

## 制备高比表面负载型催化剂的一种新方法

赵璧英\* 徐献平 马华容

高金明 王荣秋 孙东虹 唐有祺

(北京大学 物理化学研究所, 北京 100271)

**关键词:** 增大比表面 负载型催化剂  $ZrO_2$ 载体  $TiO_2$ 载体 单层分散

制备具有大比表面、适宜孔结构的催化剂一直是催化剂研究的重要课题之一。近年, 氧化锆、氧化钽载体以其独特性能引起多方面的关注<sup>[1]</sup>。然而, 这两种载体不但本身比表面较小, 而且在高温灼烧时比表面急剧下降, 所以很难制成高比表面催化剂, 极大地限制了它们的应用。

本文提出一种制备高比表面负载型催化剂的新方法, 它特别适用于  $TiO_2$ 、 $ZrO_2$ 。它是在以下两个想法的基础上提出的。

(1) 我们在工作中曾发现, 将仲钼酸铵加到  $Ti(OH)_4$  中, 经  $500^\circ C$ 、4 小时焙烧, 所得的  $MoO_3/TiO_2$  ( $MoO_3$  质量分数为 13.0%) 比表面可达  $133 m^2 \cdot g^{-1}$ 。而用仲钼酸铵浸渍已晶化的  $TiO_2$ , 所得样品比表面仅为  $66 m^2 \cdot g^{-1}$ <sup>[2]</sup>。在近期文献中也可以发现一些类似的例子。如 K. Arata, M. Hino 关于超强酸的研究报导中提到, 用  $Zr(OH)_4$  或  $Ti(OH)_4$  等负载  $SO_4^{2-}$ , 或用  $Zr(OH)_4$  负载  $MoO_3$ ,  $WO_3$ , 经高温灼烧可得固体超强酸<sup>[3]</sup>。在他们发表的数据中, 我们看到一个有趣的现象, 即这些超强酸的比表面都比较大。又如, 据 A. Cimino 等报导, 从水合氧化锆出发制得的  $CrO_3/ZrO_2$  比表面比较大, 并指出,  $CrO_3$  对  $ZrO_2$  来说是一种有效的抗烧结剂<sup>[4]</sup>。

这些现象说明, 用氢氧化物作载体浸上活性组分再焙烧所得催化剂的比表面往往明显大于用传统方法 (预先把氢氧化物灼烧成氧化物再进行浸渍) 制得的催化剂。证实这一现象的普遍性, 探究其原因和规律, 将之用于催化剂制备工艺, 无疑是有意義的。

(2) 在研究保持载体结构的热稳定性时, 人们认识到, 灼烧时发生的以下过程造成载体结构 (比表面, 孔结构) 的不稳定<sup>[1]</sup>:

- (a) 晶粒生长及伴随发生的相变;
- (b) 晶粒之间的烧结。

而这两个过程都是通过表面扩散机理发生的, 即表面扩散引起质量流动。我们知道, 许多氧化物和盐能在载体表面单层分散<sup>[5]</sup>, 因此我们想到, 如在载体处于氢氧化物或尚未成为相应的晶态氧化物时就在其表面分散一层活性组分, 不但可将载体颗粒彼此隔开, 而且能阻止在

表1 比表面测定结果

Table 1 The results of specific surface area

catalyst	content of active component (g/g support)	calcination temperature $T_1/^\circ\text{C}$	surface area ( $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ )	calcination temperature $T_1/^\circ\text{C}$	surface area ( $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ )
MoO <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub>	0	550	52	750	10
	0.03		87		52
	0.09		140		96
	0.16		186		101
	0.26		224		97
	0.42		159		78
	0.51		104		47
WO <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub>	0	500	66	600	10
	0.05		76		44
	0.15		175		73
	0.30		225		57
	0.40		227		50
CuO/ZrO <sub>2</sub>	0	500	58	650	43
	0.04		76		45
	0.06		139		46
	0.08		147		58
	0.11		137		48
	0.14		115		50
	0.18		120		/
	0.22		109		/
	0.25		118		/
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /ZrO <sub>2</sub>	0	500	56	650	27
	0.06		125		70
	0.10		142		84
	0.14		156		105
	0.17		125		95
	0.20		112		83
NiO/ZrO <sub>2</sub> *	0.14	500	80		
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /ZrO <sub>2</sub> *	0.10		87		
Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub> *	0.19		143		
MoO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>	0	500	80	600	62
	0.10		94		74
	0.20		127		104
	0.25		140		72
	0.30		135		70
	0.32		127		65
	0.37		115		/
	WO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>		0		600
0.10		70	27		
0.15		72	12		
0.20		87	17		
0.25		96	/		
0.30		84	14		
TiO <sub>2</sub>	0	500	80		
NiSO <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub> *	0.11		112		
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /TiO <sub>2</sub> *	0.02		94		
NiO/TiO <sub>2</sub> *	0.09		125		
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /TiO <sub>2</sub> *	0.05		136		

\* The contents of active components are about a half of their theoretical monolayer capacity

灼烧时载体物质的表面扩散，从而抑制上述两个过程的进程，达到使催化剂比表面增大的目的。

为了证实以上设想，我们选取了若干有一定应用背景的体系作为研究对象，在经 110°C 干燥的氢氧化锆及氢氧化钛上浸上不同种类及不同含量的活性组分，高温焙烧（4h）后测定其比表面积，并归一化为每克载体相当的表面积值，列于表 1。

所得主要结果可描述如下：

(1) 纯  $Zr(OH)_4$  经 500—600°C 焙烧，比表面  $\sim 50\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ；经 800°C 焙烧比表面为  $\sim 10\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。 $Ti(OH)_4$  经 500、600、800°C 焙烧，比表面分别为 80、62、 $5\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ，在其上浸上活性组分，比表面一般还会进一步下降。而在  $Zr(OH)_4$ 、 $Ti(OH)_4$  上先浸上活性组分再高温灼烧所得样品的比表面明显增大，一般可比从相应氧化物制得的催化剂高 1—3 倍。表中列出的十几种样品无一例外地显示了这种效应。其中作用最显著者比表面提高了近十倍（见表 1， $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2$ ，750°C 焙烧）。由此可见，在将氢氧化物灼烧晶化成相应的氧化物时，比表面会明显下降，而若事先在氢氧化物胶粒上分散一层活性组分，再进行焙烧，比表面下降的趋势会明显趋于缓和。

(2) 对同一系列样品而言，随活性组分含量的增加，比表面逐渐上升；在某一含量处，比表面达极大值，然后又缓慢下降。我们用 LRS、XPS、XRD 等方法分别测定了  $\text{MoO}_3$ 、 $\text{WO}_3$  在  $\text{ZrO}_2$  和  $\text{TiO}_2$  上， $\text{CuO}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  在  $\text{ZrO}_2$  上的状态，证明在这几个体系中活性组分都在载体表面呈分散状态。初步结果表明，一般活性组分含量达到分散阈值时，催化剂的比表面最大。表 2 示出  $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2$  的结果，表中的理论单层容量是按密置单层模型从实测样品的表面积推算出来的。

表2  $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2$  的比表面极大值和与之相应的样品  $\text{MoO}_3$  含量

Table 2 The maximum specific surface area of  $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2$  and its corresponding  $\text{MoO}_3$  content

Calcination temperature $T/^\circ\text{C}$	$\frac{S_{\text{max}}}{\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}}$	$\text{MoO}_3$ content (g/g $\text{ZrO}_2$ )	theoretical monolayer capacity (g/g $\text{ZrO}_2$ )
450	310	0.31	0.37
550	225	0.27	0.27
600	195	0.24	0.23
750	100	0.12	0.12

可见，当活性组分在载体表面形成一个比较完整的单层时，能最有效地将载体微粒彼此隔开，阻止载体物质的表面扩散，使之维持大的表面积。其它几个体系的  $S_{\text{max}}$  值所对应的活性组分含量也与它的分散阈值比较接近。不同活性组分在增大样品比表面方面的有效程度与它能否在载体表面形成较为完整的单层有关。据测定， $\text{MoO}_3$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  在  $\text{ZrO}_2$  上， $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{MoO}_3$  在  $\text{TiO}_2$  上分散的阈值较大，它们增大比表面的效应也最为突出。

(3) XRD 谱线宽度测定结果表明， $Zr(OH)_4$  和  $Ti(OH)_4$  浸上活性组分后再焙烧所得的四方  $\text{ZrO}_2$  和锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  的晶粒度都明显小于从相应的纯氢氧化物制得者。DTA 结果表明，浸在  $Zr(OH)_4$  上的活性组分对脱水形成的无定形  $\text{ZrO}_2$  的进一步晶化有明显的延迟作用。表现为晶化温度明显提高（可提高 150°C）。可见，铺展在载体上的活性组分确实起到了

抑制晶粒生长, 延缓伴随发生的相变, 阻碍粒子间烧结的作用。

从表 1 还可以看到, 在  $ZrO_2$  上这种效应最突出。这可能与活性组分能阻止无定形  $ZrO_2$  形成稳定的单斜  $ZrO_2$ , 使之停留在粒度小的、介稳四方  $ZrO_2$  状态有关。这已为 XRD, LRS 结果所证实。

实验证明, 在  $Al_2O_3$  体系中也存在这一效应, 但不如  $ZrO_2$ 、 $TiO_2$  体系显著。我们曾将  $Al_2(SO_4)_3$  负载在拟薄水铝石 ( $\beta-Al_2O_3 \cdot H_2O$ ) 上, 再烧制成  $Al_2(SO_4)_3/\gamma-Al_2O_3$ , 其比表面也比用传统方法制得者大 60% 左右<sup>[6]</sup>。我们认为, 在  $Al_2O_3$  上这种作用不那么显著是由于  $Al_2O_3$  作为传统载体本身就具有表面能较低, 易形成细小粒子, 织构的热稳定性较好的特点, 因而分散在其上的活性组分的效应仅仅是锦上添花而已。

(4) 用低温烧制成的氧化物进行浸渍, 再在较高温下焙烧, 由于分散上去的活性组分可阻止载体晶粒间进一步烧结, 因而所得催化剂的比表面也较大。如将  $ZrO_2$  在  $500^\circ C$  焙烧后浸上  $WO_3$ , 再在  $800^\circ C$  焙烧所得  $WO_3/ZrO_2$  比表面为  $73m^2 \cdot g^{-1}$ , 而将纯  $Zr(OH)_4$  在  $800^\circ C$  焙烧所得的  $ZrO_2$  比表面仅为  $\sim 10m^2 \cdot g^{-1}$ 。因而, 我们认为, 制备负载型催化剂长期沿用的方法——预先将载体在高于或等于催化剂制备的最后焙烧温度下灼烧(所谓“稳定其织构”), 在有些情况下未必是最恰当的做法。

(5) 由于氢氧化物的化学性质一般比相应的氧化物活泼, 用它作载体进行浸渍, 活性组分与载体间发生表面以至体相反应的可能性增大, 活性组分所处的状态可能会发生改变。如我们发现从  $Zr(OH)_4$  出发制得的  $MoO_3/ZrO_2$  的 LRS 图中出现了一个新的宽峰, 初步鉴定是 Mo-O-Zr 表面化合物的特征峰; 当  $MoO_3$  含量大于分散阈值时, 在  $550^\circ C$  下即可生成晶相  $Zr(MoO_4)_2$ 。而用已晶化的  $ZrO_2$  进行浸渍情况就不同了, 大于阈值的那部分  $MoO_3$  以晶相  $MoO_3$  形式存在, 并不与载体反应。所以, 从已晶化的氧化物和氢氧化物出发制得的催化剂性能上可能会有差异, 在载体与活性组分作用较强的体系中, 这种差异可能更明显。从  $Zr(OH)_4$  出发制得的  $MoO_3/ZrO_2$ 、 $WO_3/ZrO_2$  有超强酸性, 而从  $ZrO_2$  出发制得者没有超强酸性就是一个例证。因此, 在用本文介绍的方法制备催化剂时, 应对具体体系进行具体分析, 对吸附和催化性能可能发生的变化予以充分重视。

致谢: 本室谢有杨、桂琳琳等同志对本工作曾予支持并提出宝贵意见, 特表谢忱。

#### 参 考 文 献

- 1 Mercera P D L, Van Ommen J G, *et al.* *Appl. Catal.*, 1990, 57: 127
- 2 赵璧英, 刘慧珠, 桂琳琳, 唐有祺. *催化学报*, 1987, 8: 413
- 3 Arata K. *Adv. in Catal.*, 1991, 37: 165
- 4 Cimino A, Cordischi D, *et al.* *J. Catal.*, 1991, 127: 744
- 5 Xie Y C, Tang Y Q. *Adv. in Catal.*, 1991, 37: 1
- 6 戴立忠, 赵璧英等, 待发表。

# A NEW WAY TO PREPARE SOME SUPPORTED CATALYSTS WITH HIGHLY SPECIFIC SURFACES

Zhao Biying\* Xu Xianping Ma Huarong  
Gao Jinming Wang Rongqiu Sun Donghong Tang Youqi  
(*Institute of Physical Chemistry, Peking University, Beijing. 100871*)

## ABSTRACT

In this paper, a new way to increase the specific surface areas of supported catalysts has been suggested. The results for  $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2$ ,  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CuO}/\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ ,  $\text{NiO}/\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{ZrO}_2$ ,  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ ,  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ ,  $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ ,  $\text{NiSO}_4/\text{TiO}_2$ ,  $\text{NiO}/\text{TiO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$  etc. systems show that the specific surface areas of the samples, prepared by impregnating some hydroxides then calcinating at high temperature, are much larger than those of the samples prepared with a traditional method—impregnating their oxides calcinated at the same temperature. Using this way, the specific surface areas of some supported catalysts can increase by several times. The surface areas of some supports such as zirconia and titania are not large enough, and they are easy to sinter at high temperature. In these cases, the advantage of this preparation method is fully displayed, and the specific surface areas of the resulting zirconia - or titania - supported catalysts can compare favourably with those of the catalysts prepared from some classical supports (such as  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ).

In addition, it has been proved by means of XPS, XRD, LRS, and DTA that as an active component disperse on a support as a monolayer and its content comes up to its monolayer dispersion capacity, the specific surface area of the obtained catalyst would be the largest. We suggest a mechanism that an active component covered on a support can not only segregate its particles, but also hinder the surface diffusion of support, and as a result, its crystalline growth, an accompanying phase transformation and inter-crystalline sintering are all retarded.

**Keywords:** Increase in specific surface area, Supported catalyst, Monolayer dispersion,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$