

催化剂浸渍顺序对 CO 在富氢气氛下选择性氧化性能的影响

严 菁 马建新^{*#}

(华东理工大学工业催化研究所 上海 200237 [#] 同济大学 新能源汽车工程中心 上海 200092)

摘 要 采用选择性氧化法将燃料电池阳极富氢气体中约 1% 的 CO 降至 50ppm 以下, 以减少对 Pt 电极的毒害。通过改变 K_2O 和 Pt 在 $\gamma-Al_2O_3$ 上的浸渍顺序, 考察其对改善 CO 转化率和 O_2 选择性的影响。结果表明, 采取在负载 Pt 后再添加 K 的方式时, 可显著改善催化剂的低温活性, 在 120°C 时 CO 转化率达到 90%, 选择性达到 30% 左右。CO/ O_2 -TPD 的研究结果表明, 后添加 K 可适当增强 CO 的弱吸附态并促进 O_2 的解离吸附。

关键词 浸渍 选择性氧化 CO 富氢气体 铂

Effect of Impregnation Sequences of Catalysts on CO Preferential Oxidation in H_2 -rich Gases

Yan Jing, Ma Jianxin^{*#}

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

([#] Clean Energy Automotive Engineering Center, Tongji University, Shanghai 200092)

Abstract Preferential oxidation was used to reduce 1% CO below 50ppm in H_2 -rich gases in order to minimize the poison of CO on the Pt anode of fuel cell. The effect of impregnation sequences of K and Pt on CO preferential oxidation in H_2 -rich gases was studied. The results showed that when K was added after Pt impregnation, the activity of catalyst was improved significantly with the 90% CO conversion and 30% O_2 selectivity at 120°C. CO/ O_2 -TPD showed that the addition of K after Pt could enhance CO weak adsorption and facilitate O_2 dissociative adsorption.

Key words Impregnation, Preferential oxidation, Carbon monoxide, H_2 -rich gases, Platinum

CO 选择性氧化作为燃料电池阳极气体净化的一种方法, 具有反应温度相对较低, 无需高压等优点。在这个反应体系中, 含有近 70% 的 H_2 和 1% 的 CO, 通过添加少量氧将 CO 浓度降至 0.005% 以下, 以减小 CO 对燃料电池 Pt 电极的毒化作用。Pt 系催化剂体系作为燃料电池阳极富氢气体净化催化剂之一, 最具实用和商业化价值。在现有的研究结果中, Pt 系催化剂最佳反应温度在 200°C 左右^[1~3], 或者 Pt 的负载量高达 2%~6%^[2~9]。由于燃料电池使用温度为 80~120°C, Pt 的价格比较昂贵, 对于工业应用而言, 在接近燃料电池使用温度下高活性的低 Pt 含量催化剂是研究的重点。

本文将施主型的助剂 K_2O 引入到 Pt/ $\gamma-Al_2O_3$ 中, 试图通过改变 K_2CO_3 和 H_2PtCl_6 的浸渍顺序, 藉此改变催化剂对 CO 和 O_2 的吸附性能, 并期望对反应活性产生影响。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

1.1.1 浸渍法 1 将粉末状的 γ - Al_2O_3 , 压片后筛成 10~20 目的颗粒, 等体积浸渍 H_2PtCl_6 溶液, 经 100°C 干燥和 500°C 空气煅烧后, 将催化剂在 H_2 气氛下于 350°C 还原 2h, 再将还原后的 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 等体积浸渍 K_2CO_3 溶液, 并经干燥和煅烧, 最后在 H_2 气氛下还原。催化剂记为 $\text{K}_2\text{O}/\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。

1.1.2 浸渍法 2 制备步骤同方法 1, 不同之处在于先浸渍 K_2CO_3 溶液后浸渍 H_2PtCl_6 溶液。催化剂记为 $\text{K}_2\text{O-Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。

1.1.3 浸渍法 3 将粉末状的 γ - Al_2O_3 , 压片后筛成 10~20 目的颗粒, 等体积浸渍 H_2PtCl_6 和 K_2CO_3 的混合溶液, 经 100°C 干燥和 500°C 空气煅烧后, 将催化剂在 H_2 气氛下于 350°C 还原 2h。催化剂记为 $\text{K}_2\text{O-Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。

三种浸渍方法最终所得的催化剂 Pt 负载量为 1%, K_2O 的负载量为 3.4%。

1.2 催化剂活性评价

催化剂活性评价在固定床反应器(内径 12mm)进行, 催化剂装量 0.5g, 用等体积同粒度石英砂稀释。反应原料气组成(体积浓度)为: H_2 69.9%, CO 1.1%, CO_2 20%, H_2O 9%。反应空速为 $40,000\text{mL} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。氧气以空气的形式通入反应器。

反应后的气体通过冷凝器脱水后, 进入色谱仪在线分析(上海海欣色谱仪器公司 GC-920 型, 色谱柱 TDX-01)。TCD 和 FID 检测器串联使用。先用 TCD 检测 O_2 含量, 之后进入甲烷化炉, 再用 FID 检测 CO 和 CO_2 含量。 O_2 选择性的计算公为:

$$S = \frac{0.5(C_{\text{CO}}^{\text{in}} - C_{\text{CO}}^{\text{out}})}{C_{\text{O}_2}^{\text{in}} - C_{\text{O}_2}^{\text{out}}}$$

1.3 CO/O_2 -TPD 实验

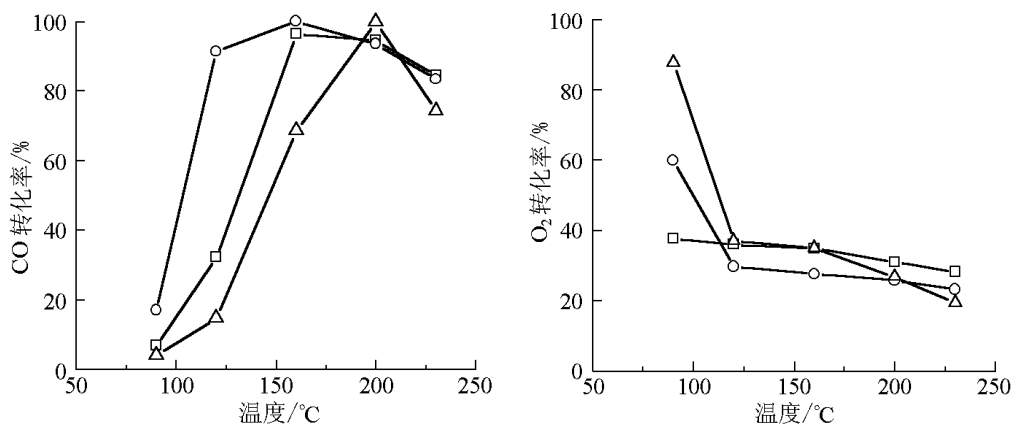
样品经 He 气氛下 500°C 处理, 并在 He 保护下, 降至室温, 用 5% CO/He 或 2% O_2/He 的气体吸附后, 以 10°C/min 升温速率升至 500°C, 由热导检测器检测脱附产物信号。

2 结果与讨论

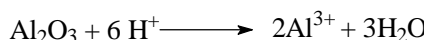
2.1 不同 K 浸渍顺序对 $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化性能的影响

图 1 是不同浸渍顺序得到的催化剂上 CO 转化率和 O_2 选择性。由图 1 可见, 不同的浸渍顺序对催化活性影响很大。其中 $\text{K}_2\text{O}/\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂对 CO 氧化的效果最好, 在 120~200°C 温度内 CO 转化率都在 90% 以上, 在 160°C 可将 CO 降到 10ppm 以下。 $\text{Pt}/\text{K}_2\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂在 160°C 时 CO 转化率达到最高值 96%; 在 120°C 时的 CO 转化率仅为 32%; 而当温度高于 160°C 以后, 对 CO 的转化活性接近 $\text{K}_2\text{O}/\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。共浸渍的 $\text{K}_2\text{O-Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂在温度低于 200°C 时 CO 转化率都低于分步浸渍的样品; 在 200°C 时 CO 转化率可达到 100%; 当温度高于 200°C 以后, CO 转化率下降。

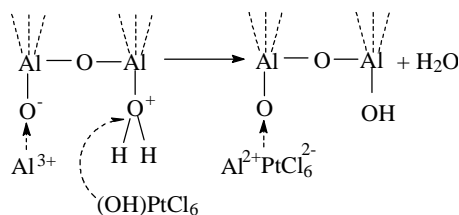
从图 1 还可以看出, 三种催化剂的 O_2 选择性随温度升高而下降。在 90°C 时, 共浸渍的 $\text{K}_2\text{O-Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上的选择性达到 87%, 高于其它样品。而 $\text{Pt}/\text{K}_2\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上选择性在整个温度范围(90~230°C)内的选择性保持在 30% 左右。在 $\text{K}_2\text{O-Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上, O_2 的选择性先达到 60%, 然后随温度升高降至 25%。

图 1 不同浸渍顺序对 CO 转化率和 O₂ 选择性的影响Fig.1 Effect of impregnation sequences on CO conversion and O₂ selectivity○ K₂O/Pt/γ-Al₂O₃ □ Pt/K₂O/γ-Al₂O₃ △ K₂O-Pt/γ-Al₂O₃

三种浸渍顺序对 CO 转化率和 O₂ 选择性的影响有很大不同,其原因,可能归结于γ-Al₂O₃ 对不同浸渍顺序下浸渍液的吸附能力的不同。Al₂O₃ 对 H₂PtCl₆ 有吸附能力,据认为是在吸附前 先发生溶解^[10]:



然后发生吸附:



先浸渍 K₂CO₃ 后,载体 Al₂O₃ 对 H₂PtCl₆ 的吸附性能有所改变,从而影响活性组分 Pt 最终在催化剂上的分布。在制备样品时也发现,先浸渍 K₂CO₃ 后的样品在浸渍 H₂PtCl₆ 溶液后,样品表面着色明显不均匀。

同样,在制备共浸渍样品时,因 K₂CO₃/H₂PtCl₆ 的摩尔比大于 1:1, K₂CO₃ 和 H₂PtCl₆ 发生反应生成 H₂[Pt(OH)₆]^[11]、CO₂ 和 KCl,浸渍在 Al₂O₃ 上的是 H₂[Pt(OH)₆]和 KCl。由于 Pt 盐和 K 盐前驱体的不同,载体γ-Al₂O₃ 对 H₂[Pt(OH)₆]的吸附能力不如 H₂PtCl₆,吸附前驱体和吸附能力的差异导致 Pt 在载体上物种分布不均一,从而活性下降。

2.2 催化剂上 CO/O₂ 的吸附与脱附

图 2 是三种催化剂还原后的 CO-TPD 图谱。在图 2 中,分步浸渍的样品 b 和 c 上分别出现两个脱附峰,而共浸渍的样品 a 仅出现一个脱附峰。共浸渍的样品 a 上 CO 的吸附位减少,可能是共浸渍样品的 Pt 的形态与分步浸渍得到的不同。

化学吸附的 CO 有可逆和不可逆两类,前者以 CO 形式脱附,后者以 CO₂ 的形式脱附。低温下的可逆吸附是快而弱的,而高温下的不可逆吸附则是慢而强的。通常,当 CO 分子在金属表面上吸附时,在碳原子和金属之间形成键。CO 是给电子气体,但当其吸附于过渡金属例如 Pt

的(100)晶面时,会有部分 d 电子从金属表面反馈给 CO 的 π^* 轨道^[3]。金属失去电子的能力可用它们的功函数来表示。K 的功函数为 2.26 eV, Pt 的功函数为 5.44~6.37 eV^[4]。在催化剂中, K 是通过氧桥向外界传递电子,因此它们给出电子能力的顺序为 $K_2O > Pt$ 。当 K 先浸渍在载体上时,相比与 Pt 先浸渍在载体上,CO 更易从前一催化剂上脱附。

图 3 是三种催化剂还原后的 O_2 -TPD 图谱。在图 3 中,分步浸渍的样品 b 和 c 上 O_2 的脱附峰温度开始于 90°C;而共浸渍的样品 a 上 O_2 脱附峰开始于 140°C。三种催化剂上样品 c 的脱附峰面积最小,样品 b 的脱附峰面积最大。

分步浸渍的样品 b 和 c 上氧的脱附峰面积都比同时浸渍的样品 a 大,尤其在还原后的 Pt 表面上负载 K 时,氧的脱附峰面积最大,其原因可能是在 Pt 表面分子氧吸附态在较低温度下是相对稳定的,加入碱助剂后可消除分子吸附态,因而促进氧的解离吸附^[12]。

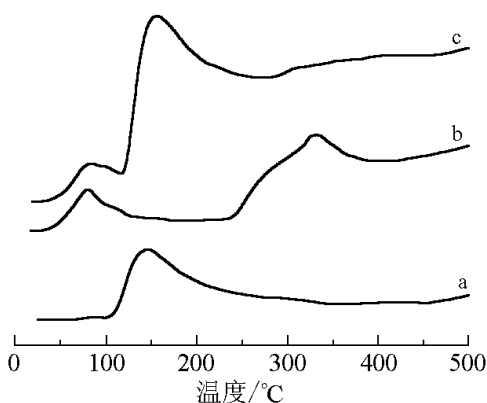


图 2 催化剂的 CO-TPD 图谱

Fig.2 CO-TPD profiles of catalysts

a K_2O -Pt/ γ - Al_2O_3 ; b K_2O /Pt/ γ - Al_2O_3 ; c Pt/ K_2O / γ - Al_2O_3

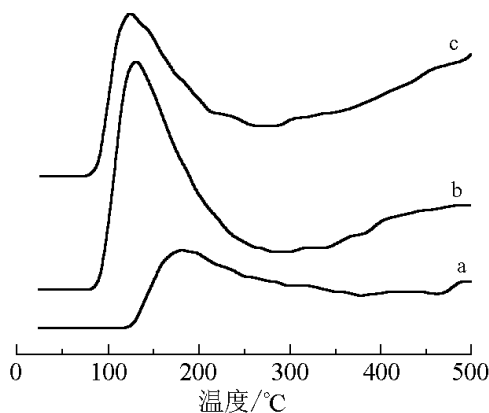


图 3 催化剂的 O_2 -TPD 图谱

Fig.3 O_2 -TPD profiles of catalysts

a K_2O -Pt/ γ - Al_2O_3 ; b K_2O /Pt/ γ - Al_2O_3 ; c Pt/ K_2O / γ - Al_2O_3

结合图 1 的活性评价结果,笔者认为 K_2O /Pt/ γ - Al_2O_3 在较低温度(120°C)下对 CO 的转化率高于其它两种催化剂的原因可能是:CO 的弱吸附峰脱附后,留下的活性位供氧解离吸附,解离吸附的氧和 CO 的强吸附物种发生反应生成 CO_2 。

参考文献

- [1] M Watanabe, H Uchida, H Igarashi et al. Chem. Lett., 1995: 21~22.
- [2] H Igarashi, H Uchida, M Suzuki et al. Appl. Catal. A: Gen., 1997, 159: 159~169.
- [3] M Kahlich, H Gasteiger, R J Behm. Journal of Catalysis, 1997, 171: 93~105.
- [4] O Korotkikh, R Farrauto. Catalysis Today, 2000, 62: 249~254.
- [5] M Watanabe. USP: 6168772, 2001.
- [6] E Yasumoto, K Hatoh, T Gamou. USP: 5702838, 1997.
- [7] C Plog, W Maunz, T Stengel, USP, 5674460, 1997.
- [8] I H Son, A M Lane. Catal. Lett., 2001, 176(3-4): 151~154.
- [9] A Manasilp, E Gulari. Applied Catalysis B: Env., 2002, 37: 17~25.
- [10] 赵九生, 时其昌, 马福善 编. 催化剂生产原理. 北京: 科学出版社, 1986: 139~140.
- [11] 李东亮 编. 银金铂的性质及其应用. 北京: 高等教育出版社, 1998: 58~64.
- [12] M P Kiskinova. Stud. Surf. Sci. & Catal. vol. 70, Elsevier, 1992: 233~234.