

-Al₂O₃ 负载的 Pt, Pd 催化剂上 邻二甲苯的深度催化氧化*

王 静¹, 吴银素¹, 黄韶勇², 马子川¹, 贺 泓^{1,2}

(1. 河北师范大学 化学与材料科学学院, 河北 石家庄 050016; 2. 中国科学院 生态环境研究中心, 北京 100085)

摘 要:采用浸渍法制备了不同负载量的 Pt/ -Al₂O₃, Pd/ -Al₂O₃ 及 Pt-Pd/ -Al₂O₃ 双金属催化剂并用于邻二甲苯的深度催化氧化. 研究发现, 在上述单金属催化剂中, Pd/ -Al₂O₃ 的催化活性明显优于 Pt/ -Al₂O₃; 将一定量的 Pt 添加到 Pd/ -Al₂O₃ 中形成 Pt-Pd/ -Al₂O₃ 双金属催化体系时, 目标污染物的转化率和二氧化碳的产率较单金属催化剂都有显著增加, 表明贵金属 Pt 的添加对 Pd/ -Al₂O₃ 的活性有促进作用. 同时发现, Pt-Pd/ -Al₂O₃ 具有良好的稳定性, 是一种很好的深度催化氧化苯系污染物的催化剂.

关键词:贵金属催化剂; 邻二甲苯; 深度催化氧化

中图分类号: O 643 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-5854(2008)01-0073-05

苯、甲苯、二甲苯等苯系物作为生产原料和有机溶剂广泛应用于医药、化工及建筑装饰材料中. 由于具有较强的挥发性和毒性, 苯系物对环境的污染和危害日益严重. 因此, 采取适当的方法彻底消除苯系污染物, 已成为目前环境治理中的重要研究课题之一^[1~5].

催化氧化法(也叫催化燃烧法)可将挥发性有机物(volatile organic compounds, VOCs)在固体催化剂的作用下直接转化为二氧化碳和水, 避免了有毒有害中间体的生成, 是目前 VOCs 治理中最为经济、高效和环保的方法之一^[4,5]. 在苯系 VOCs 的深度催化氧化反应中, 催化剂的选择至关重要. 负载贵金属的催化剂已被公认为催化氧化活性最高的催化剂, 尽管成本较高, 但是相比过渡金属氧化物来说, 有着更好的催化效果. 因此, 近年来不同类型的负载贵金属催化剂对苯、甲苯等的深度催化氧化反应已有所报道^[6~12]. Marsh 等^[6]考察了 Pt 对苯的深度催化氧化机理; Kim 等^[7]研究了 Pt-Pd/ -Al₂O₃ 双金属催化剂对苯的深度催化氧化, 发现负载型双贵金属催化剂对苯的深度催化氧化具有良好的活性和稳定性; Okumura, Wu, Ferreira 及 Gluhoi 等^[8~12]也分别研究了负载于不同载体上的上述贵金属类催化剂对苯、甲苯等的深度催化氧化. 但上述文献主要报道了催化剂对苯系污染物转化率的影响, 而对二氧化碳的产率和选择性的研究目前还不多见, 而且关于二甲苯深度催化氧化的研究报道也较为少见.

本文中, 笔者通过浸渍法制备了 Pt/ -Al₂O₃, Pd/ -Al₂O₃, Pt-Pd/ -Al₂O₃ 等负载型单、双贵金属催化剂, 考察了贵金属的类型、负载量等对邻二甲苯的转化率、二氧化碳的产率和选择性等的影响, 同时, 比较了单、双贵金属类催化剂在催化活性上的差异, 为进一步研究催化剂结构与催化活性之间的关系及苯系物的深度催化氧化机理做了前期的基础研究.

1 实验部分

1.1 仪器与材料

GC9790 气相色谱仪(浙江温岭福立分析仪器有限公司); D8 ADVANCE X 射线衍射仪(德国布鲁克公司).

邻二甲苯, H₂PtCl₆·nH₂O(AR), PdCl₂(AR)(天津市光复精细化工研究所); -Al₂O₃ 由拟薄水铝石在马弗炉中 600 °C 焙烧 3 h 得到, 比表面积为 290 m²/g.

* 收稿日期: 2007-04-30; 修回日期: 2007-06-20

基金项目: 国家自然科学基金(20477009); 河北省自然科学基金(E2005000183); 河北师范大学博士基金(130320)

作者简介: 王 静(1982-), 女, 河北邢台人, 硕士研究生, 主要从事环境催化研究.

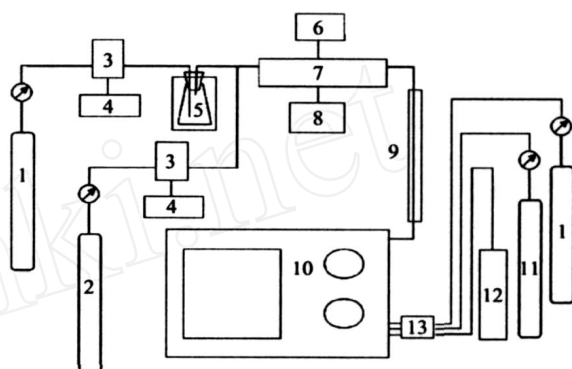
通讯作者: 吴银素(1966-), 女, 副教授, 博士, 硕士研究生导师, 主要从事环境催化和绿色化学研究. E-mail: wuyinsu02@163.com

1.2 催化剂的制备

采用浸渍法在载体 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上负载相应的活性成分. 具体方法: 配制一定浓度的 H_2PtCl_6 和 PdCl_2 水溶液作为浸渍液, 将定量的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体加入浸渍液中, 磁力搅拌 1 h 后, 于烘箱中 120°C 干燥 12 h, 转入马弗炉中 500°C 焙烧 4 h. 双金属负载催化剂的制备按照上述方法制得单金属负载催化剂后再次进行浸渍、干燥、焙烧后得到. 催化剂以 $X\text{Pt} Y\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 形式表示, X 表示金属 Pt 的负载质量百分数, Y 表示金属 Pd 的负载质量百分数.

1.3 催化反应流程

主要实验流程如图 1 所示. 氮气和氧气由钢瓶经质量流量计, 控制其体积比为 4 : 1, 此模拟空气再通过置于冷阱中的邻二甲苯饱和器, 将定量的邻二甲苯 (体积分数约 0.08 %) 以恒定空速进入固定床微型反应器 (石英玻璃管 $45\text{ cm} \times 4\text{ mm}$, 内装 $300 \sim 450\ \mu\text{m}$ 的催化剂)、加热炉等控制反应温度. 反应后气体由保温带在 100°C 保温 (避免其在管道中吸附和冷凝) 后, 进入 GC 检测系统. 有机物 (如邻二甲苯和可能的中间产物) 可通过毛细管柱 (1909IJ-413HP-5: $30\text{ m} \times 0.32\text{ mm} \times 0.25\ \mu\text{m}$) 分析, 产物 CO 、 CO_2 则先经过不锈钢填充柱 (TDX-01: $1.5\text{ m} \times 3\text{ mm}$) 分离后, 再由转化炉分别转化成甲烷进入 FID 检测器进行分析.



1. 氮气钢瓶; 2. 氧气钢瓶; 3. 质量流量控制器; 4. 流量显示器; 5. 冷阱中的邻二甲苯; 6. 温度巡检仪; 7. 加热电阻炉控制的反应床; 8. 电阻炉温度控制器; 9. 保温带; 10. 气相色谱仪; 11. 合成空气; 12. 高纯氢气发生器; 13. 气体净化器.

图 1 实验流程简图

1.4 催化剂活性测试

催化剂过筛取 $300 \sim 450\ \mu\text{m}$ 颗粒, 在 $50\text{ mL}/\text{min}$ 的 H_2 流下 400°C 还原 2 h 后降至室温, 取一定量的催化剂置于固定床反应器中, 在气体总流量为 $50\text{ mL}/\text{min}$ 、空速为 15000 h^{-1} 、反应温度 $120 \sim 300^\circ\text{C}$ 条件下对催化剂进行活性评价. 为了比较催化剂活性和表达上的方便, 定义使邻二甲苯达到 50 % 转化率时的催化床温度为 t_{50} , 使邻二甲苯接近 100 % 转化率时的催化床温度为 t_{99} , 单位为 $^\circ\text{C}$.

1.5 催化剂表征

XRD 分析在 D8 ADVANCE X 射线衍射仪上测定: Cu 靶 K 射线源, $\lambda = 0.154056\text{ nm}$, 扫描范围 $2\theta = 15.0^\circ \sim 80.0^\circ$, 步长 0.02° , 电流 40 mA , 电压 40 kV .

2 结果与讨论

2.1 Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 及 Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 单组分催化体系活性比较

为了考察贵金属的类型和负载量对反应的影响, 分别以 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $0.5\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $2\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $0.5\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $2\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为催化剂, 比较了它们在邻二甲苯的转化率和 CO_2 的产率等方面的催化活性差异 (在笔者所选择的催化体系中, 邻二甲苯的氧化产物均为 CO_2 , 没有发现 CO 产生), 结果如图 2.

从图 2 可以看出, 对于 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体来说, 即使温度上升到 260°C 邻二甲苯也只有 20 % 左右的转化率, 而 CO_2 的产率也仅为 16.4 %, 表明 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 对邻二甲苯活性很低; 然而, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 负载贵金属后, 其催化活性显著增强, 表明 Pd, Pt 对目标污染物具有良好的催化活性; 而且 Pd 类催化剂的活性明显好于 Pt, 并且随着 Pd 负载量的增加其催化活性逐渐增加. 例如: $0.5\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的 t_{50} 为 187°C , t_{99} 为 230°C , 而且在 230°C CO_2 的产率可达 90 %; $2\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的 t_{50} 为 170°C , t_{99} 为 220°C , 在 220°C CO_2 的产率达 90 %; 而 Pt 类催化剂的活性虽然也是随着负载量的增大催化活性增大, 但相对于 Pd 类催化剂催化活性明显降低. 如 $2\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 t_{50} 为 200°C , t_{99} 为 250°C , 在 250°C CO_2 的产率只有 83 %.

从以上分析也可以发现, 当邻二甲苯的分解率达 100 % 时, CO_2 的产率并未达 100 %, 表 1 列出了部分催化体系中两者之间的差异, 并计算出了不同催化体系在不同温度下 CO_2 的选择性.

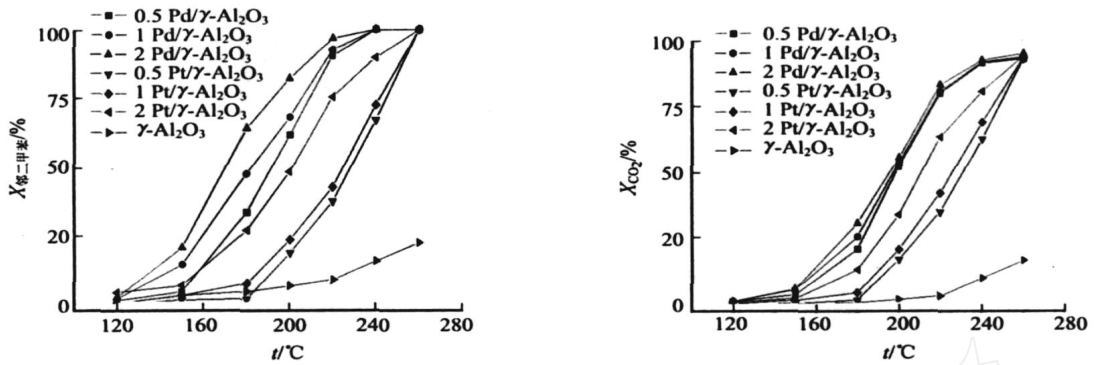


图2 不同负载量 Pd/ γ -Al₂O₃ 和 Pt/ γ -Al₂O₃ 催化剂对邻二甲苯深度氧化的催化效果比较

由表 1 可知,随着反应温度的升高,CO₂ 的选择性提高.笔者推测,在催化氧化过程中,邻二甲苯可能首先快速转化为某一聚合物,聚合物再以较慢的速度氧化为 CO₂,而且聚合体的转化速率随着温度的增加而增大,所以邻二甲苯的转化率与 CO₂ 的产率之间存在差异,这一观点也与文献[13]一致.笔者也尝试了在邻二甲苯的转化率达到 100 % 时,适当延长反应时间可使 CO₂ 的产率达 100 %,这也证实了笔者观点的可靠性.

2.2 Pt-Pd/ γ -Al₂O₃ 双组分催化剂与单组分催化剂的活性比较

从上述分析可见,2 类催化剂相比,Pd 类催化剂的催化活性明显高于 Pt 类催化剂.为了进一步提高 Pd,Pt 等贵金属类催化剂对邻二甲苯的催化活性,笔者将一定量的 Pt 加入不同含量的 Pd/ γ -Al₂O₃ 催化剂中(参考文献[14]),制备双金属催化剂时,将活性高而耐毒性差的 Pd 放在内层,把活性较差、但耐毒性好的 Pt 放在外层,分别制得 0.5Pt2Pd / γ -Al₂O₃,0.5Pt-Pd / γ -Al₂O₃,0.5Pt0.5Pd / γ -Al₂O₃ 等不同含量的 Pt,Pd 双金属催化剂,考察了它们对邻二甲苯的催化活性,并与单金属催化剂中催化效果最好的 2Pd/ γ -Al₂O₃ 进行了比较,见图 3.由图 3 可知,双金属类催化剂的活性依然是随着 Pd 含量的增加而提高;与单金属催化剂相比,对邻二甲苯的完全分解温度 t_{99} 较单金属催化剂有明显的降低,CO₂ 的产率显著增加.例如:双金属催化剂 0.5Pt0.5Pd/ γ -Al₂O₃ 的 t_{99} 为 210 ,在 210 CO₂ 的产率可达 94 %;0.5Pt-Pd/ γ -Al₂O₃ 的 t_{99} 为 195 ,在 195 CO₂ 的产率可达 96 %;0.5Pt2Pd/ γ -Al₂O₃ 的 t_{99} 为 185 ,在 185 CO₂ 的产率可达 97 %;而 2Pd/ γ -Al₂O₃ 的 t_{99} 为 220 ,在 220 CO₂ 的产率为 90 %.

表 1 不同催化体系中 CO₂ 的选择性比较

样 品	t_r /	$X_{\text{邻二甲苯}}/\%$	$Y_{\text{CO}_2}/\%$	$S_{\text{CO}_2}/\%$
0.5Pd/ γ -Al ₂ O ₃	150	8.4	3.4	40.5
	180	33.5	20.8	62.1
	220	90.5	80.1	88.5
	260	100	93.3	93.3
Pd/ γ -Al ₂ O ₃	150	14.3	5.3	37.1
	180	47.6	25.5	53.6
	220	92.7	80.8	87.2
	260	100	93.9	93.9
2Pd/ γ -Al ₂ O ₃	150	20.5	5.6	27.3
	180	64.2	30.6	47.7
	220	96.8	83.4	86.2
	260	100	95.3	95.3

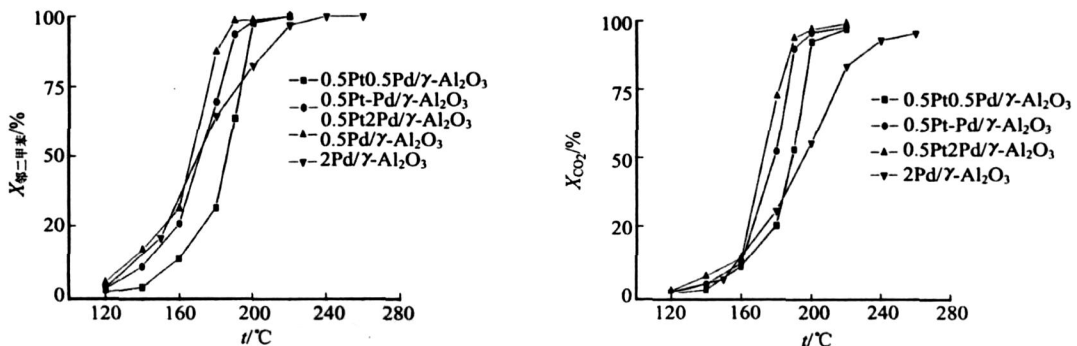


图3 不同含量的双金属 Pt,Pd 负载 γ -Al₂O₃ 催化剂对邻二甲苯深度氧化的催化效果比较

2.3 同含量单、双组分催化剂活性比较

为了进一步确证 Pt 对 Pd/ γ -Al₂O₃ 催化剂的促进作用,将相同负载量的单、双金属催化剂,如 Pd/ γ -Al₂O₃, Pt/ γ -Al₂O₃, 0.5Pt0.5Pd/ γ -Al₂O₃ 对邻二甲苯的转化率和 CO₂ 的产率进行了比较,结果见图 4.

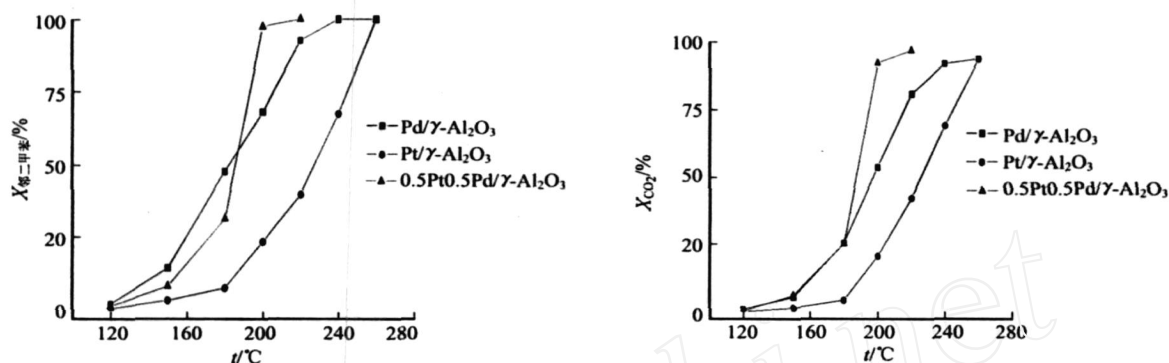


图 4 同含量的单、双组分催化剂的催化活性比较

由图 4 可以看出,在负载量均为 1 %、反应温度为 200 的条件下,0.5 Pt0.5 Pd/ γ -Al₂O₃ 处理邻二甲苯的转化率达 97.5 %,CO₂ 的产率超过 90 %;Pd/ γ -Al₂O₃ 处理邻二甲苯的转化率为 68.2 %,CO₂ 的产率为 53.7 %;而 Pt/ γ -Al₂O₃ 催化剂处理邻二甲苯的转化率只有 23.4 %,CO₂ 的产率只有 20.6 %。以上数据表明 Pt 对 Pd/ γ -Al₂O₃ 催化剂具有促进作用。

2.4 XRD 测定结果分析

γ -Al₂O₃, 0.5Pt/ γ -Al₂O₃, 2Pd/ γ -Al₂O₃, 0.5Pt2Pd/ γ -Al₂O₃ 4 种催化剂经 500 4 h 焙烧后的 XRD 分析结果见图 5。在 4 条 XRD 图谱上都存在 37.538°,45.666°,66.600 的衍射峰,对应为立方相 (311), (400), (440) 晶面,与 γ -Al₂O₃ 结构晶面的衍射峰相吻合。由于载体 γ -Al₂O₃ 具有很大的比表面积,而且贵金属的负载量很小,在 γ -Al₂O₃ 载体表面 Pt, Pd 进行了高度分散,没有大颗粒金属的聚集,所以没有出现贵金属的衍射峰,这些结果与文献[7]的报道一致。

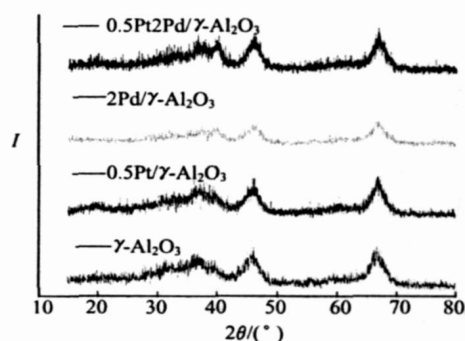


图 5 4 种催化剂的 XRD

2.5 双金属催化剂稳定性测试

图 6 是 0.5Pt2Pd/ γ -Al₂O₃ 在 200 下连续反应 60 h,其 CO₂ 产率随时间的变化情况。结果表明,在 60 h 内 CO₂ 的产率仍然保持在 80 %以上,说明双金属催化剂具有较好的稳定性。

3 结论

不同负载量的 Pt, Pd 贵金属催化剂对邻二甲苯的深度催化氧化表现出较好的催化活性,且随着贵金属负载量的增加催化剂活性依次升高。无论是邻二甲苯的转化率还是二氧化碳的产率, Pd 类催化剂明显高于 Pt 类催化剂,即 2Pd/ γ -Al₂O₃ > Pd/ γ -Al₂O₃ > 0.5Pd/ γ -Al₂O₃ > 2Pt/ γ -Al₂O₃ > Pt/ γ -Al₂O₃ >

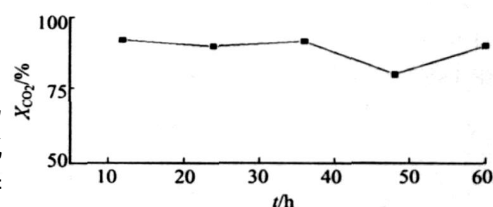


图 6 0.5Pt2Pd/ γ -Al₂O₃ 稳定性测试

0.5Pt/ γ -Al₂O₃;将一定量 Pt 添加于 Pd/ γ -Al₂O₃ 中,形成的 Pt-Pd/ γ -Al₂O₃ 复合催化剂,催化活性显著提高,说明 Pt 对 Pd/ γ -Al₂O₃ 催化剂具有促进作用。而且, Pt-Pd/ γ -Al₂O₃ 复合催化剂连续反应 60 h 催化活性基本不变,表明其有较好的稳定性,是一类较理想的邻二甲苯深度催化氧化类催化剂。有关 Pt, Pd 之间的协同催化机制及对苯系物的催化氧化机理正在进一步研究中。

参考文献:

- [1] ORDOÑEZ S, BELLO L, SASTRE H, et al. Kinetics of the Deep Oxidation of Benzene, Toluene, *n*-hexane and Their Binary Mixtures over a Platinum on γ -alumina Catalyst [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2002, 38: 139-149.
- [2] SRIVASTAVA P K, PANDIT G G, SHARMA S, et al. Volatile Organic Compounds in Indoor Environments in Mumbai [J]. The Science of the Total Environment, 2000, 255: 161-168.
- [3] CENTI G, CIAMBELLI P, PERATHONER S, et al. Environmental Catalysis: Trends and Outlook [J]. Catalysis Today, 2002, 75: 3-15.
- [4] SPIVEY J J. Complete Catalytic Oxidation of Volatile Organics [J]. Ind Eng Chem Res, 1987, 26: 2165-2180.
- [5] TIDAHY H L, SIFFERT S, WYRWALSKI F, et al. Catalytic Activity of Copper and Palladium Based Catalysts for Toluene Total Oxidation [J]. Catalysis Today, 2007, 119: 317-320.
- [6] MARSH A L, GLAND J L. Mechanisms of Deep Benzene Oxidation on Pt(111) Surface Using Temperature-programmed Reaction Methods [J]. Surf Sci, 2003, 536: 145-154.
- [7] KIM H S, KIM T W, KOH H L, et al. Complete Benzene Oxidation over Pt-Pd Bimetal Catalyst Supported on γ -alumina: Influence of Pt-Pd Ratio on the Catalytic Activity [J]. Appl Catal A, 2005, 280: 125-131.
- [8] OKUMURA K, KABA YASHI T, TANAKA H, et al. Toluene Combustion over Palladium Supported on Various Metal Oxide Supports [J]. Appl Catal B, 2003, 44: 325-331.
- [9] WU J C S, CHANG T Y. VOC Deep Oxidation over Pt Catalysts Using Hydrophobic Supports [J]. Catal Today, 1998, 44: 111-118.
- [10] FERREIRA R S G, OLIVEIRA P G P, NORONHA F B. Characterization and Catalytic Activity of Pd/V₂O₅/Al₂O₃ Catalysts on Benzene Total Oxidation [J]. Appl Catal B, 2004, 50: 243-249.
- [11] GLUHOI A C, NIEUWENHUIS B E. Catalytic Oxidation of Saturated Hydrocarbons on Multicomponent Au/Al₂O₃ Catalysts Effect of Various Promoters [J]. Catal Today, 2007, 119: 305-310.
- [12] CORDI E M, FALCONER J L. Oxidation of Volatile Organic Compounds on Al₂O₃, Pd/Al₂O₃, and PdO/Al₂O₃ Catalysts [J]. J Catal, 1996, 162: 104-117.
- [13] ALVAREZ-MERINO M A, RIBEIRO M F, SILVA J M, et al. Activated Carbon and Tungsten Oxide Supported on Activated Carbon Catalysts for Toluene Catalytic Combustion [J]. Environ Sci Technol, 2004, 38: 4664-4670.
- [14] 甄开吉, 王国甲, 毕颖丽, 等. 催化作用基础 [M]. 第3版. 北京: 科学出版社, 2005. 266.

Deep Catalytic Oxidation of σ -xylene over γ -alumina Supported Pt, Pd Catalysts

WANG Jing¹, WU Yin-su¹, HUANG Shao-yong², MA Zi-chuan¹, HE Hong^{1,2}

(1. College of Chemistry and Material Science, Hebei Normal University, Hebei Shijiazhuang 050016, China;

2. Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract: A series of Pt/ γ -Al₂O₃, Pd/ γ -Al₂O₃ and Pt-Pd/ γ -Al₂O₃ catalysts were prepared by impregnation method for deep catalytic oxidation of σ -xylene. The results show that Pd/ γ -Al₂O₃ is more active than Pt/ γ -Al₂O₃ catalyst for σ -xylene deep oxidation. The addition of Pt to the Pd/ γ -Al₂O₃ catalyst increased the σ -xylene conversion and the CO₂ productivity, which reveals that Pt can improve the activity of Pd species. It is worth noting that the Pt-Pd/ γ -Al₂O₃ catalyst is an excellent stability, so they can be used as an ideal catalyst for deep catalytic oxidation of the aromatic compounds.

Key words: noble metal catalysts; σ -xylene; deep catalytic oxidation

(责任编辑 邱 丽)