

多壁碳纳米管负载铂的甲苯加氢脱芳催化剂

周 敏, 林国栋, 张鸿斌

(厦门大学化学化工学院固体表面物理化学国家重点实验室, 福建厦门 361005)

摘要: 以多壁碳纳米管(CNTs)为载体制备了负载型 Pt 催化剂 Pt/CNTs 并将其用于催化甲苯加氢脱芳(HDA)反应. 结果表明,在 1.0%Pt/CNTs 催化剂上,在 0.4 MPa, 373 K, PhCH_3/H_2 摩尔比 = 6/94 和 $\text{GHSV} = 120 \text{ L}/(\text{h} \cdot \text{g})$ 的反应条件下,甲苯转化率可达 100%,比反应速率为 $0.0523 \text{ mmol}/(\text{s} \cdot \text{m}^2)$,分别是 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 AC 负载各自最佳 Pt 负载量催化剂 1.4%Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 2.4%Pt/AC 上相应值的 1.17 和 1.18 倍. 甲苯加氢产物全部为甲基环己烷,其他可能的加氢产物均在气相色谱检测限以下. 催化剂的表征研究揭示,用 CNTs 代替 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 或 AC 作为载体并不会引起所负载 Pt 催化剂上甲苯 HDA 反应的表观活化能发生明显变化. 与 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 或 AC 负载的相应催化剂相比,一方面, CNTs 负载的 Pt 催化剂易于在较低温度下还原活化,并且其工作态催化剂表面催化活性 Pt 物种(Pt^0)所占表面 Pt 摩尔分率有所提高;另一方面, CNTs 负载的 Pt 催化剂对 H_2 具有较高的吸附/活化和储存能力. 这些促进效应对催化剂 HDA 活性的提高都有重要贡献.

关键词: 多壁碳纳米管; 铂; 负载型催化剂; 甲苯; 加氢脱芳

中图分类号: O643/TQ53 **文献标识码:** A

Pt Catalyst Supported on Multiwalled Carbon Nanotubes for Hydrogenation-De aromatization of Toluene

ZHOU Min, LIN Guodong, ZHANG Hongbin*

(State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China)

Abstract: Using home-made multiwalled carbon nanotubes (CNTs) as the support, the Pt/CNTs catalyst was prepared by an incipient wetness method. Performance of the catalyst for hydrogenation-dearomatization (HDA) of toluene was evaluated and compared with the reference catalysts supported on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and activated carbon (AC). Over the 1.0%Pt/CNTs catalyst under the reaction conditions of 0.4 MPa, 373 K, $\text{PhCH}_3/\text{H}_2 = 6/94$ (mol/mol) and $\text{GHSV} = 120 \text{ L}/(\text{h} \cdot \text{g})$, the observed conversion of toluene HDA reached 100%, and the corresponding specific reaction rate was $0.0523 \text{ mmol}/(\text{s} \cdot \text{m}^2)$. This value was 1.17 and 1.18 times that of the 1.4%Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and 2.4%Pt/AC catalysts with the respective optimal Pt loading, respectively. It was experimentally found that using CNTs in place of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ or AC as the support of the catalyst did not cause a significant change in the apparent activation energy for the toluene HDA reaction but led to a slight increase in concentration of catalytically active Pt species (Pt^0) at the surface of the functioning catalyst. In addition, the Pt/CNTs catalyst could reversibly adsorb a greater amount of hydrogen under atmospheric pressure at temperatures from room temperature to 573 K. This unique feature would help to generate a microenvironment with higher stationary state concentration of active hydrogen-adspecies at the surface of the functioning catalyst. These effects favored the toluene HDA reaction.

Key words: multiwalled carbon nanotube; platinum; supported catalyst; toluene; hydrogenation-dearomatization

收稿日期: 2006-09-03. 第一作者: 周 敏, 女, 1980 年生, 硕士研究生.

联系人: 张鸿斌. Tel: (0592)2184591; Fax: (0592)2184591; E-mail: hbzhang@xmu.edu.cn.

基金来源: 国家自然科学基金(20473063); 福建省科技重大项目(2005HZ01-3).

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>).

加氢脱芳(HDA)与加氢脱硫(HDS)和加氢脱氮(HDN)并列,是烃燃料加氢精制的重要工艺过程之一^[1,2]。现有采用 CoMo 或 NiMo、NiW 硫化物基催化剂的芳烃加氢饱和脱芳反应要求在较高温度(>573 K)下进行,因受制于化学平衡^[3],芳烃的完全加氢转化难以实现,导致芳烃饱和率低。贵金属(Pt、Pd等)催化剂具有较高的低温加氢活性,但它们对硫毒物过于敏感,若作为 HDA 催化剂应用仍有一些问题待解决。近年来国外炼油公司竞相开发两段深度加氢脱硫-芳烃饱和脱芳工艺,即:第一段利用非贵金属硫化物催化剂脱除大部分的硫和氮,第二段采用活性较高的贵金属催化剂实现芳烃深度加氢饱和脱芳^[2]。

目前工业上采用的贵金属基 HDA 催化剂多是以 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为载体的负载型催化剂。研发新型的催化剂载体及助剂以提高催化剂对芳烃加氢饱和脱芳的低温催化活性,降低反应操作温度,是值得注意的另一研究方向^[4]。多壁碳纳米管(multiwalled carbon nanotubes, CNTs)作为一种新型碳素纳米材料,近年来引起国内外催化学界的广泛关注^[5,6]。典型的 CNTs 是由 $sp^2\text{-C}$ 构成的类石墨平面按一定方式组合而成的纳米级管状结构。这类新奇的纳米碳材料具有一些独特的物化性质,诸如高的机械强度、类石墨结构的管壁、 $sp^2\text{-C}$ 构成的表面、纳米级的管腔、优良的导电导热性能以及对 H_2 的强吸附能力等。

本文用自制的多壁碳纳米管作为载体制备了负载型铂催化剂 Pt/CNTs,考察了其对于甲苯 HDA 反应的催化活性,并与 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和活性炭(AC)负载的参比体系 Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 Pt/AC 进行了比较,同时利用多种物化方法和技术对催化剂体系进行了表征,探讨了 CNTs 载体促进作用的本质。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

CNTs 按前文^[7]报道的方法制备。所制得的 CNTs 粗产物在 363 K 温度下经浓硝酸浸渍回流处理 8 h,更新浓硝酸液,再次浸渍回流处理 8 h,洗涤后于 383 K 温度下烘干备用。 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (上海化学试剂公司市售商品)使用前经 383 K 烘干;活性炭(厦门化学试剂公司市售商品)使用前依次经 10% NaOH 溶液和 50% 硝酸处理,后经去离子水洗至滤液呈中性,383 K 下烘干备用。

CNTs 负载的铂催化剂(记为 $w\%$ Pt/CNTs,

$w\%$ 为 Pt 的质量分数)由等容浸渍法制备。将计量的 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (纯度 AR 级,上海化学试剂研究所)溶解于 0.2 mol/L 盐酸中制成溶液,将溶液缓慢滴加于计量的 CNTs 上,浸渍物在室温下陈置过夜,后于 353 K 下烘干 6 h,冷却至室温,即得 Pt/CNTs 催化剂的氧化态前驱物,破碎后筛分出 40~80 目试样供活性评价用。两种常规载体 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 AC ($\text{N}_2\text{-BET}$ 比表面积分别为 217 和 830 m^2/g) 负载的参比催化剂 Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 Pt/AC 的制备方法同上。

1.2 催化剂的活性评价

甲苯 HDA 反应活性评价在固定床连续流动反应器-气相色谱(GC)组合系统上进行,每次催化剂用量 50 mg。反应前,氧化态催化剂先在常压下经 5% H_2/N_2 (体积分数)混合气(流速 2400 ml/h)按一定升温程序进行原位预还原 8 h,最高还原温度为 523 K,之后降至反应温度,导入 6% 甲苯/ H_2 (摩尔分数)原料气进行反应。反应条件为:0.4 MPa, 343~413 K, GHSV = 120 L/(h·g)。反应物和产物由气相色谱仪(GC-950 型,上海海欣色谱仪器有限公司产品)的氢焰检测器(FID)作在线分析,色谱柱填料为 DNP,柱长 1 m,用 N_2 作载气,甲苯转化率由内部归一化法计算。

1.3 催化剂的物化性能表征

催化剂的透射电镜(TEM)和扫描电镜/电子能量色散谱(SEM/EDS)观测分别在 Technai F30 型场发射透射电镜(荷兰产)和 LEO 1530 型场发射扫描电镜(德国产)上进行。 $\text{N}_2\text{-BET}$ 比表面积由 Micromeritics Tristar 3000(Carlo Erba)型吸附仪(美国产)测量。X 射线光电子能谱(XPS)测试在 VG MultiLab 2000 型能谱仪(英国产)上进行,以 Mg K (300 W, $h\nu = 1253.6\text{ eV}$) 为激发源, C 1s ($E_b = 284.6\text{ eV}$) 为内标。

氢程序升温还原($\text{H}_2\text{-TPR}$)和氢程序升温脱附($\text{H}_2\text{-TPD}$)测试在固定床连续流动反应器-GC(Shimadzu GC-8A 型,日本产)组合系统上进行。 $\text{H}_2\text{-TPR}$ 所用试样为氧化态催化剂,每次用量 50 mg。试样先经 Ar(纯度 99.99%)气流在 393 K 温度下吹扫 0.5 h 以净化其表面,后降至室温,用流速为 30 ml/min 的低氢还原气 5% H_2/N_2 以 10 K/min 的升温速率在 298~773 K 温度范围进行程序升温还原测试。 H_2 组分的信号变化由在线气相色谱仪(Shimadzu GC-8A 型)的热导检测器(TCD)跟踪记录,为排除催化剂试样还原生成的 H_2O 对色谱分析的干

扰,在反应管出口与色谱仪之间串联预置入固体碱 KOH 的吸附柱(5 mm × 100 mm)以吸除反应尾气中的水分。H₂-TPD 测量所用试样由氧化态催化剂经原位还原而得,每次用量 200 mg。试样先经 5% H₂/N₂ 还原气(流速 2 400 ml/h)在 523 K 温度下还原 8 h,后降至设定温度(373 K),导入高纯 H₂ 气流(纯度 99.999%,流速 40 ml/min)吸附 1 h,接着在 H₂ 气流中降至室温,继续吸附 4 h,后切换为载气 Ar(纯度 99.99%)进行吹扫,直至气相色谱仪工作基线平稳,开始以 10 K/min 的升温速率在 298 ~ 873 K 温度范围进行程序升温脱附测量。脱附尾气由气相色谱仪 TCD 进行在线分析。

催化剂试样的 CO 吸附实验在 Micromeritics ASAP 2010 型微孔分析仪(美国产)上进行,由所测得的 CO 化学吸附量计算金属 Pt 的分散度和表面积^[8]。将 1.0 g 待测催化剂试样置入该仪器样品管中,导入高纯 He 气以吹洗实验系统,接着抽真空 10 min,后导入低氢还原气 5% H₂/N₂,按一定升温程序进行原位 H₂ 还原处理,接着在还原温度下抽真空 1 h,降至室温继续抽真空 1 h,然后导入高纯 CO 气,按该仪器所规范的 CO 吸附操作程序进行测试。基底测试结果显示,在上述实验条件下,三种载体(CNTs, AC 和 -Al₂O₃)对 CO 的化学吸附量均为 0,表明在相应负载型 Pt 催化剂上测得的 CO 化学吸附量均为 CO 在 Pt 表面位上吸附的贡献。

2 结果与讨论

2.1 催化剂组成的优化及催化性能

图 1 给出了不同 Pt 负载量的 CNTs 负载 Pt 催化剂上甲苯的 HDA 反应活性的评价结果。在 353 ~ 403 K 温度范围,纯 CNTs 载体对甲苯 HDA 反应几乎无催化活性。从图 1 可以看出,随着 Pt 负载量逐步增加,甲苯的转化率逐步上升,并当 Pt 负载量为 1.0% 时达到最大值 100%,表明 Pt 负载量以 1.0% 为宜。反应产物几乎全部为甲基环己烷,其他可能的甲苯加氢产物(包括甲烷以及甲基环己烯、甲基环己二烯等)的含量均在气相色谱仪检测限以下。

为探讨 CNTs 载体对催化剂性能的影响,在相同条件下考察了两种常规载体 -Al₂O₃ 和 AC 负载的 Pt 催化剂上甲苯的 HDA 反应活性,并与 CNTs 负载的 Pt 催化剂进行了比较。结果(见图 2)表明,载体对催化剂的活性影响显著,在 373 K 下,同为 1.0% Pt 负载量的催化剂, CNTs 负载体系上甲苯

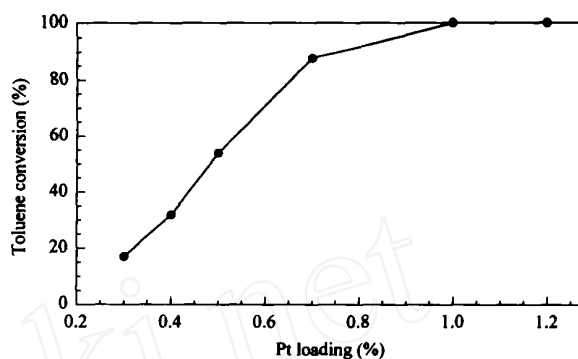


图 1 不同铂负载量的 Pt/CNTs 催化剂上甲苯加氢脱芳的反应活性

Fig 1 Reactivity of toluene hydrogenation-dearomatization (HDA) over the Pt/CNTs catalyst as a function of Pt loading (Reaction conditions: 0.4 MPa, 373 K, PhCH₃/H₂ = 6/94 (mol/mol), GHSV = 120 L/(h·g).)

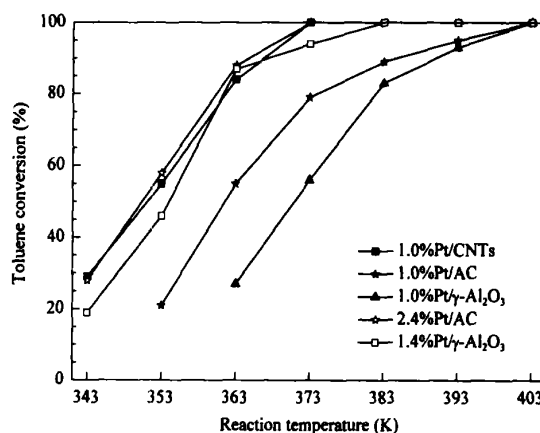


图 2 不同载体负载的 Pt 催化剂上甲苯加氢脱芳的反应活性

Fig 2 Reactivity of toluene HDA over Pt catalysts supported on CNTs, -Al₂O₃, or AC (Reaction conditions are the same as in Fig 1 except the reaction temperature.)

的转化率达 100%,而 -Al₂O₃ 和 AC 负载的催化剂上甲苯的转化率分别只有 56% 和 79%。

鉴于不同载体的比表面积有别,对 -Al₂O₃ 和 AC 上 Pt 的负载量进行了优化。结果表明,在 -Al₂O₃ 和 AC 上 Pt 的最佳负载量分别为 1.4% 和 2.4%。在 1.4% Pt/-Al₂O₃ 和 2.4% Pt/AC 催化剂上,在上述 373 K 的反应条件下得到的甲苯转化率分别达 94% 和 100%。值得指出的是,同为碳素载体的 AC 和 CNTs,欲使所负载的 Pt 催化剂达到彼此相当的活性水平(例如在 373 K 下甲苯的转化率同为 100%),AC 载体上所需负载的 Pt 量是 CNTs 上的 2.4 倍。

为了比较不同载体负载的 Pt 催化剂上单位金

属 Pt 表面的催化效率,采用比反应速率即单位面积金属 Pt 表面上甲苯的 HDA 反应速率作为参照指标. 由表 1 可见,在上述 373 K 的反应条件下,1.0 %Pt/CNTs 催化剂上甲苯 HDA 的比反应速率达 0.052 3 mmol/(s·m²),分别是 1.4 %Pt/-Al₂O₃ 和 2.4 %Pt/AC 催化剂上相应值(分别为 0.044 6 和 0.044 4 mmol/(s·m²))的 1.17 和 1.18 倍. 基于两种常规载体负载的催化剂 1.4 %Pt/-Al₂O₃ 和 2.4 %Pt/AC 上甲苯 HDA 的比反应速率既低且又彼此接近的实验结果,似可推断 -Al₂O₃ 和 AC 主要扮演着“载体”的角色,而 CNTs 则同时起着“载体”和“促进剂”的双重作用. 不同载体负载的 Pt 催化剂(还原态)的比表面积、Pt 分散度、金属 Pt 表面积及甲苯加氢脱芳的比反应速率示于表 1.

表 1 不同载体负载的 Pt 催化剂的结构性质及比反应速率

Table 1 Textural properties and specific reaction rate of the Pt catalysts supported on different supports

Catalyst	A/(m ² /g)	Pt dispersion (%)	A (Pt)/(m ² /g)	Specific reaction rate* (mmol/(s·m ²))
1.0 %Pt/CNTs	115	69.0	1.704	0.0523
1.4 %Pt/-Al ₂ O ₃	187	54.4	1.880	0.0446
2.4 %Pt/AC	744	34.0	2.013	0.0444

* Defined as the reaction rate of toluene HDA on metallic Pt surface of unit area.

Reaction conditions are the same as in Fig 1.

图 3 给出不同载体负载的 Pt 催化剂上甲苯 HDA 反应的表现活化能(E_a)的测试结果. 在 1.0 %Pt/CNTs 催化剂上甲苯 HDA 的 E_a 为 40.4 kJ/mol,与 -Al₂O₃ 和 AC 负载的参比催化剂 1.4 %Pt/-Al₂O₃ 和 2.4 %Pt/AC 上的相应值(分别为 45.4 和 47.0 kJ/mol)相当接近. 这表明用 CNTs 代替常规载体 -Al₂O₃ 或 AC 并不会引起所负载 Pt 催化剂上甲苯 HDA 反应的表现活化能发生明显变化.

2.2 碳纳米管负载的 Pt 催化剂的表征

2.2.1 TEM 和 SEM/EDS 表征

很显然, CNTs 负载的 Pt 催化剂上甲苯 HDA 高的转化活性与作为载体的 CNTs 的结构和性质密切相关. 本文所用 CNTs 为一类多壁碳纳米管^[7]. 多种谱学方法联合表征证实,该类 CNTs 系由具有类石墨片状结构的锥形片沿中空的管轴一层层叠合而成,管壁纵截面呈所谓“鱼骨形”^[9],其外径在 15~45 nm 范围,内管径 3~5 nm,比表面积约 135 m²/g. 在纯化的 CNTs 产物中碳含量 99%,石墨状碳含量 > 90%. H₂-TPH(程序升温加氢)测试结

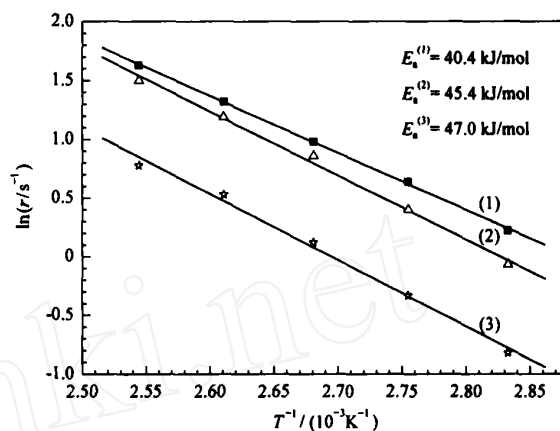


图 3 不同载体负载的 Pt 催化剂上甲苯加氢脱芳反应的表现活化能

Fig 3 Arrhenius plots of the toluene HDA reaction over the Pt catalysts supported on different supports

(1) 1.0 %Pt/CNTs, (2) 1.4 %Pt/-Al₂O₃, (3) 2.4 %Pt/AC
(Reaction conditions: 0.4 MPa, 353~393 K, PhCH₃/H₂ = 6/94 (mol/mol), GHSV = 600 L/(h·g).)

果显示,该类石墨状碳与高纯 H₂ 气发生加氢反应的温度 773 K^[10],表明这类 CNTs 在通常 HDA 的反应条件下对 H₂ 是稳定的.

图 4 示出了 1.0 %Pt/CNTs 的 TEM 和 SEM 照片及 EDS 谱. Pt 金属颗粒十分细小(粒径 4 nm)并高度分散在 CNTs 内外表面. SEM/EDS 分析进一步证实, C 是该催化剂试样表面最主要的元素,占表面总元素组成(原子分数)的 90.64%(质量分数为 87.08%);其次是 O,占 9.29%(可能缘于 CNTs 载体经浓硝酸的表面预氧化/羧基化处理,质量分数为 11.89%);而金属 Pt 仅占 0.07%(质量分数为 1.03%,与该催化剂制备时的投料量相一致).

2.2.2 H₂-TPR 表征

催化剂的 H₂-TPR 测量能为氧化态催化剂的可还原性提供有用信息. 图 5 给出了三种载体负载相同 Pt 负载量的氧化态催化剂的 H₂-TPR 谱. H₂ 对 1.0 %Pt/CNTs 的还原从 415 K 开始,主还原峰出现在 498 K,该峰可归属于 Ptⁿ⁺物种连续多步氢还原的贡献. AC 负载体系的 H₂ 还原主峰略微后移至 ~506 K,但整个还原峰的面积强度(对应于一定的耗氢量)只及 CNTs 负载体系的 78%. 对于 -Al₂O₃ 负载的体系, H₂ 的还原延后至 ~448 K 才缓慢开始,主还原峰出现在 531 K,比 CNTs 负载的体系高 33 K,该峰的面积强度是 CNTs 负载体系的 62%. 高的耗 H₂ 量意味着 Pt 负载量同为 1.0 %时被担载

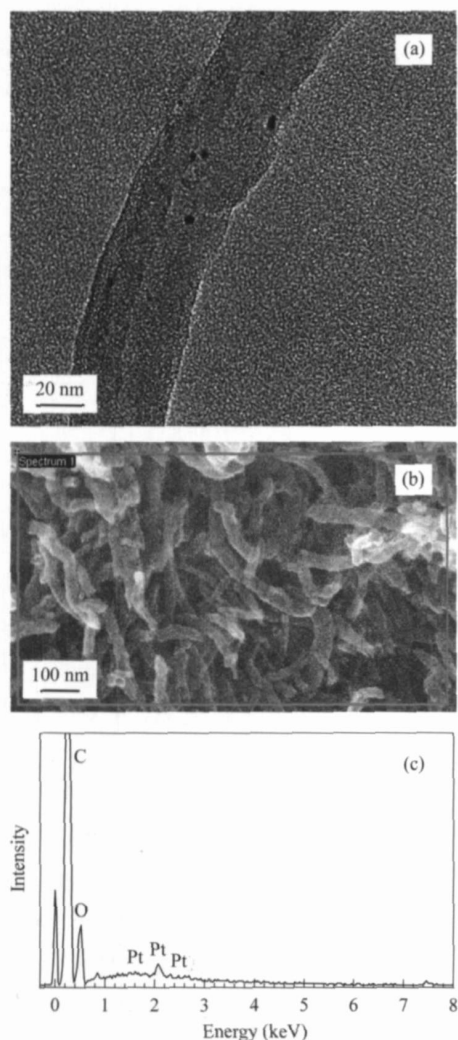


图 4 CNTs 负载的 Pt 催化剂的 TEM 和 SEM 照片及电子能量色散谱

Fig 4 TEM (a) and SEM (b) images and energy dispersive spectrum (EDS) (c) of 1.0 %Pt/ CNTs catalyst

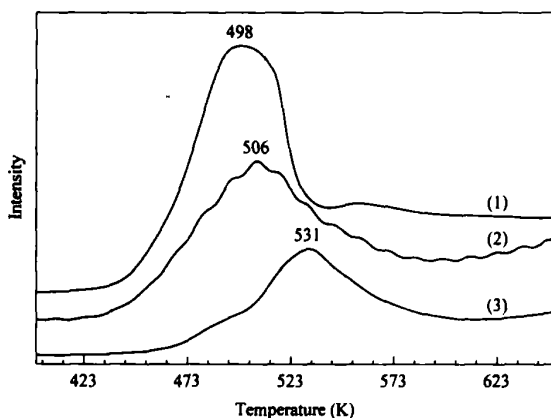


图 5 不同载体负载的 Pt 催化剂的 H_2 -TPR 谱

Fig 5 H_2 -TPR profiles of catalysts 1.0 %Pt/ CNTs (1), 1.0 %Pt/ AC (2), and 1.0 %Pt/ $-Al_2O_3$ (3)

的 Pt 组分中可还原至较低价态的 Pt^{n+} 物种所占份额较高。根据耗 H_2 量的多寡并参照主还原峰温度的高低, 不难判断这些试样的可还原性高低顺序为 1.0 %Pt/ CNTs > 1.0 %Pt/ AC > 1.0 %Pt/ $-Al_2O_3$ 。这一顺序与这些催化剂上甲苯 HDA 反应活性的高低顺序(见图 2)相一致。

2.2.3 XPS 表征

图 6 示出了两种碳素载体 CNTs 和 AC 负载的 Pt 催化剂的 Pt 4f XPS 谱, 它们的谱峰位置、峰形及相对面积强度略有差别。参照文献[11~13]并利用相关计算机软件对所测得的 Pt 4f XPS 谱进行了分析拟合, 结果(见图 6 和表 2)表明, 在工作态 1.0 %Pt/ CNTs 和 1.0 %Pt/ AC 催化剂的表面共存着混合价态的 Pt^{n+} 物种, 主体量为 Pt^0 , 其次是 Pt^{2+} , 而 Pt^{4+} 的相对含量甚低; 相比较而言, 在 1.0 %Pt/ CNTs 催化剂表面的总 Pt 量中, Pt^0 物种所占摩尔分数达 97.3%, 是 1.0 %Pt/ AC 上的 (86.8%) 1.12 倍。由此可见, 用 CNTs 代替 AC 作为 Pt 催化剂的载体能促进工作态催化剂表面催化活性 Pt 物种 (Pt^0) 数量的提高。这与上文 H_2 -TPR 的表征结果相一致, 也是导致两种碳素载体 CNTs 和 AC 负载的 Pt 催化剂上甲苯 HDA 反应的比活性

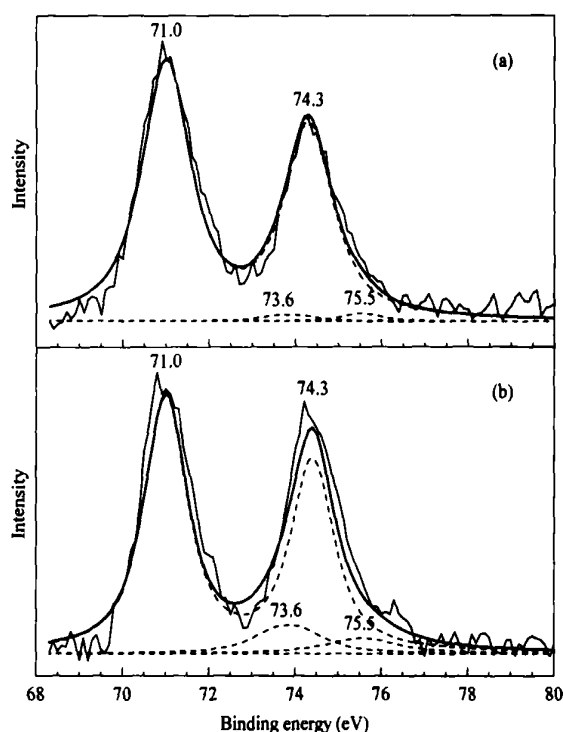


图 6 甲苯加氢脱芳反应后催化剂的 Pt 4f XPS 谱

Fig 6 Pt 4f XPS spectra of the tested catalysts 1.0 %Pt/ CNTs (a) and 1.0 %Pt/ AC (b)

(单位质量 Pt 上的甲苯转化率)有明显差别的一个重要原因. 这一结果为文献上普遍认同的 Pt^0 是甲苯 HDA 的催化活性物种的观点增添了新的证据. 以 $-\text{Al}_2\text{O}_3$ 为载体的催化剂上, 由于 Pt 4f XPS 信号与来自载体的 Al 2p XPS 信号相重叠, 兼之 Pt 含量较低, 其谱图难以辨识, 故而未示出.

表 2 甲苯加氢脱芳反应后催化剂表面不同价态 Pt 物种的结合能及相对含量

Table 2 XPS binding energies and relative contents (mole fraction) of the Pt^{n+} species at the surface of tested catalysts

Catalyst	$E_b(\text{Pt } 4f_{7/2})/\text{eV}$			Relative content (%)		
	Pt^0	Pt^{2+}	Pt^{4+}	Pt^0	Pt^{2+}	Pt^{4+}
1.0 %Pt/ CNTs	71.0	73.6	75.5	97.3	1.3	1.3
1.0 %Pt/ AC	71.0	73.6	75.5	86.8	8.1	5.1

2.2.4 H_2 -TPD 表征

Ishikawa 等^[14]曾报道石墨化的碳黑表面能够快速交换/平衡 H_2/D_2 混合物. 周振华等^[15]的 H_2 -TPD 结果显示, H_2 在 CNTs 上的吸附在常温常压下就能发生. 绝大部分 ($\sim 99\%$) H_2 在 CNTs 上的吸附是可逆的, 在低于 723 K 的温度下, H_2/CNTs 吸附体系的脱附产物几乎全部为 H_2 气, 而 773 K 以上高温下的脱附产物不仅含有 H_2 , 也含有 CH_4 , C_2H_4 和 C_2H_2 等 C_1 和 C_2 烃(源于强化学吸附氢与 CNTs 的加氢反应), 暗示 H_2 在 CNTs 上的吸附兼有非解离和解离两种吸附态. 这从随后 Zhang 等^[16]对 H_2/CNTs 吸附体系的 Raman 表征研究也获得了佐证.

图 7 示出了不同载体负载的 Pt 催化剂的 H_2 -TPD 谱. 在 CNTs 负载的催化剂上观测到一个低温峰(峰 I)和一个高温峰(峰 II). 低温峰源于弱吸附氢物种(很可能为分子态吸附氢)的脱附, 高温峰可归属于强吸附氢物种(多半为解离化学吸附氢)的脱附. 不论是低温峰区 (323 ~ 593 K) 抑或高温峰区 (593 ~ 873 K), CNTs 负载的 Pt 催化剂的 H_2 脱附峰面积强度均明显高于 AC 和 $-\text{Al}_2\text{O}_3$ 负载的 Pt 催化剂. 考虑到在 773 K 以上温度区域, 碳素载体负载催化剂的脱附产物不仅含有 H_2 , 也可能含有 C_1 和 C_2 烃^[15], 遂选择在 323 ~ 723 K 温度范围对这些 H_2 -TPD 谱峰的相对面积强度进行估算和比较. 结果表明, 5 种催化剂 1.0 %Pt/ CNTs, 2.4 %Pt/ AC, 1.0 %Pt/ AC, 1.4 %Pt/ $-\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 1.0 %Pt/ $-\text{Al}_2\text{O}_3$ 的 H_2 -TPD 谱峰(或脱附曲线覆盖区)的总相对面积强度比为 100 46 31 25 15.

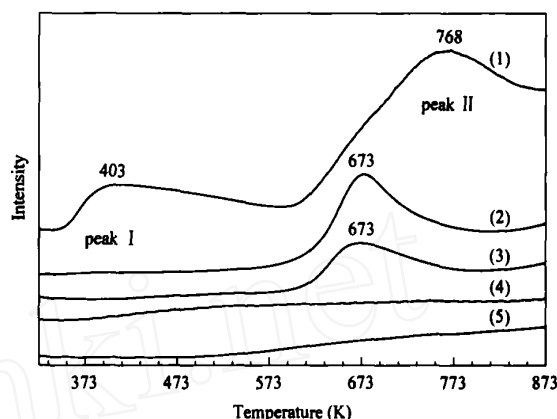


图 7 不同载体负载的 Pt 催化剂的 H_2 -TPD 谱

Fig 7 H_2 -TPD profiles of catalysts

- (1) 1.0 %Pt/ CNTs, (2) 2.4 %Pt/ AC, (3) 1.0 %Pt/ AC, (4) 1.4 %Pt/ $-\text{Al}_2\text{O}_3$, (5) 1.0 %Pt/ $-\text{Al}_2\text{O}_3$

2.3 CNTs 促进剂的作用本质

上文有关催化剂活性的评价结果表明, 在所考察的三种载体负载的 Pt 催化剂中, 无论是相对于 $-\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 AC 负载相同量 Pt 的催化剂, 抑或各自最佳 Pt 负载量的催化剂, CNTs 负载催化剂 1.0 %Pt/ CNTs 对甲苯 HDA 反应具有最高的催化活性. 然而, 对比实验结果也同时表明, 用 CNTs 代替常规载体 $-\text{Al}_2\text{O}_3$ 或 AC 并未导致所负载 Pt 催化剂上甲苯 HDA 反应的表观活化能发生明显变化, 这似乎暗示 CNTs 载体的参与并不会导致所负载基质催化剂上甲苯 HDA 的反应速率决定步骤有所改变.

另一方面, H_2 -TPR 和 XPS 的结果显示, 与 $-\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 AC 负载的对应体系相比, CNTs 负载的 Pt 催化剂更易于在较低温度下被还原, 工作态催化剂表面层的催化活性 Pt 物种(Pt^0) 在总负载 Pt 量中所占摩尔分数较高. 这无疑有助于单位质量 Pt 上催化活性的提高, 但并非是导致不同载体负载催化剂活性差别的唯一原因, 因为单纯从上述因素出发不能合理解释在总表面 Pt 量中 Pt^0 物种的摩尔分数只增加 12 % (见表 2, 1.0 %Pt/ CNTs 对 1.0 %Pt/ AC), 而甲苯 HDA 转化率增幅可达 26 % (见图 2, 100 % 对 79 %, 在 373 K) 的实验结果, 更无法解释 CNTs 负载的 Pt 催化剂上甲苯 HDA 的比反应速率明显高于两种常规载体 $-\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 AC 负载的 Pt 催化剂的实验事实(见表 1).

我们认为, CNTs 负载 Pt 催化剂上高的甲苯加氢脱芳反应活性与作为载体的 CNTs 的结构和某些独特的性质密切相关. 从化学催化角度考虑, 除

CNTs 高的机械强度、类石墨结构的管壁、纳米级的管腔和 sp^2 -C 构成的表面之外,其优良电子传递性能、对 H_2 的强吸附活化能力以及对吸附氢在催化剂上溢流可能产生的促进作用,也明显优于一些常规载体 (γ - Al_2O_3 和 AC 等)。基于上述 H_2 -TPD 实验结果可以推断,在本文甲苯 HDA 反应条件下,在 CNTs 载体上存在着大量的氢吸附物种,这将有助于在工作态催化剂上营造较高稳态浓度吸附氢的表面氛围,这些活泼氢吸附物种通过氢溢流容易传输至 Pt^0 催化活性位,从而有助于提高甲苯加氢脱芳的反应速率。这同此前报道的 CNTs 负载或促进的 Cu-ZnO- Al_2O_3 催化剂上 CO/CO₂ 加氢制甲醇^[17,18] 以及 CNTs 促进的 Co-Cu 催化剂上 CO/CO₂ 加氢制低碳混合醇^[10] 的情形十分相似。

3 结 论

多壁碳纳米管能作为甲苯加氢脱芳 Pt 催化剂的优良载体和促进剂。“鱼骨型”的多壁碳纳米管表面既有利于 Pt 组分的高度分散和低温还原活化,又能通过其对 H_2 的吸附/活化来营造较高浓度吸附氢的表面反应氛围,这两种效应都有助于催化甲苯加氢脱芳反应速率的提高。

参 考 文 献

- Cooper B H, Donnis B B L. *Appl Catal A*, 1996, **137** (2): 203
- Song Ch Sh, Ma X L. *Appl Catal B*, 2003, **41** (1-2): 207
- Stanislaus A, Cooper B H. *Catal Rev-Sci Eng*, 1994, **36** (1): 75
- 李桂宝, 张志. 石油化工 (Li G B, Zhang Zh K. *Petrochem Technol*), 2004, **33** (1): 20
- Serp P, Corrias M, Kalck P. *Appl Catal A*, 2003, **253** (2): 337
- Zhang H B, Lin G D, Yuan Y Zh. *Curr Top Catal*, 2005, **4**: 1
- Chen P, Zhang H B, Lin G D, Hong Q, Tsai K R. *Carbon*, 1997, **35** (10-11): 1495
- Webb P A, Orr C. *Analytical Methods in Fine Particle Technology*. Norcross (GA, USA): Micromeritics Instrument Corporation, 1997. 260
- 陈萍, 张鸿斌, 林国栋, 蔡启瑞. 高等学校化学学报 (Chen P, Zhang H B, Lin G D, Tsai K R. *Chem J Chin Univ*), 1998, **19** (5): 765
- Zhang H B, Dong X, Lin G D, Liang X L, Li H Y. *Chem Commun*, 2005, (40): 5094
- Liu Zh L, Guo B, Hong L, Jiang H X. *J Photochem Photobiol A*, 2005, **172** (1): 81
- 姚彦丽, 张岱, 夏兴华. 无机化学学报 (Yao Y L, Zhang D, Xia X H. *Chin J Inorg Chem*), 2004, **5** (20): 531
- Matsumoto T, Komatsu T, Nakano H, Arai K, Nagashima Y, Yoo E, Yamazaki T, Kijima M, Shimizu H, Takasawa Y, Nakamura J. *Catal Today*, 2004, **90** (3-4): 277
- Ishikawa Y, Austin L G, Brown D E, Walker P L Jr. In: Walker P L Jr, Thrower P A, eds. *Chemistry and Physics of Carbon*, Vol 12. New York: Marcel Dekker, 1975. 39
- 周振华, 武小满, 王毅, 林国栋, 张鸿斌. 物理化学学报 (Zhou Zh H, Wu X M, Wang Y, Lin G D, Zhang H B. *Acta Phys-Chim Sin*), 2002, **18** (8): 692
- Zhang H B, Lin G D, Zhou Zh H, Dong X, Chen T. *Carbon*, 2002, **40** (13): 2429
- Zhang H B, Dong X, Lin G D, Yuan Y Zh, Zhang P, Tsai K R. *ACS Symp Ser*, 2003, **852** (Utilization of Greenhouse Gases): 195
- Dong X, Zhang H B, Lin G D, Yuan Y Zh, Tsai K R. *Catal Lett*, 2003, **85** (3-4): 237

(Ed L YX)