

自组装低负载量 Pd/ γ -Al₂O₃ 催化剂催化氧化甲苯

李 奔, 周 贝, 李思汉, 严新焕*

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

摘要: 以 PdCl₂ 和 Pd₂(dba)₃ [三(二亚苄基丙酮)二钯] 为前驱体, 通过浸渍法、沉积沉淀法和自组装法分别制备了负载量(质量分数, 下同)为 0.03% 的 Pd/ γ -Al₂O₃-IM、Pd/ γ -Al₂O₃-DP 和 Pd/ γ -Al₂O₃-SA 催化剂用于催化氧化甲苯。在甲苯体积分数为 0.1%、空速(SV)为 18000 mL/(g·h) 条件下, Pd/ γ -Al₂O₃-SA 催化剂上甲苯实现 98% 转化率的温度 (T_{98}) 为 220 °C, 比 Pd/ γ -Al₂O₃-DP 和 Pd/ γ -Al₂O₃-IM 分别降低了 40 和 75 °C。通过 N₂ 吸附-脱附、XRD、TEM、XPS 和 H₂-TPR 对催化剂进行了表征。结果表明: 自组装法制备的 Pd/ γ -Al₂O₃-SA 催化剂的比表面积 (345 m²/g) 和孔体积 (0.52 cm³/g) 最大, Pd 纳米粒子 (Pd NPs) 平均粒径最小 (5.0 nm), 活性物种主要以 PdO 的形式高度分散于载体 γ -Al₂O₃ 表面。此外, PdO 与载体 γ -Al₂O₃ 之间的强相互作用(SMSI)促进了其催化氧化甲苯的活性。

关键词: 自组装; Pd/ γ -Al₂O₃; 催化氧化; 甲苯; 挥发性有机物; 催化技术

中图分类号: O643; X13; X51 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214(2018)09-1555-07

A Self-assembled Pd/ γ -Al₂O₃ Catalyst with Low Loading for Catalytic Oxidation of Toluene

LI Ben, ZHOU Bei, LI Si-han, YAN Xin-huan*

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

Abstract: Pd/ γ -Al₂O₃-IM, Pd/ γ -Al₂O₃-DP and Pd/ γ -Al₂O₃-SA catalysts with 0.03% (mass fraction) Pd loading for catalytic oxidation of toluene were respectively prepared by the impregnation, deposition-precipitation, and self-assembly methods using PdCl₂ and Pd₂(dba)₃ as precursors. The temperature for conversion of 98% toluene (T_{98}) over Pd/ γ -Al₂O₃-SA catalyst was 220 °C under the conditions of toluene volume fraction at 0.1% and space velocity (SV) at 18000 mL/(g·h), which was 40 and 75 °C lower than those of Pd/ γ -Al₂O₃-DP and Pd/ γ -Al₂O₃-IM. The catalysts were characterized by N₂ adsorption-desorption, XRD, TEM, XPS, H₂-TPR. The results indicated that Pd/ γ -Al₂O₃-SA catalyst possessed the largest specific surface area (345 m²/g) and pore volume (0.52 cm³/g), the smallest average diameter (5.0 nm) of Pd nanoparticles (NPs), and the main active PdO species were well-dispersed on the surface of the γ -Al₂O₃ support. Besides, the strong metal-support interaction (SMSI) between PdO and γ -Al₂O₃ promoted its performance in catalytic oxidation of toluene.

Key words: self-assembly; Pd/ γ -Al₂O₃; catalytic oxidation; toluene; VOCs; catalysis technology

Foundation items: Plan Projects of Science & Technology in Zhejiang Province (2016C31104); the National Key R&D Program of China (2017YFC0210900).

工业和运输过程中排放的挥发性有机化合物 (VOCs) 是颗粒物 (PM) 和光化学烟雾的主要成因, 因其通常具有恶臭味及毒性而被认为是造成空

气污染的主要成分之一^[1-2]。催化氧化法是目前处理 VOCs 最为经济有效的方式之一^[3-4], 而研究与开发相关催化剂是该技术的核心, 并已成为环境催化研

收稿日期: 2017-10-07; 定用日期: 2018-02-01; DOI: 10.13550/j.jxhg.20170802

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

作者简介: 李 奔 (1991—), 男, 硕士生。联系人: 严新焕, 教授, 电话: 0571-88320791, E-mail: xinhuayan139@hotmail.com。

究领域的热点问题^[5]。目前,用于 VOCs 的催化燃烧主要有负载型贵金属催化剂^[6-8]和过渡金属氧化物催化剂^[5,9]两大类。与过渡金属氧化物催化剂相比,贵金属(Pt、Pd等)催化剂表现出更好的催化活性、选择性和稳定性^[10]。其中,Pd基催化剂因其具有优越的催化活性、耐热和抗烧结、成本相对较低等优点而备受关注^[11]。

制备方法是影响催化剂催化活性的重要因素之一。浸渍法^[6-8,12]和沉积沉淀法^[13-14]作为制备 Pd 基催化剂的两种主要方法,得到了广泛研究和报道。浸渍法被广泛地应用于制备具有相同负载量(质量分数 0.5%或 1%)的 Pd 基催化剂。然而,浸渍法容易导致活性 Pd 物种在载体表面分布不均匀而造成团聚,同时活性 Pd 物种与载体的相互作用相对较弱^[15],从而降低了 Pd 基催化剂的催化活性和稳定性。近年来,利用自组装法制备得到的负载型纳米贵金属催化剂,因其具有纳米粒子均匀分散、粒径分布窄、形貌可控等优点而备受关注。Tong^[16]等,在微波辅助条件下,通过自组装法合成了粒径为 21~81 nm 的 Pd 纳米绒球,并成功负载于 γ -Al₂O₃ 载体上用于环己烯的加氢反应;Zhang^[17]等,利用自组装法经过氧化还原反应制备得到了高活性的 Pd/CeO₂ 催化剂,并成功应用于乙酰丙酸的加氢反应。目前,自组装法制备的负载型纳米贵金属催化剂主要用于催化加氢领域,而用于 VOCs 的催化氧化则鲜见报道。此外,Pd 纳米粒子的粒径和分散度也是影响催化活性的另一重要因素。有研究^[18-19]报道,具有较小 Pd 纳米粒子粒径和较高分散度的 Pd 基催化剂具有更高的催化活性。另一方面,Pd 的氧化状态中,Pd⁰ 还是 PdO/Pd²⁺,哪个是催化氧化 VOCs 的活性中心,目前仍然存在争议。Huang^[10]等研究发现 Pd⁰ 是 Pd/Al₂O₃ 催化氧化邻二甲苯的活性中心;Demoulin^[20]等提出 PdO 是催化氧化甲烷的活性中心;其他一些研究者^[21-22]则认为催化氧化 VOCs 过程中,Pd 和 PdO 之间存在协同作用。此外,由于 Al₂O₃ 载体具有高比表面积和孔体积,对 Pd 基催化剂的催化活性也有一定的促进作用^[4]。考虑到贵金属的稀缺性和高成本等因素,低负载量的 Pd 基催化剂的研究与开发具有十分重要的意义。Chen^[6]等,报道了不锈钢负载的 0.01% Pt-0.02% Pd 催化剂(百分数为质量分数)在 210 °C 下,即可实现甲苯的完全氧化,超低含量的 Pt、Pd 极大地降低了催化剂的制备成本。

本研究通过浸渍法、沉积沉淀法和自组装法分别制备了低负载量的 Pd/ γ -Al₂O₃ 催化剂用于甲苯的催化燃烧,自组装法制备的 Pd/ γ -Al₂O₃ 催化剂表现出良好的低温催化氧化活性与稳定性。考察了催化剂的比表面积和孔体积、Pd 纳米粒子粒径和分散

度、Pd 的氧化状态以及活性组分与 γ -Al₂O₃ 载体之间的相互作用等因素对催化活性的影响。以期为低负载量 Pd 基催化剂在催化氧化 VOCs 领域的应用提供理论依据。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

PdCl₂, w(Pd) ≥ 59.5%, 上海拓思化学有限公司; 碳酸丙二醇酯(PC), AR, 东莞市优特环保材料有限公司; γ -Al₂O₃, S_{BET}=360 m²/g, 上海绿强新材料有限公司; 二亚苈叉丙酮(dba), 质量分数 98%, 阿拉丁试剂有限公司。

GS-0.25L 型电动磁力搅拌釜, 山东威海化工机械有限公司; SX2-4-10 型马弗炉, 江苏天泰电热仪器厂; DFZ-6050 型真空干燥箱, 上海一恒科技有限公司; ASAP2010 物理吸附仪, 美国 Micromeritics 公司; Rigaku D/Max-2500 型 X 射线衍射仪, 日本理学公司; JEM-1200EX 透射电子显微镜, 日本电子公司; Kratos Axis Ultra DLD 型 X 射线光电子能谱仪, 岛津(香港)有限公司; FINESORB-3010 全自动程序升温化学吸附仪, 浙江泛泰仪器公司; 福立 GC9790 气相色谱仪, 浙江福立分析仪器公司。

1.2 催化剂的制备

有机金属前驱体 Pd₂(dba)₃ 按照文献[23]的方法制备。将 0.43 g (0.47 mmol) Pd₂(dba)₃ 溶解于 100 mL PC 溶液中, 加入到 250 mL 电动磁力搅拌釜中, 充入 4 MPa H₂ 于 40 °C 搅拌反应 3 h, 即得到 Pd 纳米溶液。将 1 g γ -Al₂O₃ 载体加入到上述溶液中, 搅拌浸渍 24 h, 过滤干燥后, 450 °C 条件下煅烧 2 h, 即得自组装负载量为 0.03% (质量分数, 下同) 的 Pd/ γ -Al₂O₃ 催化剂, 记为 Pd/ γ -Al₂O₃-SA。

将 1 g γ -Al₂O₃ 载体加入到 1.0 mmol/L PdCl₂ 溶液中搅拌浸渍 1 h, 随后在 80 °C 条件下搅拌干燥, 干燥后的样品在含体积分数 20% H₂ 的 Ar 气氛中 450 °C 煅烧 2 h, 即得浸渍法制备的负载量为 0.03% 的 Pd/ γ -Al₂O₃ 催化剂, 记为 Pd/ γ -Al₂O₃-IM。

将 1 g γ -Al₂O₃ 载体加入到 1.0 mmol/L PdCl₂ 溶液中搅拌浸渍 1 h, 然后滴加 0.1 mol/L NaOH 溶液调节 pH=10。将溶液在 60 °C 条件下老化 2 h, 随后滴加 5.0 mmol/L NaBH₄ [n(NaBH₄)/n(Pd)=10] 溶液, 所得悬浮液用去离子水洗至用 AgNO₃ 溶液检测不到氯离子, 随后将样品过滤干燥, 450 °C 条件下煅烧 2 h, 即得沉积沉淀法制备的负载量为 0.03% 的 Pd/ γ -Al₂O₃ 催化剂, 记为 Pd/ γ -Al₂O₃-DP。

1.3 催化剂的表征

催化剂的比表面积及孔结构参数采用物理吸附

仪测定,高纯N₂作为吸附质和回填气,测定孔体积时的相对压力(P/P_0)为0.99,比表面积由Brunauer-Emmett-Teller(BET)公式计算得出。XRD表征在X射线衍射仪上进行,使用Cu K α 射线,管压40 kV,管流100 mA,扫描范围为20°~80°,连续扫描速度为4(°)/min,扫描步长为0.05°。TEM表征利用透射电子显微镜观测催化剂表面纳米粒子的形貌及分布,工作电压60 kV。XPS表征在X射线光电子能谱仪上进行,使用Al K α ($h\nu=1486.6$ eV)为激发源。H₂-TPR在化学吸附仪上进行,信号用热导池检测器(TCD)进行监测,0.05 g催化剂在Ar气氛下300 °C预处理1 h,冷却至室温后,通入含H₂ 10%(体积分数)的H₂/Ar混合气(30 mL/min),以10 °C/min的速率升温至400 °C进行程序升温还原。

1.4 催化剂的评价

称取0.5 g催化剂与等体积石英砂混合后置于内径为8 mm的石英反应管中,将空气通入装有甲苯的恒温鼓泡器(冰水浴)中带出甲苯并与高纯空气混合均匀后,导入固定床反应器中进行催化降解反应。通过调节质量流量计,控制甲苯体积分数为0.1%,空速在18000~54000 mL/(g·h)范围内。通过装有火焰离子化检测器(FID)和热导检测器(TCD)的气相色谱在线检测尾气中甲苯和氧化产物的含量。测定不同温度下甲苯的转化率和CO₂的选择性,并将甲苯实现98%转化率时的温度记为T₉₈。

甲苯的转化率和CO₂的选择性分别按下式计算:

$$C_7H_8\text{转化率}/\% = \frac{\varphi(C_7H_8)_{\text{inlet}} - \varphi(C_7H_8)_{\text{outlet}}}{\varphi(C_7H_8)_{\text{inlet}}} \times 100 \quad (1)$$

$$CO_2\text{选择性}/\% = \frac{\varphi(CO_2)}{\varphi(CO_2) + \varphi(CO)} \times 100 \quad (2)$$

式中: $\varphi(C_7H_8)_{\text{inlet}}$ 和 $\varphi(C_7H_8)_{\text{outlet}}$ 分别代表反应

前和反应后甲苯的体积分数,%; $\varphi(CO_2)$ 和 $\varphi(CO)$ 分别代表CO₂和CO的体积分数,%。

2 结果与讨论

2.1 催化活性和稳定性测试

在甲苯体积分数为0.1%、空速为18000 mL/(g·h)条件下,Pd/ γ -Al₂O₃-IM、Pd/ γ -Al₂O₃-DP和Pd/ γ -Al₂O₃-SA这3种催化剂上甲苯的转化率随温度的变化见图1。

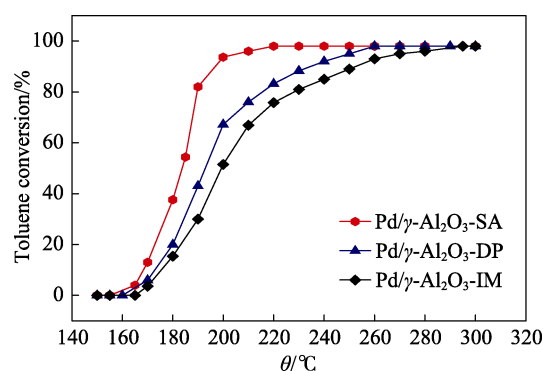


图1 Pd/ γ -Al₂O₃-IM、Pd/ γ -Al₂O₃-DP和Pd/ γ -Al₂O₃-SA催化氧化甲苯性能

Fig. 1 Catalytic oxidation of toluene over Pd/ γ -Al₂O₃-IM, Pd/ γ -Al₂O₃-DP and Pd/ γ -Al₂O₃-SA catalysts

从图1中可以看出,Pd/ γ -Al₂O₃-SA的T₉₈仅为220 °C,比Pd/ γ -Al₂O₃-DP和Pd/ γ -Al₂O₃-IM(260和295 °C)的T₉₈分别降低了40和75 °C。结果表明,Pd/ γ -Al₂O₃-SA催化氧化甲苯具有高活性。

为了研究空速对Pd/ γ -Al₂O₃-SA催化活性的影响,在不同空速条件下,分别测试了Pd/ γ -Al₂O₃-SA催化氧化甲苯的活性,并与其他文献^[6-8,12,24-27]报道的催化剂性能进行了对比,结果见表1。

表1 各种催化剂催化氧化甲苯的催化活性
Table 1 Catalytic data in the combustion of toluene over various catalysts

催化剂	制备方法	反应条件		T ₉₈ /°C	数据出处
		甲苯用量	空速		
0.03%Pd/ γ -Al ₂ O ₃	自组装	0.1% (体积分数)	18000 mL/(g·h)	220	本文
0.03%Pd/ γ -Al ₂ O ₃	自组装	0.1% (体积分数)	36000 mL/(g·h)	230	本文
0.03%Pd/ γ -Al ₂ O ₃	自组装	0.1% (体积分数)	54000 mL/(g·h)	245	本文
0.01%Pt-0.02%Pd/SS	浸渍	4~6 mg/L	10000 h ⁻¹	210	[6]
0.09%Pd/CeO ₂ -Y ₂ O ₃	浸渍	5 mg/L	15000 h ⁻¹	270	[7]
0.5%Pd/C	浸渍	0.1% (体积分数)	40000 mL/(g·h)	400	[8]
0.5%Pd/mesoZrO ₂	浸渍	0.1% (体积分数)	60000 mL/(g·h)	250	[12]
0.3%Pd/MCM-41	一步合成	0.1% (体积分数)	10000 h ⁻¹	220	[24]
0.5%Pd-1%Au/TiO ₂	浸渍-沉积沉淀	0.1% (体积分数)	60000 mL/(g·h)	230	[25]
0.5%Pd/BMS-15	浸渍	0.1% (体积分数)	42000 h ⁻¹	250	[26]
0.5%Pd-Ta ₂ O ₅ ;Pd/Nb ₂ O ₅	浸渍	0.1% (体积分数)	60000 mL/(g·h)	250	[27]

由表 1 可见, 当空速分别为 18000、36000 和 54000 mL/(g·h) 时, Pd/γ-Al₂O₃-SA 的 T₉₈ 分别为 220、230 和 245 °C。由于空速增加, 导致停留时间减少, Pd/γ-Al₂O₃-SA 的催化活性降低。尽管如此, 相比其他文献^[7-8,12,26-27]报道的 T₉₈, Pd/γ-Al₂O₃-SA 更低, 表明 Pd/γ-Al₂O₃-SA 在较大空速范围内均适用于甲苯的催化氧化。

为了进一步研究催化剂的稳定性, 在甲苯体积分数为 0.1%、空速为 18000 mL/(g·h) 条件下, 分别在温度为 220、260 和 295 °C 下对 Pd/γ-Al₂O₃-SA、Pd/γ-Al₂O₃-DP 和 Pd/γ-Al₂O₃-IM 进行了 50 h 连续反应测试, 结果见图 2。

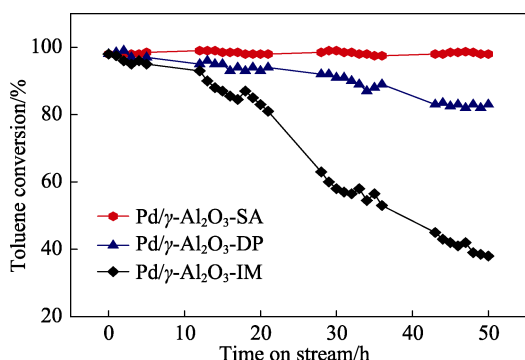


图 2 Pd/γ-Al₂O₃-IM、Pd/γ-Al₂O₃-DP 和 Pd/γ-Al₂O₃-SA 催化氧化甲苯稳定性测试
Fig. 2 Stability tests for toluene oxidation with time-on-stream over Pd/γ-Al₂O₃-IM, Pd/γ-Al₂O₃-DP and Pd/γ-Al₂O₃-SA

如图 2 所示, 经过 50 h 反应后, Pd/γ-Al₂O₃-IM 和 Pd/γ-Al₂O₃-DP 上甲苯的转化率由最初的 98% 分别下降至 38% 和 82%; 而 Pd/γ-Al₂O₃-SA 对甲苯的转化率始终保持在 97% 以上, 实验发现, Pd/γ-Al₂O₃-SA 对 CO₂ 的选择性为 100%, 并且尾气中没有检测到 CO 或其他有机小分子。因此, Pd/γ-Al₂O₃-SA 在甲苯催化氧化反应中具有很高的稳定性。

2.2 表征结果

各样品的物理结构参数见表 2。

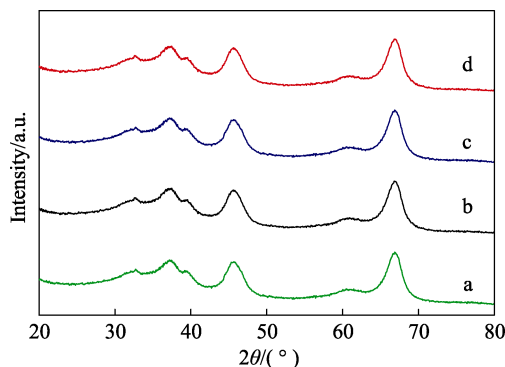
表 2 样品的结构参数
Table 2 Structural parameters of samples

样品	比表面积/ (m ² /g)	平均孔径/nm	孔体积/ (cm ³ /g)
γ-Al ₂ O ₃	357	5.13	0.53
Pd/γ-Al ₂ O ₃ -IM	322	5.08	0.47
Pd/γ-Al ₂ O ₃ -DP	325	5.05	0.46
Pd/γ-Al ₂ O ₃ -SA	345	5.07	0.52

如表 2 所示, 与 γ-Al₂O₃ 载体相比, Pd/γ-Al₂O₃-

IM 和 Pd/γ-Al₂O₃-DP 的比表面积和孔体积减少, 这可能是由于制备过程中部分 Pd 纳米粒子堵塞 γ-Al₂O₃ 孔道所致。Pd/γ-Al₂O₃-SA 的比表面积和孔体积基本保持不变, 高的比表面积使得更多的活性中心暴露在载体表面, 从而促进了催化活性; 另一方面, 具有较大表面张力的 PC 溶液作为分散剂和稳定剂^[28], 使得 Pd 纳米粒子稳定地直接吸附于 γ-Al₂O₃ 表面, 呈高度分散状态, 没有发生团聚现象。

γ-Al₂O₃, Pd/γ-Al₂O₃-IM, Pd/γ-Al₂O₃-DP 和 Pd/γ-Al₂O₃-SA 的 XRD 表征结果见图 3。



a — γ-Al₂O₃; b — Pd/γ-Al₂O₃-IM; c — Pd/γ-Al₂O₃-DP; d — Pd/γ-Al₂O₃-SA

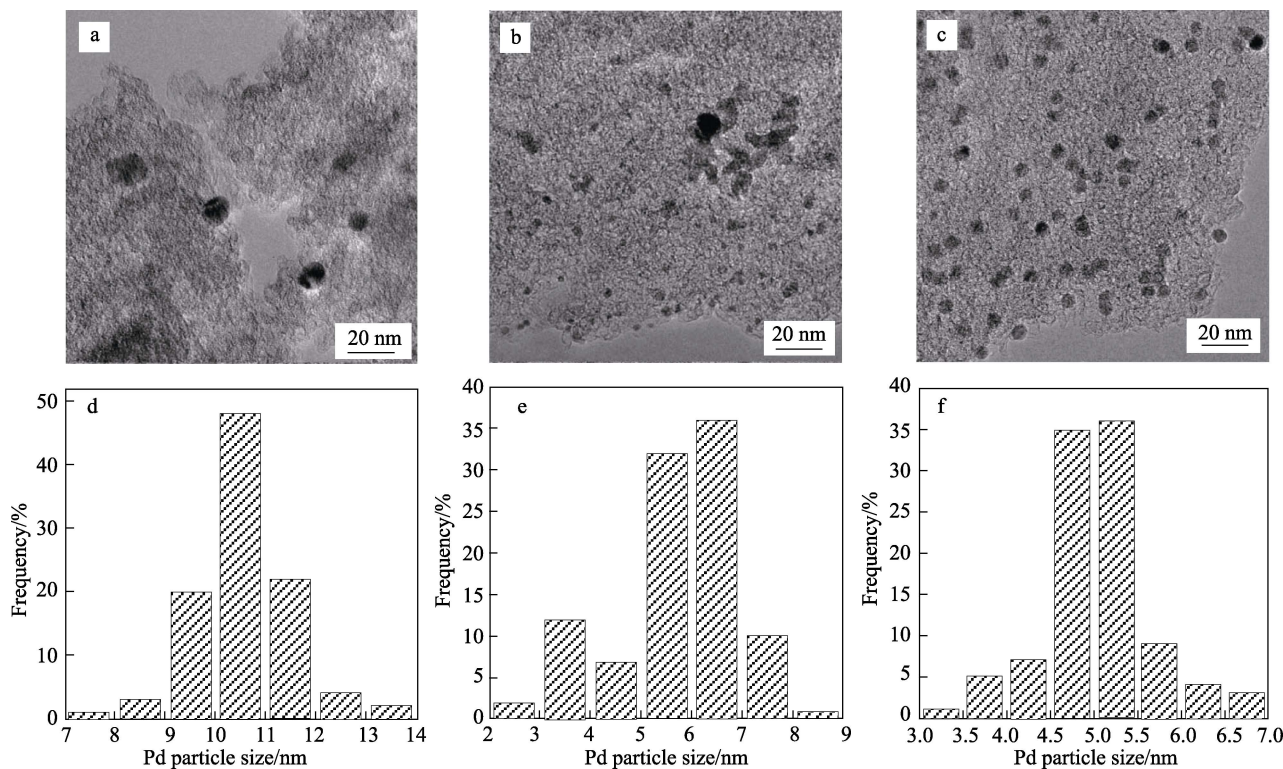
图 3 样品的 XRD 谱图

Fig. 3 XRD patterns of samples

从图 3 可以看出, 在 2θ=37.7°、45.9° 和 66.9° (PDF 79-1558) 出现 γ-Al₂O₃ 的衍射峰, 在 3 种催化剂上, PdO 的 2θ=33.5°、33.8° 和 54.7° (PDF 41-1107), Pd 的 2θ=40.2°、46.8° 和 68.3° (PDF 87-0639) 的衍射峰均没有出现, 表明 Pd 纳米粒子在 γ-Al₂O₃ 上均匀分散, 也可能是 Pd 的负载量较低而未被检测出来。

Pd/γ-Al₂O₃-IM、Pd/γ-Al₂O₃-DP 和 Pd/γ-Al₂O₃-SA 的 TEM 图和 Pd 纳米粒子粒径分布图见图 4。

由图 4 可以看出, Pd/γ-Al₂O₃-SA 中, Pd 纳米粒子均一分散, 粒径分布窄, 平均粒径为 5.0 nm; Pd/γ-Al₂O₃-DP 中, Pd 纳米粒子部分发生团聚, 粒径分布较宽, 平均粒径为 6.0 nm; Pd/γ-Al₂O₃-IM 中, Pd 纳米粒子的平均粒径较大, 为 10.6 nm。由于 Pd/γ-Al₂O₃-SA 的 Pd 纳米粒子的平均粒径小、分散度高, 因此催化氧化甲苯的活性更高。这与表 2 结果相一致。同时也表明, 在催化剂的制备过程中, PC 溶液很好地使 Pd 纳米粒子高度分散在载体 γ-Al₂O₃ 表面并抑制了 Pd 纳米粒子的团聚。另一方面, 较小的均匀分散的 Pd 纳米粒子显著促进了催化活性, 表明 Pd/γ-Al₂O₃-SA 催化氧化甲苯是结构敏感反应, 这与文献报道^[29-30]的结果相一致。



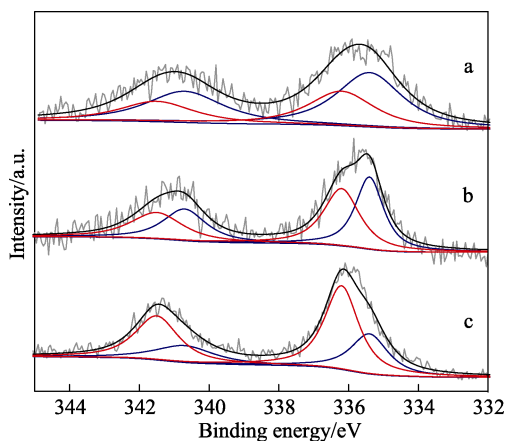
a、d—Pd/ γ -Al₂O₃-IM; b、e—Pd/ γ -Al₂O₃-DP; c、f—Pd/ γ -Al₂O₃-SA

图 4 Pd/ γ -Al₂O₃-IM, Pd/ γ -Al₂O₃-DP 和 Pd/ γ -Al₂O₃-SA 的 TEM 图及 Pd 纳米粒子粒径分布图

Fig. 4 TEM images, and Pd NPs size distribution of Pd/ γ -Al₂O₃-IM, Pd/ γ -Al₂O₃-DP and Pd/ γ -Al₂O₃-SA

Pd/ γ -Al₂O₃-IM、Pd/ γ -Al₂O₃-DP 和 Pd/ γ -Al₂O₃-SA 的 Pd 3d XPS 图谱如图 5。

质量分数, 见表 3。



a—Pd/ γ -Al₂O₃-IM; b—Pd/ γ -Al₂O₃-DP; c—Pd/ γ -Al₂O₃-SA

图 5 Pd/ γ -Al₂O₃-IM, Pd/ γ -Al₂O₃-DP 和 Pd/ γ -Al₂O₃-SA 的 XPS 图谱

Fig. 5 XPS spectra of Pd/ γ -Al₂O₃-IM, Pd/ γ -Al₂O₃-DP and Pd/ γ -Al₂O₃-SA

由图 5 可见, 根据文献^[31-32], 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。分峰后, 3 种催化剂中, Pd⁰ 和 PdO 的

表 3 样品的 XPS 表征结果

Table 3 XPS results of various samples

催化剂	Pd 物种	结合能/eV		质量分数 /%
		Pd 3d _{5/2}	Pd 3d _{3/2}	
Pd/ γ -Al ₂ O ₃ -IM	Pd ⁰	335.4	340.7	61.3
	PdO	336.2	341.5	38.7
Pd/ γ -Al ₂ O ₃ -DP	Pd ⁰	335.4	340.7	51.5
	PdO	336.2	341.5	48.5
Pd/ γ -Al ₂ O ₃ -SA	Pd ⁰	335.4	340.7	34.2
	PdO	336.2	341.5	65.8

由表 3 可以看出, PdO 是 Pd/ γ -Al₂O₃-SA 表面的主要物种, 占 Pd 总质量分数的 65.8%, 明显高于 Pd/ γ -Al₂O₃-IM 和 Pd/ γ -Al₂O₃-DP 中 PdO 的质量分数 (38.7%和 48.5%)。这可能是由于 H₂ 气氛的还原作用显著提高了 Pd/ γ -Al₂O₃-IM 中 Pd⁰ 的质量分数, NaBH₄ 的还原作用也在一定程度上提高了 Pd/ γ -Al₂O₃-DP 中 Pd⁰ 的质量分数; 而 Pd/ γ -Al₂O₃-SA 中, PdO 的质量分数更高, 这可能是由于在空气中煅烧活化所致。高质量分数的活性物种 PdO 可能是 Pd/ γ -Al₂O₃-SA 催化氧化甲苯具有高活性的另一个重要因素。

Pd/ γ -Al₂O₃-IM、Pd/ γ -Al₂O₃-DP 和 Pd/ γ -Al₂O₃-SA 的 H₂-TPR 谱图见图 6。

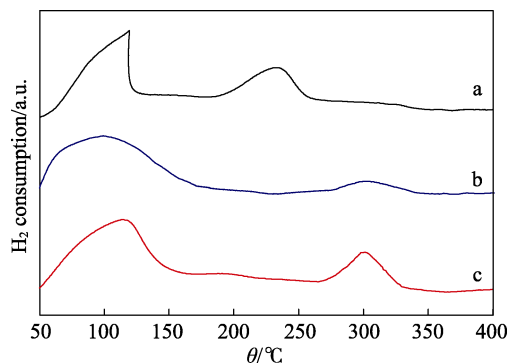


图 6 Pd/ γ -Al₂O₃-IM (a), Pd/ γ -Al₂O₃-DP (b) 和 Pd/ γ -Al₂O₃-SA (c) 的 H₂-TPR 谱图

Fig. 6 H₂-TPR profile of Pd/ γ -Al₂O₃-IM(a), Pd/ γ -Al₂O₃-DP(b) and Pd/ γ -Al₂O₃-SA(c)

从图 6 可以看出, Pd/ γ -Al₂O₃-IM 在 110 和 235 °C 附近出现两个耗氢峰, 这是还原 PdO 颗粒所致^[33]; Pd/ γ -Al₂O₃-DP 和 Pd/ γ -Al₂O₃-SA 在 110 和 300 °C 附近出现两个耗氢峰, 前者是还原催化剂表面较小的 PdO 颗粒所致, 后者是还原与 γ -Al₂O₃ 载体存在强相互作用(SMSI)的 PdO 颗粒所致^[34-35]。Pd/ γ -Al₂O₃-SA 上 PdO 的耗氢峰相较 Pd/ γ -Al₂O₃-DP 而言, 峰高且尖锐, 说明 Pd/ γ -Al₂O₃-SA 上 PdO 与 γ -Al₂O₃ 载体的相互作用较强, PdO 在 γ -Al₂O₃ 载体上呈高度分散的状态^[36]。

3 结论

通过 3 种不同方法分别制备了低负载量 Pd/ γ -Al₂O₃ 催化剂用于催化氧化甲苯。与浸渍法、沉积沉淀法相比, 自组装法制备的 Pd/ γ -Al₂O₃ 催化剂的比表面积和孔体积最大, Pd 纳米粒子平均粒径最小; 同时, 活性组分主要以 PdO 的形式高度分散在 γ -Al₂O₃ 载体表面, 并与 γ -Al₂O₃ 之间存在强相互作用。在甲苯体积分数为 0.1%、空速为 18000 mL/(g·h) 条件下, 自组装 Pd/ γ -Al₂O₃ 催化剂的 T_{98} 为 220 °C, 经 50 h 连续反应测试, 甲苯的转化率始终保持在 97% 以上, 具有良好的催化氧化甲苯活性和稳定性, 对于今后 VOCs 的催化燃烧具有潜在的应用价值。

参考文献:

[1] Zhang Z X, Jiang Z, Shangguan W F. Low-temperature catalysis for VOCs removal in technology and application: A state-of-the-art review [J]. Catal Today, 2016, 264: 270–278.
 [2] Li Weibin (黎维彬), Gong Hao (龚浩). Recent progress in the removal of volatile organic compounds by catalytic combustion [J]. Acta Phys-Chim Sin (物理化学学报), 2010, 26(4): 885–894.
 [3] Spivey J J. Complete catalytic oxidation of volatile organics [J]. Ind Eng Chem Res, 1987, 26(11): 2165–2180.
 [4] Huang H B, Xu Y, Feng Q Y, *et al.* Low temperature catalytic oxidation of volatile organic compounds: a review [J]. Catal Sci

Technol, 2015, 5: 2649–2669.
 [5] de Rivas B, López-Fonseca R, Jiménez-González C, *et al.* Synthesis, characterisation and catalytic performance of nanocrystalline Co₃O₄ for gas-phase chlorinated VOC abatement [J]. J Catal, 2011, 281(1): 88–97.
 [6] Chen M, Ma Y, Li G F, *et al.* Support effect, thermal stability, and structure feature of toluene combustion catalyst [J]. Catal Commun, 2008, 9(6): 990–994.
 [7] Luo M F, He M, Xie Y L, *et al.* Toluene oxidation on Pd catalysts supported by CeO₂-Y₂O₃ washcoated cordierite honeycomb [J]. Appl Catal B, 2007, 69: 213–218.
 [8] Bedia J, Rosas J M, Rodríguez-Mirasol J, *et al.* Pd supported on mesoporous activated carbons with high oxidation resistance as catalysts for toluene oxidation [J]. Appl Catal B, 2010, 94(1/2): 8–18.
 [9] Qian Jinze (钱金泽), Li Sen (李森), Luo Yong (罗勇), *et al.* Studies on Cr-Ce/H-MOR catalysts for the oxidative degradation of trichloroethylene [J]. Fine Chemicals (精细化工), 2016, 33(7): 779–786.
 [10] Huang S Y, Zhang C B, He H. Complete oxidation of *o*-xylene over Pd/Al₂O₃ catalyst at low temperature [J]. Catal Today, 2008, 139(1/2): 15–23.
 [11] Kim S C, Shim W G. Properties and performance of Pd based catalysts for catalytic oxidation of volatile organic compounds [J]. Appl Catal B, 2009, 92(3/4): 429–436.
 [12] Tidahy H L, Hosseni M, Siffert S, *et al.* Nanostructured macroporous zirconia impregnated by noble metal for catalytic total oxidation of toluene [J]. Catal Today, 2008, 137(2/3/4): 335–339.
 [13] Xiao L H, Sun K P, Xu X L, *et al.* Low-temperature catalytic combustion of methane over Pd/CeO₂ prepared by deposition-precipitation method [J]. Catal Commun, 2005, 6(12): 796–801.
 [14] Huang H B, Ye X G, Huang H L, *et al.* Mechanistic study on formaldehyde removal over Pd/TiO₂ catalysts: Oxygen transfer and role of water vapor [J]. Chem Eng J, 2013, 230: 73–79.
 [15] Basile F, Fornasari G, Gazzano M, *et al.* Rh, Ru and Ir catalysts obtained by HT precursors: effect of the thermal evolution and composition on the material structure and use [J]. J Mater Chem, 2002, 12(11): 3296–3303.
 [16] Tong X, Zhao Y X, Huang T, *et al.* Controlled synthesis of pompon-like self-assemblies of Pd nanoparticles under microwave irradiation [J]. Appl Surf Sci, 2009, 225(23): 9463–9468.
 [17] Zhang Y, Chen C, Gong W B, *et al.* Self-assembled Pd/CeO₂ catalysts by a facile redox approach for high-efficiency hydrogenation of levulinic acid into gamma-valerolactone [J]. Catal Commun, 2017, 93: 10–14.
 [18] Ferreira R S G, De Oliveira P G P, Noronha F B. Characterization and catalytic activity of Pd/V₂O₅/Al₂O₃ catalysts on benzene total oxidation [J]. Appl Catal B, 2004, 50(4): 243–249.
 [19] Baylet A, Royer S, Marecot P, *et al.* Effect of Pd precursor salt on the activity and stability of Pd-doped hexaaluminate catalysts for the CH₄ catalytic combustion [J]. Appl Catal B, 2008, 81(1/2): 88–96.
 [20] Demoulin O, Rupprechter G, Seunier I, *et al.* Investigation of parameters influencing the activation of a Pd/gamma-alumina catalyst during methane combustion [J]. J Phys Chem B, 2005, 109(43): 20454–20462.
 [21] Jabłońska K, Król A, Kukulska-Zajac E, *et al.* Zeolites Y modified with palladium as effective catalysts for low-temperature methanol incineration [J]. Appl Catal B, 2015, 166/167: 353–365.
 [22] He C, Zhang F W, Yue L, *et al.* Nanometric palladium confined in mesoporous silica as efficient catalysts for toluene oxidation at low temperature [J]. Appl Catal B, 2012, 111/112: 46–57.
 [23] Djakovitch L, Wagner M, Hartung C G, *et al.* Pd-catalyzed Heck arylation of cycloalkenes—studies on selectivity comparing

- homogeneous and heterogeneous catalysts [J]. *J Mol Catal A-Chem*, 2004, 219(1): 121-130.
- [24] Fu X R, Liu Y, Yao W Y, *et al.* One-step synthesis of bimetallic Pt-Pd/MCM-41 mesoporous materials with superior catalytic performance for toluene oxidation [J]. *Catal Commun*, 2016, 83: 22-26.
- [25] Hosseini M, Siffert S, Tidahy H L, *et al.* Promotional effect of gold added to palladium supported on a new mesoporous TiO₂ for total oxidation of volatile organic compounds [J]. *Catal Today*, 2007, 122(3/4): 391-396.
- [26] Qiao N L, Li Y, Li N, *et al.* High performance Pd catalysts supported on bimodal mesopore silica for the catalytic oxidation of toluene [J]. *Chin J Catal*, 2015, 36: 1686-1693.
- [27] Rooke J C, Barakat T, Siffert S, *et al.* Total catalytic oxidation of toluene using Pd impregnated on hierarchically porous Nb₂O₅ and Ta₂O₅ supports [J]. *Catal Today*, 2012, 192(1): 183-188.
- [28] Li J H, Ao P, Li X Q, *et al.* Removal of volatile organic compounds at low temperature by a self-Assembled Pt/ γ -Al₂O₃ catalyst [J]. *Acta Phys-Chim Sin*, 2015, 31(1): 173-180.
- [29] Briot P, Primet M. Catalytic oxidation of methane over palladium supported on alumina: Effect of aging under reactants [J]. *Appl Catal B*, 1991, 68(1): 301-314.
- [30] Chen J, Zhang Q H, Wang Y, *et al.* Size-dependent catalytic activity of supported palladium nanoparticles for aerobic oxidation of alcohols [J]. *Adv Synth Catal*, 2008, 350(3): 453-464.
- [31] Slavinskaya E M, Stonkus O A, Gulyaev R V, *et al.* Structural and chemical states of palladium in Pd/Al₂O₃ catalysts under self-sustained oscillations in reaction of CO oxidation [J]. *Appl Catal A*, 2011, 401(1/2): 83-97.
- [32] Zhang G J, Wang Y E, Wang X, *et al.* Preparation of Pd-Au/C catalysts with different alloying degree and their electrocatalytic performance for formic acid oxidation [J]. *Appl Catal B*, 2011, 102(3/4): 614-619.
- [33] Cheekatamarla P K, Lane A M. Efficient bimetallic catalysts for hydrogen generation from diesel fuel [J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2005, 30(11): 1277-1285.
- [34] Ferrer V, Moronta A, Sánchez J, *et al.* Effect of the reduction temperature on the catalytic activity of Pd-supported catalysts [J]. *Catal Today*, 2005, 107/108: 487-492.
- [35] Lieske H, Volter J. Pd redispersion by spreading of PdO in O₂ treated Pd/Al₂O₃ [J]. *J Phys Chem*, 1985, 89: 1841-1842.
- [36] Tang X L, Zhang B C, Li Y, *et al.* Structural features and catalytic properties of Pt/CeO₂ catalysts prepared by modified reduction-deposition techniques [J]. *Catal Lett*, 2004, 97(3/4): 163-169.
- (上接第 1554 页)
- [16] Lv L H, Zhao Y P, Jiang Z, *et al.* Methods to separate polyester/wool blended fabric[J]. *Advanced Materials Research*, 2012, 518-523: 3408-3411.
- [17] Zhao Mingyu (赵明宇), Zhang Chenxi (张晨曦), Zhao Guoliang (赵国樑), *et al.* Circulation glycolysis process of post-consumer polyester/cotton blend fabrics [J]. *China Synthetic Fiber Industry (合成纤维工业)*, 2016, 2(1): 15-18.
- [18] Kong Fanrong (孔繁荣), Jia Lin (贾琳), Chen Lina (陈莉娜). Thermal performance analysis of high shrinkage polyester [J]. *Shanghai Textile Technology (上海纺织科技)*, 2017, (3): 42-44.
- [19] Kusumattaqin F, Chonkaew W. Preparation and characterization of microcrystalline cellulose (MCC) by acid hydrolysis using microwave assisted method from cotton wool[J]. *Macromolecular Symposia*, 2015, 354(1): 35-41.
- [20] Lv F, Yao D, Wang Y, *et al.* Recycling of waste nylon 6/spandex blended fabrics by melt processing[J]. *Composites Part B*, 2015, 77: 232-237.
- [21] Shakeri A R, Imani M, Miraki F. Preparation and characterization of Microcrystalline cellulose (MCC) and Nano crystalline cellulose (NCC) from cotton stem[J]. *Iranian Journal of Wood & Paper Science Research*, 2015.
- [22] Li X J, Li W X, Li S R, *et al.* Rapid detection of polyester content of waste polyester/cotton blended fabric by portable near-Infrared spectrometer[J]. *Journal of Analytical Science*, 2016, 32(6): 800-804.
- [23] Saha B C, Yoshida T, Cotta M A, *et al.* Hydrothermal pretreatment and enzymatic saccharification of corn stover for efficient ethanol production[J]. *Industrial Crops and Products*, 2013, 44: 367-372.
- [24] Zhang L, Chen G, Tang H, *et al.* Preparation and characterization of composite membranes of polysulfone and microcrystalline cellulose[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, 112(1): 550-556.
- [25] Xiao Z, Ge Q, Xing C, *et al.* Self-reducing bifunctional Ni-W/SBA-15 catalyst for cellulose hydrogenolysis to low carbon polyols[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2016, 25(3): 434-444.
- [26] Wu M, Zhao D, Pang J, *et al.* Separation and characterization of lignin obtained by catalytic hydrothermal pretreatment of cotton stalk[J]. *Industrial Crops and Products*, 2015, 66: 123-130.
- [27] Shukla S R, Harad A M, Jawale L S. Chemical recycling of PET waste into hydrophobic textile dyestuffs[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2009, 94(4): 604-609.
- [28] Singh R, Singh N, Fabbrocino F, *et al.* Waste management by recycling of polymers with reinforcement of metal powder[J]. *Composites, Part B: Engineering*, 2016, 105: 23-29.
- [29] Sinha V, Patel M R, Patel J V. Pet waste management by chemical recycling: A review[J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2008, 18(1): 8-25.
- [30] Lu Yifei (路怡斐), Wu Zhiyun (武志云), Wang Shaopeng (汪少朋), *et al.* Ethylene glycol separation and recovery of waste polyester/cotton blended fabrics [J]. *Polyester Industry (聚酯工业)*, 2014, (4): 21-24.
- [31] Avci A, Saha B C, Kennedy G J, *et al.* High temperature dilute phosphoric acid pretreatment of corn stover for furfural and ethanol production[J]. *Industrial Crops and Products*, 2013, 50: 478-484.
- [32] Pan Lianjun (潘莲君), Chen Weilai (陈慰来), Tang Jibin (唐喆彬), *et al.* Thermal performance of high-grade automobile column upholstery material polyester [J]. *Journal of Zhejiang University of Technology (浙江理工大学学报)*, 2011, 28(2): 201-203.
- [33] Abatzoglou N, Chornet E, Belkacemi K, *et al.* Phenomenological kinetics of complex systems: the development of a generalized severity parameter and its application to lignocellulosics fractionation [J]. *Chemical Engineering Science*, 1992, 47(5): 1109-1122.
- [34] Saeman J F. Kinetics of wood saccharification: Hydrolysis of cellulose and decomposition of sugars in dilute acid at high temperature[J]. *Ind Eng Chem*, 1945, 37(1): 43-52.
- [35] Gholamzad E, Karimi K, Masoomi M. Effective conversion of waste polyester-cotton textile to ethanol and recovery of polyester by alkaline pretreatment[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 253: 40-45.
- [36] Wang S, Wei M, Xu Q. The study on the generation of porous carbonaceous microspheres from waste cotton fabric[J]. *Journal of the Textile Institute*, 2016, 108(5): 750-754.
- [37] Wang S, Wei M, Xu Q, *et al.* Functional porous carbons from waste cotton fabrics for dyeing wastewater purification[J]. *Fibers & Polymers*, 2016, 17(2): 212-219.