

催化剂制备与工艺

# Pd/AC 催化剂制备及其催化完全氧化 邻-二甲苯性能

黄韶勇, 张长斌, 贺泓\*

(中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085)

**摘要:**制备了一系列活性炭(AC)负载的贵金属催化剂,并考察了其对于邻-二甲苯的完全催化氧化性能,发现Pd/AC是其中活性最高的催化剂。重点研究了制备溶剂、预处理、负载量以及反应空速对Pd/AC催化剂催化氧化邻-二甲苯性能的影响。利用比表面积(BET)、热重差热(TG-DTA)、X射线光电子能谱(XPS)和X射线衍射(XRD)等表征手段,研究了Pd/AC催化剂的物性结构与催化氧化邻-二甲苯性能之间的关系。结果表明,还原态的Pd既是Pd/AC上主要的存在状态,又是催化氧化邻-二甲苯的活性物种。同时,结合气相色谱-质谱仪(GC/MS)对反应产物的检测结果,讨论了邻-二甲苯在Pd/AC催化剂上可能的催化氧化反应机理。

**关键词:**催化化学; 活性炭; 贵金属催化剂; 挥发性有机污染物; 苯系物; 催化氧化

中图分类号 TQ426.6; O643.36 文献标识码: A 文章编号: 1008-1143(2008)10-0038-08

## Preparation and catalytic performance of Pd/activated carbon catalyst for *o*-xylene complete oxidation

HUANG Shaoyong, ZHANG Changbin, HE Hong\*

(Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

**Abstract:** Activated carbon (AC) supported noble metal (Pd, Pt, Au, Ag and Rh) catalysts were prepared and their catalytic activities for complete oxidation of *o*-xylene were tested. The results showed that Pd/AC catalyst had the highest activity among these catalysts. The effects of preparation solvent, catalyst pretreatment, metal loading and gas hourly space velocity (GHSV) on the activity of Pd/AC for *o*-xylene oxidation were investigated. By means of the Brunauer-Emmett-Teller (BET), thermogravimetry-differential thermal analysis (TG-DTA), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and X-ray diffraction (XRD) characterizations, the relation between the physicochemical properties and the catalytic activity of the Pd/AC catalyst for *o*-xylene oxidation was established. The reduced Pd was the main existence state of Pd on Pd/AC and also the active species for *o*-xylene oxidation. Based on the intermediates detected by the gas chromatography-mass spectrometry (GC/MS), a propositional mechanism of the catalytic oxidation for *o*-xylene over the Pd/AC catalyst was given.

**Key words:** catalytic chemistry; activated carbon; noble metal catalyst; volatile organic compounds (VOCs); benzene series; catalytic oxidation

**CLC number:** TQ426.6; O643.36 **Document code:** A **Article ID:** 1008-1143(2008)10-0038-08

收稿日期: 2008-07-17

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863课题)(2007AA061402); 国家自然科学基金(20607029)

作者简介: 黄韶勇, 1979年生, 男, 博士研究生。

通讯联系人: 贺泓。E-mail: honghe@rcees.ac.cn

挥发性有机物 (VOCs) 是室内、外空气中重要的一类污染物。VOCs 是导致大气光化学烟雾形成的主要因素之一, 同时, 这些物质还严重危害到人体健康<sup>[1-2]</sup>。苯系物 (苯、甲苯和二甲苯) 是 VOCs 中主要的污染物, 其中, 苯是公认的致癌物质。近年来, 随着人们对大气质量与人体健康关系认识的不断提高, VOCs 控制已经引起了各国的高度重视, 催化净化苯系污染物, 也已成为催化领域的研究热点。

目前, 在众多的催化氧化苯系物研究中, 负载的铂和钯催化剂对苯系物表现出良好的催化氧化活性和选择性。在这些催化剂中多以热稳定性好和比表面积大的金属氧化物作为载体, 如  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$  和  $\text{ZrO}_2$  等<sup>[3-7]</sup>。近年来, 活性炭载体以其价格低廉、性能稳定、孔隙结构发达、比表面积大、吸附性能强、耐酸碱及丰富的表面基团等一系列特点而受到广泛关注。活性炭大的比表面积和孔容, 一方面提高了贵金属成分在其表面的分散度, 另一方面又增加了催化剂对低浓度污染物的吸附能力, 因此, 可以在活性炭载体与贵金属组分之间形成较强的吸附 - 催化协同作用; 同时, 活性炭表面的疏水性又进一步降低了水对催化剂造成的不利影响, 使得活性炭负载的贵金属催化剂表现出更高的催化氧化苯系物活性, 能够在更低温度下实现对苯系物的完全催化氧化去除<sup>[8-9]</sup>。到目前为止, 多数研究主要集中在催化氧化去除苯系物中的苯和甲苯上, 有关催化氧化去除二甲苯的研究略显不足。研究发现, 在不同催化剂上, 苯、甲苯和二甲苯的催化氧化活性顺序有一定的差异。即使同一催化剂对苯、甲苯和二甲苯的催化氧化活性也表现出明显不同。如 Wu J C S 等<sup>[8]</sup>在研究 Pt/AC 催化剂催化氧化 BTX (苯, 甲苯, 二甲苯) 时发现, 催化剂对二甲苯的催化氧化活性表现最差。本文选用邻二甲苯为研究对象, 对其在 Pd/AC 催化剂上的催化氧化活性进行系统研究, 并通过对比催化剂的 BET、TG - TDA、XRD 和 XPS 等表征, 研究催化剂物性结构与催化氧化邻 - 二甲苯性能之间的关系; 同时, 运用 GC/MS 检测反应的中间产物, 讨论邻 - 二甲苯在活性炭负载的 Pd 催化剂上的催化氧化机理。

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂制备

活性炭载体由南京正森公司提供, 负载的贵金属催化剂均采用等体积浸渍法制备, 贵金属质量分

数均为 1%。以 Pd 催化剂制备过程为例: 将活性炭载体研磨成 (40 ~ 60) 目的颗粒, 在  $30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  的  $\text{N}_2$  气氛中,  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  处理 3 h 后降至室温, 以脱除表面吸附残留的有机物质。用等于活性炭载体孔容的溶剂将  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  溶解后加入到处理好的活性炭载体中, 最后在室温或  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  条件下过夜干燥。活性炭负载的 Pt、Au、Rh 以及 Ag 催化剂分别由  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ 、 $\text{AuCl}_3$ 、 $\text{RhCl}_3$  和  $\text{AgNO}_3$  为前驱物制得。催化剂的预处理是在  $30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  的  $\text{H}_2$  或空气气氛中进行, 处理温度为  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ , 时间 1 h, 用来考察 Pd 物种的存在状态对催化剂活性的影响。

### 1.2 催化剂表征

催化剂的 Brunauer - Emmett - Teller (BET) 比表面积及孔结构在美国康塔 (Quantachrome) 公司的 Autosorb - 1C 仪器上进行测定。吸附质为  $\text{N}_2$ , 测定温度为  $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ 。测定前, 样品在  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  脱气 4 h。样品的比表面积用 BET 方程求得, 运用 Barrett - Joyner - Halenda (BJH) 模型测得样品的中孔结构, 用 t - 模型测得样品的微孔结构。

催化剂的 TG - DTA 曲线在日本 Shimadzu 公司的 DTG60H 仪器上进行测定。测定气氛为空气, 升温速率为  $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ , 升温范围为 ( $25 \sim 725$ )  $^\circ\text{C}$ 。

催化剂的表面化学成分分析在日本 Shimadzu 公司的 ESCA - 3400 XPS 系统上进行, 激发光源为单色化的  $\text{MgK}\alpha$  射线 ( $1253.6 \text{ eV}$ )。工作电压和电流分别为 10 kV 和 15 mA。

催化剂物性分析 (XRD) 在日本理学 RigakuD/MAX 2RB 型 X 射线衍射仪上进行,  $\text{CuK}\alpha$  辐射, 工作电压 40 kV, 工作电流 100 mA, 扫描速率  $4(^\circ) \cdot \text{min}^{-1}$ , 步进  $0.02(^\circ)$ , 扫描范围为  $10(^\circ) \sim 90(^\circ)$ 。

### 1.3 催化剂活性评价

催化剂的活性评价在常压流通固定床反应器中进行。反应条件: 0.08% 邻 - 二甲苯, 20%  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$  为平衡气。气体总流量为  $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ , 反应空速为  $10\,000 \sim 100\,000 \text{ h}^{-1}$ 。反应物及产物的组成由一台 GC/MS [Agilent 6890/5973N, HP - 5MS 毛细管柱, ( $30 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm} \times 0.25 \text{ } \mu\text{m}$ )] 和一台 GC (上海分析仪器厂 GC112A, 碳分子筛填充柱) 来进行检测。

## 2 结果与讨论

### 2.1 影响催化剂性能的因素

#### 2.1.1 贵金属组分

图 1 为  $\text{H}_2$  预还原的活性炭负载的贵金属 (Pd,

Pt, Rh, Ag 和 Au) 催化剂催化氧化邻-二甲苯的转化率随反应温度的变化曲线。

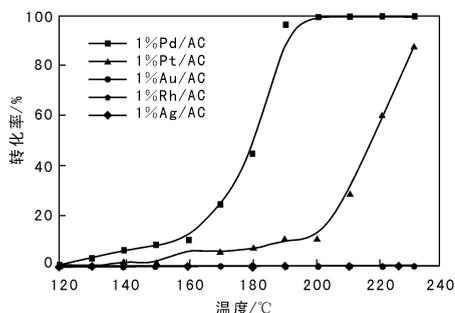


图1 活性炭负载的贵金属催化剂催化氧化邻-二甲苯活性曲线

Figure 1 Activity curves of different AC supported noble metal catalysts for catalytic oxidation of *o*-xylene

反应条件: 催化剂在  $H_2$  气氛  $300\text{ }^\circ\text{C}$  预处理 1 h, 0.08% 邻-二甲苯, 20%  $O_2$ ,  $N_2$  为平衡气, 气体总流量  $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , 空速  $50\text{ }000\text{ h}^{-1}$

由图1可以看出, 催化剂的反应活性顺序为: Pd/AC > Pt/AC  $\gg$  Rh/AC  $\approx$  Ag/AC  $\approx$  Au/AC。在空速为  $50\text{ }000\text{ h}^{-1}$  时, Pd/AC 催化剂的  $T_{90}$  (邻-二甲苯转化率达到 90% 时的温度) 低于  $190\text{ }^\circ\text{C}$ ; 对于活性炭负载的 Pt 催化剂其  $T_{90}$  高于  $230\text{ }^\circ\text{C}$ ; 而对于活性炭负载的 Rh、Ag 和 Au 催化剂, 在实验所考察的温度范围未表现出明显的催化氧化邻二甲苯活性。据文献[9-12]报道, 在贵金属催化剂中, 负载的 Pt 催化剂对碳氢化合物(甲烷除外)有最高的催化氧化活性。但在本实验中, 活性炭负载的 Pd 催化剂表现出最高的催化氧化邻-二甲苯活性。在 Pt 基催化剂上, BTX 反应物遵循苯 > 甲苯 > 二甲苯的活性顺序<sup>[8]</sup>, 而在 Pd 基催化剂上, 二甲苯则优先于苯氧化<sup>[13]</sup>。因此, 认为 Pd 催化剂更适合于二甲苯的催化氧化。本文重点对 Pd/AC 催化剂催化氧化邻-二甲苯进行了分析。

为了进一步提高 Pd/AC 催化剂催化氧化邻-二甲苯活性, 详细研究了制备溶剂、预处理、金属负载量以及反应空速等条件对其活性的影响。

### 2.1.2 溶剂

文献[14-15]表明, 制备溶剂是影响催化剂催化活性的一个重要因素。因此, 实验中首先考察了制备溶剂对催化剂活性的影响。图2给出了分别以丙酮、乙醇、乙酸和去离子水作为溶剂制备的 Pd/AC 催化剂催化氧化邻-二甲苯的活性数据。

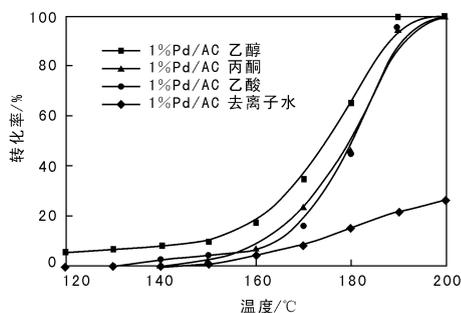


图2 溶剂对 1%Pd/AC 催化剂催化氧化邻-二甲苯活性的影响

Figure 2 Effects of the solvents on catalytic activity of 1%Pd/AC catalysts for *o*-xylene oxidation

反应条件: 催化剂在  $H_2$  气氛  $300\text{ }^\circ\text{C}$  预处理 1 h, 0.08% 邻-二甲苯, 20%  $O_2$ ,  $N_2$  为平衡气, 气体总流量  $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , 空速  $50\text{ }000\text{ h}^{-1}$

由图2可见, 与使用水溶液制备的 Pd/AC 催化剂的活性相比, 以丙酮、乙醇和乙酸为溶剂制备的催化剂具有更高的催化氧化邻-二甲苯的活性。这一活性差别的原因可能是由于 AC 材料本身的特殊表面结构使该载体表现出一定的疏水性能, 使用有机溶剂可使分散其中的有效组分更好的在 AC 的疏水性表面均匀分布所致<sup>[8]</sup>。需要指出的是, 在使用乙醇作为溶剂制备 Pd/AC 时, 乙醇还是一种液相还原剂, 有助于制备分散性更高的还原态 Pd 颗粒<sup>[16]</sup>。对比使用各种有机物作为溶剂制备的 Pd/AC 催化剂催化氧化邻-二甲苯的活性, 乙醇溶剂更适合制备出高活性 Pd/AC 催化剂。

### 2.1.3 预处理

对于负载的贵金属催化剂, 催化剂的预处理往往对催化剂的催化性能有很大的影响。因此, 将新鲜制备的 Pd/AC 催化剂与分别在  $H_2$  或空气气氛中  $300\text{ }^\circ\text{C}$  预处理 1 h 后的 Pd/AC 催化剂活性进行了比较, 如图3所示。由图3可以看出, 经  $H_2$  处理后的 Pd/AC 催化剂表现出最高的催化氧化邻-二甲苯的活性, 未经处理的 Pd/AC 催化剂的活性略低, 而经空气处理后的 Pd/AC 催化剂活性显著下降。研究表明, 催化剂经一定温度的  $H_2$  处理后, 会使表面负载的贵金属组分完全还原为还原态; 相反, 当  $H_2$  还原后的催化剂在空气中进行氧化处理时, 催化剂上的还原态组分又会相应的被氧化为氧化态。根据以上实验结果, 可以推测还原态的 Pd 是 Pd/AC 催化剂催化氧化邻-二甲苯的活性物种。推测未经预处理的催化剂拥有较高催化活性的原因是: 低温制备的新鲜 Pd/AC 催化剂上 Pd 物种主要以还原态形

式存在,这一结果主要是与乙醇和活性炭自身的还原特性相关<sup>[16-17]</sup>。

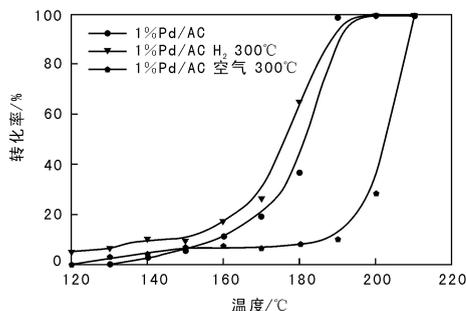


图 3 预处理方式对 1%Pd/AC 催化剂催化活性的影响  
Figure 3 Effects of pretreatment methods on catalytic activity of 1%Pd/AC catalysts for *o*-xylene oxidation

反应条件: 催化剂为新鲜的和在 H<sub>2</sub> 以及空气气氛 300 °C  
预处理 1 h, 0.08% 邻-二甲苯, 20% O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> 为平衡气,  
气体总流量 50 mL · min<sup>-1</sup>, 空速 50 000 h<sup>-1</sup>

预处理温度也是影响催化剂活性的因素。为了进一步提高反应的低温活性,又考察了催化剂在室温(25 °C)、100 °C、200 °C、300 °C 和 400 °C 条件下进行 H<sub>2</sub> 预处理后的催化活性,如图 4 所示。

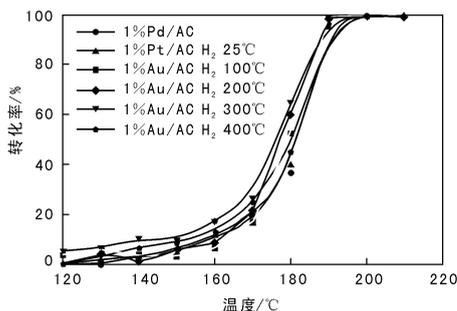


图 4 预处理温度对 1%Pd/AC 催化剂催化活性的影响

Figure 4 Effects of pretreatment temperature on catalytic activity of 1%Pd/AC catalysts for *o*-xylene oxidation

反应条件: 催化剂为新鲜的和在 H<sub>2</sub> 以及空气气氛预处理 1 h, 0.08% 邻-二甲苯, 20% O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> 为平衡气,  
气体总流量 50 mL · min<sup>-1</sup>, 空速 50 000 h<sup>-1</sup>

由图 4 可以看出,催化剂的催化活性随预处理温度的升高呈先升高后下降趋势。在预处理温度低于 300 °C 的范围内,催化剂的催化活性随预处理温度的升高而升高,且在 300 °C 处理的催化剂活性最高,可在 190 °C 将 0.08% 的邻-二甲苯完全氧化为 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O;但当催化剂经 400 °C 处理后,催化剂的催化活性明显下降。原因是催化剂制备后,活性炭载体表面的 Pd 物种主要以还原态形式存在,但仍有

少部分氧化态 Pd 物种存在。一方面, H<sub>2</sub> 预处理可以使这一部分 Pd 物种还原为还原态 Pd,增加了活性组分的数量,从而提高了催化剂的催化活性;另一方面,高的还原温度促使催化剂上 Pd 物种的长大和聚集,使催化剂的催化活性下降。基于以上两方面的影响,300 °C 预处理后的 Pd/AC 催化剂表现出了最佳的反应活性。

#### 2.1.4 Pd 负载量

在以上研究的基础上,考察了 Pd 负载量对催化剂催化活性的影响。实验中 Pd 质量分数为 0.5% ~ 8%,结果如图 5 所示。

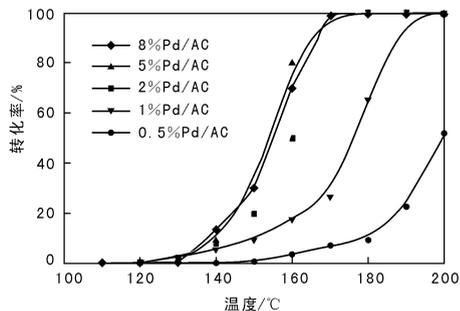


图 5 钯的负载量对 Pd/AC 催化剂催化活性的影响  
Figure 5 Effects of Pd loadings on catalytic activity of Pd/AC catalysts for *o*-xylene oxidation

反应条件: 催化剂在 H<sub>2</sub> 气氛 300 °C 预处理 1 h, 0.08% 邻-二甲苯, 20% O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> 为平衡气,气体总流量 50 mL · min<sup>-1</sup>, 空速 50 000 h<sup>-1</sup>

由图 5 可以看出, Pd 质量分数为 0.5% ~ 5% 时,催化剂的活性随 Pd 负载量的增加而迅速增加;当 Pd 质量分数上升为 5% 时,催化剂表现出最高的催化氧化邻-二甲苯活性,能够在 170 °C 将 0.08% 的邻-二甲苯完全催化氧化;进一步增加 Pd 的质量分数至 8% 时,催化剂活性反而下降。这一结果表明,催化剂负载量同样存在一个最佳值。增加 Pd 的负载量,一方面增加了催化剂表面的活性位点;另一方面,也使得催化剂表面的还原态 Pd 物种富集和长大,使催化剂上活性成分的分散度降低,负载量越大这一作用就越明显。所以,当 Pd 质量分数为 5% 时,催化剂表现出最佳的催化氧化活性。基于催化剂活性以及经济性两方面考虑,以下实验仍使用 1% Pd/AC 催化剂作为研究对象。

#### 2.1.5 空速

图 6 为空速分别为 20 000 h<sup>-1</sup>、50 000 h<sup>-1</sup>、80 000 h<sup>-1</sup> 和 100 000 h<sup>-1</sup> 时, Pd/AC 催化剂催化氧

化邻-二甲苯的活性曲线。

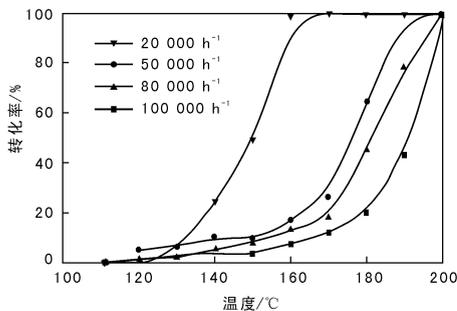


图6 反应空速对1%Pd/AC催化剂催化活性的影响

Figure 6 Effects of GHSVs on catalytic activity of 1%Pd/AC catalysts for *o*-xylene oxidation

反应条件: 催化剂在  $H_2$  气氛  $300\text{ }^\circ\text{C}$  预处理 1 h, 0.08% 邻-二甲苯, 20%  $O_2$ ,  $N_2$  为平衡气, 气体总流量  $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$

由图6可以看出, Pd/AC 催化剂上的邻-二甲苯的催化氧化是一个空速敏感的反应, 空速降低催化剂活性明显增加。0.08% 的邻-二甲苯 100% 转化率由空速为  $100\ 000\text{ h}^{-1}$  时的  $200\text{ }^\circ\text{C}$  下降为空速为  $20\ 000\text{ h}^{-1}$  时的  $160\text{ }^\circ\text{C}$ 。在本实验条件下, 反应气体的总流速和催化剂的颗粒保持不变, 空速的变化仅由改变催化剂用量来实现, 也就是说, 由反应物和产物分子在催化剂上的内、外扩散对各个空速条件所带来的影响是等同的。因此, 可以忽略其对不同空速下催化剂活性的影响, 同时还可以判断出整个过程主要是受动力学过程所控制。催化剂活性增加的原因主要是由于减小反应空速, 相应增加了反应物在催化剂床层的停留时间, 因此, 增加了催化剂的催化活性。

## 2.2 催化剂表征

### 2.2.1 载体的 BET

活性炭载体的比表面积、孔结构以及孔分布对催化剂活性有很大的影响<sup>[18]</sup>。活性炭载体的比表面积(BET 理论)为  $321.4\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ , 微孔比表面积(t 方法)  $160.2\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ , 介孔比表面积(t 方法)  $161.1\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ , 微孔孔径(t 方法)  $0.074\text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ , 总孔孔径  $0.346\ 5\text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ , 平均孔径  $4.313\text{ nm}$ 。与文献[18]报道的活性炭比表面积范围为  $(800\sim 1\ 200)\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  相比, 实验所使用的活性炭载体比表面积较小, 仅为  $321.4\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ , 而平均孔径较大, 为  $4.3\text{ nm}$ 。研究表明, 邻-二甲苯分子的最小动力学或临界直径范围在  $(0.63\sim 0.74)\text{ nm}$ <sup>[19]</sup>, 虽然活性炭载体中的部分微孔对二甲苯的吸附有一定贡

献, 但是颗粒直径较大的 Pd 则主要分散在活性炭载体的介孔之中, 使微孔部分对整个催化氧化过程的作用不大<sup>[9]</sup>。研究采用的活性炭载体具有更多的介孔结构, 因此, 更有利于二甲苯分子在其孔道中的扩散以及与活性物种之间的吸附和反应。

### 2.2.2 载体的 TG-DTA

作为催化剂的载体, 要求必须有一定的热稳定性。使用 TG-DTA 表征手段, 在空气气氛中对活性炭载体的热稳定性进行了表征, 结果如图7所示。

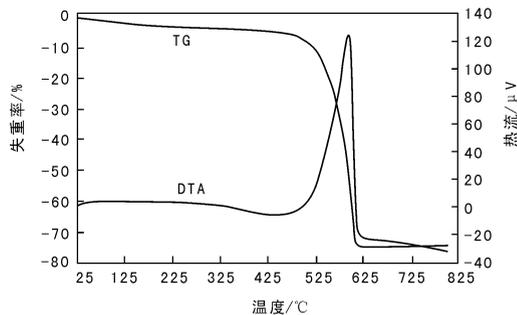


图7 活性炭载体的 TG-DTA 曲线

Figure 7 TG-DTA curves of the AC support

由图7可以看出, 在整个考察温度范围内, 活性炭载体经历了两个明显的失重过程。第一个失重过程为从室温加热到  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , 此过程为一缓慢失重过程, 失重率约为 5%, 同时伴随一定的热量放出。这一过程可能与活性炭载体上吸附的杂质以及载体表面存在有机物种的氧化分解有关。而正是这些表面上的有机物种为溶液中的 Pd 离子在其上的吸附分散和还原提供了位点<sup>[18-20]</sup>, 使活性炭载体上负载的硝酸钯在较低温度下得以还原, 并有利于反应条件下 Pd 以还原态形式存在。第二个失重过程位于  $(500\sim 600)\text{ }^\circ\text{C}$ , 这一过程对应一个快速的失重和放热过程, 由此可判断为活性炭载体的分解燃烧。因此, 对拥有相对较大比表面积的活性炭载体, 在进行负载有效组分前必须在一定的温度下进行脱气处理后, 方可用于催化剂的制备。可以看出, 实验所使用的活性炭载体可以在不高于  $500\text{ }^\circ\text{C}$  的空气气氛稳定使用。

### 2.2.3 催化剂的 XPS

为了验证 2.1.3 节中提出的催化剂在制备过程中活性炭表面生成还原态 Pd 物种的推论, 并进一步确定组分 Pd 在新鲜制备的 Pd/AC 催化剂表面的化学存在状态, 用 XPS 对新鲜制备的 Pd/AC 催化剂进行了表征, 结果见图8。

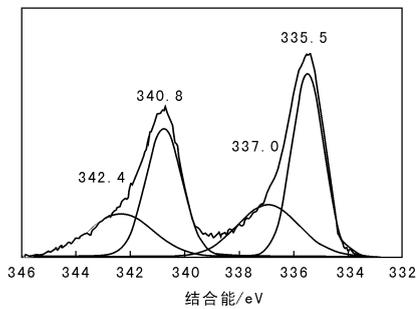


图 8 新鲜制备的 1%Pd/AC 催化剂的 XPS 谱图  
Figure 8 XPS spectra for fresh 1%Pd/AC catalyst

数据使用 Peakfit 软件进行了去卷积积分峰处理。结合能位于 335.5 eV 和 337.0 eV 峰可分别归属为还原态 Pd 和氧化态 Pd 的 Pd3d<sub>5/2</sub> 峰; 结合能位于 340.8 eV 和 342.4 eV 峰则分别对应于还原态 Pd 和氧化态 Pd 的 Pd3d<sub>3/2</sub> 峰, 与文献[21-22]所给出的结果相一致。同时还可以看出, 还原态 Pd 是催化剂表面的主要物种, 其约占总质量分数 Pd 的 80%。可见, 乙醇-活性炭制备体系在低温条件下就可以将溶液中的 Pd 离子进行有效还原。这一结果完全印证了新制催化剂表面存在一定量还原态 Pd 的推测, 同时, 也为还原态 Pd 作为催化氧化邻-二甲苯的活性物种提供了一个重要的证据。

#### 2.2.4 催化剂的 XRD

为了进一步明确预处理过程对催化剂催化性能的影响, 分别对未进行预处理, H<sub>2</sub> 气氛下 25 °C、300 °C 和 400 °C 进行预处理的样品进行了 XRD 表征, 如图 9 所示。

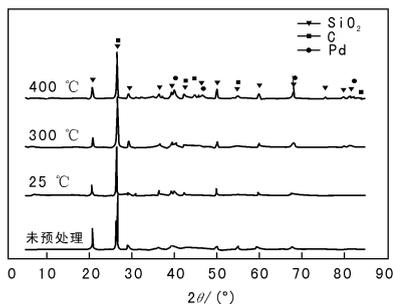


图 9 不同温度预处理的 1%Pd/AC 催化剂的 XRD 谱图  
Figure 9 XRD patterns for 1%Pd/AC catalysts pre-reduced at different temperatures

由图 9 可知,  $2\theta = 26.6(^{\circ})$ 、 $44.7(^{\circ})$  和  $54.8(^{\circ})$  处的衍射峰为石墨碳的特征峰; 同时在  $2\theta =$

$20.8(^{\circ})$ 、 $26.6(^{\circ})$  和  $50.1(^{\circ})$  处还出现了 SiO<sub>2</sub> 的特征衍射峰, 表明活性炭载体在制备后还残留一定量的 SiO<sub>2</sub>。发现无论是经过 H<sub>2</sub> 处理还是未经 H<sub>2</sub> 处理的催化剂, 其 XRD 谱图中均出现了金属 Pd 的特征衍射峰 [ $2\theta = 40.2(^{\circ})$ 、 $46.8(^{\circ})$  和  $68.3(^{\circ})$ ], 说明催化剂制成后, 大部分氧化态 Pd 已经在活性炭表面被还原为还原态 Pd, 这与 XPS 表征结果相一致; 同时还发现这些衍射峰又随还原温度的提高而增强, 说明高温还原导致还原态 Pd 在催化剂表面发生聚集和烧结。结合催化剂活性数据, 认为 H<sub>2</sub> 预处理一方面使催化剂表面剩余的氧化态 Pd 转化为活性的还原态 Pd 物种, 另一方面又使催化剂中还原态 Pd 物种发生聚集和烧结。同时, H<sub>2</sub> 预处理过程中还会使制备过程残留的一些有机物质进一步脱除, 这可能也是提高催化剂催化活性的原因。

对 H<sub>2</sub> 预处理后的不同 Pd 负载量的 Pd/AC 催化剂进行了 XRD 表征, 如图 10 所示。

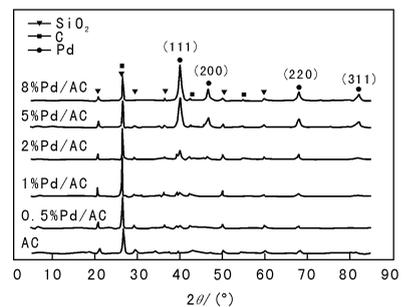


图 10 不同钯负载量 Pd/AC 催化剂的 XRD 谱图  
Figure 10 XRD patterns for Pd/AC catalysts with different Pd loadings

由图 10 可见, 还原态 Pd 的衍射峰强度随 Pd 负载量的增加而增强, 还原态 Pd 的平均粒径随 Pd 负载量的增加而增大。0.5% 时平均粒径为 6.7 nm, 1% 时为 8.7 nm, 2% 时为 10.2 nm, 5% 时为 12.4 nm, 8% 时的 13.2 nm。可见, Pd 负载量的增加, 一方面, 增加了催化剂的催化活性物种数目, 另一方面, 又导致活性物种的聚集和长大。当 Pd 质量分数低于 5% 时, 增加 Pd 负载量主要是增加了催化剂表面上的活性物种数目; 当 Pd 质量分数大于 5% 时, 增加 Pd 负载量则主要导致活性物种在催化剂表面长大, 从而降低了催化剂的活性。因此, 催化活性表现为先随 Pd 负载量的增加而增加, 随后又随 Pd 负载量的增加而降低。

### 2.2.5 反应产物

分别用 GC 和 GC/MS 对反应产物进行了在线检测。结果表明,生成的无机产物全部为  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ ,没有检测到  $\text{CO}$  生成。1% Pd/AC 催化剂催化氧化邻-二甲苯中反应产物的 GC/MS 表征见图 11。

在邻-二甲苯完全转化之前,GC/MS 检测到有少量的 2-甲基苯甲醛、邻苯二甲酸酐和马莱酸酐生成,这些物质是邻-二甲苯在 Pd/AC 催化剂上进行催化氧化的中间产物。当邻-二甲苯的转化率达到 100% 时,这些物质也随之消失。根据以上表征结果可以推测,邻-二甲苯在 Pd/AC 催化剂上的催化氧化反应机理如图 12 所示。

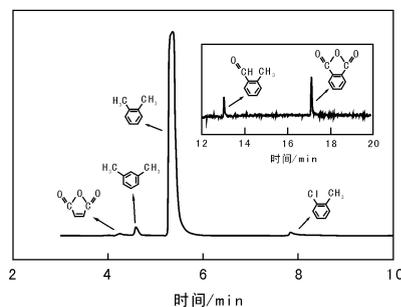


图 11 1% Pd/AC 催化剂催化氧化邻-二甲苯反应产物的 GC/MS 谱图

Figure 11 GC/MS chromatograms of gaseous organic products for *o*-xylene complete oxidation over 1% Pd/AC catalyst

反应条件: 催化剂在  $\text{H}_2$  气氛  $300\text{ }^\circ\text{C}$  预处理 1 h, 0.08%

邻-二甲苯, 20%  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$  为平衡气, 气体总流量

$50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , 空速  $50\,000\text{ h}^{-1}$ ,  $180\text{ }^\circ\text{C}$

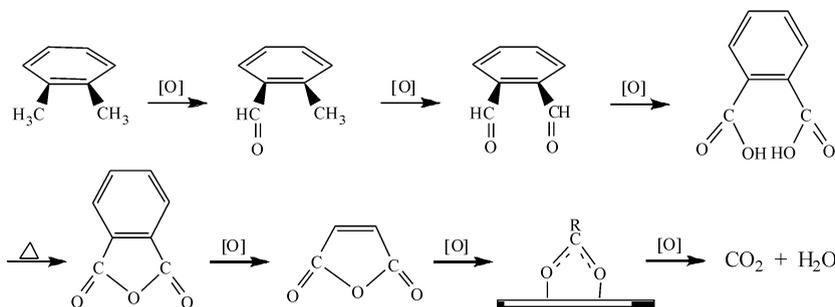


图 12 1% Pd/AC 催化剂上邻-二甲苯的催化氧化机理

Figure 12 Reaction mechanism scheme for catalytic oxidation of *o*-xylene over 1% Pd/AC catalyst

在催化氧化邻-二甲苯的过程中,邻-二甲苯上的甲基首先被催化氧化生成醛类物质,随后又被进一步氧化为酸类物质,这类物质在较高的温度下又可脱水生成邻苯二甲酸酐,邻苯二甲酸酐被进一步开环氧化为马莱酸酐,马莱酸酐再被氧化分解为小分子的表面甲酸和乙酸盐,最后由这些表面的甲酸、乙酸盐分解生成  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ 。

### 3 结语

以活性炭为载体的贵金属催化剂中,Pd/AC 催化剂表现出最高的催化氧化邻-二甲苯活性。以有机溶剂制备 Pd/AC 催化剂的活性要明显高于以水为溶剂制备的催化剂活性,其中,以乙醇为溶剂制备的催化剂的活性最高。Pd/AC 催化剂上邻-二甲苯完全催化氧化反应对空速敏感,在空速  $10\,000\text{ h}^{-1}$  条件下,

$160\text{ }^\circ\text{C}$  即可实现对 0.08% 邻-二甲苯完全催化氧化,同时,氧化产物中只检测到  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{CO}_2$ 。 $\text{H}_2$  还原可以进一步提高催化剂活性,但影响不大。催化剂经空气氧化处理后,活性显著降低。XPS 和 XRD 结果表明,由于乙醇-活性炭制备体系的还原特性,导致低温制备的 Pd/AC 催化剂上 Pd 主要以还原态存在,还原态 Pd 为催化氧化邻-二甲苯的表面活性物种,而且这种还原态 Pd 物种在反应条件下可以稳定存在。邻-二甲苯在 Pd/AC 催化剂上的完全催化氧化过程可能遵循:邻-二甲苯首先发生侧链上的氧化反应,然后经由醇、醛和酸等一系列氧化反应在催化剂表面生成邻苯二甲酸酐,生成的邻苯二甲酸酐会继续氧化分解为马莱酸酐,再进一步氧化分解为表面的羧酸盐物种,最后这些羧酸盐物种会直接氧化分解生成无毒的  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ 。

## 参考文献:

- [1] Finlayson Pitts B J, Pitts Jr J N. Tropospheric air pollution: ozone, airborne toxics, polycyclic aromatic hydrocarbons, and particles[J]. *Science*, 1997, 276(5315): 1045 - 1051.
- [2] Jones A P. Indoor air quality and health[J]. *Atmospheric Environment*, 1999, 33(28): 4535 - 4564.
- [3] Kim H S, Kim T W, Koh H L, et al. Complete benzene oxidation over Pt-Pd bimetal catalyst supported on [gamma]-alumina; influence of Pt-Pd ratio on the catalytic activity[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2005, 280(2): 125 - 131.
- [4] Ferreira R S G, de Oliveira P G P, Noronha F B. Characterization and catalytic activity of Pd/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts on benzene total oxidation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2004, 50(4): 243 - 249.
- [5] Tidahy H L, Siffert S, Lamonier J F, et al. New Pd/hierarchical macro-mesoporous ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> catalysts for VOCs total oxidation[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2006, 310: 61 - 69.
- [6] Li J J, Xu X Y, Jiang Z, et al. Nanoporous silica-supported nanometric palladium: synthesis, characterization, and catalytic deep oxidation of benzene[J]. *Environment Science Technology*, 2005, 39(5): 1319 - 1323.
- [7] Okumura K, Kobayashi T, Tanaka H, et al. Toluene combustion over palladium supported on various metal oxide supports[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2003, 44(4): 325 - 331.
- [8] Wu J C S, Lin Z A, Tsai F M, et al. Low-temperature complete oxidation of BTX on Pt/activated carbon catalysts[J]. *Catalysis Today*, 2000, 63(2-4): 419 - 426.
- [9] Pérez Cadenas A F, Morales Torres S, Kapteijn F, et al. Carbon-based monolithic supports for palladium catalysts; the role of the porosity in the gas-phase total combustion of *m*-xylene[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, 77(3-4): 272 - 277.
- [10] Marécot P, Fakche A, Kellali B, et al. Propane and propene oxidation over platinum and palladium on alumina; effects of chloride and water[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1994, 3(4): 283 - 294.
- [11] Skoglundh M, Löwendahl L O, Otterated J E. Combinations of platinum and palladium on alumina supports as oxidation catalysts[J]. *Applied Catalysis*, 1991, 77(1): 9 - 20.
- [12] Hermia J, Vigneron S. Catalytic incineration for odour abatement and VOC destruction[J]. *Catalysis Today*, 1993, 17(1-2): 349 - 358.
- [13] Becker L, Förster H. Oxidative decomposition of benzene and its methyl derivatives catalyzed by copper and palladium ion-exchanged Y-type zeolites[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1998, 17(1-2): 43 - 49.
- [14] 薛莉, 刘淑文, 徐贤伦. 糠醛脱羰用 Pt-K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂制备研究——浸渍溶剂的影响[J]. *分子催化*, 2002, 16(2): 116 - 120.
- Xue Li, Liu Shuwen, Xu Xianlun. Study on preparation of Pt-K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> used in furfural decarbonylation into furan-effects of different impregnation solvents[J]. *Journal of Molecular Catalysis*, 2002, 16(2): 116 - 120.
- [15] Nitta Y, Kubota T, Okamoto Y. Solvent effect on the structure sensitivity in enantioselective hydrogenation of [alpha], [beta]-unsaturated acids with modified palladium catalysts[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2004, 212(1-2): 155 - 159.
- [16] Teranishi T, Miyake M. Size control of palladium nanoparticles and their crystal structures[J]. *Chemical Materials*, 1998, 10(2): 594 - 600.
- [17] Cameron D S, Cooper S J, Dodgson I L, et al. Carbons as supports for precious metal catalysts[J]. *Catalysis Today*, 1990, 7(2): 113 - 137.
- [18] Auer E, Freund A, Pietsch J, et al. Carbons as supports for industrial precious metal catalysts[J]. *Applied Catalysis A: General*, 1998, 173(2): 259 - 271.
- [19] Roque-Malherbe R, Wendelbo R, Mifsud A, et al. Diffusion of aromatic hydrocarbons in H-ZSM-5, H-Beta, and H-MCM-22 zeolites[J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1995, 99: 14064 - 14071.
- [20] Coloma F, Sepúlveda-Escribano A, Fierro J L G, et al. Gas phase hydrogenation of crotonaldehyde over Pt/activated carbon catalysts. Influence of the oxygen surface groups on the support[J]. *Applied Catalysis A: General*, 1997, 150(1): 165 - 183.
- [21] Brun M, Berthet A, Bertolini J C. XPS, AES and Auger parameter of Pd and PdO[J]. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 1999, 104(1-3): 55 - 60.
- [22] Pecchi G, Reyes P, Concha I, et al. Methane combustion on Pd/SiO<sub>2</sub> sol-gel catalysts[J]. *Journal of Catalysis*, 1998, 179(1): 309 - 314.