

MO(M=Cu 和 Ni)/TiO₂/γ-Al₂O₃ 催化剂在 CO+O₂ 反应中的活性

杨立娟 李晓伟 刘 斌 万海勤 胡玉海 董 林*
(南京大学化学化工学院,介观化学教育部重点实验室,南京 210093)

摘要: 采用 X 射线衍射(XRD),程序升温还原(TPR)等表征手段考察了 TiO₂ 改性对 CuO(或 NiO)在 γ-Al₂O₃ 表面上分散以及还原性能的影响,同时检测了这些改性的催化剂在 CO+O₂ 反应中的活性。结果表明:TiO₂ 的改性使得 CuO 和 NiO 在 γ-Al₂O₃ 载体上的分散复杂化,产生了多种状态的氧化铜(氧化镍)物种。当负载量低于其在 γ-Al₂O₃ 上的分散容量(0.56 mmol Ti⁴⁺/100 m² γ-Al₂O₃)时,TiO₂ 的加入主要是抑制了 CuO 和 NiO 在 γ-Al₂O₃ 载体上的分散;而当负载量远大于其分散容量时,出现了 CuO 和 NiO 在晶相 TiO₂(锐钛矿)上的分散。无论其负载量如何,TiO₂ 的加入促进了 CuO 的还原。因此,在 250 °C 的 CO+O₂ 反应中,改性的催化剂中具有更多的活性位,因而显示出更高的活性;相反,TiO₂ 的改性则抑制了 NiO 的还原。因此,在 350 °C 的 CO+O₂ 反应中,可还原的氧化镍的量明显少于未经改性的催化剂,导致改性催化剂的活性降低。

关键词: CuO; NiO; TiO₂ 改性 γ-Al₂O₃; 一氧化碳氧化反应

中图分类号: O643.36+1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)10-1717-06

Activities of MO(M=Cu and Ni)/TiO₂/γ-Al₂O₃ Catalysts in CO Oxidation

YANG Li-Juan LI Xiao-Wei LIU Bin WAN Hai-Qin HU Yu-Hai DONG Lin*
(Key Laboratory of Mesoscopic Chemistry of Ministry of Education, School of Chemistry and Chemical Engineering,
Nanjing University, Nanjing 210093)

Abstract: The influence of titania on the properties of CuO/γ-Al₂O₃ and NiO/γ-Al₂O₃ catalysts was investigated using X-ray diffraction (XRD) and temperature programmed reduction (TPR), and CO oxidation reaction. It is indicated that, the modification of TiO₂ makes the dispersion of CuO (and NiO) supported on γ-Al₂O₃ complicated, CuO (and NiO) of various states coming into being. Dispersion of CuO and NiO on the surface of γ-Al₂O₃ is greatly suppressed when pre-loading amount of TiO₂ is lower than its dispersion capacity on the surface of γ-Al₂O₃ (0.56 mmol Ti⁴⁺/100 m² γ-Al₂O₃). Whereas the suppressing effect holds, as pre-loading amount of TiO₂ is far beyond the dispersion capacity, the dispersion of CuO and NiO on the surface of TiO₂ (anatase) occurs. The presence of TiO₂ evidently promotes the reduction of CuO, hence leads the CuO/TiO₂/γ-Al₂O₃ catalysts to be much more active than those without TiO₂ in CO oxidation reaction at 250 °C. In contrast, due to strong interactions between NiO and TiO₂ (and γ-Al₂O₃), NiO reduction is greatly suppressed in the modified catalysts. As a result, NiO/TiO₂/γ-Al₂O₃ catalysts exhibit lower activities in CO oxidation reaction at 350 °C than those without TiO₂.

Key words: CuO; NiO; TiO₂ modified γ-Al₂O₃; CO oxidation

负载型金属氧化物催化剂已被广泛应用于各种重要的催化反应中,例如:CuO/γ-Al₂O₃ 是乙二醇合成乙二醛的主要催化剂^[1];NiO/TiO₂ 是烷烃的部分氧

化反应中的常用催化剂^[2-4];CuO/NiO/γ-Al₂O₃ 是合成环己胺的重要催化剂^[5]。对于此类催化剂,早在 1951 年,Selwood 就指出^[6]:载体不只是一个支撑活性组分

收稿日期:2007-06-05。收修改稿日期:2007-09-03。

国家自然科学基金资助项目(No.20573053)。

*通讯联系人。E-mail: donglin@nju.edu.cn

第一作者:杨立娟,女,28 岁,硕士研究生;研究方向:多相催化,固体表面化学。

的惰性材料,被负载的氧化物的性质常常不可避免的受着载体的影响。探讨活性组分与载体间的相互作用以及由于这种相互作用而产生的物理化学性质,对于深入认识催化过程的本质有十分重要的作用^[7-9]。虽然关于这方面的研究已有大量的文献报道,但是由于该类催化剂体系本身的复杂性,对很多问题还没有统一认识且需要进一步探讨。

在过去的二十多年里,本课题组曾经对氧化物和载体之间的相互作用进行了比较系统的研究,提出并在一些负载型催化剂体系中验证了“嵌入模型”理论^[10,11]。结合该模型,我们对二组份以及多组份负载型催化剂中活性组份的分散和还原性能的变化规律给出了合理的解释^[11-13],并初步阐述了这些催化剂在某些重要催化反应中由于活性组份含量的不同而表现出的活性差异^[14]。本工作在以往研究的基础上,着重考察了TiO₂改性对CuO/ γ -Al₂O₃和NiO/ γ -Al₂O₃催化剂中CuO和NiO的分散性质、还原性质以及对催化CO氧化的活性影响,并对TiO₂的改性对于CuO/ γ -Al₂O₃和NiO/ γ -Al₂O₃的催化活性的不同影响进行了讨论。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

1.1.1 TiO₂/ γ -Al₂O₃载体的制备

用不同理论量的钛酸正丁酯(化学纯,国药集团化学试剂有限公司)的正丁醇溶液浸渍 γ -Al₂O₃载体(分析纯,抚顺石化研究院提供,预先在空气气氛中、700℃下焙烧6h,比表面积为156 m²·g⁻¹)。为了使TiO₂能更好地在 γ -Al₂O₃表面上分散,TiO₂负载量为0.80 mmol Ti⁴⁺/100 m² γ -Al₂O₃的样品采用两次浸渍,每次钛酸正丁酯的量为总负载量的一半。浸渍后的样品在N₂气氛保护下搅拌水解24h,然后在油浴中(100℃)蒸干水份,放在烘箱中100℃烘干过夜。烘干后的样品经研磨后在空气气氛下,600℃焙烧6h。为了方便起见,TiO₂负载量为0.28和0.80 mmol Ti⁴⁺/100 m² γ -Al₂O₃的样品,分别简记为0.28 Ti/Al和0.80 Ti/Al。

1.1.2 MO(M=Cu和Ni)/TiO₂/ γ -Al₂O₃样品的制备

该系列样品也采用浸渍法制备。用含理论量的Cu(NO₃)₂(分析纯,上海振欣试剂厂提供)和Ni(NO₃)₂(分析纯,上海化学试剂总厂提供)溶液浸渍TiO₂/ γ -Al₂O₃载体,搅拌3h后在油浴中(100℃)蒸干水份,

放在烘箱中100℃烘干过夜。烘干后的样品经研磨后在空气气氛下500℃时焙烧6h。在本文中,CuO和NiO的负载量均选择0.5、0.9、1.6 mmol M²⁺/100 m² γ -Al₂O₃。为方便起见,在下面的叙述中催化剂均简记为:xCu/yTi/Al或xNi/yTi/Al。例如0.9Cu/0.28Ti/Al,表示经过0.28 mmol Ti⁴⁺/100 m² γ -Al₂O₃的TiO₂改性的 γ -Al₂O₃上再负载0.9 mmol Cu²⁺/100 m² γ -Al₂O₃的CuO。

1.2 样品表征

1.2.1 BET比表面测试

在Micromeritics ASAP-2000型比表面和孔径测试仪上进行,样品首先经300℃焙烧处理,并抽真空至0.666 Pa,然后在液氮温度下进行氮吸附比表面积测试。

1.2.2 X射线衍射(XRD)

测试在Philips X'Pert Pro衍射仪上进行,采用Cu靶K α 辐射($\lambda=0.15418$ nm),Ni滤波片。管压为40 kV,管流为40 mA。

1.2.3 程序升温还原(TPR)

在自组装的程序升温装置上进行,采用热导检测器。样品装入U型石英管中。每次测试时称取100 mg样品,粒度为20~40目(841~420 μ m)。升温前先在100℃下N₂气氛中预处理1h,冷却至室温后,切换成H₂+Ar的混合气(H₂体积百分比为7%),流速为60 mL·min⁻¹。升温速率为10℃·min⁻¹。

1.2.4 CO+O₂反应活性测试

催化剂的活性测试采用常压、连续流动、固定床装置。色谱为重庆川仪九厂生产的SC-2000型气相色谱仪,其中色谱柱是两根1.7 m不锈钢碳分子筛柱(直径3 mm),柱箱温度35℃,He气为载气,流速为30 mL·min⁻¹。反应的混合气的体积比为1.6% CO,20.8% O₂和77.6% N₂。催化剂的用量25 mg,粒度为20~40目(841~420 μ m),空速(v_m)为0.03 L·g⁻¹·h⁻¹。反应前样品在100℃下N₂预处理1h,然后在固定温度下反应。进样口走气路进去,产物经5 A分子筛(60~80目(250~177 μ m))和13X分子筛(80~100目(177~149 μ m))分离,用TCD检测器在线分析反应产物组成。

CO分子的转化频率(turnover frequency,即TOF)的计算方法如下:

(1) 1h内流过1g催化剂床层的CO物质的量为: $n=Pv_m\phi_{CO}/(RT)=1\times10^5\times0.03\times1.6\%/ (8.314\times298)=0.0194$ (mol)。

(2) 1 g 载体所负载的活性组分的物质的量,以 0.5Cu/0.28Ti/Al 催化剂为例:

1 g γ-Al₂O₃ 上可以负载氧化铜的质量为: $(156 \div 100) \times 0.5 \times 10^{-3} \times 80 = 0.062$ (g);

同样的负载 TiO₂ 的质量为: $(156/100) \times 0.28 \times 10^{-3} \times 80 = 0.035$ (g);

因此,1 g 催化剂中活性组分的物质的量为: $0.062 \div (1 + 0.062 + 0.035) \div 80 = 0.0007$ (mol)。

(3) 若 CO 转化率为 60%,则 CO 分子的转化频率: $0.0194 \div 0.0007 \times 60\% = 15$ 。

即对于 0.5Cu/0.28 Ti/Al 催化剂,在每个 Cu 位上 1 h 内有 15 个 CO 分子转化为 CO₂。

2 结果与讨论

2.1 XRD 结果

图 1 给出的是 CuO/TiO₂/γ-Al₂O₃ 催化剂的 XRD 图。从图中可以看出:无论 TiO₂ 的负载量如何,CuO 负载量为 0.5 mmol Cu²⁺/100 m² γ-Al₂O₃ 的催化剂的衍射图中没有观察到晶相 CuO 的特征衍射峰,说明此时氧化铜物种主要是以高分散状态存在于载体 γ-Al₂O₃ 表面上。而当 CuO 的负载量增加到 0.9 mmol Cu²⁺/100 m² γ-Al₂O₃ 时,衍射图出现了 CuO

的特征衍射峰($2\theta=35.5^\circ, 38.7^\circ, 48.7^\circ$, 等),且峰强度随 CuO 的负载量增加而增强。由此可以推测:在这些催化剂中有晶相 CuO 生成。进一步比较可以看出:当 TiO₂ 的负载量从 0.28 增加到 0.8 mmol Ti⁴⁺/100 m² γ-Al₂O₃ 时(此时载体表面有锐钛矿生成,其特征衍射峰 $2\theta=25.3^\circ$ ^[14]),CuO 的特征衍射峰(相同的 CuO 负载量)明显的减弱,表明 TiO₂ 负载量的增加抑制了催化剂中大颗粒 CuO 的形成。以前的研究表明在这些催化剂中^[14],氧化铜物种存在多种状态:直接分散在 γ-Al₂O₃ 表面上的氧化铜(CuO/γ-Al₂O₃);与分散的 TiO₂ 直接作用的分散态的氧化铜(CuO/TiO₂/γ-Al₂O₃);在锐钛矿表面上分散的氧化铜物种(CuO/TiO₂);晶相的氧化铜(CuO)。

NiO/TiO₂/γ-Al₂O₃ 催化剂的 XRD 图如图 2 所示。从图中可以看出:TiO₂ 的改性对 NiO 在 γ-Al₂O₃ 载体表面分散的影响与其对 CuO 在相同载体上分散的影响相似,即催化剂中存在着与氧化铜状态相似的多种状态的氧化镍物种。但是,大量的研究结果已经证实,由于 Ni 和 Cu 在电子结构上的差异^[11],低含量时 NiO 在 γ-Al₂O₃ 载体表面分散行为与 CuO 有明显的不同:低温焙烧时 CuO 优先占据载体的八面

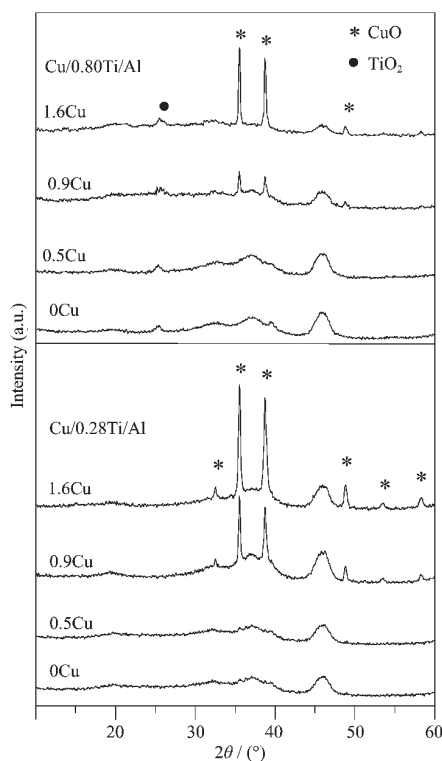


图 1 CuO/TiO₂/γ-Al₂O₃ 催化剂的 XRD 图
Fig.1 XRD patterns of CuO/TiO₂/γ-Al₂O₃ catalysts

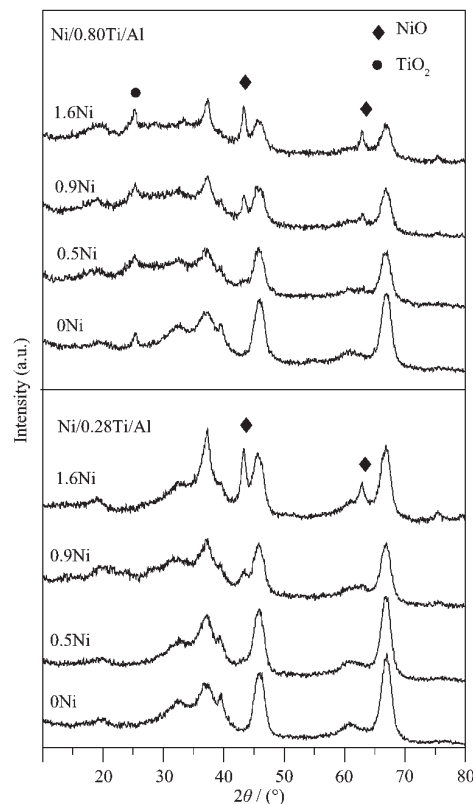


图 2 NiO/TiO₂/γ-Al₂O₃ 催化剂的 XRD 图
Fig.2 XRD patterns of NiO/TiO₂/γ-Al₂O₃ catalysts

镍与 γ-Al₂O₃ 的强相互作用^[19,20](分散态的 NiO 与 γ-Al₂O₃ 的作用强度类似于形成表面铝酸盐, NiAl₂O₄, 而 CuO 与 γ-Al₂O₃ 没有类似的强相互作用)。

此外, 我们也记录了 TiO₂/γ-Al₂O₃ 载体的 TPR 图, 但是对于 2 个含量的样品(0.28 和 0.8 mmol Ti⁴⁺/100 m² γ-Al₂O₃), 在 700 °C 以下没有观察到明显的还原峰。因此将图 4 和图 5 中的还原峰归属于氧化铜和氧化镍物种的还原是合理的。

2.3 CuO/TiO₂/γ-Al₂O₃ 和 NiO/TiO₂/γ-Al₂O₃ 催化剂在 CO+O₂ 反应中的活性

在以氧化铜和氧化镍为活性组份的负载型催化剂上, CO 氧化反应没有明显的诱导期。对于本研究所采用的 CuO/TiO₂/γ-Al₂O₃ 和 NiO/TiO₂/γ-Al₂O₃ 催化剂, 我们发现: CO 的转化率在 20 min 后达到稳定状态, 并且在 2 h(最长的测试时间)保持不变。因此, 本文中催化剂的活性以反应 1 h 后 CO 的转化率表示。同时, 为了便于比较我们还分别计算了 CuO/TiO₂/γ-Al₂O₃ 和 NiO/TiO₂/γ-Al₂O₃ 催化剂的 TOF 值, 列于表 1 中。

表 1 CO 在不同催化剂上的转化频率

Table 1 TOF of CO on various catalysts

LA* of Cu	LA of Ni	TOF		
		0 Ti	0.28 Ti	0.8 Ti
0.5		15	17	21
0.9		9	10	12
1.6		6	7	10
	0.5	10	8	6
	0.9	7	5	4
	1.6	6	3	2

*Loading amount(LA), unit: mmol Cu²⁺/100 m² γ-Al₂O₃ or mmol Ni²⁺/100 m² γ-Al₂O₃

图 6 给出的是 CuO/TiO₂/γ-Al₂O₃ 催化剂在 250 °C 的反应活性。从图中可以看出: 对于相同氧化铜负载量的样品, 用 0.28 mmol Ti⁴⁺/100 m² γ-Al₂O₃ 的 TiO₂ 改性有限地提高了 CO 的转化率; 当 TiO₂ 的负载量增加到 0.8 mmol Ti⁴⁺/100 m² γ-Al₂O₃ 时, CO 的转化率有了明显提高。结合前面的 XRD 和 TPR 结果, 可以推测催化剂活性的提高与载体表面晶相 TiO₂ 的生成密切相关。另外值得注意的是: 无论 TiO₂ 改性与否, 虽然 CuO 负载量为 1.6 mmol Cu²⁺/100 m² γ-Al₂O₃ 的催化剂中有大量的晶相 CuO 生成, 但是该催化剂在 3 种氧化铜含量中显示出最高的 CO 转化率。

但是, 表 1 明确地表明: 随着 CuO 负载量的增

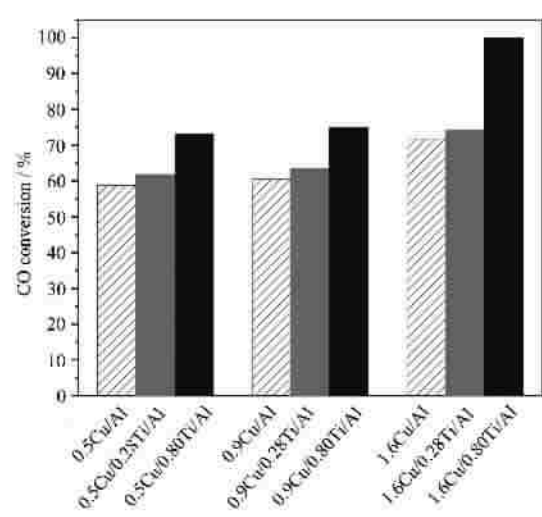


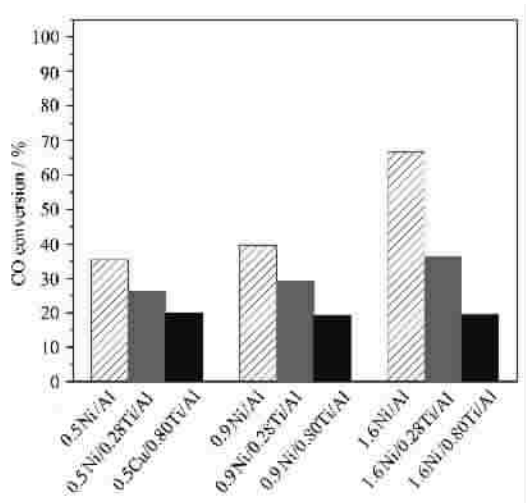
图 6 CuO/TiO₂/γ-Al₂O₃ 催化剂的活性(250 °C)

Fig.6 Activities of CuO/TiO₂/γ-Al₂O₃ catalysts(250 °C)

加, CO 的转化频率明显地降低。这意味着当 CuO 负载量超过其在 γ-Al₂O₃ 上的分散容量 (0.75 mmol Cu²⁺/100 m² γ-Al₂O₃) 时, 再增加的 CuO(即晶相 CuO) 对该温度下的反应起到有限的作用 (注意: 在 1.6 mmol Cu²⁺/100 m² γ-Al₂O₃ 的催化剂上 CO 的转化率最高)。CO 的转化频率的降低主要是由于在计算时计入了这些低活性物种。相反, 随着 TiO₂ 负载量的增加, CO 的转化频率明显地提高, 表明 TiO₂ 改性对催化剂的活性有明显的促进作用。需要指出的是, 虽然目前我们还没有办法准确地预测在 CuO 负载量超过其分散容量的改性催化剂中活性组份的量(这依赖于 TiO₂ 的负载量, 生成的晶相 TiO₂ 的晶型, 比表面积等); 但是, 在改性催化剂上, CO 的转化频率要显著的高于表中的数据 (目前的计算采用的活性铜组份的量大于实际的量)。由此, 可以得出结论: 分散态的氧化铜物种是该温度下反应的活性组份。

考虑到氧化镍物种的还原主要发生在 300 °C 以上, 而高温反应(高于 500 °C)会引起载体表面结构和氧化镍组分的剧烈变化, 以及反应物分子不经催化剂而直接反应, 我们主要检测了 NiO/TiO₂/γ-Al₂O₃ 催化剂在 350 °C 的活性, CO 的转化率如图 7 所示。该催化剂的活性与 NiO 和 TiO₂ 的负载量有密切关系: NiO 的负载量的增加提高了 CO 的转化率, 但是无论 NiO 的负载量如何, TiO₂ 的加入明显的降低了 CO 的转化率。

此外, 从表 1 中可以看出: CO 的转化频率随 TiO₂ 负载量的增加而明显降低。因而可以得出结论: TiO₂ 的改性降低了含镍催化剂的活性。结合前面的

图 7 NiO/TiO₂/γ-Al₂O₃ 催化剂的活性(350 °C)Fig.7 Activities of NiO/TiO₂/γ-Al₂O₃ catalysts(350 °C)

XRD 和 TPR 结果,这主要是由于 TiO₂ 的加入减少了催化剂中可还原的镍物种的量。表中 CO 的转化频率随 NiO 负载量的增加而呈下降趋势主要是由于计入了大量的分散态的氧化镍物种而引起的。

3 结 论

TiO₂ 的改性对 CuO 和 NiO 在 γ-Al₂O₃ 载体上的分散状态和还原行为有很大的影响。经过改性的催化剂在 CO+O₂ 反应中的活性与 TiO₂ 的负载量以及活性组份(CuO 和 NiO)的性质密切相关。

对于 CuO/γ-Al₂O₃ 体系,当负载量低于其分散容量(0.56 mmol Ti⁴⁺/100 m² γ-Al₂O₃)时,TiO₂ 改性使得载体提供给 CuO 物种的有效八面体位减少,因而导致 CuO 的分散容量降低;当负载量远高于其分散容量时,有锐钛矿生成,这部分 TiO₂ 的表面可以提供部分的空位供 CuO 物种可以在其表面分散,这样使得 CuO 在该改性载体上的分散复杂化。无论负载量如何,TiO₂ 的加入促进了 CuO 的还原,提高了 CuO 组分在 CO+O₂ 反应中 (250 °C) 的活性。对于 NiO/γ-Al₂O₃ 体系,TiO₂ 改性对 NiO 在 γ-Al₂O₃ 载体表面的分散的影响与 CuO 相似。NiO 仍然分散在四面体空位,但是,由于 TiO₂ 带来的盖帽氧的屏蔽作用,NiO 的可还原性变弱,从而 TPR 的还原温度向高温偏移,同时催化 CO+O₂ 反应的活性(350 °C)则随 TiO₂ 的含量增加而降低。

从本研究的结果看,通过对载体的表面改性,如果能够促进活性组分的还原,将有利于 CO+O₂ 反应

的活性提高。

参考文献:

- [1] Thomas C L. *Catalytic Processes and Proven Catalysts*, New York: Academic Press, **1970**,198
- [2] Elshobaky G A, Hassan H A, Ahmad A S. *Afindad*, **1997**, **54**:382~386
- [3] Chu Y L, Li S B, Lin J Z, et al. *Appl. Catal. A: General*, **1996**,**134**:67~80
- [4] Miao Q, Xiong G X, Sheng S S, et al. *Appl. Catal. A: General*, **1997**,**154**:17~27
- [5] LU Yang-Xin(吕养心), QIAN Chao(钱超), CHEN Xin-Zhi(陈新志), et al. *Huaxue Fanying Gongcheng Yu Gongyi (Chem. Reaction Eng. Technol)*, **2004**,**20**(2):134~138
- [6] Selwood P W. *Adv. Catal.*, **1951**,**3**:28~106
- [7] FANG Shu-Nong(方书农), LIN Pei-Yan(林培琰), FU Yi-Lu(伏羲路). *Fenzi Cuihua(J. Mol.Catal.)*, **1994**,**8**(2):86~90
- [8] LOU Li-Ping(楼莉萍), JIANG Xiao-Yuan(蒋晓原), ZHENG Xiao-Ming(郑小明), et al. *Ranliao Huaxue Xuebao(J. Fuel Chem. Technol.)*, **2003**,**31**(5):490~495
- [9] ZHANG Yu-Hong(张玉红), XIONG Guo-Xing(熊国兴), SHENG Shi-Shan(盛世善), et al. *Wuli Huaxue Xuebao(Acta Phys. -Chim. Sin.)*, **1999**,**15**(8):735~741
- [10]Chen Y, Zhang L F. *Catal. Lett.*, **1992**,**12**: 51~62
- [11]Chen Y, Dong L, Jin Y S, et al. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **11th International Congress on Catalysis-40th Anniversary**, eds. Hightower J W, Delgass W N, Iglesia E, et al., **1996**, **101**:1293~1302
- [12]Dong L, Hu Y H, Shen M M, et al. *Chem. Mater.*, **2001**,**13**: 4227~4232
- [13]Zhang L F, Lin J F, Chen Y. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1992**,**88**(14):2075~2092
- [14]Hu Y H, Liu T D, Shen M M, et al. *J. Solid State Chem.*, **2003**,**170**:58~67
- [15]Zhang S M, Huang Q P, Qiu X H, et al. *Catal. Lett.*, **2002**, **80**(1-2):41~46
- [16]Jacono M L, Schiavello M, Cimino A. *J. Phys. Chem.*, **1971**, **75**:1044~1051
- [17]Vickerman J C, Hercules D M. *J. Catal.*, **1976**,**44**:404~415
- [18]Burggraf L W, Leyden D E, Chin R L, et al. *J. Catal.*, **1982**, **78**:360~379
- [19]Mustard D G, Bartholomew C H. *J. Catal.*, **1981**,**67**:186~206
- [20]Marcelin G, Vogel R F. *J. Catal.*, **1983**,**82**:482~484