

文章编号: 1001-3555(2007)05-0438-04

# 常温常湿条件下 CO 氧化铂-钯催化剂制备的研究

陈红香, 尹燕华

(中船重工集团第七一八研究所, 河北 邯郸 056027)

**摘要:** 采用浸渍法制备负载型铂-钯催化剂, 比较详尽的考察了制备条件对其催化 CO 氧化活性的影响. 结果表明: 常温浸渍、陈化时间大于 5 h、H<sub>2</sub> 还原制得的催化剂, 具有很好的低温活性和抗湿性. 在相对湿度大于 90% 和空气中含 100 ppm CO 的条件下, Pt、Pd 含量均为 0.3% 的催化剂在 1 h 内对 CO 的常温消除效率高于 90%.

**关键词:** 铂-钯催化剂; 常温常湿; CO 氧化; 制备条件

**中图分类号:** O643.3      **文献标识码:** A

常温常湿条件下的 CO 催化氧化在封闭内循环式 CO<sub>2</sub> 激光器、CO 气体探测器、室内空气净化以及密闭空间微量 CO 的消除等方面都显示出了广阔的应用前景<sup>[1]</sup>. 以 Pt、Pd、Au 等贵金属为活性组分的负载型催化剂在 CO 低温氧化方面表现出良好的活性和抗水性. 其中金催化剂以其突出的低温活性而备受关注<sup>[2, 3]</sup>, 但也存在着贵金属含量较高(约 3%~5%), 催化剂活性对制备条件相当敏感的问题. 目前铂钯催化剂的研究主要集中在提高催化剂的性能、降低成本方面, 主要采取以下几种手段: (1) 添加稀土元素或者过渡金属元素等作为助剂: 如锆、铈、钽和钛等的氧化物<sup>[4-6]</sup>; (2) 寻找新的载体: 如沸石分子筛、CeO<sub>2</sub> 等<sup>[7, 8]</sup>. 但铂钯催化剂关于常温常湿条件下催化 CO 氧化性能的报道很少. 本文采用浸渍法制备低含量负载型铂-钯催化剂, 着重考察了制备条件对常温常湿条件下 CO 氧化反应活性的影响, 并在此基础上确定了催化剂的最佳制备工艺, 以制备优良的 CO 氧化催化剂.

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备

催化剂制备用的载体为本实验室自制的炭铝混合(TL 型)载体, 即将活性炭、铝矾土粉末按一定比例混合, 并加水揉匀, 然后挤制或压制成一定形状, 经烘干、破碎和筛分而制成一定大小的柱状载体. 其主要物化参数: 灰黑色, 柱形,  $\Phi 1.5$  mm, 长 3 mm 左右, 其比表面积为 183.5 m<sup>2</sup>/g.

采用浸渍法制备催化剂, 按特定配比的 H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> 和 PdCl<sub>2</sub> 溶液混合后, 常温共浸于 TL 型载体, 浸渍 15 h 后, 经三次洗涤、100 °C 干燥 4 h、H<sub>2</sub> 还原等步骤制得催化剂样品. 分别通过改变浸渍液温度、浸渍时间、还原方式、洗涤方式和贵金属负载量以制备不同的催化剂样品. 在改变其中一种制备条件时, 其他条件如前所述, 保持不变.

### 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反应装置上进行, 反应管为硬质玻璃管, 内径为 1 cm, 置于恒温操作箱中控制反应温度. 反应条件为: 原料气为含 0.01% CO 的空气, 常压, 催化剂用量为 5.5 mL(柱状, 粒径 1.5 mm, 长度 1.5~2.5 mm), 空速为 30 000 · h<sup>-1</sup>. 反应时以触点温度计测定温度, 并通过电子继电器控制加热管使温度恒定. 以 CO 氧化为模型反应, 在反应管的进出口处设置取样点, 每隔 5 min 取样一次, 由 GXH-1050 型红外气体分析器在线分析进出口 CO 浓度. 本实验中, 以 CO 转化率表示催化剂的活性.

### 1.3 催化剂的 TEM 测试

TEM 测试在荷兰菲利普制造的 Tecnai G2 F20 场发射透射电子显微镜上进行, 加速电压为 80 kV, 放大倍数为 50 万倍. 样品制备采用悬浮法.

## 2 结果与讨论

### 2.1 浸渍温度对催化剂活性的影响

采用浸渍法, 分别以 20 °C 和 60 °C 的浸渍液制

收稿日期: 2006-11-29; 修回日期: 2007-01-24.

作者简介: 陈红香, 女, 1982 年生, 在读硕士生.

1) 通讯联系人, Tel: 0310-7189339, E-mail: spur82@126.com.

备催化剂样品, 其活性评价结果见图 1. 由图 1 可见, 浸渍液温度对催化剂的催化活性影响显著, 20 °C 浸渍制得的催化剂活性明显优于 60 °C 浸渍的样

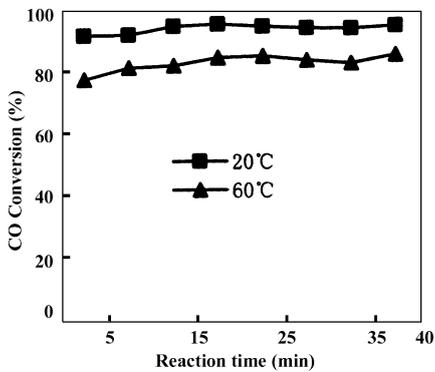


图 1 浸渍液温度对催化活性的影响

Fig.1 Effects of impregnation temperature on catalytic activity

Reaction conditions: CO in feed gas: 100 ppm, GHSV = 30 000 · h<sup>-1</sup>, 25 °C

品, 在反应 40 min 后转化率仍高于 90%. 60 °C 浸渍的催化剂活性较低, 可能是由于浸渍液温度高, 浸渍过程很快完成(15 min 后浸渍完全), 同时造成活性组分多吸附于载体外表面, 粒径较大(见图 6 (b)), 导致催化剂的活性较低.

### 2.2 浸渍时间对催化剂活性的影响

为了使活性组分能够均匀地吸附于载体的整个孔隙表面, 应有足够长的浸渍时间, 让吸附的活性组分有充分时间通过脱附、扩散、再分配, 直至建立吸附平衡. 一般浸渍时间为 0.5 h 至 24 h 以上. 以不同的浸渍时间制备的催化剂, 其活性评价结果如图 2.

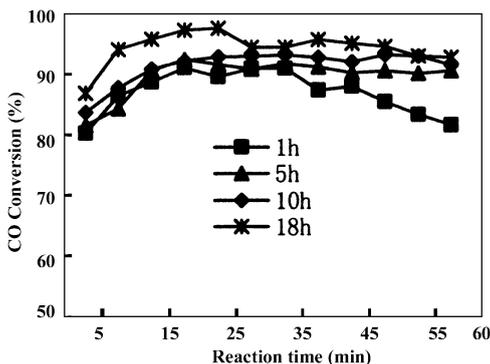


图 2 浸渍时间对催化活性的影响

Fig.2 Effects of impregnating-time on catalytic activity

Reaction conditions: CO in feed gas: 100 ppm, GHSV = 30 000 · h<sup>-1</sup>, 20 °C

图 2 显示, 浸渍时间为 1 h 的催化剂在反应 40 min 后, 相比其他样品活性明显降低; 浸渍 18 h 的催化剂在前 30 min 活性明显优于其他样品, 但 30 min 以后活性相近于浸渍 5 h 和 10 h 的样品. 这可解释为浸渍时间太短, 活性组分尚未完全吸附, 制备的催化剂贵金属含量较低, 故活性较低. 当浸渍时间大于 5 h, 活性组分达到吸附平衡, 均匀分布在载体上, 活性较好.

### 2.3 还原方式对催化剂活性的影响

还原是活化催化剂的重要手段之一, 可以采用不同的还原方法或不同的还原剂把一定形态的化合物还原为起催化作用的活性物质. 例如, 可以在气相中还原, 也可以在液相中还原. 我们以相同活性组分浸渍 TL 载体, 分别采用 H<sub>2</sub> 还原和甲醛液相还原两种方式制得催化剂, 并对其活性评价, 结果见图 3.

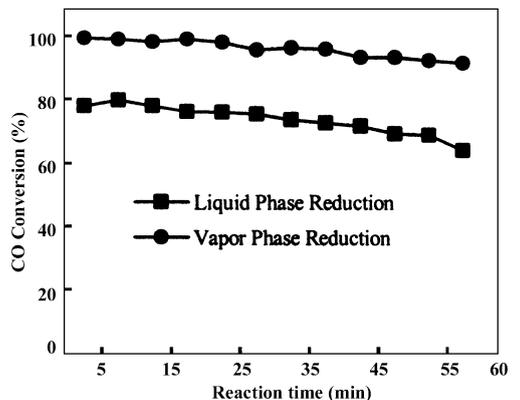


图 3 还原方式对催化活性的影响

Fig.3 Effects of reduction-method on catalytic activity

Reaction conditions: CO in feed gas: 100 ppm, GHSV = 30 000 · h<sup>-1</sup>, 30 °C

从图 3 可以看出, 还原方式不同, 催化剂的活性差别很大. H<sub>2</sub> 还原的催化剂活性很好, 在 1 h 内的 CO 平均转化率为 97.53%, 而甲醛液相还原制得的催化剂活性较差, 在 1 h 内的 CO 平均转化率仅为 72.64%. 这可能是因为还原机理不同, 造成活性组分的元素价态及其表面含量不同而引起催化剂的活性变化.

### 2.4 洗涤方式对催化剂活性的影响

洗涤是为了除去催化剂中的杂质, 以免影响其催化活性. 以不同的洗涤方式制备的催化剂, 其活性评价结果示于图 4.

由图 4 可见, 未洗涤和三次洗涤制备的催化剂

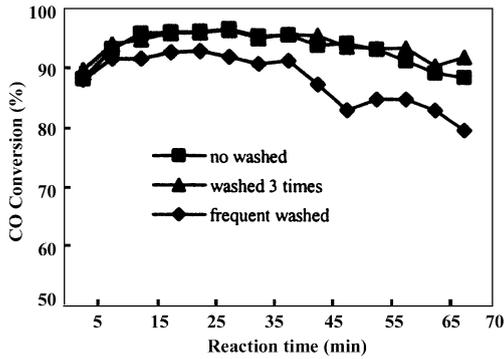


图 4 洗涤方式对催化活性的影响

Fig. 4 Effects of washing-method on catalytic activity

Reaction conditions: CO in feed gas: 100 ppm,  
GHSV = 30 000 · h<sup>-1</sup>, 25 °C

活性相近, 这表明杂质的存在并不影响催化剂的活性, 尤其是氯离子(用 AgNO<sub>3</sub> 和 HNO<sub>3</sub> 确定了氯离子的存在). 相反, 多次洗涤后催化剂活性下降, 可能的原因是由于载体是炭铝混合型载体, 存在易掉粉的缺点, 多次洗涤会使催化剂表面的部分活性组分流失<sup>[9]</sup>, 因而其催化活性降低.

## 2.5 贵金属负载量对催化剂活性的影响

我们还考察了不同 Pt、Pd 负载量(均以质量分数表示)对催化剂的活性影响, 结果见表 1. 可以看

表 1 贵金属负载量对催化剂活性的影响

Table 1 Influence of noble metal loading on catalytic activity

No.	Pt content (%)	Pd content (%)	CO average conversion in 1 h (%)
1	0.1	0.3	71.45
2	0.1	0.5	87.96
3	0.3	0.3	93.64
4	0.3	0.5	93.47
5	0.3	0.7	92.99
6	0.5	0.5	96.31
7	0.5	0.7	97.55

Reaction conditions: CO in feed gas: 100 ppm,

GHSV = 30 000 · h<sup>-1</sup>, 30 °C

出: (1) 催化剂的活性随着 Pt、Pd 负载量的增加而增加, 这可能与负载量增加后, 活性中心 Pt、Pd 的数目增加有关. (2) 根据正交实验的极差分析, 两组分负载量对催化剂活性影响的重要性次序为: Pt > Pd. (3) 从 3#、4#、5# 样品数据发现 Pd 含量增加, 催化剂的活性变化不大, 且稍有降低, 这说明

在 Pt 含量较高的情况下, Pd 含量变化对催化剂活性的影响作用较小, 其活性稍有降低可能是实验误差所致.

## 2.6 水汽对催化剂活性的影响

为了考察进料中水汽对催化剂活性的影响, 我们进行了对比研究. 在增湿和干燥的两种条件下, 分别测试了催化剂的活性变化, 结果如图 5 所示.

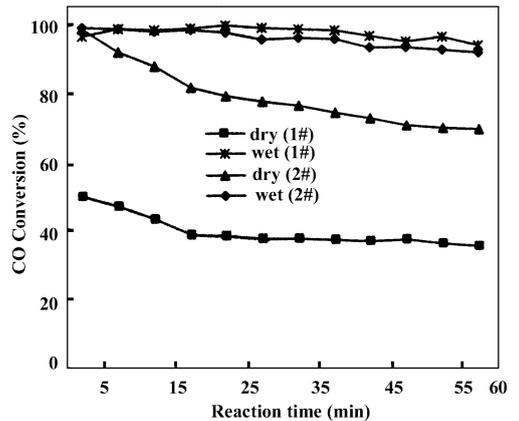


图 5 水汽对催化剂活性的影响

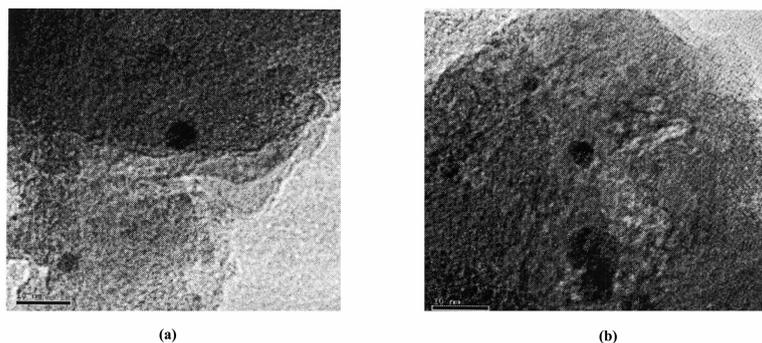
Fig. 5 Effects of water on catalytic activity

Reaction conditions: CO in feed gas: 100 ppm,  
GHSV = 30 000 · h<sup>-1</sup>, 30 °C

由图 5 可见, 在增湿条件下, 催化剂的活性明显高于同一样品在干燥条件下的活性. 尤其是 1# 样品, 在增湿条件下 1 h 内转化率均大于 90%, 而在干燥条件下的初始活性仅为 50%, 且随着时间的延长而降低. 总之, 通过实验对比发现, 进料中的水汽对于催化剂活性的提高具有明显的促进作用, 这对于实际环境条件下不可避免存在水汽的情况, 具有很强的优势.

## 2.7 Pt-Pd 催化剂的 TEM 表征

关于纳米微粒表面形态的研究表明<sup>[10]</sup>, 随着粒径的减小, 表面光滑程度变差, 形成了凹凸不平的原子台阶, 提高了化学反应的接触面, 从而可显著提高催化效率. 我们对活性较高和热浸渍液制备的催化剂样品进行了 TEM 测试, 结果见图 6(a) 和 (b). 由图 6(a) 可以看出, 这种催化剂的 Pt、Pd 粒子呈球形, 粒径很小, 均在 1 nm ~ 5 nm 之间. 可以认为, Pt、Pd 以纳米尺寸高度分布在 TL 型载体表面, 从而保证了其对 CO 氧化的高活性. 由图 6(b) 可以看出, 由于浸渍液温度较高, Pt、Pd 粒子发生了聚集, 粒径分布范围较大, 因而导致活性有所下降.



(a) (b)

图6 催化剂的 TEM 照片

Fig. 6 TEM photograph of Pt-Pd catalysts

(a) the catalyst exhibited best activity; (b) the catalyst prepared by hot impregnant

### 3 结 论

**3.1** 以浸渍法制备的催化剂, 其制备条件包括浸渍温度、浸渍时间、洗涤方式、还原方式等对催化剂的活性均有显著影响。

**3.2** 优化的制备条件: 在一定的 Pt/Pd 比下, 常温浸渍、浸渍时间大于 5 h、H<sub>2</sub> 还原、三次洗涤的条件下, 均能制得性能很好的催化剂, 在 30 000 · h<sup>-1</sup>、30 °C、相对湿度大于 90% 和进气中 CO 浓度为 100 ppm 条件下, 1 h 内的平均转化率高于 90%。

**3.3** 在一定的范围内提高 Pt、Pd 的负载量, 能使催化剂的催化活性显著提高。

**3.4** 进料中水汽的存在对催化剂活性的提高具有明显的促进作用。

**3.5** 实验中所制备活性较高催化剂的 Pt、Pd 粒子呈球形, 粒径很小, 均在 1 ~ 5 nm 之间。

#### 参考文献:

- [1] Bi Yu-shui (毕玉水), Lv Gong-xuan (吕功煊). *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 2003, **17**(4): 313 ~ 320
- [2] Yuan Y, Kozlova A P, Asakura K, *et al. J. Catal.* [J],

1997, **170**(1): 191 ~ 199

- [3] Qi Shi-xue (齐世学), Zou Xu-hua (邹旭华), Xu Xiu-feng (徐秀峰), *et al. J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 2002, **16**(2): 139 ~ 143
- [4] Zhou Ren-xian (周仁贤), Zheng Xiao-ming (郑小明). *Chin. J. Catal.* (催化学报)[J], 1995, **16**(4): 324 ~ 327
- [5] García M F, Arias A M, Salamanca L N, *et al. J. Catal.* [J], 1999, **187**(2): 474 ~ 485
- [6] Guo Yun (郭耘), Li Shu-ben (李树本), Zhang Bing (张兵), *et al. J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 2000, **14**(1): 41 ~ 45
- [7] Yushui Bi, Gongxuan Lu. *Appl. Catal.* [J], B. 2003, **41**(3): 279 ~ 286
- [8] Chen Min (陈敏), Luo Meng-fei (罗孟飞), Yuan Xian-xin (袁贤鑫). *Acta. Sci. Circumstantiae* (环境科学学报)[J], 1998, **18**(4): 421 ~ 424
- [9] Bianchi C L, Gotti E, Toscano L, *et al. Ultrasonics Sonochemistry*[J], 1997, (4): 317 ~ 320
- [10] Zhang Jing-chao (张敬超), Tan Sha-li (谭砂砾), Zheng Hua-de (郑华德), *et al. Jiangsu Chem. Indus.* (江苏化工)[J]. 2003, **31**(5): 1 ~ 3

## Effects of Preparation Conditions on Catalytic Performance of Pt-Pd Catalysts for CO Oxidation

CHEN Hong-xiang, YIN Yan-hua

(The 718 Research Institute of CSIC, Handan 056027, China)

**Abstract:** Supported Pt-Pd Catalysts were prepared by impregnation, and the effects of preparation conditions on catalytic performance for CO oxidation over these catalysts were studied in detail. It was found that, the Pt-Pd Catalyst prepared by normal temperature impregnation, impregnating-time > 5 h, reduced by H<sub>2</sub>, exhibited best low temperature activity and resistance to moisture. Under the conditions of relative humidity >90% and 100 ppm CO in air, the average CO conversion of 0.3% Pt-0.3% Pd catalyst at room temperature was higher than 90% in 1 h.

**Key words:** Pt-Pd catalyst; Ambient temperature and moisture; CO oxidation; Preparation condition