

介孔 Al₂O₃ 负载 PdO 催化甲烷燃烧反应性能

王月娟, 郭美娜, 鲁继青, 罗孟飞*

浙江师范大学物理化学研究所, 先进催化材料省部共建教育部重点实验室, 浙江金华 321004

摘要: 采用浸渍法制备了介孔 Al₂O₃ (M-Al₂O₃) 负载 PdO 催化剂, 考察了其催化 CH₄ 燃烧反应性能. 结果表明, 以 M-Al₂O₃ 为载体的 PdO 催化剂活性比普通 Al₂O₃ 载体高得多, 这很可能与 M-Al₂O₃ 的孔道结构对 PdO 物种的限域作用有关. 随着 PdO/M-Al₂O₃ 催化剂焙烧温度的升高, 甲烷催化燃烧活性先增加后降低, 其中 700 °C 焙烧的催化剂活性最高, 400 °C 反应时 CH₄ 转化率为 91%. 此时 Pd 物种主要以 PdO 颗粒形式高度分散在载体的介孔孔道内, 而高温焙烧时, Pd 物种主要以 Pd 和 PdO 的混合晶相存在. 尽管 900 °C 焙烧制得的催化剂上 CH₄ 的转化率降低, 但 TOF 值最大, 这可能与该催化剂中同时存在金属 Pd 和 PdO 有关.

关键词: 介孔氧化铝; 钯; 甲烷; 催化燃烧; 活性位

中图分类号: O643/TQ54 **文献标识码:** A

收稿日期: 2011-05-06. 接受日期: 2011-06-07.

*通讯联系人. 电话: (0579)82283910; 传真: (0579)82282595; 电子邮箱: mengfeiluo@zjnu.cn

基金来源: 浙江省科技计划项目 (2008C21020).

Mesoporous Alumina Supported PdO Catalysts for Catalytic Combustion of Methane

WANG Yuejuan, GUO Meina, LU Jiqing, LUO Mengfei*

Key Laboratory of the Ministry of Education for Advanced Catalysis Materials, Institute of Physical Chemistry, Zhejiang Normal University, Jinhua 321004, Zhejiang, China

Abstract: Pd catalysts supported on mesoporous alumina (M-Al₂O₃) were prepared by an impregnation method and tested for CH₄ catalytic combustion. PdO/M-Al₂O₃ was more active than the PdO catalyst supported on conventional Al₂O₃ because of a higher dispersion of PdO species induced by the mesoporous structure of M-Al₂O₃. Moreover, with increasing calcination temperature, the conversion of CH₄ over PdO/M-Al₂O₃ catalysts first increased and then decreased. The best catalytic performance was obtained on the PdO/M-Al₂O₃ catalyst calcined at 700 °C, with a CH₄ conversion of 91% at 400 °C. Pd species were mainly in mesoporous channels of the support in the form of highly dispersed PdO particles. When calcined at higher temperature, Pd species were in forms of crystalline Pd and PdO. A decline of reactivity and a higher turnover frequency were obtained on the PdO/M-Al₂O₃ catalyst calcined at 900 °C, which might be due to the co-existence of metallic Pd and PdO in the catalyst.

Key words: mesoporous alumina; palladium; methane; catalytic combustion; active site

Received 6 May 2011. Accepted 7 June 2011.

*Corresponding author. Tel: +86-579-82283910; Fax: +86-579-82282595; E-mail: mengfeiluo@zjnu.cn

This work was supported by Science and Technology Projects of Zhejiang Province (2008C21020).

天然气储量丰富, 价格低廉, 使用方便, 热效率高, 污染小, 因而被认为是目前世界上最清洁的能源之一. 甲烷是天然气的主要成分, 直接燃烧温度高达 1600 °C, 此时易生成氮氧化物 NO_x 和 CO 等, 对环境及人体造成极大的伤害^[1]. 催化燃烧过程可大大降

低甲烷的燃烧温度, 提高燃料利用率, 同时大大抑制了 NO_x 及 CO 等的生成^[2,3].

贵金属催化剂具有最高的催化甲烷低温燃烧活性. 在贵金属元素中, Pt, Rh, 尤其是 Pd 的研究较多^[4]. 负载型 Pd 基催化剂具有优异的催化 CH₄ 燃烧活

性^[5-7], 起燃温度较低, 一般在 500 °C 以下就能完全被氧化, 且具有较好的抗中毒特性^[8,9]. 因此成为最有前途的甲烷燃烧催化剂.

负载型 Pd 基催化剂上的甲烷燃烧活性与载体种类有重要关系. 所采用的载体主要是 Al₂O₃, ZrO₂, CeO₂, SiO₂ 和分子筛等. 研究表明^[10-13], Pd/Al₂O₃ 表现出非常高的催化 CH₄ 氧化性能. Farrauto 等^[14]发现, 在新鲜的 PdO/Al₂O₃ (4% Pd) 催化剂上, 于 800~850 °C PdO 可发生热分解. Widjaja 等^[15]将不同载体负载的 Pd 基催化剂的活性差异归结为其比表面积的不同. 研究表明^[16], 载体、添加剂和 Pd 活性组分存在相互作用, 进而影响 Pd 基催化剂的氧化还原性能和催化活性.

与传统 Al₂O₃ 相比, 介孔 Al₂O₃ 有更高的比表面积、较大的孔体积、较多的酸性中心和高水热稳定性, 常用作催化剂^[16,17]及载体^[18,19]. Yuan 等^[20]成功合成了比表面积高达 430 m²/g、高水热稳定性的二维六方有序结构的介孔 Al₂O₃. Stathopoulos 等^[21]制备了一系列高比表面积的 LaFe_{1-x}Al₂O₃ 催化剂, 并考察了其催化 CH₄ 燃烧反应性能, 结果表明, 高比表面积的催化剂活性较高.

因此, 本文以介孔 Al₂O₃ (M-Al₂O₃) 为载体, 采用浸渍法制备了 PdO/M-Al₂O₃ 催化剂, 并用于 CH₄ 催化燃烧反应中, 考察了催化剂焙烧温度对其结构、还原及催化性能的影响.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

采用溶胶-凝胶法制备 M-Al₂O₃^[20]. 称取 1.0 g P123 (AR, 美国 Aldrich 公司) 模板剂溶于 20 ml 无水乙醇 (AR, 国药集团化学试剂有限公司) 中, 室温搅拌. 完全溶解后, 缓慢滴加 1.5 ml 浓 HNO₃ (AR, 国药集团化学试剂有限公司) 搅拌均匀, 再加入 2.04 g (10 mmol) 异丙醇铝 (AR, 国药集团化学试剂有限公司), 强力搅拌. 于室温反应 5 h 后, 置于 60 °C 烘箱中陈化 48 h, 然后以 1 °C/min 升至 400 °C 焙烧 4 h, 再在空气气氛中继续升温至 800 °C 焙烧 1 h, 即得 M-Al₂O₃ 样品.

采用浸渍法制备 PdO/M-Al₂O₃ 催化剂. 量取一定体积的 H₂PdCl₄ (AR, 湖南郴州市湘晨高科实业有限公司) 溶液 (Pd 浓度为 11.9 g/L), 浸渍 M-Al₂O₃ 载

体, 8 h 后于 120 °C 干燥 12 h, 最后在不同温度下焙烧 4 h, 制得 Pd 含量为 1% 的 PdO/M-Al₂O₃ 催化剂, 记为 PdO/M-Al₂O₃(*t*), *t* 为催化剂焙烧温度 (°C). 以常规 Al₂O₃ (330 m²/g) 为载体, 同法制得 PdO/Al₂O₃(*t*) 催化剂, 两者 Pd 含量相同. 测得 PdO/M-Al₂O₃ 样品中 Pd 含量为 0.98%, 与理论值一致.

1.2 催化剂的表征

X 射线粉末衍射 (XRD) 实验在 Philips 公司 PW3040/60 型 X 射线衍射仪上进行, Cu K_α 射线 ($\lambda = 0.1542$ nm), 工作电压 40 kV, 管电流 40 mA, 扫描范围 $2\theta = 10^\circ \sim 90^\circ$.

催化剂的 N₂ 吸附-脱附曲线在美国 Quantachrome 公司 Autosorb-1 型物理吸附仪上于 -195.7 °C 测定. 采用 BET 公式计算样品比表面积.

采用 JEOL 公司 JEM-2100F 型透射电子显微镜 (TEM) 观察样品的形貌, 加速电压 200 kV. 样品研磨后于无水乙醇中超声分散, 然后取上层清液涂于铜网上.

催化剂中的 Pd 含量在 Thermo ARL ADVANT' X Intelli Power 4200 型 X 射线荧光光谱仪 (XRF) 上测定, 数据用 UNIQANT 无标准样品定量分析软件分析得到.

PdO/M-Al₂O₃ 催化剂中 Pd 的分散度及颗粒大小在 Quantachrome 公司 Chembet 3000 型化学吸附分析仪上通过测定 CO 吸附量算得. 将 100 mg 催化剂置于 U 形石英管中部. 催化剂先用 5% H₂-95% N₂ 混合气于 300 °C 预处理 1 h, 然后用 He 吹扫并降温至 50 °C 后, 进行 CO 脉冲吸附, CO-He 气体流速 70 ml/min. 按 Pd:CO 原子比为 1:1 计算 Pd 分散度及其颗粒大小.

PdO/M-Al₂O₃ 催化剂的氧化还原性能用 H₂ 程序升温还原技术进行表征. 取 20 mg 样品置于石英管中, 通入 5% H₂-95% N₂ 混合气 (30 ml/min), 以 10 °C/min 进行程序升温, TCD 检测耗氧量. H₂-N₂ 混合气经脱氧、脱水及分子筛净化处理.

1.3 催化剂的评价

催化剂的评价在微型固定床反应装置上进行. 取 200 mg 样品置于内径为 6 mm 石英管中, 热电偶位于石英管内催化剂的中心位置. 原料气体积组成为 0.5% CH₄, 3% O₂, 96.5% N₂, 气体流量 20 ml/min, 空速 6000 ml/(g·h). 反应前催化剂未进行任何预处理.

理. 反应物和产物采用 Shimadzu GC-14 型气相色谱仪进行定量分析, FID 检测器.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的结构

图 1 是不同温度焙烧的 PdO/M-Al₂O₃ 催化剂的 XRD 谱. 可以看出, 样品焙烧温度较低 (600 °C) 时, 催化剂中只出现载体 γ -Al₂O₃ 的特征衍射峰, 说明 PdO 高度分散于载体中, 其粒子很小. 700 °C 焙烧时出现微弱的 PdO 特征衍射峰, 表明 PdO 颗粒有所长大. 当焙烧温度高达 900 °C 时, 样品中 PdO 的特征衍射峰增强, 同时出现微弱的金属 Pd 衍射峰, 这表明高温引起了部分活性组分 PdO 分解生成金属 Pd. 更高温度 (≥ 1000 °C) 焙烧后, 载体逐渐转变为 α 相, 同时 PdO 和 Pd 的衍射峰更加尖锐. 由此可见, 高温焙烧使得载体发生晶相转变, 同时 PdO 和 Pd 颗粒发生团聚而有所长大.

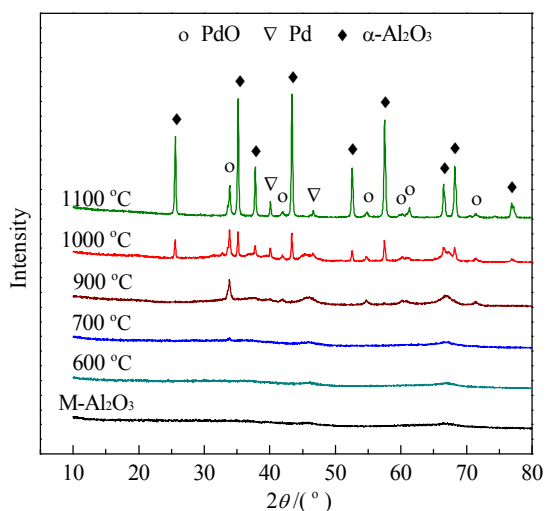


图 1 不同温度焙烧的 PdO/M-Al₂O₃ 催化剂的 XRD 谱
Fig. 1. XRD patterns of PdO/M-Al₂O₃ catalysts calcined at different temperatures. M-Al₂O₃ = mesoporous Al₂O₃.

图 2 是不同温度焙烧的 PdO/M-Al₂O₃ 催化剂及载体 M-Al₂O₃ 的 N₂ 吸附-脱附等温线. 可以看出, M-Al₂O₃ 呈介孔材料特有的 IV 类型等温线, 且在相对压力较高处形成 H1 型滞后环, 表明样品具有规则的介孔孔道, 测得其比表面积为 292 m²/g, 孔体积为 0.65 cm³/g. 负载 PdO 后样品 (1100 °C 焙烧的样品除外) 等温线和滞后环没有变化, 但 N₂ 吸附量均明显下降, 表明经高温焙烧的 PdO/M-Al₂O₃ 样品仍

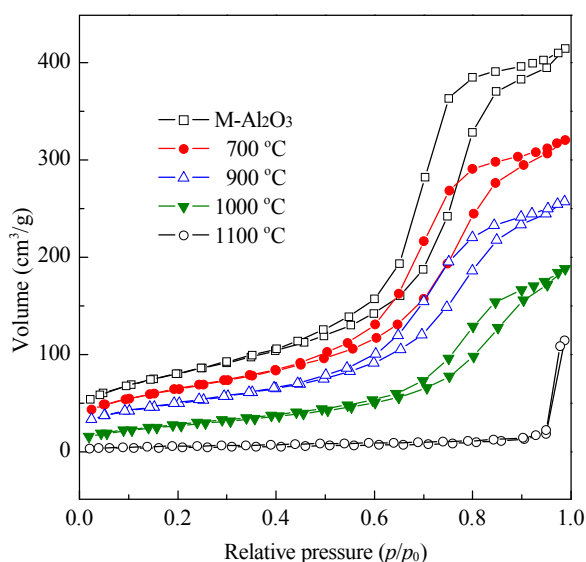


图 2 不同温度焙烧的 PdO/M-Al₂O₃ 催化剂的 N₂ 吸附-脱附曲线

Fig. 2. N₂ adsorption-desorption isotherms of PdO/M-Al₂O₃ catalysts calcined at different temperatures.

具有一定的规整的介孔孔道, 但比表面积和孔体积均减小. 由于 1100 °C 焙烧的催化剂发生相变, 孔结构完全破坏, 未出现 H1 型滞后环. 与载体相比, PdO/M-Al₂O₃ (700 °C) 样品的比表面积有所下降, 为 245 m²/g. 这可能是由于 PdO 小颗粒进入到载体孔道所致^[22]. 于 1000 和 1100 °C 焙烧后, 样品比表面积分别为 114 和 16 m²/g. 这主要是由于高温引起载体 M-Al₂O₃ 烧结和相变, 导致其比表面积急剧下降. 此外, 高温引起 Pd 物种颗粒的团聚与烧结而覆盖在载体上, 也使得催化剂的比表面积降低^[23].

图 3 是不同温度焙烧的 PdO/M-Al₂O₃ 催化剂的 TEM 照片. 可以看出, 700 °C 焙烧的 PdO/M-Al₂O₃ 催化剂中出现规则排列的二维有序介孔孔道结构, 未见 PdO 颗粒, 这可能是由于 PdO 高度分散在孔壁, 形成均匀的衬度, 从而观测不到 PdO 粒子. 900 °C 焙烧的 PdO/M-Al₂O₃ 催化剂中只出现极小部分介孔孔道结构, 但 N₂ 吸附-脱附实验表明其仍为介孔结构, 表明其表面结构已发生变化, 呈现无定形状态. 当焙烧温度为 1100 °C 时, 样品介孔结构完全消失, 载体晶相完全转变为 α -Al₂O₃, 与 XRD 结果一致, 但没有观察到 PdO 和 Pd.

2.2 催化剂的还原性能

图 4 是不同温度焙烧的 PdO/M-Al₂O₃ 催化剂的

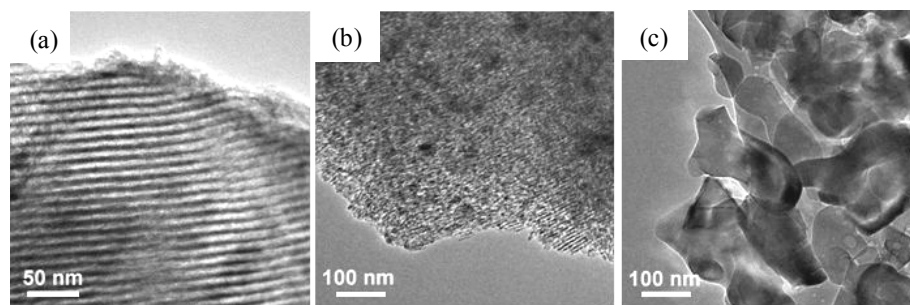


图 3 不同温度焙烧的 PdO/M-Al₂O₃ 催化剂的 TEM 照片

Fig. 3. TEM images of PdO/M-Al₂O₃ catalysts calcined at different temperatures. (a) 700 °C; (b) 900 °C; (c) 1100 °C.

H₂-TPR 谱. 由图可见, 于 600 °C 和 700 °C 焙烧的样品分别在低温区 (< 250 °C; 峰 α_1 和 α_2) 和高温区 (> 250 °C; 峰 β_1 和 β_2) 发生还原. 其中前者归属于与载体相互作用较弱的高分散的 PdO 的还原^[24]. 两个高温还原峰 (β_1 和 β_2) 可归属为与载体强相互作用的 PdO 的还原^[25,26]. 另外, 高温还原峰也有可能是由于高分散在介孔孔道内的 PdO 和小晶粒 PdO 的还原所致^[27].

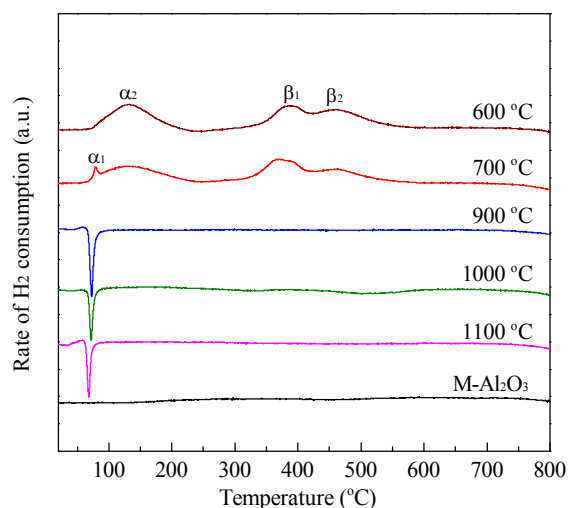


图 4 不同温度焙烧的 PdO/M-Al₂O₃ 催化剂的 H₂-TPR 谱

Fig. 4. H₂-TPR profiles of PdO/M-Al₂O₃ catalysts calcined at different temperatures.

有趣的是, 900 °C 以上焙烧的催化剂没有出现还原峰, 仅在 70 °C 附近出现一个 H₂ 的脱附峰. 这是由于这些样品中 Pd 物种以 Pd 和 PdO 混合晶相存在. 由于金属 Pd 对 H₂ 的解离和溢流作用, 使得分散的 PdO 在 5 °C 左右就可以被还原^[28], 而本文 TPR 实验是从 20 °C 开始, 因此不会出现 PdO 的还原峰. 另外金属 Pd 同时吸附了大量的 H₂ 而形成不

稳定的 β -PdH_x相^[28,29], 温度升高时释放出 H₂, 形成尖锐的 H₂ 脱附峰, 也表明 Pd 物种的分散度降低^[30,31]. 大颗粒 PdO 在室温下容易被 H₂ 完全还原^[26], 因此随着焙烧温度的升高, 样品中金属 Pd 的出现及 PdO 颗粒的不断长大, 其还原峰向低温方向移动.

2.3 催化剂催化 CH₄ 燃烧活性

图 5 是 PdO/M-Al₂O₃ 和 PdO/Al₂O₃ 催化剂催化 CH₄ 燃烧活性与反应温度的关系. 由图可见, 当焙烧温度由 600 °C 升到 700 °C 时, PdO/M-Al₂O₃ 催化剂上 CH₄ 转化率增加, 400 °C 反应时 CH₄ 转化率为 91%. 随着焙烧温度继续升高, PdO/M-Al₂O₃ 催化剂活性逐渐下降. 此外, PdO/Al₂O₃(700 °C) 催化剂活性明显低于 PdO/M-Al₂O₃(700 °C), 400 °C 反应时 CH₄ 转化率只有 52%, 说明 M-Al₂O₃ 载体介孔结构的的存在有利于提高相应催化剂的活性.

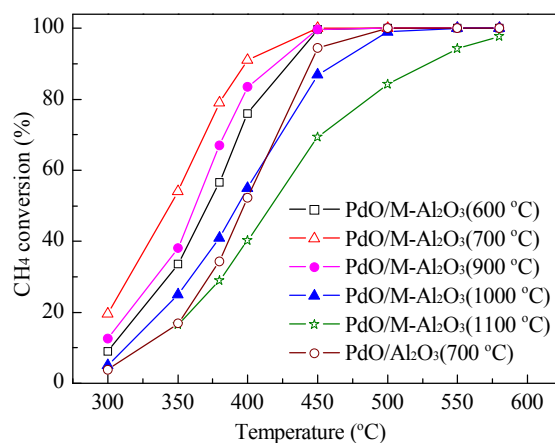


图 5 PdO/M-Al₂O₃ 和 PdO/Al₂O₃ 催化剂上 CH₄ 催化燃烧活性与反应温度的关系

Fig. 5. Methane catalytic combustion over PdO/M-Al₂O₃ and PdO/Al₂O₃ catalysts.

表 1 列出了 PdO/M-Al₂O₃ 和 PdO/Al₂O₃ 催化剂 Pd 分散度、粒子大小以及于 400 °C 反应时 CH₄ 转化率和转换频率。可以看出, 随着焙烧温度的升高, Pd 粒子尺寸逐渐增大, 分散度逐渐降低。PdO/M-Al₂O₃(700 °C) 催化剂活性比 PdO/Al₂O₃(700 °C) 的高, 很可能与 M-Al₂O₃ 的孔道结构对 PdO 物种的限域作用有关。还可以看出, 随着催化剂焙烧温度的升高, CH₄ 的转化率及催化剂的 TOF 值均先增加后减小, 至 900 °C 时 CH₄ 转化率降至 84%, 但 TOF 值迅速达到最大值 0.0175 s⁻¹。这可能是由于 900 °C 焙烧的样品中 Pd 物种与载体发生了强相互作用而导致催化活性降低, 同时金属 Pd 的出现, 使得分散在 Pd 金属晶粒上的 PdO 活性大于体相 Al₂O₃ 上分散的 PdO^[32], 因此 TOF 值增加。

表 1 PdO/M-Al₂O₃ 和 PdO/Al₂O₃ 催化剂的 Pd 分散度、粒子大小及其反应转化率和转换频率

Table 1 Dispersion and particle size of Pd, reaction conversion rate, and turnover frequencies (TOFs) over PdO/M-Al₂O₃ and PdO/Al₂O₃ catalysts

Catalyst	Dispersion of Pd (%)	Particle size of Pd (nm)	Conversion of CH ₄ ^a (%)	TOF ^a (s ⁻¹)
PdO/M-Al ₂ O ₃ (600 °C)	60	1.9	76	0.0050
PdO/M-Al ₂ O ₃ (700 °C)	58	2.3	91	0.0062
PdO/M-Al ₂ O ₃ (900 °C)	19	5.8	84	0.0175
PdO/M-Al ₂ O ₃ (1000 °C)	16	7.1	55	0.0137
PdO/M-Al ₂ O ₃ (1100 °C)	12	9.3	40	0.0132
PdO/Al ₂ O ₃ (700 °C)	17	6.6	52	0.0121

^aReaction temperature: 400 °C.

图 6 为 PdO/M-Al₂O₃(700 °C) 催化剂上 CH₄ 催化燃烧反应稳定性实验结果。可以看出, 在 400 °C

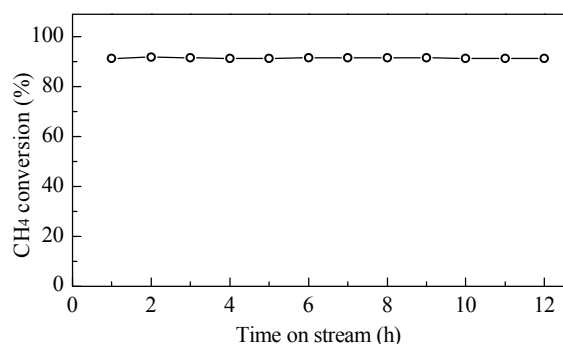


图 6 PdO/M-Al₂O₃(700 °C) 催化剂催化 CH₄ 燃烧反应的稳定性

Fig. 6. Methane conversion as a function of time on stream over PdO/M-Al₂O₃(700 °C) catalyst.

反应 12 h 过程中, CH₄ 转化率始终保持在 91% 以上, 表明该催化剂具有较高的催化活性和稳定性。

3 结论

低温焙烧的 PdO/M-Al₂O₃ 催化剂保持了良好的介孔孔道结构, 其中于 700 °C 焙烧的 PdO/M-Al₂O₃ 催化剂上 CH₄ 氧化活性最高, 在 400 °C 反应时, CH₄ 转化率为 91%。随着催化剂焙烧温度的升高, 催化剂中部分 PdO 转化为 Pd, 介孔结构逐渐遭到破坏, 比表面积下降, γ -Al₂O₃ 向 α -Al₂O₃ 转变, 因此催化剂活性逐渐下降。尽管 900 °C 焙烧的催化剂上 CH₄ 转化率降低, 但 TOF 值最大, 这可能与催化剂中同时存在金属 Pd 和 PdO 有关。

参 考 文 献

- Marchetti L, Forni L. *Appl Catal B*, 1998, **15**: 179
- Shi L M, Chu W, Qu F F, Luo S Z. *Catal Lett*, 2007, **113**: 59
- Qu F F, Chu W, Shi L M, Chen M H, Hu J Y. *Chin Chem Lett*, 2007, **18**: 993
- Ciuparu D, Lyubovsky M R, Altman E, Pfefferle L D, Datyeet A K. *Catal Rev*, 2002, **44**: 591
- Gelin P, Primet M. *Appl Catal B*, 2002, **39**: 1
- Mowery D L, McCormick R L. *Appl Catal B*, 2001, **34**: 287
- Mowery D L, Grabosky M S, Ohno T R, McCormick R L. *Appl Catal B*, 1999, **21**: 157
- Persson K, Pfefferle L D, Schwartz W, Ersson A, Jaras S G. *Appl Catal B*, 2007, **74**: 242
- Arosio F, Colussi S, Groppi G, Trovatelli A. *Catal Today*, 2006, **117**: 569
- 瞿学红, 戴洪兴, 何洪. 工业催化 (Zi X H, Dai H X, He H. *Ind Catal*), 2008, **16**(4): 43
- Farrauto R J, Lampert J K, Hobson M C, Waterman E M. *Appl Catal B*, 1995, **6**: 263
- Rodriguez N M, Oh S G, Dalla-Betta R A, Baker R T K. *J Catal*, 1995, **157**: 676
- Diaz E, Ordonez S, Vega A, Coca J. *Microporous Mesoporous Mater*, 2004, **70**: 109
- Farrauto R J, Hobson M C, Kennelly T, Waterman E M. *Appl Catal A*, 1992, **81**: 227
- Widjaja H, Sekizawa K, Eguchi K, Arai H. *Catal Today*, 1999, **47**: 95
- Bai P, Wu P P, Yan Z F, Zhao X S. *J Mater Chem*, 2009, **19**: 1554
- Morajkar P P, Fernandes J B. *Catal Commun*, 2010, **11**: 414
- Yin D H, Qin L S, Liu H F, Li C Y, Jin Y. *J Mol Catal A*, 2005, **240**: 4048
- Jollet V, Chambon F, Rataboul F, Cabioc A, Pinel C, Guillon E, Essayien N. *Green Chem*, 2009, **11**: 2052
- Yuan Q, Yin A X, Luo C, Sun L D, Zhang Y W, Duan W T,

- Liu H C, Yan C H. *J Am Chem Soc*, 2008, **130**: 3465
- 21 Stathopoulos V N, Belessi V C, Ladavos A K. *React Kinet Catal Lett*, 2001, **72**: 49
- 22 Kim P, Kim Y G, Kim H, Song I K, Yi J. *J Mol Catal A*, 2004, **219**: 87
- 23 Luan Z H, Martin H, Zhao D Y, Zhou W Z, Kevan L. *Chem Mater*, 1999, **11**: 1621
- 24 Ivanova A S, Slavinskaya E M, Gulyaev R V, Zaikovskii V I, Stonkus O A, Danilova I G, Plyasova L M, Polukhina I A, Boronin A I. *Appl Catal B*, 2010, **97**: 57
- 25 Schmitz P J, Otto K, de Vries J E. *Appl Catal A*, 1992, **92**: 59
- 26 Otto K, Hubbard C P, Weber W H, Graham G W. *Appl Catal B*, 1992, **1**: 317
- 27 Sales E A, Jove J, Mendes M J, Bozon-Verduraz F. *J Catal*, 2000, **195**: 88
- 28 Ozkan U S, Kumthekar M W, Karakas G. *Catal Today*, 1998, **40**: 3
- 29 McCaulley J A. *J Phys Chem*, 1993, **97**: 10372
- 30 Ferrer V, Moronta A, Sanchez J, Sánchez J, Solano R, Bernal S, Finol D. *Catal Today*, 2005, **107–108**: 487
- 31 Fernández M B, Sánchez M J F, Tone G M, Damiani D E. *Chem Eng J*, 2009, **155**: 941
- 32 Hicks R F, Qi H H, Young M L, Lee R G. *J Catal*, 1990, **122**: 280