

甲烷催化燃烧催化剂研究进展^{*}

亓新华¹ 谷永庆¹ 王红娟²

(1.河南科技学院化工系 2.华南理工大学化工系)

亓新华等.甲烷催化燃烧催化剂研究进展.天然气工业,2007,27(2):125-127.

摘 要 甲烷催化燃烧的目的是通过催化作用降低燃料的起燃温度,加深甲烷氧化程度,从而提高燃料利用率。概述了甲烷催化燃烧的催化机理及硫化物和水蒸气对催化剂活性的影响,综述了近年来有代表性的催化剂体系尤其是非贵金属催化剂的研究进展;贵金属催化剂具有很高的催化活性,但一般热稳定性差,成本较高;钙钛矿型催化剂和六铝酸盐系列催化剂有很好的高温催化活性,因其价格较低,有更好的发展前景;固溶体催化剂对于甲烷催化燃烧反应也有良好的催化活性和稳定性,但对此类催化剂的研究还较少,建议研究者予以重视。

主题词 天然气 催化 燃烧 催化剂 发展

天然气直接燃烧(火焰燃烧)产生的氮氧化物造成一定的环境污染,燃烧效率低。催化燃烧方式是合理利用甲烷的有效途径之一。甲烷催化燃烧是通过催化作用降低燃料的起燃温度(200~300℃,而火焰燃烧温度一般为1500~2000℃),加深甲烷氧化程度,提高燃料利用率(可达98%以上)。同时通过降低燃烧峰值温度,降低能量损失、减少氮化物的生成^[1]。通过催化氧化反应,还可将卤代烃类化合物和一些恶臭、有毒的物质几乎氧化为卤化氢,而且对氧的浓度适合范围广,无二次污染等。因而甲烷催化燃烧受到普遍重视。

一、甲烷催化燃烧反应机理

催化燃烧的基本反应特征是:低温阶段是表面动力学控制区,此阶段催化剂起主要作用;中温阶段属于质量扩散控制区;高温区为催化稳定的热燃烧区,在此区域内,气相自由基起主导作用。

目前一般认为:在贵金属催化剂上,甲烷解离为甲基或亚甲基,它们与表面吸附氧作用或直接生成二氧化碳和水,或生成化学吸附的甲醛,甲醛一旦生成就很快分解为一氧化碳和氢气,与吸附氧进一步作用生成二氧化碳和水,而不可能以甲醛分子形式脱附到气相中;对于非金属氧化物和类钙钛矿催化剂,燃烧反应遵循 Mars Van Krevelen 机理,催化剂活性与其表面电子构型、氧移动性和晶格缺陷有

关。通过表面吸附氧和晶格氧的参与进行甲烷的氧化,较低温度时表面吸附氧起主要氧化作用,而在较高温度时晶格氧起作用。

二、硫化物和水蒸气对催化剂活性的影响

天然气及有机废气中常含有硫化物,长时间反应使催化剂的活性逐渐降低,因此,研究催化剂的硫中毒机理有助于寻找具有良好抗硫中毒性能的催化剂。周长军等^[2]研究几种活性较高的氧化锡基甲烷催化燃烧催化剂在 SO₂ 存在下的催化活性。结果发现,SnCrO 样品具有很好的抗硫性能,而 SnCuO 和 SnCoO 样品在 SO₂ 存在时的催化活性大大降低。其中硫酸盐的热稳定性对催化剂在 SO₂ 处理过程中的变化起决定作用。在 500℃ 的实验温度下,Co₂(SO₄)₃ 和 CuSO₄ 均能稳定存在,而 Cr₂(SO₄)₃ 会分解。SnCrO 样品在 SO₂ 存在下反应时只是表面吸附少量硫酸根,因此其催化活性基本保持不变。

甲烷催化燃烧产生的水蒸气直接影响催化剂的热稳定性和燃烧活性,从而影响催化剂的寿命。一般通过两种方法来考察催化剂的耐水稳定性:一是用含水蒸气的混合气高温处理催化剂;二是进行寿命实验,在反应条件下通过甲烷燃烧所产生的水蒸气直接进行。反应条件下的水蒸气处理通常会使催化剂的晶粒长大或发生晶型转化,引起催化剂比表

^{*} 本文为河南省新乡市科技发展计划项目(编号:2006G107)。

作者简介: 亓新华,1968年生,副教授;研究方向为材料的开发与应用。地址:(453003)河南省新乡市新延路。电话:(0373)3040148。E-mail:qxhua@hist.edu.cn

面积降低,从而使前一种情况的催化活性明显下降,而后者则通常变化不大^[2]。

三、甲烷燃烧催化剂体系

甲烷催化燃烧催化剂按活性组分可分为贵金属催化剂和非贵金属催化剂。对前者的研究已较为成熟,但因贵金属易烧结、耐热性差和价格昂贵而受到一定限制;而非金属催化剂更具应用潜力,越来越受到重视。

1. 贵金属催化剂

贵金属催化剂的催化燃烧研究已有几十年,无论催化剂的制备或是反应机理研究都取得了比较深入的结果。与其他催化剂相比,贵金属显示出良好的低温起燃活性和催化活性。所用催化剂为 Pd、Pt、Rh、Au 等贵金属及这些元素的金属氧化物。其中以负载型 Pd 催化剂活性最高,其活性组分的质量分数通常为 0.10%~0.50%。

粒径、预处理条件影响催化剂活性。Hicks R.F. 等^[3]在 335℃下考察了被还原的 Pd/Y-ZrO₂ 催化体系,发现大颗粒的转化频率(单位活性位上的转化速率)较高,而活化能相差不大。Muller C.A. 等^[4]对 Pd/ZrO₂ 催化体系在 330℃条件下的研究表明,颗粒粒径为 6 nm 和 12 nm 时的转化频率分别为 0.035 s⁻¹ 和 0.17 s⁻¹。Wierzchowski P.T. 等^[5]研究发现不同的预处理条件对不同催化剂的催化活性有明显差异。还有人发现还原性气体的预处理效果好于氧化性气体,而且还原温度不同其催化活性也有所不同。

载体种类影响催化剂活性。用于甲烷完全氧化催化剂的载体有 Al₂O₃、SiO₂、CeO₂、ZrO₂、TiO₂、Ta₂O₃ 和复合氧化物等,其中最常用的是 Al₂O₃。在 Al₂O₃ 中引入一些杂离子如 Mg²⁺、Zr²⁺ 可改善氧化铝负载体系的催化性能。何湘鄂等^[6]对负载 Pd 的 ZrO₂ 和 Al₂O₃ 混合载体催化剂进行研究后发现:ZrO₂ 和 Al₂O₃ 的摩尔比为 1:5.8 的负载 Pd 催化剂都有助于催化活性的改善。肖利华等^[7]研究发现用沉淀沉积法制备的 Pd/CeO₂ 有很高的催化活性,可使甲烷催化燃烧的起燃温度降到 224℃,完全燃烧温度降到 300℃。这比用浸渍法和共沉淀法制备的 Pd/CeO₂ 甲烷起燃温度低 200℃左右,完全燃烧温度低 100℃以上。

另外,反应时间、添加不同的助剂也对催化剂的活性有影响^[8]。

2. 非贵金属催化剂

为了克服贵金属容易烧结、耐热性差和价格昂

贵等缺点^[9,10],由 MnO₂、Co₃O₄、Fe₂O₃ 等过渡金属氧化物制备的催化剂越来越受到关注。此类催化剂大致可分为 4 类,它们各有优缺点。

(1) 过渡金属氧化物及类钙钛矿催化剂

这类催化剂的活性接近贵金属。过渡金属中 Fe、Co、Mn 的氧化物表现出较好的催化活性。其中 Fe₂O₃ 作为活性组分,具有稳定性好、CO₂ 选择性高等优点。李丽娜等^[11]制得 Fe₂O₃ 质量分数为 10% 的 Fe₂O₃-YSZ-C-Al₂O₃ (YSZ 是用 Y₂O₃ 稳定 ZrO₂ 的催化剂载体)催化剂催化活性能达到最佳,新鲜催化剂的起燃温度为 470℃,完全燃烧温度为 500℃。两者相差 30℃,说明甲烷一旦起燃后在很小的温度范围内就能燃烧完全。

钙钛矿催化剂(通式为 ABO₃)的 A 位一般为稀土金属或碱土金属,B 位为过渡金属。通过调节 A/B 位离子价态,可以改善催化剂性能。蒋政等^[12]考察 A 位阳离子对铁系钙钛矿型催化剂(AFeO_{3-δ},简称 AFO, A=Ca、Sr、Ba、La)性能的影响发现:用水热法制备 A 位离子为稀土和碱土离子的铁系钙钛矿催化剂,催化剂的甲烷燃烧活性与 A 位离子的半径和电子构型有关,CaFeO_{3-δ} 具有最好的低温和高温活性。A 位阳离子的种类和半径决定了催化剂晶格缺陷程度,利用程序升温还原装置(TPR)和光谱进行表征,结果表明催化剂中的高价 Fe 元素和氧空位共同决定了催化剂的活性。为了克服钙钛矿型催化剂比表面小、成型困难等缺点,采用浸渍法将钙钛矿活性组分负载在 Al₂O₃、SiO₂、LaAlO₃、ZrO₂ 等这些具有较高比表面、足够强度的载体上,已取得了令人满意的效果。潘智勇等^[13]将 La_{0.7}Ca_{0.3}Fe_{0.3}Mn_{0.7}O₃ 负载于 α-Al₂O₃ 上,经实验发现用浸渍法,焙烧温度高于 800℃就能在载体上生成良好的钙钛结构,催化剂具有与非负载型镧锰钙钛矿型催化剂相当的活性;该催化剂在 100 h,800℃的连续高温燃烧反应,催化剂仍保持原有结构和催化活性,并且没有明显的积碳。所以有人认为钙钛矿型催化剂尤其是经过改性的稀土钙钛矿型催化剂,是一种有望在未来部分甚至完全取代贵金属催化剂的新型甲烷完全燃烧催化剂。

(2) 六铝酸盐及取代型六铝酸盐

六铝酸盐系列催化剂具有较好的热稳定性以及较高的机械强度。从这些方面看,六铝酸盐及取代型六铝酸盐被认为是高温催化燃烧最有应用前景的催化剂和活性载体。六铝酸盐属于六方晶系,从其晶体结构上看为层状结构化合物且是互成镜相的

尖晶石块沿 C 轴堆积而成,镜面含有半径较大的阳离子如碱金属离子、碱土金属离子、稀土金属离子。因此,该层状结构化合物微晶沿着与镜面垂直的 C 轴方向的成长速度较为缓慢,使它具备良好的热稳定性。由于六铝酸盐这种特殊的各向特异性层状结构,颗粒高温生长需要较高的自由能,从而抑制了材料的烧结。王军威等^[14]将 Ba、Mn 引入 Al_2O_3 研究了其催化燃烧活性,发现 Ba 在高温下与 Al_2O_3 首先生成 BaAl_2O_4 ,进一步与 Al_2O_3 反应生成具有 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 结构的 BaAl_2O_4 ,然后与 Al_2O_3 反应生成具有 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 结构的 $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$ 六铝酸盐,抑制了 Al_2O_3 进一步的烧结,提高了催化剂的热稳定性。Mn 的引入也能够促进六铝酸盐的生成并提高催化剂的甲烷燃烧活性。

蒋政等^[15]用共沉淀法制备 $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{FeAl}_{11}\text{O}_{19-8}$ 六铝酸盐型催化剂。研究表明,La 部分取代 Ba 可以提高催化剂的甲烷燃烧活性。随着 La 取代量的增加,催化剂的起燃温度发生规律性变化,镧钡之间存在最佳配比,其中活性最好的催化剂为 $\text{Ba}_{0.2}\text{La}_{0.8}\text{FeAl}_{11}\text{O}_{19-8}$ 。此外还发现 Ba、La、Fe 之间存在协同作用。六铝酸盐的制备方法主要包括溶胶—凝胶法、简单共沉淀法和反相微乳技术等。用共沸蒸馏法制备的稀土六铝酸盐催化剂 $\text{CaMnAl}_{11}\text{O}_{19}$,其对甲烷燃烧的催化活性比均匀沉淀、共沉淀法制备的催化剂好。

(3) 氧化锡、二氧化锡基催化剂

SnO 和 SnO_2 都具有较好的催化燃烧活性,但在高温下易烧结、活性较差。周长军等^[2]将 Cr、Cu、Co 引入 SnO_2 ,发现催化活性进一步提高,各体系中活性最高的样品均在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 左右将 90% 的甲烷转化为 CO_2 。周长军等^[16]采用双股并流共沉淀法将过渡金属铜加入氧化锡制备了 SnCuO 系列催化剂,发现具有较大比表面积的 SnCu_4 具有最高的催化活性, $500\text{ }^\circ\text{C}$ 下即可将 98% 的甲烷转化为 CO_2 ,并且该催化剂起燃温度为 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 。但是,直到 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 时仍不能将甲烷完全转化。Xiao T. C. 等^[17]采用浸渍法制备了负载型 $\text{MO}_x\text{-SnO}_2$ ($\text{M}=\text{Ce},\text{Co}$) 催化剂,结果表明, MO_x 负载量的提高,催化剂的比表面积增大,晶粒减小,进而影响到催化剂的物化性能和反应活性。

(4) Ce-Zr 固溶体催化剂

固溶体作为一种新型催化材料以其较大的比表面积、良好的热稳定性和较高的储氧能力被广泛用于各类催化反应。尤其是 Ce-Zr 固溶体,即所谓的储氧材料(OSM),有着特殊的氧化—还原性质,被认

为是烃类催化燃烧中的一种很有潜力的载体。

杨建等^[18]采用尿素燃烧法制备了 $\text{Ce}_{0.75-x}\text{Zr}_{0.25}\text{Co}_x\text{O}_2$ 系列固溶体催化剂。实验结果表明,Ce-Zr-Co 系列催化剂对于甲烷催化燃烧反应具有良好的活性和稳定性,在空速 30000 h^{-1} 下可在 $580\text{ }^\circ\text{C}$ 将甲烷完全催化转化。反应气体总空速对催化剂反应活性的影响较大,空速降低,甲烷完全转化温度也随之降低。

四、结束语

甲烷催化燃烧有着很好的发展前景。对其所需的高活性、高稳定性、成本较低的催化剂的开发是其能否实现工业化的关键。所用的贵金属钯催化剂,具有很高的催化活性,能使甲烷具有较低的起燃温度和完全燃烧温度。通过提高贵金属的分散度,选择合适的载体和制备方法,采用适宜的非贵金属掺杂等进一步提高钯的催化活性和热稳定性,并降低其成本是下一步要解决的问题。非贵金属催化剂中钙钛矿型催化剂和六铝酸盐系列催化剂表现出很好的高温催化活性,因其价格较低,有着更好的发展前景。固溶体对于甲烷催化燃烧反应也有良好的催化活性和稳定性,但对此类催化剂的研究还较少,应引起研究者的重视。另外,将纳米微粒制备技术应用于催化剂的制备,也能有效地提高催化剂的活性。

参 考 文 献

- [1] PRASAD R, KENNEDY L A, RUCKENSTEIN E. [J]. Catal Rev Sci Eng. 1984, 26: 1-51.
- [2] SPIVEY J J. [J]. Ind Eng Chem. 1987, (26): 2165.
- [3] ZWINKEL M M, JARAS S G, MENON P C. [J]. Catal Rev Sci Eng. 1993, 35: 315-358.
- [4] NEYESTANAKI A K, KUMAR N, LINDFORS L E. [J]. Appl Catal B. 1995, (7): 95.
- [5] FREEMANTLE M. [J]. C & EN. 1998, 30: 32.
- [6] EGUCHI K, ARAI H. [J]. Catal. Today. 1996, 29: 379.
- [7] BARAN E J. [J]. Catal. Today. 1990, 8: 133-152.
- [8] ARAI H, YAMADA T, EGUCHI K, et al. [J]. Appl Catal A. 1986, 26: 265-276.
- [9] ROSSO I, GARRONE E, GEOBALDO F, et al. [J]. Appl Catal B. 2001, 34: 29-30.
- [10] WANG H T, XIAO T C, SU J X, et al. [J]. Catal. Today. 1999, 53: 661.
- [11] ZHOU C J, LIN W, ZHU Y X, et al. [J]. Acta Phys.-Chim. Sin. 2003, 19(3): 246-250.
- [12] ZARUR A J, YING J Y. [J]. Nature. 2000, 403: 65.
- [13] SADANIORI H, TANIOKA T, MATSUVISA T. [J].

- Catal. Today, 1995, 26; 337.
- [14] GELIN P, PRIMET M. [J]. Appl Catal B. 2002, (39): 1-35.
- [15] CHOUDHARY T V, BANERJEE S, CHOUDHARY V R. [J]. Appl Catal A. 2002, 234; 1-23.
- [16] SARNONE G, BAGNASCO G B. [J]. Natural Gas Conversion. 1998, 11(9); 65-70.
- [17] MERCERA P D L, VAN OMMEN J G. [J]. Appl Catal. 1991, 71; 363-373.
- [18] TRIMM D L. [J]. Catal A. 1983, 7; 249-282.
- [19] HICKS R F, QI H, YONG M L, et al. [J]. J Catal. 1990, (122); 280.
- [20] MULLER C A, MACIEJE WSKi M. [J]. J Catal. 1997, (166); 36.
- [21] WIERZCHOWSKI P T, ZATORSKI L W. [J]. Appl Catal B. 2003, (44); 53.
- [22] CULLIS C F, WILLATT B M. [J]. J Catal. 1983, (83); 267.
- [23] 袁强, 杨乐夫, 史春开, 等. [J]. 厦门大学学报: 自然科学版, 2002, 41(2); 199-202.
- [24] 何湘鄂, 杨乐夫, 史春开等. [J]. 厦门大学学报: 自然科学版, 2003, 42(4); 471-474.
- [25] SHEN W J, MATSUMURA Y. [J]. J. Mol Catal A. . 2000, 153; 165.
- [26] LIN W, ZHU Y X, WU N Z, et al. [J]. Appl Catal B. 2004, 50; 59.
- [27] GROPPI G. [J]. Appl catal, A, 1993, (104); 101-108.
- [28] BARBOSA A L, et. [J]. Catal Today. 2001, 64; 43-50.
- [29] 李丽娜, 陈耀强, 龚茂初, 等. [J]. 高等学校化学学报. 2003, 24(12); 2235-2238.
- [30] ARAI H, MACHIDA M. [J]. Appl Catal. 1996, 138; 161.
- [31] ZHANG H M, TERAOKA Y, YAMAXOE N. [J]. Catal Today. 1989, 6; 155.
- [32] FALCON H, BARBERO J A, ALONSO J A, et al. [J]. Chem Mater, 2002, 14; 2325.
- [33] CIMINO S, PIRONE R, LISI L. [J]. Appl Catal B. 2002, 35(4); 243-254.
- [34] SALOM ONSSON P, GRIFFIN T, KASEM O B. [J]. Appl Catal A. 1993, 104(2); 175-197.
- [35] SKOGLUNDH M, LOWENDAHI L, JANSSON K, et al. [J]. Appl Catal B. 1994, 3(4); 259-274.
- [36] 潘智勇, 张长斌, 余长春, 等. [J]. 分子催化. 2003, 17(4); 276-278.
- [37] SIMONE D O, KENNELLY T, BRUNGARD N L. [J]. Appl Catal A, 1991, (70); 87.
- [38] MACHIDA M, EGUCHI K, ARAI H. [J]. J Catal. 1989, 120; 377.
- [39] 徐秀峰, 潘燕飞, 刘艳霞, 等. [J]. 现代化工, 2001, 21(12); 30-33.
- [40] 蒋政, 侯红霞. [C]. 第十二届全国催化学术会议论文集. 北京. 2004; 738-740.
- [41] ZARUR A J, YING J Y. [J]. Nature. 2000, (403); 65-67.
- [42] ARTIZZU P, GAILLARD F. [J]. Catal Today. 1999, 54; 181-190.
- [43] 周长军, 林伟, 朱月香, 等. [J]. 催化学报, 2003, 24(3); 229-232.
- [44] XIAO T C, JI S F, WANG H T, et al. [J]. J Mol Catal A; Chem. 2001, 175; 111-123.
- [45] SITTHIPHONG P, VISSANU M, THIRASAK R, et al. [J]. Appl Catal A, 2002, 234; 221-233.
- [46] 杨建, 赵军, 王嘉欣, 等. [C]. 第十二届全国催化学术会议论文集, 北京. 2004; 227-229.
- [47] WANG J W, XU J G. [J]. [J]. Acta Phys.-Chim. Sin, 2002, 18(11); 1018-1022.
- (修改回稿日期 2006-12-25 编辑 赵 勤)