

研究简报

铁、锰、铜氧化物催化剂高温失活原因剖析*

肖佩林 况荣祯

(中国科学院环境化学研究所)

浸渍于载体上的铁、锰、铜氧化物是一种氧化催化剂，可作为碳氢化合物及一氧化碳净化催化剂使用。该催化剂用于甲醇燃料的尾气处理实验中，由于反应器温度的瞬时突变（这种现象在净化汽车排气中时有发生），使催化剂的活性完全丧失，针对这种情况，本文对失活原因进行了探讨。

实验部分

一、催化剂的制备

以烟道灰为载体，制成圆柱状或蜂巢状。其成份主要为氧化钙、氧化硅、氧化铝等，以铁、锰、铜的硝酸盐浸渍于 500℃ 下灼烧制成。

二、实验方法

新制备的 Fe₂O₃、MnO₂、CuO/烟道灰催化剂在反应器内由于受到瞬时高温的影响（催化剂已烧至红热，约达 1000℃），几分钟内活性完全丧失，将此催化剂取出，制样。用 PHI 550/590 型电子能谱仪测定催化剂表面活性元素的分布，用 XMA-4B 型电子探针测定活性元素的深度分度。

结果与讨论

一、Auger 能谱的实验结果

样品的 Auger 谱图如图 1 所示。图 1 (a) 为新催化剂的 Auger 谱，从图中可以明显看出铁、锰、铜的 Auger 特征峰。铁、锰、铜在催化剂表面的原子数百分比分别为 8.0%、5.5%、5.7%。图 1 (b) 为失活催化剂 Auger 能谱，在图 1(b) 上，这些特征峰消失了。这说明表面活性物不复存在，因此催化

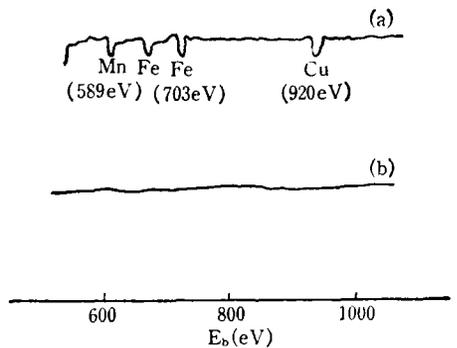


图 1 催化剂的 Auger 电子能谱

剂活性丧失。

二、用电子探针测定活性元素的深度分布

电子探针的测定是在催化剂的一个横截面上进行（图 2），电子束 e 由催化剂外表面 O 点沿 OX 方向中心点 A 扫描，同时记录各点元素的重量百分含量，结果如图 3、图 4 所示。

图 3 为新催化剂活性组份铁、锰、铜的分

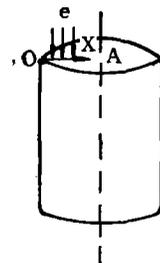


图 2 电子探针在催化剂上的测定

* 中国科学院化工冶金研究所李书年同志和半导体所王继明同志代测了样品的谱图，谨致谢意。

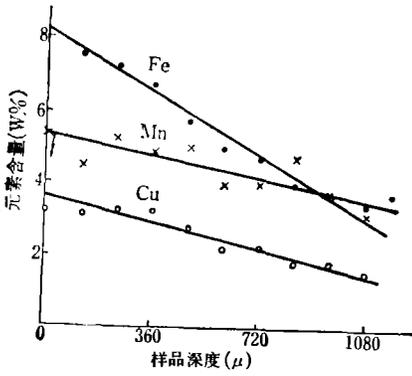


图 3 新催化剂活性元素的分布

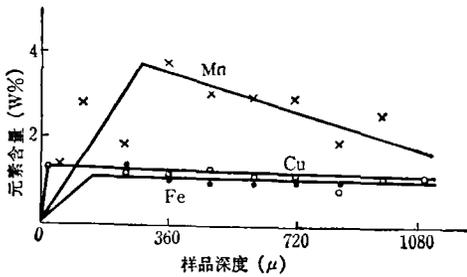


图 4 失活催化剂活性元素分布

布图。铁元素内外分布差距较大，而锰和铜相对来说比较均匀，对这三种组份来说，催化剂外表面的含量均高于内层含量。

图 4 为失活催化剂的活性元素分布图。由图可以看出，铁、锰、铜含量均已大幅度下降，流失较为严重，尤其是铁，在图 3 中，铁含量最高，而在图 4 中铁与铜含量近似相等，锰含量变为最高，并且出现了一个马鞍形，即在催化剂内层形成了一个锰环，这有待进一步的实验加以证实。

由图 3、图 4 可以得出如下结论：

1. 铁、锰、铜诸元素的含量不论是内层，还是外层，均已大幅度下降。
2. 在催化剂表层，由于高温的影响，活

性元素已不存在，故活性丧失，这与 Auger 能谱的结论相吻合。

3. 高温反应后，催化剂的基本构成发生了变化，由铁含量最高变为锰含量最高。

三、在反应前后，催化剂表层和里层铁的分配发生了较大变化。反应前铁主要浓集于表面，由外向内浓度逐渐减少，反应后，外层铁几乎不存在了，而内层浓度趋于一致。由于反应是在含有大量一氧化碳的气氛中进行，铁很可能形成羰基化合物，造成排气中的剧毒重金属污染，这是值得引起注意的。

四、对于铜来说，在较高的反应温度条件下，用于催化剂的第三组份可能是不合适的。锰的变化规律出现异常，这或许可以用金属粒子的扩散来解释，即锰元素的挥发是在催化剂表面实现的。当表层金属粒子挥发后，内层元素向外扩散，由于挥发速度大于扩散速度，而形成了一个锰环。尽管锰在内层某些部位相对集中，但其最浓集部位的百分含量仍远低于新催化剂，因而锰的流失也是明显的。

五、铁、锰、铜元素的流失说明，以它们为主要活性物质的催化剂不应该在高温下使用。本实验虽然是一个极端的情况，但它给人们以启示，即使用铁、锰、铜的氧化物作氧化催化剂时，除了催化剂本身的活性大小需要考查外，元素的挥发量也是一个重要因素，它不仅影响催化剂的寿命，而且能造成排气中的重金属污染。

参 考 文 献

[1] Levine, S. P. et al., *JAPCA*, 31, 46 (1981).
 [2] Carlson, T. A., 光电子和俄歇能谱学(王殿勋、郁向荣译), 科学出版社。