

不同活性炭上 Pt 催化剂的分散性及其在甲基环己烷 脱氢反应中的催化性能

李晓芸, 马 丁, 包信和

(中国科学院大连化学物理研究所催化基础国家重点实验室, 辽宁大连 116023)

摘要: 在不同方法处理的活性炭上采用传统浸渍方法制备了负载 Pt 催化剂, 并考察了其在甲基环己烷脱氢反应中的催化性能。对炭载体的氮吸附和程序升温脱附的表征结果表明, 活性炭经过硝酸氧化处理和氢气高温处理后, 活性炭的孔结构基本不变, 但表面含氧官能团的数量和种类发生了变化。这些不同的表面基团直接影响了 Pt 粒子在载体上的分散度, 进而使催化剂在反应中表现出不同的活性。

关键词: 铂; 活性炭; 表面含氧基团; 程序升温脱附; 甲基环己烷; 脱氢

中图分类号: O643 **文献标识码:** A

Dispersion of Pt Catalysts Supported on Activated Carbon and Their Catalytic Performance in Methylcyclohexane Dehydrogenation

LI Xiaoyun, MA Ding, BAO Xinhe*

(State Key Laboratory of Catalysis, Dalian Institute of Chemical Physics, The Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, Liaoning, China)

Abstract: Activated carbon-supported Pt catalysts were prepared by the conventional wetness impregnation method, and their catalytic activity for methylcyclohexane dehydrogenation was tested. The impact of different treatments (nitric acid oxidation and H₂ heating treatment) of carbon supports on the reaction performance was addressed. The results of nitrogen adsorption and temperature-programmed desorption show that the carbon supports have almost identical porous texture but different types and amounts of surface oxygen groups. This led to different dispersion of Pt particles and thus different activity and stability of the catalysts.

Key words: platinum; activated carbon; surface oxygen group; temperature-programmed desorption; methylcyclohexane; dehydrogenation

在化学工业中, 炭材料是一类使用广泛的催化载体。它具有许多优良的特性, 比如成本低廉, 在酸碱介质中稳定性好, 活性组分(特别是贵金属)能够有效回收等^[1]。同时, 由于炭材料的种类繁多, 性质各有不同, 所以如何制备高分散度、高活性的催化剂是工业催化研究面临的一个重要问题。炭材料一般具有较大的比表面积和孔体积, 有利于活性金属组分分散在其表面。但研究人员发现仅从比表面积

和孔体积的角度并不能完满解释炭载体上金属的分散情况。人们逐渐认识到炭载体表面的含氧官能团对金属的分散度和催化反应性能起到至关重要的作用。相关的研究很多, 并且存在一些看似矛盾的结论^[2~11]。例如, Torres 等^[10]比较了用不同氧化剂(O₃, H₂O₂ 和 HNO₃)处理后的炭载体上 Pt 的分散情况, 他们认为 O₃ 和 H₂O₂ 的处理在炭载体表面引入了弱酸官能团, 这更有利于 Pt 的高度分散。而

收稿日期: 2007-09-06。第一作者: 李晓芸, 女, 1977 年生, 博士研究生。

联系人: 包信和。Tel: (0411)84686637; Fax: (0411)84694447; E-mail: xhbao@dicp.ac.cn。

基金来源: 国家自然科学基金(90206036); 国家重点基础研究发展计划(973 计划, 2005CB221405)。

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

Coloma 等^[11]却发现 Pt 不能很好地分散在 H₂O₂ 处理后的载体上. 实际上, 炭材料本质的差别、不同性质的含氧官能团以及不同的催化剂预处理条件都会影响实验的结果.

甲基环己烷(MCH)脱氢反应是常用的探针反应之一, 其最有效的催化剂是 Pt/Al₂O₃, 人们对此已经做了非常深入的研究^[12,13]. 近几年来, 随着氢能经济的发展, 此反应作为一种通过加氢-脱氢循环来储存、运输氢气的有效方法, 受到国际上的广泛重视^[14]. 研究发现, 以炭材料作为载体的 Pt 催化剂表现出了一些不同的性质. Kariya 等^[15]用一种“wet-dry”多相反应方法考察了炭载体上 Pt 催化剂的性能, 认为活性炭载体因其具有更大的比表面积和更好的浸湿性能而优于氧化铝载体. Wang 等^[16]分别比较了碳纳米管和氧化铝上载 Pt 催化剂的催化性能, 结果表明在碳纳米管上 Pt 载量为 0.25% 的催化剂与氧化铝上 1% Pt 催化剂活性相当.

本文用经不同处理的活性炭载体制备了三种不同分散度的 Pt 催化剂. 通过透射电镜(TEM)表征和 MCH 脱氢反应的研究, 考察了炭表面的含氧官能团对 Pt 粒子分散度及催化剂性能的影响.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

原始的活性炭以椰壳为原料制备, 记为 AC1. 将 AC1 在 5 mol/L 的 HNO₃ 水溶液中于 90 °C 氧化处理 6 h, 过滤洗涤后在 60 °C 下烘干, 所得样品记为 AC2. 将 AC2 在氢气下于 500 °C 处理, 所得的样品记为 AC3. 负载 Pt 的催化剂用浸渍方法制备. 将这三种载体加入到适量的氯铂酸溶液中搅拌(Pt 的负载量均为 1%), 然后将催化剂在 60 °C 下烘干, 保存在干燥器中, 三种催化剂分别记为 Pt/AC1, Pt/AC2 和 Pt/AC3.

1.2 催化剂的表征

载体的比表面积、孔容和孔径分布测定用 N₂ 吸附方法在美国 Quantachrome 公司 Autosorb-1 型物理吸附分析仪上进行, 样品预处理为在 120 °C 下真空干燥 15 h.

载体的程序升温脱附(TPD)实验在一台自制的 TP-MS 仪器上进行. 将 50 mg 样品装入 U 形管, 室温下在 He 气氛(50 ml/min)中吹扫 1 h 以获得稳定的基线. 程序升温的范围是 20~900 °C, 升温速率为 10 °C/min.

催化剂 Pt 粒子大小的表征在日本 JEOL 公司的 JEM-2000EX 型透射电镜上进行, 加速电压为 120 kV.

1.3 催化剂的活性评价

MCH 脱氢反应在常压下固定床石英反应器(管外径 10 mm)上进行. 反应所用气体纯度为 99.999%, 并且在反应管入口前加装 5A 分子筛管和脱氧管以除去少量的水分和氧气. 反应时, 将 50 mg 催化剂装入反应管中, 用氢气(30 ml/min)于 400 °C 下原位还原 2 h, 之后将温度降到 300 °C, 同时切换成 Ar 气吹扫 30 min. MCH 经气化器进行气化后与 Ar 混合进入反应管. 液态 MCH 进料速度为 0.03 ml/min, 与 Ar 气混合的摩尔比为 1. 反应尾气由在线岛津 GC-14B 型气相色谱仪(SE-30 填充柱, 4 m)进行分析.

2 结果与讨论

2.1 活性炭的性质

三种载体的物理性质列于表 1, 可以看到三种载体的比表面积都超过了 1 000 m²/g, 并且都主要来自微孔的贡献. 比较硝酸氧化处理后的炭载体 AC2 和原始的炭载体 AC1, 可见硝酸处理对炭材料的物理性质影响很小, 载体的比表面积、孔容和孔径基本没有变化, 这与文献报道相符^[17]. 对于氢气高温处理的炭载体 AC3, 它的比表面积和孔容都增大, 而孔径大小变化并不大. 这说明其孔结构基本没有变化, 氢气主要是除去了一些不稳定的碳物种.

表 1 活性炭载体的孔结构性质

Table 1 Pore structure properties of activated carbon supports

Support	Surface area (m ² /g)		Pore volume (cm ³ /g)		Pore size (nm)	
	Total	Micropore ^a	Total	Micropore ^a	Micropore ^b	Mesopore ^c
AC1	1080	853	0.541	0.258	0.52	3.80
AC2	1043	828	0.517	0.249	0.52	3.80
AC3	1236	933	0.628	0.260	0.53	3.81

^a Surface area and pore volume of micropores were calculated by the *t*-plot method.

^b Pore size of micropores was determined by the HK method.

^c Pore size of mesopores was determined by the BJH method.

AC1 — the original carbon, AC2 — AC1 oxidized with HNO₃, AC3 — AC2 heated in H₂.

载体表面含氧官能团的表征采用 TPD 的方法, 三种载体的 CO₂ 和 CO-TPD 曲线如图 1 所示. 可见 AC1 有两个 CO₂ 的脱附峰, 分别位于 90~430 和 550~660 °C 处; CO 脱附峰有一个, 位于 520~900

℃处.它们分别归属于炭表面的羧基基团、内酯基团和羰基基团^[18],其含量相对AC2和AC3更低.AC2载体的CO₂脱附量较AC1提高了一个数量级.脱附物种除了位于260℃的羧基基团和位于640℃的内酯基团外,在410℃处出现了一个新的脱附峰,它可归因于酸酐基团的分解.当炭表面存在大量的羧基基团时,一部分邻近的羧基基团会受热脱水形成酸酐基团,酸酐基团在热处理中比羧基稳定.另外,AC2的CO脱附量也远远大于AC1.可见经过硝酸处理后,炭载体表面引入了大量的含氧官能团.对于AC3载体,CO₂和CO的脱附均发生在温度高于500℃处.这说明对活性炭载体进行高温预处理后,选择性地除去了一些对热不稳定的基团如羧酸和酸酐基团,保留了对热相对稳定的基团如内酯、酚和羰基基团.

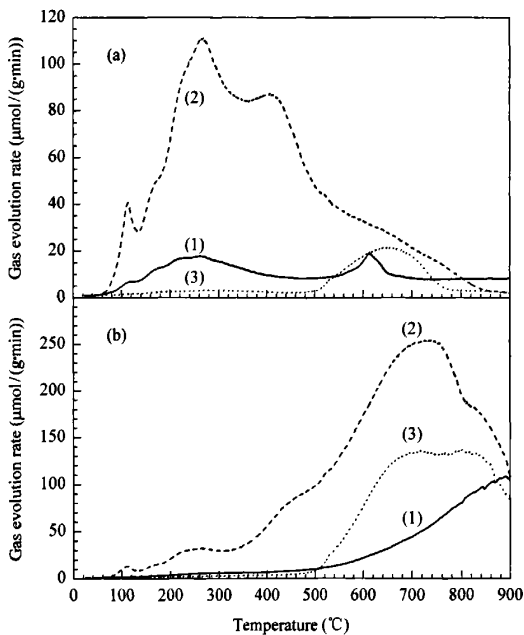


图1 原始和改性后的活性炭载体的CO₂-TPD (a)和CO-TPD曲线(b)

Fig 1 TPD profiles of CO₂ (a) and CO (b) from original and modified activated carbon materials
(1) AC1, (2) AC2, (3) AC3

2.2 催化性能评价

以MCH脱氢为探针反应考察了催化剂Pt/AC1, Pt/AC2和Pt/AC3的催化反应性能.三个催化剂对产物甲苯的选择性均高于99%,而活性和稳定性的差别很大.MCH转化率随时间的变化曲线如图2所示.在Pt/AC1上,MCH的转化率一直保

持在42%左右,在27h的反应过程中没有观察到失活现象.在Pt/AC2上,反应的初始转化率为36%左右,相对于另两个催化剂的转化率要低,并且在反应过程中观察到比较严重的失活现象,反应4h后,转化率下降到约13%.当除去载体上的羧基等不稳定基团后,所制备的Pt催化剂(Pt/AC3)对反应的初始转化率达到88%,是前两个催化剂活性的两倍多.其活性也随时间缓慢下降,反应24h后转化率为70%.

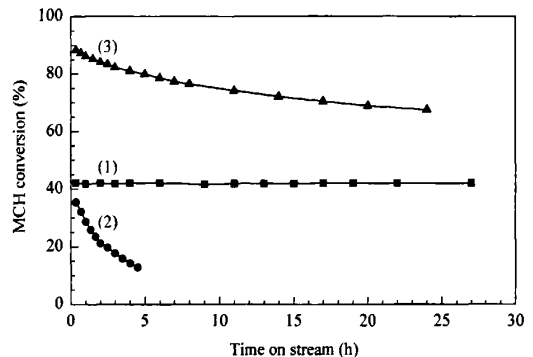


图2 在300℃下不同催化剂上MCH转化率与时间的关系
Fig 2 The relationship between MCH conversion and time over different catalysts at 300℃

(1) Pt/AC1, (2) Pt/AC2, (3) Pt/AC3

2.3 不同活性炭载体上Pt粒子的分散性

本文用TEM表征了新鲜还原的催化剂和使用后的催化剂(见图3),发现催化剂的活性和稳定性与Pt粒子的分散程度紧密相关.为了更好地比较不同催化剂上Pt粒子的分散度,本文对每一催化剂上约300个粒子进行计量并作出了粒径分布柱状图,如图4所示.在新鲜的Pt/AC1和Pt/AC2催化剂上,Pt粒子的分布均较宽(2~12nm).两催化剂在使用后出现完全不同的情况.在Pt/AC1上,粒子尺寸变小,分布变窄,大小基本在2nm左右.而Pt/AC2上变化不大,仍具有较大的粒子尺寸和较宽的粒子分布.对于Pt/AC3催化剂,反应前粒子大小多为2~3nm.反应24h后,部分粒子发生了聚集,从TEM照片上可以观察到有约13nm的较大粒子.这与催化剂在反应过程中发生缓慢失活相一致.

在本研究中,三种炭载体具有相似的比表面积和孔结构性质,催化剂制备方法也相同,因此造成Pt粒子分散度不同的主要原因可能是载体表面不同种类和数量的含氧官能团.一般认为,在催化剂

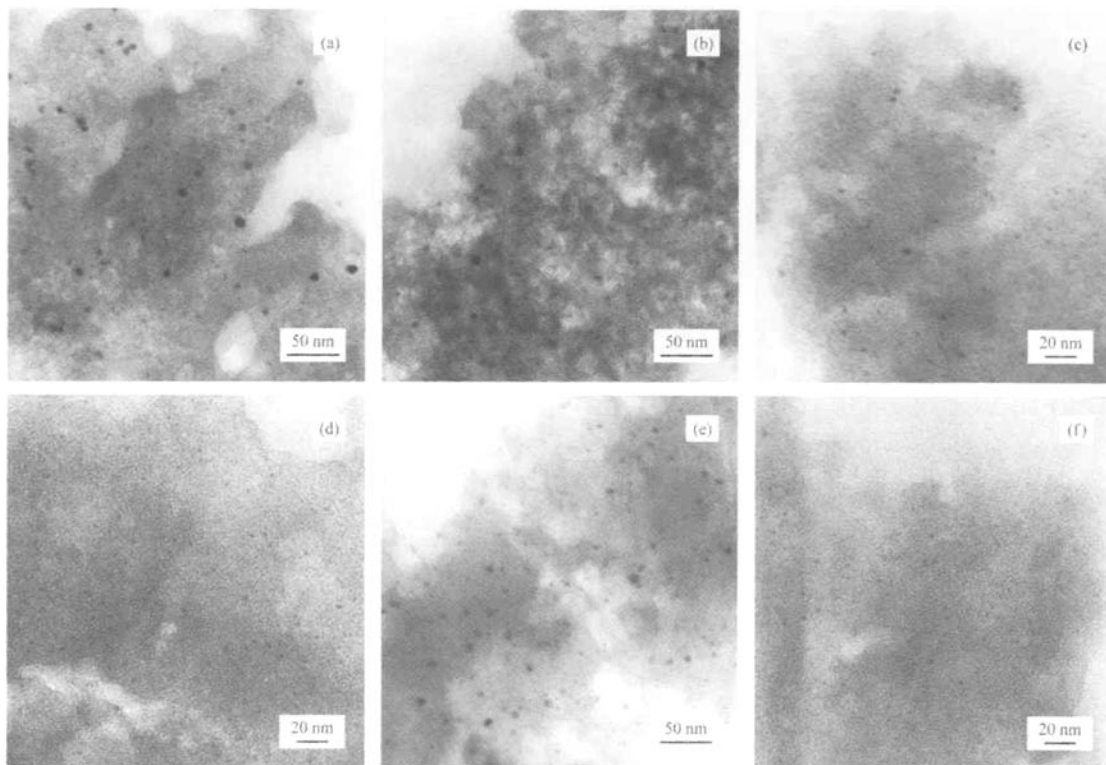


图 3 三种炭载 Pt 催化剂使用前后的 TEM 照片

Fig 3 TEM images of the fresh and used platinum catalysts over activated carbons

(a) Fresh Pt/AC1, (b) Fresh Pt/AC2, (c) Fresh Pt/AC3, (d) Used Pt/AC1, (e) Used Pt/AC2, (f) Used Pt/AC3

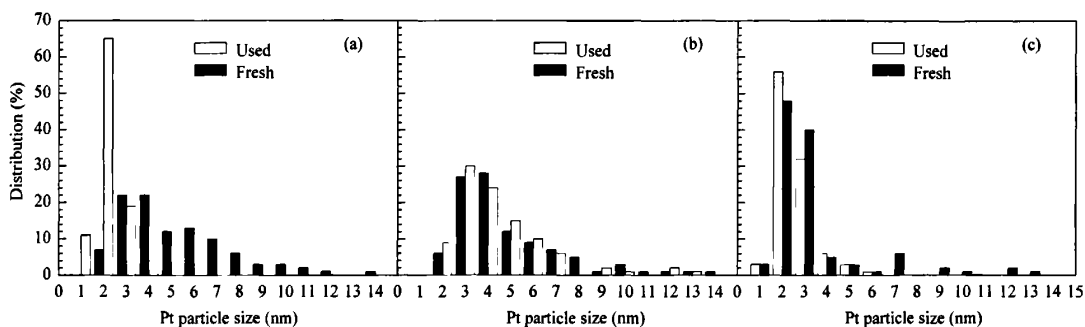


图 4 三种炭载 Pt 催化剂使用前后 Pt 粒子的粒径分布图

Fig 4 Distribution histograms of the fresh and used platinum catalysts over activated carbons

(a) Pt/AC1, (b) Pt/AC2, (c) Pt/AC3

浸渍过程中,炭表面基团能够改善炭材料的亲水性,因此能够促进铂前体的分散^[19]。但是,因为一些含氧基团如羧基等的热稳定性较差,在催化剂还原过程中会发生分解,进而对铂的分散度造成影响。故炭载体表面基团的热稳定性以及 Pt 与表面相互作用力的大小是影响 Pt 粒子分散性的决定因素。以 Pt/AC2 催化剂为例,炭载体表面上存在大量羧基基

团,浸渍过程中这些基团作为活性中心与 Pt 前体发生相互作用。在 400 ℃ 还原时,由于羧基基团的分解, Pt 粒子与载体表面作用力减弱而发生了聚集。在 Pt/AC1 上也有类似的现象发生。而 Pt/AC3 催化剂能够得到很好分散的原因是载体在更高温度的前处理过程中已经去除了不稳定的表面官能团, Pt 前体与更稳定的羰基基团发生相互作用,故在随后

的400℃还原时仍可保持良好的分散效果。

新鲜还原催化剂上Pt粒子的大小直接影响MCH的初始转化率。Pt/AC3催化剂具有高达88%的初始转化率(图2)。在它表面Pt粒子大小约2nm,分散情况最好。在AC1和AC2载体上,Pt粒子约5nm,它们的初始活性只有Pt/AC3催化剂的一半左右。另一方面,三种催化剂具有不同的稳定性。Fung等^[20]观察到在MCH脱氢反应中具有较高分散度的Pt催化剂更不易失活,因为积炭更容易在较大的Pt粒子上沉积。说明在AC2和AC3载体上Pt粒子大小的不同也是造成两催化剂稳定性差别的原因。而Pt/AC1催化剂在反应过程中活性保持不变,结合TEM表征结果,本文认为是AC1上Pt粒子的再分散对催化剂失活产生了补偿。

我们知道由于处理条件等原因,活性炭并非完美的晶体,在它的基质表面存在一些不饱和的活性位,较易与氧分子发生作用以达到稳定。从AC1载体上脱附的含氧基团主要形成于表面缺陷、石墨层边缘等处。当这些基团在一定温度下分解脱附后,Pt粒子就会与炭表面的活性位直接作用。这些缺陷位和边缘不饱和位作为新的Pt粒子的活性中心,将促进Pt粒子的再分布。虽然到目前为止Pt与炭表面的相互作用还不很清楚,但大量的研究都显示炭表面边缘处、拐角处和 π 位都将影响Pt粒子的分散^[2,3,7,11]。Guerrero-Ruiz等^[7]在研究中发现,金属粒子与石墨层上这些不饱和活性位的相互作用是金属分散的驱动力。故本文认为Pt/AC2和Pt/AC3这两种催化剂没有发生再分散的原因是载体表面存在大量的含氧官能团所致。

3 结论

通过对原始活性炭进行硝酸氧化处理和氢气高温处理可得到具有相似孔结构性质和不同表面化学性质的三种炭材料。在以这些材料作为载体制备的负载Pt催化剂上,活性炭的表面含氧官能团对Pt的分散度产生了很大影响。对热不稳定的基团如羧基在还原过程中分解,使Pt发生聚集,而对热稳定的基团则可保持催化剂的高分散度。在原始活性炭上,含氧基团主要存在于炭表面的不饱和活性位上。当这些基团分解脱附后,Pt粒子与炭表面活性位发生直接作用,从而促进了Pt的再分散。在甲基环己烷脱氢反应中,催化剂的活性和稳定性与Pt粒子的大小相关,较小的Pt粒子具有较高的初始活性和较

慢的失活速率。

参 考 文 献

- Rodriguez-Reinoso F. In: Patrick J W ed. Porosity in Carbon: Characterization and Applications. New York: Halsted Press, 1995. 253
- Kang M, Bae Y S, Lee C H. *Carbon*, 2005, **43**(7): 1512
- Fraga M A, Jordao E, Mendes M J, Freitas M M A, Faria J L, Figueiredo J L. *J Catal*, 2002, **209**(2): 355
- de Miguel S R, Vilella J I, Jablonski E L, Scelza O A, de Lecea C S M, Linares-Solano A. *Appl Catal A*, 2002, **232**(1-2): 237
- Fraga M A, Mendes M J, Jordao E. *J Mol Catal A*, 2002, **179**(1-2): 243
- Okhlopkova L B, Lisitsyn A S, Likhohobov V A, Gurrath M, Boehm H P. *Appl Catal A*, 2000, **204**(2): 229
- Guerrero-Ruiz A, Badenes P, Rodriguez-Ramos I. *Appl Catal A*, 1998, **173**(2): 313
- de Miguel S R, Scelza O A, Roman-Martinez M C, de Lecea C S M, Cazorla-Amoros D, Linares-Solano A. *Appl Catal A*, 1998, **170**(1): 93
- Rodriguez-Reinoso F. *Carbon*, 1998, **36**(3): 159
- Torres G C, Jablonski E L, Baronetti G T, Castro A A, de Miguel S R, Scelza O A, Blanco M D, Pena Jimenez M A, Fierro J L G. *Appl Catal A*, 1997, **161**(1-2): 213
- Coloma F, Sepulveda-Escribano A, Fierro J L G, Rodriguez-Reinoso F. *Langmuir*, 1994, **10**(3): 750
- Belskaya O B, Ostrovskii N M, Demanov Y K. *React Kinet Catal Lett*, 1997, **60**(1): 119
- Sinfelt J H. *J Mol Catal A*, 2000, **163**(1-2): 123
- Okada Y, Sasaki E, Watanabe E, Hyodo S, Nishijima H. *Int J Hydrogen Energy*, 2006, **31**(10): 1348
- Kariya N, Fukuoka A, Ichikawa M. *Appl Catal A*, 2002, **233**(1-2): 91
- Wang Y, Shah N, Huffman G P. *Energy Fuels*, 2004, **18**(5): 1429
- Figueiredo J L, Pereira M F R, Freitas M M A, Orfao J J M. *Carbon*, 1999, **37**(9): 1379
- Aksoylu A E, Madalena M, Freitas A, Fernando M, Pereira R, Figueiredo J L. *Carbon*, 2001, **39**(2): 175
- Prado-Burguete C, Linares-Solano A, Rodriguez-Reinoso F, de Lecea C S M. *J Catal*, 1989, **115**(1): 98
- Fung A S, Kelley M J, Koningsberger D C, Gates B C. *J Am Chem Soc*, 1997, **119**(25): 5877