



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106984331 A

(43)申请公布日 2017. 07. 28

(21)申请号 201710294612.X

(22)申请日 2017.04.28

(71)申请人 山西大学

地址 030006 山西省太原市小店区坞城路
92号

(72)发明人 王永钊 赵永祥 李潇 王勇宁
吕婷婷

(74)专利代理机构 山西五维专利事务所(有限
公司) 14105

代理人 张福增

(51)Int.Cl.

B01J 23/89(2006.01)

B01D 53/86(2006.01)

B01D 53/62(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

一种Pd-Cu-Sn/凹凸棒土催化剂及其制备方法

(57)摘要

本发明提供了一种Pd-Cu-Sn/凹凸棒土催化剂及其制备方法,制备步骤:称取适量钯盐、铜盐、锡盐和凹凸棒土,室温下与甲酸的水/乙醇溶液混合均匀,然后将该悬浊液在适当温度下缓慢蒸干,最后在N₂/O₂气氛中焙烧制得催化剂成品。该方法制备的催化剂适用条件范围广,可在反应温度-60~200℃,空速1000~30000h⁻¹,CO含量10~20000ppm,原料气相对湿度10%~100%的反应条件下高效地催化氧化CO,并且失活催化剂易再生。本发明的催化剂制备工艺简单,操作性强,易于工业化生产,且成本低廉。

1. 一种Pd-Cu-Sn/凹凸棒土催化剂的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:
 - (1) 配置浓度为0.5~3mol/L甲酸的水/乙醇溶液,所述的水/乙醇体积比为1:0.1~1;
 - (2) 称取钯盐、铜盐、锡盐和凹凸棒土,室温下与甲酸的水/乙醇溶液混合均匀,形成悬浊液,所述的钯盐、铜盐、锡盐和凹凸棒土的质量比为1:5~75:5~75:50~300;
 - (3) 将悬浊液在40~90℃下蒸干;
 - (4) 在N₂/O₂气氛中于200~350℃焙烧1~6h,制得Pd-Cu-Sn/凹凸棒土催化剂,所述的N₂/O₂气氛体积比为1:0.1~1。
2. 如权利要求1所述的一种Pd-Cu-Sn/凹凸棒土催化剂的制备方法,其特征在于,所述步骤(1)中的甲酸浓度为1~2.5mol/L。
3. 如权利要求1所述的一种Pd-Cu-Sn/凹凸棒土催化剂的制备方法,其特征在于,所述步骤(1)中的水/乙醇体积比为1:0.2~0.8。
4. 如权利要求1所述的一种Pd-Cu-Sn/凹凸棒土催化剂的制备方法,其特征在于,所述步骤(2)中的钯盐是氯化钯、硝酸钯、醋酸钯和乙酰丙酮钯中的一种或多种。
5. 如权利要求1所述的一种Pd-Cu-Sn/凹凸棒土催化剂的制备方法,其特征在于,所述步骤(2)中的铜盐是氯化铜、硫酸铜、醋酸铜、硝酸铜和碳酸铜中的一种或多种。
6. 如权利要求1所述的一种Pd-Cu-Sn/凹凸棒土催化剂的制备方法,其特征在于,所述步骤(2)中的锡盐是氯化亚锡、四氯化锡、硫酸亚锡和醋酸亚锡中的一种或多种。
7. 如权利要求1所述的一种Pd-Cu-Sn/凹凸棒土催化剂的制备方法,其特征在于,所述步骤(3)中的蒸发温度为50~80℃。
8. 如权利要求1所述的一种Pd-Cu-Sn/凹凸棒土催化剂的制备方法,其特征在于,所述步骤(4)中的N₂/O₂气氛体积比为1:0.2~0.5。
9. 如权利要求1所述的一种Pd-Cu-Sn/凹凸棒土催化剂的制备方法,其特征在于,所述步骤(4)中的焙烧温度为250~300℃,时间为2~3h。
10. 如权利要求1-9所述任一方法制备的Pd-Cu-Sn/凹凸棒土催化剂。

一种Pd-Cu-Sn/凹凸棒土催化剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及用于一氧化碳(CO)低温氧化的催化剂,具体为一种可用于高浓度水汽条件下的Pd-Cu-Sn/凹凸棒土催化剂及其制备方法。

背景技术

[0002] CO造成的环境污染涉及工业、军事、环保以及人类生活的各个方面,直接威胁着人类生存。CO低温催化氧化是消除CO的有效手段,在空气净化器、防毒面罩、烟草降害以及潜艇、航天器等密闭系统内CO消除方面均具有重要的实用价值。CO低温氧化催化剂主要有贵金属催化剂、非贵金属氧化物催化剂和负载型Wacker催化剂三大类。其中,负载型Wacker催化剂($\text{PdCl}_2\text{-CuCl}_2/\text{载体}$)因其具有氧化物催化剂和贵金属催化剂难以比拟的抗水、抗卤化物中毒等优势,受到了广大科研工作者的青睐。

[0003] 华东理工大学课题组开展了一系列以 Al_2O_3 为载体的负载型Wacker催化剂($\text{Pd-Cu-Cl}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$)的研究,结果表明,采用氨配位浸渍法或两步浸渍法制备的催化剂,在含少量水汽的反应条件下较常规浸渍法制得的催化剂表现出更优异的低温CO催化氧化活性,这主要得益于 $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ 物种的存在及其与Pd物种间的强相互作用。然而在高浓度水汽条件下,各种方法制备的以 Al_2O_3 为载体的负载型Wacker催化剂均存在活性低,稳定性差等问题(Yuexin Shen, Guanzhong Lu, Yun Guo et al, Chemical Communication, 2010, 46: 8433-8435; Xuexun Du, Huiying Li, Jun Yu et al, Catalysis Science & Technology, 2015, 5: 3970-3979; Yafen Feng, Li Wang, Yanhui Zhang et al, Chinese Journal of Catalysis, 2013, 34: 923-931)。我们课题组开展了以天然凹凸棒土(APT)为载体低贵金属含量的负载型Wacker催化剂(Pd-Cu/APT)设计和制备研究,考察了焙烧处理、制备方法以及载体改性等对Pd-Cu/APT催化CO氧化性能的影响(王永钊,程慧敏,范莉渊等,燃料化学学报, 2014, 42(5): 597-602; Yongzhao Wang, Jing Shi, Ruifang Wu et al, Applied Clay Science, 2016, 119: 126-131; Yongzhao Wang, Liyuan Fan, Jing Shi et al, Catalysis Letters, 2015, 145: 1429-1435; Yongzhao Wang, Liyuan Fan, Ruifang Wu et al, Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2015, 43(9): 1076-1082; 中国发明专利CN 103464170 B),结果表明,以凹凸棒土为载体的Pd-Cu/APT催化剂具有优异的低温CO催化氧化性能。虽然凹凸棒土较 Al_2O_3 廉价易得,且以其为载体的催化剂表现出更加优异的催化性能,但在高浓度水汽条件下,与以 Al_2O_3 为载体的Pd-Cu- $\text{Cl}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 类似, Pd-Cu/APT也存在活性低,稳定性差等问题。针对上述问题,本课题组以及相关课题组继续围绕载体改性或选择新型结构载体构建高性能负载型Wacker催化剂开展探索,并取得了一定进展(Yongzhao Wang, Yongning Wang, Xiao Li et al, Environ Technol, DOI:10.1080/09593330.2017.1311944; Fanyun Zhou, Xuexun Du, Jun Yu et al, RSC Advances, 2016, 6: 66553-66563)。

[0004] 众所周知,负载型Wacker催化剂由经典均相Wacker催化剂($\text{PdCl}_2\text{-CuCl}_2$ 水溶液)经固载化发展而来。目前,人们对负载型Wacker催化剂活性组分组成结构,催化反应作用机理的认识仍受对均相体系理解的影响,因此,对于负载型Wacker催化剂的改进提高,更多关注

于载体选择、制备参数优化等方面,而对其经典的Pd、Cu二元活性组分的掺杂调控鲜见报道。

发明内容

[0005] 本发明的目的是提供一种Pd-Cu-Sn/凹凸棒土催化剂及其制备方法,该方法制备的催化剂初活性高,稳定性好,适用范围广,尤其是在低温和高浓度水汽条件下可有效地催化氧化CO,且催化剂失活后易再生。该催化剂制备方法工艺简单,操作性强,易于工业化生产,同时贵金属含量更低,成本低廉。

[0006] 本发明提供的一种Pd-Cu-Sn/凹凸棒土催化剂的制备方法,是以凹凸棒土为载体,制备在高浓度水汽条件下具有优异CO低温催化氧化活性的锡掺杂钯铜催化剂,具体包括如下步骤:

[0007] (1) 配置浓度为0.5~3mol/L甲酸的水/乙醇溶液,所述的水/乙醇体积比为1:0.1~1;

[0008] (2) 称取钯盐、铜盐、锡盐和凹凸棒土,室温下与甲酸的水/乙醇溶液混合均匀,形成悬浊液,所述的钯盐、铜盐、锡盐和凹凸棒土的质量比为1:5~75:5~75:50~300;

[0009] (3) 将悬浊液在40~90℃下蒸干;

[0010] (4) 在N₂/O₂气氛中于200~350℃焙烧1~6h,制得Pd-Cu-Sn/凹凸棒土催化剂,所述的N₂/O₂气氛体积比为1:0.1~1。

[0011] 步骤(1)中所述的甲酸浓度为1~2.5mol/L;所述的水/乙醇体积比为1:0.2~0.8;

[0012] 步骤(2)中所述的钯盐是氯化钯、硝酸钯、醋酸钯和乙酰丙酮钯中的一种或多种;所述的铜盐是氯化铜、硫酸铜、醋酸铜、硝酸铜和碳酸铜中的一种或多种;所述的锡盐是氯化亚锡、四氯化锡、硫酸亚锡和醋酸亚锡中的一种或多种。

[0013] 步骤(3)中所述的蒸发温度为50~80℃。

[0014] 步骤(4)中所述的N₂/O₂气氛体积比为1:0.2~0.5;所述的焙烧温度为250~300℃,时间为2~3h。

[0015] 本发明制得的催化剂,在常压连续流动微反装置上进行CO催化氧化反应性能评价,催化剂装填量为0.30g。原料气先通过装有水的鼓泡器,通过控制鼓泡器的温度来调节原料气中的水汽浓度,然后再经过催化剂床层。采用Agilent 7890B型气相色谱仪在线分析原料气及尾气中CO、CO₂浓度,其中色谱柱采用碳分子筛分离CO、CO₂,柱后串联一个内装Ni催化剂的甲烷转化器,之后进入氢火焰检测器在线检测,最后经Chemstation工作站分析反应前后CO在混合气中的含量,CO最小检测量为1ppm。

[0016] 与已有技术相比,本发明的优势在于:

[0017] (1) 通过简单的Sn掺杂方式,对常规负载型Wacker催化剂的Pd、Cu二元活性组分进行调控,制备了具有高活性和高稳定性的CO低温氧化催化剂。

[0018] (2) 催化剂适用条件范围更宽,可在反应温度-60~200℃,空速1000~30000h⁻¹,CO含量10~20000ppm条件下高效地催化氧化CO。

[0019] (3) 可在低温高浓度水汽条件下催化氧化CO,具有良好的催化稳定性,并且失活催化剂易再生。

[0020] (4) 催化剂制备方法工艺更加简化,操作性强,易于工业化生产,同时贵金属含量

更低,成本低廉。

具体实施方式

[0021] 下面通过具体实施例对本发明进行详细说明,但不作为对本发明的限定。

[0022] 实施例1

[0023] 将20mg PdCl_2 , 1.8204g $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0.8860g $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和5g凹凸棒土载体加入到50mL 1mol/L甲酸的水/乙醇溶液中(水/乙醇体积比为5:1),搅拌混合均匀。将形成的悬浊液在70℃蒸干,然后在 N_2/O_2 气氛(体积比为5:1)条件下于300℃焙烧3h,制得Pd-Cu-Sn/凹凸棒土催化剂。筛分后取粒径为40-60目的颗粒备用。其中Pd负载量0.2wt%, Cu负载量11wt%, Sn负载量5wt%。

[0024] 取0.30g催化剂,装入连续流动微反装置的反应管,通入原料气(CO 含量为0.5%,相对湿度100%)进行反应,空速为 10000h^{-1} ,反应温度为25℃,初始 CO 转化率达100%,并且维持 CO 完全转化至少300min。

[0025] 实施例2

[0026] 将实施例1中 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 用量改为1.772g,采用同样的方法制得Pd-Cu-Sn/凹凸棒土催化剂,其中Pd负载量0.2wt%, Cu负载量11wt%, Sn负载量10wt%。

[0027] 采用实施例1评价条件,在上述评价条件下,初始 CO 转化率达100%,并且维持 CO 完全转化至少500min。

[0028] 实施例3

[0029] 将实施例1中 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 改为 SnSO_4 ,采用同样的方法制得Pd-Cu-Sn/凹凸棒土催化剂,其中Pd负载量0.2wt%, Cu负载量11wt%, Sn负载量5wt%。

[0030] 采用实施例1评价条件,在上述评价条件下,初始 CO 转化率达100%,并且维持 CO 完全转化至少240min。

[0031] 实施例4

[0032] 将实施例1中 PdCl_2 改为 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$,采用同样的方法制得Pd-Cu-Sn/凹凸棒土催化剂,其中Pd负载量0.2wt%, Cu负载量11wt%, Sn负载量5wt%。

[0033] 采用实施例1评价条件,在上述评价条件下,初始 CO 转化率达100%,并且维持 CO 完全转化至少240min。

[0034] 实施例5

[0035] 将实施例1中 PdCl_2 用量改为10mg,采用同样的方法制得Pd-Cu-Sn/凹凸棒土催化剂,其中Pd负载量0.1wt%, Cu负载量11wt%, Sn负载量5wt%。

[0036] 采用实施例1评价条件,在上述评价条件下,初始 CO 转化率达100%,并且维持 CO 完全转化至少200min。

[0037] 实施例6

[0038] 将实施例1中 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 改为 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$,采用同样的方法制得Pd-Cu-Sn/凹凸棒土催化剂,其中Pd负载量0.2wt%, Cu负载量11wt%, Sn负载量5wt%。

[0039] 采用实施例1评价条件,在上述评价条件下,初始 CO 转化率达100%,并且维持 CO 完全转化至少240min。

[0040] 实施例7

[0041] 将实施例1中甲酸浓度改为1.5mol/L,采用同样的方法制得Pd-Cu-Sn/凹凸棒土催化剂,其中Pd负载量0.2wt%,Cu负载量11wt%,Sn负载量5wt%。

[0042] 采用实施例1评价条件,在上述评价条件下,初始CO转化率达100%,并且维持CO完全转化至少400min。

[0043] 实施例8

[0044] 将实施例1中水/乙醇溶液体积比改为2:1,采用同样的方法制得Pd-Cu-Sn/凹凸棒土催化剂,其中Pd负载量0.2wt%,Cu负载量11wt%,Sn负载量5wt%。

[0045] 采用实施例1评价条件,在上述评价条件下,初始CO转化率达100%,并且维持CO完全转化至少400min。

[0046] 实施例9

[0047] 将实施例1中N₂/O₂气氛体积比改为2:1,采用同样的方法制得Pd-Cu-Sn/凹凸棒土催化剂,其中Pd负载量0.2wt%,Cu负载量11wt%,Sn负载量5wt%。

[0048] 采用实施例1评价条件,在上述评价条件下,初始CO转化率达100%,并且维持CO完全转化至少500min。

[0049] 实施例10

[0050] 将实施例1中焙烧温度改为350℃,焙烧时间改为2h,采用同样的方法制得Pd-Cu-Sn/凹凸棒土催化剂,其中Pd负载量0.2wt%,Cu负载量11wt%,Sn负载量5wt%。

[0051] 采用实施例1评价条件,在上述评价条件下,初始CO转化率达100%,并且维持CO完全转化至少300min。

[0052] 实施例11

[0053] 取实施例2制备的Pd-Cu-Sn/凹凸棒土催化剂,评价条件同实施例1,在上述评价条件下,待CO转化率降至50%以下时,切断原料气,在50℃对催化剂原位处理1h,然后通入原料气进行活性评价,CO转化率可达100%,并且维持CO完全转化至少400min。

[0054] 实施例12

[0055] 将实施例1评价条件中的原料气相对湿度改为70%,其他条件不变,取实施例2制备的Pd-Cu-Sn/凹凸棒土催化剂进行活性评价,初始CO转化率达100%,并且维持CO完全转化至少1000min。

[0056] 实施例13

[0057] 将实施例1评价条件中反应温度改为50℃,其他条件不变,取实施例2制备的Pd-Cu-Sn/凹凸棒土催化剂进行活性评价,初始CO转化率达100%,并且维持CO完全转化至少800min。

[0058] 实施例14

[0059] 将实施例1评价条件中的CO含量改为0.3%,其他条件不变,取实施例2制备的Pd-Cu-Sn/凹凸棒土催化剂进行活性评价,初始CO转化率达100%,并且维持CO完全转化至少800min。

[0060] 实施例15

[0061] 将实施例1评价条件中反应温度改为-20℃,其他条件不变,取实施例2制备的Pd-Cu-Sn/凹凸棒土催化剂进行活性评价,初始CO转化率达100%,并且维持CO完全转化至少400min。

[0062] 实施例16

[0063] 将实施例1评价条件中空速改为 6000h^{-1} ,其他条件不变,取实施例2制备的Pd-Cu-Sn/凹凸棒土催化剂进行活性评价,初始CO转化率达100%,并且维持CO完全转化至少800min。