

Pd/SAPO-34 催化剂上 CO 低温氧化反应

顾建峰¹, 阿古拉^{1,2}, 贾美林², 刘玉萍¹, 照日格图², 袁忠勇¹

¹南开大学化学学院新催化材料科学研究所, 天津 300071

²内蒙古师范大学化学与环境科学学院, 内蒙古呼和浩特 010022

摘要: 采用水热法合成了小晶粒的 SAPO-34, MnSAPO-34 和 CuSAPO-34 分子筛, 并以它们为载体采用浸渍法制备了一系列不同 Pd 含量的催化剂用于催化 CO 氧化反应. 结果表明: 分子筛载体、催化剂制备条件、反应条件、Pd 含量及预还原等对催化剂的活性影响较大. 催化剂活性随焙烧温度的增加而降低, 而随着反应温度的升高而提高, 担载在 SAPO-34 上 Pd 含量为 1.35% 时性能最佳. X 射线衍射和透射电镜结果表明 Pd 物种高度分散于催化剂上, 粒子粒径在 2~8 nm; X 射线光电子能谱及氢气程序升温还原结果表明, 高度分散的 Pd²⁺ 物种是 CO 氧化反应活性位. 随着反应进行被还原为 Pd⁰ 物种, 因而导致催化剂活性下降. H₂ 预还原处理催化剂致使活性下降的实验结果也支持了这一结论.

关键词: 钯; 锰; 铜; SAPO-34; 负载型催化剂; 一氧化碳; 氧化

中图分类号: O643/X7

文献标识码: A

Low-Temperature CO Oxidation over Pd/SAPO-34 Catalyst

GU Jianfeng¹, AGULA Bao^{1,2}, JIA Meilin², LIU Yuping¹, ZHAORIGETU Bao², YUAN Zhongyong^{1,*}

¹Institute of New Catalytic Materials Science, College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China

²College of Chemistry and Environmental Science, Inner Mongolia Normal University, Huhehot 010022, Inner Mongolia, China

Abstract: SAPO-34, MnSAPO-34, and CuSAPO-34 were synthesized by the hydrothermal method. A series of supported Pd catalysts were prepared by the impregnation method. The effects of calcination temperature, Pd content, prereduction of the catalyst, and reaction temperature on CO oxidation were studied. The catalytic activity decreased with increasing calcination temperature. The higher reaction temperature or Pd content resulted in the higher catalytic performance for CO oxidation; however, H₂ prereduction of the catalyst led to a lower catalytic performance. The results of X-ray diffraction and transmission electron microscopy analysis showed that Pd species are highly dispersed on SAPO-34 zeolite, and the Pd dispersion of the catalysts depends on the pretreatment temperature and reaction conditions. The characterization of X-ray photoelectron spectroscopy and H₂ temperature-programmed reduction reveals that Pd²⁺ species are the active sites for CO oxidation.

Key words: palladium; manganese; copper; SAPO-34; supported catalyst; carbon monoxide; oxidation

低温 CO 催化氧化反应广泛应用于环境保护 (尤其是汽车尾气处理)、燃料电池、气体净化器、CO₂ 激光器气体纯化及封闭体系内微量 CO 消除等领域^[1~6]. 通常采用金属氧化物^[7,8]及负载于易还原或相对惰性金属氧化物上的贵金属 (Pd, Pt 和 Au 等)^[7~10]这两类催化剂. 但它们遵循不同的反应机理. 氧化物型催化剂上 CO 氧化通过循环氧化还原

机制进行: 催化剂表面晶格氧参与 CO 氧化反应致使表面被还原, 表面晶格氧可从反应气中攫取氧得到补充^[7,8]. 负载型贵金属催化剂可使反应在相对较低的温度下进行, 这主要与 CO 和 O₂ 能在相对较低的温度下在金属表面活化并溢流至载体有关^[7~9].

负载型贵金属 (Pt, Pd 和 Au 等) 催化剂以其良好的 CO, O₂ 吸附和活化性能而被认为是催化 CO

收稿日期: 2009-09-07.

联系人: 袁忠勇. Tel/Fax: (022)23509610; E-mail: zzyuan@nankai.edu.cn

基金来源: 天津市自然科学基金 (08JCZDJC21500); 国家自然科学基金 (20973096); 高等学校博士学科点专项科研基金 (20070055014); 国家重点基础研究发展计划 (973 计划, 2009CB623502); 新世纪优秀人才支持计划 (NCET-06-0215).

完全氧化反应的首选. 其中负载 Au 催化剂对 CO 低温氧化具有很高的催化性能, 但随载体、制备方法、活化处理和 Au 颗粒大小等不同而出现较大差异^[11,12]. 而负载 Pd 催化剂因具有较低的 CO 附着系数和较高的 O₂ 附着系数常常被用作模型体系^[13]. 但有关何种 Pd 物种参与了 CO 氧化或各物种在反应过程中的表面化学状态及其相应变化等问题仍存在争议. 目前有关 CO 低温完全氧化的 Pd 催化新材料及反应机理的研究很多. Kulshreshtha 等^[8]指出, Pd 催化剂中一定量的非化学计量 PdO_x 的形成对 CO 氧化反应有促进作用. Venezia 等^[9], Pavlova 等^[10]和 Jafari 等^[12]的研究则表明, Pd 和 PdO 均为催化剂表面活性组分. 文献[15,16]认为, Pd 催化剂的活性物种为 Pd⁰, 其反应遵循 Langmuir-Hinshelwood 机理. 而 Luo 等^[17]通过研究 PdO/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ 的氧化还原行为证实 PdO 是主要活性物种. Bi 等^[18]详细研究了 Pd/NaZSM-5 催化剂上不同处理条件对 CO 氧化的影响, 认为表面高价的 PdO₂ 是主要活性物种. Close 等^[19]研究了 PdO 上 CO 氧化反应, 发现反应主要遵循 Eley-Rideal 机理.

SAPO-34 分子筛具有菱沸石结构, 孔径为 0.43 nm, 其热稳定性及水热稳定性都较高, 同时, 它还具有较大比表面积和小晶粒等特点, 可有效增加所负载活性组分的分散度. Watanabe 等^[20]以其为载体制得催化剂应用于汽车尾气处理. 但是, 用磷铝酸盐 (SAPO-*n*) 做载体进行 CO 氧化的研究至今鲜有报道. 本文以浸渍法制备了一系列 Pd/SAPO-34 负载型催化剂, 用于 CO 催化氧化反应, 并采用 X 射线衍射, 透射电镜和 X 射线光电子能谱等手段对催化剂进行了表征, 详细讨论了催化剂表面物种状态与反应性能的关系.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

SAPO-34 分子筛用水热法合成, 以三乙胺为模板剂, 分别以正磷酸、拟薄水铝石和硅溶胶为磷源、铝源和硅源, 晶化液中 Al₂O₃ : P₂O₅ : SiO₂ : Et₃N : H₂O : NH₄F = 1 : 1 : 0.8 : 3 : 50 : 0.03 (摩尔比). 用 Cu(CH₃COO)₂·2H₂O 和 Mn(CH₃COO)₂·4H₂O 为 Cu 源和 Mn 源合成 CuSAPO-34 和 MnSAPO-34, 晶化液中 Al₂O₃ : P₂O₅ : CuO (MnO) : SiO₂ : Et₃N : H₂O :

NH₄F = 1 : 1 : 0.02 (0.05) : 0.8 : 3 : 50 : 0.03 (摩尔比). 将上述晶化液分别置于聚四氟乙烯内衬的晶化釜中, 在 200 °C 下动态晶化 24 h, 晶化产物经过滤、洗涤、干燥后即得到 SAPO-34 型分子筛原粉. 合成的 SAPO-34, CuSAPO-34 和 MnSAPO-34 分子筛原粉在 550 °C 焙烧 6 h 除去有机模板剂.

采用浸渍法制备负载 Pd 催化剂. 用一定浓度的 PdCl₂·2H₂O 溶液浸渍 SAPO-34 载体, 然后用 0.1 mol/L NaOH 溶液调节 pH ≈ 7. 离心洗去氯离子, 在 80 °C 干燥 12 h, 所得样品分别在 200, 300 和 400 °C 于空气气氛中焙烧 4 h, 分别记为 Pd/SAPO-34(200), Pd/SAPO-34(300) 和 Pd/SAPO-34(400).

采用上述同样方法制备以 CuSAPO-34 和 MnSAPO-34 为载体的催化剂, 焙烧温度为 200 °C, 所得催化剂记为 Pd/CuSAPO-34 和 Pd/MnSAPO-34.

取一定量 1.35%Pd/SAPO-34(200) 催化剂于反应管中, 通 H₂ 并以 5 °C/min 的升温速率升至 300 °C, 恒温 30 min, 然后在 H₂ 气氛下冷却至室温即得还原催化剂, 记为 1.35%Pd/SAPO-34-H₂. 另外, 将样品 1.35%Pd/SAPO-34 置于反应管中, 通入 CO 和空气混合气进行反应, 于 100 °C 反应 10 min, 样品记为 1.35%Pd/SAPO-34-CO.

1.2 催化剂的表征

样品的物相分析在日本理学 Rigaku D/max 2500 型 XRD 仪上进行, Cu K_α 辐射, 管电流 100 mA, 管电压 40 kV, 扫描速度 2°/min, 扫描范围 3°~50°.

XPS 分析在 Kratos Axis Ultra DLD 型光电子能谱仪上进行, Al K_α 辐射, 样品结合能以 C 1s (E_b = 284.6 eV) 为内标进行荷电校正.

样品 TEM 观察在 Philips Tecnai G20 型电镜上进行, 加速电压 200 kV.

催化剂的比表面积由康塔 NOVA-2000e 型孔结构比表面积测定仪测得, 样品在 200 °C 抽真空预处理 4 h, 然后在液氮 (-196 °C) 下进行静态氮吸附, 以 BET 公式计算求得.

用 UV-2401PC 型紫外-可见漫反射光谱仪对样品进行紫外可见光谱 (UV-Vis) 分析, 催化剂粉末先在石英管中, 经 550 °C 空气焙烧 1 h 后冷却至室温, 在干燥空气气氛中测定样品 UV-Vis 谱.

H₂-程序升温还原 (H₂-TPR) 法测试催化剂的还原性能. 取 50 mg 样品, 在 200 °C 通高纯 He 气吹扫 1 h. 冷却至室温, 切换通入 5%H₂-95%Ar 混合气. 待仪器基线平稳后, 以 10 °C/min 速率升温, 采用 TCD 检测耗氢量.

1.3 催化剂的评价

在小型固定床连续流动反应装置上进行 CO 氧化反应, 反应器为内径 8 mm 的石英玻璃管, 将其置于加热炉或冰浴内以便控制反应温度. 催化剂装量为 0.1 g, 程序升温速率为 5 °C/min, 原料气为含 CO 体积 10% 的空气混合气, 流量为 25 ml/min, CO 转化 50% 的温度以 T_{50} 表示, 完全转化的温度以 T_{100} 表示. 使用 GC 23420 型气相色谱仪进行在线分析, 采用 13X 色谱柱分离 CO, N₂ 和 CO₂, 用 TCD 在线检测.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

2.1.1 XRD 结果

图 1 是 SAPO-34, CuSAPO-34 和 MnSAPO-34 分子筛的 XRD 谱. 由图可见, 各样品均为 CHA 结构, 有较高的结晶度. 图 2 给出了在同温度焙烧后的 1.35%Pd/SAPO-34 催化剂的 XRD 谱. 由图可见, 各催化剂均能很好地保持 CHA 结构, 催化剂在 200~400 °C 焙烧时没有发现 PdO 特征晶相衍射峰, 说明负载的 PdO 颗粒较小, 处于高分散状态.

2.1.2 UV-Vis 结果

图 3 是 CuSAPO-34 和 MnSAPO-34 分子筛焙

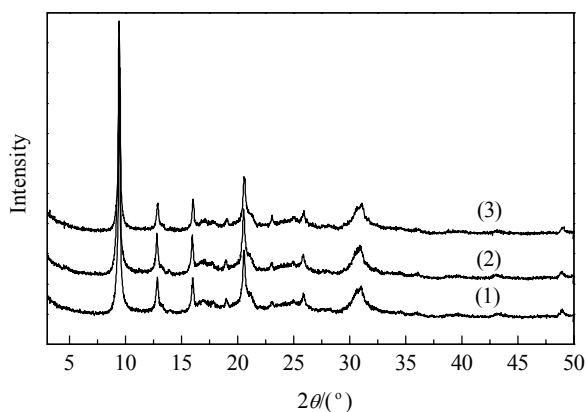


图 1 合成的分子筛的 XRD 谱

Fig. 1. XRD patterns of the zeolites. (1) SAPO-34; (2) CuSAPO-34; (3) MnSAPO-34.

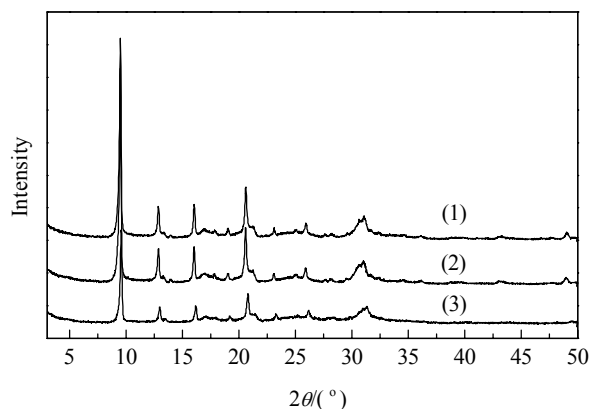


图 2 焙烧后 1.35%Pd/SAPO-34 催化剂的 XRD 谱

Fig. 2. XRD patterns of 1.35%Pd/SAPO-34 catalysts calcined at different temperatures. (1) 1.35%Pd/SAPO-34(200); (2) 1.35%Pd/SAPO-34(300); (3) 1.35%Pd/SAPO-34(400).

烧前后的 UV-Vis 谱. 由图可见, CuSAPO-34 样品焙烧前后的 UV-Vis 谱变化不大, 在 220~260 nm 出现一个吸收峰, 可归属为四配位的 Cu²⁺. 而焙烧前 MnSAPO-34 样品在 260 nm 处的吸收峰可归属为四面体配位的 Mn²⁺; 焙烧后, 样品由白色转为粉色, 并且在 220 和 260 nm 处出现两个吸收峰, 同时在 550 nm 处出现一个新的吸收峰, 这表明经过焙烧后除了四配位的 Mn²⁺, 同时出现 Mn³⁺ 或 Mn⁴⁺ [21].

2.1.3 N₂ 吸附结果

表 1 为各催化剂的结构参数和催化活性. 由表可见, 随着焙烧温度的升高, 样品 1.35%Pd/SAPO-34

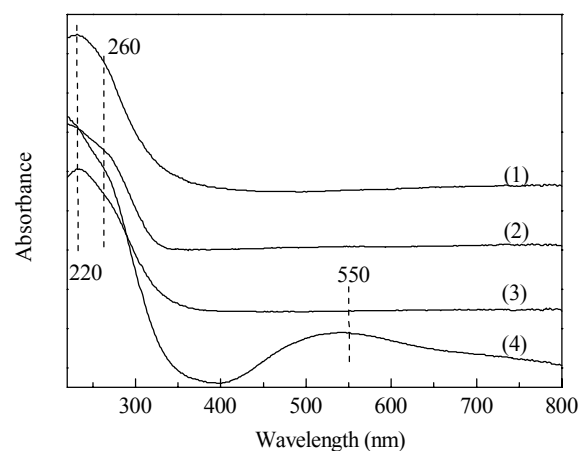


图 3 CuSAPO-34 和 MnSAPO-34 分子筛焙烧前后的 UV-Vis 谱

Fig. 3. UV-Vis spectra of CuSAPO-34 and MnSAPO-34 before and after calcination. (1) CuSAPO-34 before calcination; (2) Calcined CuSAPO-34; (3) MnSAPO-34 before calcination; (4) Calcined MnSAPO-34.

表 1 不同催化剂的结构参数和催化活性

Catalyst	$A_{\text{BET}}/(\text{m}^2/\text{g})$	$T_{100}/^\circ\text{C}$
SAPO-34	587	—
0.5%Pd/SAPO-34(200)	—	180
0.8%Pd/SAPO-34(200)	—	145
1.35%Pd/SAPO-34(200)	511	135
2.0%Pd/SAPO-34(200)	432	170
1.35%Pd/SAPO-34(300)	497	140
1.35%Pd/SAPO-34(400)	465	150
1.35%Pd/MnSAPO-34	335	160
1.35%Pd/CuSAPO-34	379	200
1.35%Pd/NaZSM-5	256	150
1.35%Pd/NaMOR	216	180

T_{100} : the temperature for 100% CO conversion.

的比表面积逐渐减小. 这可能是由于 PdO 粒径因团聚而长大, 堵塞了 SAPO-34 的孔道. 1.35%Pd/SAPO-34(200) 催化剂与相同 Pd 负载量的 Pd/CuSAPO-34 和 Pd/MnSAPO-34 催化剂比较, 比表面积更大, 因此, 活性 PdO 物种的分散度更高.

2.1.4 TEM 结果

图 4 为不同温度焙烧后 1.35%Pd/SAPO-34 催化剂的 TEM 照片. 由图可以看出, 载体 SAPO-34 的平均粒径为 1~2 μm , 负载 Pd 后各催化剂中 Pd 组分在 SAPO-34 载体上分散都较为均匀, 其平均粒径保持在 2~8 nm; Pd/SAPO-34(200) 催化剂的 Pd 组

分粒子较小, 平均粒径在 2~5 nm. 随着焙烧温度的升高, Pd 粒子逐渐增大, 并聚集为较大尺寸的球形或半球形颗粒, 焙烧温度越高, Pd 组分粒径越大, 但在温度低于 400 $^\circ\text{C}$ 时其平均粒径仍保持在 10 nm 以内.

2.1.5 H_2 -TPR 结果

图 5 是不同催化剂的 H_2 -TPR 谱. 由图可见, 1.35%Pd/NaZSM-5 和 1.35%Pd/NaMOR 催化剂在 48 $^\circ\text{C}$ 左右有一个还原峰, 可归属为游离 PdO 物种的还原; 而 80 $^\circ\text{C}$ 左右出现一个氢的脱附峰, 可归属为金属 PdH_x 的分解^[22]. 除了这两个峰之外, 在

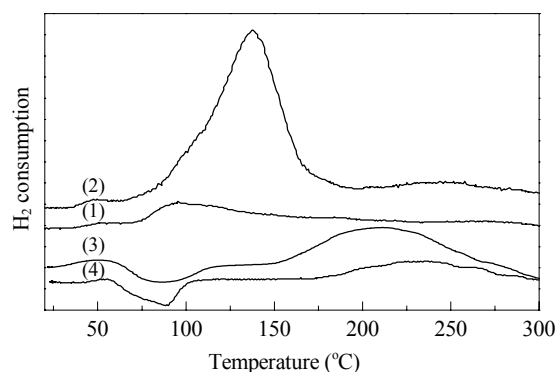
图 5 不同催化剂的 H_2 -TPR 谱

Fig. 5. H_2 -TPR profiles of different catalysts. (1) 1.35%Pd/SAPO-34(200); (2) 1.35%Pd/SAPO-34(400); (3) 1.35%Pd/NaZSM-5; (4) 1.35%Pd/NaMOR.

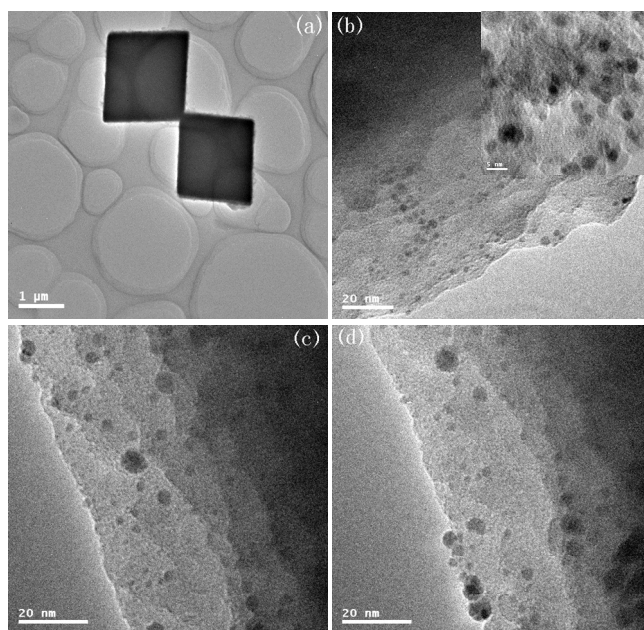


图 4 1.35%Pd/SAPO-34 催化剂经不同温度焙烧后的 TEM 照片

Fig. 4. TEM images of 1.35%Pd/SAPO-34 catalysts calcined at different temperatures. (a) SAPO-34; (b) 1.35%Pd/SAPO-34(200); (c) 1.35%Pd/SAPO-34(300); (d) 1.35%Pd/SAPO-34(400).

150~250 °C 还有一个比较宽的还原峰, 可归属为 Pd^{2+} 与分子筛本身相互作用形成的物种, 相互作用越强, 其结构越稳定, 越不易被还原^[23]. Pd^{2+} 作为主要物种将占据分子筛孔道或表面一定位置, 与分子筛结构本身形成比较稳定的 $\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_{4-x}(\text{O}_{\text{Zeo}})_x^{2+}$ 结构 ($x = 1, 2$ 和 3), 故它们不易被还原^[23]. 对于 1.35%Pd/SAPO-34(200) 和 1.35%Pd/SAPO-34(400) 样品, 在 48 °C 出现一个同样的耗氢峰外, 其中 1.35%Pd/SAPO-34(200) 样品还在在 96 °C 出现还原峰, 这可能是由于样品中含有一定的吸附水分, 与 Pd^{2+} 形成了 $\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})^{2+}$, 它与分子筛之间未产生强的作用, 本身不稳定, 容易在较低温度下还原, 其还原峰面积较小, 也可能是由于样品暴露于空气时一部

分 Pd^{2+} 再次发生了水合. 而 1.35%Pd/SAPO-34(400) 样品则在 137 °C 处出现了一个还原峰, 表明高温焙烧使样品的还原温度和还原峰面积增加, 即高温焙烧不但能使活性 Pd^{2+} 物种晶粒变大, 还能使其与载体之间形成较强的相互作用.

2.1.6 XPS 结果

为了研究 CO 氧化反应活性与催化剂表面 Pd 物种化学状态的关系, 对不同催化剂样品进行了 XPS 分析, 其 Pd $3d_{5/2}$ 的 XPS 谱见图 6, 相应的结合能及不同 Pd 物种含量比列于表 2. 由图可见, 1.35%Pd/SAPO-34(200) 样品, 其 Pd $3d_{5/2}$ 的结合能为 337.2 eV, 可归属于 PdO. 当焙烧温度增至 300 或 400 °C, 除了在 337.2 eV 附近有一个峰外, 还在

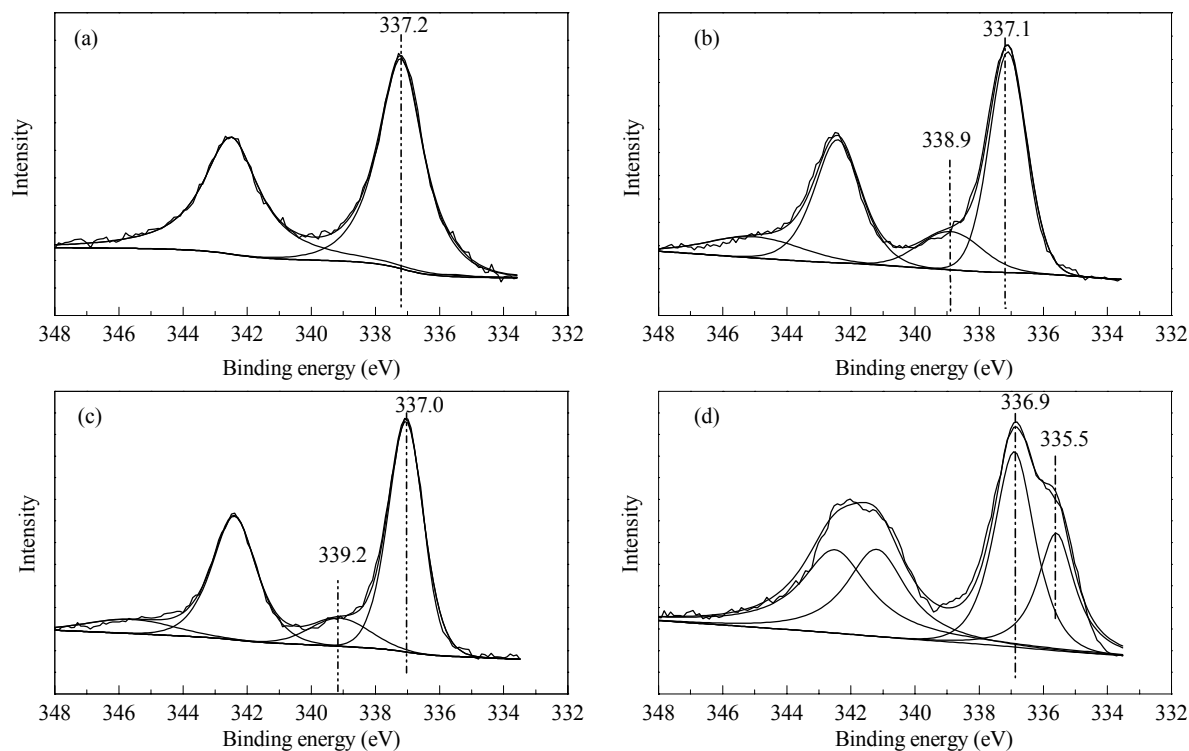


图 6 1.35%Pd/SAPO-34 催化剂经不同条件处理后的 XPS 谱

Fig. 6. XPS spectra of 1.35%Pd/SAPO-34 catalysts under different treatment conditions. (a) 1.35%Pd/SAPO-34(200); (b) 1.35%Pd/SAPO-34(300); (c) 1.35%Pd/SAPO-34-H₂; (d) 1.35%Pd/SAPO-34-CO.

表 2 不同催化剂的 XPS 分析数据

Table 2 XPS data of different catalysts

Catalyst	E_p/eV			$n(\text{Pd}^{x+})/n(\text{Pd}^{2+})$	$n(\text{Pd}^{2+})/n(\text{Pd})$
	$\text{Pd}^{x+}(x > 2)$	Pd^{2+}	Pd		
1.35%Pd/SAPO-34(200)	—	337.2	—	0.0–100.0	100
1.35%Pd/SAPO-34(300)	338.9	337.1	—	15.3–84.7	100
1.35%Pd/SAPO-34(400)	339.2	337.0	—	16.7–83.3	100
1.35%Pd/SAPO-34-H ₂	—	336.9	335.3	0.0–100.0	87–13
1.35%Pd/SAPO-34-CO	—	336.9	335.5	—	65–35

339.0 eV 处出现一个峰, 这个峰可归属为 Pd^{x+} ($x > 2$)^[24,25]. 随着焙烧温度的升高, 对应于高价 PdO_x 的峰面积有增加的趋势. 这可能是高温导致 Pd 与 SAPO-34 分子筛间产生较强的相互作用, 从分子筛中获取晶格氧生成了高价态 PdO_x . 由表 2 可以看出, 1.35%Pd/SAPO-34- H_2 样品中, 活性 PdO 基本上被还原为 Pd, 其中部分 PdO 可能是因为催化剂还原不充分或者又被空气中 O_2 氧化导致的. 反应的初始阶段, 1.35%Pd/SAPO-34 催化剂的活性 Pd^{2+} 部分被还原为 Pd.

2.2 催化剂的 CO 氧化反应性能

2.2.1 载体对 CO 氧化反应性能的影响

图 7 为载体不同的催化剂催化性能随反应温度的变化. 由图可见, 1.35%Pd/SAPO-34(200) 催化剂表现出较高的催化 CO 氧化性能, 其 T_{50} 和 T_{100} 分别为 110 和 135 °C; 而 1.35%Pd/CuSAPO-34 和 1.35%Pd/MnSAPO-34 催化剂的 T_{100} 分别为 200 和 160 °C. 可见, 催化剂活性顺序为 1.35%Pd/SAPO-34(200) > 1.35%Pd/MnSAPO-34 > 1.35%Pd/CuSAPO-34. 这可能是由于合成的杂原子分子筛比表面积降低, 不利于活性组分 PdO 的分散, 最终导致了其催化 CO 氧化性能的降低^[9]. 与 1.35%Pd/NaZSM-5 和 1.35%Pd/NaMOR 催化剂相比, CO 氧化活性顺序为 1.35%Pd/SAPO-34(200) > 1.35%Pd/NaZSM-5 > 1.35%Pd/NaMOR. 因为 CO 分子直径较小, 所以载体的孔径对 CO 氧化反应的影响不大. 1.35%Pd/SAPO-34(200) 活性较高的原因可能是由于生成了高分散、

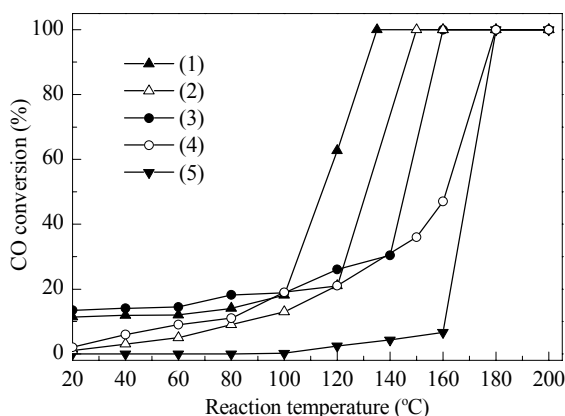


图 7 载体对催化剂催化 CO 氧化性能的影响

Fig. 7. Effect of support on the performance for CO oxidation. (1) 1.35%Pd/SAPO-34(200); (2) 1.35%Pd/NaZSM-5; (3) 1.35%Pd/MnSAPO-34; (4) 1.35%Pd/NaMOR; (5) 1.35%Pd/CuSAPO-34.

易还原的 PdO. 而在 1.35%Pd/NaZSM-5 和 1.35%Pd/NaMOR 催化剂上, Pd^{2+} 与载体发生作用生成了较多的稳定的、不易还原的 $\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_{4-x}(\text{O}_{\text{zco}})_x^{2+}$ ($x = 1, 2$ 和 3)^[23].

2.2.2 Pd 含量对 CO 氧化反应性能的影响

图 8 为 Pd 负载量对催化 CO 氧化反应的影响. 各催化剂 XRD 谱上均未观察到 PdO 晶相衍射峰, 表明 PdO 物种均处于较高的分散状态. 由图 8 可以看出, 随着 Pd 含量的提高, 催化剂性能也相应改善, 至 Pd 含量为 1.35% 时催化剂性能达到最佳, 再增加 Pd 的含量至 2.0%, CO 氧化反应性能反而降低. Pd 含量为 0.5%, 0.8%, 1.35% 和 2.0% 的 Pd/SAPO-34 催化剂的 T_{50} 分别为 140, 130, 125 和 135 °C; T_{100} 依次为 180, 160, 135 和 170 °C. 可见, 催化剂 CO 完全氧化活性顺序为 1.35%Pd/SAPO-34(200) > 0.8%Pd/SAPO-34 > 2.0%Pd/SAPO-34 > 0.5%Pd/SAPO-34. 当 Pd 含量小于 1.35% 时, CO 氧化反应活性随 Pd 负载量的增加而升高, 这主要是由于催化剂表面活性位数增加所致. 但随 Pd 负载量进一步增加, 导致比表面积下降, 活性 Pd 分散度降低, 因而活性下降. 可见, 催化剂 Pd 的负载量为 1.35% 时 CO 氧化反应性能达到最佳.

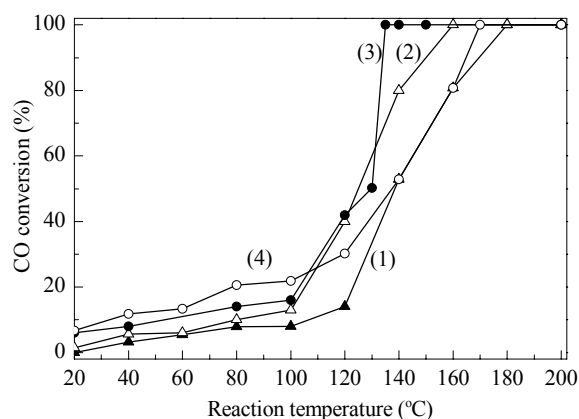


图 8 Pd 负载量对催化剂催化 CO 氧化性能的影响

Fig. 8. Effect of Pd amount on the performance for CO oxidation. (1) 0.5%Pd/SAPO-34(200); (2) 0.8%Pd/SAPO-34(200); (3) 1.35%Pd/SAPO-34(200); (4) 2.0%Pd/SAPO-34(200).

2.2.3 焙烧温度及预还原处理对 1.35%Pd/SAPO-34 的 CO 氧化反应性能的影响

图 9 是焙烧温度及预还原处理对 1.35%Pd/SAPO-34 的 CO 氧化反应性能的影响. 由图可以看出, 随焙烧温度升高, 催化剂 T_{50} 分别为 110, 130 和

145 °C; T_{100} 依次为 135, 140 和 150 °C, 催化剂活性逐渐降低. 而 1.35%Pd/SAPO-34- H_2 样品的 T_{100} 为 160 °C. 所以 CO 完全氧化活性顺序为 1.35%Pd/SAPO-34(200) > 1.35%Pd/SAPO-34(300) > 1.35%Pd/SAPO-34(400) > 1.35%Pd/SAPO-34- H_2 , 这说明催化剂活性组分是 Pd^{2+} 物种. 不同温度焙烧后催化剂上 Pd 组分的存在状态也不相同, 焙烧温度为 200 和 300 °C 时, Pd 组分粒子较小并且处于高分散状态, 随焙烧温度的升高, Pd 活性组分粒子会聚结长大, 与载体相互作用增强, 导致分散度降低和活性 Pd^{2+} 不易还原, CO 氧化活性下降. 这与 Bi 等^[18]报道的 Pd/NaZSM-5 上催化 CO 氧化反应的结果类似.

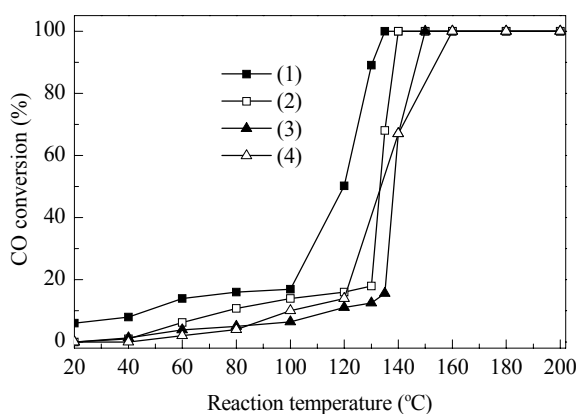


图 9 不同焙烧温度和预还原处理的 1.35%Pd/SAPO-34 催化剂的 CO 氧化反应性能

Fig. 9. CO oxidation over the 1.35%Pd/SAPO-34 catalysts calcined at different temperatures and pre-reduced. (1) 1.35%Pd/SAPO-34(200); (2) 1.35%Pd/SAPO-34(300); (3) 1.35%Pd/SAPO-34(400); (4) 1.35%Pd/SAPO-34- H_2 .

3 结论

用水热法合成了一系列晶粒小、比表面积高的 SAPO-34, MnSAPO-34 及 CuSAPO-34 分子筛, 并以它们为载体采用浸渍法制备了负载 Pd 催化剂用于 CO 氧化反应. 结果表明, Pd/SAPO-34 催化剂性能最优异, 其中, Pd 含量为 1.35%, 焙烧温度为 200 °C 的 Pd/SAPO-34 具有最优的催化 CO 氧化反应性能, 135 °C 下 CO 基本完全转化, 有较好实用意义.

参 考 文 献

- 1 Cao J L, Wang Y, Yu X L, Wang S R, Wu S H, Yuan Z Y. *Appl Catal B*, 2008, **79**: 26
- 2 Yuan Y, Kozlova A P, Asakura K, Wan H, Tsai K, Iwasawa Y. *J Catal*, 1997, **170**: 191
- 3 Inui T, Ono Y, Takagi Y, Kim J B. *Appl Catal A*, 2000, **202**: 215
- 4 王桂英, 李雪梅, 白妮, 张文祥, 蒋大振, 吴通好, 高等学校化学学报 (Wang G Y, Li X M, Bai N, Zhang W X, Jiang D Zh, Wu T H. *Chem J Chin Univ*), 2001, **22**: 431
- 5 Cao J L, Wang Y, Zhang T Y, Wu S H, Yuan Z Y. *Appl Catal B*, 2008, **78**: 120
- 6 苏继新, 马丽媛, 张慎平, 殷晶, 屈文, 丁轶. 催化学报 (Su J X, Ma L Y, Zhang Sh P, Yin J, Qu W, Ding Y. *Chin J Catal*), 2009, **30**: 659
- 7 Gadgil M M, Sasikala R, Kulshreshtha S K. *J Mol Catal*, 1994, **87**: 297
- 8 Kulshreshtha S K, Gadgil M M. *Appl Catal B*, 1997, **11**: 291
- 9 Venezia A M, Liotta L F, Deganello G, Schay Z, Horváth D, Gucci L. *Appl Catal A*, 2001, **211**: 167
- 10 Pavlova S N, Sadykov V A, Bulgakov N N, Bredikhin M N. *J Catal*, 1996, **161**: 517
- 11 Chiang C W, Wang A, Mou C Y. *Catal Today*, 2006, **117**: 220
- 12 Jafari S, Mahabady H A, Kazemian H. *Catal Lett*, 2009, **128**: 57
- 13 Pavlova S N, Savchenko V I, Sadykov V A, Zaikovskii V I, Kalinkin A V. *React Kinet Catal Lett*, 1996, **59**: 103
- 14 Conrad H, Ertl G, Küppers J. *Surf Sci*, 1978, **76**: 323
- 15 Engel T, Ertl G. *J Chem Phys*, 1978, **69**: 1267
- 16 Rainer D R, Koranne M, Vesceky S M, Goodman D W. *J Phys Chem B*, 1997, **101**: 10769
- 17 Luo M F, Zheng X M. *Appl Catal A*, 1999, **189**: 15
- 18 Bi Y S, Lu G X. *Appl Catal B*, 2003, **41**: 279
- 19 Close J S, White J M. *J Catal*, 1975, **36**: 185
- 20 Watanabe Y, Kiowai A, Takeuchi H, Hyodo S A, Noda S. *J Catal*, 1993, **143**: 430
- 21 Wei Y X, He Y L, Zhang D Z, Xu L, Meng Sh H, Liu Z M, Su B L. *Microporous Mesoporous Mater*, 2006, **90**: 188
- 22 Sarkany A, Zsoldos Z, Stefler G, Hightower J W, Gucci L. *J Catal*, 1995, **157**: 179
- 23 Saïd Zina M, Ghorbel A. *Solid State Sci*, 2004, **6**: 973
- 24 Tzimpilis E, Moschoudis N, Stoukides M, Bekiaroglou P. *Appl Catal B*, 2008, **84**: 607
- 25 Uenishi M, Taniguchi M, Tanaka H, Kimura M, Nishihata Y, Mizuki J, Kobayashi T. *Appl Catal B*, 2005, **57**: 267