

常温下CO氧化催化剂的研究

张 桦 曹美秋 许哲生 顾小春

(中国科学院环境化学研究所)

(上海纺织科学研究院)

摘 要

为使CO在常温下氧化为CO₂，本工作选择了活性碳纤维作为催化剂载体，以PdCl₂-CuCl₂-Cu(NO₃)₂为活性组份，比较了三种活化方法制备的活性碳纤维其比表面积及羧基含量的变化。用FT-IR及XPS方法测试了载体表面含氧官能团与活性组份之间的相互作用。考察了载体比表面不同时，对CO氧化性能的影响。研究了钯含量、温度、预饱和和水温对催化活性的影响。对反应动力学进行了初步考察，测定的表观活化能约为15.8千卡/克分子。催化剂在20—40℃、空速为10000小时⁻¹的条件下，可使浓度为4 × 10³ppm的CO有效地氧化为CO₂。

CO是常见的有毒气体，将CO催化氧化为CO₂是有效的治理措施，迄今国内外研究的多种贵金属^[1]及非贵金属^[2,3]催化剂都须在较高温度(150—400℃)下使用时才有催化活性。为清除室内CO对人体的危害，如应用上述催化剂，则需预热反应气体，反应后的气体还要冷至室温，所需设备复杂，运转费用昂贵。Hopcalite(MnO₂-CuO)虽然在低温下可将CO氧化，但它遇水极易失去活性，寿命短促。以上缺点都限制了上述催化剂的应用。为在排放源处使低浓度的CO能在较温和的条件下转化为CO₂，我们研制了在常温下能使CO有效地氧化为CO₂的催化剂，催化剂以活性碳纤维做载体，以PdCl₂-CuCl₂-Cu(NO₃)₂为活性组份。同时，考察了碳纤维的活化方法，用FT-IR及XPS方法测试了载体含氧官能团与活性组份之间的相互作用，初步探讨了该催化体系在常温下对CO的催化氧化行为。

实 验 方 法

一、原料

聚丙烯腈基碳纤维(毡状，简称PAN碳毡)，兰州碳素厂、上海碳素厂生产，酚醛树脂基活性碳纤维(毡状，简称PHR碳毡)，上海纺织科学研究院提供。

二、碳纤维的活化方法

1. 空气氧化法 温度为260—500℃，气体流量为0.1—0.5升/分，时间为2小时。
2. 氮气载带水蒸汽活化法 温度为780℃，气体流量为0.4—1升/分，时间为1

至数小时。

3. 高温真空脱附硝酸氧化法 在950℃真空脱附 (1×10^{-3} 托尔) 10小时, 置65% HNO_3 中回流24小时再用去离子水萃取48小时, 取出干燥备用。

三、催化反应

1. 原料气组成 CO 浓度为 $1 - 4 \times 10^3 \text{ppm}$, O_2 浓度为20%, 其余为 N_2 。

2. 催化剂 取适量活化好的碳毡浸渍含有 $\text{PdCl}_2 - \text{CuCl}_2 - \text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 及分散剂的水溶液, 取出经真空加热干燥后备用。

3. 装置 用普通玻璃制成内径为1厘米, 长30厘米的反应管, 外配恒温水套。反应混合气先经水蒸汽饱和器(外有恒温水套), 通常反应气载带25℃的饱和水蒸汽, 从底部进入反应管, 由上端排出, 经冷阱进入红外线气体分析仪, 以防止水汽对气体分析的干扰。每次称取制好的催化剂约0.1克左右进行评价, 催化剂装填密度为0.2—0.25克/毫升。

四、分析方法

CO 以红外线气体分析仪分析; CO_2 以SP-2307气相色谱仪分析; 比表面积以BC-1型表面测定仪测定(低温氮吸附法); Pd含量以原子吸收分光光度法分析; 羧基含量的测定是将过量醋酸钙与适量的碳纤维放入水中煮沸、回流24小时, 生成的醋酸用0.02N的氢氧化钾溶液滴定。

结果和讨论

一、载体碳纤维活化方法的考察

实验所用PAN碳毡的比表面小于 $1 \text{米}^2/\text{克}$, 进行活化处理的目的是增大外表面积, 扩大微孔体积, 并使表面形成一定量的含氧官能团, 以利于活性组份的浸渍和均匀分布, 对空气氧化(A)法、水蒸汽活化(B)法、高温真空脱附后用硝酸氧化(C)法进行了考察, 考察结果见表1。从表1可以看出, 空气氧化法随温度升高(不超过500℃)羧基含量增加; 水蒸汽活化法可使比表面显著扩大, 碳毡如先浸盐再用水蒸汽活化可降低碳毡的失重, 使活化反应过程容易控制, 产物外观均匀, C法活化碳毡比表面无显著变化, Rand^[1]却认为该法可使活性表面积增加, 亦有利于氧化反应的进行。由于C法手续繁琐、费时为了有效地增加载体的比表面和带有适量的含氧官能团, 在试验中主要采用先通空气氧化再用水蒸汽活化的方法。当用B法活化PAN碳毡(上海碳素厂)时, 所得数据用二元回归法处理, 求比表面积 S 与活化时间 t 和载气流量 V 的关系, 其相关方程为:

$$S = 107.2t + 255.2V - 265.8 \quad \gamma = 0.9$$

二、常温下CO的氧化性能

CO 氧化为 CO_2 是一放热反应, 但是, 在常温没有催化剂存在的情况下, 反应难以进行。 CO 在活性碳毡为载体的 $\text{PdCl}_2 - \text{CuCl}_2 - \text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 催化剂上的氧化反应类似乙烯氧化制乙醛时Wacker催化剂上的反应过程^[6], 其反应历程如下:



表 1 不同活化方法处理PAN碳毡的结果

方法	温度 (°C)	时间 (h)	流 量 (l/min)	失 重 (%)	比 表 面 (m ² /g)	总 羧 基 (meq/g)	原 料
A	260	2		6	< 1		兰州-PAN
	400	2		32	35	0.11	
	500	2		部分烧掉	279		
	200	2	0.1		< 1	0.03	上海-PAN-2
	300	2	0.1		< 1	0.24	
	500	2	0.1	36.5	< 1	0.57	
	A	350	2	0.5	31.0	246	0.36
400		2	0.5	部分烧掉	276		
B	780	2	0.7	44	630	0.1	兰州-PAN
	780	3	0.7	58	1020	0.06	
	780	4	0.7	36*	1440		
C	950	10	1 × 10 ⁻³ 托尔				上海-PAN-1
	65% HNO ₃ 回流 24 小时				39		

* 浸盐后再经水蒸汽活化



上述反应在常温下, CO氧化的速率较低, 如升高温度, 由于催化剂上水份和 HCl 的损失, 也会降低催化剂的活性。但是, 用硝酸根离子部分取代氯离子时, 常温下催化剂就会有较高的活性^[6], 硝酸铜可能起助催化作用, 其反应机理有待进一步研究。

1. 钯含量对催化活性的影响

当催化剂中其他各组份的克分子比恒定时, 改变钯含量, 从图 1 可看出, 当钯含量较低时, 活性与钯含量成正比变化, 当钯含量大于 0.5% 时, 活性变化渐趋平稳。

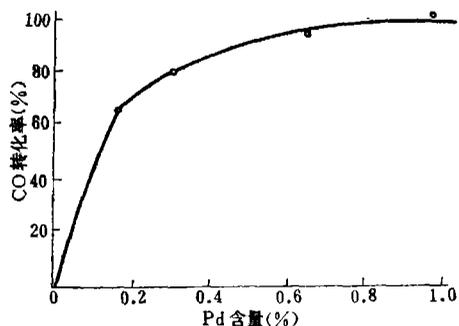


图 1 Pd 含量对活性的影响

反应温度: 40°C; 空速: 10000时⁻¹; CO 浓度: 4 × 10³ ppm

2. 载体对催化活性的影响

当改变碳毡载体羧基含量时, 未观察到对催化活性的明显影响, 但当用红外光谱分别测定载体碳毡与浸渍过催化剂的载体碳毡时, 可看到在单羧基吸收带位置发生了位移, 如图 2、图 3 所示 (从 2058 厘米⁻¹ 移至 2070 厘米⁻¹), 说明催化剂的活性组份和载体碳毡上的含氧官能团之间发生了电子转移 (光谱仪为 Nielec 7199B 傅立叶变换)。用 X-射线光电子能谱 (XPS) 测试的结果 (一氧化碳常温氧化催化剂的 X-射线光电子能谱研究, 另文发表) 也支持了上述看法。

结合能均以本体碳氢 C_{1s} 光电子谱峰 (285.0 eV) 为基准进行校正, ΔE_i = ±0.2 eV。由图 4 可看到 PAN 碳毡载体的 O_{1s} 有三个光电子峰, 说明载体上应有三种状态不同的氧, 载负催化组份后, 光电子峰仍然是三个, 但是除 534.7 eV 没有变化外, 其余

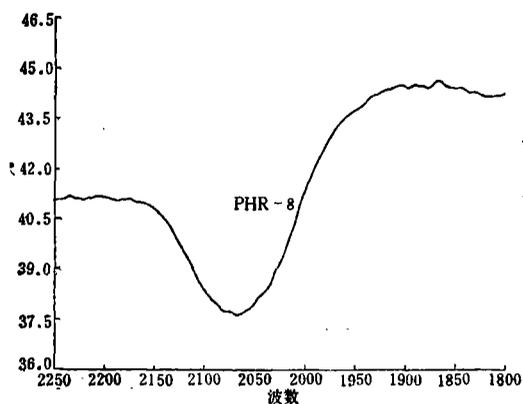


图2 载体PHR-8的红外光谱

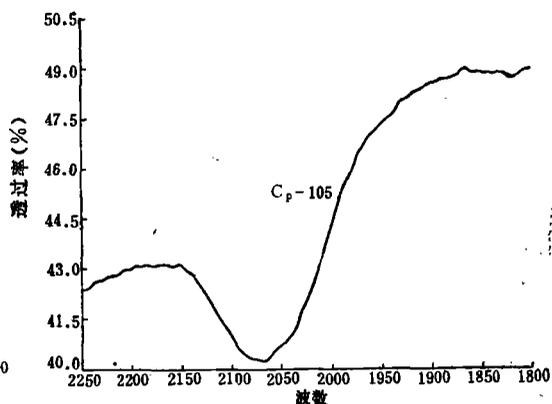


图3 催化剂Cp-105的红外光谱

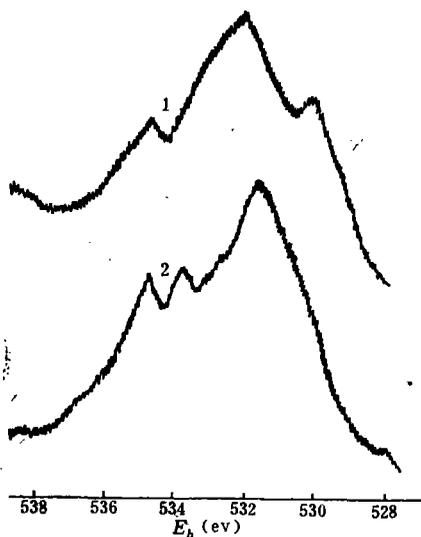


图4 载体和催化剂的 O_{1s} 光电子峰
1. PAN载体: E_b 为 534.7, 532.2, 530.2(eV)
2. PAN载体催化剂: E_b 为 534.7, 533.2, 531.5(eV)

两个峰的结合能发生明显位移, 分别升高了 1 eV 和 1.3 eV。可能是氧给出了电子引起结合能的升高。除 O_{1s} 位移外, 催化剂的 $Pd_{3d_{5/2}}$ E_b 值为 337.5 eV 比 $PdCl_2$ 中 $Pd_{3d_{5/2}}$ 的 E_b 值 338.3 eV 降低了 0.8 eV, 表明 Pd(II) 的未充满的 d 轨道接受了电子, 即在氧和钯之间形成了配位键。

表 2 列出了用不同方法活化 PAN 碳毡所制得的催化剂在 13—30°C 对 CO 的氧化性能。空气氧化法其比表面分别为 9 与 245 米²/克, 活性都很低。将 PAN 碳毡先氧化再经水蒸汽活化, 控制比表面从 297—1100 米²/克变化时, 从表 2 结果可看出, 随着比表面的增大, 活性也相应增加。例如在 30°C 左右, 比表面由 297 米²/克增加到 1100 米²/克时, CO 转化率从 40% 增加到 90%。可能是提供了有效的气液接

触的面积, 随着表面积增大, 纤维的强度也随之降低。依据实验结果, 控制在 1000 米²/克左右为宜。当以酚醛树脂基活性碳毡为载体时制得的催化剂同样可将 CO 在温度为 16—40°C 时有效地氧化为 CO_2 , 实验结果见表 3。

3. 预饱和和水温对催化活性的影响

从反应 (1) 可以看出, 适量的水在反应过程中极其重要, 如采用干燥的原料气进行反应, 活性很低, 这是由于微量水的挥发逃逸, 又得不到补充而引起的。当原料气中含有饱和水蒸汽进行反应时, 可能形成液相催化剂分布在多孔的载体上⁷¹, 不同量的吸附水引起催化剂活性组份在载体的液相中浓度也不同, 显然, 所吸附水蒸汽的量与预饱和和水温有关。图 5 曲线示出 CO 在 24°C 与 40°C 下氧化时, 预饱和和水温对催化剂活性的影响。当预饱和和水温在 15°C 到 40°C 时, 活性保持平稳, 水温再升高至 50°C 时, 活性开始下

表 2 PAN-碳毡比表面对催化活性的影响*

催 化 剂	PAN-碳毡		反应温度 ($^{\circ}\text{C}$)	CO浓度 (ppm)	CO 转化率 (%)	
	活化方法	比表面 (m^2/g)				总羧基 (meq/g)
P-52	A	9	0.17	30	3000	<7.0
P-47	A	245	0.31	30	3100	14.0
Cp-38	A+B	330		15	3800	21.0
Cp-26	A+B	800	0.59	13	2100	67.0
Cp-45	A+B	1010	0.52	20	3300	89.0
Cp-11	A+B	297		30	3000	45.0
Cp-46	A+B	588		30	3000	63.3
Cp-37	A+B	1100		29	2100	90.0

* 空速: 10000时^{-1}

表 3 PHR-碳毡载体催化剂的活性*

序 号	PHR-碳毡		CO 浓度 (ppm)	反应温度 ($^{\circ}\text{C}$)	CO转化率 (%)	Pd (%)
	比表面 (m^2/g)	总羧基 (meq/g)				
PHR-1	1090		2100	16	100.0	0.98
PHR-5	805	1.75	1600	40	80.5	
PHR-6	1000	0.63	2400	26	84.2	
PHR-7	1200	1.05	1600	25	89.0	1.00
PHR-8	1280	0.57	3500	30	92.8	
PHR-8	1280	0.57	430	30	90.7	
PHR-12	900		3100	40	70.0	0.35

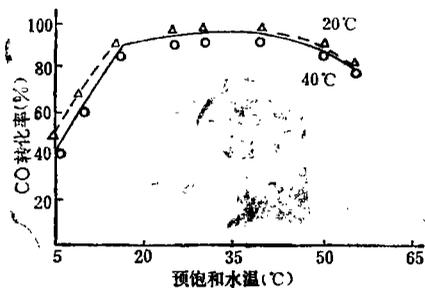
* 空速: 10000时^{-1} 

图 5 预饱和水温对催化活性的影响

使CuCl的氧化逐渐减缓,而影响活性继续下降。

5. 催化剂的稳定性

当催化剂中钯含量为1%,反应温度为 40°C 时,经过230小时的连续实验,CO转化

降,可能是因为水量增强时,液相被稀释并将孔填满,降低了气液接触的有效面积所致。

4. 温度对催化活性的影响

CO在不同温度下的转化率如图6所示。

当反应温度从 20°C 左右逐渐升高时,催化活性也相应增加,至 50°C 时活性最高,继续升温则活性开始下降,在 50°C 附近出现转折点,推测可能是氧化反应随温度升高时,氯化氢的挥发逸量也随之增加,损失的量得不到补充,致

率随着时间的变化如图 7 所示。反应经 230 小时后，CO 转化率从 90% 降至 70%，催化剂活

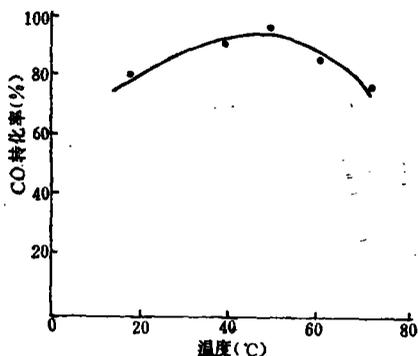


图 6 温度对催化活性的影响

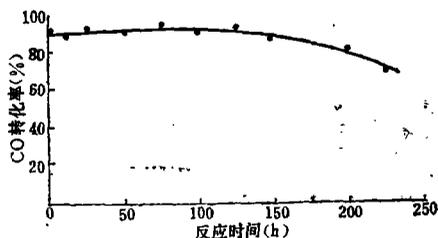


图 7 催化剂的稳定性

[Pd] = 1%；CO 浓度：2550ppm；空速：10000 时⁻¹；载体 PHR-8；孔体积 0.73-ml/g（静态低温氮吸附法），平均孔径 \bar{r} 约 12Å。

性降低的原因可能是在反应过程中氯化氢的损失，水量的累积将液相催化剂稀释，并将载体纤维的内孔填满，因而降低了气液的有效接触表面以及活性组分部分流失而引起的。

6. 表现活性能的测定

CO 常温下氧化的动力学模型可用下式描述：

$$-r = k[\text{CO}]^m[\text{O}_2]^n \quad (4)$$

O₂ 浓度在体系中比 CO 大两个数量级，在反应过程中浓度可看作不变，即对 O₂ 浓度为零级反应。现假设 CO 催化氧化过程对 CO 浓度为一级反应^[8,9]，则 $m = 1$ ，反应速率常数可按式计算：

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{1}{1-x} \quad (5)$$

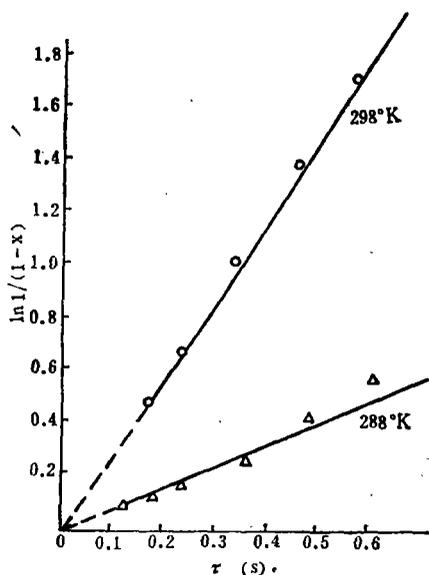


图 8 不同温度下 $\ln \frac{1}{1-x}$ 与 τ 的关系
(催化剂用量 $W = 0.1\text{g}$)

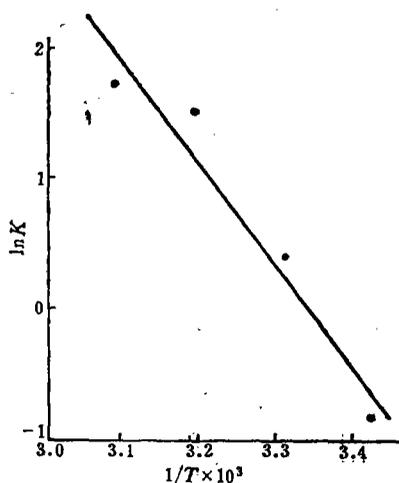


图 9 $\ln k$ 与 $\frac{1}{T}$ 关系

式中, k 为反应速率常数, τ 为接触时间, x 为CO转化率。

在实验中当催化剂用量(W)恒定时, 改变接触时间, 分别测得15°C和25°C下CO的转化率(x 值), 用 $\ln \frac{1}{1-x}$ 对接触时间 τ 作图, 分别得到两条直线(图8), 图8表明, 在实验条件下对CO为一级反应, 当催化剂中钯含量为0.32%, 在恒定空速下, 改变反应温度(20—50°C), 测定不同温度下的 x 值, 计算出相应的 k 值, 反应速率常数与温度的关系服从Arrhenius方程:

$$k = Ae^{-E/RT} \quad (6)$$

用表4数据做出 $\ln k$ 与 $\frac{1}{T}$ 关系图(图9), 计算出表观活性能 $E = 15.8$ 千卡/克分子。

表4 不同温度的反应速率常数

反应温度 (°K)	CO转化率 (%)	接触时间 τ (s)	反应速率常数 k (s^{-1})
293	14.7	0.367	0.433
303	40.5	0.355	1.462
313	78.0	0.343	4.417
323	84.1	0.333	5.529

[Pd] = 0.32%, CO浓度: 2520ppm

结 语

1. 聚丙烯腈基和酚醛树脂基的碳纤维经活化可带有含氧官能团和扩大比表面积, 两种活性碳纤维都可用作CO常温氧化催化剂的载体。

2. 用上述活性碳纤维做载体的 $\text{PdCl}_2\text{-CuCl}_2\text{-Cu(NO}_3)_2$ 催化剂可使低浓度 ($< 4 \times 10^3$ ppm) 的CO在20—40°C下有效地氧化为CO₂, 转化率可达90%左右。

3. 对CO的浓度按一级反应计算, 当催化剂中钯含量为0.32%时, 测定的表观活性能为15.8千卡/克分子。

致谢: 肖佩林同志代测了样品的红外光谱, 特此表示感谢。

参 考 文 献

- [1] Sanchez, M.G. et al., U.S., Pat. 3,830, 756, 1974.
- [2] Rosinski, E.J., U.S., Pat. 3,855, 388, 1974.
- [3] Francisco, S. et al., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 22(3), 396(1983).
- [4] Rand, B., Robinson, R., *Carbon*, 15, 257(1977).
- [5] Liroyd, W.G. and Rowe, D.R., U.S., Pat. 3,790, 662, 1974.
- [6] Liroyd, W.G. and Rowe, D.R., *Prepr. Div. Pet. Chem. Am. Chem. Soc.*, 18, 482(1973).
- [7] Rony, P.R., *Chem. Eng. Sci.*, 23, 1021(1968).
- [8] Liroyd, W.G. and Rowe, D.R., *Air Pollution Control Association*, 28(3), 253(1978).
- [9] Desai, M.N. et al., *J. Catal.*, 79, 95(1983).

1983年12月17日收到。