

文章编号: 1006-9941(2014)02-0148-07

高浓度过氧化氢分解用 $\text{MnO}_x/\text{CeO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 整体催化剂

吴春田, 王晓东, 周秀楠, 杨天卓, 张尚进, 张涛

(中国科学院大连化学物理研究所, 辽宁 大连 116023)

摘要: 采用浸渍法制备了 $\text{MnO}_x/\text{CeO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 整体催化剂, 运用 X 射线衍射 (XRD) 和程序升温还原 (TPR) 方法对催化剂进行了表征, 利用恒压排气量气法评价了催化剂分解过氧化氢反应的活性, 并用单组元发动机热试考察了整体催化剂分解高浓度过氧化氢反应的稳定性。结果表明, CeO_2 通过形成表面活性氧和 Mn-Ce-O 固溶体, 强化了 MnO_x 与 $\text{CeO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 载体间的相互作用, 将低价态 Mn^{3+} 氧化到活泼的高价态 Mn^{4+} , 增加了低温活性中心数, 并促进了 MnO_x 的分散, 提高了催化剂的还原氧化能力。与 $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂相比, $\text{MnO}_x/\text{CeO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 整体催化剂对高浓度过氧化氢分解反应具有较高的活性和稳定性。

关键词: 物理化学; 高浓度过氧化氢; 催化分解; 整体催化剂; 氧化铈; 锰氧化物

中图分类号: TJ55; O61

文献标志码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2014.02.005

1 引言

单组元化学推进技术在卫星、飞船和空间站等航天器的轨道和姿态控制及调整中起着至关重要的作用^[1]。目前使用的肼单组元推进剂有毒, 能致癌, 严重危害人类健康和安^[2]。随着航天任务的增加, 需要使用更多的单组元推进剂, 为了保障推进剂生产、贮存、操作处理及使用过程中的人员健康和安^[3]。高浓度过氧化氢 (HTP) 单组元推进剂因其无毒、高密度、可贮存和高能的优势^[4], 重新获得了深入研究^[5-12, 14-16]。

高浓度过氧化氢在催化剂的作用下分解成高温水蒸气和氧气: $\text{H}_2\text{O}_2(\text{l}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) + \text{热量}$, 使体积急速膨胀, 把化学能转变成动能。催化剂是 HTP 单组元推进剂技术的关键。传统颗粒催化剂的缺点是床层流阻大、压降高^[13], 在 HTP 分解过程应用床载 (单位截面催化床的推进剂质量流量) 低 ($< 5.5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)^[14], 易磨损和流失^[15-16]。蜂窝型整体催化剂床流阻小、压降低^[13], 用于 HTP 分解过程能达到较高的床载, 并且流动分布和传质传热均匀, 耐热冲击和抗磨损性能

好^[17]。因而, 整体催化剂对高浓度过氧化氢单组元推进剂催化分解具有明显优势。

MnO_x 是分解过氧化氢的有效活性组分。研究表明, $\text{MnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂分解 HTP 时很快失活和不稳定^[18-19]。添加过渡金属 Fe、Zn、Co、Cu 和 Pb 会导致 $\text{MnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 分解 H_2O_2 活性下降或小幅提高^[19]。以高锰酸钠为前驱体制备的 MnO_x 整体催化剂在 HTP 点火后活性组分流失严重^[20]。因而, 目前的 MnO_x 负载催化剂, 难以满足 HTP 单组元推进剂实际应用的需要, 发展高活性和高稳定性的催化剂对高浓度过氧化氢单组元推进剂技术的应用十分必要。

研究表明, CeO_2 可加速催化剂体相氧的迁移, 提高表面氧的稳定性, 改善过渡金属负载催化剂的储氧和氧化还原性能^[21-24], 促进 Ni^[22, 25]、Cu^[26, 29] 和 Co^[27] 等与载体间的相互作用和分散, 提高其在甲烷重整^[25, 28]、CO 氧化^[26, 29] 和 F-T 合成^[24] 等反应的催化活性和选择性。因而, CeO_2 极好的储存和释放氧的能力及在氧化还原反应中表现的 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 离子对的相互转化, 对过渡金属负载催化剂在氧化还原反应中的性能有较大的促进作用。为此本工作研究了 CeO_2 对 $\text{MnO}_x/\text{CeO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 整体催化剂分解高浓度过氧化氢反应性能的影响。

2 实验部分

2.1 催化剂制备

$\text{MnO}_x/\text{CeO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂以乙酸锰和硝酸铈

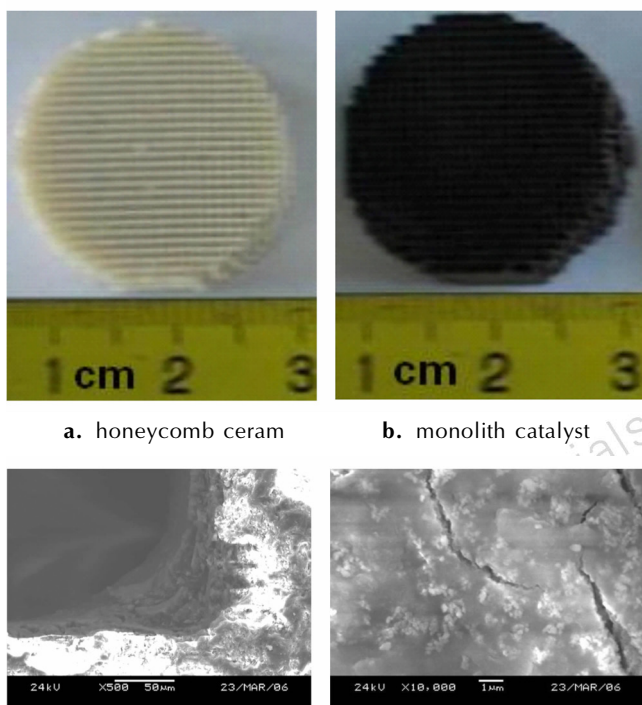
收稿日期: 2013-11-12; 修回日期: 2013-12-19

基金项目: 国家自然科学基金资助 (21076211, 21376236)

作者简介: 吴春田 (1964-), 男, 博士, 副研究员, 主要从事多相催化及无毒推进剂研究。e-mail: ctwu@dicp.ac.cn

通信联系人: 王晓东 (1972-), 男, 研究员, 主要从事多相催化及推进剂研究。e-mail: xdwang@dicp.ac.cn

(分析纯)为前驱体,用浸渍法先在 Al_2O_3 载体上负载 CeO_2 ,然后负载 MnO_x ,经空气下干燥和 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 3 h 焙烧制得。微粒状 $\text{MnO}_x/\text{CeO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂中 Mn 担载量为 5% ($\text{Mn 质量}/\text{催化剂质量} \times 100\%$),初始载体为微粒状 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (粒径 $<65\text{ }\mu\text{m}$),将 $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 样品标记为 MnA,并按 $\text{CeO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 载体中 CeO_2 负载量 ($\text{CeO}_2\text{ 质量}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{ 质量} \times 100\%$) 1%、5%、10%、20%、30% 和 50% 依次将微粒 $\text{MnO}_x/\text{CeO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 样品标记为 Mn1CA、Mn5CA、Mn10CA、Mn20CA、Mn30CA 和 Mn50CA。整体催化剂的载体是负载了 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 涂层(图 1c 和 1d) ($94.9\text{ m}^2/\text{g}$) 的 1075 孔/ inch^2 堇青石蜂窝陶瓷(图 1a); $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 整体催化剂中 MnO_x 含量为 7.0%; $\text{MnO}_x/\text{CeO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 整体催化剂(图 1b)的 MnO_x 含量为 7.0%, CeO_2 含量为 3.1%;整体催化剂直径为 14.5 mm,长度 9.5 mm,发动机热试用的整体催化剂床由 20 块整体催化剂组合而成。纯 MnO_x 由乙酸锰在 $400\sim 900\text{ }^\circ\text{C}$ 空气下焙烧 3 h 获得,标记为 $\text{MnO}_x-400\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $\text{MnO}_x-600\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $\text{MnO}_x-900\text{ }^\circ\text{C}$ 。



a. honeycomb ceram b. monolith catalyst
c. Al_2O_3 coating layer ($500\times$) d. Al_2O_3 coating layer ($10000\times$)
图 1 1075 孔/ inch^2 蜂窝陶瓷载体、整体催化剂和 Al_2O_3 涂层图片

Fig. 1 Photographs of 1075 cell/ inch^2 honeycomb ceramic support, monolith catalyst and Al_2O_3 coating layer

2.2 表征和评价方法

催化剂的 X 射线衍射 (XRD) 分析在荷兰帕纳科公司 (PANalytical) X' Pert Pro 型 X 射线衍射仪上进行,以 $\text{Cu K}\alpha$ 作辐射源,扫描范围 (2θ): $5^\circ\sim 80^\circ$,操作电压 40 kV。 H_2 -TPR 在美国麦克仪器公司 (Micromeritics) AutoChem II 2920 型全自动化学吸附仪上测定,还原气为 10% H_2 -Ar 混合气,升温速率 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,热导池检测器检测耗 H_2 量。扫描电子显微镜 (SEM) 图片在日本 JEOL 公司 JSM6360 型扫描电镜上获得。

催化剂分解过氧化氢反应的活性用恒压排气量气法在间歇反应器中进行^[30],反应温度 $30\text{ }^\circ\text{C}$,微粒催化剂装量 10 mg,0.47% H_2O_2 溶液体积 50 ml,释放的氧气体积换算为标准状态 ($0\text{ }^\circ\text{C}$,101.3 kPa)。

整体催化剂对高浓度过氧化氢分解反应的稳定性用 HTP 单组元发动机热试试验来考察^[31]。HTP 发动机推力为 25 N,推进剂为 90% H_2O_2 (杂质含量 $\leq 0.02\%$)。HTP 热试装置流程和发动机结构如图 2 所示。HTP 贮存于内衬聚四氟乙烯的不锈钢贮罐中,试

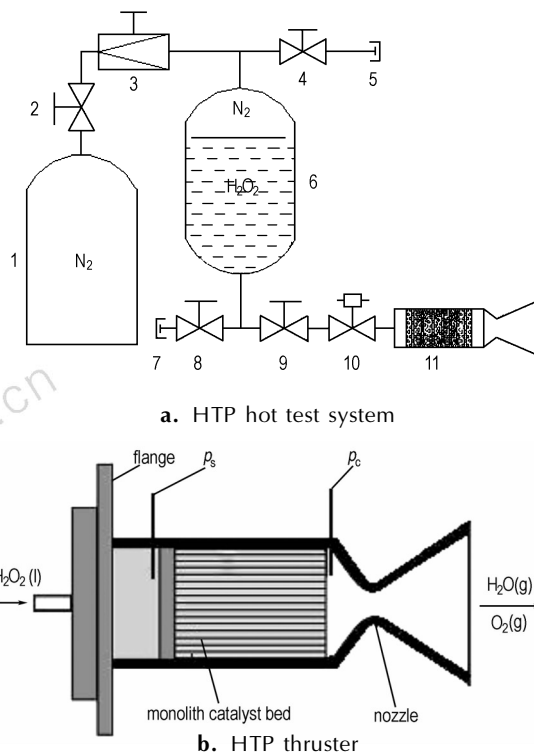


图 2 HTP 热试系统和发动机示意图

1—氮气瓶,2,4,8,9—截止阀,3—稳压阀,5—泄气口,6—HTP 贮罐,7—HTP 加注排放口,10—电磁阀,11—发动机

Fig. 2 Schemes of HTP hot test system and thruster

1— N_2 gas cylinder, 2,4,8,9—cut-off valve, 3—pressure regulator, 5—gas outlet, 6—HTP container, 7—HTP inlet and outlet, 10—electromagnetic valve, 11—thruster

验时由高压氮气提供推动力, 高压氮气瓶中的氮气经稳压阀进入过氧化氢贮罐, 推动 HTP 至电磁阀入口, 电磁阀打开, HTP 溶液即进入发动机内部的整体催化剂床, 并被催化分解, 分解反应产生的高温水蒸气和氧气经发动机喉管排入大气。HTP 点火过程中喷前压 (p_s , 发动机喷注板前部压力)、室压 (p_c) (发动机反应室中催化剂床出口处压力) 和液体 HTP 推进剂质量流速 ($M_{H_2O_2}$) 由计算机自动实时记录。

3 结果与讨论

3.1 催化剂的 XRD 结果

图 3 为 $MnO_x/CeO_2-Al_2O_3$ 催化剂、 $\gamma-Al_2O_3$ 和 CeO_2 的 XRD 谱图。当 $CeO_2-Al_2O_3$ 载体中 CeO_2 负载量 ($(CeO_2 \text{ 质量}/Al_2O_3 \text{ 质量}) \times 100\%$) 小于 5%, 即 $MnO_x/CeO_2-Al_2O_3$ 催化剂中 $Mn/(Mn+Ce)$ 摩尔比大于 0.78 时, MnA 和 Mn1CA 样品 XRD 图谱中未发现强或尖锐的 MnO_x 衍射信号, 只在 42.8° 处出现结晶较差的低强度 MnO_2 宽化衍射峰, 并显示了 $\gamma-Al_2O_3$ 特征峰 ($33.1^\circ, 37.5^\circ, 39.6^\circ, 45.7^\circ, 67.3^\circ$)。当载体中 $5\% \leq CeO_2$ 负载量 $\leq 20\%$, 即催化剂中 $0.78 \geq Mn/(Mn+Ce)$ 摩尔比 ≥ 0.5 时, Mn5CA、Mn10CA 和 Mn20CA 样品 XRD 谱线由逐渐增强的立方萤石结构 CeO_2 衍射峰 ($28.6^\circ, 33.3^\circ, 47.6^\circ, 56.5^\circ$) 及逐渐弱化的 $\gamma-Al_2O_3$ 特征峰和 MnO_2 宽化衍射峰 (42.8°) 组成。而当载体中 CeO_2 负载量超过 20%, 即催化剂中 $Mn/(Mn+Ce)$ 摩尔比低于 0.5 时, Mn30CA 和 Mn50CA 样品 XRD 图谱主要由 CeO_2 物相构成, $\gamma-Al_2O_3$ 和 MnO_2 宽化衍射峰信号很弱。XRD 结果表明, $MnO_x/CeO_2-Al_2O_3$ 的表面结构明显受载体中 CeO_2 负载量的影响, CeO_2 的添加促进了 MnO_x 在催化剂表面的高分散和形成 Mn-Ce-O 固溶体。这与 Machida 等得出的 Mn-Ce 氧化物晶相组成依赖于 $Mn/(Mn+Ce)$ 摩尔比的观点相吻合^[32]。 Mn_2O_3 和 CeO_2 之间在焙烧过程形成了固溶体。由于结构相似, Mn^{3+} 在 CeO_2 立方萤石结构中取代 Ce^{4+} 是可能的^[32-33]。与纯 CeO_2 相比, 图 3 中 $MnO_x/CeO_2-Al_2O_3$ 的 XRD 谱图中 CeO_2 特征峰 2θ 角轻微向高值迁移证实了此结论。这是由于, 焙烧过程使浸渍在 CeO_2 表面的 Mn^{3+} (离子半径 0.066 nm) 扩散至 CeO_2 立方晶格内部, 部分取代半径较大的 Ce^{4+} (离子半径 0.094 nm), 形成 Mn-Ce-O 固溶体, 引起单元晶格收缩, 使 CeO_2 立方萤石结构点阵晶面间距和晶胞参数变小 (表 1), 从而

导致 XRD 特征峰轻度高移和宽化。 CeO_2 衍射峰在 Mn5CA 中开始明显出现, 是由于 CeO_2 在 Al_2O_3 表面接近单层覆盖 (CeO_2 负载量约为 6%)^[34], 形成微粒所致; 并且, 随着 $MnO_x/CeO_2-Al_2O_3$ 催化剂中 CeO_2 量的增加, CeO_2 对 Al_2O_3 表面覆盖度、结晶度和晶粒粒径增大, 使 CeO_2 特征信号增强; 而 CeO_2 覆盖度的增大会增强 CeO_2-MnO_x 间的相互作用和固溶体形成, 使 Mn 物种 (Mn^{4+} 和 Mn^{3+}) 晶化下降和分散度提高, 导致 MnO_2 衍射峰 (42.8°) 强度减弱。纯 MnO_x

表 1 $MnO_x/CeO_2-Al_2O_3$ 中 CeO_2 晶胞参数

catalyst sample	$2\theta/^\circ$	d_{111}/nm	a/nm
Mn1CA	-	-	-
Mn5CA	28.66	0.3112	0.5390
Mn10CA	28.62	0.3116	0.5398
Mn20CA	28.57	0.3122	0.5407
Mn30CA	28.71	0.3107	0.5381
Mn50CA	28.66	0.3112	0.5390
CeO_2	28.55	0.3124	0.5411

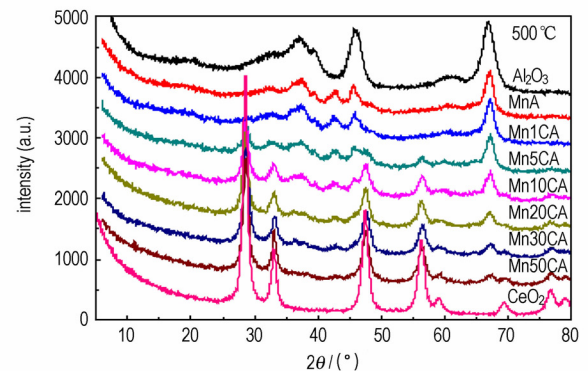


图 3 $MnO_x/CeO_2-Al_2O_3$ 、 $\gamma-Al_2O_3$ 和 CeO_2 的 XRD 谱图
Fig. 3 XRD patterns of $MnO_x/CeO_2-Al_2O_3$, $\gamma-Al_2O_3$ and CeO_2

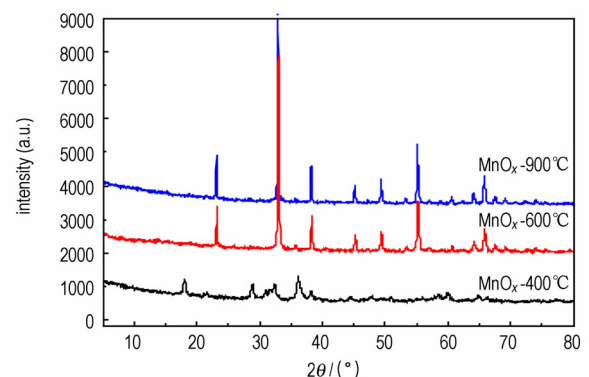


图 4 纯 MnO_x 的 XRD 谱图
Fig. 4 XRD patterns of pure MnO_x

的 XRD 结果(图 4)表明,400 °C 焙烧的 MnO_x 由 $\alpha\text{-MnO}_2$ (18.1°、28.9°、36.1°、59.9°) 和少量 $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ 组成。600 °C 和 900 °C 焙烧的 MnO_x 为 $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ 晶相(23.2°、33.0°、38.3°、45.2°、49.4°、55.2°、64.2°、65.8°)。

3.2 催化剂的 H_2 -TPR 结果

图 5 为 $\text{MnO}_x/\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 H_2 -TPR 谱图。由图 5 可见, $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂(MnA)出现两个相互重叠的 H_2 吸收峰, α 峰峰温为 287 °C, β 峰峰温为 313 °C, β 峰面积略高于 α 峰。 α 峰对应 Mn 物种的低温还原过程: $\text{MnO}_2/\text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4$, β 峰对应 Mn 物种的高温还原过程: $\text{Mn}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{MnO}$ ^[35]。因而, $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 活性相为 Mn_2O_3 和 MnO_2 混合物, MnO_2 分子量稍低于 Mn_2O_3 。这与 $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 和纯 MnO_x 的 XRD 结果相吻合。随着载体中 CeO_2 的添加及其负载量的提高, $\text{MnO}_x/\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 α 峰面积增大, β 峰面积减小, 表明 Mn^{4+} 物种量逐渐增大, Mn^{3+} 物种量下降。这归因于 CeO_2 表面氧的作用^[36]。 CeO_2 的添加增加了载体表面氧的量和移动性, 增强了 MnO_x 与 $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体间的相互作用, 使低价态 Mn^{3+} 被氧化到活泼的高价态 Mn^{4+} 。XRD 结果显示的 Mn-Ce-O 固溶体的存在, 佐证了 MnO_x 与 $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 间较强的相互作用。随着载体中 CeO_2 负载量提高, $\text{MnO}_x/\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 α 峰位置向低温迁移(287 °C (MnA) \rightarrow 286 °C (Mn1CA) \rightarrow 261 °C (Mn5CA) \rightarrow 260 °C (Mn10CA) \rightarrow 234 °C (Mn20CA) \rightarrow 213 °C (Mn30CA) \rightarrow 220 °C (Mn50CA))。这是由于, 随着 CeO_2 负载量的提高, 载体表面氧的移动性增大, 使 $\text{MnO}_x/\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂低温活性中心数和还原能力增大, 促进了 Mn^{4+} 物种的还原($\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4$) 和催化活性的提高。 Mn^{4+} 物种以不同的形式分布在 $\text{MnO}_x/\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂中, 其中包括高分散在 Al_2O_3 和 CeO_2 表面的 MnO_2 粒子、嵌进 CeO_2 晶格缺陷位的孤立 Mn^{4+} 和 Mn-Ce-O 固溶体中的 $\text{Mn}^{4+}\text{-O-Ce}^{4+}$ ^[37]。负载量的增加使 CeO_2 对 Al_2O_3 表面覆盖度逐渐提高, 从而使分布在 Al_2O_3 表面的 Mn 物种逐渐减少, 而分布在 CeO_2 表面的高分散 MnO_2 粒子增加, 并导致孤立 Mn^{4+} 和 $\text{Mn}^{4+}\text{-O-Ce}^{4+}$ 量显著增加。载体中 CeO_2 负载量低于 20% 时, $\text{MnO}_x/\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂 β 峰位置变化较小, 表明其主要对应 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{MnO}$ 的还原; 当载体中 CeO_2 负载量超过 20% 时, β 峰面积增至与 α 峰相当, 并

且位置向高温迁移(319 °C (Mn10CA) \rightarrow 367 °C (Mn50CA))。这归因于 $\text{Mn}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{MnO}$ 还原峰与 CeO_2 表面氧的还原峰重叠^[36]。 CeO_2 表面氧在 300 ~ 500 °C 被还原, 峰温在 480 °C^[38]。高 CeO_2 负载量的 $\text{MnO}_x/\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂在 550 °C 以上出现的还原峰, 为体相 CeO_2 的还原^[35-36]。

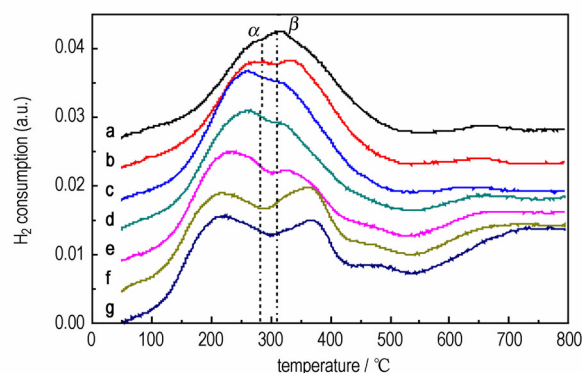


图 5 $\text{MnO}_x/\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 H_2 -TPR 谱图

Fig. 5 H_2 -TPR profiles of $\text{MnO}_x/\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts
a—MnA, b—Mn1CA, c—Mn5CA, d—Mn10CA,
e—Mn20CA, f—Mn30CA, g—Mn50CA

3.3 催化剂分解过氧化氢活性

图 6 是 $\text{MnO}_x/\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂分解 H_2O_2 时释放的氧气体积随时间的变化曲线。如图 6 所示, MnA($\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$) 分解 H_2O_2 的氧气释放量随时间增加最慢, 表明其催化活性最低。当 $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体中 CeO_2 负载量增至 5% 时, Mn5CA 样品分解 H_2O_2 速率显著加快。载体中 CeO_2 负载量大于 5% 后, 催化剂分解 H_2O_2 速率增幅变缓。Mn30CA 样品分解 H_2O_2 反应速率最大, 活性最高。催化剂对 H_2O_2 分解反应活性顺序为: $\text{MnA} < \text{Mn1CA} < \text{Mn5CA} \approx \text{Mn10CA} < \text{Mn20CA} < \text{Mn50CA} < \text{Mn30CA}$ 。

$\text{MnO}_x/\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂分解 H_2O_2 反应的高活性归因于活泼的低温活性中心 Mn^{4+} 的增加。XRD 和 H_2 -TPR 结果表明, CeO_2 的添加增强了催化剂表面氧的活化和移动性, 使低价态 Mn^{3+} 易于被氧化到活泼的高价态 Mn^{4+} , 提高了低温活性中心数和还原能力, 因而使 $\text{MnO}_x/\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂活性提高。Mn5CA 催化剂表面低温活性中心 Mn^{4+} 量最大, 与 H_2O_2 分解活性显著增加相吻合。载体中 CeO_2 负载量进一步增加后, 催化剂中 Mn^{4+} 量虽然不再明显增加, 但 Mn10CA 至 Mn50CA 催化剂的 H_2 -TPR 谱图 α 峰峰温向更低温度迁移, 显示低温活性中心更活泼, 催

剂活性更高,因而,催化剂分解 H_2O_2 的活性仍有所增加。其中, Mn30CA 的 α 峰峰温最低,活性最高。

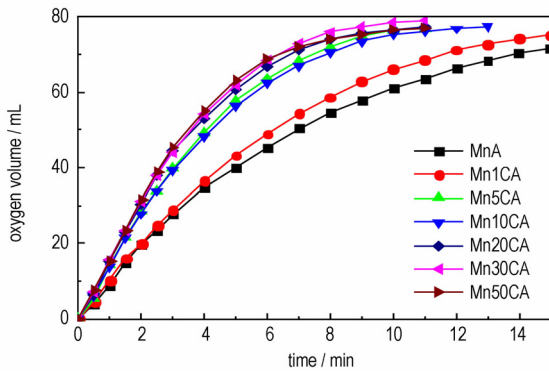
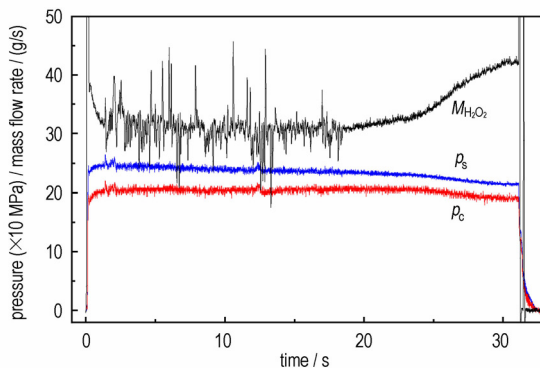


图6 $\text{MnO}_x/\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上 H_2O_2 分解时释放 O_2 体积随时间的变化

Fig. 6 O_2 volume vs time during H_2O_2 decomposition on $\text{MnO}_x/\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$



a. hot test for $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ monolith catalyst

图7 整体催化剂分解 90% H_2O_2 时的室压 (P_c)、喷前压 (P_s) 和 H_2O_2 质量流速 ($M_{\text{H}_2\text{O}_2}$) 随点火时间的变化

Fig. 7 Variation of chamber pressure (P_c), supply pressure (P_s) and H_2O_2 mass flow rate ($M_{\text{H}_2\text{O}_2}$) with firing time during 90% H_2O_2 decomposition on monolith catalysts

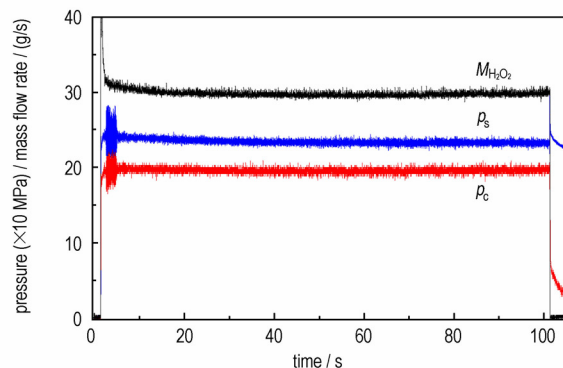
与 $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 整体催化剂相比, $\text{MnO}_x/\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 整体催化剂分解高浓度过氧化氢反应的催化活性和稳定性显著提高。这是由于, 添加 CeO_2 后, $\text{MnO}_x/\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 整体催化剂通过表面氧的作用, 将低价态 Mn^{3+} 氧化到易还原的高价态 Mn^{4+} , 使 Mn 物种低温活性中心数量增加, 并形成丰富的表面活性氧和 $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ 离子对, 从而增强了还原氧化能力, 促进高浓度过氧化氢分解反应, 提高催化剂活性和稳定性。

4 结论

CeO_2 通过形成表面活性氧和 Mn-Ce-O 固溶体, 改变 $\text{MnO}_x/\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂表面结构性质和 Mn

3.4 整体催化剂的发动机热试性能

为了考察催化剂分解高浓度过氧化氢反应的稳定性, 用装填 1075 孔/ inch^2 整体催化剂的 25 N 发动机进行了 90% H_2O_2 催化分解反应热试。图 7 给出了 90% H_2O_2 点火过程中室压、喷前压和 H_2O_2 质量流速随时间的变化曲线。由图 7a 可以看出, $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 整体催化剂在 90% H_2O_2 分解过程的床载达到了 $18.8 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 。室压在点火 23 s 后开始下降。这是归因于 $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 整体催化剂失活导致的 HTP 分解效率下降。用 $\text{MnO}_x/\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 整体催化剂在 $18.5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 床载下进行了两次 90% H_2O_2 长程稳态点火, 第一次 100 s 结果如图 7b 所示, 第二次 200 s, 结果与图 7b 相同。两次稳态点火过程中室压和流量稳定, 显示催化活性没有下降, 催化剂工作稳定。



b. hot test for $\text{MnO}_x/\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ monolith catalyst

物种价态 ($\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+}$), 增加了低温活性中心数, 提高了催化剂的还原氧化能力和催化活性。催化剂活性评价和高浓度过氧化氢热试结果表明, CeO_2 的添加促进了 $\text{MnO}_x/\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 整体催化剂分解高浓度过氧化氢反应活性和稳定性的提高。

参考文献:

- [1] Gulczinski F S, Spores R A, Stuhlberger J. In-space propulsion [R]. Air Force Research Laboratory report, AFRL-PR-ED-TP-2003-105; 2003.
- [2] Wernimont E J. System trade parameter comparison of monopropellants; hydrogen peroxide vs hydrazine and others [R]. AIAA Paper 2006-5236; 2006.
- [3] Cervone A, Torre L, Agostino L. Development of hydrogen peroxide monopropellant rockets [R]. AIAA Paper 2006-5239;

- 2006.
- [4] Ventura M C. Long term storability of hydrogen peroxide. AIAA Paper 2005-4551[R]. 2005.
- [5] Morlan P, Wu P, Nejad A, et al. Catalyst development for hydrogen peroxide rocket engines. AIAA Paper 1999-2740[R]. 1999.
- [6] Ventura M, Wernimont E. Advancements in high concentration hydrogen peroxide catalyst beds[R]. AIAA Paper 2001-3250: 2001.
- [7] Wernimont E, Ventura M. Catalyst bed testing for development of a 98% hydrogen peroxide procurement specification. AIAA Paper 2002-3852[R]. 2002.
- [8] Beutien T R, Heister S D, Rusek J J, et al. Cordierite-based catalytic beds for 98% hydrogen peroxide. AIAA Paper 2002-3853[R]. 2002.
- [9] Wernimont E J, Durant D. State of art high performance hydrogen peroxide catalyst beds[R]. AIAA Paper 2004-4147: 2004.
- [10] Wernimont E J. Monopropellant hydrogen peroxide rocket systems: optimum for small scale[R]. AIAA Paper 2006-5235: 2006.
- [11] Ventura M, Wernimont E, Dillard J. Hydrogen peroxide - optimal for turbomachinery and power applications[R]. AIAA Paper 2007-5537: 2007.
- [12] An S, Jo S, Wee J, et al. Preliminary flight test of hydrogen peroxide retro-propulsion module[J]. *Acta Astronautica*, 2010, 67: 605-612.
- [13] Boger T, Heibel A K, Sorensen C M. Monolithic catalysts for the chemical industry[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2004, 43: 4602-4611.
- [14] Pasini A, Torre L, Romeo L, et al. High mass flux tests on catalytic beds for H_2O_2 monopropellant thruster[C] // ESA Space Propulsion Conference, San Sebastian, Spain, 2010.
- [15] Romeo L, Torre L, Pasini A, et al. Development and testing of $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts for hydrogen peroxide decomposition[C] // 5th International Spacecraft Propulsion Conference, Heraklion, Greece, 2008.
- [16] Torre L, Psini A, Romeo L, et al. Firing performance of advanced hydrogen peroxide catalytic beds in a monopropellant thruster prototype[R]. AIAA paper 2008-4937: 2008.
- [17] Kappenstein C, Brahmi R, Amariei D, et al. Catalytic decomposition of energetic compounds - influence of catalyst shape and ceramic substrate[R]. AIAA Paper 2006-4546: 2006.
- [18] Jo S, Jang D, An S, et al. Chugging instability of H_2O_2 monopropellant thrusters with catalyst reactivity and support sizes[J]. *Journal of Propulsion and Power*, 2011, 27(4): 920-924.
- [19] 田含晶, 张涛, 杨黄河, 等. 用于过氧化氢分解的锰铅复合氧化物催化剂[J]. *催化学报*, 2000, 21(6): 600-602.
TIAN Han-jing, ZHANG Tao, YANG Huang-he, et al. Manganese-lead mixed oxide catalysts for decomposition of hydrogen peroxide[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2000, 21(6): 600-602.
- [20] Brahmi R, Batonneau Y, Kappenstein C, et al. Ceramic catalysts for the decomposition of H_2O_2 . Influence of the wash-coat procedure and the active phase[C] // 8th International Hydrogen Peroxide Propulsion Conference, Purdue University, 2005: 13-22.
- [21] 卢冠忠, 汪仁. 氧化铈在非贵金属氧化物催化剂中的作用 I. 铜和铈负载型氧化物中的氧的性能[J]. *催化学报*, 1991, 12(2): 83-90.
- LU Guan-zhong, WANG Ren. Role of ceria in non-precious metal oxide catalysts I. The oxygen properties of Cu and Ce oxides supported on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 1991, 12(2): 83-90.
- [22] 卢冠忠, 汪仁. 氧化铈在非贵金属氧化物催化剂中的作用 II. $\text{Mn-O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Mn-Ce-O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂中氧的性能[J]. *催化学报*, 1991, 12(4): 261-267.
LU Guan-zhong, WANG Ren. Role of ceria in non-precious metal oxide catalysts II. The oxygen properties of Mn-O and Mn-Ce-O supported on alumina[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 1991, 12(4): 261-267.
- [23] 卢冠忠, 汪仁. 氧化铈在非贵金属氧化物催化剂中的作用 III. 铈对 $\text{Cu-Mn-O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂中氧的性能和固相结构的影响[J]. *催化学报*, 1991, 12(4): 314-319.
LU Guan-zhong, WANG Ren. Role of ceria in non-precious metal oxide catalysts III. The oxygen properties and solid structure of Cu-Mn-O and Cu-Mn-Ce-O supported on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 1991, 12(4): 314-319.
- [24] 卢冠忠, 汪仁. 氧化铈在非贵金属氧化物催化剂中的作用 IV. 在负载型 Cu-Mn-Ce-O 催化剂上甲苯的催化燃烧[J]. *催化学报*, 1992, 13(6): 466-470.
LU Guan-zhong, WANG Ren. Role of ceria in non-precious metal oxide catalysts IV. Catalytic combustion of toluene over Cu-Mn-Ce-O supported on alumina[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 1992, 13(6): 466-470.
- [25] Wang S, Lu G Q. Role of CeO_2 in $\text{Ni}/\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts for carbon dioxide reforming of methane[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1998, 19: 267-277.
- [26] 蒋晓原, 周仁贤, 毛建新, 等. CeO_2 对 $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 分散状态及催化性能的影响[J]. *分子催化*, 1999, 13(3): 176-180.
JIANG Xiao-yuan, ZHOU Ren-xian, MAO Jian-xin, et al. Effects of CeO_2 on dispersion state and catalytic property of $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [J]. *Chinese Journal of Molecular Catalysis*, 1999, 13(3): 176-180.
- [27] 代小平, 余长春, 沈师孔. 助剂 CeO_2 对 $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上 F-T 合成反应性能的影响[J]. *催化学报*, 2001, 22(2): 104-108.
DAI Xiao-ping, YU Chang-chun, SHEN Shi-kong. Promotion effect of ceria on Fischer-Tropsch synthesis performance over $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2001, 22(2): 104-108.
- [28] Cai X, Dong X, Lin W. Effect of CeO_2 on the catalytic performance of $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ for autothermal reforming of methane[J]. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 2008, 17: 98-102.
- [29] Wang H, Li D, Dai Y, et al. Effect of CO pretreatment on the performance of $\text{CuO}/\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts in $\text{CO}+\text{O}_2$ reactions[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2009, 360: 26-32.
- [30] 周志江, 王晓东, 单继宏, 等. 预处理条件对高浓度过氧化氢分解用银网催化剂初始活性的影响[J]. *催化学报*, 2006, 27(11): 957-960.
ZHOU Zhi-jiang, WANG Xiao-dong, SHAN Ji-hong, et al. Effect of pretreatment conditions on initial catalytic activity of silver screen catalyst for the catalytic decomposition of highly concentrated hydrogen peroxide[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2006, 27(11): 957-960.
- [31] Tian Han-jing, Zhang Tao, Sun Xiao-ying, et al. Performance and deactivation of $\text{Ir}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst in the hydrogen peroxide monopropellant thruster[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2001, 210: 55-62.
- [32] Machida M, Uto M, Kurogi D, et al. $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ binary oxides

- for catalytic NO_x sorption at low temperatures. Sorptive removal of NO_x[J]. *Chemistry of Materials*, 2000, 12: 3158–3164.
- [33] Wang Z, Shen G, Li J, et al. Catalytic removal of benzene over CeO₂-MnO_x composite oxides prepared by hydrothermal method [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, 138–139: 253–259.
- [34] Yao H C, Yao Y F Y. Ceria in automotive exhaust catalyst: I. Oxygen storage[J]. *Journal of Catalysis*, 1984, 86 : 254–265.
- [35] Trawczynski J, Bielak B, Mista W. Oxidation of ethanol over supported manganese catalysts-effect of the carrier[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2005, 55: 277–285.
- [36] Tang X, Li Y, Huang X, et al. MnO_x-CeO₂ mixed oxide catalysts for complete oxidation of formaldehyde: Effect of preparation method and calcination temperature [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2006, 62: 265–273.
- [37] Wang X, Kang Q, Li D. Catalytic combustion of chlorobenzene over MnO_x-CeO₂ mixed oxide catalysts[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, 86: 166–175.
- [38] Huang Yan-qiang, Wang Ai-qin, Li Lin, et al. “Ir-in-ceria”: A highly selectively catalyst for preferential CO oxidation[J]. *Journal of Catalysis*, 2008, 255: 144–152.

MnO_x/CeO₂-Al₂O₃ Monolith Catalyst for High Concentration Hydrogen Peroxide Decomposition

WU Chun-tian, WANG Xiao-dong, ZHOU Xiu-nan, YANG Tian-zhuo, ZHANG Shang-jin, ZHANG Tao

(Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Science, Dalian 116023, China)

Abstract: MnO_x/CeO₂-Al₂O₃ monolith catalysts were prepared by impregnation method. The catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD) and temperature-programmed reduction (TPR) methods, The H₂O₂ decomposition reaction activity was determined by oxygen-gasometry of the reaction kinetics in a constant pressure reactor. The stability of monolith catalysts for the decomposition of high concentration hydrogen peroxide was evaluated in a monopropellant thrust hot test system using 90% H₂O₂. The results show that CeO₂ can promote the interaction between MnO_x and CeO₂, the dispersion of Mn species, and the oxidation of low value Mn³⁺ to more active high value Mn⁴⁺, through the formation of surface active oxygen and Mn-Ce-O solid solution. The rise of more active Mn species of Mn⁴⁺ increases the number of low temperature active sites and the ability of reduction-oxidation of catalysts. MnO_x/CeO₂-Al₂O₃ monolith catalyst has a higher activity and stability for high concentration hydrogen peroxide decomposition reaction, compared to MnO_x/Al₂O₃ monolith catalyst.

Key words: physical chemistry; high concentration hydrogen peroxide; catalytic decomposition; monolith catalyst; ceria; manganese oxide

CLC number: TJ55; O61

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2014.02.005