

富氢条件下 CO 脱除催化技术进展

房德仁 张慧敏

(烟台大学 化学学院应用催化研究所 山东烟台 264005)

摘 要 回顾了近 10 年来富氢条件下 CO 选择性催化氧化脱除的技术进展情况, 并对今后的科研工作提出了建议, 具有一定的参考价值。

关键词 富氢气体 一氧化碳 选择氧化 脱除

The Advancement of CO Removal by Selective Oxidation from the Admixtures with Hydrogen-rich Gas

Fang Deren, Zhang Huimin

(Institute of Applied Catalysis of Yantai University, Yantai, Shandong, 264005 China)

Abstract In this paper the advancement in technology for carbon monoxide removal from admixtures with hydrogen-rich gas by selective oxidation in the latest ten years have been reviewed. Some suggestions have been proposed for valuable reference.

Key words Hydrogen-rich gas, CO, Selective Oxidation, Removal

富氢条件下 CO 的脱除一直以来是工业界十分关心的问题, 例如合成氨工业中氢气的纯化。而近 10 年来随着燃料电池的研制开发, 富氢条件下少量 CO 的脱除问题再度引起了科技界和产业界的广泛关注。目前研制的燃料电池一般是以甲醇为原料^[1], 首先在 400°C 左右在贵金属/铜基金属复合催化剂上甲醇与水蒸气及少量空气发生反应, 生成氢气和二氧化碳(其中 H₂ 75%, CO₂ 25%); 然后在 80~100°C 的条件下, 氢气和氧气在固体聚合物燃料电池(SRFC)中发生电化学反应, 生成水同时产生电能。在甲醇水蒸气转化反应过程中除生成 H₂ 和 CO₂ 外, 同时还生成少量(1%~2%)的 CO, 这些 CO 可优先吸附在 SFRC 中的贵金属正极上(Pt 或 Pt-Ru 电极), 造成电极效率的严重损失^[2~5]。因此, 氢气在进入燃料电池以前, 必须进行净化处理, 脱除其中的 CO, 使其达到 100ppm 以下, 才能保证电池电极的正常使用^[5]。为此可采取的方法有以下三种^[1]: (1) 甲烷化, 在最好的情况下, 消除 1 分子 CO 需消耗 3 分子 H₂, 这样可造成 3~6% 的 H₂ 损失, 而在最坏的情况下, 如果不慎将 CO₂ 也甲烷化, 则可消耗更多的氢气; (2) Pd(或 Pd 合金)膜扩散净化法, 这需要很高的压差和高温, 两者都对系统的效率产生不利的影响; (3) 催化优先氧化法(catalytic preferential oxidation), 如果选择合适的催化剂, 可将 CO 优先与 O₂ 氧化生成 CO₂, 而 H₂ 的损耗可降到最低。这是一种较为理想的处理方法, 也是近 10 年来科学家们正在积极研究的课题, 本文将就近 10 年来这方面的研究工作做一简要介绍。

房德仁 男, 43 岁, 副教授, 从事工业催化剂及化工工艺的研制开发工作。 E-mail: fdr@ytu.edu.cn

2002-12-09 收稿, 2003-01-24 修回

1 优先氧化催化剂

1.1 Pt 系贵金属催化剂

一直以来工业上氢气中少量 CO 的脱除都是用 Pt/Al₂O₃ 催化剂。其操作温度一般在 200°C 左右。Pt 系贵金属催化剂的特点是活性稳定性好, 自然人们在研究燃料电池中富氢条件下 CO 的脱除问题时, 也首先想到了 Pt 等贵金属, 在介绍这方面的研究结果之前, 先介绍两个概念^[6], 一个是氧化选择性, 它定义为 CO 氧化反应生成 CO₂ 所消耗的氧与氧的总消耗量(包括与 H₂ 反应生成 H₂O)之比:

$$S = \frac{\Delta O_2(\text{co})}{O_2(\text{co}) + O_2(\text{H}_2)}$$

另一个是原料中 O₂/CO 比 I :

$$I = \frac{2\text{CO}_2}{C_{\text{CO}}} = \frac{2P_{\text{O}_2}}{P_{\text{CO}}}$$

对于一个优良的催化剂来说, 当然希望选择性(S)越高越好, 同时, 为了避免 H₂ 的损失, 又希望 I 值尽可能的低($1 \leq I \leq 4$)。

对于富氢条件下 CO 选择氧化催化剂, 人们研究较多的是 γ -Al₂O₃ 负载的 Pt, Ru 和 Rh, (其负载量基本上都是 0.5%) 操作温度在 120~160°C^[6-15]。在富 H₂ 混合物中, 当 CO 含量为 1% 时, CO 可被四倍化学计量的氧完全转化(即 $I=4$), 相应的过程的选择性为 25%。

Kahich 等^[6]研究了在 Pt/ γ -Al₂O₃ 上 CO 选择氧化反应, 其反应气氛为 75%H₂+25%N₂, 原料气中 CO 的含量变化范围为 0.02%~1.5%, O₂ 稍微过量($I=2$), 结果表明在 Pt/ γ -Al₂O₃ 催化剂上, CO 优先氧化的最佳温度是 200°C 左右。在 150~250°C 范围的动力学研究表明, CO 氧化反应速率公式可用幂函数公式表示, O₂ 和 CO 的反应级数分别为 0.80 和 -0.40, 反应的表观活化能为 71 kJ·mol⁻¹, 这些结果表明反应是在催化剂表面大部分为吸附的 CO 所覆盖的条件下进行的, 这与 CO 氧化选择性高达 40% 一致。在 200°C 以前, 反应的选择性基本不随 p_{CO} 而变化。在 200°C 以前, CO 转化率随温度的上升而增大, 而其选择性略有上升。而在 200°C 以后, 由于 CO 的脱附, 造成 H₂+O₂ 反应的加快, 而使得 CO 的转化率下降, 反应的选择性随之降低, 因此, 对于 Pt/ γ -Al₂O₃ 催化剂来说, 其最佳的操作温区在 150~200°C 之间。

对于不同载体的 Pt 催化剂的研究表明^[15], 在 H₂ 中含有 1%CO 和 2%O₂ 的情况下, 反应的选择性如下: Pt/zeoliteA(A 分子筛)>Pt/mordenite(丝光沸石)>Pt/zeoliteX(X 分子筛)>Pt/ γ -Al₂O₃。原料气中氧气的含量是一个主要参数, 与通常 Pt/ γ -Al₂O₃ 催化剂相比, 在分子筛做载体的情况下, 在较低的含氧量的情况下就能将 CO 高选择性地氧化。Pt/mordenite 被建议做为富氢条件时脱除 CO 的催化剂, 该催化剂不但具有较高的 CO 氧化活性及氧化选择性, 而且具有较好的抗水性能。

Oh 等^[7]的研究表明, 在 100°C 的条件下, Ru/ γ -Al₂O₃ 和 Rh/ γ -Al₂O₃ 催化剂 就能将 CO 100% 转化, 其氧化选择性高达 80%。他们的研究表明, 在 100~200°C 范围内, 在富氢条件下 CO 氧化活性顺序为 Ru/ γ -Al₂O₃>Rh/ γ -Al₂O₃>Pt/ γ -Al₂O₃>Pd/ γ -Al₂O₃, 其中 Pd/ γ -Al₂O₃ 活性最低, 只有在近 400°C 的条件下 CO 才能完全转化。

在贵金属上 CO 和 H₂ 氧化的详细机理还不清楚。CO 的存在强烈阻止 H₂ 的氧化, 同时在贵金属表面 CO 的化学吸附比 H₂ 和 O₂ 化学吸附要强得多^[16,17]。因此, CO 覆盖了金属表面, 将弱化学吸附的 H₂ 和 O₂ 置换下来, 并阻止它们的反应, 直到一定的温度时, CO 发生解吸, 空出一些金属表面, 这时 H₂ 和 O₂ 的反应才能较快的发生, 这与以上的实验事实相符^[6,7]。

对于燃料电池来讲, 甲醇转化温度在 400°C 左右, 而电池反应温度约为 80~100°C, 因此, 自然希望氢气中 CO 的脱除反应能在靠近 100°C 的条件下进行, 考虑到贵金属中 Rh 和 Ru 的活性区间正好在这温度范围, 并且其氧化选择性较好。因此成为当今燃料电池中 CO 脱除的首选材料。而由于 Ru 的价格较 Rh 便宜, 因此, 一般更倾向于 Ru。例如文献报道的负载在 γ -Al₂O₃、Al₂O₃-TiO₂ 或 Al₂O₃-CeO₂ 上的 Ru 催化剂^[18,19]。

1.2 金催化剂

通常金是非常惰性的元素, 但当用特殊方法制备成 Au 粒子的尺寸在纳米数量级时, Au 即成为一种对 CO 氧化具有极好活性的催化剂^[20~30], 其最低 CO 转化温度甚至可达 -70°C。研究表明, 用共沉淀法或沉积-沉淀法可以制备出高活性的纳米金催化剂, 可用的金属氧化物有 Fe₂O₃、Co₃O₄、NiO、MnO_x、TiO₂、Al₂O₃、SiO₂ 等各种材料。实验表明 CO 在金催化剂上的氧化反应机理随所用载体而异, 大多数的反应过程是 CO 在 Au 颗粒上吸附, 而 O₂ 在载体与 Au 颗粒交界处与 Au 颗粒上吸附的 CO 反应。反应活性受 Au 颗粒大小的影响比较大^[31]。一般认为 Au 颗粒大小在 2~5nm 时, 催化剂的活性最好。Au 颗粒在 10nm 以上时, 随着 Au 颗粒的增大, 活性下降很快。

由于金催化剂对 CO 的低温氧化具有极高的催化活性, 因此人们近年来也开展了在富氢条件下用 Au 催化剂脱除 CO 的研究工作^[32~36]。研究表明, 在低温条件下 Au 催化剂优先催化 CO 的氧化反应, 因而具有较高的氧化选择性。

Grisel 等^[34]的研究表明, 在 Au/MgO/Al₂O₃ 和 Au/MnO_x/MgO/Al₂O₃ 催化剂上, 在 50°C 以下 CO 就可完全转化, 而 H₂ 只有在 100°C 以上才有明显转化, 在 50~100°C 的区间内 H₂ 的转化率极低, 而在 50°C 以下完全不转化。研究表明, 在 100°C 以下, CO 的氧化选择性可高达 90%。

而 Bethke 等^[36]的研究表明, 在制备 Au/g-Al₂O₃ 催化剂的过程中加入柠檬酸镁有利于制备出稳定的小颗粒 Au 催化剂, 在 100°C 时 CO 的氧化选择性可达 50%。

Haruta 等^[33]的研究表明, 在低温下 CO 的氧化反应不但与 Au 粒子大小有关, 而且还与所用载体有关。例如用 α -Fe₃O₄、Co₃O₄ 和 NiO 为载体的催化剂的活性好于用 g-Al₂O₃ 的催化剂, 而 H₂ 的氧化活性则只与 Au 粒子的大小有关。

Kahlich 等^[32]的动力学研究表明, 在 80°C 的条件下, CO 与 O₂ 的反应速率方程可用幂函数表示, CO 和 O₂ 的反应级数分别为 0.55 和 0.27, 在 40~100°C 区间的反应表观活化能为 31 kJ·mol⁻¹, 而 H₂ 的氧化反应的表现活化能为 52 kJ·mol⁻¹。在 80°C 时在 CO 高分压的情况下, CO 氧化选择性可达 75%, 然而它却随着 CO 分压的降低而减小。他们认为在 Au 催化剂上 CO 优先反应的原因是 CO 在 Au 上的吸附强度大于 H₂, 同时, 前者的氧化活化能低于后者。

尽管 Au 催化剂与 Pt/g-Al₂O₃ 催化剂相比存在低温活性好、选择性高的特点, 但它也有一个致命的弱点, 即 Au 催化剂的稳定性极差。金催化剂只有在 Au 粒子小于 10nm 以后才具有较

好的活性,而由于金的熔点较低(1064°C),小粒子 Au 的熔点更低。据报道,当 Au 粒子大小在 2nm 时,它的熔点可低达 300K^[31],室温下放置一段时间 Au 粒子即可自行聚集长大,活性逐渐丧失。这样金催化剂的活性与其活性稳定性间就出现了矛盾。一方面减小 Au 粒子大小可以提高其氧化活性,另一方面,随着 Au 粒子尺寸的减小,其稳定性变差。因此,要想将金催化剂做成实用化产品,必须解决其活性稳定性问题,目前在这方面还未见文献报道。

2 小结

用选择性催化氧化法脱除 H₂ 中的少量 CO 在技术上是可行的,关键的问题是寻找一种合适的催化剂。从目前的研究结果看,Rh、Ru 两种金属做为活性组分成功的希望较大。另外,Pt/mordenite 也是一种有前途的催化材料。Au 做为催化剂活性组分,具有低温活性好、氧化反应选择性高的特点,但其活性稳定性存在较为严重的问题,通过改进载体与 Au 粒子的相互作用,延缓 Au 粒子的长大速率,有可能改善 Au 催化剂的活性稳定性,但这还需要做大量的实验工作。

参考文献

- [1] 1985 Fuel Cell Seminar, Book of Abstracts, in "Fuel Cell", P129, Sponsored by the National Fuel Cell Coordinating Group. Tucson, AZ, 1985
- [2] R Kumar, S Ahmed. in "Proceedings of the First International Symposium on New Materials for Fuel Cell Systems, Ecole Polytechnique de Montreal, Montreal, 1995" (Sanadogo, O., Roberge, P.R. and Veziroglu, T.N. Eds.), pp224~238.
- [3] H F Oetien, V M Schmidt, U Stinming et al. J. Electrochem. Soc., 1996, 143:3838~3845.
- [4] M J Kahlich, H A Gasteiger, R J Behm. J. Catal., 1997, 171:93~105.
- [5] S H Oh, R M Sinkevitch. J. Catal., 1993, 142:254~262.
- [6] M M Schubert, H A Gasteiger, R J Behm. J. Catal., 1997, 172:256~258.
- [7] C Plog, W Maunz, T Stengel et al. EP:0650922A1, 1995.
- [8] C Plog, W Maunz, T Stengel et al. Platinum Metals Review, 1998, 1(4):2.
- [9] R E Mann, J C Amphlett, B A Peppley. Frontiers Sci. Ser., 1993, 7:613~621.
- [10] Murray H S. EP:0650923A1, 1995.
- [11] M Watanabe, H Uchida, H Igarashi et al. Chem. Lett. 1995, 21.
- [12] J A Rodriguez, D W Goodman. Surf. Sci. Rep., 1991, 14:1~6.
- [13] S Fuchs, T Hahn, H-G Lintz. Chem. Eng. Proc., 1994, 33:363~372.
- [14] W D Haaland, T L Williams. J. Catal., 1982, 76:450~457.
- [15] H Igarashi, H Uchida, M Suzuki et al. Appl. Catal. A: Gen., 1997, 159:159~168.
- [16] S H Oh, G B Fisher, J E Carpenter et al. J. Catal., 1986, 100:360~368.
- [17] P J Berlowitz, C H F Peden, D W Goodman. J. Phys. Chem., 1988, 92:5213~5217.
- [18] Platinum Metals Review, 2002, 46(1): 46.
- [19] Platinum Metals Review, 2002, 46(1): 46.
- [20] Y Iizuka, T Tode, T Takao et al. J. Catal., 1999, 187:50~58.
- [21] A P Kozlova, S Sugiyama, A K Kozlov et al. J. Catal., 1998, 176:426~438.
- [22] A I Kozlov, A P Kozlova, K Asakura et al. J. Catal., 2000, 196:56~65.
- [23] J-D Grunwaldt, C Kiener, A Baiker. J. Catal., 1999, 181:223~232.
- [24] A K Tripathi, V S Kamble, N M Gupta. J. Catal., 1999, 187:332~342.
- [25] S-J Lee, A Gavrilidis, Q A Pankhurst et al. J. Catal., 2001, 200:298~308.
- [26] F Bocuzzi, A Chiorino, M Manzoli. J. Catal., 2001, 202:256~267.
- [27] M Haruta, S Tsubota, T Kobayashi. J. Catal., 1993, 144:175~192.
- [28] A P Kozlova, A I Kozlov, S Sugiyama. J. Catal., 1999, 181:37~48.
- [29] A Knell, P Barnickel, A Baiker et al. J. Catal., 1992, 137:306~321.
- [30] 齐世学, 邹旭华, 徐秀峰 等. 分子催化, 2002, 16(2):139~143.
- [31] G C Bond, D T Thompson. Catal. Rev. -Sci. Eng., 1999, 41(3&4):319~388.
- [32] M J Kahlich, H A Gasteiger, R J Behm. J. Catal., 1999, 182:430~440.
- [33] M Haruta, N Yamada, T Kobayashi et al. J. Catal., 1989, 115:301~309.

- [33] R J H Grisel, B E Nieuwenhuys. *J. Catal.*, 2001,199:48~59.
- [34] R M T Sanchez, A Ueda, K Tanaka et al. *J. Catal.*, 1997,168:125~127.
- [35] G K Bethke, H H Hung. *Appl. Catal. A: Gen.*, 2000,194-195:43~53.