

二氧化钛晶相组成对 PtCo/TiO₂ 催化剂苯加氢性能的影响

鲁树亮¹, 钱 方¹, 朱月香¹, 谢有畅¹, 陈经广²

¹北京大学化学与分子工程学院分子动态与稳态结构国家重点实验室, 北京分子科学国家实验室, 北京 100871

²特拉华大学化学工程系催化科学与技术中心, 纽瓦克, 特拉华州 19716, 美国

摘要: 采用浸渍法制备了不同晶相组成的 TiO₂ 负载的 PtCo 双金属催化剂, 采用 X 射线粉末衍射、拉曼光谱、N₂ 物理吸附、CO 化学吸附和 H₂ 程序升温还原等技术对其进行了表征, 并考察了催化剂的低温苯加氢反应性能。结果发现, 不同晶相组成 TiO₂ 负载的 PtCo 双金属催化剂 CO 化学吸附量及催化活性有显著差异, 当以含有少量金红石相的 TiO₂ 为载体时, 催化剂加氢性能优于单一金红石或锐钛矿相 TiO₂ 负载的催化剂。

关键词: 铂; 钴; 二氧化钛; 双金属催化剂; 苯; 加氢; 晶相组成

中图分类号: O643

文献标识码: A

Influence of Phase Composition of Titania on Catalytic Behavior of PtCo/TiO₂ for Benzene Hydrogenation

LU Shuliang¹, QIAN Fang¹, ZHU Yuexiang^{1,*}, XIE Youchang¹, Jingguang G. CHEN²

¹Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, State Key Laboratory for Structural Chemistry of Unstable and Stable Species, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China

²Department of Chemical Engineering, Center for Catalytic Science and Technology (CCST), University of Delaware, Newark, DE 19716, USA

Abstract: PtCo bimetallic catalysts supported on TiO₂ with different phase compositions were prepared by the impregnation method and evaluated using benzene hydrogenation at relatively low temperatures. The catalysts were characterized by X-ray diffraction, Raman spectroscopy, N₂ physisorption, CO chemisorption, and H₂ temperature-programmed reduction. The results showed that the catalyst properties can be altered by adjusting the phase composition of TiO₂. Mixture phase of anatase and rutile supported PtCo bimetallic catalysts possessed higher CO chemisorption capacity and hydrogenation activity compared to pure rutile or anatase supported catalysts.

Key words: platinum; cobalt; titania; bimetallic catalyst; benzene; hydrogenation; phase composition

苯加氢制环己烷是工业上重要的有机化工过程, 近年来随着环保要求的逐渐提高, 柴油中芳烃尤其是单环芳烃的加氢脱除成为国内外普遍关注的课题^[1~3]。工业苯加氢主要采用 Ni 基金属催化剂。双金属催化剂由于具有独特的催化性能被广泛应用于多种化工生产过程^[4,5], 许多相关的模型催化剂在表面科学中得到了深入的研究^[6~8]。在前期工作中^[9~11], 我们发现 PtCo 双金属催化剂具有优异的低温苯加氢活性, 在 70 °C、常压条件下, 其苯加氢活性

比 PtNi, PdCo 和 RuCo 双金属及相应的单金属催化剂高很多; 同时还深入考察了催化剂载体 (Al₂O₃, SiO₂, TiO₂ 和活性炭) 对 PtCo 双金属催化剂加氢性能的影响。

TiO₂ 因其优异的光催化性能得到了广泛的研究^[12~14], 同时它也是一种常见的催化剂载体。研究表明, TiO₂ 光催化及其负载催化剂性能与其晶相组成密切相关^[15~18]。基于 PtCo 双金属催化剂优异的低温苯加氢性能, 本文采用浸渍法制备了不同晶相

收稿日期: 2009-07-08。

联系人: 朱月香。Tel: (010)62751703; Fax: (010)62751708; E-mail: zhuyx@pku.edu.cn

基金来源: 国家自然科学基金 (20440420577); 国家重点基础研究发展计划 (973 计划, 2006CB806100)。

组成的 TiO₂ 负载 PtCo 双金属催化剂, 利用 X 射线粉末衍射 (XRD)、拉曼光谱、CO 化学吸附、H₂ 程序升温还原 (H₂-TPR) 和苯加氢反应等手段, 考察了 TiO₂ 晶相组成对催化剂低温苯加氢性能的影响。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

将 Ti(OBu)₄ 的乙醇溶液逐滴加入到水中, 陈化, 95 °C 水浴蒸干, 再于 110 °C 烘干, 然后分别在 500, 600, 700, 800 和 900 °C 焙烧 4 h 获得不同晶相组成的 TiO₂ 载体, 记为 TiO₂-*n*, *n* 为焙烧温度。

PtCo/TiO₂ 催化剂采用浸渍法制备。称取一定量 Pt(NH₃)₄(NO₃)₂ 和 Co(NO₃)₂·6H₂O 溶于 100 ml 去离子水中, 加入一定量 TiO₂ 载体, 磁搅拌 2 h 后, 于 95 °C 水浴中蒸干, 然后于 110 °C 干燥 12 h, 研磨后于 500 °C 焙烧 4 h, 得到未活化的 PtCo/TiO₂ 催化剂粉末, 其中 Pt 负载量为 1.2%, Co 负载量为 10%。

1.2 催化剂的表征

催化剂样品的 XRD 谱在 Rigaku D/MAX-RA 型衍射仪上测定, 采用 Cu 靶, Ni 滤波片, 管压 40 kV, 管流 100 mA, 扫描速度 8°/min, 步长 0.02°。

Raman 光谱在 Bruker RamanScope III 型拉曼光谱仪上测定, 激光光源波长为 532 nm。

样品的比表面积及孔结构测定在 Micromeritics ASAP 2010C 型物理和化学吸附联合测定仪上进行, N₂ 为吸附质, -196 °C 下测定。

CO 化学吸附实验也在 Micromeritics ASAP 2010C 型物理和化学吸附联合仪上进行。本文采用静态化学吸附法进行实验。称取约 0.10 g 催化剂样品装入化学吸附管, 先在 350 °C 下还原活化 1 h, 然后在该温度下抽真空 3 h, 降至 35 °C 后继续抽真空 1 h, 在该温度下测定 6.65~53.2 kPa 压力范围内的化学吸附量。利用第一次吸附测出化学吸附和物理吸附的总吸附量, 接着抽真空, 再利用第二次吸附测出纯物理吸附的量, 最后通过前后两次吸附等温线的差值外延到压力为零时的数据, 得到对应的 CO 化学吸附量。

H₂-TPR 实验时, 称取 0.010 g 催化剂样品, 装入 U 形石英管中, 程序升温前先吹扫约 1 h 至热导检测器 (TCD) 信号稳定, 然后以 10 °C/min 的速率升温, 采用 TCD 检测 H₂ 浓度变化。

1.3 催化剂苯加氢活性评价

催化剂气相苯加氢反应在自行设计安装的固定床连续流动反应装置上进行。称取 100 mg 催化剂装入 U 形石英反应管中, 反应前先在 350 °C 下用氢氮混合气 (H₂ 20 ml/min, N₂ 20 ml/min) 还原 1 h。反应条件: 常压, 70 °C, N₂ 40 ml/min, H₂ 10 ml/min, C₆H₆ 0.5 ml/h。液体苯采用微量泵进样, 由氢氮混合气将其带入催化剂反应床层。反应产物采用在线气相色谱检测, 使用氢火焰检测器, 每隔一定时间取样分析。苯加氢反应活化能也在上述反应装置上测得。在 70~100 °C 范围内, 测试不同温度下苯加氢反应活性, 通过计算得到不同催化剂上的苯加氢反应活化能。

2 结果与讨论

2.1 XRD 和 Raman 结果

图 1 和图 2 分别给出了不同温度焙烧得到的 TiO₂ 载体的 XRD 和 Raman 谱图。由图可见, 随着焙烧温度的提高, TiO₂ 晶型由锐钛矿逐渐转变成金红石, 与文献结果基本一致^[19]。可以看到, 样品 TiO₂-500 和 TiO₂-600 的 XRD 和 Raman 谱图中只有锐钛矿相, 没有观察到金红石相, TiO₂-700 开始有少量金红石相出现, TiO₂-800 则有较多金红石相出现, 而在 TiO₂-900 上仅观察到金红石相。TiO₂ 晶粒大小和晶相组成由 XRD 结果计算得到, 如表 1 所示, TiO₂-700 的金红石相含量为 5%, TiO₂-800 为

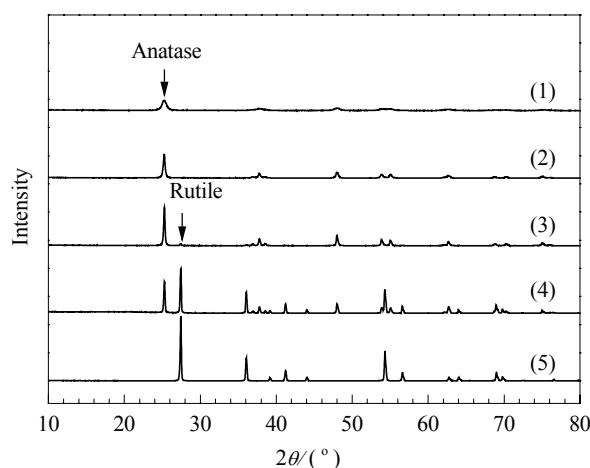


图 1 不同温度焙烧制得的 TiO₂ 的 XRD 谱

Fig. 1. XRD patterns of TiO₂ calcined at different temperatures. (1) TiO₂-500; (2) TiO₂-600; (3) TiO₂-700; (4) TiO₂-800; (5) TiO₂-900. The number in the sample name indicates the calcination temperature (°C).

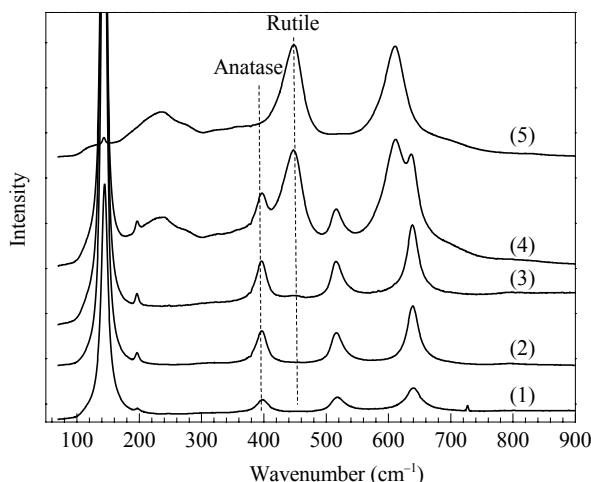


图 2 不同温度焙烧的 TiO_2 样品的 Raman 光谱

Fig. 2. Raman spectra of TiO_2 calcined at different temperatures. (1) TiO_2 -500; (2) TiO_2 -600; (3) TiO_2 -700; (4) TiO_2 -800; (5) TiO_2 -900.

59%。同时,随着焙烧温度的提高,晶粒逐渐长大。

图 3 给出了不同 PtCo/TiO_2 催化剂的 XRD 谱。可以看出,各催化剂中 Co 物种主要以 Co_3O_4 晶型存在,没有观察到 Pt 物种衍射峰。载体 TiO_2 的晶相组成在催化剂制备焙烧过程中基本没有发生明显变化,只有 PtCo/TiO_2 -700 样品中金红石相成分同 TiO_2 -700 相比有所升高。

2.2 N_2 物理吸附和 CO 化学吸附

不同温度焙烧的 TiO_2 载体的结构性质列于表 1。由表可见,随着焙烧温度的提高,样品比表面积急剧下降。特别是焙烧温度由 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 升高到 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 时,比表面积由 $75\text{ m}^2/\text{g}$ 下降到 $28\text{ m}^2/\text{g}$,这与 XRD 结果一致,即此时晶粒大小由 13 nm 增加到 29 nm 。

不同 PtCo/TiO_2 催化剂的织构和 CO 化学吸附结果见表 2。由表可见,CO 化学吸附量随载体中金红石相含量的增加而减小,主要原因是比表面积急

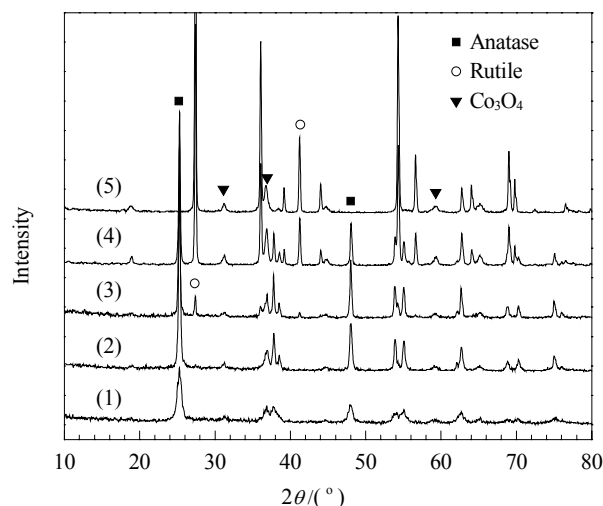


图 3 不同晶相组成的 TiO_2 负载的 PtCo 双金属催化剂的 XRD 谱

Fig. 3. XRD patterns of PtCo catalysts supported on TiO_2 with different phase compositions. (1) PtCo/TiO_2 -500; (2) PtCo/TiO_2 -600; (3) PtCo/TiO_2 -700; (4) PtCo/TiO_2 -800; (5) PtCo/TiO_2 -900.

剧下降造成金属分散度下降。另外,晶相组成对 CO 化学吸附的直接影响也很明显,对比只含锐钛矿相的 PtCo/TiO_2 -500 和含有 10% 金红石相的 PtCo/TiO_2 -700 样品可以看出,催化剂的比表面积从 $60\text{ m}^2/\text{g}$ 急剧下降到 $26\text{ m}^2/\text{g}$,而 CO 吸附量变化不大,从 $26.2\text{ }\mu\text{mol/g}$ 下降到 $22.7\text{ }\mu\text{mol/g}$ 。

2.3 H_2 -TPR 结果

图 4 给出了不同催化剂的 H_2 -TPR 谱。由于 Pt 可以促进 Co 物种的还原,Co 物种的还原温度都较低。图中两个主要的还原峰归结为 $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^0$ [9]。由图可见,随着金红石相的增加,低温还原峰缓慢向低温移动,表明金红石相的出现可以促进 Co 物种的还原,与 Jongsomjit 等 [21] 报道的结果一致。这可能与不同晶型氧化钛上钴物种的存在状态

表 1 不同温度焙烧的 TiO_2 的织构、晶粒大小及晶相组成

Table 1 Textural properties, crystalline size, and phase compositions of TiO_2 calcined at different temperatures

Sample	BET surface area (m^2/g)	Pore volume (cm^3/g)	Average pore diameter (nm)	Crystalline size (nm)	
				Anatase	Rutile
TiO_2 -500	75	0.17	8.8	13	—
TiO_2 -600	28	0.10	13.7	29	—
TiO_2 -700	22	0.08	13.9	41 (95%)	42 (5%)
TiO_2 -800	14	0.04	—	51 (41%)	60 (59%)
TiO_2 -900	5.1	—	—	—	62

The average crystalline size of TiO_2 was determined by XRD using the Scherrer equation. The numbers in brackets are phase content of TiO_2 calculated with $W_R = 1/[1+0.884(A_A/A_R)]$ and $W_A = 1 - W_R$, where W_A and W_R are the content of anatase and rutile, respectively, and A_A and A_R represent the diffraction intensity of anatase (101) and rutile (110) [20], respectively.

表 2 催化剂的比表面积、TiO₂ 晶粒大小和 CO 化学吸附量

Table 2 BET surface area, crystalline size of TiO₂, and CO chemisorption capacity of the supported catalysts

Catalyst*	BET surface area (m ² /g)	Crystalline size (nm)		CO uptake (μmol/g)
		Anatase	Rutile	
PtCo/TiO ₂ -500	60	14	—	26.2
PtCo/TiO ₂ -600	31	28	—	25.1
PtCo/TiO ₂ -700	26	37 (90%)	45 (10%)	22.7
PtCo/TiO ₂ -800	18	49 (38%)	57 (62%)	15.3
PtCo/TiO ₂ -900	12	—	58	8.1

*Pt loading 1.2%, Co loading 10%.

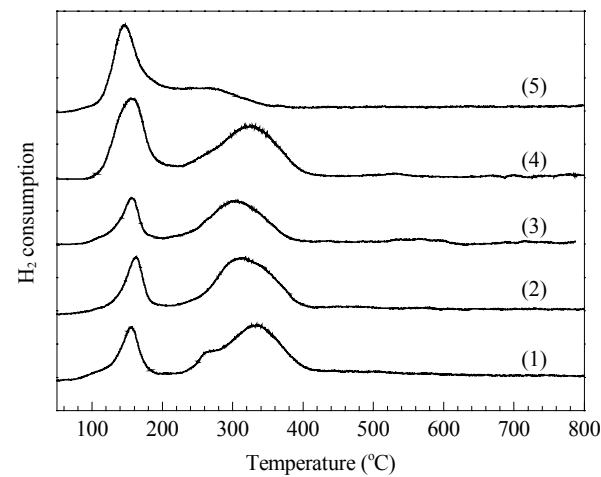


图 4 不同晶相组成的 TiO₂ 负载的 PtCo 催化剂的 H₂-TPR 谱

Fig. 4. H₂-TPR profiles of PtCo catalysts supported on TiO₂ with different phase compositions. (1) PtCo/TiO₂-500; (2) PtCo/TiO₂-600; (3) PtCo/TiO₂-700; (4) PtCo/TiO₂-800; (5) PtCo/TiO₂-900.

有关, 尚需进一步研究.

2.4 苯加氢反应活性

反应温度为 70 °C 时, 除 PtCo/TiO₂-900 上有少量环己烯生成外, 气相色谱检测到的反应产物只有环己烷. 不同 PtCo/TiO₂ 催化剂上苯加氢反应转化率如图 5 所示. 由图可见, 转化率大小顺序为 PtCo/TiO₂-700 ~ PtCo/TiO₂-600 > PtCo/TiO₂-800 > PtCo/TiO₂-500 > PtCo/TiO₂-900. 样品 PtCo/TiO₂-500 上 CO 化学吸附量最大, 但苯转化率不高. 结合 XRD 和 Raman 结果可见, 具有少量金红石相的 PtCo/TiO₂-700 催化剂苯加氢转化率最高.

为了剔除催化剂活性金属颗粒大小的影响, 利用转化率和 CO 化学吸附量对转化率归一化, 计算得到的催化剂比活性如图 6 所示. 可以看出, 它们的比活性大小顺序为 PtCo/TiO₂-800 > PtCo/TiO₂-700 > PtCo/TiO₂-600 > PtCo/TiO₂-900 > PtCo/TiO₂-500.

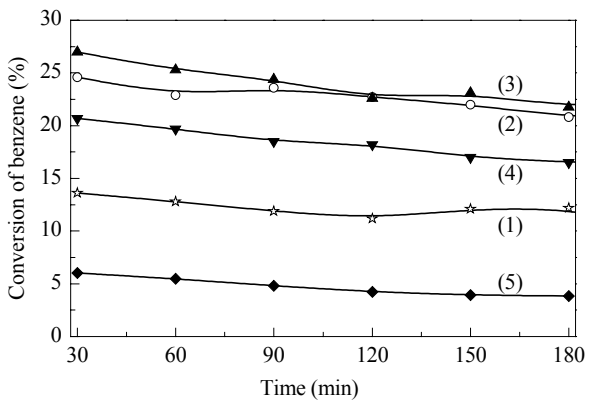


图 5 不同晶相组成的 TiO₂ 负载的 PtCo 双金属催化剂的苯加氢反应活性

Fig. 5. Catalytic activity of PtCo bimetallic catalysts supported on TiO₂ with different phase compositions for benzene hydrogenation. (1) PtCo/TiO₂-500; (2) PtCo/TiO₂-600; (3) PtCo/TiO₂-700; (4) PtCo/TiO₂-800; (5) PtCo/TiO₂-900. Reaction conditions: H₂ 10 ml/min, benzene 0.5 ml/h, N₂ 40 ml/min, catalyst amount 100 mg, 70 °C.

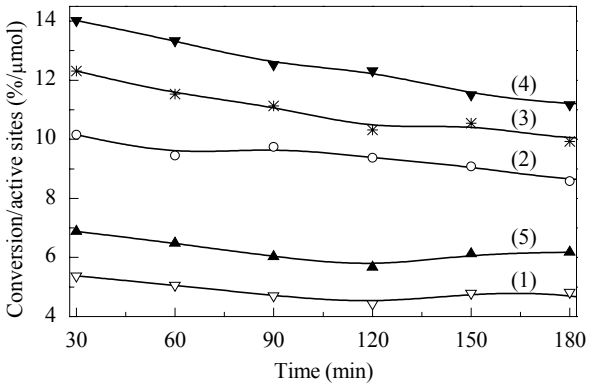


图 6 不同晶相组成的 TiO₂ 负载的 PtCo 双金属催化剂苯加氢反应比活性

Fig. 6. Specific activity of PtCo bimetallic catalysts supported on TiO₂ with different phase compositions for benzene hydrogenation. (1) PtCo/TiO₂-500; (2) PtCo/TiO₂-600; (3) PtCo/TiO₂-700; (4) PtCo/TiO₂-800; (5) PtCo/TiO₂-900.

500. 可见, 具有锐钛矿和金红石混合相的 TiO₂ 负载的催化剂反应比活性较高.

为了得到不同催化剂上苯加氢反应活化能, 在 70~100 °C 范围内测试了不同温度点的苯转化率, 计算曲线如图 7 所示, 活化能计算结果列于表 3. 总体上看, 单一金红石相 TiO_2 为载体的催化剂上苯加氢活化能低于单一锐钛矿相 TiO_2 负载的催化剂, 两相混合 TiO_2 负载的 PtCo 催化剂上反应活化能比前两者都略低, 与各催化剂的比活性变化基本一致.

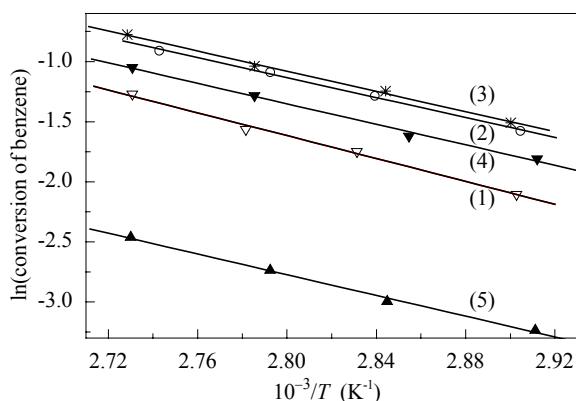


图 7 苯加氢反应活化能计算曲线

Fig. 7. Estimation of the apparent activation energy for benzene hydrogenation from flow reactor studies. (1) PtCo/TiO₂-500; (2) PtCo/TiO₂-600; (3) PtCo/TiO₂-700; (4) PtCo/TiO₂-800; (5) PtCo/TiO₂-900.

表 3 催化反应转化率、比活性及活化能比较

Table 3 Comparison of benzene conversion, normalized conversion, and activation barrier of different catalysts

Catalyst	Conversion ^a (%)	Normalized conversion ^b (%/μmol)	E_a /(kJ/mol)	R^2
PtCo/TiO ₂ -500	11.9	4.7	39.5	0.99
PtCo/TiO ₂ -600	23.6	9.7	34.4	0.99
PtCo/TiO ₂ -700	24.4	11.1	34.9	0.99
PtCo/TiO ₂ -800	18.5	12.5	35.5	0.99
PtCo/TiO ₂ -900	4.8	6.0	35.9	0.99

^aConversion of benzene at 90 min on stream at 70 °C in the flow reactor study.

^bConversion divided by the amount of CO adsorbed from CO chemisorption measurements.

综上可见, 随着焙烧温度的升高, TiO_2 载体由纯锐钛矿相逐渐过渡到纯金红石相, 比表面积逐渐下降, 其负载 PtCo 催化剂的 CO 化学吸附量也逐渐减小, 但具有混合相的 TiO_2 负载 PtCo 双金属催化剂苯加氢活性最高. 这说明载体的晶相组成直接影响了催化活性.

3 结论

TiO_2 载体的晶相组成对其负载的 PtCo 双金属催化剂的低温苯加氢性能影响显著. 与纯锐钛矿或者金红石相 TiO_2 相比, 具有两者混合相的 TiO_2 负载的 PtCo 双金属催化剂具有更高的苯加氢活性. TiO_2 晶相组成对催化活性影响的更深层次的原因有待进一步研究.

参 考 文 献

- 1 Le Page J F. Applied Heterogeneous Catalysis: Design, Manufacture, Use of Solid Catalysts. Paris: Technip, 1987. 291
- 2 Stanislaus A, Cooper B H. *Catal Rev Sci Eng*, 1994, **36**: 75
- 3 宋永一, 沈美庆, 方向晨, 刘继华. 石油炼制与化工 (Song Y Y, Shen M Q, Fang X Ch, Liu J H. *Petrol Process Petrochem*), 2006, **37**(4): 1
- 4 Ponc V. *Appl Catal A*, 2001, **222**: 31
- 5 李增喜, 陈霄榕. 催化学报 (Li Z X, Chen X R. *Chin J Catal*), 2003, **24**: 253
- 6 Rodriguez J A. *Surf Sci Rep*, 1996, **24**: 225
- 7 Hwu H H, Eng J Jr, Chen J G. *J Am Chem Soc*, 2002, **124**: 702
- 8 Chen J G, Menning C A, Zellner M B. *Surf Sci Rep*, 2008, **63**: 201
- 9 Lu S L, Lonergan W W, Bosco J P, Wang S R, Zhu Y X, Xie Y C, Chen J G. *J Catal*, 2008, **259**: 260
- 10 Lu S L, Menning C A, Zhu Y X, Chen J G. *ChemPhysChem*, 2009, **10**: 1763
- 11 Lu S L, Lonergan W W, Zhu Y X, Xie Y C, Chen J G. *Appl Catal B*, 2009, doi: 10.1016/j.apcatb.2009.06.036
- 12 Alekabi H, Serpone N. *J Phys Chem B*, 1988, **92**: 5726
- 13 Linsebigler A L, Lu G Q, Yates J T. *Chem Rev*, 1995, **95**: 735
- 14 Ding Z, Lu G Q, Greenfield P F. *J Phys Chem B*, 2000, **104**: 4815
- 15 Nagaoka K, Takanabe K, Aika K. *Chem Commun*, 2002: 1006
- 16 Claus P, Schimpf S, Schodel R, Kraak P, Morke W, Honicke D. *Appl Catal A*, 1997, **165**: 429
- 17 Panpranot J, Kontapakdee K, Praserttham P. *J Phys Chem B*, 2006, **110**: 8019
- 18 Jongsomjit B, Sakdamnusun C, Praserttham P. *Mater Chem Phys*, 2005, **89**: 395
- 19 Zheng R Y, Lin L, Xie J L, Zhu Y X, Xie Y C. *J Phys Chem C*, 2008, **112**: 15502
- 20 Jung K Y, Park S B. *J Photochem Photobiol A*, 1999, **127**: 117
- 21 Jongsomjit B, Wongsalee T, Praserttham P. *Catal Commun*, 2005, **6**: 705