

低负载量 Pd/CeO₂/γ-Al₂O₃ 催化剂用于低温催化氧化 VOCs

李思汉, 张超, 吴辰亮, 张荷丰, 严新焕

(浙江工业大学 化学工程学院, 绿色化学合成技术国家重点实验室培育基地, 杭州 310014)

摘要: 采用直接吸附法制备了 Pd 负载量为 0.03% (质量分数) 的 Pd/γ-Al₂O₃ 和 Pd/CeO₂/γ-Al₂O₃ 催化剂, 并用于评价 VOCs 的催化氧化性能。通过 X 射线衍射(XRD)、N₂ 吸附-脱附(BET)、透射电子显微镜(TEM)、X 射线光电子能谱(XPS)、氢气程序升温还原(H₂-TPR)等对催化剂的结构和表面性能进行了表征。结果表明, 在 VOCs 体积分数为 0.1%, 空速(GHSV)为 18000 mL/(g·h)条件下, Pd/CeO₂/γ-Al₂O₃ 催化剂上甲苯、丙酮和乙酸乙酯实现 98% 转化率的温度分别为 205、220 和 275 °C, 比 Pd/γ-Al₂O₃ 分别降低了 15、15 和 20 °C, 而且即使在较高的气体空速下, Pd/CeO₂/γ-Al₂O₃ 催化剂仍能展现出优异的催化氧化性能, 且具有很好的稳定性和选择性。氧化铈的加入对材料的物理化学性质和催化活性有一定的影响, 其中 Pd/CeO₂/γ-Al₂O₃ 含有 Ce³⁺ 和高含量的 PdO, 活性物种主要以 PdO 形式均匀地分散在载体 γ-Al₂O₃ 表面。另外, PdO 与非化学计量的 CeO₂ 之间的金属-载体相互作用增强了 Pd/CeO₂/γ-Al₂O₃ 催化氧化性能。

关键词: Pd/CeO₂/γ-Al₂O₃; 铈; 甲苯; 挥发性有机物; 催化氧化

中图分类号: O614; O621 文献标识码: A

Pd/CeO₂/γ-Al₂O₃ Catalyst with Low Loading for Catalytic Oxidation of VOCs

LI Si-Han, ZHANG Chao, WU Chen-Liang, ZHANG He-Feng, YAN Xin-Huan

(State Key Laboratory Breeding Base of Green Chemistry-Synthesis Technology, College of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

Abstract: The Pd/γ-Al₂O₃ and Pd/CeO₂/γ-Al₂O₃ catalysts with 0.03wt% Pd loading were successfully synthesized via simple direct-adsorption method, and evaluated for the oxidation of volatile organic compounds (VOCs). The morphology, structure, and surface properties of the synthesized samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), N₂ adsorption-desorption (BET method), transmission electron microscopy (TEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), temperature-programmed reduction of H₂ (H₂-TPR). The temperatures for conversion of 98% toluene, acetone and ethyl acetate over the Pd/CeO₂/γ-Al₂O₃ catalyst were 205, 220 and 275 °C under the conditions of VOCs volume fraction at 0.1% and gas hourly space velocity (GHSV) at 18000 mL/(g·h), respectively, which were 15, 15 and 20 °C lower than that of Pd/γ-Al₂O₃ catalyst. The Pd/CeO₂/γ-Al₂O₃ exhibited outstanding catalytic activity, stability and selectivity even at high gas hourly space velocity. The results indicated the addition of ceria to alumina influenced the physico-chemical properties of the materials and their catalytic activities. It also revealed that Pd/CeO₂/γ-Al₂O₃ possessed Ce³⁺ and high content of PdO, and the main active PdO species were well-dispersed on the surface of the γ-Al₂O₃ support. In addition, the strong metal-support interaction between PdO and non-stoichiometric cerium oxides enhanced catalytic performance of the Pd/CeO₂/γ-Al₂O₃ for oxidation of VOCs.

Key words: Pd/CeO₂/γ-Al₂O₃; cerium; toluene; volatile organic compounds (VOCs); catalytic oxidation

收稿日期: 2018-11-08; 收到修改稿日期: 2019-01-07

基金项目: 国家重点研发计划(2017YFC0210900); 浙江省科技计划项目(2016C31104)

National Key Research and Development Program of China (2017YFC0210900); Science and Technology Project of Zhejiang Province (2016C31104)

作者简介: 李思汉(1992-), 男, 硕士研究生. E-mail: 928490842@qq.com

通讯作者: 严新焕, 教授. E-mail: xhyan@zjut.edu.cn

挥发性有机化合物(VOCs)是环境污染的主要组成部分,主要包括工业源、交通源、生活源和农业源等四大类,并且它还是可吸入颗粒物(PM)、臭氧和光化学烟雾形成的前驱体,其毒性、致突变性和致畸性,对环境和人类健康构成了极大的威胁^[1-2],因此如何去除 VOCs 已经成为人们研究的重点和热点。目前治理 VOCs 的技术^[3]主要有吸附法、吸收法、生物降解法、脉冲电晕法、膜分离法、催化氧化法等,其中催化氧化去除 VOCs 是最有效、最常用的方法之一,它是一种高效、廉价、绿色的化学降解工艺,具有反应速度快,操作温度低,适用范围广和无二次污染等优点。

目前用于去除 VOCs 的催化剂主要分为两类:贵金属催化剂^[4-5]和金属氧化物催化剂^[6-7]。与金属氧化物催化剂相比,贵金属催化剂通常表现出更优异的催化活性、选择性和稳定性,尤其是钯基催化剂,它在 VOCs 催化氧化领域具有较高的催化活性、抗烧结性能和成本相对较低等优点,从而引起了广泛关注^[8]。一般来说,制备方法是影响催化剂催化活性的重要因素之一,常用的制备方法有浸渍法^[9-10]和沉积-沉淀法^[11-12]等,但这些传统方法制备的 Pd 纳米粒子容易发生团聚,分散不均;颗粒的大小、形状和分布难以控制,得到的催化剂活性、稳定性和选择性均较差,因此需开发出简单和绿色的制备方法。文献^[13]首先制备金属纳米颗粒,然后通过直接吸附法将其吸附在载体上制备负载型催化剂,与传统方法相比,该方法可以有效地控制金属颗粒的粒径和晶体结构,而且可以减少载体对催化性能的影响,调节活性组分在载体上的分散度^[14]。

众所周知,二氧化铈具有优异的氧化还原性能和储氧能力^[15],这有助于提高氧化铈的催化性能。事实上,氧化铈的氧化还原特性会促使氧空位的产生,从而使其具有较高的储氧能力,有助于提高载体的耐热性、负载贵金属的分散性并减少催化剂表面结焦。另外,氧化铈具有储存和释放氧的能力,可以提供晶格氧,防止贵金属的烧结。在另一种金属氧化物(如 Al_2O_3)中加入铈可以提高金属氧化物的催化活性^[16]。Ramírez-lópez 等^[17]认为 Pd/CeO₂-Al₂O₃ 催化剂中的氧化铈有利于形成金属钯颗粒,这是甲烷活化所必需的。Hosseini 等^[18]发现氧化铈提高了 Pd/Al₂O₃-斜发沸石-CeO₂ 催化剂在甲苯氧化中的稳定性和催化活性。上述研究结果表明,加入 CeO₂ 对材料的物理化学性质有一定的影响,同时提高了材料的催化活性。

在前期研究的基础上^[19],本工作采用直接吸附法将 Pd 纳米颗粒负载于 Al₂O₃ 和 CeO₂/ γ -Al₂O₃ 载体上,

成功制备了低负载量的 Pd/ γ -Al₂O₃ 和 Pd/CeO₂/ γ -Al₂O₃ 组合型催化剂,并将其用于催化氧化甲苯,研究了 Pd/CeO₂/ γ -Al₂O₃ 催化剂各种物理特性和对 VOCs 的催化氧化性能,并探究引入 Ce 对 Pd 催化剂的影响。

1 实验方法

1.1 催化剂的制备

1.1.1 金属前驱体 Pd₂(dba)₃ 的制备

根据文献^[20]合成了有机金属前驱体 Pd₂(dba)₃:将 9.8 mmol (2.3 g) 二亚苄基丙酮(dba), 23.8 mmol (1.95 g) CH₃COONa 和 75 mL 无水甲醇分别加入到 100 mL 圆底烧瓶中, 50 °C 搅拌溶解, 随后将 2.96 mmol (0.53 g) PdCl₂ 加入到上述溶液中, 40 °C 搅拌反应 4 h, 冷却至 0 °C, 得到紫色沉淀, 抽滤, 用 15 mL 去离子水洗 2 次后, 用 10 mL 丙酮水洗 3 次, 干燥, 即得到深紫色的 Pd₂(dba)₃。

1.1.2 Pd/ γ -Al₂O₃ 催化剂的制备

将 0.47 mmol (0.43 g, 其中含 Pd 0.10 g) 的 Pd₂(dba)₃ 溶解于 100 mL 碳酸丙二醇酯(PC)中, 放入 250 mL 电动磁力搅拌釜中, 充入氢气至 4 MPa 后于 40 °C 下搅拌反应 3 h, 即获得质量浓度为 1.0 g/L 的 Pd 纳米溶液。将 1 g γ -Al₂O₃ 载体加入到一定量的上述溶液中, 搅拌浸渍 24 h, 过滤干燥后, 在 450 °C 下煅烧 2 h, 即得负载量为 0.03%(质量分数, 下同)的 Pd/ γ -Al₂O₃ 催化剂。

1.1.3 Pd/CeO₂/ γ -Al₂O₃ 催化剂的制备

通过两步法制备具有 0.03wt% 的 Pd 负载量和 2wt% 的 Ce 负载量 Pd/CeO₂/ γ -Al₂O₃ 催化剂: 首先采用湿法浸渍制备 CeO₂/ γ -Al₂O₃, 将 0.062 g Ce(NO₃)₃·6H₂O 充分溶解在去离子水中后向溶液中加入 γ -Al₂O₃, 吸附完全后将样品在 60 °C 下干燥, 再在 450 °C 下煅烧 3 h; 然后采用与制备 Pd/ γ -Al₂O₃ 相同的步骤将 Pd 纳米颗粒沉积在 CeO₂/ γ -Al₂O₃ 上, 得到 Pd/CeO₂/ γ -Al₂O₃ 催化剂。

1.2 催化剂的表征

采用工作电压为 60 kV 的 JEOL JEM-1200EX 透射电子显微镜观察纳米颗粒的大小和分布。采用 Rigaku D/Max-2500/PC 型的 X 射线衍射仪测试催化剂的晶体结构, 使用 Cu K α 衍射线, 工作电压为 40 kV, 电流为 100 mA, 扫描范围为 20°~80°。采用日本岛津 Kratos AXIS Ultra DLD 型 X 射线光电子能谱仪测试催化剂表面的元素成分、价态和相对含量。采用 Autochem 3010E 型化学吸附仪检测催化剂的还原性能。在 Micromeritics ASAP 2010 型物理吸附

仪上测催化剂的比表面积和孔结构等参数。

1.3 催化剂的评价

在常规固定床反应器中对催化剂的反应活性进行评价, 取用 0.5 g 催化剂置于反应管的中部, 采用 0 °C 鼓泡法将甲苯饱和蒸汽引入反应管, 通过调节质量流量计, 控制空气流速(Gas Hourly Space Velocity, GHSV)在 18000~54000 mL/(g·h), 调节流量计使甲苯浓度控制在 0.1%(体积分数)。采用火焰离子化检测器(FID)和热导检测器(TCD)的气相色谱(Fuli, GC 9790)仪对尾气中的甲苯和二氧化碳产物的浓度进行在线测量, 测定不同温度下 VOCs 的转化率和 CO₂ 的选择性, 并将 VOCs 实现 98%转化率时的温度记为 T₉₈。

2 结果与讨论

2.1 催化性能

在甲苯体积分数为 0.1%, 空速为 18000 mL/(g·h) 条件下, Pd/ γ -Al₂O₃, Pd/CeO₂/ γ -Al₂O₃ 和 CeO₂/ γ -Al₂O₃ 催化剂上甲苯、丙酮和乙酸乙酯的转化率随温度的变化关系如图 1。Pd/CeO₂/ γ -Al₂O₃ 催化剂催化氧化甲苯、丙酮和乙酸乙酯的活性高于 Pd/ γ -Al₂O₃ 和 CeO₂/ γ -Al₂O₃, 其中 Pd/CeO₂/ γ -Al₂O₃ 催化氧化甲苯、丙酮和乙酸乙酯的 T₉₈ 分别为 205、220 和 275 °C, 比 Pd/ γ -Al₂O₃ (220、235 和 295 °C) 的 T₉₈ 分别降低了 15、15 和 20 °C, 比 CeO₂/ γ -Al₂O₃ (265、285 和 360 °C) 的 T₉₈ 分别降低 60、65 和 90 °C。结果表明, 加入 Ce 改性之后, Pd/CeO₂/ γ -Al₂O₃ 催化剂比 Pd/ γ -Al₂O₃ 具有更高的催化活性。此外, 催化剂催化氧化三种 VOCs 的活性顺序为: 甲苯>丙酮>乙酸乙酯, 表明 PdO 物种在甲苯的催化氧化中起到了关键作用^[21]。对比三种催化剂的催化效果也表明 PdO 和 CeO₂ 之间存在强烈的协同作用, 而不仅仅是 PdO 和 CeO₂ 的单独作用。

为了研究空速对 Pd/CeO₂/ γ -Al₂O₃ 上催化氧化甲苯的影响, 在各种空速下对甲苯进行了催化氧化实验, 结果如图 2 所示, 空速增大对 Pd/CeO₂/ γ -Al₂O₃ 的催化活性产生了负影响, 甲苯和催化剂接触的时间缩短, 使其不能充分氧化, 从而降低了催化活性。当 GHSV 为 18000 mL/(g·h) 时, Pd/CeO₂/ γ -Al₂O₃ 的 T₉₈ 值为 205 °C, 而在 GHSV 为 36000 和 54000 mL/(g·h) 时, T₉₈ 值为 220 和 235 °C, 表明 Pd/CeO₂/ γ -Al₂O₃ 在较宽的空速范围内具有较高的催化活性。

为了进一步研究 Pd/CeO₂/ γ -Al₂O₃ 催化剂的稳定性和 CO₂ 选择性, 在 205 °C, 空速为 18000 mL/(g·h), 甲苯体积分数为 0.1% 的条件下进行了活性稳定性

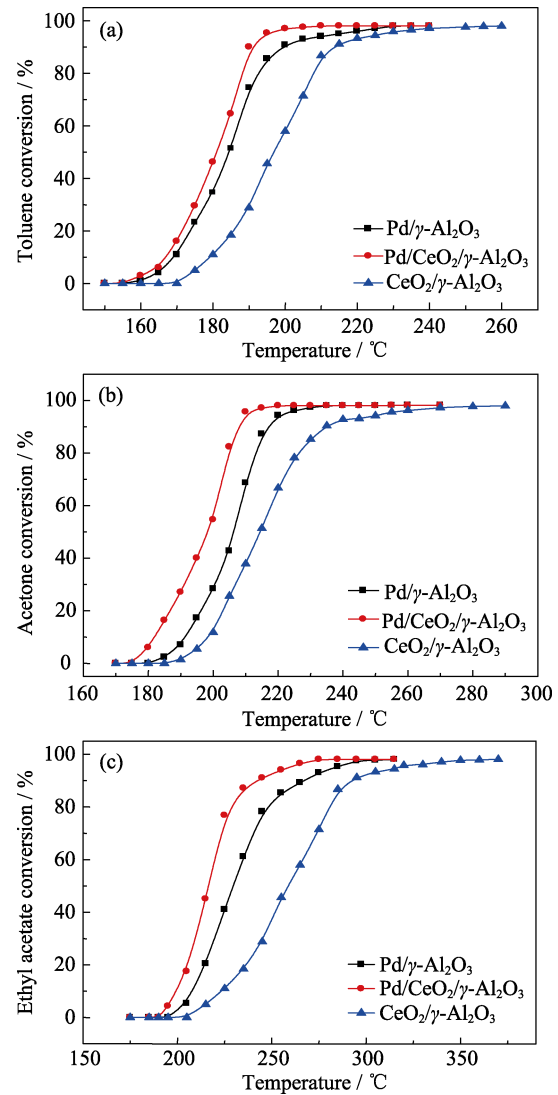


图 1 Pd/ γ -Al₂O₃ 和 Pd/CeO₂/ γ -Al₂O₃ 催化剂催化氧化(a)甲苯, (b)丙酮和(c)乙酸乙酯

Fig. 1 Catalytic oxidation of VOCs(a) toluene, (b) acetone, (c) ethyl acetate over Pd/ γ -Al₂O₃ and Pd/CeO₂/ γ -Al₂O₃

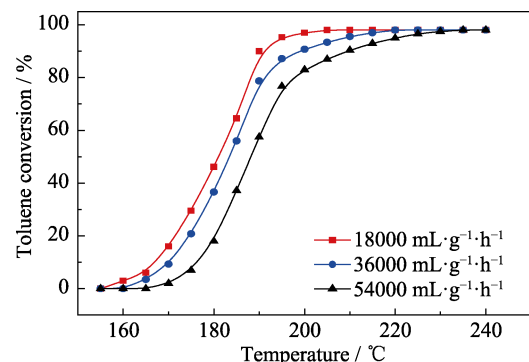


图 2 不同空速下 Pd/CeO₂/ γ -Al₂O₃ 催化氧化甲苯的研究
Fig. 2 Catalytic oxidation of toluene over Pd/CeO₂/ γ -Al₂O₃ at various GHSVs

试验, 结果如图 3 所示。在反应过程中, 仅检测到 CO₂ 和 H₂O, 并未检测到 CO 或小的有机分子。在 0~50 h 内, Pd/CeO₂/ γ -Al₂O₃ 对 CO₂ 的选择性为 100%, 甲苯

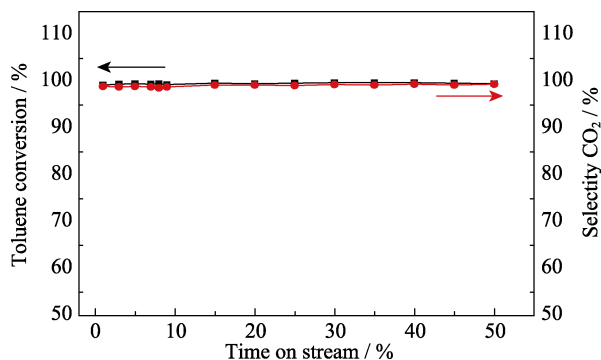


图3 Pd/CeO₂/γ-Al₂O₃对甲苯氧化的稳定性和对CO₂选择性试验

Fig. 3 Stability tests for toluene oxidation with time-on-stream over Pd/CeO₂/γ-Al₂O₃

转化率在98%以上,表明Pd/CeO₂/γ-Al₂O₃具有较高的催化活性,稳定性和选择性。

水存在于大多数化学反应中,本实验研究了水蒸气对催化剂的影响,结果如图4所示。当加入5.0vol%的水蒸气时,甲苯转化率瞬间降低,这表明水分子对催化反应产生负影响。当水蒸气被切断时,甲苯的转化率恢复到其原始水平,表明催化剂活性的降低可能是由于催化剂表面上的H₂O和氧气存在竞争吸附^[22]。根据文献[23-24],水分子可以通过准平衡吸附-解吸步骤阻断活性Pd或PdO位置。当通入H₂O时,水蒸气会与活性氧反应形成高浓度的OH*并分散在催化剂表面,然后与不饱和的Pd和PdO位点反应形成无活性的Pd-氢氧化物,降低催化剂的活性。当切断水的供应时,Pd-氢氧化物化合物又分解成活性Pd和PdO位点,从而恢复催化剂的催化活性。

2.2 催化剂的物理结构参数

表1为Al₂O₃、Pd/Al₂O₃和Pd/CeO₂/Al₂O₃三种

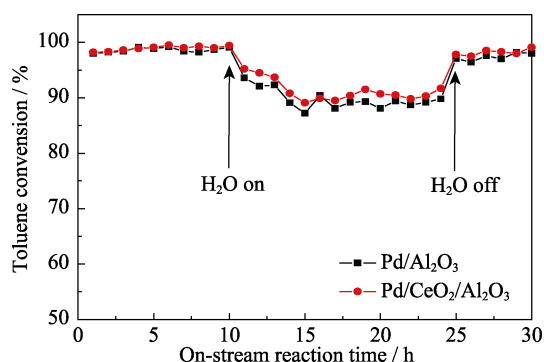


图4 水蒸气对Pd/Al₂O₃和Pd/Ce₂O/Al₂O₃两种催化剂的催化活性的影响

Fig. 4 Effect of water vapor on toluene conversion over the Pd/Al₂O₃ and Pd/Ce₂O/Al₂O₃ catalyst under the conditions of toluene concentration = 1×10⁻³, water vapor concentration = 5.0vol% and GHSV = 18000 mL/(g·h)

表1 为Al₂O₃、Pd/Al₂O₃和Pd/CeO₂/Al₂O₃三种样品的物理结构参数

Table 1 Physical structure parameters of Al₂O₃, Pd/Al₂O₃ and Pd/CeO₂/Al₂O₃

Sample	Surface area / (m ² ·g ⁻¹)	Pore size/nm	Pore volume / (cm ³ ·g ⁻¹)
γ-Al ₂ O ₃	357	5.13	0.53
Pd/γ-Al ₂ O ₃	345	5.07	0.52
Pd/CeO ₂ /γ-Al ₂ O ₃	339	5.02	0.49

样品的物理结构参数。与γ-Al₂O₃相比,Pd/γ-Al₂O₃的比表面积略有下降,但孔体积变化不大。引入Ce后,Pd/CeO₂/γ-Al₂O₃的孔结构参数进一步降低,这可能是由于在γ-Al₂O₃表面形成的部分CeO₂堵塞其孔道所致^[25],但Pd/CeO₂/γ-Al₂O₃催化剂仍表现出优异的催化性能,这可能是在Pd/CeO₂/γ-Al₂O₃制备过程中,碳酸丙二醇酯(PC)作为分散剂和稳定剂^[26]使纳米粒子高度分散于载体表面,另外Pd(PdO)和CeO₂之间可能存在较强的协同作用,从而增强了催化剂的活性。

图5显示了γ-Al₂O₃、Pd/γ-Al₂O₃和Pd/CeO₂/γ-Al₂O₃的XRD图谱。Pd/γ-Al₂O₃只在2θ=37.7°、45.9°和66.9°(PDF 79-1558)出现γ-Al₂O₃的特征衍射峰;加入Ce改性后得到的Pd/CeO₂/γ-Al₂O₃的γ-Al₂O₃的特征衍射峰强度明显减弱,而在2θ=28.5°、33.1°、47.5°、56.3°、59.1°和69.4°(PDF 89-8436)出现很强的CeO₂的特征衍射峰,表明引入Ce削弱了γ-Al₂O₃的衍射峰,这可能是因为氧化铈破坏了γ-Al₂O₃的结构^[15]。PdO在2θ=33.5°、33.8°、54.7°(PDF 41-1107)衍射峰和Pd在2θ=40.2°、46.8°、68.3°(PDF 87-0639)衍射峰在Pd/γ-Al₂O₃和Pd/CeO₂/γ-Al₂O₃两种催化剂中均未被检测到,说明纳米粒子均匀地分散在载体上或者Pd的负载量低于XRD的检测下限使XRD无法检测到^[27]。

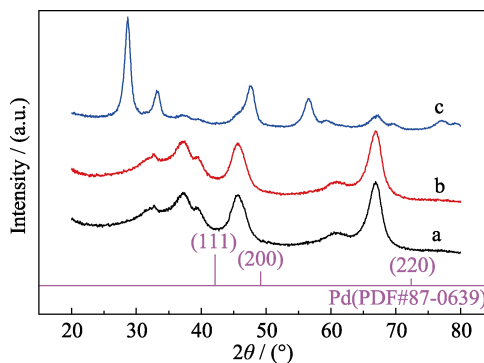


图5 (a)γ-Al₂O₃, (b)Pd/γ-Al₂O₃, (c)Pd/CeO₂/γ-Al₂O₃样品的XRD图谱

Fig. 5 XRD patterns of (a) γ-Al₂O₃, (b) Pd/γ-Al₂O₃ and (c) Pd/CeO₂/γ-Al₂O₃

图 6 显示了 Pd/γ-Al₂O₃ 和 Pd/CeO₂/γ-Al₂O₃ 的 TEM 照片及其 Pd 纳米粒子的粒径分布。由图 6 可知分散在 Pd/γ-Al₂O₃ 和 Pd/CeO₂/γ-Al₂O₃ 上的 Pd 纳米粒子平均粒径约为 5 和 6 nm, 结果表明在 Pd/γ-Al₂O₃ 和 Pd/CeO₂/γ-Al₂O₃ 制备过程中, 溶剂 PC 使纳米粒子高度分散于 γ-Al₂O₃ 和 CeO₂/γ-Al₂O₃ 表面, 并抑制纳米粒子的聚集。与 Pd/γ-Al₂O₃ 相比, Pd/CeO₂/γ-Al₂O₃ 中 PdO 纳米粒子的平均粒径增大, 表明引入 Ce 后, PdO 纳米粒子和非化学计量的 CeO₂ 之间发生了强相互作用^[28], 从而提高了 Pd/CeO₂/γ-Al₂O₃ 的催化性能。

图 7 显示 Pd/γ-Al₂O₃ 和 Pd/CeO₂/γ-Al₂O₃ 在 Pd 3d 上的 XPS 谱图以及 Pd/CeO₂/γ-Al₂O₃ 的 Ce 3d XPS 谱图。对于 Pd/γ-Al₂O₃ 催化剂, Pd 3d_{5/2} 轨道在结合能为 335.4 和 336.2 eV 处, 可分出两个峰, 分别归属于 Pd⁰ 和 PdO; 同样, Pd 3d_{3/2} 轨道在结合能为 340.7 和 341.5 eV 处, 可分出两个峰, 分别归属于 Pd⁰ 和 PdO^[29-30]。对于 Pd/CeO₂/γ-Al₂O₃, Pd 3d_{5/2} 和 Pd 3d_{3/2} 轨道仅在 336.2 和 341.5 eV 拟合出 PdO 峰, 未拟合出 Pd 的峰。根据文献[31-32], Ce 3d_{5/2} 和 3d_{3/2} 可分出 8 个峰, 分别用字母 u 和 v 表示, 其中 u''' (916.7 eV), u'' (907.5 eV), u (901 eV) 和 v''' (898.4 eV), v'' (888.2 eV), v (882.5 eV) 归属于 Ce⁴⁺; u (903.4 eV) 和 v (885.5 eV) 归属于 Ce³⁺。分峰后 Pd/γ-Al₂O₃、Pd/CeO₂/γ-Al₂O₃ 表面 Pd⁰ 和 PdO 的相对含量以及 Pd/CeO₂/γ-Al₂O₃ 中 Ce³⁺ 和 Ce⁴⁺ 的相对含量见表 2。由表 2 可以看出, Pd/γ-Al₂O₃ 表面的 PdO 占 Pd 物种总含量的 65.8%, 而 Pd/CeO₂/γ-Al₂O₃ 表面 PdO 含量

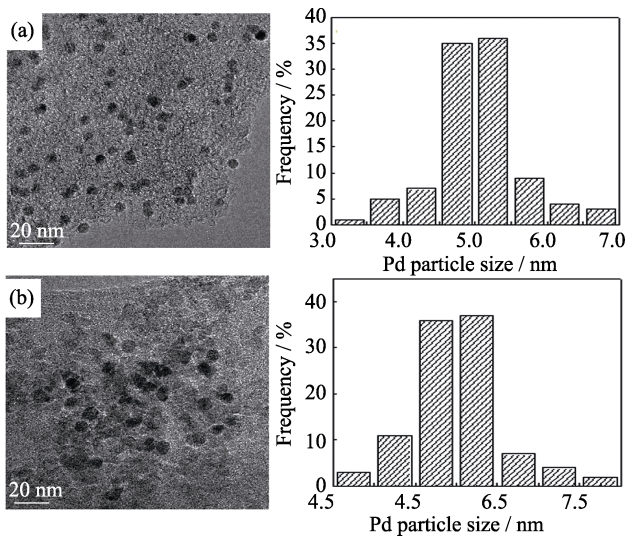


图 6 (a)Pd/γ-Al₂O₃ 和(b)Pd/CeO₂/γ-Al₂O₃ 的 TEM 照片及其 Pd 纳米粒子的粒径分布图
Fig. 6 TEM images and Pd NPs size distribution of (a) Pd/γ-Al₂O₃ and (b) Pd/CeO₂/γ-Al₂O₃

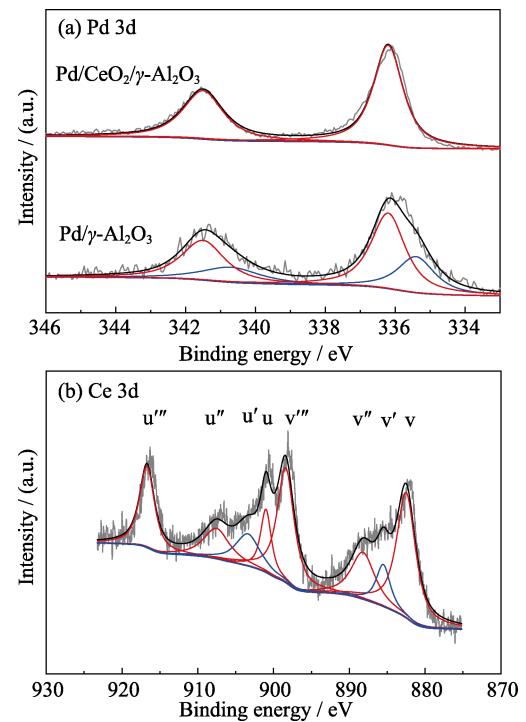


图 7 Pd/γ-Al₂O₃ 和 Pd/CeO₂/γ-Al₂O₃ 中(a)Pd3d 和(b)Ce3d 图谱

Fig. 7 XPS spectra of (a) Pd3d and (b) Ce3d for Pd/γ-Al₂O₃ and Pd/CeO₂/γ-Al₂O₃

表 2 Pd/γ-Al₂O₃ 和 Pd/CeO₂/γ-Al₂O₃ 的 XPS 表征结果
Table 2 XPS results of Pd/γ-Al₂O₃ and Pd/CeO₂/γ-Al₂O₃

Catalyst	Relative content/wt%			
	Pd	PdO	Ce ³⁺	Ce ⁴⁺
Pd/γ-Al ₂ O ₃	34.2	65.8	—	—
Pd/CeO ₂ /γ-Al ₂ O ₃	0	100	14.5	85.5

为 100%。结果表明, 加入 Ce 提高了 Pd/CeO₂/γ-Al₂O₃ 表面 PdO 活性物种的含量^[33], 另一方面, 虽然 Pd/CeO₂/γ-Al₂O₃ 表面的 Ce³⁺ 的相对含量比 Ce⁴⁺ 低, 但是 Pd/CeO₂/γ-Al₂O₃ 表面仍然存在 Ce³⁺, 表明 Pd/CeO₂/γ-Al₂O₃ 表面存在更多的氧空穴, 有利于氧气的吸附和活化形成晶格氧, 具有更高的氧迁移能力^[34], 这是 Pd/CeO₂/γ-Al₂O₃ 具有高催化活性的重要因素。

图 8 显示了 Pd/γ-Al₂O₃ 和 Pd/CeO₂/γ-Al₂O₃ 的 H₂-TPR 曲线, 从图中可看出, Pd/γ-Al₂O₃ 催化剂在 110 和 300 °C 附近出现两个耗氢峰, 110 °C 的还原峰归属于催化剂表面的 PdO 颗粒的还原, 300 °C 的还原峰是还原与 γ-Al₂O₃ 载体存在强相互作用的 PdO 颗粒所致^[35-36]。Pd/CeO₂/γ-Al₂O₃ 催化剂在 60 °C 附近出现一个强而尖锐的耗氢峰, 这是还原催化剂表面的 PdO 颗粒所致^[35], 350 °C 附近出现的耗氢峰是还原催化剂表面的非化学计量的 CeO₂ 所致^[17, 37]。加入 Ce 改性后, Pd/CeO₂/γ-Al₂O₃ 表面的 PdO 的还原

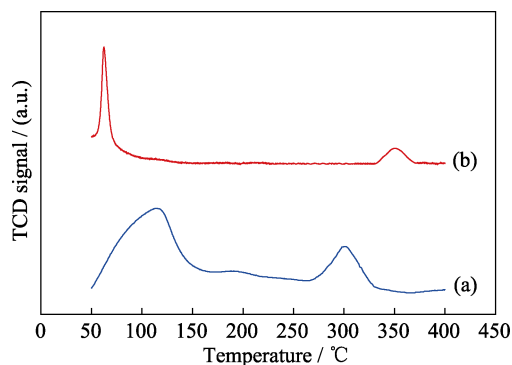


图 8 (a)Pd/γ-Al₂O₃ 和(b)Pd/CeO₂/γ-Al₂O₃ 的 H₂-TPR 图谱
Fig. 8 H₂-TPR profiles of (a) Pd/γ-Al₂O₃ and (b) Pd/CeO₂/γ-Al₂O₃

温度明显降低,表明非化学计量的 CeO₂ 与 PdO 之间存在强相互作用, Pd/CeO₂/γ-Al₂O₃ 具有更强的还原能力,因此催化氧化 VOCs 具有更高的活性。

3 结论

用直接吸附法制备了低负载量的 Pd/γ-Al₂O₃ 和 Pd/CeO₂/γ-Al₂O₃ 催化剂。与 Pd/γ-Al₂O₃ 催化剂相比, Pd/CeO₂/γ-Al₂O₃ 催化剂保持了较高的比表面积、较小的 Pd 纳米粒子和高分散度。加入 Ce 改性后,提高了 PdO 的含量,高含量的 PdO 是 Pd/CeO₂/γ-Al₂O₃ 催化剂催化氧化 VOCs 具有高活性的重要因素; Ce³⁺ 能够提供更多的氧空穴,促进 Pd/CeO₂/γ-Al₂O₃ 催化剂表面活性氧的形成;同时非化学计量的 CeO₂ 与 PdO 之间存在强相互作用,使 Pd/CeO₂/γ-Al₂O₃ 催化剂具有更强的低温还原能力。在 VOCs 体积分数为 0.1%、空速为 18000 mL/(g·h) 条件下, Pd/CeO₂/γ-Al₂O₃ 催化剂催化氧化甲苯、丙酮和乙酸乙酯的 T₉₈ 分别为 205、220 和 275 °C。经 50 h 连续反应测试,甲苯的转化率始终保持在 98% 以上, Pd/CeO₂/γ-Al₂O₃ 催化剂具有良好的催化活性和稳定性,对于改性的 Pd 基催化剂用于催化氧化 VOCs 具有一定的参考价值。

参考文献:

- [1] GARCIA M J S, MARTINEZ V M O, FERNANDER F J H, *et al.* Ionic liquid technology to recover volatile organic compounds (VOCs). *Journal of Hazardous Materials*, 2017, **321**: 484–499.
- [2] SCIRE S, LIOTTA L. Supported gold catalysts for the total oxidation of volatile organic compounds. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, **125**: 222–246.
- [3] KHAN F I, GHOSHAL A K. Removal of volatile organic compounds from polluted air. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2000, **13**(6): 527–545.
- [4] HUANG H B, XU Y, FENG Q Y, *et al.* Low temperature catalytic oxidation of volatile organic compounds: a review. *Catalysis Science & Technology*, 2015, **5**(5): 2649–2669.
- [5] TIDAHY H L, HOSSENI M, SIFFERT S, *et al.* Nanostructured

- macro-mesoporous zirconia impregnated by noble metal for catalytic total oxidation of toluene. *Catalysis Today*, 2008, **137**(2): 335–339.
- [6] KAMAL M S, RAZZAK S A, HOSSAIN M M, Catalytic oxidation of volatile organic compounds (VOCs)-a review. *Atmospheric Environment*, 2016, **140**: 117–134.
- [7] SCIRE S, MINICO S, CRISAFULLI C, *et al.* Catalytic combustion of volatile organic compounds over group IB metal catalysts on Fe₂O₃. *Catalysis Communications*, 2001, **2**(6/7): 229–232.
- [8] KIM S C, SHIM W G. Properties and performance of Pd based catalysts for catalytic oxidation of volatile organic compounds. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, **92**(3): 429–436.
- [9] LIU Z S, CHEN J Y, PENG Y H. Activated carbon fibers impregnated with Pd and Pt catalysts for toluene removal. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, **256–257**(14): 49–59.
- [10] LI P, HE C, CHENG J, *et al.* Catalytic oxidation of toluene over Pd/Co₃AlO catalysts derived from hydrotalcite-like compounds: effects of preparation methods. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011, **101**(3/4): 570–579.
- [11] LIU L S, SONG Y, FU Z D, *et al.* Effect of preparation method on the surface characteristics and activity of the Pd/OMS-2 catalysts for the oxidation of carbon monoxide, toluene, and ethyl acetate. *Applied Surface Science*, 2017, **396**: 599–608.
- [12] LI J W, LI W B. Effect of preparation method on the catalytic activity of Au/CeO₂ for VOCs oxidation. *Journal of Rare Earths*, 2010, **28**(4): 547–551.
- [13] MAO J Z, YAN X H, GU H Z, *et al.* Hydrogenation of *o*-chloronitrobenzene by platinum nanoparticles on activated carbon. *Chinese Journal of Catalysis*, 2009, **30**(3): 182–184.
- [14] AO P, XU X S, XU X X, *et al.* Low-temperature total oxidation of toluene over assembled Pt/TiO₂ catalyst. *Acta Phys-Chim Sin.*, 2014, **30**(5): 950–956.
- [15] SEDIAME H J, FONTAINE C, LAFAYE G, *et al.* On the promoting effect of the addition of ceria to platinum based alumina catalysts for VOCs oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, **144**(1): 233–242.
- [16] LIU H L, MA L, SHAO S B, *et al.* Preferential CO oxidation on Ce-promoted Pt/γ-Al₂O₃ catalysts under H₂-rich atmosphere. *Chinese Journal of Catalysis*, 2007, **28**(12): 1077–1082.
- [17] LOPEZ R R, MARTINEZ I E, TAPIA L B. Complete catalytic oxidation of methane over Pd/CeO₂-Al₂O₃: the influence of different ceria loading. *Catalysis Today*, 2010, **150**(3): 358–362.
- [18] HOSSEINI M, HAGHIGHI M, KAHFOROUSHAND, *et al.* Sono-dispersion of ceria and palladium in preparation and characterization of Pd/Al₂O₃-clinoptilolite-CeO₂ nanocatalyst for treatment of polluted air via low temperature VOC oxidation. *Process Safety and Environmental Protection*, 2017, **106**: 284–293.
- [19] LI B, ZHOU B, LI S H, *et al.* A Self-assembled Pd/γ-Al₂O₃ catalyst with low loading for catalytic oxidation of toluene. *Fine Chemicals*, 2018, **39**(9): 1555–1561.
- [20] DIAKOVITCH L, WAGNER M, HARTUNG C G, *et al.* Pd-catalyzed Heck arylation of cycloalkenes-studies on selectivity comparing homogeneous and heterogeneous catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2004, **219**(1): 121–130.
- [21] SU X W, JIN L Y, LU J Q, *et al.* Pd/Ce_{0.9}Cu_{0.1}O_{1.9}-Y₂O₃ catalysts for catalytic combustion of toluene and ethyl acetate. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2009, **15**(5): 683–686.
- [22] LUO M F, HE M, XIE Y L, *et al.* Toluene oxidation on Pd catalysts supported by CeO₂-Y₂O₃ washcoated cordierite honeycomb.

- Applied Catalysis B: Environmental*, 2007, **69(3/4)**: 213–218.
- [23] HE C, ZHANG F W, YUE L, *et al.* Nanometric palladium confined in mesoporous silica as efficient catalysts for toluene oxidation at low temperature. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, **111–112**: 46–57.
- [24] FUJIMOTO K I, RIBEIRO F H, BORIA M A, *et al.* Structure and reactivity of PdO_x/ZrO₂ catalysts for methane oxidation at low temperatures. *Journal of Catalysis*, 1998, **179(2)**: 431–442.
- [25] PADILLA J M, ANGEL G D, NAVARRETE J. Improved Pd/γ-Al₂O₃-Ce catalysts for benzene combustion. *Catalysis Today*, 2008, **133–135**: 541–547.
- [26] LI J H, AO P, LI X X, *et al.* Removal of volatile organic compounds at low temperature by a self-assembled Pt/γ-Al₂O₃ catalyst. *Acta Phys-Chim. Sin.*, 2015, **31(1)**: 173–180.
- [27] MARYAM H, MOHAMMAD H, PAYAM M, *et al.* Comparative sonochemically synthesis of CeO₂-doped Pd/clinoptilolite and Pd/Al₂O₃ nanocatalysts used in total oxidation of toluene at low temperatures for polluted air treatment. *Process Safety and Environmental Protection*, 2017, **106**: 309–318.
- [28] HANEDA M, MIZUSHIMA T, KAKUTA N. Synergistic effect between Pd and nonstoichiometric cerium oxide for oxygen activation in methane oxidation. *Journal of Physical Chemistry B*, 1998, **102(34)**: 6579–6587.
- [29] SLAVINSKAYA E M, STONKUS O A, GULVAEV R V, *et al.* Structural and chemical states of palladium in Pd/Al₂O₃ catalysts under self-sustained oscillations in reaction of CO oxidation. *Applied Catalysis A: General*, 2011, **401(1)**: 83–97.
- [30] ZHANG G, WANG Y, WANG X, *et al.* Preparation of Pd-Au/C catalysts with different alloying degree and their electrocatalytic performance for formic acid oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011, **102(3)**: 614–619.
- [31] CHANG L H, SASIREKHA N, CHEN Y W, *et al.* Preferential oxidation of CO in H₂ stream over Au/MnO₂-CeO₂ catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2006, **45(4)**: 4927–4935.
- [32] ZOU Z Q, MENG M, GUO L H, *et al.* Synthesis and characterization of CuO/Ce_{1-x}Ti_xO₂ catalysts used for low-temperature CO oxidation. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **163(2/3)**: 835–842.
- [33] SUN M, HU W, YUAN S D, *et al.* Effect of the loading sequence of CeO₂ and Pd over Al₂O₃ on the catalytic performance of Pd-only close-coupled catalysts. *Molecular Catalysis*, 2018, DOI: 10.1016/j.mcat.2017.10.002.
- [34] CHEN Y T, ZHENG H J, GUO Z, *et al.* Pd catalysts supported on MnCeO_x mixed oxides and their catalytic application in solvent-free aerobic oxidation of benzyl alcohol: support composition and structure sensitivity. *Journal of Catalysis*, 2011, **283(1)**: 34–44.
- [35] FERRER V, MORONTA A, SANCHEZ J, *et al.* Effect of the reduction temperature on the catalytic activity of Pd-supported catalysts. *Catalysis Today*, 2005, **107-108(44)**: 487–492.
- [36] LIESKE H, VOLTER J. Pd Redispersion by spreading of PdO in O₂ treated Pd/Al₂O₃. *The Journal of Physical Chemistry*, 1985, **89(10)**: 1841–1842.
- [37] FEIO L S F, HORI C E, DAMYANOYA S, *et al.* The effect of ceria content on the properties of Pd/CeO₂/Al₂O₃ catalysts for steam reforming of methane. *Applied Catalysis A: General*, 2007, **316(1)**: 107–116.