

水合氧化锆的晶化方式对 Pt/WO₃-ZrO₂ 异构化活性的影响张娟娟¹, 宋月芹¹, 张艺菲¹, 周晓龙¹, 金亚清¹, 徐龙伢²¹华东理工大学化工学院石油加工研究所, 上海 200237²中国科学院大连化学物理研究所, 辽宁大连 116023

摘要: 采用不同方法制备了一系列具有一定晶相结构的水合 ZrO₂, 考察了制备方法对水合 ZrO₂ 晶化方式及 Pt/WO₃-ZrO₂ 催化剂催化正己烷异构化活性的影响. 采用 X 射线衍射, Raman 光谱和 NH₃-程序升温脱附对催化剂进行了表征. 结果表明, 水合 ZrO₂ 的晶化方式与制备时氧气的存在与否有关, 也大大影响了催化剂的异构化活性. 以无氧条件下制备的水合 ZrO₂ 为载体时, Pt/WO₃-ZrO₂ 催化剂具有较高的异构化活性, 而在空气气氛中制得的水合 ZrO₂ 为载体时, Pt/WO₃-ZrO₂ 几乎无异构化活性.

关键词: 水合氧化锆; 晶化; 铂; 钨酸锆; 异构化

中图分类号: O643

文献标识码: A

Effect of Crystallization of Hydrated Zirconia on the Isomerization Activity of Pt/WO₃-ZrO₂ZHANG Juanjuan¹, SONG Yueqin^{1,*}, ZHANG Yifei¹, ZHOU Xiaolong¹, JIN Yaqing¹, XU Longya²¹Petroleum Processing Research Center, School of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China²Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, Liaoning, China

Abstract: A series of crystalline hydrated zirconia supports were prepared by different methods. The preparation method affected the crystallization of the supports and catalytic activity of Pt/WO₃-ZrO₂ for *n*-hexane isomerization. The catalysts were characterized by X-ray diffraction, Raman spectroscopy, and NH₃ temperature-programmed desorption. The crystallization of hydrated zirconia was affected by the ambience used in the synthesis. Crystalline hydrated zirconia prepared in the absence of oxygen led to a catalyst with high activity, and the case was the opposite when it was prepared in the presence of oxygen.

Key words: hydrated zirconia; crystallization; platinum; tungstated zirconia; isomerization

自 Arata 等^[1]发现无定形水合 ZrO₂ 负载 W 经高温焙烧后具有强酸性和异构化活性以来, 载 Pt 和未载 Pt 的钨酸锆催化剂在酸催化, 尤其是在正构烷烃异构化反应中的应用引起了广泛关注^[2~5]. 通常认为, 以具有一定晶相结构的水合 ZrO₂ 为载体的钨酸锆无异构化催化活性^[2,5,6]. 然而, Huang 等^[7]发现, 以超临界干燥法制备的四方相 ZrO₂ 负载的 W 催化剂表现出很高的正构烷烃转化活性. Cortes-Jacome 等^[8]和宋月芹等^[9]研究表明, 以水热法制备的具有

一定晶相结构的水合 ZrO₂ 为载体时, Pt/WO₃-ZrO₂ 也具有高的异构化活性. 由此推断, 水合 ZrO₂ 的制备方法可能对催化剂异构化活性有较大影响. 而有关该方面的研究鲜有报道. 因此, 本文考察了水合 ZrO₂ 制备方法对 Pt/WO₃-ZrO₂ 催化剂异构化活性的影响.

水合 ZrO₂ 采用不同方法制备. 首先采用氨沉淀法制备 Zr(OH)₄ 水凝胶. 部分 Zr(OH)₄ 水凝胶在空气中干燥后, 再在空气中于 400 °C 焙烧, 得到的样品记为 ZrO₂(400). 剩余的水凝胶与蒸馏水打浆后, 装入

收稿日期: 2009-12-04.

联系人: 宋月芹. Tel/Fax: (021)64253049; E-mail: yqsong@mail.tsinghua.edu.cn

基金来源: 国家重点基础研究发展计划(973 计划, 2004CB720603); 中国博士后科学基金特别资助项目(200902221).

本文的英文电子版(国际版)由 Elsevier 出版社在 ScienceDirect 上出版(<http://www.sciencedirect.com/science/journal/18722067>).

水热釜中,在一定温度下进行水热处理,经过滤、干燥后得到的样品记作 ZrO₂(H,t),其中 H 代表水热法,t 代表水热温度.取部分 ZrO₂(H,200) 样品经 500 °C 下空气中焙烧,制得的样品记为 ZrO₂(H,200C).采用浸渍法负载 W 和 Pt,制得的样品分别记作 Pt/WO₃-ZrO₂(400), Pt/WO₃-ZrO₂(H,t) 及 Pt/WO₃-ZrO₂(H,200C),样品中 W 和 Pt 的负载量分别为 15% 与 0.5%.X 射线衍射 (XRD) 在 Philips Magi 型 XRD 仪上进行,扫描速率 10°/min. NH₃-程序升温脱附 (NH₃-TPD) 在自制装置上进行,吸附前,样品于 650 °C 下 He 气中活化 0.5 h,然后降至 100 °C 吸附 NH₃ 至饱和. Raman 光谱在 Microscopic Confocal RM 2000 型 Raman 光谱仪上进行,Ar⁺ 激光器,激发波长 514.5 nm.

正己烷异构化反应在连续流动的固定床微型反应装置上进行.反应前催化剂在 450 °C 干空气中活化 3 h,然后降至 280 °C 通入 H₂ 还原 2 h.待催化剂床层温度降到 220 °C,通入 H₂ 与正己烷 ($n(\text{H}_2)/n(\text{C}_6\text{H}_{14}) = 30$), WHSV = 1 h⁻¹,反应总压为 2 MPa.每个温度点下反应 0.5 h,产物由 GC-920 型色谱仪在线分析.

图 1 为不同水合 ZrO₂ 载体和相应催化剂的 XRD 谱.由图 1(a) 可见,所有水合 ZrO₂ 样品中均含有四方相和单斜相 ZrO₂,其中 ZrO₂(H,200) 中四方相的比例高于 ZrO₂(H,250).ZrO₂(400) 与 ZrO₂(H,250) 的晶相结构较为相似,但前者的晶化程度略低.此

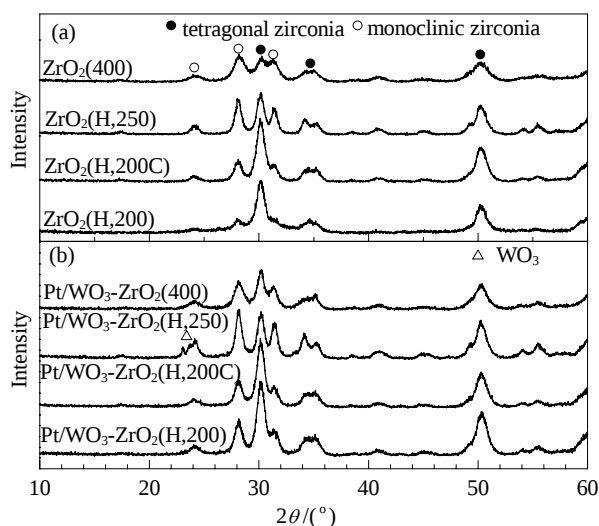


图 1 不同方法制备的水合氧化锆载体及催化剂的 XRD 谱
Fig. 1. XRD patterns of hydrous zirconia prepared by different methods and Pt/WO₃-ZrO₂ catalysts. C and H represent calcination and hydrothermal processes, respectively, and the number in parentheses refers to the treatment temperature.

外,ZrO₂(H,200C) 样品与 ZrO₂(H,200) 的晶相结构较为相似.由图 1(b) 可见, Pt/WO₃-ZrO₂(H,200) 与 Pt/WO₃-ZrO₂(H,200C) 及 Pt/WO₃-ZrO₂(H,250) 与 Pt/WO₃-ZrO₂(400) 均具有相似的晶态结构,含有四方相和单斜相 ZrO₂,但后两者中的四方相 ZrO₂ 比例低.此外,所有催化剂中均出现了 WO₃ 的衍射峰,表明不同方法制备的催化剂中均存在 WO₃ 微晶.

图 2 为不同催化剂的 NH₃-TPD 谱.450 °C 以下的脱附峰代表样品弱酸中心,450 °C 以上的脱附峰则与催化剂上强酸中心有关.由图可知, Pt/WO₃-ZrO₂(400) 和 Pt/WO₃-ZrO₂(H,200) 上的总酸量较高,分别为 3.00 与 3.22 μmol/g,而 Pt/WO₃-ZrO₂(H,200) 与 Pt/WO₃-ZrO₂(H,200C) 上强酸中心数量略高,分别为 1.26 和 1.23 μmol/g.

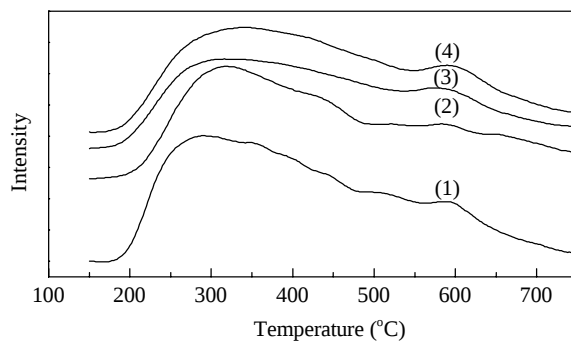


图 2 不同催化剂的 NH₃-TPD 谱

Fig. 2. NH₃-TPD profiles of different catalysts. (1) Pt/WO₃-ZrO₂(400); (2) Pt/WO₃-ZrO₂(H,250); (3) Pt/WO₃-ZrO₂(H,200C); (4) Pt/WO₃-ZrO₂(H,200).

图 3 为不同催化剂催化正己烷异构化活性.由图可见,催化剂活性的顺序为: Pt/WO₃-ZrO₂(H,200) > Pt/WO₃-ZrO₂(H,250) > Pt/WO₃-ZrO₂(H,200C) > Pt/WO₃-ZrO₂(400).可见, Pt/WO₃-ZrO₂(400) 的异构化活性非常低,而以水热法制备的水合 ZrO₂ 为载体时,催化剂的异构化活性较高.

为了阐明载体的制备方法对催化剂异构化活性的影响,本文对催化剂活性与其物化性质进行了关联.就催化剂酸性而言, Pt/WO₃-ZrO₂(H,200) 上的强酸中心数量略高于 Pt/WO₃-ZrO₂(H,200C),但前者的异构化活性远高于后者;同样, Pt/WO₃-ZrO₂(H,250) 与 Pt/WO₃-ZrO₂(400) 上强酸中心数量较为接近,但前者异构化活性较高,后者几乎无活性.由此可见,要获得高异构化活性的催化剂,仅有大量强酸中心是不够的.文献[4,10]的研究也表明,催化剂异构

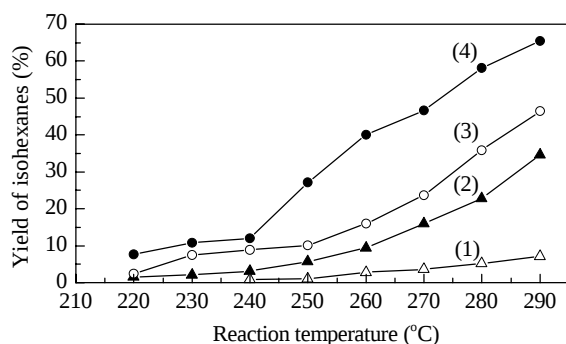


图 3 不同催化剂上的异己烷收率随反应温度的变化

Fig. 3. Yield of isohexanes over different catalysts as a function of reaction temperature. (1) Pt/WO₃-ZrO₂(400); (2) Pt/WO₃-ZrO₂(H, 200C); (3) Pt/WO₃-ZrO₂(H, 250); (4) Pt/WO₃-ZrO₂(H, 200).

化活性与其酸性关系不大. 另外, Pt/WO₃-ZrO₂(H, 200) 与 Pt/WO₃-ZrO₂(H, 200C), 以及 Pt/WO₃-ZrO₂(H, 250) 与 Pt/WO₃-ZrO₂(400) 分别具有相似的晶相结构, 但其异构化活性相差很大. 因此, 应该还有其他因素决定催化剂的异构化活性.

为了进一步探讨载体制备方法对催化剂异构化活性影响的本质, 本文采用 Raman 光谱对不同方法制备的水合 ZrO₂ 进行了表征. 结果表明, ZrO₂(H, 200) 和 ZrO₂(H, 250) 的 Raman 光谱 (未列出) 中无峰出现, 而相应 XRD 谱中却出现了四方相和单斜相 ZrO₂ 的衍射峰, 显然两种方法表征的晶相结构并不一致. 由图 4 可见, 在空气中热处理制得的 ZrO₂(400) 和 ZrO₂(H, 200C) 上出现了四方相和单斜相 ZrO₂ 的峰, 与 XRD 结果一致. XRD 表征的是材料的表面和体相结构, 而 Raman 光谱仅对材料表面比较敏感. 由此推断, ZrO₂(H, 200) 与 ZrO₂(H, 250) 样品的表面为无定形态, 体相中则具有一定的晶相结构, 而 ZrO₂(400) 的表面和体相均有部分晶化. 可见, 水热法制得的水合 ZrO₂ 颗粒仅在内部晶化, 表面仍呈无定形态, 而直接在空气中焙烧制得的水合 ZrO₂ 颗粒表面具有一定的晶相结构. 显然, 氢氧化锆热处理方式不同导致了晶化过程不同. 为了进一步证实以上观点, 将水热法制备的 ZrO₂(H, 200) 再在 500 °C 下空气中焙烧, 发现焙烧前后 XRD 谱无明显变化 (图 1(a)), 而焙烧前后的 Raman 谱差别明显, 即 ZrO₂(H, 200C) 的 Raman 光谱中出现了四方相与单斜相 ZrO₂ 的峰. 这进一步表明空气中高温处理导致了颗粒表面晶化. 结合催

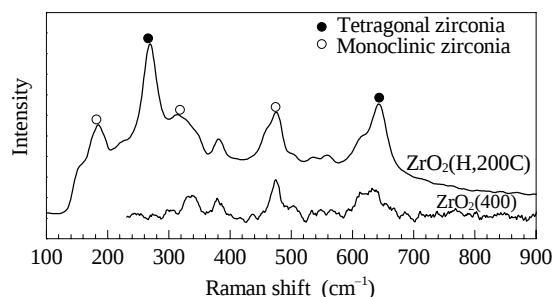


图 4 ZrO₂(H, 200C) 和 ZrO₂(400) 催化剂的 Raman 光谱

Fig. 4. Raman spectra of ZrO₂(H, 200C) and ZrO₂(400).

化反应数据可以推断, 以表面为无定形态而体相被晶化的水合 ZrO₂ 为载体时, Pt/WO₃-ZrO₂(H, 200) 与 Pt/WO₃-ZrO₂(H, 250) 催化异构化活性较高, 而以表面被晶化的水合 ZrO₂ 为载体时, Pt/WO₃-ZrO₂(H, 200C) 与 Pt/WO₃-ZrO₂(400) 催化异构化活性非常低.

虽然许多研究者发现, 以晶化后的水合 ZrO₂ 为载体的钨酸锆催化剂不具有异构化反应活性^[2,5,6], 但也有少数的研究者发现, 以超临界干燥法和水热法制备的具有一定晶相结构的水合 ZrO₂ 为载体时, 催化剂具有较高的催化活性^[7,8]. 然而, 有关导致这些结果不同的原因目前尚无报道. 本文首次揭示了氢氧化锆热处理气氛的不同, 导致了其不同的晶化方式, 从而影响了相应催化剂的异构化活性.

参 考 文 献

- Arata K, Hino M. *J Chem Soc, Chem Commun*, 1988, **18**: 1259
- Yori J C, Parera J M. *Catal Lett*, 2000, **65**: 205
- 杜宇乔, 陈晓蓉, 陈长林, 徐南平. 催化学报 (Du Y Q, Chen X R, Chen Ch L, Xu N P. *Chin J Catal*), 2006, **27**: 397
- Vaudagna S R, Comelli R A, Figoli N S. *Appl Catal A*, 1997, **164**: 265
- Yori J C, Vera C R, Parera J M. *Appl Catal A*, 1997, **163**: 165
- Barton D G, Soed S L, Meitzner G D, Fuentes G A, Iglesia E. *J Catal*, 1999, **181**: 57
- Huang Y N, Zhao B Y, Xie Y Ch. *Appl Catal A*, 1998, **172**: 327
- Cortes-Jacome M A, Toledo J A, Angeles-Chavez C, Aguilar M, Wang J A. *J Phys Chem B*, 2005, **109**: 22730
- 宋月芹, 康承琳, 冯延龙, 刘锋, 周晓龙, 董任遥, 徐龙侠. 催化学报 (Song Y Q, Kang Ch L, Feng Y L, Liu F, Zhou X L, Dong R Y, Xu L Y. *Chin J Catal*), 2008, **29**: 1196
- Martinez A, Prieto G, Arribas M A, Concepcion P, Sanchez-Royo J F. *J Catal*, 2007, **248**: 288