

# 基于 Cu-Ce 复合氧化物的低浓度 CH<sub>4</sub> 催化燃烧性能及微观机理

张晨航<sup>1,2</sup>, 豆宝娟<sup>1</sup>, 滕子豪<sup>1</sup>, 吴亮镨<sup>1</sup>, 郝庆兰<sup>1</sup>, 宾峰<sup>2</sup>

(1. 天津科技大学海洋与环境学院, 天津 300222; 2. 中国科学院力学研究所高温气体动力学国家重点实验室, 北京 100190)

**摘要:**我国每年通过乏风瓦斯排放大量 CH<sub>4</sub>, 造成严重的大气环境污染。催化燃烧法因其工作温度低、效率高, 被认为是去除甲烷的有效途径之一。采用溶胶凝胶法制备了 CuO-CeO<sub>2</sub>、CuO 和 CeO<sub>2</sub> 三种催化剂, 考察 CH<sub>4</sub> 在 (1% CH<sub>4</sub>, 78% N<sub>2</sub> 和 21% O<sub>2</sub>) 气氛下的催化燃烧活性, 并利用 XRD、XPS、H<sub>2</sub>-TPR、O<sub>2</sub>-TPD 等技术对催化剂的物理结构和表面性质进行表征。结果表明, Ce 离子不但促进 Cu 物种在催化剂表面高度分散, 并且其三价 (Ce<sup>3+</sup>) 和四价 (Ce<sup>4+</sup>) 之间转换提高了催化剂储放氧能力, 有利于 CuO-CeO<sub>2</sub> 提高催化剂活性。通过催化剂活性评价, 得出 3 种催化剂的活性顺序为 CuO-CeO<sub>2</sub> > CuO > CeO<sub>2</sub>, 再对活性最高的 CuO-CeO<sub>2</sub> 催化剂开展分压反应动力学研究, 确定甲烷在不同氧气/甲烷分压比下的反应速率, 表明吸附的 CH<sub>4</sub> 与吸附的 O<sub>2</sub> 发生反应, CH<sub>4</sub> 在催化剂表面的氧化反应遵循 L-H 机理。基于原位红外光谱分析, 提出了甲烷在 CuO-CeO<sub>2</sub> 催化剂上的微观反应机理: CH<sub>4</sub> 吸附在 CuO-CeO<sub>2</sub> 表面, 再与 CuO-CeO<sub>2</sub> 反应生成中间产物甲氧基物质 (Cu-OCH<sub>3</sub>) 和甲酸盐物质 (Cu-OOCH), 最后中间产物分解生成 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O, 以达到完全氧化反应的目的。

**关键词:** CH<sub>4</sub> 催化燃烧; Cu-Ce 催化剂; 反应物分压; 反应动力学; 微观机理

**中图分类号:** TQ426.82 **文献标志码:** A **文章编号:** 1006-6772(2022)01-0198-07

## Performance and mechanism of low-concentration CH<sub>4</sub> catalytic combustion based on composite oxides of Cu-Ce

ZHANG Chenhang<sup>1,2</sup>, DOU Baojuan<sup>1</sup>, TENG Zihao<sup>1</sup>, WU Liangkai<sup>1</sup>, HAO Qinglan<sup>1</sup>, BIN Feng<sup>2</sup>

(1. College of Marine and Environmental Sciences, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300222, China; 2. State Key Laboratory of High Temperature Gas Dynamics, Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

**Abstract:** A large quantity of CH<sub>4</sub> is discharged from exhaust gas in China every year, which causes serious environmental pollution of atmosphere. Catalytic combustion is considered as one of the most effective ways to remove methane due to its low operating temperature and high efficiency. Herein, three catalysts, CuO-CeO<sub>2</sub>, CuO and CeO<sub>2</sub>, were prepared by sol-gel method to investigate the catalytic combustion activity of CH<sub>4</sub> under (1% CH<sub>4</sub>, 78% N<sub>2</sub> and 21% O<sub>2</sub>) atmosphere. The physical structure and surface properties were characterized using XRD, XPS, H<sub>2</sub>-TPR and O<sub>2</sub>-TPD techniques, etc. The results show that Ce ions not only promote the dispersion of Cu on the catalyst surface, but also the conversion between trivalent (Ce<sup>3+</sup>) and tetravalent (Ce<sup>4+</sup>) improves the oxygen storage and release capacity of the catalyst, which is beneficial for CuO-CeO<sub>2</sub> to improve the catalyst activity. The evaluation of catalyst activity provides evidence that the activity order of the three catalysts follows the order CuO-CeO<sub>2</sub> > CuO > CeO<sub>2</sub>. Then, the most active CuO-CeO<sub>2</sub> catalyst is employed to further investigate kinetic partial pressure experiment and reaction mechanism to determine the reaction rate of methane at different oxygen/methane partial pressure ratios. The results indicate that the reaction follows the L-H mechanism, that is, the adsorbed CH<sub>4</sub> reacts with the adsorbed O<sub>2</sub>. Based on in-situ infrared spectra analysis, the microscopic reaction mechanism of CH<sub>4</sub> over CuO-CeO<sub>2</sub> cata-

收稿日期: 2021-08-16; 责任编辑: 常明然 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.21081601

基金项目: 中国科学院战略性先导科技专项资助项目 (XDA21040500)

作者简介: 张晨航 (1998—), 男, 陕西宝鸡人, 硕士研究生。E-mail: 13772647737@163.com。通讯作者: 豆宝娟 (1982—), 女, 山东临沂人, 副教授, 博士。E-mail: bjdou@tust.edu.cn

引用格式: 张晨航, 豆宝娟, 滕子豪, 等. 基于 Cu-Ce 复合氧化物的低浓度 CH<sub>4</sub> 催化燃烧性能及微观机理 [J]. 洁净煤技术, 2022, 28(1): 198-204.

ZHANG Chenhang, DOU Baojuan, TENG Zihao, et al. Performance and mechanism of low-concentration CH<sub>4</sub> catalytic combustion based on composite oxides of Cu-Ce [J]. Clean Coal Technology, 2022, 28(1): 198-204.



移动阅读

lyst is proposed: CH<sub>4</sub> is firstly adsorbed on the surface of CuO-CeO<sub>2</sub> and then reacts with CuO-CeO<sub>2</sub> to produce intermediate products methoxy substance (Cu-OCH<sub>3</sub>) and formate substance (Cu-OOCH). Finally, the intermediate products are decomposed into CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O to achieve the purpose of the complete oxidation.

**Key words:** CH<sub>4</sub> catalytic combustion; Cu-Ce catalyst; reactant partial pressure; reaction dynamics; micro-mechanism

## 0 引言

我国每年通过乏风瓦斯向环境中排放大量的甲烷气体,作为重要的温室气体,甲烷对全球增温的能力是 CO<sub>2</sub> 的 21 倍<sup>[1]</sup>。乏风瓦斯热值比较高(甲烷的热值为 35.9 MJ/m<sup>3</sup>),若能够将其合理利用,具有环境保护和能源利用的双重价值。目前,催化燃烧技术<sup>[2]</sup>被视为乏风瓦斯的潜在处理技术之一。甲烷,化学式 CH<sub>4</sub>,是最简单的烃,由 1 个碳和 4 个氢原子通过 sp<sup>3</sup> 杂化的方式组成,因此甲烷分子的结构为正四面体结构,4 个键的键长相同键角相等。因其具有 4 个稳定的 C-H 键,键能达到 413 kJ/mol,甲烷难以被一般的催化剂活化<sup>[3]</sup>,故设计高性能的催化剂使其适用于甲烷的催化燃烧就成了解决乏风瓦斯高效燃烧问题的关键。

国内外许多学者针对甲烷催化氧化开展了大量试验研究<sup>[4-6]</sup>,典型的催化剂为负载型贵金属和过渡金属氧化物。贵金属催化剂尽管具有很高的活性,尤其是 Pd 和 Pt,然而在较高温度下易烧结和升华,容易导致活性组分流失。与贵金属相比,负载型过渡金属氧化物虽然活性比较低,但是在苛刻的环境条件下更具有耐热性、抗毒性强等特点,相比之下具有更高成本效益。

在非贵金属类催化剂方面上,铜-铈催化剂因具有较高的活性和耐久性,被视为贵金属催化剂的替代品<sup>[7]</sup>。其中,Cu 基催化剂本身也具有优良的催化性能和耐久性,在 500~700 °C 时能够实现乏风瓦斯的氧化,但 Cu 基催化剂的塔曼温度较低<sup>[8]</sup>,在甲烷催化燃烧中单独使用,易因高温导致烧结而失活,若将 Cu 负载在另一种过渡金属氧化物表面,即可获得显著的耐烧结性能,且载体上的 Cu 基氧化物具有较高的分散度,进而降低了团聚现象<sup>[9]</sup>。除了抑制烧结及团聚现象以外,双金属、多金属的协同增效作用有利于催化活性的提高。CHOUDHARY 等<sup>[10]</sup>研究发现 Cr、Co、Mn 等过渡金属氧化物掺杂在 Cu 基催化剂中使甲烷的燃烧活性显著提高,原因是过渡金属氧化物的掺杂致使催化剂内部形成一定的晶格缺陷,以提高氧的迁移效率。CH<sub>4</sub> 催化反应的主要活性位是 CuO<sub>x</sub>。相关研究证实<sup>[11]</sup>,高度分散的 CuO<sub>x</sub> 簇通常被确定为 CuO-CeO<sub>2</sub> 的活性成

分,而 CeO<sub>2</sub> 作为助剂,其特有的萤石型结构能够有效促进 Cu 物种的分散,并且 Ce 会通过 Ce<sup>4+</sup> 和 Ce<sup>3+</sup> 的变换,使得 CeO<sub>2</sub> 具有优良的储放氧性能。KANG 等<sup>[12]</sup>研究发现 CO 氧化反应主要发生于 CuO-CeO<sub>2</sub> 表面分散的 CuO<sub>x</sub> 和 CeO<sub>2</sub> 相邻的氧空位交界处。但是目前对 CuO、CeO<sub>2</sub> 和 CuO-CeO<sub>2</sub> 在 CH<sub>4</sub> 催化燃烧反应过程中活性位确定的相关研究较少,同时由于 CH<sub>4</sub> 分子的结构稳定性,一般催化剂表面的活性氧通常很难与目标气体结合。Cu-Ce 催化剂以其高效的协同特性与活化性能被应用于结构稳定气体的催化燃烧。现有的研究针对 Cu、Ce 及 Cu-Ce 活性位点对 CH<sub>4</sub> 催化燃烧反应的作用机制尚不明晰。为此,笔者采用溶胶凝胶法制备 CuO、CeO<sub>2</sub> 和 CuO-CeO<sub>2</sub> 三种催化剂,首先采用 XRD、XPS、H<sub>2</sub>-TPR 和 O<sub>2</sub>-TPD 等方法考察其物理化学特性,再利用原位红外光谱和分压反应动力学方法研究反应物的化学吸附和反应途径。该研究成果将为催化燃烧甲烷的催化剂活性位点和微观反应机理提供新的见解,为乏风瓦斯大气污染治理及余热高效利用提供借鉴。

## 1 试验方法

### 1.1 CuO/CeO<sub>2</sub>/CuO-CeO<sub>2</sub> 的制备

Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 3H<sub>2</sub>O 和 Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O 试剂以物质的量比 1 : 1 混合,完全溶解在乙醇溶液中(80 °C、140 mL),再快速加入草酸溶液(0.24 mol/L、造孔剂),恒温搅拌溶液使乙醇蒸发,直至形成凝胶。凝胶在室温下老化 48 h 后,在 105 °C 下干燥 12 h,然后在 550 °C 下煅烧 2 h,所得催化剂记为 CuO-CeO<sub>2</sub>。为了比较铜氧化物和铈氧化物对 CH<sub>4</sub> 氧化性能的影响,采用相同的方法分别制备 CuO 和 CeO<sub>2</sub> 催化剂。

### 1.2 样品表征

催化剂的晶体结构由 XD-3 型全自动衍射仪测得(XRD),扫描方式和速度分别是 2θ/θ 连续扫描和 0.02 °C/min。采用共聚焦显微拉曼光谱仪(HORIBA LabRAM HR Evolution)在 488 nm 的激光波长下测定催化剂的氧空位浓度(光谱范围:10~9 000 cm<sup>-1</sup>,行程范围:112 mm × 76 mm)。使用 Kratos Axis Ultra DLD 型 X 射线光电子能谱仪光谱仪进行了 XPS 分析。在测试前,将分析室腔体内的

真空度抽到  $5.0 \times 10^{-7}$  Pa。在 TP5080B 化学吸附仪上开展程序升温还原 ( $H_2$ -TPR) 分析: 20 mg 催化剂置于石英反应管中, 在 5%  $H_2/Ar$  中以  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  的程序升温速率升至  $500\text{ }^\circ\text{C}$ ; 改通 100%  $O_2$  后, 在  $O_2$  中吸附 30 min, 然后暴露于  $N_2$  中升温至  $300\text{ }^\circ\text{C}$  再降到室温, 改通  $O_2$  30 min, 用  $N_2$  吹扫 20 min 用来吹掉表面物理吸附的  $O_2$ , 再以  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  程序升温速率升温至  $980\text{ }^\circ\text{C}$ , 全程使用热导池检测器进行跟踪检测。采用 TP5080B 化学吸附仪探究催化剂表面吸附或氧化的情况 ( $O_2$ -TPD)。使用在线气体分析仪 (Maihak) 来监测流出的  $CH_4$ 、 $O_2$  和  $CO_2$  ( $CH_4$  体积分数为 0%~30%, 精度为  $\pm 2\%$  FS;  $O_2$  体积分数为 0~40%, 精度为  $\pm 3\%$  FS;  $CO_2$  体积分数为 0~10%, 精度为  $\pm 3\%$  FS)。在 FOLI10-R 仪器上开展原位红外光谱研究, 采用磁驱动透射式原位池, 用  $50\text{ mL}/\text{min}$  的  $N_2$  升温到  $300\text{ }^\circ\text{C}$  进行预处理, 降到室温后, 采用总流量  $50\text{ mL}/\text{min}$  的 10%  $CH_4$ +90% Air 进行背景光谱采集, 其中约 3 mg 催化剂和溴化钾被压入支撑架中开展  $CH_4$  氧化反应探究。

### 1.3 催化剂活性评价

$CH_4$  催化燃烧的活性评价在固定床反应器上进行, 气体流量用质量流量计控制, 总流量为  $200\text{ mL}/\text{min}$ , 反应气的体积组成为 1%  $CH_4$ , 78%  $N_2$  和 21%  $O_2$ 。催化剂质量 0.2 g, 填充于内径为 3 mm 的石英玻璃反应管中, 试验采用程序升温的方法, 温度控制在  $100\sim 550\text{ }^\circ\text{C}$ , 升温速率为  $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 。反应前后的气体组分及浓度由北京麦哈克红外气体分析仪 (QGS-08) 在线测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 分析

$CuO$ 、 $CeO_2$  和  $CuO-CeO_2$  的 XRD 衍射谱图如图 1 所示。从图 1 中均可观察到 3 种催化剂均以典型的  $CeO_2$  立方萤石结构存在, 衍射峰位于  $28.5^\circ$ ,  $33.1^\circ$ ,  $47.5^\circ$  和  $56.3^\circ$ , 分别对应 (111)、(200)、(220) 和 (311) 晶面<sup>[13]</sup>。另外, 图 1 中  $35.6^\circ$  和  $38.8^\circ$  归属  $CuO$  的衍射峰, 对于  $CuO$  和  $CuO-CeO_2$  催化剂,  $CuO-CeO_2$  催化剂中该峰强度与  $CuO$  相比明显减弱, 并结合其萤石结构峰型宽化现象, 表明  $CuO-CeO_2$  催化剂形成  $CuCeO_x$  固溶体或以分散性良好的  $CuO$  团簇形式存在, 并锚定于  $CeO_2$  表面<sup>[12]</sup>。

### 2.2 XPS 分析

催化剂表面元素组成和化学状态由 XPS 测定。 $Cu\ 2p$  在催化剂上的 XPS 谱图如图 2 所示,  $Cu\ 2p_{3/2}$  峰具有不对称性, 原始曲线可以分峰拟合为  $933.2\text{ eV}$

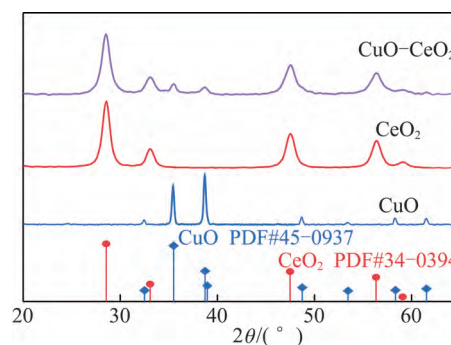


图 1 3 种催化剂的 XRD 衍射图

Fig.1 XRD diffraction map of  $CuO$ ,  $CeO_2$ , and  $CuO-CeO_2$  catalysts

和  $934.8\text{ eV}$ , 分别对应于  $Cu^+$  和  $Cu^{2+}$ , 这表明在  $CuO$  和  $CuO-CeO_2$  催化剂中存在着  $Cu^+/Cu^{2+}$  氧化还原对。此外,  $941\sim 944\text{ eV}$  处出现的卫星峰也证明了  $Cu^{2+}$  的存在。

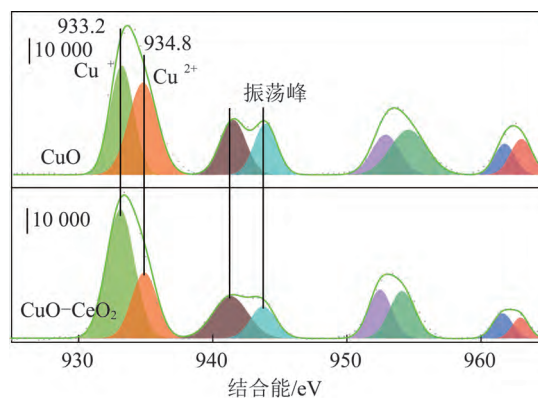


图 2  $Cu\ 2p$  在催化剂上的 XPS 谱图

Fig.2  $Cu\ 2p$  XPS spectrum in the catalysts

$Ce\ 3d$  能谱由 8 个峰位组成 (图 3), 将其分解成 4 对自旋轨道双峰 (用  $u$ 、 $v$  标记): 其中  $u$ 、 $u_2$  和  $u_3$  峰对应于  $Ce^{4+}$  的  $3d_{3/2}$  水平, 而标记为  $v$ 、 $v_2$  和  $v_3$  的峰分配给  $Ce^{4+}$  的  $3d_{5/2}$ ;  $882.6$  和  $900.8\text{ eV}$  处分别归属为  $Ce\ 3d_{5/2}$  和  $Ce\ 3d_{3/2}$ 。  $CuO-CeO_2$  催化剂 4 个强度比较高的  $882.6$ 、 $900.8$ 、 $898.3$ 、 $917.0\text{ eV}$  峰归属于  $Ce^{4+}$  物种中不同的  $Ce\ 4f$  电子排布, 2 个比较弱的峰 ( $889.3$ 、 $907.3\text{ eV}$ ) 代表  $Ce^{3+}$  中可能得电子情况下 2 种排布的一种。  $Ce^{4+}$  是正六面体稳定结构, 可以增加活性物种  $CuO$  的分散状态, 同时  $Ce^{3+}$  不是正六面体结构且氧空位数量多, 所以增强  $Ce^{3+}$  对  $O$  的吸附能力,  $Ce$  在三价和四价的转换显著提升催化剂储氧能力因此能够提高催化剂活性。根据表 1 列出的铜和铈物种的表面组成,  $CuO-CeO_2$  的  $Cu^+/Cu^{2+}$  和  $Ce^{3+}/Ce^{4+}$  比分别高于块状  $CuO$  和  $CeO_2$ , 表明这些  $Cu^+$  物种产生于  $Cu^+-[O_v]-Ce^{3+}$  界面 ( $[O_v]$  = 表面氧空位) 通过  $Ce^{4+}$  还原形成了  $Ce^{3+}$ 。



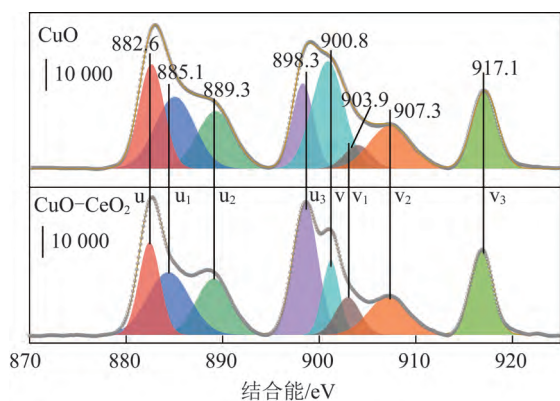


图 3 催化剂上的 Ce 3d XPS 谱图

Fig.3 Ce 3d XPS spectrum in the catalysts

表 1 催化剂的表面组成

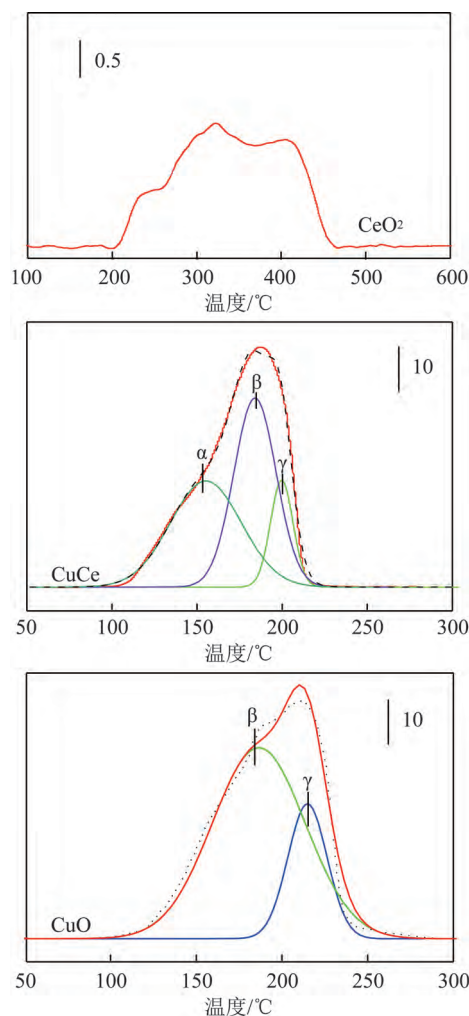
Table 1 Surface composition of catalysts

催化剂	表面原子比	
	Cu <sup>+</sup> /Cu <sup>2+</sup>	Ce <sup>3+</sup> /Ce <sup>4+</sup>
CuO	0.46	—
CeO <sub>2</sub>	—	0.22
CuO-CeO <sub>2</sub>	1.26	0.35

### 2.3 H<sub>2</sub>-TPR 试验结果分析

采用 H<sub>2</sub>-TPR 测试催化剂的氧化还原能力,如图 4 所示,CuO 的还原峰由 216 °C 的 γ 峰和 184 °C 的 β 峰组成,分别归因于分散的 CuO<sub>x</sub> 团簇和结晶 CuO 中铜物种的还原<sup>[12]</sup>。而 CuO-CeO<sub>2</sub> 催化剂在 153 °C (α 峰)、186 °C (β 峰) 和 202 °C (γ 峰) 有 3 个重叠的还原峰,其中 α 峰归因于 CuCeO<sub>3</sub> 固溶体的还原。CuO-CeO<sub>2</sub> 中 α 峰的温度较低就证实了与氧结合的能力强于 CuO,而 CuO 和 CeO<sub>2</sub> 之间的协同效应导致 CuO-CeO<sub>2</sub> 比纯 CeO<sub>2</sub> 更低的还原温度(α 峰的存在)。3 种催化剂的氢气消耗量见表 2。由表 2 可知,CuO 催化剂的 H<sub>2</sub> 消耗量最大,其原因是铜物种比铈物种更易还原,且该催化剂的铜含量最高,

CuO-CeO<sub>2</sub> 的 H<sub>2</sub> 消耗量次之,CeO<sub>2</sub> 耗氢量最少。需要指出的是,催化剂的氧化还原性能主要取决于其较低的还原温度,所以 3 种催化剂的氧化还原能力排序为 CuO-CeO<sub>2</sub>>CuO>CeO<sub>2</sub>。

图 4 3 种催化剂的 H<sub>2</sub>-TPR 曲线Fig.4 H<sub>2</sub>-TPR curves of CuO, CeO<sub>2</sub>, CuO-CeO<sub>2</sub> catalysts表 2 3 种催化剂的 H<sub>2</sub> 消耗量Table 2 H<sub>2</sub> Consumption of three catalysts

催化剂	反应前样品质量/g	峰面积/(mV · s)	氢分子消耗量/(μmol · g <sup>-1</sup> )
CuO	0.210	22 649.47	67.02
CeO <sub>2</sub>	0.200	3 202.50	5.01
CuO-CeO <sub>2</sub>	0.203	17 477.26	54.04

### 2.4 O<sub>2</sub>-TPD 试验结果分析

采用 O<sub>2</sub>-TPD 方法考察催化剂中氧物种的迁移率,如图 5 所示。CuO 和 CuO-CeO<sub>2</sub> 催化剂的 O<sub>2</sub>-TPD 曲线分别在 300 °C 和 800 °C 左右出现低温峰和高温峰。CuO、CeO<sub>2</sub> 和 CuO-CeO<sub>2</sub> 三种催化剂的低温峰主要由于表面物理吸附氧脱附引起,而 CuO 和 CuO-CeO<sub>2</sub> 的高温峰来源于催化剂中的体相晶格氧

脱附。在高温段,CuO 催化剂在 820 °C 的脱附峰对应从 Cu 离子逃逸的晶格氧,CeO<sub>2</sub> 催化剂良好的热稳定性致使体系中无晶格氧脱附,XPS 结果也证实,纯 CuO 是一种非化学计量比氧化物,晶格氧脱附后所形成的金属离子缺陷比 CeO<sub>2</sub> 更容易吸附氧。纯 CeO<sub>2</sub> 上的氧空位对氧吸附的贡献十分有限。然而,铜和铈之间的协同效应导致氧的解吸峰向低温

(790 °C)移动。尽管 CuO-CeO<sub>2</sub>的脱附峰面积小于 CuO 催化剂的峰面积,但脱附温度下降,表明 CuO-CeO<sub>2</sub>催化剂有更强的氧流动性,加速氧从内部到表面的迁移,有利于高温下的氧化反应,从而提高甲烷催化燃烧的催化活性。

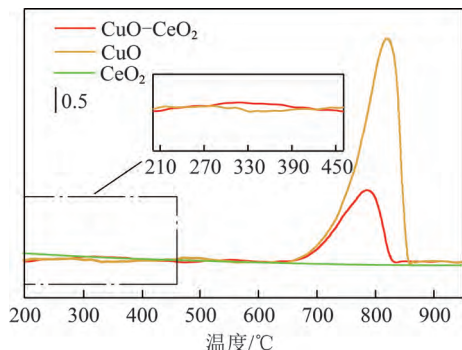


图5 CuO、CeO<sub>2</sub>、CuO-CeO<sub>2</sub>催化剂的 O<sub>2</sub>-TPD 图

Fig.5 O<sub>2</sub>-TPD diagram of CuO, CeO<sub>2</sub> and CuO-CeO<sub>2</sub> catalysts

## 2.5 催化剂活性评价

CH<sub>4</sub>催化燃烧的活性评价在自行建立的固定床反应器上进行,反应气总流量控制为 200 mL/min (1% CH<sub>4</sub>、78% N<sub>2</sub>和 21% O<sub>2</sub>),所得到的 CH<sub>4</sub>催化燃烧活性曲线如图 6 所示。3 种催化剂的活性顺序为 CuO-CeO<sub>2</sub>>CuO>CeO<sub>2</sub>。CeO<sub>2</sub>的 T<sub>10</sub>(转化率为 10%所对应的温度)为 438 °C, T<sub>90</sub>(转化率为 90%所对应的温度)为 530 °C,效果最差;效果较好的 CuO 的 T<sub>10</sub>和 T<sub>90</sub>分别为 348 °C 和 483 °C,而效果最好的 CuO-CeO<sub>2</sub>催化剂 T<sub>10</sub>为 323 °C, T<sub>90</sub>为 444 °C,结合 XRD 和 XPS 分析结果,研究表明 CuO 与 CeO<sub>2</sub>相互掺杂形成一定的晶格缺陷,这些缺陷提高了氧的迁

移速率,从而促进 CuO-CeO<sub>2</sub>催化活性明显提升。据文献[14-16]报道,Cu 系催化剂对甲烷的转化率与负载量呈正比关系,指出负载量过高会导致金属分散度降低和表面活性位堆积。然而本研究引入金属 Ce 不但带来更高的移动活性氧,也提高了 Cu 的分散性。故 CuO-CeO<sub>2</sub>催化剂在催化氧化 CH<sub>4</sub>的活性评价中表现出比 CuO 和 CeO<sub>2</sub>更高的低温活性。

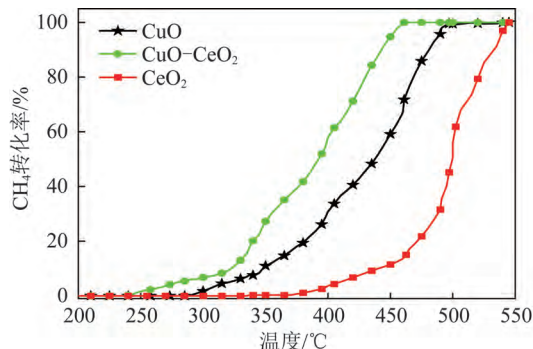


图6 CuO、CeO<sub>2</sub>、CuO-CeO<sub>2</sub>催化剂催化燃烧 CH<sub>4</sub>的转化率曲线

Fig.6 Conversion rate curves of CH<sub>4</sub> combustion over the CuO, CeO<sub>2</sub> and CuO-CeO<sub>2</sub> catalysts

## 2.6 分压反应动力学分析

为了探究 CH<sub>4</sub>与 O<sub>2</sub>对反应速率的影响规律,在催化剂活性评价台上进行分压反应动力学试验,反应过程中 CH<sub>4</sub>的转化率控制在<10%。保持 CH<sub>4</sub>或 O<sub>2</sub>压力不变,N<sub>2</sub>作为平衡气,总流量 200 mL/min,基于 CuO-CeO<sub>2</sub>催化剂确定 CH<sub>4</sub>催化燃烧反应速率方程和 O<sub>2</sub>对反应速率的影响规律,其动力学试验结果见表 3。

表3 CuO-CeO<sub>2</sub>催化剂的动力学试验结果

Table 3 Dynamics test results of the CuO-CeO<sub>2</sub> catalyst

试验次数	分压/kPa		CH <sub>4</sub> 转化率/%	反应速率/(10 <sup>-6</sup> mol·(g·s) <sup>-1</sup> )
	CH <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>		
1	0.54	1.086	11.1	0.796
2	0.78	1.086	7.7	1.149
3	1.14	1.086	5.3	1.679
4	1.20	1.086	5.0	1.768
5	1.50	1.086	4.0	2.209
6	1.68	1.086	3.6	2.475
7	1.14	0.482	9.1	0.710
8	1.14	0.834	19.4	1.229
9	1.14	1.086	14.3	1.679
10	1.14	1.214	2.9	1.788
11	1.14	1.542	1.3	2.272
12	1.14	1.712	2.2	2.522

笔者采用 Polymath 6.10 建立了基于质量作用定律的动力学经典模型:

$$r(\text{CO}) = kP^a(\text{CH}_4)P^b(\text{O}_2), \quad (1)$$

其中,  $r(\text{CO})$  为 CO 转化率,  $k$  为反应速率常数,  $\text{s}^{-1}$ ;

$P(\text{CH}_4)$  和  $P(\text{O}_2)$  为  $\text{CH}_4$  分压和  $\text{O}_2$  分压;  $a$  和  $b$  为  $\text{CH}_4$  和  $\text{O}_2$  的反应级数。经过模型计算,  $\text{CuO-CeO}_2$  的动力学模型为:  $r(\text{CO}) = 1.33P(\text{CH}_4)^{1.029}P(\text{O}_2)^{0.948}$ , 曲线拟合的相关系数大于 0.999。因此,  $\text{CuO-CeO}_2$  催化剂  $\text{CH}_4$  (1.029) 和  $\text{O}_2$  (0.948) 的反应级数相差不大(图 7), 但  $\text{CH}_4$  的反应级数大于  $\text{O}_2$ , 反应遵循 L-H 机理, 即吸附的  $\text{CH}_4$  与吸附的  $\text{O}_2$  发生反应。

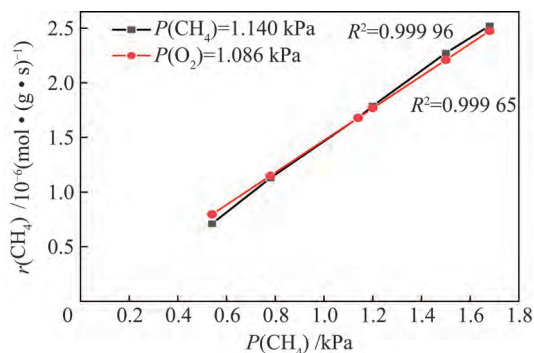


图 7  $\text{CuO-CeO}_2$  催化剂的  $\text{CH}_4$  催化燃烧反应速率

Fig.7  $\text{CH}_4$  reaction rate of the  $\text{CuO-CeO}_2$  catalyst

## 2.7 In-situ DRIFT 结果分析

为进一步分析  $\text{CH}_4$  催化燃烧过程的吸附中间产物, 采用原位红外光谱仪探究了  $\text{CuO-CeO}_2$  催化剂上  $\text{CH}_4$  催化燃烧反应过程, 结果如图 8 所示。

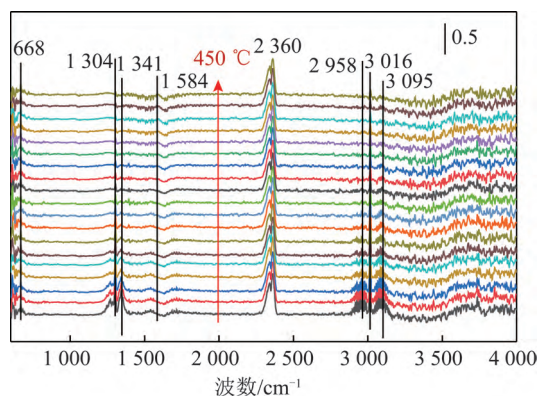


图 8  $\text{CuO-CeO}_2$  上  $\text{CH}_4$  催化燃烧原位红外光谱分析

Fig.8 In-situ infrared spectroscopy analysis for  $\text{CH}_4$  catalytic combustion over  $\text{CuO-CeO}_2$

由图 8 可知,  $50\text{ }^\circ\text{C}$  时, 波数为  $1\ 304$ 、 $1\ 341$  及  $1\ 584\ \text{cm}^{-1}$  处的特征峰主要归属于  $\text{CH}_4$  与  $\text{O}_2$  吸附在  $\text{CuO-CeO}_2$  催化剂  $\text{CuCeO}_x$  固溶体上形成碳酸盐 ( $\text{RCO}_3$ ) 物种<sup>[17-20]</sup>。  $2\ 958$ 、 $3\ 016$  及  $3\ 095\ \text{cm}^{-1}$  处为  $\text{CH}_4$  化学吸附在催化剂上的  $\text{CuCeO}_x$  固溶体及分散性  $\text{CuO}_x$  的 Cu 位点上, 形成了甲氧基物种 ( $\text{Cu-OCH}_3$ ) 与甲酸盐物种 ( $\text{Cu-OOCH}$ )<sup>[21]</sup>。  $2\ 360\ \text{cm}^{-1}$  处的特征峰归属于  $\text{CO}_2$  的产生峰。随着反应温度的升高,

甲氧基与甲酸盐物种的不饱和 C-H 键的强度急剧降低, 与吸附氧反应生成了  $\text{CO}_2$ ; 同时碳酸盐分解也产生了  $\text{CO}_2$ 。由以上结果可知,  $\text{CuCeO}_x$  固溶体及分散性  $\text{CuO}_x$  是反应的主要活性位点, 吸附的甲烷与吸附的氧生成中间物种(甲氧基、甲酸盐及碳酸盐), 进而分解产生  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ , 反应遵循 L-H 机理, 结果与反应动力学结果一致。

## 3 结 论

1) 使用溶胶凝胶法制备了 3 种催化剂 ( $\text{CuO/CeO}_2$ 、 $\text{CuO-CeO}_2$ ), 并通过催化剂活性评价, 发现  $\text{CuO-CeO}_2$  催化剂在甲烷催化燃烧表现出了最佳活性,  $\text{CH}_4$  开始转化温度为  $246\text{ }^\circ\text{C}$ , 完全转化温度  $461\text{ }^\circ\text{C}$ 。

2) XPS、XRD、 $\text{H}_2$ -TPR、 $\text{O}_2$ -TPD 结果表明过渡金属氧化物  $\text{CuO}$  的掺杂, 引入了一定的晶格缺陷, 提高了氧的迁移速率。  $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$  和  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$  电子对均参与  $\text{CH}_4$  的催化循环 ( $\text{Cu}^+ + \text{Ce}^{4+} \longleftrightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{Ce}^{3+}$ ), 活性氧的主要来源是  $\text{CuO}$ 。同时  $\text{Ce}^{3+}$  和  $\text{Ce}^{4+}$  的转换也提高催化剂的储氧放氧能力,  $\text{Ce}$  的引入提高了  $\text{Cu}$  在催化剂表面的分散性, 并且形成了  $\text{CuCeO}_x$  固溶体。  $\text{CuO-CeO}_2$  催化剂上分散性  $\text{CuO}_x$  与  $\text{CuCeO}_x$  固溶体是主要的反应活性位, 促进活性的提高。

3) 提出了甲烷在  $\text{CuO-CeO}_2$  催化剂上可能存在的反应机理。通过分压动力学试验及模型计算表明, 在催化燃烧过程中,  $\text{CuO}$  作为  $\text{CH}_4$  和与  $\text{O}_2$  的吸附活性位, 在催化剂表面的反应级数相差不大且接近 1 ( $\text{CH}_4$ : 1.029,  $\text{O}_2$ : 0.948), 即吸附的  $\text{CH}_4$  与吸附的  $\text{O}_2$  发生反应, 反应遵循 L-H 机理。同时原位红外试验结果表明, 吸附的甲烷与吸附的氧生成中间物种甲氧基、甲酸盐及碳酸盐。甲氧基与甲酸盐物种的不饱和 C-H 键与吸附氧反应以及碳酸盐的分解产生  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ , 反应遵循 L-H 机理, 2 者进行了相互验证。

## 参考文献 (References):

- [1] JU Y, SUN Y, SA Z, et al. A new approach to estimate fugitive methane emissions from coal mining in China[J]. The Science of the Total Environment, 2016, 543:514-523.
- [2] 王璞, 王旭君, 徐壮, 等.  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{FeNiO}_6$  催化剂的制备及其催化甲烷燃烧性能研究[J]. 化学通报, 2018, 81(7):14-18.  
WANG Pu, WANG Xujun, XU Zhuang, et al. Study on synthesis of  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{FeNiO}_6$  catalysts and their catalytic activities for methane combustion[J]. Chemistry, 2018, 81(7):14-18.
- [3] TOSCANI L M, CURYK P A, ZIMICZ M G, et al. Methane cata-



- lytic combustion over  $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2 - \text{Sc}_2\text{O}_3$  mixed oxides [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2019, 587:117235.
- [4] 杜娟,王志彬,孙树英.燃烧法制备固体催化剂其催化应用研究进展[J].*应用化工*,2017,46(6):1190-1193.
- DU Juan, WANG Zhibin, SUN Shuying, et al. Research progress of combusted solid catalysts for catalytic reactions [J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*,2017,46(6):1190-1193.
- [5] CIMINO S, NIGRO R, WEIDMANN U, et al. Catalytic combustion of methanol over La, Mn-hexaaluminate catalysts [J]. *Fuel Processing Technology*, 2015, 133:1-7.
- [6] AKBARI E, ALAVI S M, REZAEI M, et al. Barium promoted manganese oxide catalysts in low-temperature methane catalytic combustion [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(7):5181-5196.
- [7] GAO Y, MENG F, JI K, et al. Slurry phase methanation of carbon monoxide over nanosized Ni- $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts prepared by microwave-assisted solution combustion [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2016, 510:74-83.
- [8] 孟令泉,陈欣,徐祖伟,等.火焰合成Cu基催化剂在甲烷催化燃烧中的烧结行为[J].*燃烧科学与技术*,2019(5):414-422.
- MENG Lingquan, CHEN Xin, XU Zuwei, et al. Sintering behaviors of Cu-based catalysts via flame spray pyrolysis in methane catalytic combustion [J]. *Journal of Combustion Science and Technology*, 2019(5):414-422.
- [9] KARIMI S, BIBAK F, MESHKANI F, et al. Promotional roles of second metals in catalyzing methane decomposition over the Ni-based catalysts for hydrogen production: A critical review [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(39):20435-20480.
- [10] CHOUDHARY V R, BANERJEE S, PATASKAR S G. Combustion of dilute propane over transition metal-doped  $\text{ZrO}_2$  (cubic) catalysts [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2003, 253(1):65-74.
- [11] SHEN J, HAYES R E, SEMAGINA N. On the contribution of oxygen from  $\text{Co}_3\text{O}_4$  to the Pd-catalyzed methane combustion [J]. *Catalysis Today*, 2021, 360:435-443.
- [12] KANG R, WEI X, BIN F, et al. Reaction mechanism and kinetics of CO oxidation over a  $\text{CuO}/\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2-\delta$  catalyst [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2018, 565:46-58.
- [13] YU Y, BIAN Z, WANG J, et al.  $\text{CO}_2$  hydrogenation to  $\text{CH}_4$  over hydrothermal prepared ceria-nickel catalysts: Performance and mechanism study [J]. *Catalysis Today*:1-9. (2021-08-10) [2021-05-15]. DOI:10.1016/j.cattod.2021.04.002.
- [14] 耿豪杰,杜学森,张力,等. $\text{CH}_4$ 在Cu// $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 颗粒上催化燃烧分区及反应特性[J].*工程热物理学报*,2016,37(4):790-795.
- GENG Haojie, DU Xuesen, ZHANG Li, et al. Catalytic combustion of methane over Cu// $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  assortment of reaction zones and kinetic characteristics [J]. *Journal of Engineering Thermophysics*, 2016,37(4):790-795.
- [15] CAO Pengfei, ZHAO Haitao, ADEGBATE Stephen, et al. Stabilized  $\text{CO}_2$  reforming of  $\text{CH}_4$  on modified Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts via in-situ  $\text{K}_2\text{CO}_3$ -enabled dynamic coke elimination reaction [J]. *Fuel*, 2021, 298:120599.
- [16] 欧阳潜.置换联合原位加热强化开采天然气水合物及逆置换研究[D].广州:华南理工大学,2020.
- [17] 董洋.水中溶解气体 $\text{CO}_2$ 、 $\text{CH}_4$ 和 $^{13}\text{CH}_4$ 原位光谱分析仪的研制[D].合肥:中国科学技术大学,2020.
- [18] MALIK Muhammad Asif Iqbal, WAN Azelee Wan Abu Bakar, SUSILAWATI Toemen, et al. Optimization study by Box-Behnken design (BBD) and mechanistic insight of  $\text{CO}_2$  methanation over Ru-Fe-Ce/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst by in-situ FTIR technique [J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2020, 13(2):4170-4179.
- [19] LIU Yongjun, CUI Nan, PENG Longjia, et al. In-situ FT-IR spectroscopy investigation of  $\text{CH}_4$  and  $\text{CO}_2$  reaction [J]. *Catalysts*, 2020, 10(1):131-141.
- [20] 孙凡飞.原位XAFS在不同催化体系中的发展与应用[D].上海:中国科学院大学(中国科学院上海应用物理研究所),2019.
- [21] NOBUKAWA T, YOSHI Da M, KAMEOKA S, et al. Selective catalytic reduction of  $\text{N}_2\text{O}$  with  $\text{CH}_4$  and  $\text{N}_2\text{O}$  decomposition over Fe-zeolite catalysts [J]. *Studies in Surface Science & Catalysis*, 2004, 154:2514-2521.