

KOH 修饰 Au/Al₂O₃ 催化剂的低温 CO 氧化催化反应性能

苏慧娟, 许有兵, 徐秀峰, 安立敦, 祁彩霞*

(烟台大学 应用催化研究所, 山东省黄金工程技术研究中心 黄金工业应用研发部, 山东 烟台 264005)

摘 要: 采用等体积浸渍法制备了 KOH-Au/Al₂O₃ 系列催化剂, 考察了催化剂对低温 CO 氧化反应的初始活性和干、湿气氛下连续反应的稳定性能, 并用电感耦合等离子发射光谱、红外光谱、高分辨透射电镜、紫外漫反射光谱等技术对催化剂进行了结构表征. 结果表明: 与母体催化剂 (Au/Al₂O₃) 相比, 修饰催化剂 (KOH-Au/Al₂O₃) 的活性在一定程度上有所降低, 但其连续反应的稳定性有所提高, 这可能与修饰催化剂预吸附空气中的 CO₂ 在催化剂表面形成的碳酸根物种有关.

关 键 词: Au/Al₂O₃ 催化剂; KOH; CO 氧化反应; 稳定性

中图分类号: O643.32

文献标识码: A

一氧化碳(CO)是许多工业环境和室内环境的主要污染物之一, 特别是激烈战场、火灾现场、矿井坑道等空气中的致命毒物. 消除 CO 最好的方法是催化氧化法, 即在环境温度和湿度下 CO 与空气中的氧气反应, 转化为无毒的二氧化碳.

近年来备受关注的负载型纳米金催化剂^[1-2], 因其优异的 CO 低温氧化活性和湿度增强效应, 已呈现出取代现有商业催化剂的势头而进一步成为空气净化去除 CO 的新型催化材料^[3-5], 目前已成功用于防毒面具的金催化剂有台湾 Novax 公司的 Au/Fe₂O₃ 催化剂^[6], 美国 3M 公司的 Au/TiO₂/C 催化剂和烟台大学研制的 Au/M-Al₂O₃ 催化剂^[7], 其中后两种催化剂已分别被英国 Premier 公司和中国山西瑞石防护技术有限责任公司正式批量生产^[8]. 然而, 目前金催化剂在环境空气气氛下的长期反应稳定性性能仍需进一步的提高, 以扩展该催化剂的实际应用领域.

金催化剂失活的主要原因被认为是金粒子的烧结^[9]和类碳酸根离子(CO₃²⁻, HCO₃⁻, -COOH 和 HCO⁻)在催化剂表面的积聚^[10]. 对于大多数金催化剂来讲, 由于类碳酸根粒子的沉积而堵塞活性中心导致催化剂的失活尤为严重. 将水汽或氢气加入到原料气中可以很大程度上提高金催化剂对 CO 氧化反应的活性和稳定性能^[11,12]. 另一方面, 催化剂上

的表面羟基-OH 被认为参与了催化反应, 载体表面-OH 的流失也会引起催化剂的失活^[13]. 我们尝试将少量 KOH 引入 Au/Al₂O₃ 催化剂中, 考察了相应催化剂对 CO 低温氧化的活性及稳定性.

1 实验部分

1.1 催化剂制备

采用改进的沉积-沉淀法制备 Au/Al₂O₃ 催化剂^[14], 具体过程是: 用 1 mol/L 的 KOH 溶液调节 HAuCl₄ 溶液的 pH 值为 9, 将 Al₂O₃ 载体迅速浸渍到溶液里, 静置 1 h, 氨水浸泡、纯水洗涤去除氯离子, 再经一定温度下氢气还原制得 Au/Al₂O₃.

KOH 修饰催化剂的制备过程: 以 Au/Al₂O₃ 为母体催化剂, 等体积浸渍 KOH 溶液. 按 K 的质量百分含量分别为 0.1、0.25、0.5、2.5、5.0 计算所需 KOH 的量, 浸渍 10 min、60 °C 空气中干燥 12 h (记作 X% K/Au/Al₂O₃-dried) 或干燥后在氢气流中 300 °C 处理 1 h (记作 X % K/Au/Al₂O₃-H₂), 其中 X 表示催化剂中 K 的实际含量(质量百分数). 所得催化剂中金的实际担载量和 K 的实际含量用 ICP-AES 测定, 如表 1 所示.

1.2 催化剂性能评价

CO 催化氧化反应是在微型固定床连续流动反应器内进行, 采用内径为 5.0 mm 的玻璃反应器.

收稿日期: 2010-12-29; 修回日期: 2011-01-25.

基金项目: 国家自然科学基金(20973147), 山东省自然科学基金(Y2008B57)资助项目.

作者简介: 苏慧娟(1984-), 女, 在读硕士生, E-mail: shjbf@163.com.

* 通讯联系: E-mail: qicx@ytu.edu.cn.

表 1 X%K/Au/Al₂O₃-dried 催化剂中 Au 和 K 的担载量
Fig. 1 The actual loadings of Au and K in X% K/Au/Al₂O₃-dried catalysts

Catalysts	Actual loadings of K (%)	Actual loadings of Au (%)
Au/Al ₂ O ₃	—	1.03
0.1 % K/Au/Al ₂ O ₃ -dried	0.07	1.05
0.25 % K/Au/Al ₂ O ₃ -dried	0.23	1.07
0.5 % K/Au/Al ₂ O ₃ -dried	0.46	1.07
2.5 % K/Au/Al ₂ O ₃ -dried	2.33	0.99
5 % K/Au/Al ₂ O ₃ -dried	4.55	0.94

催化剂用量 0.1 g, 反应气组成为 1.0% CO + 21% O₂ + 78% N₂(体积浓度), 流速为 100 mL/min. 产物经上海海欣 GC-920 型气相色谱仪在线分析, 5A 分子筛填充柱, TCD 检测器. 所有催化剂在反应前不再进行任何预处理, 直接由低温向高温反应直到原料气中的 CO 完全转化. 催化剂活性以单位时间内每克金上转化的 CO 的摩尔数表示.

催化剂稳定性的考察条件为: 反应床层温度 0 ℃, 反应气组成仍为 1.0% CO + 21% O₂ + 78% N₂(体积浓度), 气体流速 200 ml/min. 催化剂用量以 0 ℃时将 1.0% CO(体积浓度)转化 70% ~ 80% 为准. 湿气氛下催化剂的稳定性实验条件: 将原料气先通过 0 ℃的饱和水蒸汽(体积浓度0.61%), 再进入催化剂床层进行反应.

1.3 催化剂表征

(1)元素分析(ICP-AES)

催化剂中 Au 和 K 的实际含量用美国电热公司生产的 IRIS II XSP 电感耦合等离子体发射光谱仪测试. 称取 0.03 g 催化剂, 用王水浸泡 24 ~ 36 h, 配置成 50 mL 溶液, 摇匀, 测试.

(2)红外光谱测试(FTIR)

用日本岛津仪器公司生产的 FTIR-8400 s 型红外光谱仪对催化剂进行红外测试, KBr 压片, 扫描范围 400 ~ 4 000 cm⁻¹.

(3)高分辨透射电镜(HRTEM)

催化剂中金颗粒的分散状况是在 JEOL JEM-200 型电子显微镜上进行观测的, 取少量样品分散于乙醇中, 经超声波分散后, 转移至铜网上, 置于仪器样品室内测试, 加速电压为 200 kV.

(4)紫外可见漫反射(UV-vis DRS)

用北京谱析通用公司生产的 TU-1910 紫外可见漫反射光谱仪对引入 K 前后的催化剂进行测试, 以定性分析其金颗粒平均粒度的变化, 扫描范围为 200 ~ 800 nm, 扫描间隔 5 nm.

2 结果与讨论

2.1 X % K/Au/Al₂O₃催化剂中 K 的存在状态

图 1 是新鲜 0.23% K/Au/Al₂O₃ 催化剂和在干气氛下连续反应(下面 2.5 节)后的红外谱图, 从图中可以看出, 新鲜 Au/Al₂O₃ 催化剂, 在 1 637 cm⁻¹

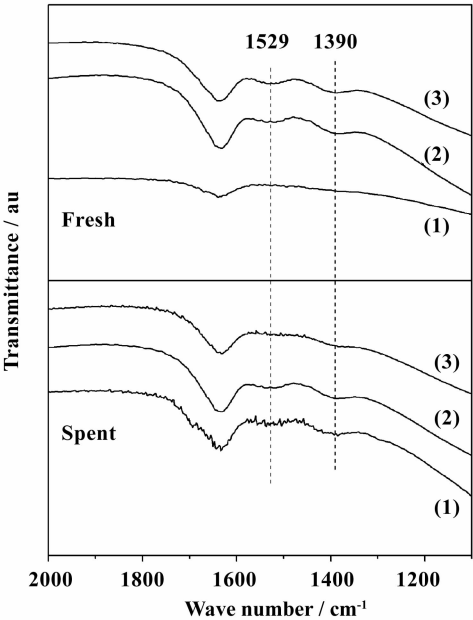


图 1 0.23% K/Au/Al₂O₃样品的红外谱图

Fig. 1 FTIR spectra of 0.23% K/Au/Al₂O₃ samples

(1) Au/Al₂O₃; (2) 0.23% K/Au/Al₂O₃-dried;

(3) 0.23% K/Au/Al₂O₃-H₂

处存在明显的-OH 弯曲振动峰, K 引入后催化剂表面-OH 峰的振动增强, -OH 数量增加, 说明 K/Au/Al₂O₃-dried 催化剂中 K 主要以 KOH 的形式存在, 而在氢气中 300 ℃ 处理后只是稍微降低了-OH 峰的强度, 即 KOH 有少许分解, 另外在 1 390 ~ 1 529 cm⁻¹ 处存在较强的 CO₃²⁻ 的 C = O 振动峰. 与 Au/Al₂O₃ 催化剂相比, K/Au/Al₂O₃-dried 和 K/Au/Al₂O₃-H₂ 在 1 390 cm⁻¹ 和 1 529 cm⁻¹ 处出现了 CO₃²⁻ 振动峰, 可以

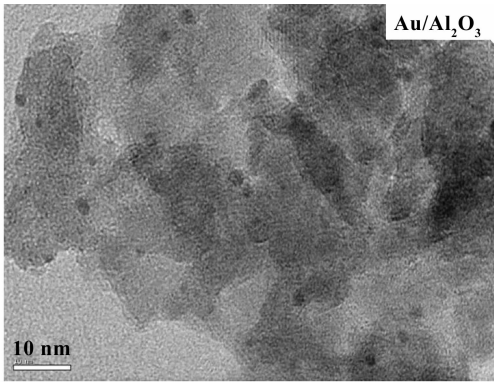


图 2 新鲜 Au/Al₂O₃ 催化剂的电镜图像和金粒度分布图

Fig. 2 TEM image and size distribution of Au nanoparticles of fresh Au/Al₂O₃ catalyst

图 3 是 Au/Al₂O₃ 催化剂引入 KOH, 在空气中干燥后的紫外谱图. 由图中可以看出, 引入 KOH 后在 500 ~ 550 nm 处出现了 Au 的强吸收峰, 并且随着 K 含量的增高, 峰强度变大、有红移的现象, 说明 KOH 的引入使催化剂中金颗粒变大. 但当 K 的理论含量 ≤ 0.5% 时, 此吸收峰强度增加的趋势较小, 说明在低含量 KOH 的金催化剂中, 与母体催化剂相比, 金颗粒积聚增大的现象不很显著. 图 4 比较了 0.23% K/Au/Al₂O₃ 催化剂分别经空气干燥、氢气处理后的紫外谱图, 可以看出: 300 ℃ 氢气气氛的热处理使催化剂中金颗粒略有增长, 这可能是在引入 KOH 过程中 Au/Al₂O₃ 催化剂与水溶液的接触是催化剂中金颗粒积聚增大的原因之一^[15].

2.3 KOH 的引入对金催化剂 CO 氧化反应活性的影响

在母体催化剂 Au/Al₂O₃ 中引入不同含量的 KOH, 考察了相应催化剂对 CO 氧化反应的活性, 结果如图 5 所示, 与母体催化剂相比, KOH 的引入在一定程度上降低了金催化剂的活性, 随着 K 含量的增加活性下降的幅度增大, 其中 K 含量为 0.07% 和 0.23% 时催化剂活性基本相近. 从催化剂的紫外分析结果 (图 3) 可以看出, 金颗粒的长大在一定程度上降低了催化剂的活性, 但对于 0.23% 和 0.46%

推测为两个催化剂吸附了空气中的二氧化碳, 进一步支持了含 K 催化剂中的 K 主要是以 KOH 的形式存在.

2.2 KOH 引入前后催化剂上金颗粒的分散状况

图 2 是新鲜 Au/Al₂O₃ 催化剂的电镜照片和粒度分布图. 从图中可以看出, Au/Al₂O₃ 催化剂中金颗粒粒度较小, 分布比较均匀, 金颗粒平均粒度在 3 nm 左右.

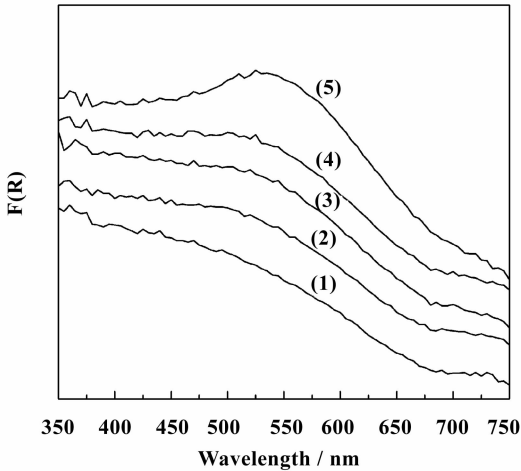
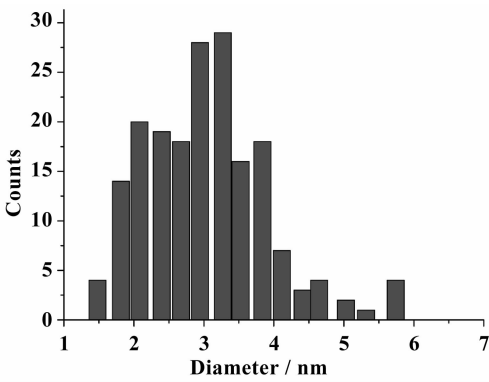


图 3 K/Au/Al₂O₃-dried 系列催化剂的紫外谱图

Fig. 3 UV-vis DRS spectra of the K/Au/Al₂O₃-dried catalysts

- (1) Au/Al₂O₃; (2) 0.07% K/Au/Al₂O₃-dried;
(3) 0.23% K/Au/Al₂O₃-dried; (4) 0.46% K/Au/Al₂O₃-dried;
(5) 4.55% K/Au/Al₂O₃-dried

含量的 K/Au/Al₂O₃-dried 催化剂而言, 其较小的金颗粒粒度差异不足以说明其活性降低的程度.

2.4 热处理条件对引入 KOH 的催化剂活性的影响

以 0.23% K/Au/Al₂O₃ 为例, 考察了引入 KOH 并分别经空气干燥和氢气流热处理的两个金催化剂的催化活性, 如图 6 所示, KOH 的引入均使催化剂

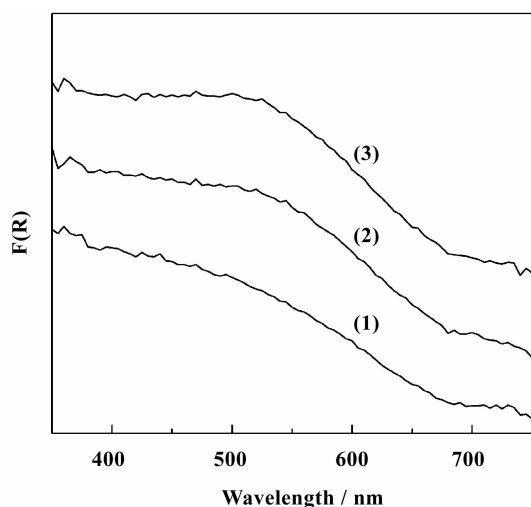


图 4 0.23% K/Au/Al₂O₃ 干燥和氢气中 300 °C 处理 1 h 的催化剂的紫外谱图

Fig. 4 UV-vis DRS spectra of the 0.23% K/Au/Al₂O₃ catalysts

(1) Au/Al₂O₃; (2) 0.23% K/Au/Al₂O₃-dried;
(3) 0.23% K/Au/Al₂O₃-H₂

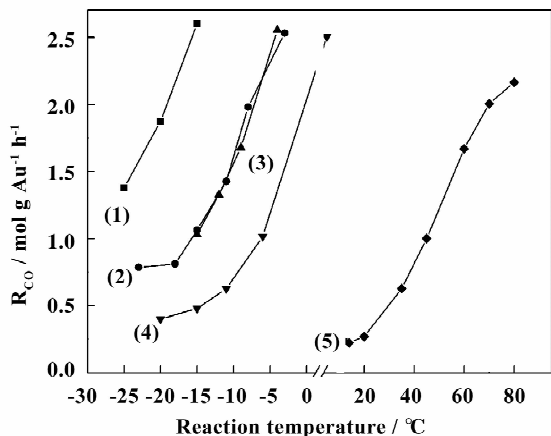


图 5 x % K/Au/Al₂O₃-dried 系列催化剂的 CO 氧化反应活性

Fig. 5 CO oxidation over x % K/Au/Al₂O₃-dried catalysts

(1) Au/Al₂O₃; (2) 0.07% K/Au/Al₂O₃-dried;
(3) 0.23% K/Au/Al₂O₃-dried; (4) 0.46% K/Au/Al₂O₃-dried; (5) 2.33% K/Au/Al₂O₃-dried.

活性降低,与上述结果一致.然而在 CO 转化率低于 80% 时,氢气流中处理的催化剂比空气干燥的催化剂显示了较高的活性.邹旭华^[16]等人研究表明适当温度的热处理更有利于催化剂活性中心的形成以及表面的微观结构的调变,有利于提高催化剂的催化活性.同时,这一结果进一步说明了引入 KOH 后金颗粒的长大不是导致催化剂活性下降的

唯一因素.

金催化剂失活的主要原因除了金颗粒聚集长大以外,不活泼的碳酸根离子占据了活性位,限制了氧分子的吸附也是主要原因之一^[17-19].由于反应前催化剂没有做任何预处理,如图 1 的 IR 结果,引入 KOH 的 Au/Al₂O₃ 催化剂易吸附空气中的 CO₂,在催化剂表面形成类碳酸根离子,这可能是催化剂活性下降的主要原因.

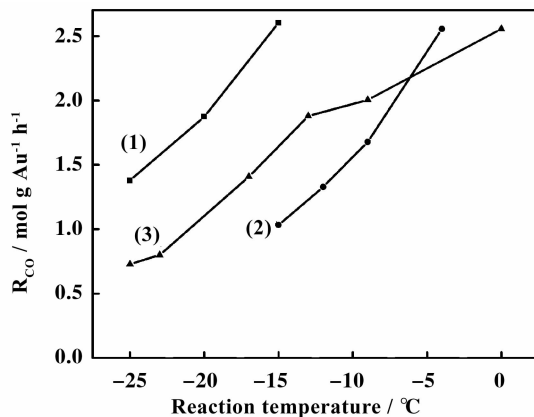


图 6 Au/Al₂O₃ 催化剂引入 KOH 前后对 CO 氧化反应的活性

Fig. 6 CO oxidation over Au/Al₂O₃ catalyst before and after addition of KOH

(1) Au/Al₂O₃; (2) 0.23% K/Au/Al₂O₃-dried;
(3) 0.23% K/Au/Al₂O₃-H₂

2.5 干气氛下 0.23% K/Au/Al₂O₃ 催化剂的稳定性能

图 7 是母体催化剂 Au/Al₂O₃ 和两个含 K 催化剂(分别经空气干燥和氢气流热处理)在干气氛中 0 °C 反应时 CO 转化速率随反应时间的变化结果,可以看出,两个含 K 催化剂上 CO 转化速率的下降趋势基本相近,与母体催化剂相比这种下降的幅度要缓和的多,说明 KOH 的引入明显提高了催化剂的稳定性能.

2.6 湿气氛下 0.23% K/Au/Al₂O₃ 催化剂的稳定性

图 8 是母体 Au/Al₂O₃ 催化剂和引入 0.23% K 后干燥的和氢气流中 300 °C 处理的相应催化剂在含 0.61% 的水汽的原料气氛下,反应温度为 0 °C 时每克金上 CO 转化速率随反应时间的变化结果,从图中可以看出,与图 7 中干气氛下的结果相比湿气氛下的催化剂初活性和稳定性都有很大的提高,这与文献^[14, 20]中水汽对催化剂的活性与稳定性都有积极作用的结论是一致的.

值得注意的是 KOH 引入后干燥的催化剂,其活性提高了 40% ~ 50% 左右,超过了母体催化剂和氢气流中 300 °C 处理的催化剂的反应活性.这一催化剂在

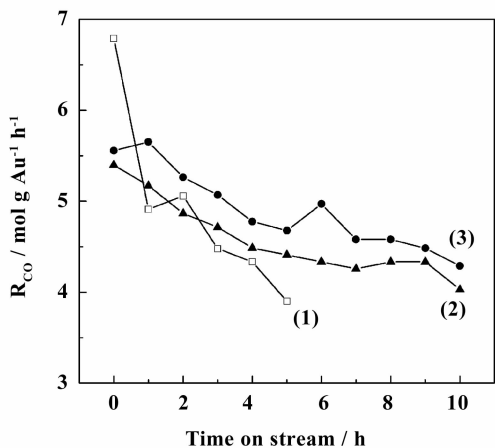


图 7 干气氛中 0.23% K/Au/Al₂O₃上 CO 氧化反应速率随时间的变化

Fig. 7 The conversion rate of CO over 0.23% K/Au/ Al₂O₃ in dry feed as a function of time on stream
(1) Au/Al₂O₃; (2) 0.23% K/Au/Al₂O₃-dried;
(3) 0.23% K/Au/Al₂O₃-H₂

湿气氛下对 CO 氧化反应的稳定性与母体催化剂相比稍好或相当.

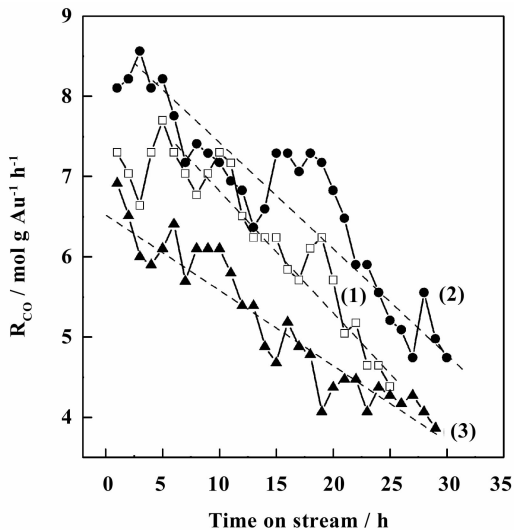


图 8 湿气氛中 0.23% K/Au/Al₂O₃上 CO 氧化反应速率随时间的变化趋势

Fig. 8 The conversion rate of CO over 0.23% K/Au/Al₂O₃ in wet feed as a function of time-on-stream
(1) Au/Al₂O₃; (2) 0.23% K/Au/Al₂O₃-dried;
(3) 0.23% K/Au/Al₂O₃-H₂.

文献[11,12,21]报道: 在连续 CO 低温氧化反应中, 催化剂失活的主要原因是反应过程中生成的 CO₂ 在催化剂表面沉积生成了中间体 (Au-CO₃H), 此中间体与邻位上的 -OH 发生以下反应,



生成的碳酸盐占据了表面活性位使得催化剂失活. 图 1 中干气氛下反应后母体催化剂上出现了明显的 CO₃²⁻ 的振动峰, 说明该催化剂在反应中有碳酸盐积累现象, 这一结果与文献[20-22]报道的结果一致. 一定浓度水汽的存在有助于(1)、(2)两式中逆反应发生, 使类碳酸盐物种分解, 重新释放出活性物种而提高了催化活性. 湿气氛下反应时, 引入 KOH 后经空气干燥比氢气流中热处理的催化剂活性好, 可能是两个催化剂吸附 CO₂ 形成的表面类碳酸根物种有所差异导致的.

本文中的 Au/Al₂O₃ 催化剂的电镜结果表明, 干气氛下 CO 低温氧化反应后的催化剂金颗粒的平均粒径大约在 3.5 nm, 与新鲜制备的 3.3 nm 相近. 这与本实验室前期研究结果一致^[21]. 因此, 在此催化剂体系和本实验条件下, 金催化剂的失活的主要原因不是金颗粒积聚长大.

总之, KOH 的引入降低了催化剂的低温活性, 但在一定程度上提高了催化剂连续反应的稳定性. 在催化剂制备过程中, 空气气氛干燥时表面预吸附的 CO₂, 在催化剂表面先生成了少量类碳酸盐物种, 减弱了对反应过程中因 CO 氧化生成的 CO₂ 的吸附, 提高了催化剂的稳定性. 关于 KOH 引入对于催化剂中金的化学状态以及 K 周围的具体化学环境尚在深入研究中.

3 结 论

在 Au/Al₂O₃ 表面浸渍 KOH 溶液制备的 KOH-Au/Al₂O₃ 催化剂, 用于 CO 低温氧化反应, 与母体催化剂 (Au/Al₂O₃) 相比活性有所降低, 但其连续反应的稳定性优于母体催化剂, 这可能由于在 KOH-Au/Al₂O₃ 催化剂的制备过程中, 表面预吸附的 CO₂ 导致在催化剂表面生成了少量的类碳酸盐物种, 从而减弱了对反应过程中因 CO 氧化生成的 CO₂ 的吸附, 提高了催化剂的稳定性.

参考文献:

[1] Haruta M. *Chem. Phys. Chem.* [J], 2007, **8**: 1 911 - 1 913
[2] a. Stephen A, Hashmi K, Graham, Hutchings J. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006, **45**: 7 896 - 7 936
b. Ding Xiao-tao(丁孝涛), Zhang Pei-qing(张培青), An Li-dun(安立敦), Qi Cai-xia(祁彩霞). *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 2010, **24**(1): 93 - 98

- [3] Corti C W, Holliday R J, Thompson D T. *Appl. Catal. A* [J], 2005, **291**: 253 – 261
- [4] David T, Thompson. *Topics in Catal.* [J], 2006, **38** (4): 231
- [5] Fang De-ren(房德仁), Xu Xiang-yun(许向云), Liu De-chen(刘德臣), *et al. J. mol. Catal. (China)*(分子催化) [J], 2004, **18** (3): 190 – 193
- [6] Novax Materials Licenses Nano-Gold Catalyst, CatGold News. *Gold Bulletin* [J], 2007, **40** (2): 161
- [7] Qi C X, An L D. *Gold Bulletin*[J], 2008, **41** (16): 4 – 6
- [8] Keel T, Holliday R, Harper T. *World Gold Council Report* [R], 2010: 3 – 18
- [9] Raphulu M, McPherson J, Patrick G, *et al. Gold Bulletin* [J], 2009, **2** (4): 328 – 331
- [10] Konova P, Naydenov A, Tabakova T, *et al. Catal. Commun.* [J], 2004, **5**: 537 – 542
- [11] Costello C K, Yang J H, Law H Y, *et al. Appl. Catal. A* [J], 2003, **243**: 15 – 24
- [12] Costello C K, Kung M C, Kung H H, *et al. Appl. Catal. A* [J], 2002, **232**: 159 – 168
- [13] Daniells S T, Overweg A R, Makkee M, *et al. J. Catal.* [J], 2005, **230**: 105
- [14] Song Wei(宋 薇), Liang Zhen-cheng(梁珍成), Qin Yong-ning(秦永宁). *Acta Physico-Chimica Sinica*(物理化学学报)[J], 1997, **13** (1): 79 – 82
- [15] Wang Dong-hui(王东辉), Dong Tong-xin(董同欣), Shi Xi-cheng(史喜成), *et al. Chin. J. Catal.*(催化学报) [J], 2007, **28** (7): 657 – 661
- [16] Zou Xu-hua(邹旭华), Qi Shi-xue(齐世学), An Li-dun(安立敦), *et al. J. mol. Catal. (China)*(分子催化) [J], 2001, **15** (4): 248 – 250
- [17] Chen M S, Goodman D W, *Science*. [J], 2004, **306**: 252 – 255
- [18] Wang Dong-hui(王东辉), Dong Tong-xin(董同欣), Shi Xi-cheng(史喜成), *et al. Chin. J. Catal.*(催化学报) [J], 2007, **28** (2): 148 – 152
- [19] Hao Y, Mihaylov M, Lvanova E, *et al. J. Catal.* [J], 2009, **261**: 137 – 149
- [20] Wen Li(文 莉), Lin Zhong-yu(林种玉), Zhou Jian-zhang(周剑章). *Acta Physico-Chimica Sinica*(物理化学学报)[J], 2008, **24** (4): 581 – 586
- [21] Zou Xu-hua(邹旭华), Qi Shi-xue(齐世学), Suo Zhang-huai(索掌怀), *et al. Chin. J. Catal.*(催化学报)[J], 2006, **27** (2): 161 – 165
- [22] Wang Gui-ying(王桂英), Zhang Wen-xiang(张文祥), Jiang Da-Zhen(蒋大振), *et al. Acta. Chim. Sin.*(China)(化学学报)[J], 2000., **58** (12): 1 557 – 1 562

Low Temperature CO Oxidation over KOH-modified Au/Al₂O₃ Catalysts

SU Hui-juan, XU You-bing, XU Xiu-feng, AN Li-dun, QI Cai-xia

(*Institute of Applied Catalysis, Yantai University; Shandong Applied Research Center for Gold Technology (Au-SDARC), Yantai 264005, China*)

Abstract: A series of KOH-Au/Al₂O₃ catalysts were prepared by the incipient wetness impregnation method. The catalysts were characterized by ICP-AES, FTIR, HRTEM, and UV-vis techniques. Their catalytic activity and on-line stability for CO oxidation in dry and wet feed at low temperatures were investigated. The results show that the addition of KOH enhanced the stability at the expense of the catalytic activity, and it is attributed to the pre-formation of carbonate-like species on the catalyst surface from CO₂ in air.

Key words: Au catalyst; KOH; CO oxidation; stability