

SnO₂-TiO₂ 负载 CuO 催化剂的 CO 氧化催化性能

董国利 杨常玲* 高荫本 陈诵英

(中国科学院山西煤炭化学所煤转化国家重点实验室, 太原 030001 E-mail: iccgw@Public.ty.sx.cn)

摘要 对2种 *n*-型半导体(SnO₂和TiO₂)的复合氧化物负载的氧化铜催化剂的CO氧化催化性能进行了研究. 采用程序升温反应方法, 得到CO转化率随反应温度的变化曲线, CO最低全转化温度越低, 活性越好. 考察了载体的不同制备方法如成胶方法、干燥方法、焙烧温度以及不同SnO₂-TiO₂摩尔比对CO氧化性能的影响; 此外, 还考察了最佳活性组分的含量. 结果表明: 采用反滴方式成胶且在600℃下进行焙烧得到的复合载体的性能较好, 而载体的不同干燥方法对催化剂的活性影响不大; 复合载体中SnO₂-TiO₂摩尔比为40%时负载的CuO催化剂的活性最好. 此外, CuO含量为10%~15%时最佳.

关键词 复合氧化物, CO氧化, CuO催化剂, SnO₂-TiO₂.

The Catalytic Activity of CO Oxidation of CuO Catalyst Supported on SnO₂-TiO₂ Mixed Oxides

Guoli Dong Changling Yang Yinben Gao Songying Chen

(State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry,

Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, China E-mail: iccgw@Public.ty.sx.cn)

Abstract The supported catalysts of CuO over stannic oxide-titania mixed oxides (CuO/SnO₂-TiO₂) have been prepared and tested for carbon monoxide oxidation in mixtures of carbon monoxide and air in feed gases by TPR method. The effects of preparation methods of the support, the mole ratio of stannic oxide and titania in mixed supports, calcination temperature as well as CuO loading upon the catalytic activity of CO oxidation were investigated. The results showed that, among the CuO/SnO₂-TiO₂ catalysts, the most favorable one was prepared with the CuO loading of 10%~15%, and the mole ratio of stannic oxide and titania of 40%. The added SnO₂ have the synergistic ability in TiO₂ support.

Keywords carbon monoxide oxidation, CuO, titania-based mixed oxide, stannic oxide.

关于TiO₂或SnO₂载体负载的Pt, Pd等贵金属用于CO氧化反应的研究, 已有不少报道^[1~3], 有些是很好的CO低温氧化催化剂^[2, 3]. 而有关负载的过渡金属氧化物催化剂的CO氧化催化性能的研究却报道很少^[4], 特别是关于SnO₂和TiO₂的复合载体负载型催化剂的CO氧化反应鲜见报道. 本研究采用SnO₂-TiO₂复合氧化物为载体, 以湿浸渍法制备了CuO负载型催化剂. 考察了不同SnO₂和TiO₂的摩尔比, 不同制备方法, 不同焙烧温度和不同活性组分含量对CO氧化催化性能的影响, 并与相应的单一载体负载的CuO催化剂作一比较.

1 实验

1.1 催化剂制备

SnO₂-TiO₂复合载体采用溶胶-凝胶过程制备. 按一定Sn-Ti摩尔比分别取适量的TiCl₄, SnCl₄在定量水中水解后, 再混合均匀. 采用正滴或反滴的方式滴加浓氨水或将混合溶液滴加到稀释的氨水中, 调节溶液的pH值为10.0(pHS-25型酸度计). 然后经陈化, 水洗, 抽干得到水凝胶. 将一部分水凝胶在110℃下干

* 太原工业大学
董国利: 女, 28岁, 博士研究生
收稿日期: 1998-11-16

燥 24h, 再在 500 °C 下马弗炉中焙烧 3h, 得备用的 $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ 复合氧化物水凝胶载体; 将另一部分水凝胶进行醇交换后, 抽干得到醇凝胶, 取一部分在 110 °C 下干燥 24h, 再在 500 °C 下马弗炉中焙烧 3h, 得备用的 $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ 复合氧化物醇凝胶载体. 将剩余一部分醇凝胶移入高压釜中, 加入乙醇介质进行超临界干燥, 以 3 °C/min 的升温速率升至 260 °C, 8.0 MPa 下恒温恒压 30min 后, 缓慢释放乙醇流体后, 用氮气吹扫残余的流体并冷却至室温, 启釜即得 $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ 复合氧化物气凝胶原粉, 将该粉在 500 °C 下马弗炉中焙烧 3h 后, 即得备用的气凝胶载体. 将上述各种备用载体经压片、筛分, 取 40~60 目载体颗粒, 采用等体积浸渍法将这些载体浸渍在一定浓度的硝酸铜水溶液中. 静置 48h 后, 红外灯下烘干, 在马弗炉中 500 °C 下焙烧 3h, 即得 $\text{CuO}/\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ 催化剂.

1.2 催化剂活性评价

CO 氧化活性评价是在连续流动的微反装置上进行, 采用 SP-2305 型气相色谱仪分析反应前后 CO 、 CO_2 的浓度, 氢焰 (FID) 为检测器, 色谱柱为碳分子筛, 柱后与内装 Ni 催化剂的甲烷转化器相连. 催化剂用量为 $0.2 \pm 0.0003\text{g}$, 粒径为 40~60 目, 原料气组成 CO 体积分数为 0.57%, O_2 体积分数为 1.4%, N_2 为平衡气. 质量流量计控制 CO 和空气的流速, 空速为 $4 \times 10^4\text{h}^{-1}$, PTC-1 智能程序控温仪控制反应温度, 催化剂不经过预处理. 进行 CO 氧化反应时, 2% CO/N_2 和空气以 $100\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$ 总流速 ($\text{CO}:\text{Air}=1:4$) 进入反应器, 温度从室温以 1 °C/min 的速率升温, 每隔一定温度气相色谱在线分析尾气组成.

2 结果与讨论

2.1 不同比例的 $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ 复合氧化物载体的 CO 氧化催化性能

对于 CO 氧化, TiO_2 几乎是没有任何催化活性的, 本实验结果与文献 [5] 相一致. 在所考察的温度范围 (25~600 °C) 内, TiO_2 无催化能力. 但是与之不同的是作为 n -型半导体的 SnO_2 , 对于

这个反应在 150 °C 下就有活性^[6]. 对于 $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ 复合氧化物, 由于 SnO_2 的掺入, 因而也表现出 CO 氧化催化活性, 见图 1. 而且随着 SnO_2 含量的增加, 催化氧化 CO 的能力提高, CO 的转化率提高.

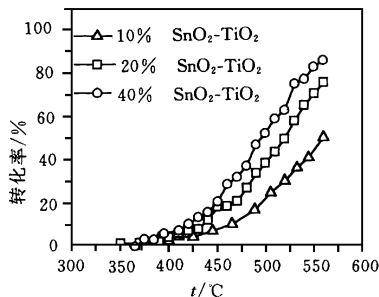


图 1 不同载体的 CO 氧化催化性能

2.2 载体制备方法的影响

(1) 成胶时不同滴加方式的影响 采用正滴和反滴方式制备的 $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ 复合氧化物, 考察了浸渍活性组分后得到的催化剂的 CO 催化氧化性能, 结果如图 2 所示. 从图 2 可以看出, 采用反滴方式制备的复合载体, 其催化活性明显优于正滴加制备得到的氧化物载体.

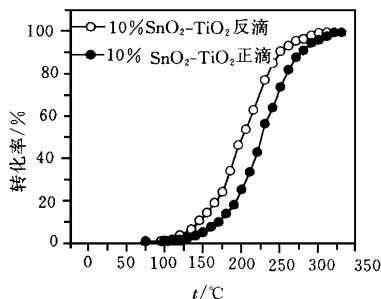


图 2 载体的不同成胶方式对 15% CuO 催化剂的 CO 氧化催化性能的影响

一般认为采用正序滴定, OH^- 是随着氨水滴入量的不断增多, 在强烈搅拌作用下扩散至整个体系中. 而且各种氢氧化物沉淀的 pH 值又不相同, 因此, 生成的 $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ 复合氧化物中 SnO_2 和 TiO_2 之间, 由于成胶时间、成胶速度的不同而不能很好地匹配, 生成的复合氧化物中各组分间搭配不均匀, 因而 SnO_2 对 TiO_2 的调变能力就较差; 反之, 采用反序滴定, 滴入的每滴溶液都被大量的 OH^- 包围, 又由于

强烈的搅拌作用使其分散得很均匀. 因而复合氧化物中的各组分可以同时沉淀, 形成很细且均匀的复合氧化物. 因此, 调变能力较强, 催化活性较高.

(2) 不同干燥方法的影响 图 3、图 4 分别给出了 2 组不同方法制备、不同摩尔比的 $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ 复合氧化物负载 CuO 催化剂的 CO 氧化催化性能. 从图中可以看出, 对于相同摩尔比的 $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ 复合氧化物, 采用不同干燥方法制备得到的复合氧化物的 CO 催化氧化能力相近. 采用不同干燥方法得到的复合氧化物, 其结构性质由于干燥方法的不同而不同. 一般认为, 由于水的表面张力比乙醇的要大, 因而在干燥过程中, 所产生的各种破坏力, 如渗透和膨胀力, 特别是毛细管力造成的大孔和小孔的塌陷以及对凝胶网络结构的破坏都比乙醇大. 因而得到的干凝胶中, 无论是颗粒的比表面积还是孔体积, 水凝胶都小于醇凝胶. 而采用超临界流体干燥法制备的气凝胶, 由于在干燥过程中, 避免了各种气-液界面的存在, 消除了各种表面张力, 因而得到的粉体比表面积和孔体积都最大. 可见, 对于 CO 氧化这个反应, 载体的结构性质影响不大, 为一结构不敏感反应.

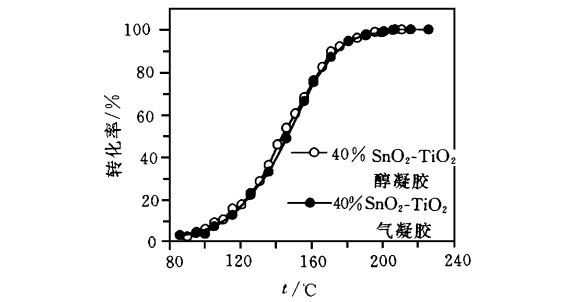


图 3 不同载体对 15% CuO 催化剂的 CO 氧化催化性能的影响

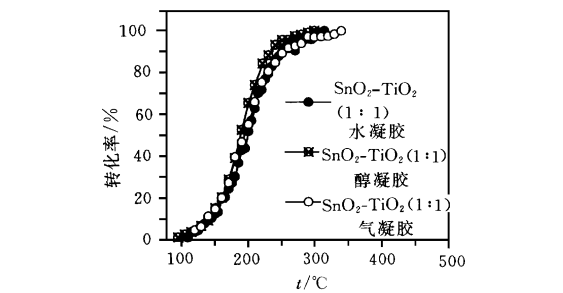


图 4 不同载体对 15% CuO 催化剂的 CO 氧化催化性能的影响

2.3 活性组分含量的影响

图 5、图 6 分别为 2 种方法制备的复合载体浸渍不同含量的活性组分后, 其 CO 氧化催化性能. 从图中可见, 活性组分含量为 10% (摩尔比) 时, 催化活性较高, 当进一步增加活性组分含量为 15% 时, 对 CO 氧化的催化能力已无明显的改善. 因而笔者认为, 活性组分含量为 10% 左右时, 可能已将近理论单分子层, 这时活性组分能够均匀地分散在载体表面上, 进一步增加活性组分含量, 多余的 CuO 聚集形成晶相 CuO , 而晶相 CuO 对于 CO 氧化反应是无催化作用的.

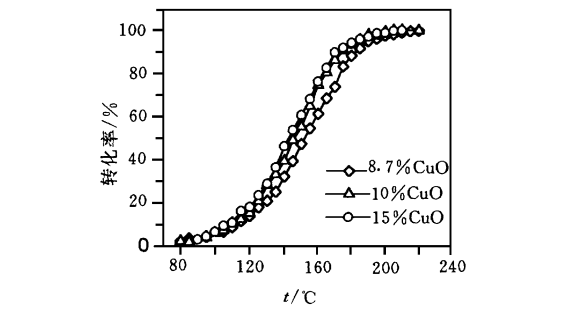


图 5 CuO 含量对 20% $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ 醇凝胶负载的催化剂的 CO 氧化催化性能的影响

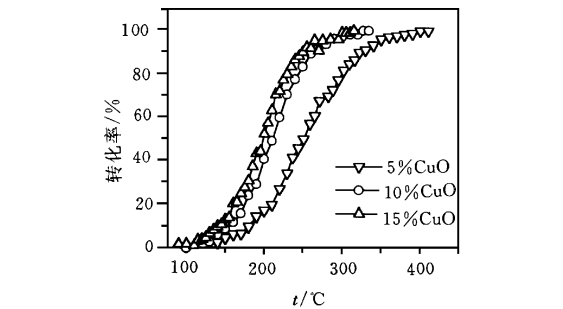


图 6 CuO 含量对 $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ (1:1) 气凝胶负载的催化剂的 CO 氧化催化性能的影响

2.4 载体焙烧温度的影响

将 40% $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ 复合氧化物分别在 500, 600 下空气中焙烧 3h 后, 浸渍活性组分, 经陈化、干燥, 再在 500 下焙烧 3h, 考察其 CO 氧化催化能力, 如图 7 所示. 发现在 600 下焙烧 $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ 复合氧化物载体, 得到的催化剂的催化活性好. 陆凡* 在对于超细 SnO_2 粉

* 陆凡. 中国科学院山西煤炭化学研究所博士论文. 1996, 54

体的 XPS 研究中证实了 600 °C 下焙烧的粉体表面晶格氧锡比最大,而在其它温度焙烧的粉体,表面的氧锡比值均低于粉体在 600 °C 下焙烧时的表面氧锡比值.一般认为,在金属氧化物催化剂上,CO 氧化按氧化-还原机理进行,催化剂表面的晶格氧直接参与反应,与优先吸附于催化剂表面上的 CO 分子发生反应.因此可以认为,表面的晶格氧越多,越有利于反应的进行.

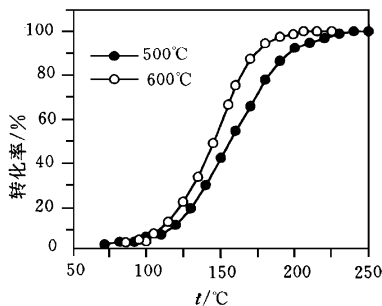


图7 载体的不同焙烧温度对 15% CuO 催化剂的 CO 氧化催化性能的影响

2.5 不同 SnO₂-TiO₂ 比对催化活性的影响

考察了 SnO₂-TiO₂ 比对 CO 催化氧化反应的影响,如图 8 所示.并与单一载体负载相应组分的催化剂的催化性能作了比较.从图 8 可看到,CuO/SnO₂ 催化剂与 CuO/TiO₂ 催化剂相比,前者 CO 氧化反应的催化能力较差.虽然 SnO₂ 载体本身有一定的催化氧化能力,当它负载 CuO 催化剂后,活性有了提高,然而远不如 CuO/TiO₂ 催化剂. TiO₂ 载体本身对于 CO 氧化反应是无催化作用的,但当它负载 CuO 后,其活性大大提高,这可能与活性组分和载体间发生的相互作用有关.众所周知,当 TiO₂ 载体负载贵金属后,容易发生 SMSI 效应,其后人们发现一些金属氧化物负载在 TiO₂ 上,也表现出了不寻常的行为.因此可以认为活性组分 CuO 与 TiO₂ 载体发生了相互作用.当添加不同含量 SnO₂,对催化剂有不同程度的调变作用.随着 SnO₂ 含量的增加,CO 催化氧化能力逐渐提高,但当进一步提高 SnO₂ 含量时(Sn/Ti=1),则又降低了催化能力.可见,添加一定量 SnO₂ 对 TiO₂ 载体有一定的调变作用,SnO₂ 和 TiO₂ 之间有一最佳比值,超过了这一比值,

SnO₂ 的加入又抑制了对这个反应的催化能力.

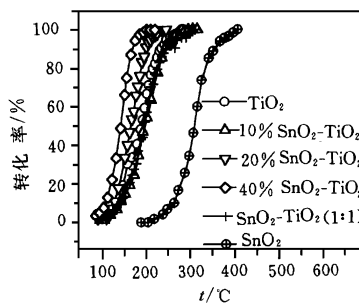


图8 不同 SnO₂-TiO₂ 摩尔比对 15% CuO 催化剂的 CO 氧化催化性能的影响

3 结论

- (1) 添加一定量 SnO₂ 对 TiO₂ 载体有调变作用,SnO₂ 和 TiO₂ 之间有一最佳比值.
- (2) 采用不同干燥方法制备的载体得到的催化剂,对 CO 催化氧化无明显影响,为一结构不敏感反应.
- (3) 采用反序滴加方式制备的复合载体组分间分散得更均匀,对 CO 氧化反应有促进作用.
- (4) 活性组分含量最佳范围应在 10% 左右.
- (5) SnO₂-TiO₂ 复合载体最佳焙烧温度为 600 °C.

参 考 文 献

- 1 Kochubey D I, Pavlova S N, Novgorodov B N et al. The influence of support on the low-temperature Activity of Pd in the Reaction. J. Catal., 1996, **161**: 500 ~ 523
- 2 Stark D S, Crocker A and Steward G J. A sealed 100-HZ carbon dioxide TEA laser using high carbon dioxide concentrations and ambient-temperature catalysts. J. Phys. E: Sci. Instrum., 1983, **16**(2): 158 ~ 161
- 3 Stark D S and Harris M R. Catalyzed recombination of carbon monoxide TEA laser gases at temperatures down to -27 °C. J. Phys. E: Sci. Instrum., 1983, **16**(6): 492 ~ 496
- 4 Per-Olof Larson, Arne Andersson et al. Combustion of CO and Toluene; Characterisation of Copper oxide supported Cobalt, Iron and Manganese oxide. J. Catal., 1996, **163**: 279 ~ 293
- 5 Sengupta G, RN Chatterjee et al. Role of oxygen vacancies in water vapor chemisorption and CO oxidation on titania. J. Colloid and Interface Science, 1995, **170**: 215 ~ 219
- 6 Fuller M J and Warwick M E. The catalytic oxidation of carbon monoxide on Tin(IV) oxide. J. Catal., 1973, **29**: 441 ~ 450