

一种新型常温常湿一氧化碳消除 催化剂的研制

吴树新^{1,2,3}, 尹燕华¹, 马智², 秦永宁²

(1. 中船重工集团公司第七一八研究所, 河北 邯郸 056027; 2. 天津大学化工学院, 天津 300002;
3. 唐山师范学院新型催化技术研究所, 河北 唐山 063000)

摘要:采用沉淀法制备了一种新型的银铜型 CO 消除催化剂, 考察了沉淀方法、沉淀剂种类、银铜比例对催化剂活性的影响, 对这种新型催化剂进行了结构表征。结果表明该银铜型催化剂在常温、常湿条件下表现出优良的催化性能, 具有较强的抗湿性。

关键词:CO 常温氧化; 抗湿性; 银铜型催化剂

中图分类号: TQ426.6; X701

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2006)06-0033-04

A new kind of catalysts for CO oxidation at room temperature in ambient humidity

WU Shu-xin^{1,2,3}, YIN Yan-hua², MA Zhi³, QIN Yong-ning³

(1. The 718th Research Institute of the 7th Academy of China Shipbuilding Industrial Corporation, Handan 056027, China;
2. School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China;
3. Institute of Advanced Catalysis and Technology, Tangshan Normal College, Tangshan 063000, China)

Abstract: A new kind of silver-copper oxides catalysts for CO oxidation at room temperature in ambient humidity was prepared by the precipitation method, and the effects of experimental factors such as manner of precipitation, sorts of precipitation agent and the ratio of Ag/Cu on the catalytic activity were investigated. Its structure was also characterized. It was found that the new catalyst exhibits eminent performance for CO oxidation at room temperature in ambient humidity, having better humidity resistance.

Key words: CO oxidation at room temperature; humidity resistance; silver-copper oxides catalysts

CO 低温催化氧化消除有着广泛应用, 涉及工业、环保、军事和人们生活^[1-2]。最早应用于该反应的一种叫作 Hopcalite 的非贵金属铜锰型催化剂, 自 1919 年研制成功后被广泛用于 CO 的常温消除, 一直沿用至今。但这类催化剂普遍存在着对水蒸气敏感, 潮湿环境下易失效的问题^[3-4]。在前期研究中^[5], 笔者通过对一种典型的铜锰型催化剂水蒸气条件下失活特点进行研究, 借助 X 射线衍射谱 (XRD)、X 射线光电子能谱 (XPS)、热重分析 (TG-DTA)、透射电镜 (TEM) 等手段对催化剂失活前后的结构特点进行表征, 认为对于铜锰型催化剂, 锰离子具有多种变价, 得以和活性组分铜离子配伍, 完成催化过程, 从而在干燥条件下表现出较高的活性。但锰离子具有较多的 d 空轨道, 在有水蒸气存在的条件下, 成为水分子的强吸附中心, 滞留于催化剂表面的水分子与 CO₂ 反应生成碳酸根, 碳酸盐物种覆盖

催化剂表面活性位, 导致催化剂水汽条件下失活较快, 抗湿性较差。笔者又选择了没有 d 空轨道的银离子取代锰离子, 得到了一种新型 Ag-Cu-O 催化剂, 通过对其活性和结构特征的研究, 进一步验证了前期的理论推测。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

一氧化碳分析仪、温度控制器、湿度控制器、搅拌器等。Cu(NO₃)₂·3H₂O, AR, 天津瑞金特化学品有限公司; 碳酸钠, AR, 天津市大茂化学试剂厂; AgNO₃, AR, 天津市赢达希贵化学试剂厂; RS-33 燃烧催化剂, 粒度 0.9 mm, 邯郸净化设备仪器厂; Changsha 燃烧催化剂, 粒度 0.9 mm, 产地为湖南韶东; Deguo 燃烧催化剂, 粒度 0.9 mm, 南海平洲金陵防护器材厂提供。

收稿日期: 2006-02-27

基金项目: 邯郸第 718 所博士后科研工作站课题基金资助 (5350406-31)

作者简介: 吴树新 (1968-), 男, 博士, 副教授, 主要从事绿色化学和新型催化技术的研究, 0310-7189142, hdwushx@yahoo.com.cn。

1.2 催化剂制备

1.2.1 共沉淀法

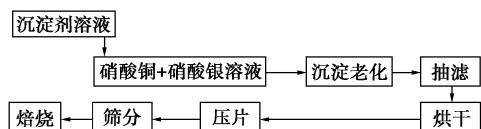


图 1 共沉淀法流程

共沉淀法的流程如图 1 所示。铜银摩尔比为 1 的催化剂制备的具体步骤如下：取 14.5 g 的硝酸银溶于 150 mL 去离子水中，加入 213 mL 0.4 mol/L 硝酸铜溶液，搅拌 0.5 h。搅拌下加入 280 mL 0.5 mol/L 的碳酸钠溶液进行共沉淀。加完后，室温下老化 12 h，抽滤，洗涤 2 次。滤饼在 120℃ 以上烘 18 h 后，粉碎，过 100 目筛。所得粉末在油压机上，5 MPa 压力下成型。成型后的固体粉碎成 10~20 目的颗粒。然后在 250℃ 下焙烧 2.5 h。自然冷却到 120℃，取出置于密封容器中待用。按上述制备步骤，保持铜银比不变，改变沉淀剂种类，可分别得氢氧化钠、碳酸铵沉淀的铜银比为 1 的几种催化剂。改变硝酸银的质量，以碳酸钠为沉淀剂分别得铜银摩尔比为 0.5:1、0.25:1、0.125:1 的催化剂。

1.2.2 分步沉淀法

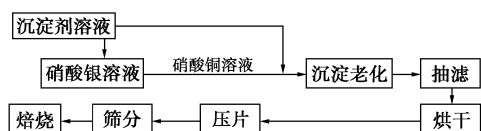


图 2 分步沉淀法流程

分步沉淀法的流程如图 2 所示。铜银摩尔比为 1 的催化剂制备的具体步骤如下：取 14.5 g 的硝酸银溶于 150 mL 去离子水中，加入 85 mL 0.5 mol/L 的碳酸钠溶液，加完后继续搅拌 0.5 h，加入 213 mL 0.4 mol/L 硝酸铜溶液，搅拌 0.5 h。搅拌下加入 170 mL 0.5 mol/L 的碳酸钠溶液进行沉淀。加完后，室温下老化 12 h，抽滤，洗涤 2 次。滤饼在 120℃ 以上烘 18 h 后，粉碎过 100 目筛。所得粉末在油压机上，5 MPa 压力下成型。成型后的固体粉碎成 10~20 目的颗粒。然后在 250℃ 下焙烧 2.5 h。自然冷却到 120℃，取出置于密封容器中待用。

1.3 催化剂的表征

采用日本理学 D/MAX-2038 型 X 射线衍射仪分析催化剂物相结构，辐射源为 $\text{CuK}\alpha$ ，管电流 25 mA，管电压 30 kV，Mn 滤波，衍射仪角度转动速率 $4^\circ/\text{min}$ ，时间常数 $T_c = 2$ ，扫描范围 $20^\circ \sim 80^\circ$ ，走纸速率 10 mm/min。

实验所用的 XPS 装置是 PH I 1600 型能谱仪（美国 Pekin Elmer 公司），配有 PH I-MATLAB 数据处理软件，X 射线源为 $\text{MgK}\alpha$ 线（1 253.6 eV），电压为 15 kV，功率为 250 W，窄扫描通能 23.5 eV。数据采集步长 0.1 eV/步。以本体的污染碳 C 1s 结合能（284.6 eV）为标准，对样品进行核电校正，从而确定样品的结合能。

在 JOEL TEM-100C II 型透射电子显微镜上观察型貌及粒径大小。样品制备用悬浮法：取一定量催化剂颗粒，在玛瑙研钵中磨成粉末。移取少许粉末于小烧杯中，用水作悬浮剂，超声分散，用滴管吸取此悬浮液半滴，滴于覆有支撑膜的样品栅网上，置于白炽灯下干燥备用。

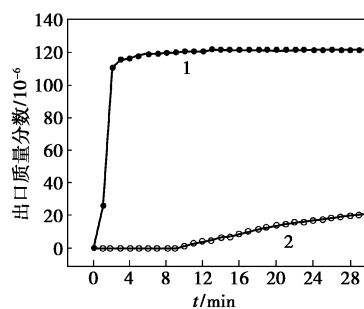
1.4 催化剂评价方法

取 4 mL 催化剂样品，置于反应管中。关闭反应管进气阀，使原料气经湿度显示器后，不经反应管，由放空支路直接进入一氧化碳分析仪。调整原料气浓度为试验浓度。待稳定后，关闭放空支路，打开反应管进口，同时开始计时，记录出口浓度随着时间的变化情况。随着反应时间的延长，出口体积分数逐渐加大，对应催化剂逐渐失活。整个反应过程中，控制反应体系的温度为 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ 。通过湿度控制器调整原料气的湿度为 75%。关闭放空支路，打开反应管进口，同时开始计时，记录出口浓度随时间变化情况。

2 结果与讨论

2.1 活性评价结果

2.1.1 不同沉淀方式

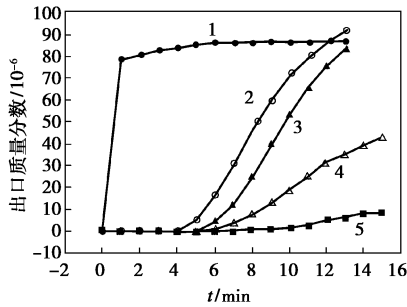


1—分步沉淀；2—共沉淀

图 3 两种沉淀方式所得催化剂活性的比较

图 3 是在相同的铜银摩尔比(1:1)，相同的沉淀剂(Na_2CO_3)条件下，不同沉淀方法所得催化剂上，75%湿度、常温条件下，CO 出口浓度随着时间的变化情况。显然共沉淀方法所得催化剂上，CO 出口浓度增加得更缓慢，说明催化剂活性更高。

2.1.2 不同银铜摩尔比对催化剂活性的影响

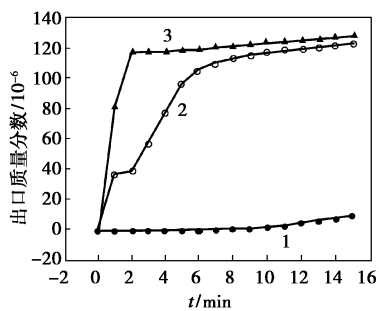


铜银摩尔比:1—Ag₂O;2—0.25:1;3—0.125:1;4—0.5:1;5—1:1

图4 不同银铜摩尔比对催化剂活性的影响

图4是在相同的沉淀剂(Na₂CO₃),不同银铜摩尔比值条件下,采用共沉淀方法所得到的催化剂上,75%湿度、常温条件下,CO出口浓度随时间的变化情况。从图4可看出,较低比值如0.125:1或较高比值如Ag₂O这2种情况下,CO出口浓度随时间的变化曲线都比较陡峭,说明催化剂活性降低得都比较快。而中等比值即银铜摩尔比为1的情况,CO出口浓度随时间的变化曲线最平缓,催化剂活性下降最缓慢,该比值条件下,催化剂活性最高。一般认为Ag₂O是很多氧化反应的催化剂^[6],但在该实验中并没有表现出这一点,而且在Ag-Cu-O体系中,也并非Ag₂O的含量越高活性越好,而是存在一个最佳值。可以认为Ag-Cu-O体系是与Ag₂O作为氧化催化剂根本不同的一种新型催化剂。

2.1.3 不同沉淀剂



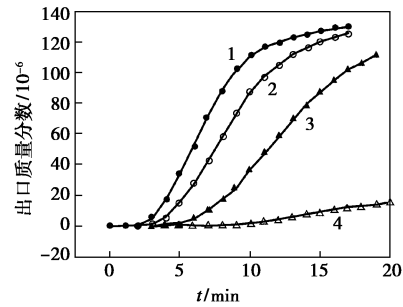
1—Na₂CO₃;2—(NH₄)₂CO₃;3—NaOH

图5 不同沉淀剂对催化剂活性的影响

图5给出了Na₂CO₃、(NH₄)₂CO₃、NaOH 3种沉淀剂的不同对催化剂活性的影响,可看出使用不同沉淀剂,最后所得催化剂上的CO出口浓度随时间变化的规律显著不同。以碳酸钠为沉淀剂所得催化剂上CO出口浓度随时间变化最缓慢,即催化剂活性下降得最慢,3种沉淀剂中,以碳酸钠为沉淀剂所得催化剂活性最好。

通过上述研究可以确定这种新型的常温常湿条件下CO消除催化剂的制备条件为:以碳酸钠为沉淀剂,采用共沉淀法,银铜摩尔比为1:1,沉淀在室温下老化12h、抽滤后滤饼在120℃以上烘干18h、250℃焙烧2.5h。下面提到的这种新型催化剂均按照上述条件制备。

2.1.4 几种催化剂活性的比较



1—changsha;2—RS-33;3—deguo;4—Ag-Cu-O

图6 几种催化剂的活性比较

图6是在25℃、75%湿度条件下2类4种催化剂上,CO出口浓度随时间的变化情况。其中第1类包括deguo、changsha、RS-33,它们均为霍加拉特类型的铜锰型催化剂,另1类为本文研究的银铜型催化剂。可看出在同样反应条件下铜锰型催化剂上CO出口浓度随时间的变化曲线比较陡峭,而在银铜型催化剂上则变化较缓慢,说明这种新型催化剂在同样湿度条件下,表现出更好的活性,具有更优良的抗湿性能。

2.2 催化剂的表征结果

催化剂的XRD谱图中,衍射峰强度很大,峰形完整、尖锐,说明晶粒很大。在这种银铜型催化剂中,主要物相为氧化银,此外还有少量氧化铜和碳酸银。制备过程中,铜银按摩尔比1:1加入,但氧化铜的峰很弱,可能是因为氧化铜在催化剂表面分散得厉害或晶形很不完美。

表1 银铜氧催化剂的XPS结果

表面元素		元素化学状态	
名称	相对含量/%	结合能/eV	元素属性
C1s	40.2	284.60	污染碳
		286.15	催化剂表面吸收空气中的CO ₂ 形成的碳酸盐,或焙烧不完全留下的碳酸盐
		288.31	
O1s	36.9	529.41	晶格氧
		531.07	界面晶格氧
		532.87	羟基氧
Cu2p	14.2	933.38	+2价铜
Ag3d	8.6	368.01	+1价银

表 1 给出了催化剂的 XPS 结果。银为 +1 价,铜为 +2 价,氧种存在晶格氧、界面晶格氧、羟基氧 3 种形式。另外从表中数据,计算表面上铜银摩尔比值为 1.65,要远远大于制备过程中,铜银摩尔比 1。这说明铜组分在催化剂表面有富集的趋势。

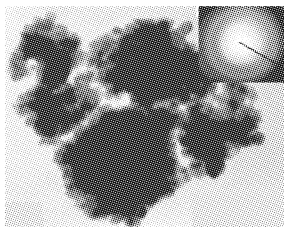


图 7 催化剂的 TEM 结果

图 7 是催化剂的 TEM 结果,可看出催化剂呈球状,颗粒形状分明,晶粒大约 10 ~ 20 nm。选区电子衍射结果只有衍射环,说明催化剂晶粒较细或结晶不完美。

2.3 讨论

XPS 结果表明这种新型的银铜型催化剂中,铜组分有在表面富集的趋势,XRD 结果也显示铜组分晶相峰很微弱,表明铜组分以微晶形式存在。分散到催化剂表面上的铜组分一般被认为是 CO 催化氧化的活性中心^[7]。活性评价结果表明这种银铜催化剂活性变化规律不同于氧化银作为氧化反应的催化剂,因此银铜催化剂中铜组分能够得到较好分散,可能是其表现为高活性的根本原因。与铜锰型催化剂相比,由于银和锰具有不同的电子结构,因此在与铜配伍后得到的 2 种催化剂中电子结构就会根本不同,银铜催化剂在湿度条件下活性更高,表现较高的抗湿性可能源于此。结合前面的研究结果^[5],对于以铜组分为活性位的 Cu-M-O 结构的催化剂,笔者提出如下反应机制:

吸附于活性中心铜离子上被活化的 CO 分子,与界面晶格氧结合以 CO₂ 形式脱除,催化剂表面生

成氧空位,然后低价铜离子上吸附活化 CO 分子,接着催化剂表面氧空位吸附并活化 O₂,催化剂中 2 种离子恢复反应前的价态,最后与附近的氧空位和被活化的 CO 发生反应,生成 CO₂,催化剂复原,整个催化过程完成。

锰离子具有较多的 d 空轨道,使得它可以有多种变价,得以和铜离子配伍,完成催化过程。但在有水蒸气存在的条件下,具有较多的 d 空轨道的锰离子却同时也成为水分子的强吸附中心,并与 CO₂ 反应生成碳酸根埋下了“隐患”。因此铜锰型催化剂虽然在干燥条件下具有较好的活性,但抗湿性很差^[5]。当银离子取代锰与铜离子配伍后,因为银离子没有 d 空轨道,水分子在其上的吸附要远远弱于锰离子的情况,水分子在其上得以积累的可能性比锰离子的情况要小得多,自然与 CO₂ 反应生成碳酸根的机会也小得多。Cu²⁺ 不被覆盖的机会比锰离子情况下多得多,故其抗湿性得到明显增强。

参考文献

- [1] 王东辉,程代云,郝郑平,等. 纳米金催化剂上 CO 低(常)温氧化的研究[J]. 化学进展,2002,14(5):360-363.
- [2] 黄传荣,谭宇新,毛以朝. La-Co-Ce-Pd 催化剂性能的研究[J]. 现代化工,1997,17(12):23-25.
- [3] Fierro G, Morpurgo S, Jacono M L, et al. Preparation, characterization and catalytic activity of Cu-Zn-based manganites obtained from carbonate precursors[J]. Appl Catal A, 1998, 166(2):407-417.
- [4] 杨小毛,罗来涛. 低温一氧化碳催化氧化研究进展[J]. 现代化工,2002,22(8):22-25.
- [5] 吴树新,尹燕华,秦永宁,等. 铜锰型 CO 常温消除催化剂水汽中毒机制的研究[J]. 舰船科学技术,2006,28(2):52-56.
- [6] 钟依均,吴小华. 负载银催化剂的氧化性和 CO 氧化活性[J]. 现代化工,1997,17(2):25-27.
- [7] Skarman B, Grandjean D, Benfield R E, et al. Carbon monoxide oxidation on nanostructured CuO_x/CeO₂ composite particles characterized by HREM, XPS, XAS and High-Energy diffraction[J]. J Catal, 2002, 211: 119-133. ■

2006 国际橡塑展再创新高

“第二十届中国国际塑料橡胶工业展览会”(2006 国际橡塑展)于 4 月 29 日在上海浦东上海新国际博览中心圆满闭幕。展会再创佳绩,获得展商及观众一致好评。

本届展会展出面积 92 000 m²,比上届在广州的展会增长 19.5%,来自 29 个国家或地区的 1 420 名参展商参展,包括奥地利、加拿大、德国、意大利、日本、英国、美国、中国及中国台湾的 9 个国家或地区参展团,参观人数 59 812 人,现场展出超过 1 000 台最新的橡塑机械。

海外观众今年激增至 9 484 名,来自 100 个国家及地

区,占观众总数的 15.9%,较上届增加 19.7%,其中以日本、韩国、中国台湾及其他东南亚国家或地区为主。中国内地观众方面,来自上海的占观众总人数 36.67%,其余华东占 36.98%,华南占 11.09%,华北占 10.56%,东北占 1.51%,华中占 1.34%,西南占 0.98%,西北则占 0.6%。

“2007 国际橡塑展”将于 2007 年 5 月 21—24 日在中国广州琶洲广州国际会议展览中心举行,预期 2007 年展会的总面积将达 10 万 m²。(金波)