{10}\text{O}_8/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  谱图中在 14.78°、48.87° 位置有明显  $\text{La}_2\text{O}_3$ , 而在 600℃ 焙烧的催化剂在 14.78° 位置未见明显  $\text{La}_2\text{O}_3$  峰。同时由图可知, 400、500℃ 温度焙烧所制得的  $\text{Ru}_1\text{La}_{10}\text{O}_8/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂上 XRD 谱图基本相似, 在 500℃ 以前焙烧的粒径变化不大, 这可能由于活性组分吸附在载体表面上, 结合比较稳定, 在干燥过程中不会发生溶质的迁移。600℃ 焙烧温度下, 催化剂粒径变大, 表面分散度下降。可能是因为由于高温下  $\text{La}_2\text{O}_3$  在载体表面的不是单纯以氧化物的形式存在, 而是以各种形式的合金方式存在着, 或者存在一定程度的烧结, 堵塞了活性位, 使得催化剂活性组分在载体表面的分散度下降, 因而催化剂活性降低。

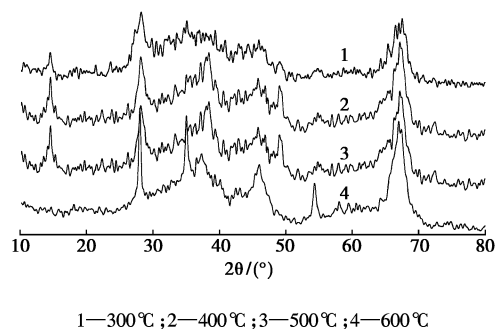


图 3 不同焙烧温度下  $\text{Ru}_1\text{La}_{10}\text{O}_8/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  的 XRD

### 2.3 催化剂稳定性的考察及表面形貌

由前分析, 140℃ 时  $\text{Ru}_1\text{La}_{10}\text{O}_8/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂具有较高的催化性能。考察了 140℃ 时催化剂的稳定性, 得到良好结果: 在开始反应的 20 h 以内, 催化剂上 CO 转化率在 99.8% 以上, 随着时间的推移, 催化剂活性略有下降之后继续维持稳定在 99.3% 以上的高活性; 在反应 50 h 后催化剂的选择性仍维持在 66% 以上, 但是随着时间的推移, CO 的选择性有所下降; 当反应进行到 100 h 后, 选择性下降至 50.83%。

图 4 为新鲜和失活的  $\text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{Ru}_1\text{La}_{10}\text{O}_8/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂的 SEM 谱图。新鲜的  $\text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂呈大小相近, 分布均匀的类型球状颗粒, 失活后的催化剂颗粒形状相似, 不过尺寸与新鲜催化剂相比有显著的增大, 颗粒间有一定程度的团聚。添加  $\text{La}_2\text{O}_3$  后的  $\text{Ru}_1\text{La}_{10}/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂出现许多絮状晶体, 催化剂的结晶度极低, 晶粒很细。失活后的催化剂颗粒也有不同程度的长大, 不过其团聚的程度相对较轻, 形状并没有发生较大的变化。可知  $\text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  中添加  $\text{La}_2\text{O}_3$  不仅能降低催化剂的结晶度,

减小颗粒度,同时使得催化剂的聚结方式也有所改变,进而提高了催化剂的抗烧结能力。

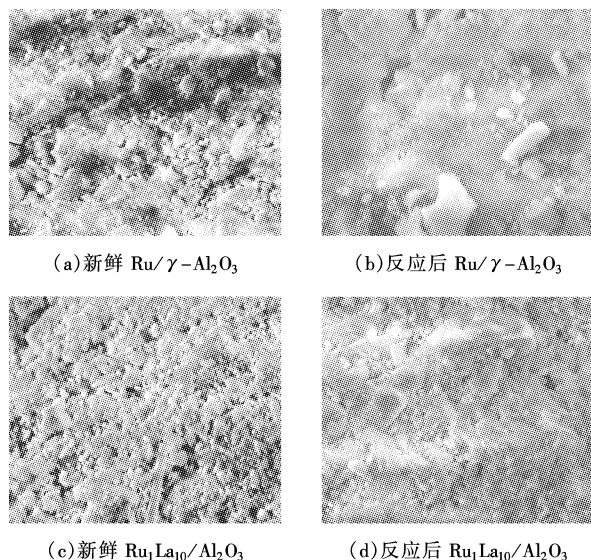


图4  $\text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ru}_1\text{La}_{10}/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂的 SEM 图(放大 2000 倍)

### 3 结语

$\text{Ru}_1\text{La}_{10}\text{O}_8/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  复合氧化物催化剂有较好的 CO 选择性氧化活性,在 110 ~ 170℃ 时,该催化剂的 CO 转化率均在 99% 以上,而且催化剂的选择性相对较高。焙烧是催化剂制备的关键步骤,焙烧温度对  $\text{Ru}_1\text{La}_{10}\text{O}_8/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂的活性和选择性有较大影响。制得的催化剂往往要经过高温焙烧活化,才能使得催化剂处于活泼状态,在 500℃ 以前焙烧的粒径变化不大,这可能由于活性组分吸附在载体表面上,结合比较稳定,在干燥过程中不会发生溶质的迁移,受焙烧还原条件也较少的缘故。但是焙烧温度达到了 600℃ 后,晶粒长大催化剂活性也随之下降。通过对  $\text{Ru}_1\text{La}_{10}\text{O}_8/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂热稳定性可以看到,适量  $\text{La}_2\text{O}_3$  的加入能够提高催化剂

的热稳定性。

### 参考文献

- [1] Oh S H E, Sinkevitch R M. Carbon monoxide removal from hydrogen-rich fuel cell feed streams by selective catalytic oxidation[J]. Catal Rev, 2001, 43(1/2): 56 - 70.
- [2] Schubert M M, Plzak V, Garche J, et al. Activity, selectivity and long-term stability of different metal oxide support gold catalysts for the preferential CO oxidation[J]. Catal Letters, 2001, 76(324): 143 - 150.
- [3] Avgouropoulos G, Ioannides T, Papadopoulou C, et al. A comparative study of Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , Au/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  and CuO-CeO<sub>2</sub> catalysts for the selective oxidation of carbon monoxide in excess hydrogen[J]. Catal Today, 2002, 75: 157 - 167.
- [4] Snytnikov P V, Sobyanyin V A, Belyaev V D, et al. Selective oxidation of carbon monoxide in excess hydrogen over Pt-, Ru- and Pd-supported catalysts[J]. Appl Catal A, 2003, 239: 149 - 156.
- [5] Tanaka H, Ichilto S, Kameoka S, et al. Promoting effect of potassium in selective oxidation of CO in hydrogen-rich stream on Rh catalysts[J]. Catal Commun, 2003(4): 1 - 4.
- [6] Chen Y Z, Liaw B J, Huang C W. Selective oxidation of CO in excess hydrogen over CuO/Ce<sub>x</sub>Sn<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> catalysts[J]. Applied Catalysis A: General, 2006, 302: 168 - 176.
- [7] 陈喜蓉,董新法,邹汉波,等.车载燃料电池富氢气体中 CO 选择性氧化去除催化剂研究进展[J].天然气化工, 2007, 32: 59 - 62.
- [8] 邹汉波,董新法,林维明. Cu-Zr-Ce-O 复合氧化物催化剂上富氢气体中 CO 选择性氧化净化性能[J].化工学报, 2005, 12: 2320 - 2325.
- [9] Han Y-F, Kinne M, Behm R J. Selective oxidation of CO on Ru/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  in methanol reformat at low temperatures. [J] Appl Catal B: Environ, 2004, 52: 124 - 134.
- [10] Soo Yin Chin, Alexeev O S, Amiridis M D. Preferential oxidation of CO under excess H<sub>2</sub> conditions over Ru catalysts[J]. Applied Catalysts A: General, 2005, 286: 157 - 166.
- [11] Williams C T, Takoudis C G, Weaver M J. Methanol oxidation on rhodium as probed by surface-enhanced raman and mass spectroscopies: adsorbate stability, reactivity and catalytic relevance[J]. J Phys Chem B, 1998, 102: 406 - 416.
- [12] Ji L, Lin J, Zeng H C. Thermal processes of volatile RuO<sub>2</sub> in nanocrystalline Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> matrixes involving  $\gamma \rightarrow \alpha$ -phase transformation[J]. Chem Mater, 2001, 13: 2403 - 2412. ■

### 《现代化工》“海外纵横”栏目征稿启事

《现代化工》“海外纵横”主要介绍国外某一国家或地区热点科研领域的开发应用状况、开发方向,或某一行业的发展现状、发展方向和问题探讨,以及有突出表现的国外公司的科研动态和研发经验等。

为了突出重点报道内容,加强该栏目建设,2008 年本刊“海外纵横”栏目拟征集以下领域的稿件:新材料(纳米材

料、功能材料等);替代能源;微反应工程;生物技术在工业生产中的应用;环保与节能;可再生资源的开发。

如有其他选题,也可以和栏目编辑沟通!有意投稿的作者,请与“海外纵横”栏目编辑董志勇联系,以确定合适的主题和格式。联系电话:010-64444105-839, Email: tongzy@cheminfo.gov.cn。(本刊编辑部)