

PdCl₂-CuCl₂/γ-Al₂O₃ 催化剂室温 催化氧化 CO 的研究

秦 越¹ 史喜成^{2*} 王东辉² 贾 佳¹ 王 欢¹ 张泽廷¹ 金君素¹

(1. 北京化工大学 化学工程学院, 北京 100029; 2. 防化研究院, 北京 100083)

摘 要: 采用等体积浸渍法制备了一系列 PdCl₂-CuCl₂/γ-Al₂O₃ 催化剂, 以 CO 催化氧化作为目标反应, 分别考察了活性组分负载量、反应气浓度及湿度、反应温度对催化剂性能的影响。结果表明: 水气的存在是该催化反应能够发生的前提; 反应温度的变化对催化效能影响较小, 而反应气浓度变化对催化性能影响显著; 实验条件下负载 2% Pd-2% Cu 的催化剂效果最好。室温下, 该催化剂在相对湿度为 50% ~ 60%、体积空速为 30000 h⁻¹, 对 2.23 × 10⁻⁴ mol/L 的 CO 转化率可达 90% 以上。

关键词: 等体积浸渍; CO; 催化氧化; 室温; PdCl₂-CuCl₂

中图分类号: O643

引 言

CO 是一种易燃、易爆的气体, 也是一种对人体健康十分有害的空气污染物。工业生产、机动车辆的尾气排放, 以及有机物和家用煤气不完全燃烧都会产生 CO。CO 的催化氧化在传感器、空气净化器、防毒面罩以及潜水艇、航天器等密闭系统内 CO 消除等方面都具有较高的实用价值和广阔的应用前景, 因而成为人们普遍关注的热点^[1-2]。

负载型 Pd 催化剂的金属粒径小、分散度高、活性表面积大以及表面能高, 从而具有良好的催化氧化与加氢活性^[3], 被广泛应用于 CO 及烃类的催化燃烧, 挥发性有机污染物 (VOC) 的消除以及汽车尾气净化等领域^[4]。已有研究表明, 在负载型钯催化剂中再引入一种活性组分 (如 Cu), 可改进 Pd 的催化性能^[5]。但是, Pd 催化剂应用中主要存在如下 2 个问题: (1) 制备方法繁琐; (2) 低温下催化氧化 CO 活性不高。例如, 吴世华等^[5] 采用溶剂化金属原子浸渍法制备的 Pd-Cu/γ-Al₂O₃ 催化剂, 在 398 K 时 CO 转化率可达 100%, 而在 300 K 时转化率不足

10%。Park 等^[6] 制备了 PdCl₂-CuCl₂-Cu(NO₃)₂/Al₂O₃ 催化剂, 在 423 K 时, CO 在 Pd 上的反应速率为 0.08 mol/(mol·s), 但在 318 K 时反应速率几乎为零。

本文采用等体积浸渍法制备了室温下具有良好催化氧化 CO 活性的 PdCl₂-CuCl₂/γ-Al₂O₃ 催化剂, 并考察了活性组分的负载量及反应条件对催化剂活性的影响。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

采用等体积浸渍法制备 PdCl₂-CuCl₂/γ-Al₂O₃ 催化剂。取一定量的 PdCl₂ 和 CuCl₂·2H₂O 加入到一定体积的水中, 加热到 80 °C, 待固体物质充分溶解后, 冷却至室温。另取一定量粒径为 0.15 mm 的粉末状 γ-Al₂O₃ 载体, 将冷却后的 PdCl₂-CuCl₂ 溶液缓慢滴加到 γ-Al₂O₃ 载体上, 边滴加边搅拌, 待溶液滴加完毕后, 搅拌均匀, 在室温下干燥 12 ~ 24 h, 至催化剂呈干燥粉末状, 即得所要催化剂。

1.2 催化剂的活性评价

催化剂的活性评价在小型固定床连续流动反应装置上进行。反应管为内径是 4 mm 的石英管。原料气体积分数为 0.5% CO、21.1% O₂ 和 78.4% N₂ 的 CO 标准气, 通过与合成空气 (21% O₂、79% N₂) 混合可得到不同浓度的 CO 气体。装有水的舟形瓶置于低温超级恒温水浴中, 保持温度为 20 °C, 将流量

收稿日期: 2009-12-25

基金项目: 国家自然科学基金 (20643005/20707012)

第一作者: 男, 1984 年生, 硕士生

* 通讯联系人

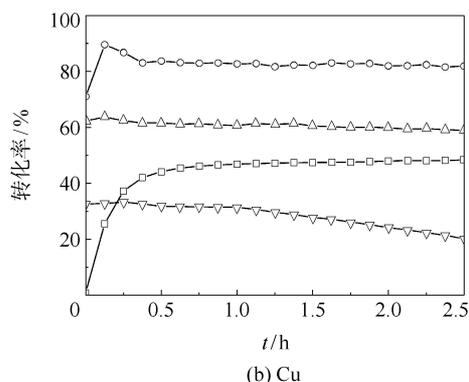
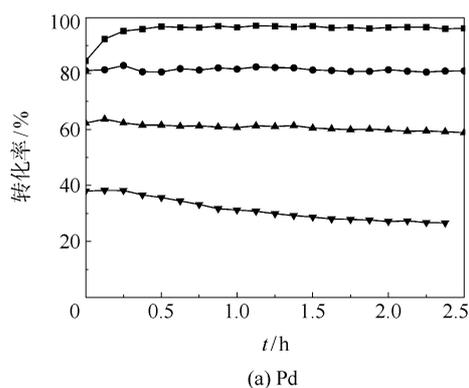
E-mail: shixicheng@163.com

为 60 mL/min 的 CO 气体通过 150 mL 舟形瓶,由于 CO 气体流量相对较小,可近似认为出口气体为 20 °C 的饱和气体,达到控制湿度的目的。装有催化剂的反应管置于另一超级恒温水浴中,调节反应温度。通过催化剂床层的气体体积空速为 30000 h^{-1} 。反应混合气中 CO 和 CO_2 利用 Propack Q、13X 分子筛填充柱进行分离,用配有镍转化炉和氢离子火焰检测器(FID 检测器)的 HP6890 型气相色谱仪在线分析。

2 结果与讨论

2.1 负载量对 CO 转化率的影响

Pd 作为贵金属,如何尽可能减少负载量,取得经济成本与使用效果的平衡,是值得关注的问题。图 1 考察了 Pd 和 Cu 两种活性组分负载量(以质量分数为标准)变化时对催化性能的影响,由于 PdCl_2 水溶性较小和制备方法的限制,本实验中 Pd 的最高负载量为 2%。从图 1 中可以看出,在实验范围内,



■ 2% Pd-2% Cu; ● 1.5% Pd-2% Cu; ▲ 1% Pd-2% Cu;
▼ 0.5% Pd-2% Cu; ○ 1% Pd-4% Cu; △ 1% Pd-2% Cu;
□ 1% Pd-6% Cu; ▽ 1% Pd-1% Cu

$[\text{CO}] = 2.23 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; 相对湿度 55%

图 1 负载量对催化剂性能的影响

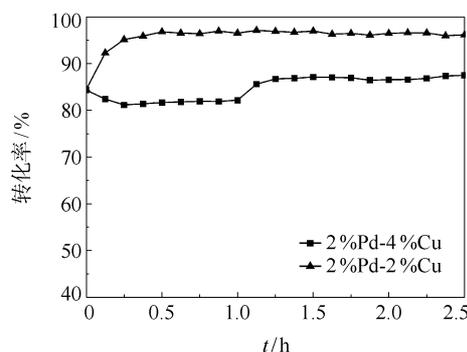
Fig. 1 Effect of varying the loading on catalytic activity

$\text{PdCl}_2\text{-CuCl}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的转化率随着 Pd 含量的增加而增加;而随着 Cu 含量的增加,转化率先增加后减小。

图 1(a)考察了 Cu 含量为 2% 时,不同 Pd 含量对 CO 催化氧化活性的影响。从图中可以看出,Cu 含量为 2%,Pd 含量在 0.5% ~ 2% 之间时,转化率会随着 Pd 的增加而增加。当 Pd 含量达到 2% 时,就可使室温下含量为 $2.23 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 的 CO 转化率达到 97%。当 Pd 含量大于 1% 时,催化剂表现出比较稳定的活性,在 2.5 h 内,转化率基本保持稳定;当 Pd 含量较低(如 0.5%)时,催化剂能够在前 15 min 内维持转化率的稳定,随后缓慢下降。因此 $\text{PdCl}_2\text{-CuCl}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂中 Pd 含量的增加对提高催化剂稳定性有重要作用。

图 1(b)考察了 Pd 含量为 1%,不同的 Cu 含量对催化氧化 CO 性能的影响。从图中可以看出,当 Pd 含量为 1%,Cu 含量在 1% ~ 6% 之间时,转化率随着 Cu 含量的增加先增加后减小,当 Cu 含量为 4% 时转化率最高,当 Cu 含量到 6% 时,催化剂的性能开始下降,而且其初始活性降低,经过 30min 才到达最终的稳定状态。其原因可能是 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 极易吸水,而 Cu 负载量又很大,造成催化剂的含水量增加,堵塞载体内孔道,或者由于负载量过大,使载体表面被包裹起来,影响 CO 与活性位的接触。因此,由上述分析可知,过高或过低的 Cu 含量都会影响催化剂的活性,这表明 Cu 组分含量的提高在一定范围内可以提高 CO 催化氧化反应的性能。

在本文实验条件下,采用单因素法确定的催化剂最优组分含量为 2% Pd-4% Cu。然而对上述理论结果进一步验证结果,如图 2 所示。研究结果表明:2% Pd-4% Cu 催化剂的催化效果并未优于 2% Pd-



$[\text{CO}] = 2.23 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; 相对湿度 55%

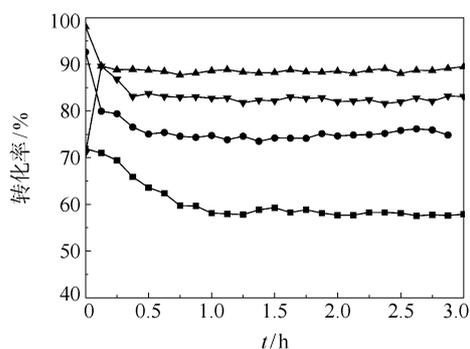
图 2 Cu 负载量对催化性能的影响

Fig. 2 Effect of varying the Cu loading on catalytic activity

2% Cu 催化剂。分析原因可能是 Pd 含量为 2% 时, Cu 含量从 2% 增加到 4% 的过程中,增加的 Cu 与 Pd 发生竞争,抢占了 Pd 的位置,使 Pd 的分散效果变差,从而使催化性能下降。因此,在本实验范围内,采用等体积浸渍法制备的 PdCl₂-CuCl₂/γ-Al₂O₃ 催化剂以 Pd 含量为 2%,Cu 含量为 2% 时具有更好的活性稳定性。

2.2 反应气体浓度对催化剂活性的影响

反应气的组成以及含量直接影响催化反应的进行。图 3 考察了 CO 气体浓度对催化剂活性的影响。从图中可见,在现有的实验条件下,2.23 × 10⁻⁵ mol/L 浓度下转化率仅有 57%,随着反应气体浓度增加到 1.34 × 10⁻⁴ mol/L,催化反应转化率也急剧增加到 90%,达到峰值,而当反应气体浓度继续增加到 2.23 × 10⁻⁴ mol/L 的时候,转化率降低为约 83%。对于此现象并未见类似报道。

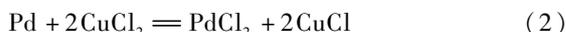


▲1.34 × 10⁻⁴ mol/L; ▼2.23 × 10⁻⁴ mol/L;
●4.46 × 10⁻⁴ mol/L; ■2.23 × 10⁻⁵ mol/L
1% Pd-4% Cu/γ-Al₂O₃; T = 25 °C; 相对湿度 55%

图 3 CO 气体浓度对催化剂活性的影响

Fig. 3 Effect of varying CO concentration on catalytic activity

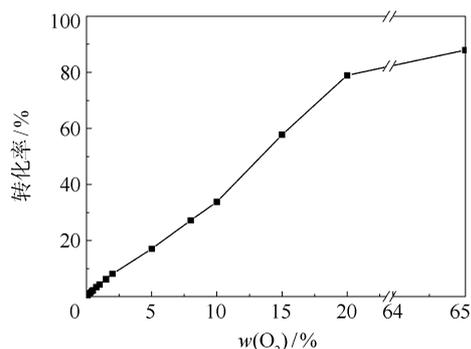
大多数研究者^[6]认为, PdCl₂-CuCl₂/γ-Al₂O₃ 催化剂催化氧化 CO 的反应机理如下:



3 个反应的循环进行使催化过程得以持续进行。因此,随着 CO 浓度从 2.23 × 10⁻⁵ mol/L 增加到 1.34 × 10⁻⁴ mol/L,反应放热随之增多,增加的能量加速了反应的进行,但在实验所采用的大空速下,热量的累积确实无法检测得到,或者随着 CO 浓度的增加 CO 的还原性增加,更有利于反应(1)进行,此时反映速率的增加占主导地位;另一方面对于浓度高于 1.34 × 10⁻⁴ mol/L 的 CO 气体,虽然反应速

率在增加,但此时增加的气体处理量占主导,浓度的增加使 CO₂ 的生成速率大于催化剂表面脱附速率,在催化剂表面造成了累积,从化学平衡角度分析可知,CO₂ 的积累同时也使 CO 吸附率降低,结果导致浓度增加转化率反而下降。

图 4 考察了随着氧气浓度的增加,CO 转化率的变化情况。由图可知,CO 的转化率随氧含量的增加是单调增加的,尤其是在氧气浓度从 10% 增加到 20% 过程中转化率从 30% 增加到 80%,增加明显,当氧含量从 20% 增加到 65% 过程中,CO 的转化率只增加了 5% 左右。在无氧条件下,催化剂对 CO 的转化率为零,在贫氧条件下,催化体系只对 CO 显示了微弱的催化性能。此外,实验若按 CO 和 O₂ 计量比反应,所得 CO 转化率只有 1.2% 左右,说明相对充足的 O₂ 环境对催化反应的进行是有利的。



2% Pd-2% Cu/γ-Al₂O₃; T = 25 °C;

[CO] = 2.23 × 10⁻⁴ mol/L; 相对湿度 55%

图 4 O₂ 气体浓度对催化剂活性的影响

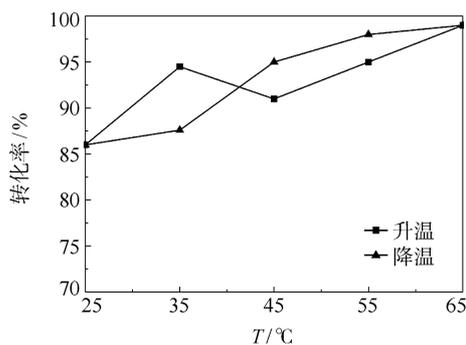
Fig. 4 Effect of varying O₂ concentration on catalytic activity

从反应机理中可以看到,在整个催化过程中,气相中的 O₂ 参与反应是在反应(3)中,将液相中 Cu⁺ 氧化为 Cu²⁺,O₂ 要穿过液膜进入液相才能参与反应,因此,O₂ 的质量分数越高,扩散动力越强,反应(3)进行越顺利。在研究中,还发现在低浓度下已经完全变成黑色的催化剂,当 O₂ 质量分数达到 65% 时,颜色开始逐渐变淡。而反应(2)中,Pd⁰ 被反应(3)生成的 Cu²⁺ 氧化生成 Pd²⁺,因此在反应中产生的黑色物质为 Pd⁰。

2.3 反应温度对催化剂活性的影响

图 5 为催化剂在 25 ~ 65 °C 经先升温再降温过程后得到的转化率随温度变化的关系曲线。由此图可见,反应温度对催化活性的影响并不是十分显著。随着温度升高到 35 °C,转化率也迅速增加,在 45 °C

时出现了一个低点,此后则随着温度的升高转化率增加,当升高到 65 °C 时,转化率达到 99%,几乎全部转化。当反应温度为低点 45 °C,在反应器出口检测到酸性气体 HCl,由反应机理可知,反应(1)产生的 HCl 是用来参与反应(3)的,而温度的升高使部分 HCl 气体溢出,影响反应(3)的进行,使反应转化率降低。Kim 等^[7]认为,该催化剂的活性与团聚在 Pd 周围的 Cl⁻ 有密切的关系,加热使体系中的 Cl⁻ 以 HCl 的形式脱离体系。当温度从 45 °C 继续升高时,反应温度的增加使反应活化能降低从而有利于反应的作用远大于 HCl 气体溢出对反应的不利影响,因此使转化率随温度升高而继续增大。在降温过程中,催化剂转化率随温度的降低而降低,可能是因为 Cl⁻ 浓度已达到稳定,只有单一温度因素对转化率产生影响。



1% Pd-4% Cu/ γ -Al₂O₃; [CO] = 2.23 × 10⁻⁴ mol/L;
p(H₂O) = 2.337 kPa

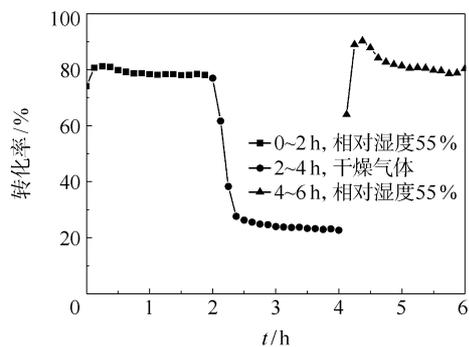
图5 反应温度对催化剂活性的影响

Fig. 5 Effect of varying reaction temperature on catalytic activity

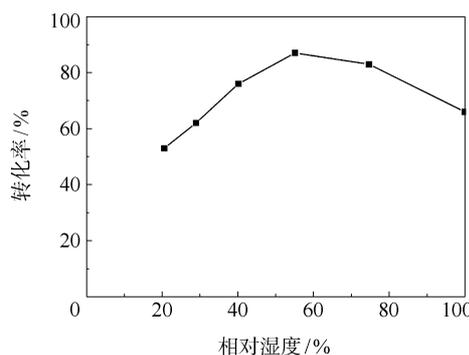
2.4 水对催化剂活性的影响

水在 PdCl₂-CuCl₂/ γ -Al₂O₃ 催化剂室温催化氧化 CO 的过程中起到了重要的作用。从图 6(a) 可以看出,在相对湿度 55% 的情况下,CO 的转化率达到 80%,当停止向体系中供应水分后,CO 转化率急剧下降,降到 25% 左右保持稳定,当再次向体系中供应水分后,CO 转化率又迅速上升,上升到最高点 90% 后缓慢降低,再次平衡在 80% 左右。图 6(b) 显示了催化剂在不同相对湿度下对 CO 的转化率的影响,从图中可以看出,随着相对湿度的增加,转化率不是一直增加的,而是当相对湿度达到 55% 时,转化率出现了一个最大值,此后再增加湿度,则转化率逐渐降低。Kim 等人的研究^[7]也得到了相似的现象,他们认为水的存在对维持反应的进行是必

须的,对于 Al₂O₃ 负载的 PdCl₂-CuCl₂ 催化剂,随着水气分压的上升转化率缓慢上升,达到最大值后开始下降,而对于使用活性炭做载体的催化剂在低水气浓度下就表现了很高的活性,而且随着水气的增加转化率不变。但是,他们并没有对这一现象做出相应的解释。



(a)



(b)

1% Pd-4% Cu/ γ -Al₂O₃, [CO] = 2.23 × 10⁻⁴ mol/L, T = 25 °C

图6 水含量对转化率的影响

Fig. 6 Effect of varying vapor content on catalytic activity

从反应机理中不难发现,水在反应(1)中就起到了关键作用,水不仅充当了溶剂,而且参与到了氧化还原反应。图 6(a) 中,还发现当反应体系中重新补充水气后,转化率首先出现了一个峰值,然后才逐渐趋于稳定,可以认为,当体系中水气含量很低时(来源于催化剂表面吸附的少量水),反应(1)进行的很缓慢,从而积累了大量的某种中间产物,当体系中恢复水分补给时,积累的物质与水同时使体系中的 CO 迅速转化,使转化率出现峰值,然后反应趋于平衡。Desai 等^[8]认为当水气含量高时出现转化率的下降,主要是水含量的增加使活性组分被稀释,同时使催化剂孔道内充满大量水气,减小了气液有效接触面积。这种现象在 Komiyama 等^[9]人的氧化铝负载的乙烯氧化催化剂中也出现过。

3 结论

(1) 采用等体积浸渍法制备了室温下具有良好活性的 PdCl₂-CuCl₂/γ-Al₂O₃ 催化剂。

(2) 温度对催化反应转化率的影响并不明显; 反应气浓度对催化反应转化率的影响比较显著, 存在最佳浓度点; 水气的存在在催化过程中起到了至关重要的作用。

(3) 负载 2% Pd-2% Cu 的催化剂效果最好, 室温下对浓度为 2.23×10^{-4} mol/L 的 CO 的转化率, 可以达到 90%。

参考文献:

- [1] Specchia S, Civera A, Saracco G, et al. Palladium/perovskite/zirconia catalytic premixed fiber burners for efficient and clean natural gas combustion[J]. Catal Today, 2006, 117(4): 427 - 432.
- [2] Oh S H, Hoflund G B. Low-temperature catalytic carbon monoxide oxidation over hydrous and anhydrous palladium oxide powders[J]. Journal of Catalysis, 2007, 245(1): 35 - 44.
- [3] Pozdnyakova O, Teschner D, Wootsch A, et al. Preferential CO oxidation in hydrogen (PROX) on ceria-supported catalysts, part II: Oxidation states and surface species on Pd/CeO₂ under reaction conditions, suggested reaction mechanism[J]. Journal of Catalysis, 2006, 237(1): 17 - 28.
- [4] Giraudon J M, Elhachimi A, Wyrwalski F, et al. Studies of the activation process over Pd perovskite-type oxides used for catalytic oxidation of toluene [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2007, 75(3/4): 157 - 166.
- [5] 吴世华, 李保庆, 张守民, 等. 溶剂化金属原子浸渍法制备 Pd-Cu/γ-Al₂O₃ 低温 CO 氧化催化剂[J]. 无机化学学报, 2002, 18(8): 811 - 814.
- Wu S H, Li B Q, Zhang S M, et al. Preparation of Pd-Cu/γ-Al₂O₃ catalysts for low-temperature CO oxidation by solvated metal atom impregnation method [J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2002, 18(8): 811 - 814. (in Chinese)
- [6] Park E D, Lee J S. Effects of copper phase on CO oxidation over supported wacker-type catalysts[J]. Journal of Catalysis, 1998, 180(2): 123 - 131.
- [7] Kim K D, Nam I S, Chung J S, et al. Supported PdCl₂-CuCl₂ catalysts for carbon monoxide oxidation 1. Effects of catalyst composition and reaction conditions [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 1994, 5(1/2): 103 - 115.
- [8] Desai M N, Butt J B, Dranoff J S. Low-temperature oxidation of CO by a heterogenized wacker catalyst [J]. Journal of Catalysis, 1983, 79(1): 95 - 103.
- [9] Komiyama H, Inoue H. A study of the stationary bed of supported liquid phase catalysts[J]. Journal of Chemical Engineering of Japan, 1975, 8(4): 310 - 316.

Study of a PdCl₂-CuCl₂/γ-Al₂O₃ catalyst for the catalytic oxidation of CO at room temperature

QIN Yue¹ SHI XiCheng² WANG DongHui² JIA Jia¹ WANG Huan¹
ZHANG ZeTing¹ JIN JunSu¹

(1. College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029;

2. Research Institute of Chemical Defence, Beijing 100083, China)

Abstract: A PdCl₂-CuCl₂/γ-Al₂O₃ catalyst has been synthesized by the method of incipient impregnation. The catalyst loading, Pd/Cu ratio, CO concentration, amount of moisture and reaction temperature were varied in order to identify the optimum reaction conditions. The results showed that: the presence of water vapor was a prerequisite for the catalytic reaction, the reaction temperature had a limited impact on the catalytic performance, and the reactive gas concentration significantly affected the catalytic performance. A 2% Pd-2% Cu catalyst showed >90% conversion for oxidation of 2.23×10^{-4} mol/L CO with a relative humidity of 50% - 60% and a volume space velocity of 30000 h⁻¹ at room temperature.

Key words: incipient impregnation technique; CO; catalytic oxidation; room temperature; PdCl₂-CuCl₂