

载体特性对 Pd-Cu/TiO<sub>2</sub> 催化剂催化脱氮性能的影响\*

陈立强 郑寿荣\*\* 尹大强 江 芳 郭照冰 范 杰

(污染控制与资源化研究国家重点实验室, 南京大学环境学院, 南京, 210093)

摘 要 以 Pd-Cu/TiO<sub>2</sub> 为催化剂, 采用催化加氢技术进行脱氮研究. 结果表明: TiO<sub>2</sub> 载体的特性对催化活性及 N<sub>2</sub> 选择性有显著影响, 与 773K 和 973K 温度下焙烧得到的载体相比, 以 573K 温度下焙烧得到的 TiO<sub>2</sub> 为载体制备的 Pd(5wt%)-Cu(1.25wt%)/TiO<sub>2</sub> 催化剂可显著提高催化效率及 N<sub>2</sub> 选择性.

关键词 硝酸盐, 催化剂, 脱氮, 活性, 选择性.

催化加氢脱氮技术是上世纪 80 年代末发现的新方法<sup>[1]</sup>, 其高效性、彻底性以及不受温度和地下水其它离子影响等优点已引起了国内外学者的广泛关注. 目前, 国内外相关研究主要集中在开发新的载体、反应机理的探讨和设计反应器等方面, 目的是提高催化脱氮的选择性.

本文在现有研究的基础上<sup>[2-5]</sup>, 系统研究了 Pd-Cu/TiO<sub>2</sub> 催化剂中 TiO<sub>2</sub> 载体的特性对催化剂活性和选择性的影响, 剖析了 Pd-Cu/TiO<sub>2</sub> 催化剂的脱氮活性及选择性的控制因素, 旨在为合成高效的硝酸盐脱氮催化剂提供依据.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

TiO<sub>2</sub> 采用溶胶-凝胶法制备. 在室温条件下, 将 20ml 的钛酸丁酯溶解到 200ml 异丙醇中, 再向其中滴加 20ml 异丙醇和 20ml 蒸馏水的混合液, 搅拌 30min 后, 过滤、洗涤、烘干得到 TiO<sub>2</sub> 干凝胶. 研磨之后的 TiO<sub>2</sub> 分别在 573K, 773K, 973K 焙烧 4h 得到三种载体.

催化剂采用浸渍法制备. 将定量的 PdCl<sub>2</sub> 和 CuCl<sub>2</sub> 溶液加入到 TiO<sub>2</sub> 中浸渍 0.5h, 水浴 373K 烘干. 在 H<sub>2</sub> 流速为 20ml·min<sup>-1</sup>, 573K 的条件下还原 6h, 还原得到的催化剂研磨后存放在干燥箱中备用.

以 573K 温度下焙烧得到 TiO<sub>2</sub> 为载体, 制备了 Pd 的负载量为 5wt%, Pd/Cu 的质量比分别为 8:1, 4:1, 2:1 三种催化剂; 同时, 制备了 PdCu 质量比为 4:1, Pd 负载量分别为 1wt%, 3wt%, 5wt%, 7wt% 的四种催化剂. 以 573K, 773K, 973K 温度下焙烧得到的三种不同特性的 TiO<sub>2</sub> 为载体, Pd 的负载量为 5wt%, Pd/Cu 质量比为 4:1 的催化剂, 分别记为 Ti5, Ti7, Ti9.

1.2 催化剂的表征

TiO<sub>2</sub> 载体及 Ti5, Ti7 和 Ti9 的 X 射线衍射 (XRD) 分析采用日本理学 Rigaku 公司 D/max-RA 型 X 射线衍射仪, 操作条件: Cu 靶 (K<sub>α</sub>, λ=1.54056Å), 40 kV, 100mA, 扫描范围: 5—80°. Ti5, Ti7 和 Ti9 的程序升温还原 (TPR) 操作过程: 与 CuO 标样对照, 催化剂经压片, 在 373K 温度条件下 N<sub>2</sub> 吹扫 1h 之后, 自然冷却, 通 H<sub>2</sub> 和 He 混合气体还原至 273K 结束.

1.3 硝酸盐脱氮实验

在常温常压下, 于 250ml 密闭的四颈烧瓶中加入 116ml 蒸馏水和 0.30g 催化剂, 搅拌、通 H<sub>2</sub> 预曝气 (流速 60ml·min<sup>-1</sup>) 1.0h 之后, 加入 100mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N·l<sup>-1</sup> 的 NaNO<sub>3</sub> 溶液 34ml (硝酸盐初始浓度为 22.6mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N·l<sup>-1</sup>) 进行硝酸盐脱氮反应. 反应过程中 H<sub>2</sub> 的流量由稳压阀和流量计进行调节控制; 用 0.1mol·l<sup>-1</sup> HCl 来稳定体系 pH 值, PHS-25 型酸度计测定 pH 值; 定时取样分析测定 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 和 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 浓度. NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 和 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 浓度用 UV-9200 型紫外可见分光光度计分别在波长为 λ=220nm, 420nm, 520nm 处测定, 测定方法分别为紫外法、盐酸 α 萘胺比色法、纳氏比色法.

催化剂的催化活性以每克催化剂每分钟硝态氮的去除量 ( $\text{mg NO}_3^- \cdot \text{N} \cdot \text{g}^{-1} \text{cat} \cdot \text{min}^{-1}$ ) 表示; 催化剂的选择性以最终  $\text{NH}_4^+ \cdot \text{N}$  的生成量来表示. 催化还原反应时间以反应器中  $\text{NO}_3^- \cdot \text{N}$  的实际浓度降解到  $1 \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  或以下时计算; 反应生成的  $\text{NH}_4^+ \cdot \text{N}$  的浓度愈高, 说明催化剂对  $\text{N}_2$  选择性愈差.

2 结果和讨论

2.1 催化剂表征结果

573K、773K、973K 温度下焙烧的  $\text{TiO}_2$  其 XRD 结果表明: 573K 焙烧的  $\text{TiO}_2$  是锐钛矿相; 773K 焙烧的  $\text{TiO}_2$  是锐钛矿和金红石的混合相; 973K 焙烧的  $\text{TiO}_2$  是金红石相. T5、T7 和 T9 的 XRD 分析结果如图 1 所示, 与  $\text{TiO}_2$  的 XRD 结果相比, 在催化剂的制备过程中  $\text{TiO}_2$  原有的晶相结构没有变化; 但出现明显的 Pd 衍射峰 ( $2\theta = 40.2^\circ, 46.8^\circ, 68.2^\circ$ )<sup>[4]</sup>, 没有观察到 Cu 的衍射峰; 通过 Scherrer 公式计算得到 T5 催化剂中 Pd 单金属的平均晶粒尺寸约为 0.56nm, T7 和 T9 的约为 1.60nm.

催化剂的 XRD 表征中没有出现 Cu 和 PdCu 合金或混合物种的衍射峰 (见图 1), 表明没有 Cu 单金属相存在, 这可能是由于 Cu 浸渍到载体上得到很好的分散, 或形成 PdCu 合金, 或混合物种没有特定的晶相构成.

催化剂的 TPR 表征结果见图 2. T5 的 TPR 图中, 在 311.6K 和 354K 各有一个峰, 表明有两种不同物种被还原; 至 673K 没有新的峰出现, 表明表面金属物种完全被还原. 比较 T5、T7 和 T9 TPR 表征结果得出两个峰向一个峰演变的结论, 即载体上有一种物种的量已大大减少. 结合 XRD 分析结果, 我们认为 T5 的 TPR 图中 311.6K 出现的峰是 Pd 单金属峰, 354K 出现的峰是 Pd-Cu 合金或混合物种的峰; T5 中有较多的 Pd 单金属, T7 和 T9 中有较多的 Pd-Cu 合金或混合物种.

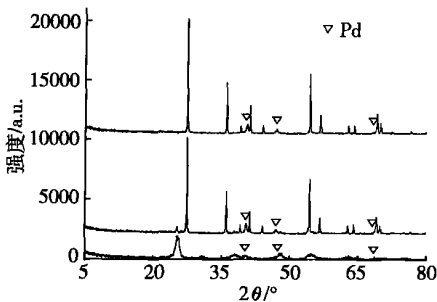


图 1 催化剂的 XRD 表征结果

Fig 1 Characterization results of catalyst XRD

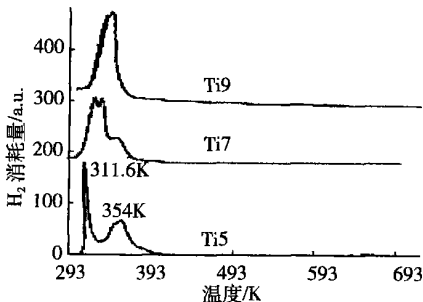


图 2 催化剂的 TPR 表征结果

Fig 2 Characterization results of catalyst TPR

2.2 催化剂的活性和选择性

在  $\text{pH} = 5$  时, Pd/Cu 质量比不同的三种催化剂的催化效果如图 3 所示, 结果表明, Pd/Cu 质量比为 4:1 时催化效果最佳; 其活性为  $5.01 \text{mg NO}_3^- \cdot \text{N} \cdot \text{g}^{-1} \text{cat} \cdot \text{min}^{-1}$ , 即  $22.6 \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{NO}_3^- \cdot \text{N}$  在 15min 完全脱除. 在  $\text{pH} = 5$  时, Pd 负载量不同的四种催化剂的催化脱氮效果如图 4 所示, 结果表明, Pd 的负载量为 5wt% 时催化脱氮效果最佳.

以 573K 温度下焙烧的  $\text{TiO}_2$  为载体, Pd 负载量为 5wt%、Pd/Cu 质量比为 4:1 的 Pd-Cu/ $\text{TiO}_2$  催化剂具有最佳的催化脱氮效果. 这可能因为在 Pd/Cu 质量比为 4:1、Pd 的负载量为 5wt% 的条件下, 在载体  $\text{TiO}_2$  上形成的 Pd 单金属和 PdCu 合金或物种形成了最佳的活性中心数量和比例分布.

2.3 催化脱氮还原效果

分别在  $\text{pH} = 5$  和  $\text{pH} = 10$  时, 测试了 T5 催化剂的催化脱氮效果, 结果如图 5 所示. 由图 5 可以看出,  $\text{pH} = 5$  时催化效果较好,  $\text{pH} = 10$  时催化活性低, 选择性极差.

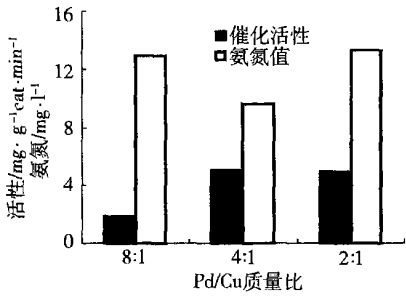


图 3 Pd/Cu对 PdCu/T D<sub>2</sub> 催化剂活性和选择性的影响

Fig. 3 Effect of Pd/Cu loading mass ratio on activity and selectivity of Pd-Cu/T D<sub>2</sub>

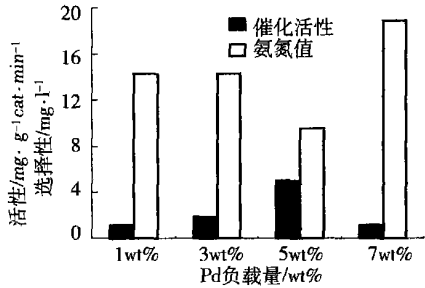


图 4 负载量对 PdCu/T D<sub>2</sub> 催化剂活性和选择性的影响

Fig. 4 Effect of Pd loading content on activity and selectivity of Pd-Cu/T D<sub>2</sub>

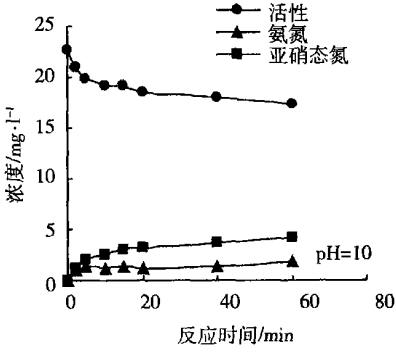
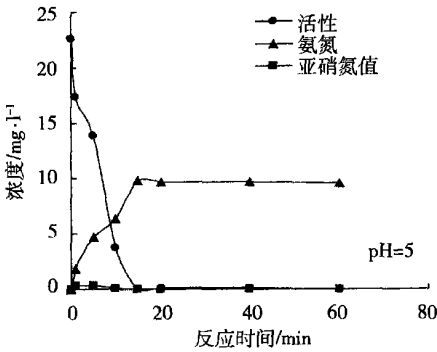
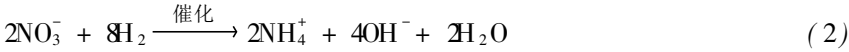
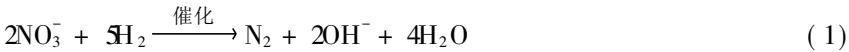


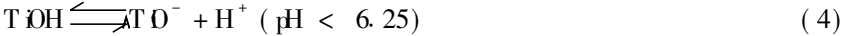
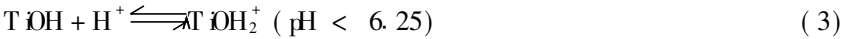
图 5 pH 值对 T 5 催化脱氮效果的影响

Fig. 5 Catalytic denitrification effect of pH on T 5 catalyst

催化加氢脱氮反应可以用化学方程式 (1) 和 (2) 描述:



从上述方程式可以看出, 还原的  $\text{NO}_3^-$  数量愈多, 生成的  $\text{OH}^-$  的数量也愈多.  $\text{OH}^-$  是催化脱氮反应的“自我抑制剂”, 催化剂的活性和选择性随着 pH 值的增大而变低. 同时, T D<sub>2</sub> 的等电点是  $\text{pH} = 6.25$  在催化反应体系中存在下列平衡<sup>[6]</sup>:



当  $\text{pH} = 5$  时, 催化剂载体带正电荷有利于  $\text{NO}_3^-$  扩散、吸附到催化剂活性表面发生催化脱氮反应; 但反应体系的 pH 值过低, 由于正电荷引力过强, 导致反应中间体  $\text{NO}_2^-$  不易扩散、脱附到反应体系中, 影响  $\text{NO}_2^-$  扩散、吸附到 Pd 单金属上进行进一步催化脱氮反应的速度; 当反应体系为碱性时, 由于存在电荷排斥力, 不利于  $\text{NO}_3^-$  和  $\text{NO}_2^-$  扩散、吸附到催化剂活性表面, 使反应活性和选择性都较差.

2.4 载体的影响

在  $\text{pH} = 5$  时, T 5、T 7 和 T 9 的催化活性和选择性如图 6 所示. 结果表明, T 5 催化剂的催化脱氮效果远好于 T 7 和 T 9. 这是因为 T 5 载体 T D<sub>2</sub> 的晶相结构对催化剂性能起了关键的作用.

在负载量、金属比例和反应体系 pH 值相同的情况下, T 5 的催化效果优于 T 7 和 T 9, 表明载体在催化加氢反应中是关键影响因素 (图 6). 因为 T 5 的载体 T D<sub>2</sub> 为锐钛矿相, 为 PdCu 浸渍提供较大的比表面积和表面羟基密度, 使其得到了很好分散, 从而就使 T 5 相对于 T 7 和 T 9 有了更多的催化活性中心. 在 Pd 负载量相同的情况下, TPR 分析结果表明 T 5 的 Pd 单金属量多于 T 7 和 T 9 的 (图 2), 而 Pd 单金属晶粒尺寸约是 T 7 和 T 9 的 1/3 (图 1), 这也证明了 T 5 中 Pd 活性中心明显多于 T 7 和 T 9.

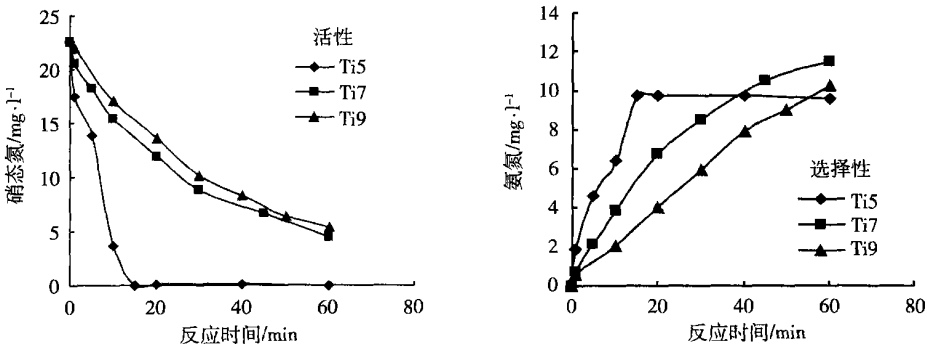


图 6 催化剂的活性及选择性比较

Fig 6 Comparison activity and selectivity of catalyst

3 结论

Pd( 5w % ) -Cu( 1. 25w % ) /TiO<sub>2</sub> 催化剂能高效的脱除水中的硝酸盐. TiO<sub>2</sub> 的晶相构成对 Pd-Cu/TiO<sub>2</sub> 的催化脱氮效果有着至关重要的作用, TiO<sub>2</sub> 为锐钛矿相时催化脱氮效果最佳. Pd-Cu/TiO<sub>2</sub> 催化剂的活性和选择性受 pH 值的影响很大, pH = 5 时的催化效果最佳.

参 考 文 献

[ 1 ] Vorlop K D, Tacke T. First Steps on the Way to the Metal Catalyzed Nitrate and Nitrite Removal of Drinking Water [ J ]. J. Chem. Ing. Technol., 1989, 61 ( 2 ) : 836—845

[ 2 ] Fanning J C. The Chemical Reduction of Nitrate in Aqueous Solution [ J ]. Coordination Chemistry Reviews, 2000, 199 ( 1 ) : 159—179

[ 3 ] Gao W L, Guan N J, Chen J X et al. Titania Supported Pd-Cu Bimetallic Catalyst for the Reduction of Nitrate in Drinking Water [ J ]. Appl Catal B: Environ., 2003, 46 ( 2 ) : 341—351

[ 4 ] Palmares A E, Prato J G, Coma A et al. Using the “Memory Effect” of Hydrotalcites for Improving the Catalytic Reduction of Nitrates in Water [ J ]. J. Catal., 2004, 221 ( 1 ) : 62—66

[ 5 ] Epron F, Gauthard F, Pinède C et al. Catalytic Reduction of Nitrate and Nitrite on Pt-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts in Aqueous Solution: Role of the Interaction Between Copper and Platinum in the Reaction [ J ]. J. Catal., 2001, 198 ( 1 ) : 309—318

[ 6 ] Kornann C, Bahnenmann D W, Hoffmann M R. Photolysis of Chloroform and Other Organic Molecules in Aqueous TiO<sub>2</sub> Suspensions [ J ]. Environ. Sci. Technol., 1991, 25 : 494—500

INFLUENCE OF SUPPORT PROPERTIES ON CAPABILITY OF Pd-Cu/TiO<sub>2</sub> FOR CATALYTIC DENITRIFICATION

CHEN Li-qiang    ZHENG Shou-rong    YING Da-qiang    JIANG Fang    GUO Zhao-bing    FAN Jie  
( State Key Lab of Pollution Control and Resources Reuse, School of Environment, Nanjing University, Nanjing 210093 )

ABSTRACT

In this study, catalytic hydrogenation using Pd-Cu/TiO<sub>2</sub> as the catalyst was adopted to remedy the simulated groundwater which was polluted by nitrate. Results showed that the properties of TiO<sub>2</sub> support markedly influenced the catalytic activity and N<sub>2</sub> selectivity of Pd-Cu/TiO<sub>2</sub> catalyst. Pd( 5w % ) -Cu( 1. 25w % ) /TiO<sub>2</sub> with TiO<sub>2</sub> calcined at 573K as the support showed an enhanced activity and N<sub>2</sub> selectivity compared with those with TiO<sub>2</sub> calcined at 773K and 973K.

**Keywords** nitrate pollution    catalysts    denitrification    activity    selectivity.