

甲烷催化燃烧过程中 Pd/TiO₂ 催化剂失活原因分析

单 明 郭 耘 吴东方 钟庆华 卢冠忠*

(华东理工大学工业催化研究所 上海 200237)

摘 要 制备了两种 TiO₂ 负载的 Pd 催化剂, 分别考察了它们的甲烷催化燃烧反应性能, 发现催化剂在反应条件下容易失活。BET、XRD 结果表明 TiO₂ 的晶相变化、比面积的减少等可能是催化剂失活的主要原因。用燃烧法制得的 TiO₂ 中存在的金红石相和反应气氛等可促使其结构由锐钛矿向金红石型转变。而具有纯净锐钛矿晶型的 TiO₂ 具有较好的热稳定性, 在反应条件下不发生相变。

关键词 Pd 催化剂 甲烷催化燃烧 TiO₂

Factors Analysis of Pd/TiO₂ Catalyst Deactivation in the Process of the Methane Catalytic Combustion

Shan Ming, Guo Yun, Wu Dongfang, Zhong Qinghua, Lu Guanzhong*

(Research Institute of Industrial Catalysis, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

Abstract In this paper, two kinds of TiO₂ are used as supports of palladium catalysts. Results of XRD and BET indicate that the changing of the crystal structure and the loss of the surface area are the main reasons for the decrease of the catalytic activity. It is found that the existence of the rutile phase and the reaction gas accelerate the phase transformation from rutile to anatase in TiO₂ prepared by combustion method. It is also revealed that TiO₂ with a pure anatase structure has a high thermal stability.

Key words Pd catalyst, CH₄ catalytic combustion, TiO₂

天然气是一种优质的能源, 目前最大的用途是作为其它矿物燃料的替代品。天然气催化燃烧是利用燃气和空气在催化剂表面燃烧而辐射热量。与传统的火焰燃烧相比, 催化燃烧具有燃烧稳定易控制、热效率高、CO 和 NO_x 等污染物超低排放等特点。同时矿井等工作区产生的有毒气体、天然气汽车的尾气排放, 水处理厂等都不可避免地排放一定量的甲烷, 催化燃烧也是这些有害废气净化的最有效的方法。

对于负载型贵金属催化剂而言, 载体的选择是催化剂研究的关键因素之一。TiO₂ 是一种常用的光催化剂, 具有优良的半导体性能。Wang 等^[1]通过研究发现以 TiO₂ 为载体的 Pd 催化剂对于甲烷催化燃烧具有较高的活性。然而在反应条件下 Pd/TiO₂ 易于失活。因此, 本论文就 Pd/TiO₂ 甲烷催化燃烧催化剂的活性及失活机理进行讨论。

1 实验方法

TiO₂ 粉末分别由华东理工大学超细材料与应用教育部重点实验室(A, 用燃烧法制备)和美国 Millennium 公司(B)提供。TiO₂ 粉末经压片、粉碎至 20~40 目的颗粒, 然后经 700°C 空气中焙

烧 4h 后备用。以 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的水溶液为活性组分前身盐, 采用等体积浸渍法制备催化剂。均匀吸附后静置 5.5h, 然后在红外灯下蒸干水分, 于 110°C 干燥过夜, 550°C 空气中焙烧 4h。所得的催化剂样品中 Pd 含量均为 0.2wt%。

催化剂样品在固定床反应器中连续进行两次活性评价, 评价条件为: 空速 50000h^{-1} , 反应气组成甲烷 0.8%、氧气 20%、其余为氮气, 反应从室温开始, 以 $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率程序升温至 700°C , 每 20°C 取样分析, 甲烷的转化率由在线 GC-102G 色谱分析, 热导检测器(TCD)检测。

新鲜催化剂及反应结束后的样品进行 XRD 表征和比表面积测定。XRD 表征在日本理学 D/max-II 型衍射仪上进行, 采用 Cu 靶, 扫描范围 2θ $5 \sim 80^\circ$, 步长为 0.02° 。样品的比表面积在 ST-03A 型比表面与孔径测试仪上用多点 BET 法测定, 以氮气为吸附气体。

2 实验结果

2.1 比表面积

不同种类的 PdO/TiO_2 样品(A 和 B)在不同处理条件下的比表面积数据列于表 1。由表 1 可知, 两种催化剂的比表面积在催化燃烧反应后均有明显的减小, 其中 $\text{PdO}/\text{TiO}_2(\text{A})$ 的降低幅度要显著大于 $\text{PdO}/\text{TiO}_2(\text{B})$ 。说明后者有着较好的稳定性。为考察反应气氛对催化剂比表面积的影响, 选取新鲜的 $\text{PdO}/\text{TiO}_2(\text{A})$ 通入空气, 以反应时的升温速率($5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)升温至 700°C , 并保持 0.5h, 其比表面积仅降至 $44.83 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 说明反应气氛中的甲烷的氧化可能是使 $\text{PdO}/\text{TiO}_2(\text{A})$ 比表面积减小的因素。

表 1 经不同条件处理后催化剂样品的比表面积
Tab.1 The specific area of catalyst samples pretreated in different conditions

样品号	样品	处理条件	比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$
1	$\text{PdO}/\text{TiO}_2(\text{A})$	新鲜	58.20
2	$\text{PdO}/\text{TiO}_2(\text{A})$	第一次反应后	19.66
3	$\text{PdO}/\text{TiO}_2(\text{A})$	空气中程序升温处理后	44.83
4	$\text{PdO}/\text{TiO}_2(\text{B})$	新鲜	52.87
5	$\text{PdO}/\text{TiO}_2(\text{B})$	第一次反应后	34.91

2.2 XRD 表征

图 1 为不同种类的 PdO/TiO_2 样品(A 和 B)在不同处理条件下的 XRD 谱图。如图 1 所示样品 A 在反应前后, 其晶型发生了显著的变化。在反应前, 以锐钛矿结构为主, 并有少量的金红石相存在。反应后, A 中锐钛矿相显著减少, 以金红石结构为主。B 在反应前后晶型没有发生改变, 为纯净的锐钛矿结构。因此在反应条件下具有纯锐钛矿结构的 TiO_2 比混合晶型的 TiO_2 具有更高的稳定性。

样品 A 在空气气氛程序升温处理后的晶型同样发生了从锐钛矿向金红石的转变, 但锐钛矿的含量仍高于金红石。从中可以看出, 在 700°C 时 TiO_2 会发生晶型转变(从锐钛矿向金红石转变), 在反应气氛中的 CH_4 的氧化能促使这一转变的进行。

2.3 活性评价

$\text{PdO}/\text{TiO}_2(\text{A})$ 和 (B) 经不同的条件处理后的甲烷催化燃烧活性见图 2。从图中可明显看出, $\text{PdO}/\text{TiO}_2(\text{B})$ 的初活性最好, $\text{PdO}/\text{TiO}_2(\text{A})$ 次之, 但两种催化剂在评价的温度区间内均不能达到

完全转化, 当反应温度升到一定程度时, 转化率随温度的升高不再增加, 并且有所下降。通过对比发现, 样品 $\text{PdO/TiO}_2(\text{A})$ 的新鲜催化剂、在空气气氛下程序升温处理后的催化剂以及第一次反应后的催化剂, 它们的活性依次下降。同样, $\text{PdO/TiO}_2(\text{B})$ 新鲜催化剂和第一次反应后的催化剂, 其活性也发生了明显下降。

3 结果讨论

TiO_2 一般有三种形态: 金红石、锐钛矿和板钛矿, 其中锐钛矿的催化活性要高于金红石, 但其稳定性较低, 在高温处理时, 发生相变而转化为稳定的金红石结构。此过程一般需 1000°C 高温下长时间煅烧才能完全转化, 但是其它组分的引入、晶粒的大小、晶型的纯度等对此都有影响^[2-4]。在适当的条件下, 能将温度降至 700°C 下。

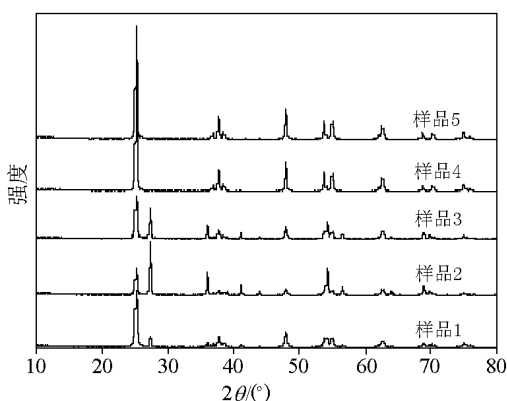


图1 经不同条件处理后 PdO/TiO_2 催化剂的 XRD

Fig.1 The XRD profiles of the PdO/TiO_2 catalysts pretreated in different conditions

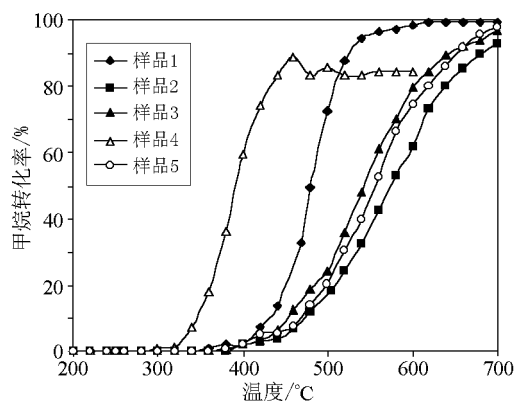


图2 经不同条件处理后 PdO/TiO_2 催化剂活性曲线

Fig.2 The activity curves of the PdO/TiO_2 catalysts pretreated in different conditions

通过 $\text{PdO/TiO}_2(\text{A})$ 与 (B) 新鲜催化剂和第一次反应后催化剂的 XRD 谱图对比发现: 具有纯净的锐钛矿结构的 $\text{PdO/TiO}_2(\text{B})$ 在相同的反应条件下不发生相变, 因而 $\text{PdO/TiO}_2(\text{A})$ 中存在的金红石相可能是促进 TiO_2 晶型由锐钛矿向金红石转变的主要原因之一。这与 Won 等^[3]的研究结果相吻合。

同时还发现反应气氛对 TiO_2 晶型的转变也有影响。由 $\text{PdO/TiO}_2(\text{A})$ 在空气气氛下程序升温处理后催化剂的 XRD 谱图可知, 虽然其晶型发生了变化, 但金红石相的含量仍小于锐钛矿相。说明反应气氛中的 CH_4 的氧化可以显著促进样品 $\text{PdO/TiO}_2(\text{A})$ 中 TiO_2 晶型从锐钛矿向金红石的转变。

通过 $\text{PdO/TiO}_2(\text{A})$ 新鲜催化剂和反应后催化剂中锐钛矿金红石两相的比例与其甲烷催化燃烧反应活性的关联可以看出, TiO_2 在反应温度下发生的晶型转变有可能导致 $\text{PdO/TiO}_2(\text{A})$ 催化剂的失活。因此在使用 TiO_2 为载体时, 应首先解决 TiO_2 在高温下的转晶问题。有文献认为掺杂一种熔点高于 TiO_2 的氧化物能够抑止其转晶过程的发生^[5]。Gutierrez-Alejandre 等^[6]则通过在锐钛矿型 TiO_2 中掺入 Al_2O_3 保持其晶型的稳定。

通过对 $\text{PdO/TiO}_2(\text{A})$ 和 (B) 新鲜催化剂、反应后催化剂以及 $\text{PdO/TiO}_2(\text{A})$ 空气气氛下程序升温处理后催化剂的活性和比表面积的比较可以发现(见表 1 和图 1), 催化剂的活性随比表面积

小而下降, 因此比表面积的变化也是催化剂失活的一个重要原因。

Wang 等^[1]认为高温下 PdO/TiO₂ 的失活与 TiO₂ 和 PdO 之间的强相互作用密切相关, TiO₂ 从载体表面迁移到 PdO 上覆盖住活性中心, 而导致催化剂的失活。

因此, 催化剂在反应过程中的失活有可能是晶型转变、比表面积减小和载体与活性组分的强相互作用等因素共同作用的结果。

参考文献

- [1] C B Wang, C M Ho, H K Lin. Fuel, 2002, 81: 1883~1887.
- [2] B Xia, H Z Huang, Y C Xie. Materials Science and Engineering B, 1999, 57: 150~154.
- [3] W W So, B P Seung, K J Kim. Journal of Materials Science, 2001, 36: 4299~4305.
- [4] Y Djaoued, S Badilesu. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2002, 24: 255~264.
- [5] 符春林, 魏锡文. 涂料工业, 1999, 2: 28~32.
- [6] A Gutierrez-Alejandre. Microporous Materials, 1997, 12: 79~91.