

ZrO₂ 改性对 Pt/Al₂O₃ 催化剂上 CO 氧化性能的影响*

周仁贤 郑小明

(杭州大学催化研究所, 杭州 310028)

摘要 用流动反应法、TPR 和 TPD-MS 等技术研究了 Pt/Al₂O₃ 催化剂掺杂 ZrO₂ 体系上 CO 的催化氧化反应、氧物种的还原及脱出-恢复行为。结果表明, 掺杂 ZrO₂ 有利于催化剂上氧物种的脱出-恢复, 从而促进 CO 氧化活性及表面活泼氧物种与氢的反应。并用催化剂集团结构适应理论对结果作出了解释。

关键词: 催化剂, 氧化, ZrO₂, Pt

近年来发现氧化锆以其独特性能引起多方面的关注^[1]。ZrO₂ 既可用作功能材料, 又可用作工业催化剂的载体、添加剂或活性组分。因此, 在催化研究中日益受到人们的重视, ZrO₂ 作为担体或助剂的贵金属 (Pt、Pd) 催化剂上氧化反应已进行了一些研究^[2,3], 催化剂中添加 ZrO₂ 既可提高其耐热稳定性, 又可提高其在贫氧气氛中的适应能力, 但有关作用机理的报导并不多。本文以 CO 氧化为反应模型, 考察了添加 ZrO₂ 对 Pt/Al₂O₃ 催化剂氧化活性的影响, 利用 TPR 和 TPD-MS 技术研究了 Zr 的存在对 Pt/Al₂O₃ 催化剂上氧物种反应特性及脱出-恢复行为的影响, 并用催化剂集团结构适应理论对结果进行了解释。

1 实验部分

(1) **催化剂的制备** 载体为自制 (偏铝酸钠法) 的 20 ~ 40 目的 γ -Al₂O₃, 500 °C 活化 4h, 其表面积为 265m²·g⁻¹。与不同浓度的硝酸锆 (分析纯) 溶液一次等体积浸渍, 经老化、干燥后, 在 500 °C 的空气中焙烧 4h, 即得 γ -Al₂O₃-3%ZrO₂ 和 γ -Al₂O₃-6%ZrO₂ 载体, 表面积分别为 273m²·g⁻¹ 和 259m²·g⁻¹。XRD 分析, ZrO₂ 为立方晶系。

上述 γ -Al₂O₃ 和 γ -Al₂O₃-ZrO₂ 载体, 浸于以载体的 0.3% (质量分数) Pt 计量的 H₂PtCl₆ 溶液中, 最后在空气中灼烧制成催化剂。

(2) **催化剂氧化活性评价** 催化反应在固定床流动体系内进行, 石英玻璃反应器, 反应温度由厦门大学 XCC-10 型程序升温控制仪控制。催化剂装量 0.5mL, 空速 5000h⁻¹, 贫氧气氛下反应气含 CO 3.1%、O₂ 1.8%; 富氧气氛下反应气含 CO 2.8%、O₂ 8.6%, 其余为 N₂ (均为体积分数)。

1994-03-17 收到初稿, 1994-07-16 收到修改稿。联系人: 周仁贤。 * 省教委基金资助项目

反应气体与产物均经 5A 分子筛色谱柱分析, 柱温 40 °C, H₂ 为载气, 热导池检测.

(3) **TPD-MS 实验** 实验在 ZHI-OIS 型 (北京分析仪器厂) 色-质谱联用仪上进行, 用高纯 He(99.999%) 作载气, 经高氯酸镁脱水, 取 0.2g 催化剂置于石英反应管 (ϕ 6mm) 中. 样品处理条件: 600 °C 氧气流 (20mL·min⁻¹) 处理 0.5h 后, 氧气氛中降至 50 °C, He 气流吹扫 0.5h, 然后在 He 气氛下进行 TPD, 升温速率为 20 °C·min⁻¹.

(4) **TPR 实验** 取定量催化剂置于石英反应管 (ϕ =6mm) 中, O₂ 气流中 500 °C 预处理 0.5h, 冷却至室温, 改通 10%(体积分数)H₂ 的 N₂+H₂ 混合气 (20mL·min⁻¹) 至基线稳定后, 以 20 °C·min⁻¹ 升温速度进行程序升温, 用热导池作检测器. N₂+H₂ 混合气采用 5A 分子筛和 105 脱氧催化剂分别脱除水和氧.

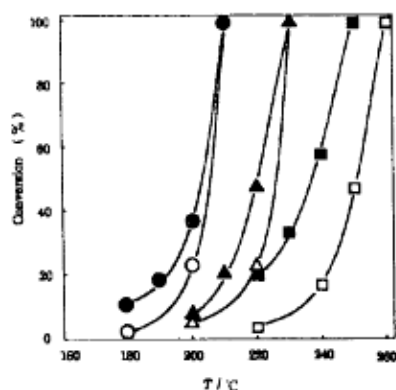


图 1 Pt/Al₂O₃+ZrO₂ 催化剂上 CO 氧化活性图

Fig.1 CO oxidative activity on catalysts

- 、▲、■ Abundant O₂ condition
- 、△、□ Lean O₂ condition
- 、○ Pt/Al₂O₃-ZrO₂(6%)
- ▲、△ Pt/Al₂O₃-ZrO₂(3%)
- 、□ Pt/Al₂O₃

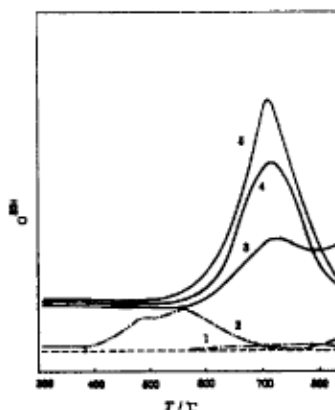


图 2 催化剂上 O₂ 的 TPD 图谱
Fig.2 O₂-TPD profiles of catalysts

- 1) Pt/Al₂O₃-ZrO₂(6%),
- 2) Pt/Al₂O₃-ZrO₂(3%),
- 3) Pt/Al₂O₃, 4) Sample (1) oxidized in oxygen at 500 °C,
- 5) Sample (3) oxidized in oxygen at 500 °C

2 结果与讨论

2.1 Pt/Al₂O₃ 和 Pt/Al₂O₃+ZrO₂ 催化剂上 CO 的氧化活性

图 1 是贫氧及富氧气氛下各种催化剂上 CO 催化氧化活性评价结果. 由图 1 可知, 在富氧或贫氧气氛中, Pt/Al₂O₃ 中添加 ZrO₂, 氧化活性明显提高, 完全氧化的有限温度下降. 并且随 ZrO₂ 添加量增加, 氧化活性增强. 催化剂的活性次序为 Pt/Al₂O₃+ZrO₂(6%)>Pt/Al₂O₃+ZrO₂(3%)>Pt/Al₂O₃. 反应气中 O₂ 浓度的变化对 Pt/Al₂O₃+ZrO₂ 催化剂的氧化活性影响不大, 而 Pt/Al₂O₃ 催化剂在贫氧气氛下, 氧化活性下降 (下限温度提高 10 °C). 说明 Pt/Al₂O₃ 催化剂中, 锆的添加促进了氧化活性.

根据文献 [4-6], Pt 催化剂的表面活性中心集团为 (Pt)_n (此处 Pt 表示 Pt 原子团表面

按一定几率出现的不成对电子), 此集团既是吸附活化氧分子的中心, 亦是吸附活化 CO 分子的中心, 因此, 二者在表面的吸附是相互竞争的。

催化剂氧化活性的大小, 主要与活化吸附的 [O]、[CO] 活性强度和数目有关。Langmuir 等 [7] 发现, CO 在贵金属催化剂上的吸附容易而牢固, 因此, 氧的竞争吸附和活化是 CO 氧化反应的速控步骤。由于分散相 Pt 和 Al_2O_3 接触紧密, 金属担体间会发生强的相互作用, 会形成 $\text{PtO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 化合物, 使 Pt 中心具有缺电子性 [8]。从而改变了 Pt 或 $(\text{Pt})_n$ 中心的出现几率及它们的成键能力 (出现几率减少, 成键能力增强), 进而改变了 Pt 对 O_2 的吸附性能, 使得活性 [O] 吸得牢而不易脱出, 供 [O] 活性降低。添加 Zr 后, 由于 Zr 对担体 Al_2O_3 的给电子效应 [9], 从而削弱了载体的拉电子能力, 减弱了金属 Pt 与 Al_2O_3 间的相互作用, 这样势必增加活性中心 Pt 的出现几率, 并降低其成键能力。此外, Zr 载于 Al_2O_3 中, 灼烧处理后, 可能以 Zr^{4+} 形式分散在 Pt 集团的附近, 高价正离子对电子诱导作用也可能使其周围的 Pt 中心的成键能力减弱, 从而降低吸附键 Pt-O、Pt-C 的键强, 增加了它们的活性。此外, Zr 又能增加供 [O] 中心的数目 (向 Pt 传递氧), 促进催化剂的氧化活性。下面催化剂上 O_2 的 TPD 结果可以证实。

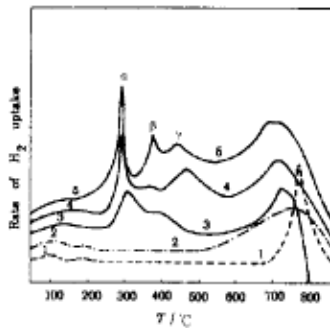


图 3 不同样品的 TPR 曲线

Fig.3 TPR curves of different samples

- 1) Al_2O_3 , 2) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2(3\%)$
- 3) $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$,
- 4) $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2(3\%)$,
- 5) $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2(6\%)$

2.3 ZrO_2 对 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上 H_2 、 O_2 作用的影响

图 3 和表 2 是担体及 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{ZrO}_2$ 催化剂还原过程的对比结果。由图 3 和表 2 可知, $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{ZrO}_2$ 催化剂在 200 ~ 400 °C 温区均出现两个耗氢峰 (α 和 β 峰)。这与 Yao 等的研究工作结果相符 [10], 认为这是不同分散状态的 Pt 氧化物的还原结果。添加 ZrO_2 的催化剂, 耗氢峰向低温方向移动。其大小、形状变化明显, 并随 ZrO_2 添加量的增加, α 、 β 耗氢峰均增大。此外在 420-570 °C 温区, 还产生一个新的氧物种的还原峰。在高于 570 °C 温区, 出现较明显的耗氢现象, 对照担体的 TPR 结果, 认为这是担体引起的。当温度高于 760 °C 时 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂表现为脱氢, 其在 TPR

2.2 TPD-MS 的结果

图 2 和表 1 是各催化剂在不同温度氧化处理后的 O_2 -TPD 结果。从图 2 和表 1 可知, $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂随着 Zr 添加量的增加, 氧脱附量相应增大, 而氧起脱温度及峰顶温度均降低, 起始脱附温度降低尤为明显 (分别下降 69 和 92 °C)。830 °C 脱氧后, 再经 500 °C 氧化处理 0.5h, $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上的氧很难恢复, 反映出强的载体-金属间相互作用。而添加 Zr 后, 催化剂上的氧恢复率明显提高 (从 11.5% 增至 30.7%)。这表明, Zr 的添加削弱 Pt 与 Al_2O_3 间的相互作用, 有利于催化剂上的氧脱出和恢复, 使其催化氧化活性增强, 保证了上述 Zr 的催化作用机理的分析。

中表现的这种特性可能反映了 Pt 与 Al₂O₃ 发生强相互作用的本质。

表 1 各催化剂上的 O₂-TPD 参数
Table 1 O₂-TPD parameters of catalysts

Catalyst	T(start)	T(top)	Peak area S/cm ²	Renewal rate (%)
	℃	℃		
	579	723(α), >830(β)	7.39	
Pt/Al ₂ O ₃	510	716	12.6	
Pt/Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ (3%)	487	708	15.7	
*Pt/Al ₂ O ₃ (500 ℃)	573	643(α), >830(β)	0.85	11.5
*Pt/Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ (6%)(500 ℃)	402	450(α), 542(β)	4.83	30.7

* Sample oxidized in oxygen at 500 ℃, after the oxygen desorption

表 2 Pt/Al₂O₃、Pt/Al₂O₃+ZrO₂ 上 TPR 结果

Table 2 Temperature-programmed reduction of platinum oxide on γ-Al₂O₃ and γ-Al₂O₃-ZrO₂

Catalyst	α-Peak		β-Peak		γ-Peak	
	area	T _{max(rate)}	area	T _{max(rate)}	area	T _{max(rate)}
	S/cm ²	℃	S/cm ²	℃	S/cm ²	℃
Pt/Al ₂ O ₃	2.3	301	1.1	418		
Pt/Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ (3%)	3.6	274	2.3	365	9.5	470
Pt/Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ (6%)	7.8	270	4.5	364	9.2	445

3 结论

(1) Pt/Al₂O₃ 催化剂添加 Zr 后, 可明显增加对 CO 催化氧化的活性, 同时也提高了它对贫氧气氛的适应能力。

(2) Zr 的添加可明显促进 Pt/Al₂O₃ 催化剂上氧的脱出和恢复, 提高供 [O] 活性中心数目; 促进催化剂上氧的还原。

(3) 用催化剂集团结构适应理论初步解释了实验的结果。

参 考 文 献

- 1 Mercera P D L, Van Ommen J G, et al. *Appl. Catal.*, 1990, 57:127
- 2 周仁贤, 郑小明, 朱 波等. 高等学校化学学报, 1994, 15(7): 1073
- 3 林木秀昭. 触媒, 1992, 4:225
- 4 金松寿等. 有机催化, 上海: 上海科技出版社, 1986, 1
- 5 郑小明, 吕伯升. 物理化学学报, 1991, 7(1): 125
- 6 郑小明, 吕伯升, 洪情美等. 高等学校化学学报, 1991, 12(3): 381
- 7 Langmuir I. *Trans. Faraday Soc.*, 1922, 17:621
- 8 Mansour A N, Cook Jr J W, et al. *J. Catal.*, 1984, 89:462
- 9 刘 征, 王文祥, 李 凡. 燃料化学学报, 1990, 18:370
- 10 Yao H C, Sieg M, Plummer H K. *J. Catal.*, 1979, 59:365

Effect of ZrO_2 on the Oxidation of CO on Pt/ Al_2O_3

Zhou Renxian Zheng Xiaoming

(*Research Institute of Catalysis, Hangzhou University, Hangzhou 310028*)

Abstract The catalytic activity for the oxidation of CO, reduction and desorption-renewal properties of oxygen species on Pt/ Al_2O_3 catalyst system doped with ZrO_2 were studied by TPR, TPD-MS and flowing reaction methods. It was shown that ZrO_2 could promote the desorption-renewal of oxygen species on catalysts and thus increase the oxidation activity of CO and H_2-O_2 reaction on such catalysts. These results were interpreted by the model of catalyst group structure correspondence.

Keywords: Catalyst, Oxidation, ZrO_2 , Pt