

Au-CuO/TiO₂ 催化剂用于 CO₂ 中微量 H₂ 的脱除

房德仁, 任万忠, 徐秀峰, 廖卫平, 吕宏缨, 安立敦

(烟台大学应用催化研究所, 山东烟台 264005)

摘要: 用沉积沉淀法制备了 Au-CuO/TiO₂ 催化剂和 Au/TiO₂ 催化剂, 考察了沉淀温度、沉淀 pH、焙烧温度和 Cu/Au 摩尔比等制备工艺条件对 Au-CuO/TiO₂ 催化剂性能的影响, 确定了适宜的催化剂制备工艺条件。结果表明, Au-CuO/TiO₂ 催化剂对 CO₂ 中微量 H₂ 的脱除具有较好的活性和稳定性。还考察了还原和 H₂S 中毒处理先后的顺序对催化剂 H₂ 脱除活性的影响。结果表明, Au/TiO₂ 催化剂基本上不受处理顺序的影响, 而 H₂S 处理顺序对 Au-CuO/TiO₂ 催化剂的性能有较为明显的影响, 这说明还原后的 Au-CuO/TiO₂ 催化剂形成了 Au-Cu 合金。

关键词: 金; 氧化铜; 二氧化钛; 催化脱氢; 二氧化碳

中图分类号: O643/TQ44 **文献标识码:** A

Au-CuO/TiO₂ Catalyst for the Removal of H₂ from CO₂-Rich Gases

FANG Deren*, REN Wanzhong, XU Xiufeng, LIAO Weiping, LÜ Hongying, AN Lidun

(Institute of Applied Catalysis, Yantai University, Yantai 264005, Shandong, China)

Abstract: Au-CuO/TiO₂ and Au/TiO₂ catalysts were prepared by the deposition-precipitation method. The influence of preparation conditions such as deposition temperature, deposition pH, calcination temperature, and Cu/Au molar ratio on the catalytic performance was evaluated. The results showed that the Au-CuO/TiO₂ catalyst has higher catalytic activity and stability than the Au/TiO₂ catalyst for the removal of H₂ from CO₂-rich gases. The influence of treatment order of reduction and H₂S poisoning on the catalytic activity was also investigated. The Au-CuO/TiO₂ catalyst is higher sensitive to the treatment than the Au/TiO₂ catalyst, which indicates that an Au-Cu alloy may be formed in the Au-CuO/TiO₂ catalyst after reduction.

Key words: gold; copper oxide; titania; hydrogen removal; carbon dioxide

合成氨厂中合成尿素所用的 CO₂ 原料气中含有约 1% 的 H₂, 为了防止尿素合成塔等设备的腐蚀, 又在原料气中加进了 0.5%~1.4% 的 O₂。这些 H₂ 和 O₂ 经尿素合成塔后的洗涤器浓缩到一定程度后, 如遇静电摩擦等就可能发生爆炸, 国内外的尿素生产厂均有过这样的事故发生。目前工业上用 Pt 或 Pd/γ-Al₂O₃ 催化剂脱除 CO₂ 中的微量 H₂, 但气体中的硫化物极易造成催化剂的中毒失活^[1]。自从上世纪八十年代发现纳米 Au 催化剂对 CO 具有极高的催化活性以来, 人们对纳米 Au 催化剂的各种制备方法和应用进行了广泛的研究^[2~9]。安立敦等^[10]对 Au/γ-Al₂O₃ 催化剂用于 CO₂ 中微量 H₂ 的脱除进行了深入的研究, 发现该催化剂不但具有极

好的低温活性, 而且抗毒性能好于 Pt 或 Pd/γ-Al₂O₃ 催化剂。由于纳米 Au 催化剂只有在 Au 粒子大小处于 2~5 nm 时才具有较好的催化活性, 而此时的 Au 粒子的熔点极低, 易于自熔长大使催化剂失去活性, 这成为制约 Au 催化剂迈向实用化的关键问题。另外, 尽管 Au 催化剂具有较好的抗硫性能, 但由于载体 γ-Al₂O₃ 本身易于硫酸盐化, 最终导致催化剂强度的下降和粉化, 为此我们采用 TiO₂ 作为载体可以有效地避免载体本身的硫酸盐化, 同时采用沉积沉淀法制备 Au-CuO/TiO₂ 催化剂, 还原后使催化剂中的 Au 与 Cu 生成合金, 可有效地阻止 Au 粒子的长大速度, 从而提高催化剂的活性和稳定性。本文考察了 Au-CuO/TiO₂ 催化剂的制备条件对 CO₂ 中微

量 H_2 脱除性能的影响,并与 Au/TiO_2 催化剂进行了对比,发现该催化剂的活性和稳定性明显提高.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

首先用偏钛酸加适当的助剂挤条成型,在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 下焙烧得到 TiO_2 载体,将其破碎至 $20\sim 40$ 目备用. 配制出适当浓度的 $CuCl_2\text{-HAuCl}_4$ 混合溶液,采用沉积沉淀法在水相中用 $NaOH$ 溶液将 Au 和 Cu 负载到 TiO_2 载体上,于 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 在空气中焙烧,即得到 $Au\text{-CuO}/TiO_2$ 催化剂. 用类似的方法制备 Au/TiO_2 催化剂.

1.2 催化剂的活性评价

催化剂活性评价实验在常压下进行,用 $\Phi 10$ mm 的石英玻璃管作反应器,原粒度催化剂装量 1 ml ,原料反应气组成为: H_2 1% , O_2 1.5% , CO_2 25% ,其余为 N_2 . 催化剂先于 10% H_2/N_2 混合气中在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 还原 2 h ,然后将温度降至 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 换成反应气在空速 $20\ 000\text{ h}^{-1}$ 的条件下进行试验. 原料气和反应尾气组成采用日本岛津 GC14B 型气相色谱仪分析,色谱柱填料为 TDX-01,热导池检测器.

2 结果与讨论

2.1 催化剂沉淀 pH 的影响

首先在沉淀温度为 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下,考察了催化剂沉淀 pH 对其性能的影响. 控制催化剂中 Au 的含量为 1% , $Cu/Au=4$ (摩尔比). 对所制备的催化剂在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $20\ 000\text{ h}^{-1}$ 的条件下评价了其脱 H_2 活性,结果如图 1 所示. 可见看出,随着沉淀 pH 值

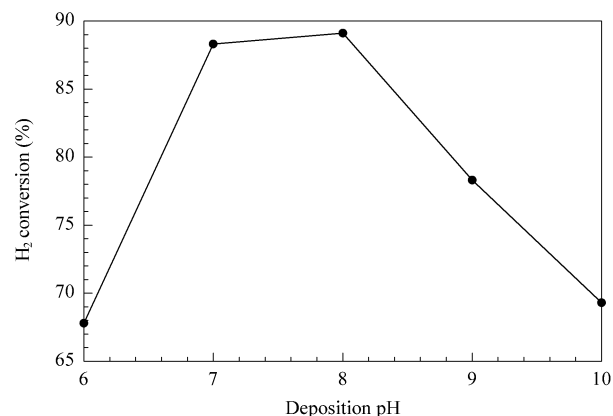


图 1 沉淀 pH 对催化剂性能的影响

Fig 1 Influence of deposition pH on the activity of $Au\text{-CuO}/TiO_2$ catalyst

的升高,制得催化剂的脱 H_2 活性先上升后下降. 这可能是由于金属氯化物在不同的 pH 条件下生成了不同的中间物种 $Au(OH)_xCl_{3-x}$ ($x=1\sim 3$) 和 $Cu(OH)_xCl_{2-x}$ ($x=1\sim 2$) 造成的,至于具体原因有待进一步研究. 由此可见,催化剂的最佳沉淀 pH 值为 $7\sim 8$.

2.2 催化剂沉淀温度的影响

在沉淀 pH 为 $7\sim 8$ 和其它条件不变的情况下,考察了沉淀温度对催化剂性能的影响,结果如图 2 所示. 可见,随着沉淀温度的升高,催化剂的脱氢活性增大,在 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 时达最大值,然后略有下降. 我们认为,在 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 以前脱氢活性随沉淀温度提高而上升是由于沉淀生成的 $Au(OH)_xCl_{3-x}$ 和 $Cu(OH)_xCl_{2-x}$ 的水解率随着沉淀温度升高而增大(即 x 增大)造成的,而在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 以上活性略微下降则是由于温度过高易引起 $Au(OH)_xCl_{3-x}$ 和 $Cu(OH)_xCl_{2-x}$ 粒子的长大,导致生成的催化剂中 Au 粒径增大. 由于只有在 Au 粒子大小处于 $2\sim 5\text{ nm}$ 时催化剂才具有较好的活性,因此控制沉淀温度是十分必要的.

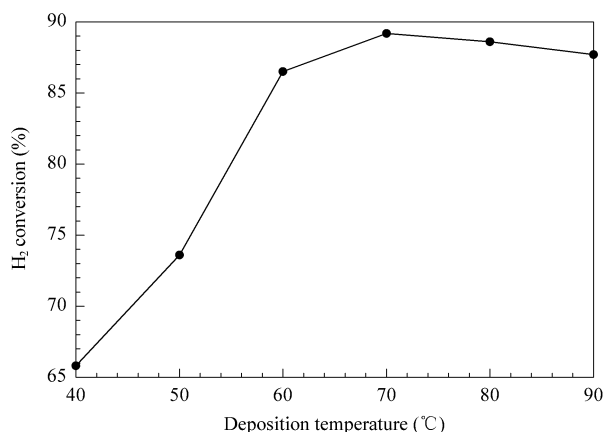


图 2 沉淀温度对催化剂性能的影响

Fig 2 Influence of deposition temperature on the activity of $Au\text{-CuO}/TiO_2$ catalyst

2.3 焙烧温度对催化剂性能的影响

在沉淀 pH 值为 7.5 , 沉淀温度为 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下制备了一组催化剂,考察了焙烧温度对其脱氢性能的影响,结果如图 3 所示. 可见,焙烧温度对催化剂的性能影响较大. $Au\text{-CuO}/TiO_2$ 催化剂最佳焙烧温度为 $300\sim 350\text{ }^\circ\text{C}$. 焙烧温度较低时,中间产物分解不完全因而活性较低,而焙烧温度过高可能导致催化剂 Au 粒子的长大和 $Au\text{-Cu}$ 间作用力的减弱,因而其催化活性下降,这表明在 $Au\text{-Cu}$ 间可能存在一定的相互作用.

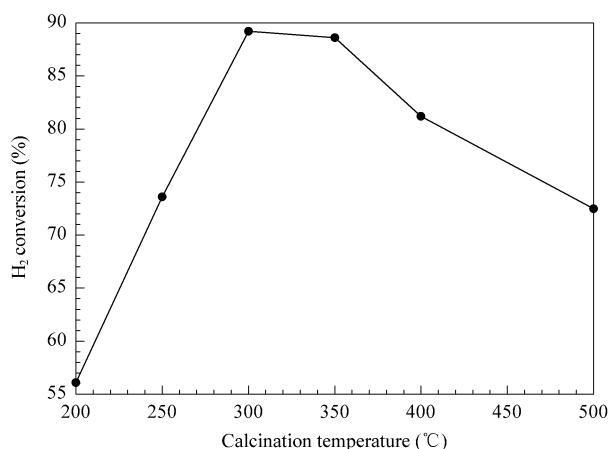
图 3 焙烧温度对催化剂脱 H₂ 活性的影响

Fig 3 Influence of calcination temperature on the activity of Au-CuO/TiO₂ catalyst

2.4 Cu/Au 摩尔比对催化剂性能的影响

在沉淀 pH 值为 7.5, 沉淀温度为 70 °C 的条件下, 控制催化剂中 Au 的含量为 1%, 改变 Cu/Au 摩尔比制备了一组催化剂 Au-CuO/TiO₂, 考察了其脱 H₂ 活性, 结果如图 4 所示. 可见, 在 Cu/Au 摩尔比大于 3 时, Au-CuO/TiO₂ 催化剂的活性基本上不随 Cu/Au 摩尔比的变化而变化.

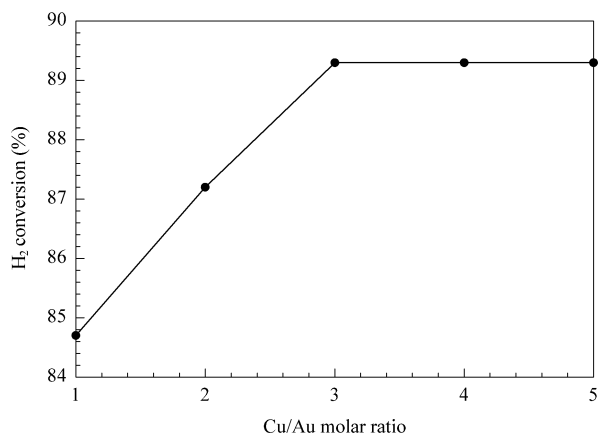
图 4 Cu/Au 摩尔比对 Au-CuO/TiO₂ 催化剂性能的影响

Fig 4 Influence of Cu/Au molar ratio on the activity of Au-CuO/TiO₂ catalysts

2.5 Au 和 Cu 盐沉淀次序对催化剂性能的影响

我们研究了 HAuCl₄ 和 CuCl₂ 的沉淀次序对催化剂性能的影响, 即控制催化剂中 Au 的含量为 1%, Cu/Au 摩尔比为 4, 分别按照以下方式制备催化剂: 首先将 Au(或 Cu) 沉积在载体表面, 然后再将 Cu(或 Au) 沉积上去, 或者将两者同时沉积在载体表面, 其余的处理过程同前, 在 120 °C 和 20 000 h⁻¹ 的条件下评价了其脱氢活性. 先 Au 后 Cu 制备的催

化剂的性能最差(H₂ 转化率为 78.2%), 先 Cu 后 Au 制备的催化剂的性能次之(H₂ 转化率为 90.2%), 而共沉淀法制备的催化剂的性能最好(H₂ 转化率为 96.3%). 前者由于 Au 表面可能部分被 Cu 所覆盖, 因而其活性较低; 而先 Cu 后 Au 法制备的催化剂 Au 粒子完全暴露在表面, 并且可能在还原过程中与 Cu 形成了某种 Au-Cu 合金态物种, 因而其催化活性略高于纯粹的 Au/TiO₂ 催化剂; 共沉淀法制备的催化剂活性最好, 可能是由于形成了较多的 Au-Cu 合金态物种的缘故.

2.6 Au-CuO/TiO₂ 催化剂与 Au/TiO₂ 催化剂活性对比试验

本文考察了 Au-CuO/TiO₂ 和 Au/TiO₂ 催化剂对 H₂ 的初始转化活性随温度的变化情况, 结果如图 5 所示. 可见, 在所试验的反应温度范围内, Au-CuO/TiO₂ 的脱氢活性始终高于 Au/TiO₂, 这表明 Au-Cu 间存在协同效应. 我们采用 XRD 对催化剂 Au-CuO/TiO₂ 进行了表征. 结果发现, 在谱图上没有 Au 和 Cu 的特征衍射峰, 这可能主要是由于 Au 和 Cu 含量比较低, Au 和 Cu 粒子极小造成的. 今后将在这方面进一步开展系统的研究工作.

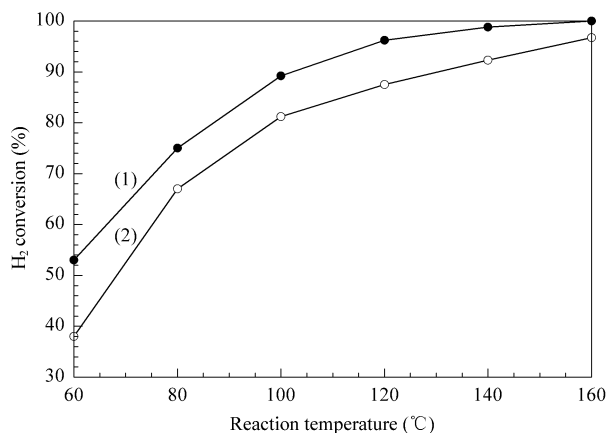
图 5 反应温度与 H₂ 转化率的关系曲线

Fig 5 Comparison of catalytic activity of Au-CuO/TiO₂ with Au/TiO₂
(1) Au-CuO/TiO₂, (2) Au/TiO₂

2.7 催化剂寿命试验

在 120 °C 的条件下考察了两种 Au 催化剂的 H₂ 转化率随时间的变化情况, 结果如图 6 所示. 可见, Au-CuO/TiO₂ 催化剂的稳定性明显优于 Au/TiO₂ 催化剂. 根据 Sinfelt 等^[11]的研究表明, 在还原性状态下, Au 与 Cu 间可以形成 AuCu₃, AuCu 和 Au₃Cu 等. 因此, 我们认为, 在 Au-CuO/TiO₂ 催化剂中生

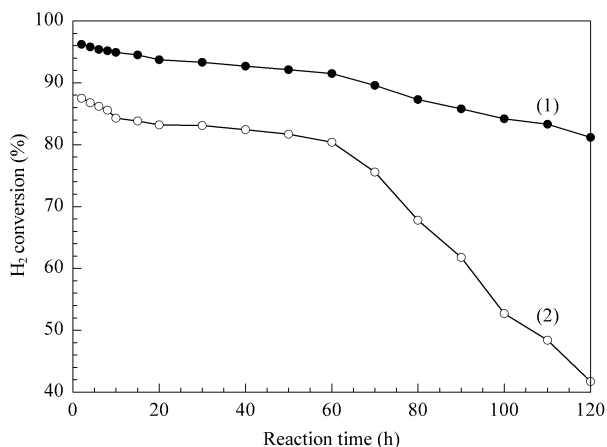


图 6 催化剂活性稳定性试验

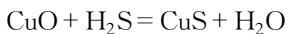
Fig 6 Stability test of catalyst activity

(1) Au-CuO/TiO₂, (2) Au/TiO₂

成了某种 Au-Cu 合金态物种,阻止了 Au 粒子的长大,从而增加了其稳定性。

2.8 催化剂耐硫性能试验

分别将催化剂 Au-CuO/TiO₂ 和 Au/TiO₂ 在还原前后用 0.01% H₂S/N₂ 预处理 1 h,然后在 300 °C 还原 2 h,再测定其 120 °C 时的剩余催化活性,结果如表 1 所示。可见,催化剂 Au/TiO₂ 用 H₂S 处理前后的活性基本没有变化;而催化剂 Au-CuO/TiO₂ 用 H₂S 处理前后的脱 H₂ 活性与吸硫的顺序密切相关:先吸硫后还原的 Au-CuO/TiO₂ 催化剂的活性有比较明显的变化,而先还原后吸硫的催化剂的活性变化较小。我们认为,Au-CuO/TiO₂ 催化剂先吸硫后还原,可能发生了以下反应:

表 1 催化剂 Au-CuO/TiO₂ 和 Au/TiO₂ 吸硫前后的脱 H₂ 活性Table 1 Hydrogen removal activity of Au-CuO/TiO₂ and Au/TiO₂ after H₂S treatment

Catalyst	H ₂ S treatment	H ₂ conversion (%)	
		Without H ₂ S treatment	With H ₂ S treatment
Au-CuO/TiO ₂	before reduction	96.2	88.9
	after reduction	96.2	92.1
Au/TiO ₂	before reduction	87.5	87.1
	after reduction	87.5	87.3

由于 CuS 难于被 H₂ 还原,因此催化剂中实际上应该存在 Au-CuS/TiO₂,这样 Au-Cu 间的相互作用较弱,催化剂的活性较低;Au-CuO/TiO₂ 催化剂先还原后吸硫的情况下,由于生成了 Au-Cu 合金,Cu 被硫化的可能性变小,Au-Cu 间的相互作用较强,因此活性保留率较高。

2.9 催化剂物性指标

用氮吸附 BET 法测定了两种催化剂的比表面积等物性指标,结果如表 2 所示。可见,催化剂 Au-CuO/TiO₂ 的比表面积、孔容以及平均孔径都较催化剂 Au/TiO₂ 略小,但这并没有影响其催化活性,这也说明 Cu 在其中起到了一定的助催化作用。

表 2 催化剂 Au-CuO/TiO₂ 和 Au/TiO₂ 的结构性质Table 2 Structure properties of Au-CuO/TiO₂ and Au/TiO₂ catalysts

Catalyst	Surface area (m ² /g)	Pore volume (ml/g)	Pore radius (nm)
Au-CuO/TiO ₂	137.98	0.192	1.91
Au/TiO ₂	140.82	0.210	1.97

3 结论

制备出了一种新型的 Au-CuO/TiO₂ 催化剂。考察了 Au-CuO/TiO₂ 催化剂的制备条件对其脱除 CO₂ 中微量 H₂ 催化活性的影响。实验表明,在还原后的 Au-CuO/TiO₂ 催化剂中形成了某种 Au-Cu 间的类合金态化合物,提高了 Au-CuO/TiO₂ 催化剂的活性和稳定性。

参 考 文 献

- 李速延,薛云娜,王志,左满宏,刘恩利,王晓东. 工业催化(Li S Y, Xue Y N, Wang Zh, Zuo M H, Liu E L, Wang X D. *Ind Catal*), 2005, **13**(1): 17
- Haruta M, Yamada N, Kobayashi T, Iijima S. *J Catal*, 1989, **115**(2): 301
- Haruta M. *Catal Today*, 1997, **36**(1): 153
- Hutchings G J, Siddiqui M R H, Burrows A, Kiely C J, Whyman R. *J Chem Soc, Faraday Trans*, 1997, **93**(1): 187
- Schumacher B, Plzak V, Kinne M, Behm R J. *Catal Lett*, 2003, **89**(1-2): 109
- Soares J M C, Morrall P, Crossley A, Harris P, Bowker M. *J Catal*, 2003, **219**(1): 17
- 林清泉,安立敦,陈俊勇,秦华,齐世学,邹旭华. 催化学报(Lin Q Q, An L D, Chen J Y, Qing H, Qi Sh X, Zou X H. *Chin J Catal*), 2008, **29**(6): 506
- 塔娜,张密林,李娟,李华举,申文杰. 催化学报(Ta N, Zhang M L, Li J, Li H J, Shen W J. *Chin J Catal*), 2008, **29**(8): 777
- 房德仁,张慧敏,郭清华,齐世学,邹旭华,安立敦. 催化学报(Fang D R, Zhang H M, Guo Q H, Qi Sh X, Zou X H, An L D. *Chin J Catal*), 2003, **24**(9): 691
- 安立敦,郝郑平(An L D, Hao Zh P). CN 94 120 006x. 1996
- Sinfelt J H, Barnett A E. US 3 989 674. 1976