

# CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合载体的制备及其负载 Pd 催化剂的性能

杨 成 王太英 任 杰 李文怀 孙予罕

(中国科学院山西煤炭化学研究所煤转化国家重点实验室 太原 030001)

**摘 要** 采用附着沉积法和浸渍法引入助剂 CeO<sub>2</sub> 对  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体进行改性, 然后负载 Pd 制备催化剂。通过 XRD、H<sub>2</sub>-TPR 和 CO-FTIR 等手段对催化剂的物相结构、还原性能和 CO 吸附特性进行表征, 并对催化剂的甲醇分解性能进行测试。结果表明, 附着沉积法能够使 CeO<sub>2</sub> 在  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体上达到较高的分散状态, 从而增强了 CeO<sub>2</sub> 和 Pd 在  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上的相互作用, 提高了催化剂的甲醇分解活性和 H<sub>2</sub>(CO) 的选择性。

**关键词** 附着沉积 CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 界面作用 甲醇分解

## Preparation of CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> co-Supports and the Properties of Pd Supported Catalysts

Yang Cheng, Wang Taiying, Ren Jie, Li Wenhui, Sun Yuhuan

(State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Science, P.O. Box 165, Taiyuan 030001)

**Abstract** CeO<sub>2</sub> modified  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supports were prepared by deposited-precipitation method or impregnation method, and then the Pd supported catalysts were prepared and tested for methanol decomposition. The structure and reducibility and CO adsorption property of the prepared catalysts were characterized by XRD, H<sub>2</sub>-TPR and CO-FTIR techniques, respectively. It was found that highly dispersed CeO<sub>2</sub> particles were achieved on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supports prepared by deposited-precipitation method. In the case, a strong Pd-CeO<sub>2</sub> interaction through the interface between Pd and CeO<sub>2</sub> occurred, which resulted in high activity and high selectivity of H<sub>2</sub>(CO) for methanol decomposition.

**Key words** Deposited-precipitation, CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Interface effect, Methanol decomposition

随着对环保要求的提高和对能源危机的深刻认识, 代用燃料以及燃料改质的研究日益受到人们的重视。甲醇作为一种“绿色燃料”, 具有来源广泛、便于储运等优点, 但也存在一些缺点, 如热值较低、燃烧不完全会产生新的污染等。因此, 近年来人们着重于对甲醇燃料的改质研究, 通过催化裂解、水蒸汽重整和部分氧化等方法使其转化为富氢气体<sup>[1~3]</sup>。一方面可以通过废热利用进一步提高燃料的热值, 另一方面可以进一步减少废气物排放, 同时实现节能和环境友好的目的。笔者对甲醇低温裂解进行了较为深入的研究, 用稀土金属氧化物 CeO<sub>2</sub>(La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 改性  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为复合载体负载贵金属 Pd 制备了一种性能较好的甲醇分解催化剂<sup>[4]</sup>。研究表明, CeO<sub>2</sub> 和 Pd 的结构以及它们之间的相互作用对催化剂的活性和选择性产生重要的影响<sup>[5]</sup>。本文通过改变 CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合载体的制备方法, 调变 CeO<sub>2</sub> 在  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体上的结构, 考察其对催化剂性能的影响。

杨 成 男, 助研, 主要从事 C1 化学研究。E-mail: yangch68@sxicc.ac.cn

山西省自然科学基金资助项目(2001019)

## 1 试验部分

### 1.1 复合载体及催化剂制备

载体 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  小球(太原日用化学研究所生产)的比表面积为  $160\text{m}^2/\text{g}$ , 助剂  $\text{CeO}_2$  的加入量分别为 5(wt)% 和 22(wt)%。附着沉积法是将 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  小球浸入  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  水溶液中( $\text{CeO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的比例略大于指定的比例 5% 或 22%), 微热、剧烈搅拌的条件下缓慢滴加  $0.1\text{mol/L}$  的氨水, 至  $\text{pH}=10$  左右, 继续搅拌 4h 将附着了铈沉积物的 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  小球干燥后于  $500^\circ\text{C}$  焙烧 4h, 制得  $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  复合载体。湿法浸渍制备  $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  复合载体以及担载 Pd 催化剂的制备方法同前文<sup>[5]</sup>。两种方法制备的复合载体担载 Pd 催化剂分别标记为 PD5、PD22 和 WI5、WI22。

### 1.2 表征

采用 XRD 表征  $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  复合载体的物相结构。在微反装置中进行催化剂的  $\text{H}_2$ -TPR 实验。吸附态 CO 的红外光谱测试(CO-FTIR)在美国 Nicolet 550 红外光谱仪的原位红外漫反射池中进行。具体实验方法同前文<sup>[5]</sup>。

### 1.3 催化剂的反应性能测试

甲醇分解反应评价在常压固定床微型反应装置中进行, 不锈钢反应器内径为 6mm。催化剂用量为 1mL, 装入不锈钢反应器后用纯氢在  $400^\circ\text{C}$  还原 1h。甲醇液体空速为  $1.8\text{h}^{-1}$ , 用微量泵打入汽化器中汽化后进入反应器。反应产物和尾气用装有碳分子筛柱(2m, Ar 载气)和 Porapak T 柱(2m, Ar 载气)的气相色谱仪进行在线分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD

$\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  复合载体的 XRD 图(图 1)中出现了立方晶相  $\text{CeO}_2$  和 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  晶相衍射峰。如前文所述,  $\text{CeO}_2$  在 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  载体表面容易聚集, 即使在  $\text{CeO}_2$  含量仅为 5% 的 WI5 中就出现明显的  $\text{CeO}_2$  衍射峰, WI22 出现尖锐的  $\text{CeO}_2$  衍射峰, 说明已有较大的  $\text{CeO}_2$  晶粒形成。可以看出, 采用附着沉积法能够使  $\text{CeO}_2$  在 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  表面较好的分散: PD5 已几乎检测不到  $\text{CeO}_2$  的衍射峰, PD22 与 WI22 相比,  $\text{CeO}_2$  的衍射峰强度明显降低、宽化。

### 2.2 TPR

如图 2 所示, 四种催化剂的还原行为存在很大差别。PdO 在较低的温度下即可被  $\text{H}_2$  还原, 但由于和载体及助剂的相互作用, 导致其还原性能有很大差异, 同时影响了载体(助剂)的还原<sup>[5]</sup>。浸渍法制备的 WI5 和 WI22 催化剂中, PdO 在室温时即有部分被还原, 随后在  $100^\circ\text{C}$  出现的脱附峰是还原后的金属 Pd 所吸附的  $\text{H}_2$  直接脱附或溢流到载体上脱附的结果。氢被还原后的金属 Pd 活化, 进一步促进了  $\text{CeO}_2$  中氧物种的还原: 在  $100\sim 250^\circ\text{C}$  区间出现一个大的还原峰, 认为是和  $\text{CeO}_2$  结合紧密的 PdO 以及  $\text{CeO}_2$  表面氧的共同还原, 而 Pd- $\text{CeO}_2$  界面上的氧物种则在  $350\sim 600^\circ\text{C}$  较大的温度区间被还原除去; WI22 催化剂还在  $600^\circ\text{C}$  以后出现了  $\text{CeO}_2$  体相

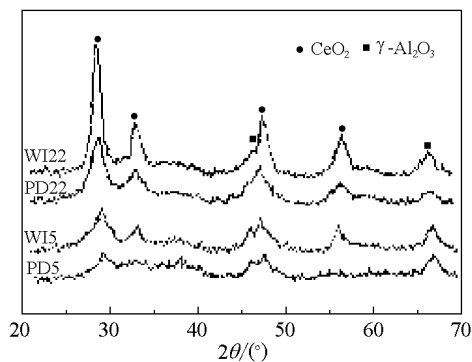


图 1  $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  复合载体的 XRD 谱图  
Fig.1 XRD of  $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  co-supports

氧的还原。与浸渍法制备的催化剂相比,附着沉积法制备的 PD5 和 PD22 催化剂的还原行为有以下两个特点:(1) PdO 的还原峰和 CeO<sub>2</sub> 表面氧的还原峰完全交叠在一起, PdO 的还原变的困难, CeO<sub>2</sub> 的还原峰面积增大,这说明 Pd 和 CeO<sub>2</sub> 在  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体上的结合紧密,相互作用增强;(2) Pd-CeO<sub>2</sub> 界面上的氧物种的还原峰向高温区偏移,其还原峰面积显著增大,说明 Pd-CeO<sub>2</sub> 的界面作用增强了,可能类似于 Pd 和 ZrO<sub>2</sub> 之间形成了一种 Pd-O-Ce 键<sup>[6]</sup>。

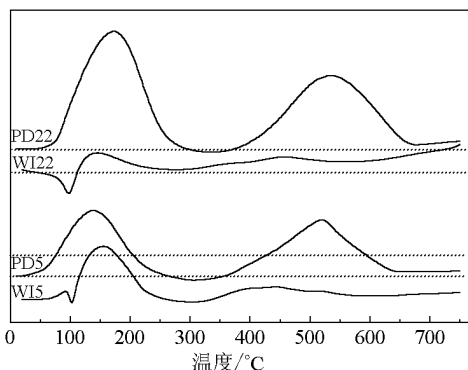


图2 催化剂的 TPR 曲线

Fig.2 TPR curves of the catalysts

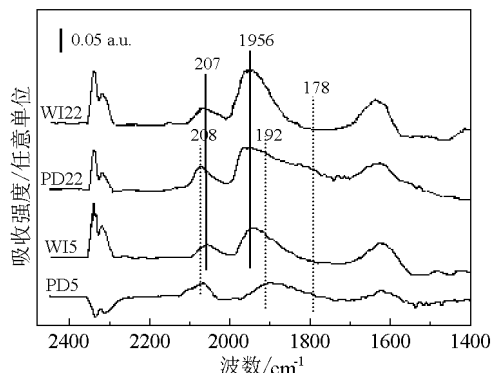


图3 CO 在催化剂上吸附的 FT-IR 图

Fig.3 FT-IR Apectra of CO on catalysts

## 2.3 FTIR

以 CO 为探针分子对催化剂的活性位以及活性组分与载体(助剂)的相互作用进行研究。图 3 是还原态催化剂在室温时吸附 CO 的 FT-IR 图,在 1650~2200cm<sup>-1</sup> 之间出现吸附形式不同的 CO 振动特征峰。浸渍法制备的 WI5 和 WI22 分别在 2078cm<sup>-1</sup> 和 1956cm<sup>-1</sup> 出现以线式和桥式吸附在 Pd 表面的 CO 吸收峰。在附着沉积法制备的 PD5 和 PD22 催化剂上,两种形式吸附的 CO 的吸收峰都发生了较大的变化。首先,由于 Pd-CeO<sub>2</sub> 之间的相互作用加强,线式吸附 CO 的吸收峰向高波数有所偏移,这是 Pd 带有一定的正电性引起的蓝移现象。其次, Pd 表面线式吸附的 CO 的吸收峰明显减弱,同时在 1788cm<sup>-1</sup> 左右出现了一种新的形式的 CO 吸收峰,这个较宽的吸收谱带归属与 Pd-CeO<sub>x</sub> 界面上的 CO 吸附(Pd-CO-CeO<sub>x</sub>)<sup>[7]</sup>。与 TPR 结果相关联可以认为, Pd 和 CeO<sub>2</sub> 之间通过界面(Pd-O-Ce 键)产生较强的相互作用,使 Pd 上的电子流向载体,呈现出一定的正电性。

## 2.4 甲醇分解活性和选择性

表 1 甲醇分解的活性和选择性

Tab.1 The activity and selectivity of the composition of methand

催化剂	甲醇转化率/%	$n(\text{H}_2):n(\text{CO})$	含碳元素的产物分布, C/(mol)%			
			CO	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	DME
WI5	80.8	2.00:100	83.5	0.5	0.3	14.4
PD5	82.4	1.97:100	87.2	0.4	0.5	11.9
WI22	95.2	2.01:100	88.4	0.9	0.9	9.8
PD22	100.0	2.00:100	92.7	0.2	0.4	6.9

反应温度: 250°C, 甲醇进料空速: 1.8 h<sup>-1</sup>

由表 1 可以看到, CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合载体担载 Pd 催化剂具有较高的甲醇低温分解活性。在高 CeO<sub>2</sub> 含量的 WI22 催化剂上, 甲醇转化率达到 95.2%。但是, 由于 CeO<sub>2</sub> 在  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体上容

易聚集,没有完全掩蔽其表面酸性位,导致甲醇脱水生成较多二甲醚(DME)副产物<sup>[5]</sup>。虽然 DME 也是一种洁净燃料,但甲醇脱水是一个放热反应,不利于利用废热提高甲醇燃料的热值。附着沉积法制备的 PD5 和 PD22 催化剂上,由于 Pd 和 CeO<sub>2</sub> 之间的强相互作用,使 Pd 处于一定的正电性,甲醇裂解为 H<sub>2</sub> 和 CO 的活性位(Pd<sup>σ+</sup>)<sup>[6]</sup>增多,相比于 WI5 和 WI22 活性都有所提高。在 PD22 催化剂上,甲醇转化率达到 100%,同时由于 CeO<sub>2</sub> 在 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体上分散性提高,进一步降低了 DME 的选择性。

### 3 结论

采用附着沉积法制备 CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合载体,提高了 CeO<sub>2</sub> 在 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体上的分散性。较高分散的 CeO<sub>2</sub> 和活性组分 Pd 在 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体上通过 Pd-CeO<sub>2</sub> 界面产生较强的相互作用,使 Pd 的正电性增大。

CeO<sub>2</sub> 在 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体上的高分散性,一方面掩蔽了载体上较多的酸性位,降低了 DME 副产物的选择性;另一方面,影响了活性组分 Pd 的电子性能,使甲醇分解的活性位增多,提高了催化剂的活性。

### 参考文献

- [1] J N Armora. Appl. Catal., 1999, 176: 159~173.
- [2] 亓爱笃 王树东 洪学伦 等. 石油化工, 2000, 29(12): 907~910.
- [3] Y Matsumura, K Kagawa, Y Usami et al. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1997, 154: 657~658.
- [4] 杨 成, 任 杰, 孙予罕. 石油化工 2001, 28(8): 605~607.
- [5] 杨 成, 任 杰, 孙予罕. 催化学报 2001, 28(3): 283~286.
- [6] W J Shen, Y Matsumura. Phys. Chem. Chem. Phys., 2000, (2): 1519~1523.
- [7] S Boujana, D Demri, J Cressely et al. Catal Lett., 1990, (7): 359~364.