

负载型铂催化剂中的载体效应

杨锡尧 任韶玲 庞 礼

(北京大学化学系)

本文用程序升温热脱附法和氢氧滴定法研究了 SiO_2 、 $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 Al_2O_3 、 $\text{SiO}_2 \cdot \text{SnO}_2$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SnO}_2$ 等和 Pt 的相互作用, 表明 Pt 和载体作用强弱的顺序为: $\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{SiO}_2$; 发现 SnO_2 具有强化 SiO_2 和 Al_2O_3 载体效应的作用; 提出 Pt 和载体相互作用较强部位可能是 Pt 和缺氧氧化物所形成的表面络合物—— $\text{Pt}-(\text{Al}_2\text{O}_x)$ 和 $\text{Pt}-(\text{SnO}_x)$ 。

负载型金属催化剂金属组分和载体之间的相互作用一直是催化基础研究的重要课题之一, 近几年由于发现了过渡金属和 TiO_2 载体之间具有强相互作用^[1], 使人们对此课题的研究兴趣提高了, Menon 等人最近对金属和载体之间相互作用的种种表现作了扼要的归纳^[2]。

载体效应对催化过程的重要性在于它能够对金属活性组分的催化性能起某种化学调变作用。我们用程序升温热脱附 (TPD) 法和氢氧滴定 (HOT) 法考察了 SiO_2 、 $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 和 Al_2O_3 对 Pt 所起的载体效应, 同时还考察了少量添加物 SnO_2 对 SiO_2 和 Al_2O_3 的载体效应的影响。

实 验

(一) 催化剂的制备和还原条件

不同载体上的单 Pt 催化剂都是用氯铂酸水溶液浸渍载体的方法制备的, 含 SnO_2 的催化剂用络合法制备^[3]。

催化剂经 110°C 干燥后, 在马福炉中于 500°C 灼烧 1 小时, 然后把一定量灼烧过的催化剂直接在实验装置中进行还原, 还原条件为: 氢气流速为 20.0 毫升/分, 炉温升温速度为 $5^\circ\text{C}/\text{分}$, 炉温从室温升至 500°C 后恒温 1 小时。

(二) TPD 和 HOT 实验

仪器装置及操作条件详见文献^[4,5]。催化剂取 40—60 标准筛目, 用量为: 含 Pt 量 0.5% (重) 的用 1.0000 克, 1.0% (重) 的用 0.7000 克, 2.4—2.5% (重) 的用 0.5000 克, 5.0% (重) 的用 0.3000 克。

TPD 实验用的预吸附条件有两种, 一种是室温时吸附氢 (用 $\text{TPD}_{(\text{RT})}$ 表示), 另一种是在温度从 500°C 连续缓慢下降到室温时吸附氢 (用 $\text{TPD}_{(\text{HRT})}$ 表示)。

TPD 实验做完后即进行 HOT 实验。

结果和讨论

(一) 载体性质对 Pt 分散度和吸附中心性质的影响

三种催化剂中 Pt 分散度大小的排列顺序为: $\text{Pt-Al}_2\text{O}_3 > \text{Pt-SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Pt-SiO}_2$ (见表 1 第 I 组数据)。

表 1 Pt 在各种载体上的吸附参数

组别	催化剂组成 (%重)	H_T 毫升/克 Pt	H_{DRT} 毫升/克 Pt	H_{DHRT} 毫升/克 Pt	$H_{DHRT} - H_{DRT}$ 毫升/克 Pt	$\frac{H_{DHRT} - H_{DRT}}{H_{DRT}}$	R_{HT}	R_{DRT}	R_{DHRT}
I	Pt-SiO ₂ (Pt 2.42)	8.14	2.87	3.93	1.06	0.37	0.09	0.10	0.13
	Pt-Al ₂ O ₃ (Pt 2.50)	113.6	51.0	69.4	18.4	0.36	0.66	0.89	1.20
	Pt-SiO ₂ ·Al ₂ O ₃ (Pt 2.50)	58.0	22.2	34.8	12.6	0.57	0.34	0.39	0.61
II	Pt-Al ₂ O ₃ (Pt 0.5)	105.6	38.6	70.8	32.2	0.83	0.62	0.67	1.23
	Pt-Al ₂ O ₃ (Pt 1.0)	98.6	42.5	73.7	31.2	0.73	0.57	0.74	1.30
	Pt-Al ₂ O ₃ (Pt 2.5)	113.6	51.0	69.4	18.4	0.36	0.66	0.89	1.20
	Pt-Al ₂ O ₃ (Pt 5.0)	98.4	41.8	62.6	20.8	0.50	0.57	0.73	1.09
III	Pt-Sn-Al ₂ O ₃ (Pt 0.5 Sn 0.1)	50.8	19.4	40.4	21.0	1.08	0.29	0.34	0.70
	Pt-Sn-Al ₂ O ₃ (Pt 0.5 Sn 0.3)	48.4	11.0	48.0	37.0	3.36	0.28	0.21	0.83
	Pt-Sn-Al ₂ O ₃ (Pt 0.5 Sn 0.6)	57.6	8.8	65.6	56.8	6.45	0.33	0.15	1.10
	Pt-Sn-Al ₂ O ₃ (Pt 0.5 Sn 1.0)	73.0	22.6	97.2	74.6	3.30	0.42	0.38	1.60

H_T : HOT 法测得的氢定量; H_{DRT} : 从 $\text{TPD}_{(RT)}$ 峰面积计算的氢吸附量; H_{DHRT} : 从 $\text{TPD}_{(HRT)}$ 峰面积计算的氢吸附量; $H_{DHRT} - H_{DRT}$: 高温吸附中心吸附氢的量; $\frac{H_{DHRT} - H_{DRT}}{H_{DRT}}$: 高温吸附中心数和低温吸附中心数的比值; R_{HT} 、 R_{DRT} 、 R_{DHRT} 分别表示从 H_T 、 H_{DRT} 、 H_{DHRT} 值计算的分散度。

载体的表面酸性 $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 最强, Al_2O_3 其次, SiO_2 最小; 比表面 SiO_2 最大 (432 米²/克), $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 其次 (384 米²/克), Al_2O_3 最小 (234 米²/克)。Pt 的分散度大小顺序和载体的表面酸性或比表面大小顺序无关。

催化剂的 $\text{TPD}_{(HRT)}$ 和 $\text{TPD}_{(RT)}$ 实验结果分别如图 1 和图 2 所示。由图 1 可知三种催化剂的吸附中心性质有很多相似之处: (1) Pt 在三种载体上的 $\text{TPD}_{(HRT)}$ 图基本上都出现四种峰值 (T_m), 即 $T_{m1} \approx 70^\circ\text{C}$, $T_{m2} \approx 200^\circ\text{C}$, $T_{m3} \approx 300^\circ\text{C}$ (Pt-Al₂O₃ 明显, 其余两种不明显) 和 $T_{m4} \approx 450^\circ\text{C} - 500^\circ\text{C}$ 。(2) $\text{TPD}_{(HRT)}$ 图低温部分的峰形, Pt-SiO₂·Al₂O₃ 和 Pt-SiO₂ 十分相似; Pt-Al₂O₃ 的低温峰和 Pt-SiO₂·Al₂O₃ 的相互重叠。总之, Pt-SiO₂·Al₂O₃ 的吸附中心性质介于 Pt-Al₂O₃ 和 Pt-SiO₂ 之间, 但更接近 Pt-SiO₂。由图 2 所示的 $\text{TPD}_{(RT)}$ 图, 更清楚看出上述三种催化剂的低温吸附中心性质基本相似, 但数目不同, 其大小顺序是: Pt-Al₂O₃ > Pt-SiO₂·Al₂O₃ > Pt-SiO₂ (表 1 第 I 组), 高

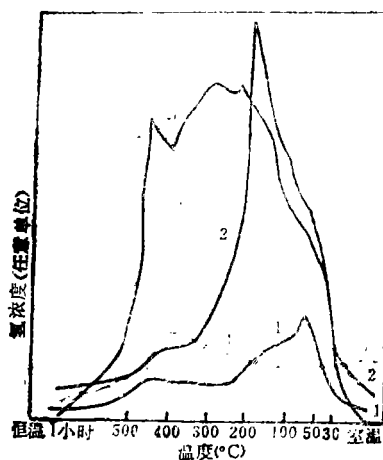


图 1 Pt-SiO₂、Pt-SiO₂·Al₂O₃ 和 Pt-Al₂O₃ 的 TPD_(HRT) 图
1. Pt-SiO₂; 2. Pt-SiO₂·Al₂O₃; 3. Pt-Al₂O₃.

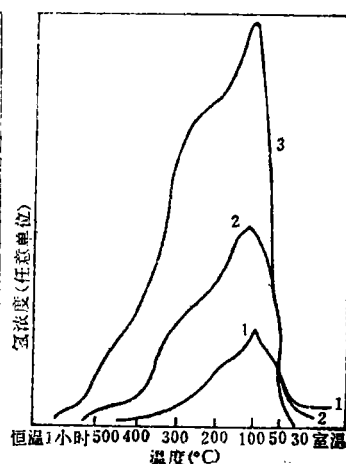
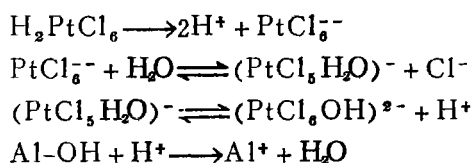


图 2 Pt-SiO₂、Pt-SiO₂·Al₂O₃ 和 Pt-Al₂O₃ 的 TPD_(RT) 图.
1、2、3 与图-1 相同.

温吸附中心数目的顺序也是如此。

Pt 负载于不同载体上，其低温吸附中心性质比较相近，载体性质对它的影响不大，这说明低温吸附中心的性质主要和 Pt 金属组分的性质有关。

三种催化剂的高温和低温吸附中心数目具有上述排列顺序可能主要和载体对 Pt 的作用强弱有关。Al₂O₃ 和 Pt 离子的作用较强，氯铂酸水溶液浸渍 Al₂O₃ 时发生如下化学过程^[6]：



Al₂O₃ 表面产生的 Al⁺ 是吸附铂络合离子的中心。当氯铂酸水溶液浸渍 Al₂O₃ 时，溶液的黄颜色（铂络合离子的颜色）很快消失，这是 Al₂O₃ 强吸附铂离子的旁证。由于铂离子吸附在 Al₂O₃ 表面，其可动性小，所以在催化剂预处理过程（灼烧、还原）中，Pt 原子仍保持高的分散状态，所以其分散度或低温吸附中心数都较大^[4]。SiO₂ 和 Pt 离子相互作用很弱，基本上是以范德华力相互作用^[7]，Pt 离子在 SiO₂ 表面的分布是由于水蒸干后附着在内孔表面的结果，但因 Pt 离子和 SiO₂ 的作用弱，可动性大，在催化剂预处理过程中 Pt 容易烧结，所以其分散度或低温吸附中心数少。SiO₂·Al₂O₃（其中 Al₂O₃ 的含量为 13%（重））中硅氧四面体占优势，在结构上它和 SiO₂ 相似，Pt 在 SiO₂·Al₂O₃ 上的分布情况和在 SiO₂ 上的情况十分相似可能和这个因素有关，但因为 SiO₂·Al₂O₃ 含有 Al₂O₃ 的成分，所以 Pt 和 SiO₂·Al₂O₃ 的作用比 SiO₂ 强一些，因此 Pt 在 SiO₂·Al₂O₃ 上的分散度或低温吸附中心数也比在 SiO₂ 上的多一些。

高温吸附中心是 Pt 和载体相互作用较强的部位^[4]，所以其数目大小是由 Pt 和载体

的作用强弱所决定的,载体和Pt的作用强弱顺序是: $\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{SiO}_2$,因此催化剂中Pt的高温吸附中心数目的顺序为 $\text{Pt-Al}_2\text{O}_3 > \text{Pt-SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Pt-SiO}_2$.

(二) $\text{Pt-Al}_2\text{O}_3$ 中Pt负载量对Pt的分散度及吸附中心性质的影响

表1第II组列出了随着Pt负载量的增大,Pt的吸附性质变化情况的数据,它表明: Al_2O_3 负载Pt的容量是相当大的,Pt量从0.5%(重)增加到5.0%(重),分散度和低温吸附中心数变化不太大,但高温吸附中心数却显著减少。

高温吸附中心是Pt和 Al_2O_3 相互作用较强的部位,它可能是在高温和 H_2 气存在下Pt和 Al_2O_3 相互作用后生成的一种表面络合物—— $\text{Pt}-(\text{Al}_2\text{O}_x)$, $x < 3$ [8].当Pt的负载量逐渐增加,由于Pt在 Al_2O_3 表面形成多层分布,上层的Pt复盖了和 Al_2O_3 发生较强作用的Pt(即Pt的高温吸附中心),所以它暴露在表面的数量就减少.另外,随Pt负载量增大,高温吸附中心数明显减少,而低温吸附中心数变化不太大,这事实说明 Al_2O_3 的强吸附Pt离子部位数目比弱吸附部位的少。

(三) SnO_2 对负载型Pt催化剂吸附中心性质的影响

1. 对 Pt-SiO_2 的影响 在 Pt-SiO_2 (Pt含量为2.42%(重))中加入1.0%(重)Sn以后,极大地改变了 Pt-SiO_2 的TPD图,相当于 $T_m = 70^\circ\text{C}$ 的低温峰基本消失,而相当于 $T_m = 484^\circ\text{C}$ 的高温峰显著增大(见图3)。

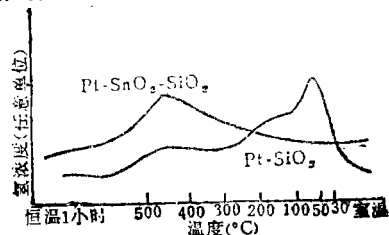


图3 Pt-SiO_2 和 $\text{Pt-SnO}_2\text{-SiO}_2$ 的 $\text{TPD}_{(\text{H}_2)}$ 图

2. 对 $\text{Pt-Al}_2\text{O}_3$ 的影响 在 $\text{Pt-Al}_2\text{O}_3$ 中随着Sn量的增加,高温吸附中心数显著增加,而低温吸附中心数变化不大(表1第III组)。

在 SiO_2 和 Al_2O_3 加入 SnO_2 后共同的效果是使Pt的高温吸附中心数显著增加.我们认为这是添加物 SnO_2 所起的强化载体效应的结果,可能和 Al_2O_3 的情况类似.在高温和氢气存在下, SnO_2 部分还原成Sn的低价氧化物[9,10],它和Pt可能形成某种缺氧表面络合物—— $\text{Pt}-(\text{SnO}_x)$,它在高温时具有吸附氢的能力,随着Sn量的增加, $\text{Pt}-(\text{SnO}_x)$ 的量也增加,所以Pt的高温吸附中心数也增加.在高温和 H_2 气存在下, SnO_2 也可能被还原生成零价Sn,它和Pt形成 Pt_xSn_y 合金[10],但这种合金不可能是载体效应被强化的原因,而是Pt和Sn形成合金后,Pt吸附氢的能力被抑制了[11],实验结果表明 $H_{(\text{DHRT})}$ 值大大超过Pt的单层饱和吸附 H_2 的量,过量吸附的氢只可能是 H_2 和 $\text{Pt}-(\text{SnO}_x)$ 发生作用的结果。

参 考 文 献

- [1] Tauster, S. J., Fung, S. C., Baker, R. T. K. and Horsley, J. A., *science*, **211** (4487), 1121 (1981).
- [2] Menon, P. G. and Froment, G. F., *Applied Catalysis*, **1** (1), 31 (1981).
- [3] Young, J. F., Gillard, R. D. and Wilkinson, G., *J. Chem. Soc.*, December, 5176 (1964).
- [4] 杨锡尧、任韶玲、庞礼, *催化学报*, **2** (3), 170 (1981).
- [5] 杨锡尧、裴占芬等, *石油化工*, **7** (4), 352 (1978).
- [6] Van den Berg, G. H. and Rijsten, H. T., *Proc. of the 2nd. Intern. Symposium, Preparation*

- of Catalysts, Louvain-La-Neuve, 265, Amsterdam, Elsevier, 1979.
- [7] Anderson, J. R., Structure of Metallic Catalysts, 181, Academic Press, 1975.
- [8] Dautzenberg, F. M. and Wolters, H. B. M., *J. Catal.*, **51** (1), 26 (1978).
- [9] Bacaud, R., Bussiere, D. and Figueras, F., *J. Catal.*, **69** (2), 339 (1981).
- [10] 章素, 谢炳炎, 臧景玲, 催化学报, 1 (4), 253 (1980).
- [11] Verbeek, H. and Sachtler, W. M. H., *J. Catal.*, **42** (2), 257 (1976).

CARRIER EFFECT IN SUPPORTED PLATINUM CATALYSTS

Yang Xiyao, Ren Shaoling and Pang Li

(Department of Chemistry, Peking University, Beijing)

ABSTRACT

The interaction between Pt and carriers SiO_2 , $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, Al_2O_3 , $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$ and $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ was investigated by TPD and HOT method. It was shown that the order of the Pt-carrier interaction strength is $\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{SiO}_2$; It was found too that the oxide of Sn Possesses the action to strengthen the carrier effect of SiO_2 and Al_2O_3 . On this basis, we suggested that the site of the Pt-carrier stronger interaction may be the surface complex of Pt and oxygen-dificient oxides $\text{Pt-(Al}_2\text{O}_x)$ and $\text{Pt-(SnO}_x)$.