[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201206153

www.whxb.pku.edu.cn

La_{0.8}Sr_{0.2}Fe_{1-x}Sc_xO_{3-δ}催化剂的制备、表征及甲烷催化燃烧性能

雷 泽* 孙 义 韩敏芳 王启宝

(中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院, 煤气化燃料电池研究中心, 北京 100083)

摘要: 采用甘氨酸-硝酸盐溶液燃烧法制备了钙钛矿型氧化物催化剂 La_{0.8}Sr_{0.2}Fe_{1-x}Sc_xO_{3-δ} (LSFS, x=0, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8, 1), 利用X射线衍射(XRD)、H₂程序升温还原(H₂-TPR)、扫描电子显微镜(SEM)和比表面积测试等手段对催化剂进行了系统表征, 并在常压微型固定床反应器上考察了催化剂对甲烷燃烧的催化性能. 结果表明, 经空气气氛下 900 °C 煅烧 5 h 制备的 LSFS 均具有单一的钙钛矿结构, 在 La_{0.8}Sr_{0.2}FeO_{3-δ} (LSF) 中掺杂 Sc 有助于改善催化剂的抗烧结性能, 提高催化剂的比表面积. 当 LSF 中的 Sc 掺杂量为 0.4–0.6 时, 所形成的 LSFS 表现出良好的甲烷催化燃烧活性, 其中 Sc 掺杂量为 0.5 时, 其起燃温度(T_{10})和完全转化温度(T_{90})分别为 406 和 563 °C, 与 La_{0.8}Sr_{0.2}FeO_{3-δ} 和 La_{0.8}Sr_{0.2}ScO_{3-δ} 相比, T_{10} 分别降低了 14 和 87 °C; T_{90} 分别降低了 59 和 95 °C.

关键词: 甲烷; 催化燃烧; 钙钛矿; 钪; 铈掺杂铁酸镧

中图分类号: O643

Preparation, Characterization and Catalytic Activities of La_{0.8}Sr_{0.2}Fe_{1-x}Sc_xO_{3-δ} Catalysts for Methane Combustion

LEI Ze* SUN Yi HAN Min-Fang WANG Qi-Bao

(Research Center of Fuel Cell on Coal Gasification, School of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining & Technology, Beijing 100083, P. R. China)

Abstract: Perovskite-type La_{0.8}Sr_{0.2}Fe_{1-x}Sc_xO_{3-δ} (LSFS, x=0, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8, 1) catalysts were prepared by glycine-nitrate solution combustion. The catalysts were characterized by X-ray powder diffraction (XRD), H₂-temperature-programmed reduction (H₂-TPR), scanning electron microscopy (SEM), and specific surface area measurements. The catalytic performance of LSFS for methane combustion was investigated in a micro fixed-bed reactor. The results showed that all the LSFS catalysts have a single perovskite structure after calcining in air at 900 °C for 5 h. By doping Sc into La_{0.8}Sr_{0.2}FeO_{3-δ}, the sintering agglomeration between the LSFS particles is weakened, and therefore the specific surface area is increased. At Sc dopings of 0.4–0.6, the resultant LSFS gives good catalytic activity for methane combustion, with a light-off temperature (T_{10}) of 406 °C and a total conversion temperature (T_{90}) of 563 °C at a Sc doping of 0.5. Compared with La_{0.8}Sr_{0.2}FeO_{3-δ} and La_{0.8}Sr_{0.2}ScO_{3-δ} the T_{10} is decreased by 14 and 87 °C, and T_{90} is decreased by 59 and 95 °C, respectively.

Key Words: Methane; Catalytic combustion; Perovskite; Scandium; Strontium doped lanthanum ferrite

Received: March 26, 2012; Revised: June 14, 2012; Published on Web: June 15, 2012.

*Corresponding author. Email: zelei@home.ipe.ac.cn.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (20806088).

国家自然科学基金(20806088)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

1 引言

我国煤层气资源丰富, 据统计我国深埋 2000 米以浅煤层气储量为 36.8 万亿立方米, 是仅次于俄罗斯、加拿大的世界第三煤层气储藏国。^{1,2} 现阶段我国对煤层气的开采利用主要集中在体积分数大于 6% 的煤层气, 低浓度煤层气的特点是甲烷浓度低、通量大、含有大量空气, 传统的处理方法是将其直接排入空气中或直接燃烧。煤层气中的甲烷对环境产生的温室效应是 CO₂ 的二十几倍, 直接排入空气就对空气造成了严重污染; 而甲烷燃烧的温度接近 1200 °C, 在燃烧过程中可将空气中的氮氧化生成 NO_x, 形成二次污染且造成热量浪费, 因此如何将这此低品位煤层气转化利用对减少温室效应、确保煤矿安全生产均具有重要意义。反应温度较低的催化燃烧已成为处理低浓度甲烷的优选方法, 而在催化燃烧中催化剂的选取尤为重要。

甲烷燃烧催化剂目前研究最多的是贵金属催化剂、金属氧化物催化剂、六铝酸盐类催化剂以及钙钛矿类催化剂。其中贵金属催化剂是最活泼的催化燃烧类催化剂, 然而其价格昂贵, 高温下易失活、烧结、中毒等, 在应用中受到一定的限制;³ 与贵金属催化剂相比, 金属氧化物的价格低廉, 但其晶体结构随着反应温度的提高发生变化, 容易产生烧结, 造成催化活性下降; 六铝酸盐具有优良的抗烧结性、高温稳定性, 但其低温活性差。⁴ 钙钛矿类催化剂价格低廉且催化活性介于贵金属类催化剂和六铝酸盐类催化剂之间, 因此稀土钙钛矿类催化剂在催化燃烧领域受到广泛关注。⁵⁻⁷ 钙钛矿类催化剂可以通过对 A/B 位元素的调变来改变其性能。一般认为钙钛矿类催化剂其 A 位离子不直接参与反应, 但 A 位离子可以起到稳定钙钛矿结构的作用, 而且可以通过在 A 位部分掺杂异价离子的方法控制 B 位过渡金属离子的电子状态、晶体的氧键能, 从而间接影响催化剂的催化活性。⁸ 而 B 位过渡金属离子是钙钛矿类催化剂的活性中心, 对催化性能起主导作用,^{9,10} 可以通过不同的过渡金属离子对 B 位金属离子进行取代来改变钙钛矿的催化活性。由多种 B 位元素组成的钙钛矿氧化物催化剂, 其催化活性与单一 B 位元素氧化物之间并不仅仅是简单的加和关系, 在多数情况下不同的 B 位元素之间可形成协同效应, 该种协同效应可导致催化剂催化活性的提高。¹¹

LaFeO₃ 被广泛用于甲烷催化燃烧研究,¹²⁻¹⁵ 为了提高其催化活性或稳定性, 常采用 A 位缺位或掺杂

低价的 Sr、Ca 等,¹⁶⁻¹⁸ 一定的缺位和适量的掺杂均可改变 LaFeO₃ 的催化活性, 当 A 位掺杂 0.2 的 Sr 时表现出较高的甲烷燃烧催化活性; 而 B 位常掺杂 Mg、⁹ Fe/Co/Cu、¹⁹ Ga²⁰ 等元素, 考察不同元素对铁基催化剂催化活性的影响。而 B 位掺杂 Sc 元素对 LaFeO₃ 催化性能影响的研究鲜有报道, Boekema 等²¹ 利用穆斯堡尔谱研究了在 LaFeO₃ 中掺杂 Sc 对共价键的影响, 发现 Sc 的掺杂可以影响 Fe—O 共价键, 表明 Sc 的掺杂可能会对 LaFeO₃ 的催化活性产生影响, 因此, 我们选择以 La_{0.8}Sr_{0.2}FeO_{3-δ} 为基体, 通过在其 B 位掺杂元素 Sc, 研究 Sc 掺杂对 La_{0.8}Sr_{0.2}FeO_{3-δ} 的结构、抗烧结性及其对甲烷燃烧催化活性的影响。

2 实验部分

2.1 催化剂制备

采用硝酸盐-甘氨酸溶液燃烧法制备 La_{0.8}Sr_{0.2}Fe_{1-x}Sc_xO_{3-δ} (LSFS, x=0, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8, 1) 前驱粉体。分别将 Sc₂O₃ (99.99%, 广东惠州瑞尔化学科技有限公司)、La₂O₃ (99.99%, 北京有色金属研究院) 溶解于化学计量比的 HNO₃ (分析纯, 北京化工厂) 溶液中, 按 La_{0.8}Sr_{0.2}Fe_{1-x}Sc_xO_{3-δ} 的金属离子摩尔配比加入定量的 Sr(NO₃)₂ (分析纯, 北京化学试剂厂) 和 Fe(NO₃)₃·9H₂O (分析纯, 北京益利精细化学品有限公司) 并溶解于其中, 再按照 $n_{\text{glycine}}:n_{\text{metal ion}}=2.5:1$ 称取定量的甘氨酸(分析纯, 汕头市西陇化工厂) 溶解于上述溶液。该硝酸盐-甘氨酸溶液在 80 °C 蒸发浓缩成粘稠液体, 然后按少量多次原则转移至大玻璃器皿中(减少反应的剧烈程度, 防止粉体损失) 加热至 180 °C, 并持续加热直至着火燃烧生成黑色、疏松泡沫状物质。将该黑色燃烧产物在 900 °C 煅烧 5 h, 即制得 LSFS 粉体。

2.2 催化活性评价

将 LSFS 粉体在研钵中稍作研磨后转入干压成型模具中, 在一定压力下保持 1 min 压制成片, 将压制好的片破碎过筛, 取 40–60 目之间的颗粒用于催化活性评价。

在自制的内径为 10 mm 的石英管固定床反应器中进行催化剂活性评价, 催化剂装样量为 0.5 g; 反应气体组成为 $V_{\text{CH}_4}:V_{\text{O}_2}:V_{\text{He}}=1:3:16$ (5% CH₄、15% O₂、He 作平衡气), 空速 20000 h⁻¹, 采用北京北分天普仪器技术有限公司生产的 3420A 气相色谱仪在线分析气体成分。选择催化性能最好的组分, 考察空速对催化活性的影响。

2.3 催化剂表征

采用荷兰 PANalytical 的 X'Pert MPD Pro 型 X 射线衍射仪(XRD)鉴定催化剂的晶体结构. 仪器工作条件是: 使用铜 $\text{Cu K}\alpha$ 靶, $\lambda=0.15418\text{ nm}$, 工作电压和电流分别为 36 kV 和 30 mA , 步长是 0.02° , 扫描速率为 $0.5\text{ (}^\circ\text{)}\cdot\text{s}^{-1}$, 扫描角度为 $10^\circ\text{--}90^\circ$. 在美国 Quantachrome Autosorb-1-C-TCD 全自动物理化学吸附分析仪上测定催化剂的比表面积(S_{BET}), 以 N_2 为吸附气体, BET 方程计算比表面积. 在美国 Quantachrome 公司的 Chembet Pulsar 型 TPR/TPD Automated Chemisorption Analyzer(全自动程序升温化学吸附仪)上测定催化剂的 H_2 -程序升温还原(H_2 -TPR)谱, 具体条件为: 催化剂用量为 55 mg , 在 He 下吹扫 20 min , 基线走平后气体切换为含氢 $10\%(\varphi)$ 的氢氦混合气, 流速为 $140\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 同时开始程序升温还原表征, 以 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率升温至 $1000\text{ }^\circ\text{C}$, 热导池检测器响应耗氢信号得 H_2 -TPR 谱. 用美国 FEI 公司 XL30S-FEG 型场发射枪扫描电镜(SEM)观察催化剂的微观形貌.

3 结果与讨论

3.1 催化剂物相分析

图 1 是经 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 5 h 后的 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8, 1$) 系列催化剂的 XRD 图谱, 为便于对比在图 1 中同时给出了 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$ (PDF#35-1480) 和 LaScO_3 (PDF#26-1148) 的 XRD 标准卡片图谱. 同时, 在表 1 给出各催化剂根据 X 衍射线线宽法计算的平均晶粒尺寸 D . 计算时, 选取各样品的 $2\theta=32^\circ$ 附近最强峰, 按 Scherrer 公式: $D=0.89\lambda/(\beta\cos\theta)$ 计算样品的平均晶粒尺寸 D , 式中, β 为特征衍射峰半峰宽, λ 为入射光波长(0.15418 nm), θ 为衍射角. 从图 1 中可以看出, 在所有掺杂范围内, 各样品均具有单一的钙钛矿型结构, 未有其它物相存

在. 并且, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8, 1$) 的衍射峰随着 Sc 含量的增加而逐渐左移, 这是由于掺杂元素 Sc^{3+} 的离子半径(0.0745 nm)大于 Fe^{3+} 的离子半径(0.0645 nm),²² 致使在母体材料 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_{3-\delta}$ 中掺杂 Sc 后其晶格发生膨胀, 对应的 XRD 衍射峰逐渐向低角度偏移, 这也证明掺杂元素 Sc 确实进入了 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_{3-\delta}$ 的晶格中. 从表 1 还可看出, 随着 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}$ 中 Sc 含量的增加, 催化剂的晶粒尺寸由纯 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_{3-\delta}$ 的 33.6 nm 逐渐减小到纯 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{ScO}_{3-\delta}$ 的 17.1 nm , 表明 Sc 元素的掺杂有助于抑制晶粒的生长.

3.2 比表面分析

各催化剂的比表面积列于表 1 中. 由表 1 可以看出, 经 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 5 h 后, 未掺杂 Sc 的纯 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_{3-\delta}$ 的比表面积仅为 $4.6\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 这与文献¹³ 中的报道值接近. 由于 Fe_2O_3 的低熔点($1565\text{ }^\circ\text{C}$), 造成经高温煅烧后的 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_{3-\delta}$ 颗粒烧结严重, 显著降低了其比表面积. 在 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_{3-\delta}$ 中掺杂 Sc 后, 随着 Sc 掺杂量 x 由 0.3 增加到 0.5 , LSFs 的比表

图 1 经 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 5 h 后 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}$ 的 XRD 图谱
Fig.1 XRD patterns of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}$ powders calcined at $900\text{ }^\circ\text{C}$ for 5 h

表 1 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}$ 晶粒尺寸(D)、比表面积(S_{BET})及催化活性

Table 1 Crystallite size (D), specific surface area (S_{BET}) and catalytic activity of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}$ catalysts					
Catalyst	D/nm	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	Catalytic activity for methane combustion		
			$T_{10}/^\circ\text{C}$	$T_{50}/^\circ\text{C}$	$T_{90}/^\circ\text{C}$
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_{3-\delta}$	33.6	4.6	420	531	622
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Sc}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$	24.8	12.9	407	511	593
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.6}\text{Sc}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$	19.1	14.8	409	480	574
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.5}\text{Sc}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$	16.8	17.7	406	474	563
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.4}\text{Sc}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$	17.0	—	413	486	581
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Sc}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$	17.9	18.5	416	495	599
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{ScO}_{3-\delta}$	17.1	17.7	493	568	658

T_{10} : light-off temperature; T_{50} : half conversion temperature; T_{90} : total conversion temperature; $T=900\text{ }^\circ\text{C}$; $t=5\text{ h}$

图2 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}$ 催化剂的SEM照片
Fig.2 SEM images of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}$ catalysts

面积由 12.9 增加到 $17.7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$; 此后, 进一步增加 Sc 掺杂量, 其对比表面积的影响不明显, 与纯 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{ScO}_{3-\delta}$ 的相当, 表明适宜的 Sc 掺杂可以显著提高催化剂的比表面积。

3.3 催化剂的SEM分析

为了直观地反映 Sc 掺杂对 LSFS 催化剂颗粒形貌、微观结构的影响, 通过 SEM 观察了不同 Sc 掺杂量的 LSFS 催化剂颗粒, SEM 结果示于图 2 中。从图 2 可以看出, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_{3-\delta}$ 颗粒由于烧结而相互粘接, 仅存在由于燃烧反应留下的大孔, 而无明显的颗粒间孔。随着向 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_{3-\delta}$ 中掺杂 Sc 含量的增多, 颗粒间孔逐渐丰富, 颗粒间变得松散, 并能看出颗粒呈现椭球状, 接近 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{ScO}_{3-\delta}$ 颗粒的形貌。当向 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_{3-\delta}$ 掺杂 Sc 后, 由于高熔点的 Sc (Sc_2O_3 的熔点为 2403°C 、 Fe_2O_3 的为 1565°C 、 La_2O_3 的为 2315°C) 的引入减弱了 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_{3-\delta}$ 颗粒间的烧结, 抑制了晶粒的过分生长, 进而增大了材料的比表面积, 这与前面的 XRD 和比表面积测试结果一致。这说明, 掺杂 Sc 元素可提高 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_{3-\delta}$ 的抗烧结性能, 显著增大催化剂的比表面积, 从而可能提高其催化活性和长期稳定性。

3.4 催化剂 H_2 -TPR 分析

程序升温还原技术广泛用于分析催化剂中氧物种的数量和类型, 在甲烷催化氧化反应中, 催化剂中氧物种的数量和类型影响催化剂的还原性能, 并与催化剂的催化活性密切相关^{23,24} 因此我们借助 TPR 来分析催化剂中氧物种的数量和类型。一般认为, 钙钛矿型结构催化剂对 CH_4 催化氧化反应大体上存在两类活性氧物种, 即低温区的吸附氧和高温区的晶格氧。²⁵ 图 3 展示了 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0$,

$0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8, 1$) 的 H_2 -TPR 图谱。其中, 未经 Sc 掺杂的 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_{3-\delta}$ 存在 4 个明显的耗氢峰: $378, 489^\circ\text{C}$ 的两个不对称尖峰 (α_1 和 α_2 峰); $550\text{--}780^\circ\text{C}$ 之间的馒头峰 (β 峰) 及 800°C 以后的高温峰 (γ 峰), 该现象与 Falcon 等²⁶ 报道的 SrFeO_3 体系的 TPR 结果一致。在 $\text{LaFeO}_{3-\delta}$ 中掺入低价的 Sr^{2+} 导致晶格中氧空位含量提高,²⁷ 为了平衡体系的电荷, B 位部分 Fe^{3+} 变为 Fe^{4+} (该过程可表示为: $2\text{Fe}^{3+} + 1/2\text{O}_2 + \text{V}_\text{O} \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{4+} + \text{O}^{2-}$)。²⁸ 当在 H_2 气氛下进行热处理时, Fe^{4+} 在较低的温度下还原为 Fe^{3+} , 并且其还原过程是分步完成的,²⁶ $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_{3-\delta}$ 在 $300\text{--}530^\circ\text{C}$ 间的两个耗氢峰归属于 $\text{Fe}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ 的分步还原; $550\text{--}780^\circ\text{C}$ 之间的耗氢峰主要归属于 Fe^{3+} 缓慢还原为 Fe^{2+} ; 高于 800°C 的耗氢峰则为 Fe^{2+} 到 Fe 的还原过程;^{26,29} 而在 300°C 以下出现的肩峰则可能是材料中的少量吸附氧被还原所致。当在 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_{3-\delta}$ 中掺杂 Sc 后, 489°C 附近的耗氢峰消失, 在 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8$) 的 H_2 -TPR 谱图上仅存在 3 个明显的耗

图3 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}$ 催化剂的 H_2 -TPR 图谱
Fig.3 H_2 -TPR profiles of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}$ catalysts

氢峰. 当 Sc 掺杂量 $x \leq 0.5$ 时, 随着掺杂量的增加, α 和 β 峰的峰顶温度向低温方向偏移(如其中的 α 峰顶温度由 $x=0$ 的 378°C 降低至 $x=0.3$ 的 367°C 和 $x=0.5$ 的 360°C); 此后, 进一步提高 Sc 掺杂量($x=0.6, 0.8, 1$), α 还原峰温度开始向高温方向偏移(由 $x=0.6$ 时的 369°C 增加到 $x=0.8$ 时的 382°C). 而归属于 $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^0$ 的高温 γ 还原峰则随着 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}$ 中 Sc 含量的增加而逐渐向高温偏移. TPR 图谱表明, 适宜量的 Sc 掺杂, 有助于削弱 Fe—O 键, 增加 Fe^{n+} 的可还原性, 有利于晶格氧移动, 从而可能提高催化剂的低温催化氧化活性.

3.5 甲烷催化燃烧活性

3.5.1 掺杂量对催化活性的影响

图4给出了空速 20000 h^{-1} , $V_{\text{CH}_4}:V_{\text{O}_2}:V_{\text{He}}=1:3:16$ (5% CH_4 , 15% O_2 , He 作平衡气) 条件下, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8, 1$) 对甲烷的催化燃烧活性曲线. 为了方便地衡量与对比每种物质的催化活性, 特将每条曲线所对应的起燃温度(T_{10})、半转化温度(T_{50})和完全转化温度(T_{90})列于表1中. 从图4可以看出, 甲烷转化率对温度的变化曲线呈现出经典的 S 型曲线. 未掺杂 Sc 的纯 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_{3-\delta}$ 的 T_{10} 、 T_{50} 和 T_{90} 分别为 420°C 、 531°C 和 622°C . 在掺杂量 x 为 $0-0.5$ 范围内, 随着 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}$ 中 Sc 掺杂量的增加, 其催化活性曲线逐渐向低温方向偏移, 当 Sc 掺杂量为 0.5 时, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.5}\text{Sc}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ 的催化甲烷燃烧的特征转化温度 T_{10} 、 T_{50} 和 T_{90} 分别降至 406°C 、 474°C 和 563°C . 进一步将 Sc 掺杂含量增加到 0.6 时, 催化活性曲线开始向高温方向偏移, 活性略有下降; 然而, 继续增加 Sc 掺杂量至完全取代 Fe 时, 催化活性显著降低, 所形成的

$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{ScO}_{3-\delta}$ 在整个掺杂系列中表现出最低的甲烷催化燃烧活性, 其 T_{10} 、 T_{50} 和 T_{90} 分别升高至 493°C 、 568°C 和 658°C . 上述研究表明, 未经掺杂的 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_{3-\delta}$ 和 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{ScO}_{3-\delta}$ 的催化活性均较低, 通过掺杂可以在 Sc 和 Fe 之间产生协同效应, 降低 Fe—O 键的键能, 促进氧的吸附和脱附, 这种协同效应有助于促进对甲烷的催化燃烧活性.³⁰ 当 Sc 掺杂量为 0.5 左右时, 所形成的 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.5}\text{Sc}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ 表现出最高的甲烷燃烧催化活性, 与前面 TPR 表征结果一致. 同时, 需要指出的是, 实验过程中大幅度的从富氧至缺氧范围内调节氧气/甲烷比($0.5-3$), 均发现仅有产物 CO_2 和水的产生, 并没有部分氧化产物 CO 和 H_2 , 表明该催化剂在很宽的甲烷/氧气比下具有甲烷催化完全氧化能力, 适宜用作甲烷催化燃烧用催化剂.

3.5.2 空速对催化活性的影响

选取活性最好的 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.5}\text{Sc}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$, 考察空速对甲烷催化活性的影响, 结果示于图5. 从图5中可以看出, 随着空速由 20000 h^{-1} 增加到 40000 h^{-1} , 甲烷转化率总体呈降低趋势(但变化幅度不大), 与潘智勇等³¹报道的 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Fe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 结果一致; 而杨继海等³²在对 $\text{NiO}/\text{La}_2\text{O}_3$ 催化剂的研究中发现, 随着空速增加, 转化率呈现增大趋势. 通常情况下, 随着空速增加, 转化率下降, 这是由于空速增加, 反应物与催化剂接触时间缩短, 使得部分反应物分子来不及在催化剂表面反应就离开了催化剂床层, 从而导致 CH_4 转化率降低. 另一方面, 随着空速的增大, 催化剂在单位时间内单位表面转化的分子数增加, 由于甲烷催化燃烧是强放热反应, 造成单位催化剂表面的放热量增加, 致使催化剂颗粒温度升高, 从而提

图4 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}$ 催化剂的甲烷催化燃烧活性曲线

Fig.4 Catalytic activities for methane combustion of

$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}$ catalysts

reactant gas composition: 5% CH_4 , 15% O_2 , He (balance),

gas hourly space velocity (GHSV): 20000 h^{-1}

图5 不同空速下 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.5}\text{Sc}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ 的甲烷催化燃烧活性曲线

Fig.5 Catalytic activities for methane combustion of

$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.5}\text{Sc}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ with different GHSVs

reactant gas composition: 5% CH_4 , 15% O_2 , He (balance)

高反应速率,增大甲烷转化率.综合考虑以上两方面,在本实验中,由催化剂床层温度升高所产生的热效应,不能补偿由于空速增大所造成的接触时间缩短对反应的影响,从而导致CH₄转化率随空速增大而略有降低.但是,总体来看,在较宽的空速变化范围内,空速对甲烷转化温度的影响并不显著,表明该催化剂可以在较宽的空速范围内使用.

4 结 论

采用甘氨酸-硝酸盐溶液燃烧法制备了具有单一钙钛矿结构的La_{0.8}Sr_{0.2}Fe_{1-x}Sc_xO_{3-δ} (x=0, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8, 1)催化剂.在La_{0.8}Sr_{0.2}FeO_{3-δ}中掺杂适宜量的Sc有助于提高催化剂的抗烧结性能、催化甲烷燃烧活性和比表面积.当Sc掺杂量为0.4–0.6时,所形成的LSFS催化剂表现出良好甲烷低温催化燃烧活性,适宜用作甲烷催化燃烧的催化剂.

References

- (1) Sun, M. Y.; Liu, Y. J. *Sino-global Energy* **2008**, *13* (3), 20. [孙茂远, 刘贻军. 中外能源, **2008**, *13* (3), 20.]
- (2) Yu, F. J.; Zhu, L.; Zhou, B.; Shao, L. N.; He, X. W. *Clean Coal Technology* **2009**, *3*, 5. [於俊杰, 朱玲, 周波, 邵立南, 何绪文. 洁净煤技术, **2009**, *3*, 5.]
- (3) Arai, H.; Machida, M. *Catal. Today* **1991**, *10*, 81. doi: 10.1016/0920-5861(91)80076-L
- (4) Zhang, H. M.; Teraoka, Y.; Yamazoe, N. *Catal. Today* **1989**, *6*, 155. doi: 10.1016/0920-5861(89)85018-7
- (5) Liu, Y.; Yang, X. G.; Wu, Y. *Chin. J. Catal.* **2000**, *21*, 59. [刘钰, 杨向光, 吴越. 催化学报, **2000**, *21*, 59.]
- (6) Yang, Q. H.; Fu, X. X.; Wang, J. Z. *Chin. J. Catal.* **1999**, *20*, 521. [杨秋华, 傅希贤, 王俊珍. 催化学报, **1999**, *20*, 521.]
- (7) Wang, P.; Yao, L. G.; Wang, M. X. *Chin. J. Catal.* **2000**, *21*, 23. [王鹏, 姚立广, 王明贤. 催化学报, **2000**, *21*, 23.]
- (8) Bray, K. L. *Chem. Eng. Sci.* **1994**, *49*, 3337.
- (9) Ciambelli, P.; Cimino, S.; De Rossi, S.; Lisi, L.; Minelli, G.; Porta, P.; Russo, G. *Applied Catalysis B: Environmental* **2001**, *29*, 239. doi: 10.1016/S0926-3373(00)00215-0
- (10) Leanza, R.; Rossetti, I.; Fabbrini, L.; Oliva, C.; Forni, L. *Applied Catalysis B: Environmental* **2000**, *28*, 55. doi: 10.1016/S0926-3373(00)00163-6
- (11) Lu, Y.; Kuang, D. T.; Liu, L. X. *Journal of Daqing Petroleum Institute* **2003**, *27*, 29. [卢艳, 匡洞庭, 刘立新. 大庆石油学院学报, **2003**, *27*, 29.]
- (12) Martinez-Ortega, F.; Batiot, C.; Barrault, J.; Ganne, M.; Tatibouët, J. M. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1998**, *119*, 45. doi: 10.1016/S0167-2991(98)80406-0
- (13) Batiot-Dupeyrat, C.; Martinez-Ortega, F.; Ganne, M.; Tatibouët, J. M. *Applied Catalysis A: General* **2001**, *206*, 205. doi: 10.1016/S0926-860X(00)00596-2
- (14) Martinez-Ortega, F.; Batiot-Dupeyrat, C.; Valderrama, G.; Tatibouët, J. M. *C. R. Acad. Sci. Paris, Série IIc* **2001**, *4*, 49.
- (15) Zhong, Z. Y.; Chen, K. D.; Ji, Y.; Yan, Q. J. *Applied Catalysis A: General* **1997**, *156*, 29. doi: 10.1016/S0926-860X(97)00003-3
- (16) Spinicci, R.; Tofanari, A.; Delmastro, A.; Mazza, D.; Ronchetti, S. *Mater. Chem. Phys.* **2002**, *76*, 20. doi: 10.1016/S0254-0584(01)00498-9
- (17) Wang, C. H.; Chen, C. L.; Weng, H. S. *Chemosphere* **2004**, *57*, 1131. doi: 10.1016/j.chemosphere.2004.08.031
- (18) Pecchi, G.; Reyes, P.; Zamora, R.; Campos, C.; Caduus, L. E.; Barbero, B. P. *Catal. Today* **2008**, *133–135*, 420.
- (19) Alifanti, M.; Kirchnerova, J.; Delmon, B.; Klvana, D. *Applied Catalysis A: General* **2004**, *262*, 167. doi: 10.1016/j.apcata.2003.11.024
- (20) Tian, T. F.; Zhan, M. C.; Wang, W. D.; Chen, C. S. *Catal. Commun.* **2009**, *10*, 513. doi: 10.1016/j.catcom.2008.10.028
- (21) Boekema, C.; Jonker, P. C.; Filoti, G.; Vander, W. F. *Hyperfine Interactions* **1979**, *7*, 45. doi: 10.1007/BF01021491
- (22) Shannon, R. D. *Acta Cryst. A* **1976**, *32*, 751.
- (23) Wei, Z. X.; Xu, Y. Q.; Liu, H. Y.; Hu, C. W. *Journal of Hazardous Materials* **2009**, *165*, 1056. doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.10.086
- (24) Li, R. J.; Yu, C. C.; Dai, X. P.; Sheng, S. K. *Chin. J. Catal.* **2002**, *23*, 549. [李然家, 余长春, 代小平, 沈师孔. 催化学报, **2002**, *23*, 549.]
- (25) Liang, Z. C.; Qin, Y. N.; Qiao, G. D.; Qi, X. Z.; Liao, Q. L. *Chinese Journal of Chemical Physics* **1997**, *10*, 60. [梁珍成, 秦永宁, 乔冠东, 齐晓周, 廖巧丽. 化学物理学报, **1997**, *10*, 60.]
- (26) Falcon, H.; Barbero, J. A.; Alonso, J. A.; Mart'nez-Lope, M. J.; Fierro, J. L. G. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 2325. doi: 10.1021/cm011292l
- (27) Arai, H.; Machida, M. *Applied Catalysis A: General* **1996**, *138*, 161. doi: 10.1016/0926-860X(95)00294-4
- (28) Wu, Y. *Chin. Sci. Bull.* **1992**, *2*, 97. [吴越. 科学通报, **1992**, *2*, 97.]
- (29) Yu, T.; Wu, Y. *Chin. J. Catal.* **1989**, *10*, 262. [于涛, 吴越. 催化学报, **1989**, *10*, 262.]
- (30) Zhang, R. M.; Hu, R. S.; Hu, J. N.; Zhang, Y. L. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2011**, *27*, 1169. [张慧敏, 胡瑞生, 胡佳楠, 张玉龙. 物理化学学报, **2011**, *27*, 1169.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20110502
- (31) Pan, Z. Y.; Zhang, C. B.; Yu, C. S.; Shen, S. K. *J. Mol. Catal.* **2003**, *17*, 274. [潘智勇, 张长斌, 余长春, 沈师孔. 分子催化, **2003**, *17*, 274.]
- (32) Yang, J. H.; Wang, Y. P.; Guo, C. L. *J. Mol. Catal.* **2006**, *20*, 530. [杨继海, 王一平, 郭翠梨. 分子催化, **2006**, *20*, 530.]