



Pd-Ce/NaZSM-5催化剂降低卷烟烟气中CO性能研究

聂聪¹, 吕功煊², 赵明月¹, 刘建福³, 夏巧玲¹

(1. 中国烟草总公司郑州烟草研究院; 2. 中国科学院兰州化学物理研究所; 3. 长沙卷烟厂)

摘要: 以浸渍法制备了一系列添加CeO₂的Pd-Ce/NaZSM-5负载型催化剂。以CO氧化为模型反应, 考察了反应温度、Ce含量、预还原、空速及水蒸气等对CO氧化性能的影响, 并利用XRD和XPS等手段对催化剂体相及表面结构进行了表征。结果表明: 加入CeO₂作助剂可明显提高催化剂的活性, 且催化转化率随着反应温度及Ce含量的增加而增加; 随着空速的增加而降低; 催化剂对水蒸气不敏感, 在水蒸气存在的条件下反应可连续进行720 h以上保持CO完全转化; H₂还原作用使催化剂活性有所提高。XRD测试结果表明, 催化剂中Pd组分处于高分散状态, CeO₂的引入促进了Pd物种在NaZSM-5载体上的分散。表面XPS分析证实催化剂表面Pd物种处于较高的氧化状态, 且CeO₂与Pd物种间存在协同作用。Pd的高分散及其与CeO₂的相互作用是催化剂具有高活性的关键。

通过使用二元复合滤棒, 考察了Pd-Ce/NaZSM-5负载型催化剂降低卷烟烟气中CO的影响。结果表明, 与对照样相比, 主流烟气CO释放量可降低22%。

关键词: Pd-Ce/NaZSM-5; 负载型催化剂; 卷烟烟气; CO

卷烟烟气中含有多种有害成分, 其中气相中主要有害成分有一氧化碳、芳香胺类、挥发性醛类物质、挥发性亚硝胺、氮氧化物、氨、吡啶等; 粒相中有害成分主要有苯并(a)芘等稠环芳烃类、亚硝胺类、单元酚及多元酚类、儿茶酚、重金属类、放射性元素等。随着各方面对吸烟与健康问题的日益重视, 卷烟烟气中的有害成分也成为人们关注的焦点之一^[1]。一氧化碳是一种对健康有害的气体, 也是卷烟烟气中主要有害成分之一。卷烟在燃烧过程中, 会产生大量的一氧化碳, 而一氧化碳易与人体的血红素结合, 造成血液输氧量下降, 对人体造成危害。目前各国政府对吸烟与健康问题十分关注, 如欧盟已明确规定2004年其市售卷烟产品必须达到“焦油10mg, 烟碱1mg, CO10mg”的要求。因此研究选择性地降低或消除卷烟烟气中的一氧化碳技术, 具有十分重要的现实意义。

贵金属Pd负载型催化剂是常用的CO氧化模型催化体系。早期的研究表明^[2], 晶体Pd表面上CO氧化表现为结构不敏感反应; 后来, Pavlova等^[3]通过研究负载在Al₂O₃、TiO₂、SiO₂上的Pd催化剂上CO氧化行为发现在低温区该反应具有一定的结构敏感性。Close等人^[4]在研究了PdO上CO氧化反应, 反应主要遵循Eley-Rideal机理。对于活性组分的研究, 有文献认为^[5, 6], Pd催化剂表面的活性物种为零价金属Pd粒子, 而Luo等^[7]通过研究PdO/CeO₂·5ZrO₂的氧化还原行为证实PdO是主要活性物种, Venezia, Jaeger等^[8, 9]的研究则证明催化剂表面活性组分为Pd和PdO, Kulshreshtha等^[10]也指出一定量非化学计量PdO_x的形成对CO氧化反应有促进作用。

研究还发现, 载体的种类和性质对催化剂的活性及稳定性均有较大影响^[11]。近年来, 有关金属氧化物上负载Pd催化剂的开发研制与应用已取得了较大进展, 但迄今为止该类催化剂一般仍需要较高的反应温度才能达到理想的消除效果, 加之贵金属Pd价格昂贵且储量有限, 因此通过添加适量过渡金属或稀土元素以及载体改性等手段来提高催化剂活性、降低贵金属含量就成为必然的选择。CeO₂是良好的结构助剂, 具有较好的氧存储性能和氧表面传递能力, 并能与金属界面产生协同作用^[12], 自20世纪90年代以来, 有关含CeO₂催化剂的研究日益增多, 然而, 有关CeO₂调变对NaZSM-5分子筛上负载Pd催化剂催化CO完全氧化的研究却未见有报道。本文采用浸渍法制备了一系列添加CeO₂的Pd-Ce双金属负载催化剂, 利用XRD扫描和XPS等技术对催化剂体相及表面结构进行了表征, 并与催化剂富氢、水蒸气存在条件下的催化反应结果相关联, 发现CeO₂的引入可明显提高催化剂的活性。通过使用二元复合滤棒, 考察了Pd-Ce/NaZSM-5催化剂降低卷烟烟气中CO的效果。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

Pd、Ce、Pd-Ce/NaZSM-5系列催化剂采用浸渍法制备。NaZSM-5分子筛为兰州炼油化工总厂催化剂厂提供, 硅铝比28.5, 比表面积317.7m²/g。分别用计算量的Pd(NO₃)₂·2H₂O溶液和Ce(NO₃)₃·6H₂O溶液与NaZSM-5载体等体积浸渍和共浸, 放置4h后, 红外辐射除去多余水分, 80℃干燥18h, 然后在500℃空气气氛中焙烧5h。压片、打碎、过筛, 取50~80目催化剂备用。各催化剂分别记为: 0.8Pd/NaZSM-

5、0.8Pd-0.05Ce/NaZSM-5、0.8Pd-0.5Ce/NaZSM-5、0.8Pd-5Ce/NaZSM-5、0.8Pd-10Ce/NaZSM-5、10Ce/NaZSM-5（其中金属元素含量以质量分数表示）。

1.2 催化剂的表征

所得催化剂样品的X射线衍射（XRD）分析在日本理学Rigaku D/MAX-RB型X射线衍射仪上进行，CuK α 辐射为激发源，操作电流60mA，操作电压50kV，扫描速度0.5°/min，扫描范围为25°~70°。

X射线光电电子能谱（XPS）分析在英国VG ESCALAB210型光电电子能谱仪上进行，Mg K α 辐射为激发源，样品的结合能以污染碳峰C1s（284.6eV）为内标进行荷电校正。

1.3 催化活性评价

程序升温催化反应在常压固定床连续流动反应器中进行，升温速率为5 °C/min。催化剂用量150mg，空速1×104h⁻¹。原料气组成为V(CO)：V(O₂)：V(N₂)=0.8：25.3：73.9。使用气相色谱仪（13X分子筛）热导池检测器对反应前后的气体进行定量分析。催化剂的催化氧化活性以CO生成CO₂的转化率来表示，CO起燃温度（CO转化50%时的温度）以T₅₀表示；CO最低完全转化温度以T₁₀₀表示。T₅₀或T₁₀₀越低，表明催化剂活性越高。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

2.1.1 XRD表征

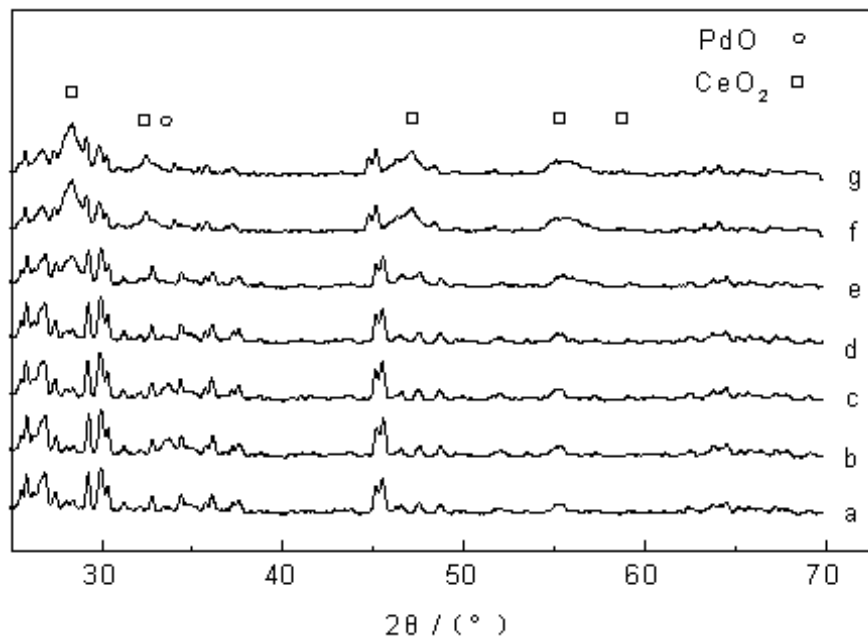


图1 不同Pd-Ce/NaZSM-5催化剂的XRD图谱

a, NaZSM-5 type zeolite; b, 0.8Pd/NaZSM-5; c, 0.8Pd-0.05Ce/NaZSM-5; d, 0.8Pd-0.5Ce/NaZSM-5; e, 0.8Pd-5Ce/NaZSM-5; f, 0.8Pd-10Ce/NaZSM-5; g, 催化剂fH₂ 400°C 预还原1h

图1给出了NaZSM-5型分子筛（a）以及所制备的各担载催化剂样品（b~g）的XRD谱图。由图1可见，各催化剂均较好地保持了NaZSM-5型分子筛的原有骨架结构。0.8Pd/NaZSM-5单金属催化剂（b）在33.9°（2 θ ）出现了较为明显的PdO[101]特征晶相衍射峰，而含CeO₂催化剂中PdO衍射峰相对较弱，当添加极少量的CeO₂时，PdO衍射峰即宽化并变弱（c），随着Ce添入量的提高，PdO衍射峰逐渐减弱，当Ce含量增加至0.5%后（d），PdO衍射峰消失。根据晶体衍射理论，晶粒细化将引起X射线衍射峰宽化，衍射峰半高宽越宽，粒子越小。由此可见，CeO₂的引入使PdO颗粒变小，可有效提高催化剂中PdO在NaZSM-5载体上的分散度，并且Ce含量越高，PdO粒子越小，其在载体上分散度越高。由图1还可以看出，具有萤石结构的CeO₂在载体表面容易聚集，当Ce含量仅为5%时，在28.6°，33.1°，47.5°，56.3°和59.1°（2 θ ）等处分别出现较强的CeO₂立方晶相（111），（200），（220），（311）和（222）特征晶相衍射峰，且Ce含量越高，CeO₂立方晶相衍射峰越强，当Ce含量增至10%时，CeO₂立方晶相衍射峰强度达最大并尖化。g是0.8Pd-10Ce/NaZSM-5催化剂于400°C的H₂气氛下还原1h后所得的催

化剂，其XRD图与未还原的催化剂相同。在其XRD图上没有检测到Pd的衍射峰，这可能是由于Pd高度分散其衍射峰弥散所致。

2.1.2 XPS表征

XPS用来分析催化剂表面元素组成、分布以及各元素原子存在的化学状态。相应的各原子的电子结合能 (B. E) 和表面各原子百分含量 ([at]%) 列于表1。为了作参比，采用与分子筛催化剂相同的制备条件将相同含量的Pd沉积在Al₂O₃载体上，其结果同时列于表1中。

表1 不同Pd-Ce/NaZSM-5催化剂的XPS分析数据

Catalyst	Pd3d _{5/2}		Ce3d _{5/2}		O1s	
	B. E/eV	[at]%	B. E/eV	[at]%	B. E/eV	[at]%
0.8Pd/Al ₂ O ₃	336.6	0.575	-	-	531.5	62.5
0.8Pd/NaZSM-5	337.5	0.536	-	-	533.4	64.8
0.8Pd-	337.5	0.497	-	-	533.4	64.1
0.05Ce/NaZSM-5	337.5	0.422	882.8	11.3	533.3	57.2
0.8Pd-	337.8	0.416	882.7	14.9	533.1	46.7
0.5Ce/NaZSM-5					530.5	7.4
0.8Pd-5Ce/NaZSM-5	337.9	0.415	882.6	23.1	532.7	17.0
					529.6	13.4
0.8Pd-10Ce/NaZSM-5	337.6	0.17	882.7	27.8	532.7	15.2
	335.4	0.18			529.5	13.5
0.8Pd-10Ce/NaZSM-5 ^a						

^a0.8Pd-10Ce/NaZSM-5催化剂 H₂400℃预还原1h.

由表1可以看出，负载在Al₂O₃载体上的Pd催化剂其Pd3d_{5/2}结合能为336.6eV，而负载在NaZSM-5分子筛上的未还原的Pd系列催化剂，其Pd3d_{5/2}在337.5~337.9 eV之间，还原后的0.8Pd-10Ce/NaZSM-5催化剂其Pd3d_{5/2}值出现在337.6和335.4 eV处。根据文献数据[13]可知，Al₂O₃负载的催化剂表面其Pd以Pd⁰形式存在，而未经还原的NaZSM-5催化剂其表面Pd主要是高价态PdO₂。由表1还可以发现，随着Ce含量的增加，分子筛催化剂上的PdO₂的结合能逐渐增加，这可能是由于Ce的引入使得Pd周围部分电荷发生转移，从而使其周围电子云密度有所减少，Pd-Ce之间形成一种较强的相互作用；并且Ce含量越高，Pd周围电子云密度越少，Pd-Ce相互作用越强，从而导致Pd3d_{5/2}向高结合能方向移动。对于还原以后的0.8Pd-10Ce/NaZSM-5催化剂结合能降低，是由于还原使得Pd周围电子云密度增加造成。由表1中表面Pd的含量自上而下逐渐降低可知，随着Ce含量的增加，表面Pd的分散度逐渐提高，这与上面的XRD结果一致。由表1可以看出，当Ce含量低于0.5%时，催化剂表面观察不到Ce峰，当含量在0.5%以上时，含Ce的各分子筛催化剂，其Ce3d_{5/2}结合能出现在882.7 eV左右，表明Ce均以CeO₂形式存在。由图及表还可看出，Ce含量对其结合能数值影响不大。

2.2 Ce含量对催化性能的影响

图2给出了Pd-Ce/NaZSM-5双金属催化剂以及各单金属催化剂上CO氧化转化率随反应温度的变化关系。单一的NaZSM-5在350℃以下不具有活性。由图2可以清楚地看出，负载在NaZSM-5分子筛上的单金属Pd和Ce对CO氧化具有较低的催化活性(a, g)，其T₅₀分别为175.4℃和284.6℃，T₁₀₀分别为180℃和309℃；而含CeO₂催化剂活性较高，添入极少量的CeO₂可有效提高催化剂活性(b)。由图2还可以看出，催化活性与Ce的负载量有关，随着Ce含量的增加，催化剂活性单调上升，但当Ce含量增加至5%以后，活性增加速率趋于平稳，这可能与单层分散阈值有关；含Ce量分别为0.05%、0.5%、5%、10%的各双金属催化剂，其T₅₀分别为153.8℃，83.1℃，43.1℃，40℃，T₁₀₀依次为160℃，95℃，53℃，48℃(b~e)。XRD测试结果表明，单金属Pd催化剂在33.9°(2θ)出现了Pd⁰(101)特征晶相衍射峰，而含CeO₂催化剂中Pd⁰衍射峰相对较弱，且随着Ce添入量的增加，Pd⁰衍射峰逐渐减弱，当Ce含量大于0.5%后，Pd⁰衍射峰消失。由此可见，CeO₂的引入提高了催化剂表面Pd⁰的分散度，这可能是催化剂活性增加的原因之一。Lin和Kurkina等人[14, 15]曾分别报道了Au-Ce-O和Pd-zeolite体系中CeO₂和Pd⁰中的晶格氧对CO氧化反应的贡献，我们认为CeO₂和Pd⁰中的晶格氧参与了CO氧

化反应并可从反应气中不断攫取氧得以补充，这可能是催化活性增加的另一原因。

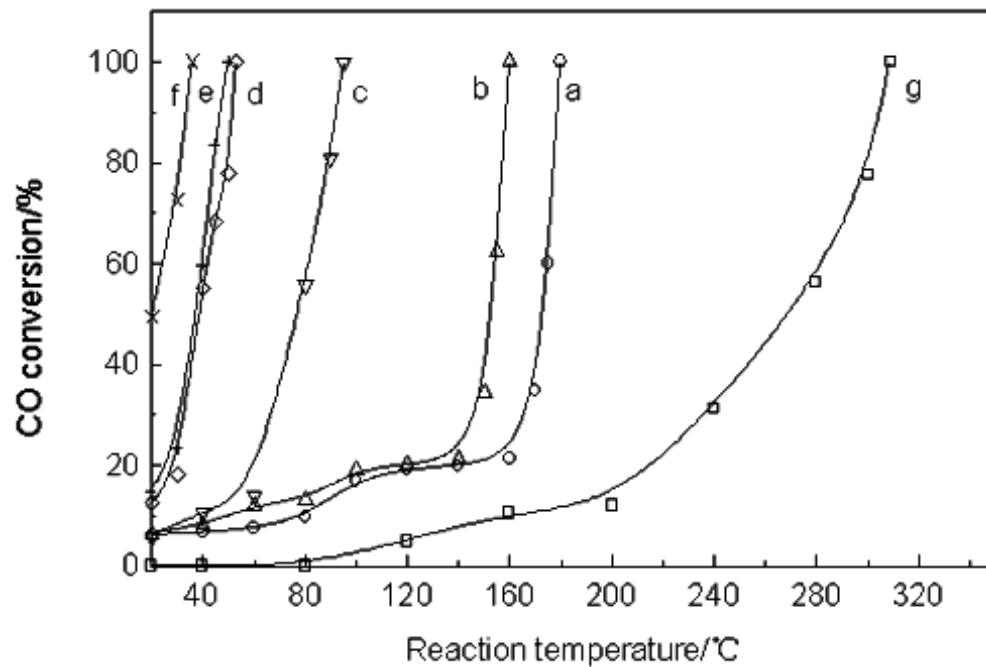
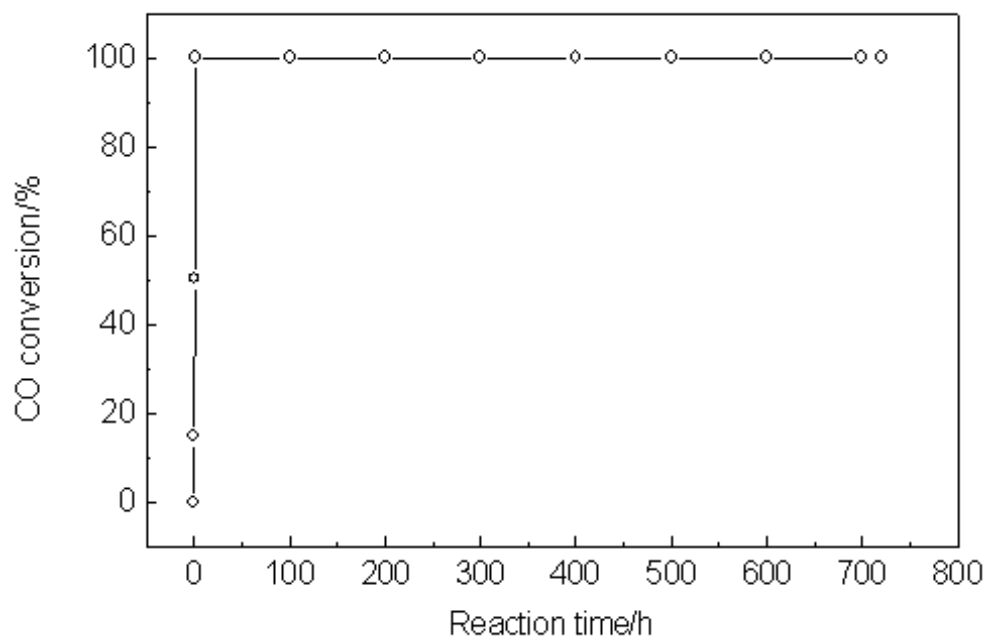


图2 不同Ce含量Pd-Ce/NaZSM-5催化剂的CO氧化性能

a, 0.8Pd/NaZSM-5; b, 0.8Pd-0.05Ce/NaZSM-5; c, 0.8Pd-0.5Ce/NaZSM-5; d, 0.8Pd-5Ce/NaZSM-5; e, 0.8Pd-10Ce/NaZSM-5; f, 催化剂eH2400℃预还原1h; g, 10Ce/NaZSM-5

2.3 还原作用对催化性能的影响

卷烟烟气是富氢贫氧的还原气氛，因此我们考察了氢气还原作用对催化性能的影响。取一定量0.8Pd-10Ce/NaZSM-5催化剂于反应管中，通H₂并以5 °C/min 的速率程序升温，当温度升至400 °C后，恒温1h；最后在连续通H₂的条件下冷却至室温即得还原催化剂。用Ar气吹洗2h后进行活性测试，结果表明，还原后催化剂活性较好（图3，f），其T₅₀为26.5 °C，T₁₀₀为36 °C，活性明显优于直接焙烧的催化剂e，但其稳定性不如未经还原的催化剂好。XPS测试结果表明，还原前后的两催化剂体系中Ce组分价态没有发生改变，均以CeO₂的形式存在，而Pd组分在还原后催化剂中主要是Pd和PdO₂两种物质。我们以前曾发现H₂还原作用会使Pd/NaZSM-5催化剂表面Pd⁴⁺逐渐还原为Pd²⁺和Pd⁰，金属Pd⁰的生成会影响催化剂的活性，结合本文的催化实验结果，我们认为，在还原Pd-Ce/NaZSM-5催化体系中，催化中心为Pd⁴⁺/ Pd²⁺/Pd⁰，当Pd⁴⁺/ Pd²⁺/Pd⁰达到某一合适比例时活性最佳。



2.4 水蒸气引入对催化剂活性及稳定性的影响

卷烟烟气中含有一定量的水蒸气,因此我们还进一步考察了催化剂的抗水性能。通过研究0.8Pd-10Ce/NaZSM-5催化剂在水蒸气存在条件下催化行为后,发现,水蒸气的引入对催化剂活性影响不大,其最低CO完全转化温度与干燥条件下相同,均为48℃;而且研究还发现在该温度下,水蒸气存在时,催化反应可连续进行720h以上保持CO完全转化,表现出了较好的抗水性能。

2.5 卷烟应用实验

通过将0.8Pd-10Ce/NaZSM-5催化剂制作成二元复合滤棒,卷接样品卷烟,将催化剂应用于卷烟,考察了Pd-Ce/NaZSM-5催化剂降低卷烟烟气中CO的效果。根据我们以前的研究结果[16],催化剂的粒度选择50~80目,添加量选择35mg/10mm。二元复合滤棒在牡丹江卷烟材料厂制作,样品卷烟在长沙卷烟厂卷接,抽样及抽吸条件参照国标及行标。

表2中列出了对照卷烟与试验卷烟主流烟气CO释放量。结果表明,与对照卷烟相比,试验卷烟CO释放量降低了22.1%,说明Pd-Ce/NaZSM-5催化剂具有较好的降低卷烟烟气中CO的性能。

表2 试验卷烟的检测结果

	对照样	试验样
平均吸阻 (pa/支)	1019	1048
平均支重 (g/支)	0.98	1.02
总粒相物 (mg/支)	16.98	12.64
抽吸口数	7.2	7.1
CO (mg/支)	15.8	12.3
ΔCO (%)		22.1

3 结论

利用浸渍法制备了一系列添加CeO₂的负载型Pd-Ce/NaZSM-5催化剂。以CO氧化为模型反应,详细考察了反应温度、Ce含量、氢气预还原及水蒸气等对CO氧化性能的影响,并利用XRD扫描和XPS等技术对催化剂体相及表面结构进行了表征。结果表明:加入CeO₂可明显提高催化剂的活性,并且催化转化率随着反应温度及Ce含量的增加而增加。催化剂表现出较好的抗水性能,在水蒸气存在条件下反应可连续进行720h以上保持CO完全转化。H₂预还原作用会使催化剂活性有所提高,但其稳定性不如未还原的催化剂。XRD测试结果表明,CeO₂的引入促进了Pd物种在NaZSM-5载体上的分散;Ce含量越高,Pd物种分散度越好。表面XPS分析证实由于分子筛的特殊结构使得催化剂表面Pd物种在其表面处于较高的氧化状态,且CeO₂与Pd物种之间存在较强的相互作用。Pd的高分散及其与CeO₂的相互作用是催化剂具有高活性的关键。通过使用二元复合滤棒,考察了Pd-Ce/NaZSM-5负载型催化剂降低卷烟烟气中CO的影响。结果表明,与对照样相比,主流烟气CO释放量可降低22%。

参考文献

- [1] Hoffmann D., et al, Beitr. Tabakforsch Int., 1998, 18, 49-52.
- [2] Engel, T., Ertl, G. J., Chem. Phys. 1978, 69 (3), 1267.
- [3] Pavlova, S. N., Sadykov, V. A., Razdobarov, V. A.; Paukshtis, E. A. J. Catal. 1996, 161, 507.
- [4] Close, J. S., White, J. M., J. Catal. 1975, 36, 185.
- [5] Conrad, H., Ertl, G., Küppers, J. Surf. Sci. 1978, 76, 323.
- [6] Rainer, D. R., Koranne, M., Vesecky, S. M., Goodman, D. W., J. Phys. Chem. B. 1997, 101 (50), 10769.
- [7] Luo, M. F., Zheng, X. M., Appl. Catal. A: General. 1999, 189, 15.
- [8] Venezia, A. M., Liotta, L. F., Deganello, G., Schay, Z., Horváth, D., Guzzi, L., Appl. Catal. A: General. 2001, 211, 167.
- [9] Jaeger, N. I., Möller, K., Plath, P. J., J. Chem. Soc. Faraday. Trans. 1. 1986, 82, 3315.
- [10] Kulshreshtha, S. K., Gadgil, M.M., Appl. Catal. B: Environmental. 1997, 11,

291.

[11] Pavlova, S. N., Sadykov, V. A., Bulgakov, N. N., Bredikhin, M. N., J. Catal. 1996, 161, 517.

[12] Fukui, K. I., Namai, Y., Iwasawa, Y., Appli. Surf. Sci. 2002, 188, 252.

[13] Moulder, J. F., Stickle, W. F., Sobol, P. E., Bomben, K. D., Hand Book of X-Ray Photoelectron Spectroscopy. Eds.: Chastain, J. ; King, Jr, R. C. , Physical Electronics, Inc, Minnesota, 1995.

[14] Lin, W., Flytzani-Stephanopoulos, M., J. Catal, 1995, 153, 304.

[15] Kurkina, E.S., Tostunova, E. D., Appli. Surf. Sci. 2001, 182, 77.

[16] Cong Nie, Gongxuan Lu, Jianfu Liu, Mingyue Zhao, Yan Ding, Youchi Hu, 57th TSRC, USA, 2003.

【打印】 【关闭】

Copyright 2004 <http://www.tobacco.org.cn/> Inc. All rights reserved.

版权所有：中国烟草学会