

TiO₂ 对共沉淀法制备 Pd/ Al₂O₃-TiO₂ 催化活性的影响

刘 慷¹ 金兑源² 张立群¹

(1. 北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029; 2. 韩瑞大学触媒工程技术研究院, 韩国 瑞山 356-706)

摘 要: 文中采用共沉淀法制备了混合载体质量分数为 1 % 的 Pd/ Al₂O₃-TiO₂ 催化剂, 借助 XRD 和 XPS 对样品进行了表征, 结果表明: 混合载体 Al₂O₃-TiO₂ 为无定形结构; TiO₂ 降低了 Pd 和 Al₂O₃ 的相互作用能力。将样品应用于 C₃H₆ 选择催化还原 NO 反应, 以 NO 转化率为活性评价指标对催化剂的活性进行了对比, 发现 TiO₂ 的含量对催化剂活性有显著影响: 随着 TiO₂ 质量分数从 0 增加至 50 %, 催化剂活性迅速增加; TiO₂ 质量分数超过 50 %, 催化剂活性增加趋势变缓。

关键词: Pd; NO 还原催化剂; 混合载体; 共沉淀法; 制备
中图分类号: TQ426. 65

汽车、各种燃气机引擎、锅炉等排放的废气是大气污染的主要来源, 废气中的氮氧化物(NO_x, 主要是 NO) 是造成酸雨、光雾等污染的主要原因。因此许多研究人员致力于尾气处理的研究工作中。

目前, 负载型催化剂(主要成分为 Rh, Pt, Pd) 已广泛应用于汽车尾气净化、锅炉燃料燃烧气和工业废气处理等领域。相对于 Rh 和 Pt 的资源而言, Pd 的存储量较为丰富而具有相对低廉的价格, 开发以浸渍少量 Pd 为主要或唯一成分的催化剂颇受关注, 研究者们主要分别以 SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, 分子筛等作载体制备了各种负载 Pd 的催化剂进行了研究用于去除氮氧化物的研究^[1-5]。

为了克服单载体负载型催化剂 Pd/ Al₂O₃ 和 Pd/ TiO₂ 催化剂的缺点, 保留各自的优点, 提高商用催化剂的选择催化还原(SCR) 性能, 控制其成本, 对催化剂制备方法进行改进是一个可行的方法。本文采用共沉淀法制备了以 Al₂O₃ 和 TiO₂ 为混合载体质量分数为 1 % Pd/ Al₂O₃-TiO₂ 催化剂, 借助 XRD, XPS 和 TPR 进行了表征, 研究了载体中 TiO₂ 的含量对催化剂结构、负载金属 Pd 的结合能、催化剂活性的影响, 对开发新型商用脱氮氧化物催化剂有着

重要意义。

1 试验部分

1.1 催化剂制备

将 Al₂(SO₄)₃ (Duksan Pharmaceutical Co., 一级) 和 Ti(SO₄)₂ (Kanto Chem. Co., 一级) 进行混合, 混合质量比如下: 1.0(a), 0.7-0.3(b), 0.5-0.5(c), 0.3-0.7(d), 0-1(e)。用氨水(Soonjung Pharmaceutical Co., 一级) 调节溶液 pH 值, 沉淀物经过洗涤、过滤和 773 K 煅烧后得到混合载体; 将质量分数为 1 % 的 Pd(PdCl₂, Aldrich Co., 一级) 浸渍到混合载体上后, 再经过 773 K 煅烧 5 h 后, 得到 1 % Pd/ Al₂O₃-TiO₂ 催化剂样品。

机械混合法制备混合催化剂的方法: 通过浸渍-Al₂O₃ 或锐钛矿形 TiO₂ 制备得到 1 % Pd/ Al₂O₃, 1 % Pd/ TiO₂。773 K 煅烧 5 h 后, 对二者进行机械混合, 混合质量比分别为 0.7-0.3(b), 0.5-0.5(c), 0.3-0.7(d)。

1.2 催化剂表征

XRD, Rigaku Dmax X 射线衍射仪, 扫描速度 2(°)/min, 扫描范围在 10°~90°, 辐射源为 CuK。XPS, VG ESCALAB 220FXL 光谱仪, X 射线源为 AlK (1846.6 eV), 真空 5 × 10⁻⁶ Pa, X 射线功率为 150 W, 结合能用相对 C1s 计算, C1s 的结合能为 284.6 eV。TPR 实验的样品量为 10 mg, 先用 He 在 773 K 吹扫 3 min, 冷却到室温; 然后以 10 K/min 速

收稿日期: 2004-05-28

基金项目: 韩国科研基金(03004947)

第一作者: 男, 1971 年生, 博士

E-mail: stiphenlia 1999 @eyou.com

率加热,用质量分数为 10 % 的 $\text{H}_2 + \text{He}$ 的混合气吹扫,HP5890A 在线分析,TCD 检测。

1.3 催化剂活性测试

在 423 ~ 713 K 下,用 C_3H_6 选择还原 NO 进行了活性测试。反应器为 12.7 mm 不锈钢管。催化剂经过研磨过筛 0.131 ~ 0.110 mm (80 ~ 100 目),并与同样目数的石英砂混合,混合质量比为 1 : 10,反应管两端填充玻璃棉。活性测试前,催化剂样品在 773 K 下用 He 吹扫 30 min。

来自钢瓶的气体由质量流量控制器 (MFCF-100C, Bronkhorst Co.) 按照以下比例进行控制: $V_{\text{NO}}/V_{\text{C}_3\text{H}_6}/V_{\text{O}_2} = 0.000\ 1/0.000\ 1/0.1$ (其余为 He) (全部气体由 Union 气体公司提供,纯度为 99.9 %),经过静态混合器后的混合气进入装有催化剂的反应器(带电加热套),反应气用便携式气相色谱仪分析 (Kane International),HP5890A 气相色谱在线分析(色谱柱为 HP-1),热导池检测。

NO 转化率作为活性评价的指标,计算公式为

$$\text{NO 转化率} = \frac{\text{NO 进口浓度} - \text{NO 出口浓度}}{\text{NO 进口浓度}}$$

2 结果和讨论

2.1 XRD 检测

共沉淀法制备载体的 XRD 检测结果在图 1 中给出。图 1 中,a 载体为 100 % Al_2O_3 ,e 载体为 100 % TiO_2 ,根据 JCPDS 卡片标准谱图可判断出 a 的主要成份为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$,特征峰 2 θ 角对应于 (37.4°, 46.3°, 67.3°); e 的主要成份为锐钛形 TiO_2 ,特征峰 2 θ 角对应于 (25.3°, 37.8°, 48.5°)。从图 1 可以看到,混合载体 (b,c,d) 中没有 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 或锐钛形 TiO_2

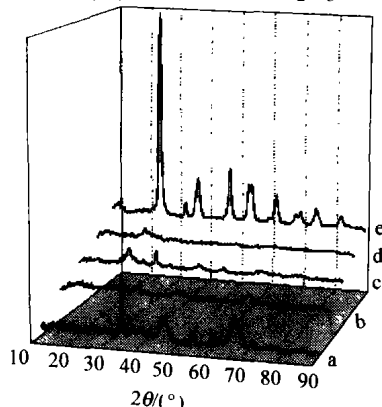


图 1 共沉淀法制备的催化剂样品的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD spectrum of catalyst carriers produced by mechanical mixing method

特征峰,说明混合载体的结构为不同于 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和锐钛形 TiO_2 ,不是两者的简单机械混合,而是形成了新的复杂二元氧化物,这种物质特征峰不能被 XRD 所检测到,这与文献[6-7]的结果一致。

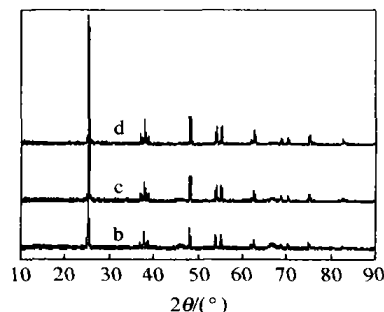


图 2 机械混合法制备的催化剂样品的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD spectrum of catalyst carriers produced by co-precipitation method

从图 2 中可以看出,机械混合法制备得到样品 (b,c,d) 的 XRD 衍射峰位置相近,说明三个样品具有相似的晶体结构。因为混合载体的机械混合制备法仅是将两种不同载体进行简单的机械混合,所以混合载体中应同时存在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和锐钛形 TiO_2 ,混合载体的 XRD 特征峰由二者特征峰共同构成。同时从图 2 中也能看到,样品中 TiO_2 和 Al_2O_3 的物质的量比不同,样品的 XRD 特征峰强度不同; TiO_2 含量增加时,XRD 衍射峰强度也变强。

2.2 XPS 测试

为了研究 TiO_2 含量变化对 Pd 与载体之间结合能的影响,对具有代表性的 3 个样品 (a,c,e) 进行了 XPS 测试,Pd3d 的 XPS 测试结果在图 3 中给出。

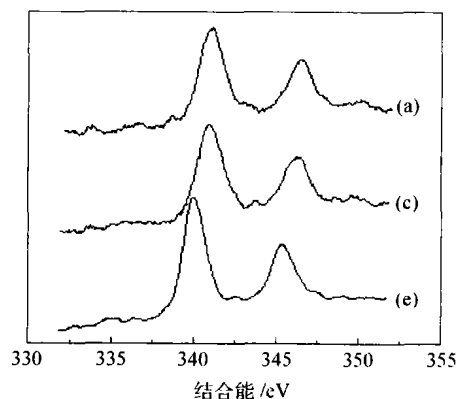


图 3 催化剂的 Pd3d 光谱

Fig. 3 Pd3d spectra of prepared catalysts

比较图 3 中 a,e 样品的 Pd3d 光谱发现,二者之间的结合能位移约 0.9 ~ 1.0 eV,说明 Pd 和载体 (

Al_2O_3 、锐钛形 TiO_2) 间的结合能不一样, $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 之间的结合能较 Pd/TiO_2 的大, Al_2O_3 表面上的 Pd 被氧化的程度比其在 TiO_2 表面上的高。从样品 e 的 $\text{Pd}3\text{d}$ 测试结果可以看到, Pd 和载体 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 之间的结合能较 Pd/TiO_2 的大而接近 $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$, 处在二者之间; 表面 Pd 的氧化程度也处在二者之间。比较 3 个样品的 XPS 测试结果, 可发现随着载体中 TiO_2 含量的增加, 载体表面上 Pd 的氧化程度降低。

2.3 活性测试

以 NO 转化率作为选择催化还原反应的活性评价指标, 考察了共沉淀法所制备样品的催化活性随 TiO_2 含量变化的趋势, 与机械混合法制备样品的催化活性进行了比较。 NO 转化率随催化剂载体中 TiO_2 含量变化的趋势在图 4 中绘出。

从图 4 可看出, 在相同的反应条件下, 共沉淀制备法和机械混合法制备的催化剂样品都有这样的现象: Pd/TiO_2 (e) 的催化活性比 $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (a) 的活性高。随着载体中 TiO_2 质量分数的增加 (0 ~ 100 %), 催化剂对 NO 还原反应的活性增加, 可以说催化剂载体中加入 TiO_2 后能提高催化剂对 NO 的还原能力。比较图 4 中催化剂样品 (b, c, d), 在相同的 TiO_2 含量下, 共沉淀法所制备催化剂的活性比机械混合法的活性高 10 % ~ 15 %, 说明共沉淀法所制备的催化剂对 NO 的选择催化性能较机械混合法的, 具有较高的 NO 转化率。

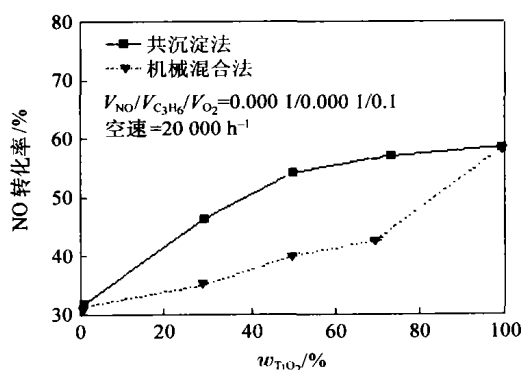


图 4 NO 转化率随催化剂中 TiO_2 变化关系

Fig. 4 Relations between NO conversion and TiO_2 content

比较图 4 中共沉淀法制备样品对 NO 选择催化活性可以看出, 随着样品中 TiO_2 的质量分数由 0 增加到 50 %, 样品的催化活性增加 20 % (a-c); 当 TiO_2 的质量分数超过 50 %, 样品的催化活性增加趋势变缓, 仅增加了 5 % (c-e)。造成这一现象的原因可能

是由于共沉淀产物中 TiO_2 含量增加降低了 Pd 和 Al_2O_3 (主要成份) 的相互作用 (结合能), 从而增加了 Pd 还原 NO 的能力; 当 TiO_2 含量占主要成份, 因 TiO_2 降低 Pd 和 Al_2O_3 (次要成份) 的相互作用 (结合能) 已不明显, 故样品的催化活性增加变缓。

虽然 Pd/TiO_2 的催化活性比 $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的活性高, 但 TiO_2 的价格高于 Al_2O_3 , 使得商用 Pd/TiO_2 催化剂的成本增加。从本文利用共沉淀法制备 1 % $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 催化剂对 NO 的催化活性来看, 催化剂中 TiO_2 质量分数应控制在 50 % 以内, 不宜超过 50 %, 这样不仅可以保证所制备 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 催化剂有较高的选择催化氮氧化物的能力并且能控制催化剂生产成本, 对于开发新型商用去除氮氧化物催化剂的设计和制备有重要的意义。

3 结论

(1) 本文采用共沉淀法制得可用于商业化的 1 % $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 催化剂, 催化剂的载体为新的复杂二元氧化物, 而机械混合所制备 1 % $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 催化剂的载体为 $\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和锐钛形 TiO_2 的混合结构。

(2) 通过 XPS 表征证明: 随着共沉淀得到的样品中 TiO_2 含量的增加, 降低了 $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 间的相互作用能力, 从而提高了 Pd 还原 NO 的能力即 NO 的转化率提高。

(3) 共沉淀法制备 1 % $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 催化剂较机械混合法制备的催化剂有较高的去除 NO 活性; 随着催化剂中 TiO_2 的含量增加, 催化剂的催化活性增加。 TiO_2 质量分数不宜超过 50 %, 不仅可以保证所制备的催化剂有较高的选择催化氮氧化物的能力并且能控制产品成本, 对于开发新型商用去除氮氧化物催化剂的设计和制备有重要的意义。

参 考 文 献

- [1] Hu C Z, Wan Y K, Lui J Detting, *et al.* Design of a novel Pd three-way catalyst: integration of catalytic functions in three dimensions[J]. *Cat today*, 1996, 30(1-3): 83-89
- [2] Kumthekar M W, Ozkan U S. Nitric oxide reduction with methane over Pd/TiO_2 catalysts[J]. *J Cat*, 1997, 171(1): 45-53
- [3] Ogata A, Obuchi A, Mizuno K, *et al.* Selective reduction of nitric oxide with propene over platinum

- group based catalysts: Studies of surface species and catalytic activity[J]. *Apply Cat B*, 1995, 6(4): 311 - 323
- [4] Mitome J, Karakas G, Byran K A, *et al.* Effect of H₂O and SO₂ on the activity of Pd/ TiO₂ catalysts in catalytic reduction of NO with methane in the presence of oxygen [J]. *Cat Today*, 1998, 42(1): 3 - 10
- [5] Luiza Ana, Salgado S M, Passos F B. NO reduction by ethanol on Pd and Mo catalysts supported on HZSM-5 [J]. *Cat Today*, 2003, 85(1): 23 - 29
- [6] Rodenas E, Yamaguchi T, Hideshi H, *et al.* Surface and catalytic properties of TiO₂-Al₂O₃ [J]. *J. Cat*, 1981, 69(3): 434 - 444
- [7] Ramiroz J, Ramirez L, Cedeno L, *et al.* Titaniar alumina mixed oxides as supports for molybdenum hydrotreating catalysts[J]. *Appl Cat A*, 1993, 93(2): 163 - 180

Effect of TiO₂ on Al₂O₃ supported Pd catalyst prepared by co-precipitation

LIU Kang¹ KIM Tae-won² ZHANG Li-qun¹

(1. College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;

2. Research Institute of Catalyst Technology, Hanseo University, 356-706, Seosan, Korea)

Abstract: A series of 1 % Pd/ Al₂O₃- TiO₂ catalysts were prepared by co-precipitation method. XRD and XPS were used for the catalysts characterization. The characterization results showed that the structure of Al₂O₃- TiO₂ was amorphous. TiO₂ reduced the combination energy between Pd and Al₂O₃. Samples were used for selective catalytic reduction of NO with C₃H₆ and the conversion of NO was taken as the factor for characterizing the catalytic activity. It is found that the content of TiO₂ has a prominent effect on the catalytic activity. As the content of TiO₂ is less than 50 %, the catalytic activity is enhanced quickly. The growth of the catalytic activity takes on gradual tendency when the contents of TiO₂ are beyond 50 percent.

Key words: Pd; NO reduction catalyst; mixing carrier; co-precipitation; preparation

(责任编辑 朱晓群)

(上接第 46 页)

Synthesis of hydroxypropyl guar by phase transfer catalysis

XIONG Rong-chun CHEN Jian-ming ZHOU Nan CHANG Ming-zhu WEI Gang

(College of Materials Science and Technology, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: In this paper, hexadecyl trimethyl ammonium chloride was first used as the phase transfer catalyst, and the synthesis technology of hydroxypropyl guar was investigated. Factors affecting the reaction, such as the dosages of alkali, phase transfer catalyst and etherifying agent, pH, reaction temperature, reaction time and mixing speed were considered, and the optimum reaction conditions were proposed: guar 3 g, propylene oxide 1 ~ 2 g, hexadecyl trimethyl ammonium chloride 0.4 ~ 0.5 g, pH 10 ~ 10.5, reaction temperature 45 ~ 50 °C, and reaction time 3 ~ 4 h. The results show that the performance of the hydroxypropyl guar such as viscosity, dissolution rate, water-insoluble content, colloid transmission and stability are better than that of the guar flour.

Key words: guar; hydroxypropyl guar; chemical modification; phase transfer catalysis

(责任编辑 朱晓群)