

高比表面积铝土矿载体的制备及在 CO 氧化反应中的应用

江莉龙* 马永德 曹彦宁 杨 阳 魏可镁

(福州大学化肥催化剂国家工程研究中心,福州 350002)

摘要: 采用水热法,对天然铝土矿进行改性,获得高比表面积的铝土矿载体(Bauxite)。用等体积浸渍法制备了不同 Pt 含量的 Pt/bauxite 和 1.0%Pt/Al₂O₃ 催化剂,以 CO 氧化为探针反应,考察了催化剂性能。采用 XRF、XRD、低温 N₂-物理吸附、H₂-TPR 以及 CO-TPD 等对载体和催化剂样品进行表征。结果表明:Pt/bauxite 催化剂具有优异的 CO 氧化性能,特别是当反应温度为 200 °C 时,催化剂 1.0%Pt/bauxite 的 CO 转化率为 93.4%,而 1.0%Pt/Al₂O₃ 转化率仅为 9.4%。其原因是铝土矿含有的 Fe₂O₃ 是 CO 氧化反应的催化剂,且 Fe₂O₃ 与负载的 Pt 之间发生了相互作用,降低了 Pt 和 Fe₂O₃ 还原温度,提高了对 CO 的吸附能力且降低了 CO 的脱附温度,进而提高了催化剂的 CO 氧化反应性能。

关键词: 水热法; Pt/铝土矿催化剂; CO 氧化

中图分类号: O643

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2012)06-1157-08

High Surface Area Bauxite: Preparation, Characterization and Application in CO Oxidation Reaction

JIANG Li-Long* MA Yong-De CAO Yan-Ning YANG Yang WEI Ke-Mei

(National Engineering Research Center of Chemical Fertilizer Catalyst, Fuzhou University, Fuzhou 350002, China)

Abstract: The hydrothermally treated bauxite with high surface area was employed as the Pt based catalyst support. A series of Pt/bauxite catalysts were prepared by incipient-wetness impregnation method. The loading of Pt was varied from 0.5wt% to 2.0wt%. The catalysts were characterized by XRF, low temperature nitrogen adsorption-desorption, XRD, H₂-TPR and CO-TPD. The catalyst performance for CO oxidation reaction was also investigated. The results indicate that Pt/bauxite catalysts have excellent property for CO oxidation reaction. Especially when the reaction temperature is at 200 °C, CO conversion rate of 1.0%Pt/bauxite is 93.2%, while 1.0Pt/Al₂O₃ is only 9.4%, attributed to the interaction between Pt and Fe₂O₃ in the modified bauxite, and the interaction could decrease the reducing temperature of Pt oxide and Fe₂O₃ and also improve the adsorption-desorption behavior of Pt /bauxite catalysts for CO molecule, thus increasing the CO Oxidation activity.

Key words: hydrothermal; Pt/bauxite catalyst; CO Oxidation

0 引 言

CO 氧化催化剂的研究近年来发展迅速,并在污染防治、气体净化、精细化工等领域得到广泛的应用。载体的选择对于制备高活性和稳定性能

的 CO 氧化催化剂影响较大,从 20 世纪 90 年代至今,具有较高比表面积和较强抗热老化能力的 Al₂O₃ 一直占据着载体材料的主导地位,对利用 Al₂O₃ 作为 CO 氧化催化剂的载体进行了许多的研究,但由于 Al₂O₃ 载体对于 CO 氧化反应不活泼,吸附和储存

收稿日期:2011-10-22。收修改稿日期:2012-01-13。

福建省自然科学基金(No.2011J01036)、福建省教育厅 A 类基金(No.JA09012)、福州大学人才启动经费及福州大学科技发展基金(No.2010-XQ-05)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: jll@fzu.edu.cn

氧的能力较差,限制了它的应用。值得注意的是,近年来一些文献报道了通过引入稀土元素和过渡金属氧化物对 Al_2O_3 进行修饰改性,制备出了具有较高低温氧化活性和稳定性的 CO 氧化催化剂。例如,Amornmar 等^[1]采用浸渍法制备了 CO 氧化催化剂 $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$,并用稳态同位素瞬变动力学分析法(IKTA)研究了助剂 Fe 对催化剂 $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的改性作用。Ayastuy 等^[2]研究了金属 Mn 对浸渍法制备的催化剂 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的活性的影响,发现当 Mn 的含量位于 8%~15% 之间时对催化剂的活性有促进作用。Chuang 等^[3]分别采用共沉淀法和机械混碾法制备催化剂 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$,发现 Al^{3+} 的混合程度影响着催化剂的晶体生长方向、结构和储氧能力,进而影响催化剂的 CO 氧化活性。对 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体改性其他方法主要有浸渍法^[4,5]、沉积-沉淀法^[6]、溶胶-凝胶法^[7]、化学气相沉积法^[8]等,但这些改性方法在实际应用中具有一定的局限性。

Al_2O_3 的原料来源主要是铝土矿,铝土矿是多种地质来源极不相同的含水氧化铝矿石的总称,以氧化铝水合物为主要成分的复杂铝硅酸盐矿石,主要化学成分有: Al_2O_3 、 SiO_2 、 Fe_2O_3 、 TiO_2 ,少量的 CaO 、 MgO 等。天然铝土矿比表面积低,难以将其直接作为催化剂的载体。本工作采用水热反应法,获得高比表面积的铝土矿(bauxite),并以其为载体代替 Al_2O_3 ,采用等体积浸渍法负载贵金属 Pt,制备了以改性后铝土矿为载体的 $\text{Pt}/\text{bauxite}$ 催化剂,并考察了其在 CO 氧化反应中的催化性能。获得了有意义的研究成果。

1 实验部分

1.1 样品的制备

载体制备:采用福建省漳浦县天然铝土矿,筛分成粒径为 420~841 μm (20~40 目)的颗粒,称取 30 g,用蒸馏水清洗表面的粉尘后,置于 100 mL 带聚四氟乙烯内衬的高压反应釜内,加入 50 mL 去离子水。经 170 $^{\circ}\text{C}$ 和水热反应 72 h 后,冷却,过滤,120 $^{\circ}\text{C}$ 干燥 4 h。冷却,置于马弗炉中,550 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧 4 h 后,冷却,得到改性后铝土矿。

催化剂制备:将 PtCl_4 溶解在 2 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HCl 溶液中配制成 30.0 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 H_2PtCl_6 溶液。然后再将 30.0 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 H_2PtCl_6 溶液配制成含有 0.5%、1.0% 和 2.0 的 Pt 的溶液,在室温下将已改性的铝土矿载体等体积浸渍于含有不同的 Pt 含量的溶液中 24 h,

110 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥过夜,在马弗炉中 500 $^{\circ}\text{C}$ 下焙烧 4 h,制得 Pt 负载量分别为 0.5%、1.0% 和 2.0% 的 $\text{Pt}/\text{bauxite}$ 催化剂(质量百分数,以空白载体为基准)。所得催化剂分别记为 0.5Pt/B、1.0Pt/B 和 2.0Pt/B。

采用山东铝业公司生产的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为载体,采用同样的方法制备了 Pt 负载量为 1.0% 的催化剂 1.0Pt/ Al_2O_3 (质量百分数,以空白载体为基准)。记为 1.0Pt/A,作为参比样品。

1.2 样品的表征

采用荷兰 PHILIPS Magix pw2424 X-射线荧光元素分析仪(Rh 靶,X 光管最大功率为 2.4 kW)测定天然铝土矿石中各元素的相对含量。

采用荷兰 Panalytical 公司的 X 射线粉末衍射仪测定样品的物相组成,X 射线源为 Co 靶, $K\alpha$ 入射波长 0.179 0 nm,管流 40 mA,管压 40 kV,扫描步长为 0.02 $^{\circ}$,扫描速率为 0.60 $^{\circ}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

采用 Ominsorp 100cx 气体吸附孔径测定仪(美国 Micrometrics 公司)测定催化剂的比表面积和孔结构:样品(经烘干预处理)用量为 0.10 g,在 120 $^{\circ}\text{C}$ 抽真空预处理 4 h,以 N_2 为吸附质,在液氮温度下(77 K)测得吸脱附曲线。依据吸脱附曲线的吸附支采用 BET 法计算比表面积,脱附支采用 BJH 法计算孔体积和孔分布。

H_2 -TPR 实验在美国 Mciromeritics Autochem 2910 型自动吸附仪进行。称取 0.100 g 催化剂,先用氧气在 200 $^{\circ}\text{C}$ 氧化 1 h,然后降温至 100 $^{\circ}\text{C}$ 用高纯氮气吹扫 1 h。降至室温以后,用 10% $\text{H}_2\text{-Ar}$ (体积分数)混合气进行实验,气体流速为 30 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$,升温速率 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,升温至 800 $^{\circ}\text{C}$,耗氢量用 TCD 检测器跟踪记录。CO-TPD 实验在美国 Mciromeritics Autochem 2910 型自动吸附仪进行。称取催化剂样品 0.100 g,以纯 H_2 程序升温还原至 450 $^{\circ}\text{C}$,恒温 1 h 后降至室温,切换为 10% CO-He (体积分数)吹扫 0.5 h,再用高纯氮吹扫至基线平稳,在氦气气氛中进行程序升温脱附,进行程序升温脱附,气体流量 30 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$,由室温升至 450 $^{\circ}\text{C}$ (10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$),记录程序升温脱附谱。

1.3 CO 催化氧化活性评价

催化剂活性测定在连续流动微型反应器中进行,原料气采取在线配气的方法。用配有 TCD 检测器的岛津 GC-14 气相色谱分析仪在线分析原料气及反应后气体产物的组成。先将 0.100 g 催化剂置于内径为 8 mm 的石英管固定床反应器中,在

450 ℃下用 H_2 ($30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) 还原 1 h 后, 降温至测试温度。通入混合气 (体积分数组成为 1.0% CO , 1.0% O_2 , 其余为 He) 进行反应, 气体空速为 $900 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ 。记录在不同温度下 CO 的转化率。以 CO 的最低完全转化温度来评价催化剂活性。

2 结果与讨论

2.1 天然铝土矿组成分析

采用 XRF, 对天然铝土矿的化学组成进行分析, 结果如表 1 所示:

表 1 天然铝土矿化学组成分析结果

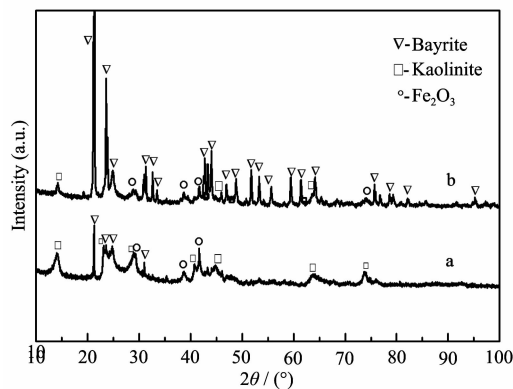
Table 1 Chemical composition of natural bauxite

Main component	$\omega(\text{Al}_2\text{O}_3)$	$\omega(\text{Fe}_2\text{O}_3)$	$\omega(\text{SiO}_2)$	$\omega(\text{TiO}_2)$	$\omega(\text{MnO})$	$\omega(\text{MgO})$
Content / mass%	69.51	17.1	12.18	1.72	0.037	0.041

ω : mass% content

2.2 XRD 分析

天然铝土矿和其在 170 ℃下水热反应 72 h 后的样品的 XRD 分析结果如图 1 所示。图中表明, 天然铝土矿主要由高岭石 ($\text{Kaolinite}, \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、三羟铝石 ($\text{Bayerite}, \text{Al}(\text{OH})_3$) 和 Fe_2O_3 等物质组成, 其他物质的峰不明显。水热反应后的样品中的高岭石和 Fe_2O_3 的特征峰变化不明显, 而三羟铝石的特征峰变的更宽和尖锐。其原因为天然铝土矿中的三羟铝石在水热作用下, 一些游离或分散的三羟铝石颗粒结晶更加明显, 而使特征峰变宽和尖锐。

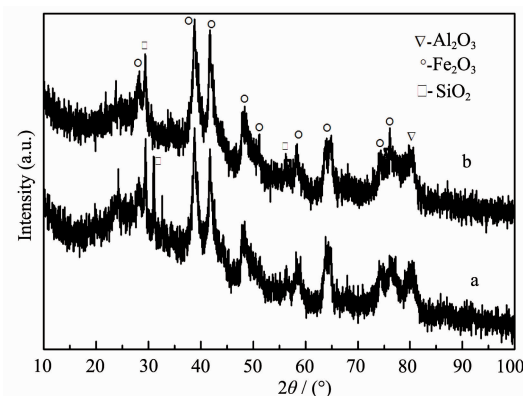


(a) natural bauxite; (b) modified bauxite

图 1 水热反应前后样品的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns for samples obtained from different hydrothermal reaction temperatures

图 2 为天然铝土矿直接焙烧后和改性后铝土矿的 XRD 分析结果。相比于图 1, 样品的 XRD 图变化明显, 图 1 中天然铝土矿直接焙烧后的样品中的高岭石和三羟铝石的特征峰的特征峰均消失, 有明显 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 特征峰。改性后铝土矿和天然铝土矿直接焙烧后的衍射峰差别不明显。文献^[9]认为, 高岭土在热处理过程中, 会发生脱水分解反应, 在失去化学结合水的同时, 本身晶体结构也受到破坏, 生成无



(a) natural bauxite; (b) modified bauxite

图2 不同水热反应温度后样品 550 ℃焙烧后的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of samples calcined at 550 ℃ by a hydrothermal reaction

定形偏高岭土。其反应式为 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ 。因此, 高岭石特征峰消失。而三羟铝石经热处理后, 也发生脱水分解反应, 转化为 Al_2O_3 。

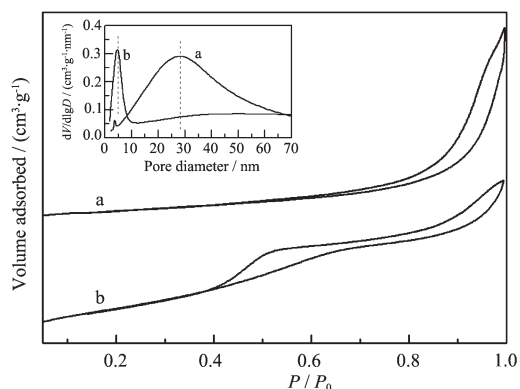
2.3 改性前后铝土矿的表面结构

天然铝土矿和改性后铝土矿的表面结构分析见表 2 和图 3。表 2 结果表明, 改性后铝土矿和天然铝土矿比较, 比表面积增大了 2.7 倍, 为 $153 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$; 孔容增加; 平均孔径由天然铝土矿的 15.29 nm 减小为改性后铝土矿的 4.92 nm。从图 3 可以看出, 天然铝土矿和改性后铝土矿的吸脱附曲线均具有明显的滞后环, 等温线均属 IUPAC 分类中的 IV 型, 滞后环为 H3 型^[10], 其吸脱附曲线的高压端吸附量大, 表明天然铝土矿和改性后铝土矿均属于介孔范畴。天然铝土矿的吸脱附等温曲线平滑, 表明其主要的孔主要由层板状颗粒聚集而成两端开放的堆积孔或片状粒子堆积形成的狭缝孔。改性后铝土矿的脱附等温线

表 2 改性后铝土矿和天然铝土矿比表面积和孔结构

Table 2 Specific Surface area and pore structure of natural bauxite and modified bauxite

Sample	Specific surface area / ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Pore volume / ($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$)	Average pore size / nm
Modified bauxite	153	0.23	4.92
Natural bauxite	57	0.20	15.29



(a) natural bauxite; (b) modified bauxite

图 3 天然铝土矿和改性后铝土矿的低温 N_2 吸脱附曲线和孔径分布曲线

Fig.3 Nitrogen adsorption-desorption isotherms and pore-size distribution of (a) natural bauxite and (b) modified bauxite

在 $P/P_0=0.5$ 处,出现了明显的台阶,区别于天然铝土矿的层板状或片状颗粒的堆集,反映的孔是两端开口的管状毛细孔,有各种形状的横截面,瓶颈宽而短的墨水瓶形孔或槽形孔等。孔径分布曲线显示样品具有比较均一的介孔孔径分布,采用 BJH 方法根据吸附曲线计算得到两个样品的孔径分布,天然铝土矿的最可几孔径在 30 nm 左右,另外也存在少量孔径为 3 nm 左右的孔。改性后铝土矿最可几孔径则主要集中在 5 nm 附近,呈现较窄的单一分布。

因此,天然铝土矿经水热反应后,结晶良好的高岭石和三羟铝石在焙烧过程脱水、分解,在晶相转变过程中内部缺陷增多,使孔的形状发生变化,孔更加集中,从而使改性后铝土矿比表面积和孔容增加,孔的变化是改性后铝土矿比表面积增大的主要原因。

2.4 改性后铝土矿和催化剂的 CO 氧化性能

图 4 为改性后铝土矿的 CO 氧化反应催化性能。由图得知,铝土矿载体展现了一定的 CO 氧化反应性能,CO 转化率随温度的升高逐渐增加。可归因为铝土矿载体本身含有的 Fe_2O_3 ^[11-13]。

图 5 为不同 Pt 含量的催化剂 Pt/B 和 1.0Pt/A 的 CO 氧化性能。催化剂 Pt/B 的 CO 氧化性能随温

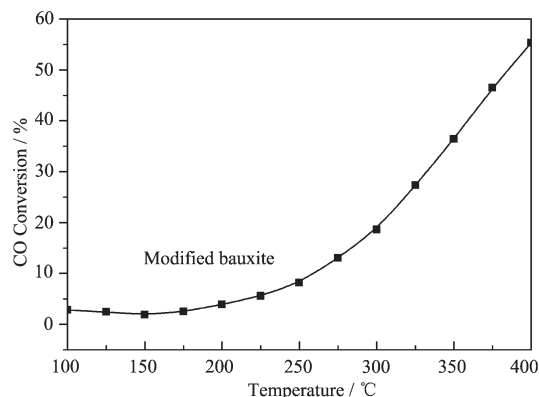


图 4 改性后铝土矿的 CO 氧化反应性能

Fig.4 CO oxidation reaction activity of the modified bauxite

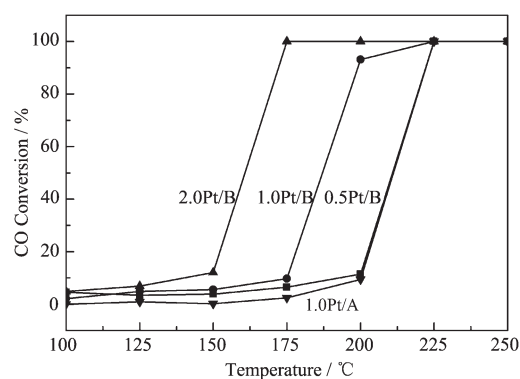


图 5 不同 Pt 含量对催化剂 CO 氧化性能的影响

Fig.5 Influences of different Pt loading on CO oxidation of samples

度的升高而升高,也随 Pt 负载量的增加而提高。催化剂 0.5Pt/B 和 1.0Pt/B 在 225 °C 达到完全转化,而 2.0Pt/B 在 175 °C 就已达到完全转化,表明催化剂具有良好的 CO 氧化性能。

虽然,负载量同为 1.0% Pt 的催化剂 1.0Pt/B 和 1.0Pt/A 均在 225 °C 达到完全转化,但在反应温度低于 225 °C 时,1.0Pt/B 的 CO 氧化性能始终优于 1.0Pt/A,特别是在 200 °C 时,1.0Pt/B 的 CO 转化率为 93.2%,而 1.0Pt/A 只有 9.4%。

表明采用改性后铝土矿为载体能显著提高催化剂 CO 氧化的低温活性。许多文献报道, Fe_2O_3 和负

载的Pt氧化物之间能产生强的相互作用,而正是这种金属-载体间的强相互作用,在稳定活性组分Pt、阻止活性粒子Pt的迁移和阻止催化剂的烧结等扮演了重要角色。改性后铝土矿是由 γ - Al_2O_3 、 SiO_2 、 Fe_2O_3 等组成的混合物,因此,根据文献和活性评价的结果,1.0Pt/B在低温活性显著提高并非是载体本身CO氧化性能和负载上Pt组分后的简单叠加,可以推测改性铝土矿中的 Fe_2O_3 和负载的Pt氧化物之间发生了相互作用,而这金属-载体间的相互作用是导致催化剂1.0Pt/B在低温CO氧化性能的显著提高的重要原因,该推测可通过下面的实验进一步的证实。

2.5 XRD图

图6为铝土矿载体、催化剂Pt/B及1.0Pt/A的XRD图。铝土矿载体具有明显的 Fe_2O_3 和 Al_2O_3 的特征峰。在催化剂Pt/B图中,主要有 Fe_2O_3 和 Al_2O_3 的衍射特征峰,没有明显的Pt特征峰。但有趣的是,催化剂Pt/B中的 Fe_2O_3 的特征峰随Pt负载量增加而逐渐减弱,特别是当Pt负载量为2.0%时, Fe_2O_3 的特征峰已明显减弱,这可能是由于Pt的负载促进了载体中 Fe_2O_3 的分散,也可能是由于Pt与 Fe_2O_3 发生相互作用而引起^[14]。1.0Pt/A中有明显的 Al_2O_3 的特征峰,未发现Pt氧化物的特征峰,表明Pt高度分散于载体中。

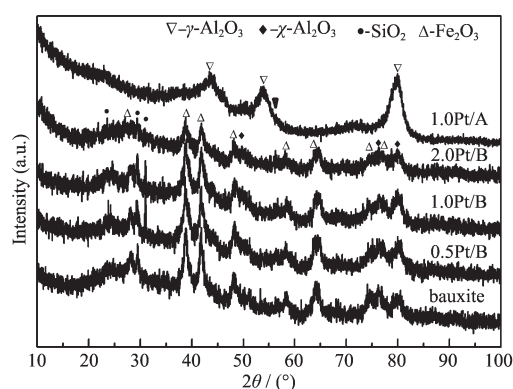


图6 不同样品的XRD图

Fig.6 XRD patterns of the samples

2.6 催化剂的表面结构

表3催化剂Pt/B和1.0Pt/A的表面结构分析结果。数据表明,催化剂Pt/B与改性后铝土矿($153 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)对比,比表面积有所下降,应主要是由于负载引起的变化。催化剂Pt/B的比表面积随Pt负载量的增加逐渐减小,孔径变化不明显,平均孔径则随Pt负载量的增加而逐渐增大,表明部分Pt进入了载体的微孔,堵塞了一些特别小的孔,而使平均孔径增大。表中可看出,催化剂1.0Pt/A比1.0Pt/B的比表面积大 $78 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,但后者的低温催化性能却明显好于前者,因此,结合活性表征结果,表面结构的变化不是影响催化剂Pt/B CO氧化性能的主要因素。

表3 不同样品的表面结构参数

Table 3 Surface texture of the samples

Sample	Specific surface area / ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Pore volume / ($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$)	Average pore size / nm
0.5Pt/B	133	0.23	5.25
1.0Pt/B	125	0.22	5.57
2.0Pt/B	120	0.22	5.67
1.0Pt/ A	203	0.46	6.60

2.7 H_2 -TPR图

图7为铝土矿载体、的 H_2 -TPR图。图7为改性后铝土矿和催化剂1.0Pt/B和1.0Pt/A的 H_2 -TPR图。由图可见,改性后铝土矿在410和640℃处有两个明显的耗氢峰。结合铝土矿的XRF分析结果可知,铝土矿中能被 H_2 还原的成分主要是 Fe_2O_3 ,文献报道^[15-16], Fe_2O_3 在 H_2 中的还原是步进行的: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$ 。因此410℃左右的还原峰可归属为 Fe_2O_3 还原为 Fe_3O_4 ,而640℃左右的还原峰可归属为 Fe_3O_4 进一步还原为FeO的过程。

催化剂1.0Pt/A有2个弱而宽的耗氢峰,还原峰

温为220和410℃,可分别归属为较易还原的表面富集的 PtO_x 和较难还原的大颗粒 PtO_x 的还原峰^[14,17-18]。而催化剂1.0Pt/B还原情况较为复杂,有六个大小不一的耗氢峰。结合改性后铝土矿和催化剂1.0Pt/A的还原分析结果,以及文献报道, α 、 β 可归属为催化剂表面富集的 PtO_x 的还原^[17];在265至555℃之间有4个大小不一的耗氢峰,分别为 λ (300℃)、 η (330℃)、 θ (440℃)和 λ (555℃),其中 λ (300℃)、 η (330℃)、 θ (440℃)应为部分较难还原的大颗粒 PtO_x 、 PtO_x 与载体中的 Fe_2O_3 相互作用形成的Pt-O-Fe物种^[14]和 Fe_2O_3 的共同还原峰。 λ 峰则归属于 Fe_3O_4 进

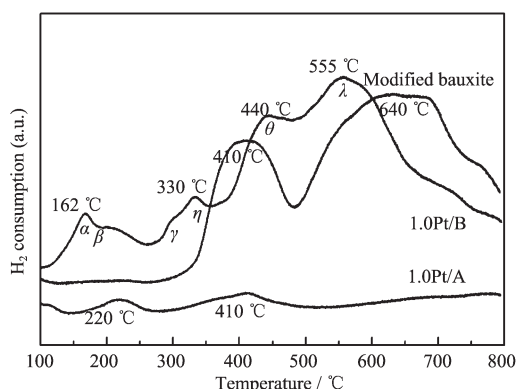


图 7 改性后铝土矿、1.0Pt/B 和 1.0Pt/A 催化剂的 H_2 -TPR 图

Fig.7 H_2 -TPR profiles of the modified bauxite, 1.0Pt/B and 1.0Pt/A

一步还原为 FeO 的过程,与改性后铝土矿载体的 640 °C 左右的还原峰相比,还原温度向低温方向移动了约 85 °C。

为了进一步分析和证实 PtO_x 和改性后铝土矿中的 Fe_2O_3 发生相互作用的情况。对不同 Pt 负载量的 Pt/B 催化剂进行了 H_2 -TPR 实验。图 8 为不同 Pt 负载量的 Pt/B 催化剂的 H_2 -TPR 图,表 4 为图 8 中催化剂 Pt/B 各还原峰的量化数据。图 8 所示,随着 Pt 负载量的增加,归属于较易还原的表面富集的 PtO_x 还原峰 α 的峰温向低温方向移动,而 β 峰则向

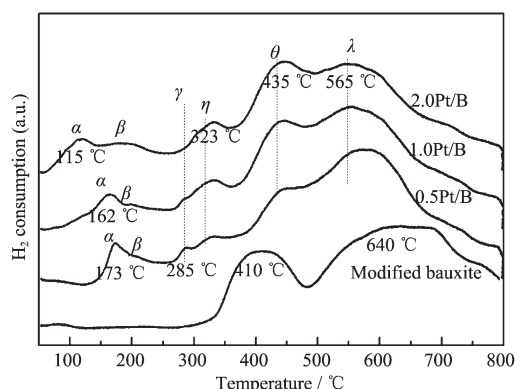


图 8 改性后铝土矿和不同 Pt 负载量的催化剂样品的 H_2 -TPR 图

Fig.8 H_2 -TPR profiles of modified bauxite and catalysts with different Pt loadings

高温方向移动,且耗氢峰面积逐渐增加(见表 4),这应是 Pt 负载量增加所引起。结合图 7 铝土矿载体和 1.0Pt/A 催化剂的还原结果, γ 峰应归属于 Pt 与载体存在相互作用的 Pt-O-Fe 中氧的还原峰,且随 Pt 负载量的增加逐渐向高温方向移动,逐渐与 η 峰合并。可以看出,随着 Pt 负载量的增加, θ 峰的强度逐渐增加,耗氢峰面积逐渐增大,而 λ 峰的耗氢面积逐渐减少,但 λ 峰温变化不明显, S_θ/S_λ 比值逐渐增大(见表 4),表明 PtO_x 和载体中的 Fe_2O_3 存在明显的相互作用,且形成的新的 Pt-O-Fe 物种量逐渐增加。

表 4 Pt/B 催化剂的 H_2 -TPR 图的量化数据

Table 4 Quantified data for H_2 -TPR profiles of Pt/bauxite

Samples	$S_\beta / (mV \cdot s^{-1})$	$S_\theta / (mV \cdot s^{-1})$	$S_\lambda / (mV \cdot s^{-1})$	S_θ/S_λ
0.5Pt	3.61	32.60	105.44	0.31
1.0Pt	6.46	40.58	102.91	0.39
2.0Pt	10.42	45.37	103.28	0.43

S_β : area of peak β ; S_θ : area of peak θ ; S_λ : area of peak λ ; S_θ/S_λ : the ratio of S_θ and S_λ

一般认为,CO 在氧化物催化剂上的氧化反应为 Redox 机理,氧化物在反应过程的氧化还原性质对 CO 的氧化影响很大^[19-20]。据 H_2 -TPR 分析结果和催化剂的 CO 氧化活性比较可以发现,在催化剂 Pt/B 中存在着由 Pt 氧化物与载体中的 Fe_2O_3 相互作用而形成的 Pt-O-Fe 物种,这种相互作用明显促进了 Pt 和 Fe_2O_3 的还原,这也体现在 XRD 图中 Fe_2O_3 衍射特征峰的减弱的结果相吻合,也和文献的研究结果相一致^[14]。据文献报道^[21-22],这种金属-载体间的相互作用能稳定活性组分 Pt,抑制 Pt 粒子的迁移和防止催化剂的烧结。这正是 Pt/B 催化剂低温 CO 氧化

性能明显优于催化剂 1.0Pt/A 的主要原因。

2.8 CO-TPD 图

图 9 为改性后铝土矿、催化剂 Pt/B 和 1.0Pt/A 的 CO-TPD 图。图中显示,改性后铝土矿有 2 个 CO 脱附峰,分别为 100 和 250 °C。其中 100 °C 处的弱脱附峰,可归属为改性后铝土矿对 CO 的弱化学吸附或物理吸附^[23],而 250 °C 左右的脱附峰,可归为载体中不同价态 Fe 的氧化物对 CO 的吸附。催化剂 1.0Pt/A 也有 2 个脱附峰,分别为 100 和 200 °C。100 °C 的脱附峰对应于 Al_2O_3 载体对 CO 的弱化学吸附或物理吸附;200 °C 的脱附峰对应于 Pt^0 或 PtO_x

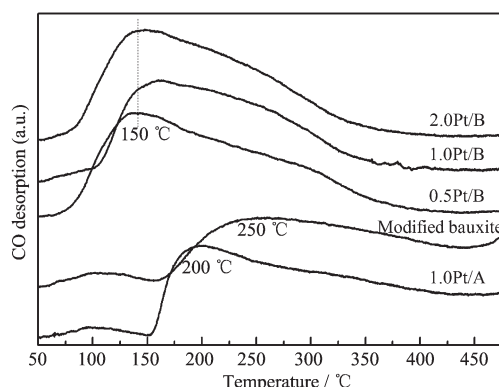


图9 改性后铝土矿、不同Pt负载量和Pt/Al₂O₃的CO-TPD图

Fig.9 CO-TPD profiles of modified bauxite, catalysts with different Pt loadings and Pt/Al₂O₃

对CO的吸附^[24]。

对于不同Pt负载量的催化剂Pt/B,主要表现为一个大的非对称的CO脱附峰,脱附峰温约150℃。结合改性后铝土矿、1.0Pt/A的CO-TPD和H₂-TPR分析结果,150℃处的脱附峰应归属于还原态的Pt、Pt-O-Fe和Fe-O等活性中心对CO的吸附后产生的共同脱附峰。

文献^[25]报道,在金属Pt的表面,CO的氧化速率很慢,其原因是金属Pt对CO的吸附平衡常数很高,CO基本上能覆盖金属Pt的表面,很大程度上影响了对O₂的吸附,从而降低了催化氧化CO的反应速率。Ayastudy等^[2]认为提高Pt催化剂氧化反应速度的关键在于使催化剂上发生的氧化反应符合非竞争的双吸附位机理,即通过向Pt催化剂中添加某些助剂,为氧的吸附提供额外的吸附位。Farrauto等^[26]考察了添加了Fe的5wt%Pt/Al₂O₃催化剂上CO在富氢气氛下的选择性氧化,结果证实Fe氧化物部分覆盖在Pt的表面,且Fe氧化物与Pt物种之间存在强相互作用,修饰了Pt金属颗粒的电子态,降低了CO在Pt表面的吸附。Jain等^[27]也详尽地比较了过渡金属Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu和Sn对单组分5%Pt/Al₂O₃催化剂CO选择氧化催化性能的影响。表征结果显示,Fe和Co沉积在Pt表面,形成了Pt-MO_x界面活性吸附位,为氧的吸附提供空位,从而使得PROX反应可以按照非竞争双活性位机理进行。

在我们的实验中,相比较于催化剂Pt/B和1.0Pt/A,1.0Pt/A中200℃的脱附峰向低温方向移动至160℃左右,结合文献的报道^[25],这应是活性组分Pt与铝土矿载体中的铁氧化物发生了相互作用,修

饰了Pt金属颗粒的电子态,降低了CO在Pt表面的吸附,而表现为CO脱附峰温的降低。根据文献^[27],铝土矿载体中的铁氧化物可能与Pt形成了Pt-FeO_x界面,可以为氧的吸附提供非竞争性吸附位。这也应是1.0Pt/B比1.0Pt/A低温活性好的原因。

3 结 论

采用水热反应法,制备出了高比表面积的铝土矿载体,并应用于CO氧化反应中。研究了以改性后铝土矿为载体的不同Pt含量的Pt/bauxite催化剂的结构和CO氧化反应性能。发现催化剂1.0Pt/bauxite的低温活性明显优于1.0Pt/A,特别是在反应温度为200℃时,1.0Pt/bauxite的CO转化率为93.2%,而1.0Pt/A只有9.4%。其原因为Pt能与铝土矿载体中的Fe₂O₃的发生相互作用。这种相互作用促进了Fe₂O₃的分散,促进Pt氧化物和Fe₂O₃的还原,降低还原温度;同时还修饰了Pt金属颗粒的电子态,削弱了Pt粒子对CO的吸附,降低了CO的脱附温度,因此提高了催化剂的低温活性。此外,铝土矿载体中的铁氧化物可能与Pt形成了Pt-FeO_x界面,可以为氧的吸附提供非竞争性吸附位,有利于加快CO氧化反应速度。

参考文献:

- [1] Sirijaruphan A, Goodwin Jr J G, Rice R W. *J. Catal.*, **2004**, *224*(2):304-313
- [2] Ayastuy J L, González-Marcos M P, Gutiérrez-Ortiz M A, et al. *Appl. Catal. B*, **2007**, *70*:532-541
- [3] Chuang C C, Hsiang H I, Hwang J S, et al. *J. Alloys Compd.*, **2009**, *470*(1):387-392
- [4] Kim K Y, Nam S W, Lim T H. et al. *J. Ind. Eng. Chem.*, **2008**, *14*(6):853-859
- [5] YU Yi-Fu(于一夫), ZOU Zhi-Qiang(邹志强), MENG Ming(孟明), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**, *26*(2):223-239
- [6] Loviat F, Czekaj I, Wokaun A, et al. *Surface Science*, **2009**, *603*(14):2210-2217
- [7] Ozdemir C, Akin A N, Yildirim R. *Appl. Catal. A*, **2004**, *258*(2):145-152
- [8] Rowlette P C, Wolden C A. *Thin Solid Films*, **2010**, *518*(12):3337-3341
- [9] WEI Cun-Di(魏存弟), MA Hong-Wen(马鸿文), YANG Dian-Fan(杨殿范), et al. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society (Guisuanyan Tongbao)*, **2005**, *24*(2):13-16
- [10] Sing K S W, Everett D H, Haul R A W, et al. *Pure Appl.*

- Chem.*, **1985**,**57**(4):603-619
- [11]Wagloehner S, Reichert D, Sorzano D L, et al. *J. Catal.*, **2008**,**60**(2):305-314
- [12]Cheng T, Fang Z Y, Zhang Y J, et al. *Catal. Commun.*, **2007**,**8**(7):1167-1171
- [13]Liu X J, Liu J F, Chang Z, et al. *Catal. Commun.*, **2011**,**12**(6):530-534
- [14]An N H, Yu Q S, Liu G, et al. *J. Hazard. Mater.*, **2011**,**186**:1392-1397
- [15]Venugopal A, Aluha J, Scurrrell M S, et al. *Appl. Catal. A*, **2003**,**45**(1):149-158
- [16]Jozwiak W K, Kaczmarek E, Maniecki T P, et al.. *Appl. Catal. A*, **2007**,**326**(1):17-27
- [17]Tanksale A, Beltramini J N, Dumesic J A, et al. *J. Catal.*, **2008**,**258**(2):366-377
- [18]Liang H, Zhang Y, Liu Y. *J. Natural Gas Chem.*, **2008**,**17**:403-408
- [19]Jia J F, Shen J Y, Lin L W, et al. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1999**,**138**:177-184
- [20]Kotobukia M, Watanabe A, Uchida H, et al. *J. Catal.*, **2005**, **236**(2):262-269
- [21]Nagai Y, Hirabayashi T, Dohmae K, et al. *J. Catal.*, **2006**, **242**:103-109
- [22]Nagai Y, Dohmae K, Takagi N, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**,**47**:9303-9306
- [23]Pan Z Y, Dong M H, Meng X K, et al. *Chem. Eng. Sci.*, **2007**,**62**(10):2712-2717
- [24]Mukerji R J, Bolina A S, Brown W A. *Surf. Sci.*, **2003**,**527**:198-208
- [25]Son I H, Lane A M. *Catal. Lett.*, **2001**,**76**:151-154
- [26]Liu X, Korotkikh O, Farrauto R. *Appl. Catal. A*, **2000**,**62**:249-254
- [27]Jain S K, Crabb E M, Steele A M, et al. *Appl. Catal. B*, **2009**, **89**:349-355