

## 超声辅助浸渍法制备高分散 Pt/CMK-3-US 加氢脱萘催化剂

李 剑<sup>1,2</sup> 武海顺<sup>1</sup> 杨丽娜<sup>2</sup> 杨肖嵘<sup>2</sup> 马 波<sup>\*1</sup>

(<sup>1</sup> 山西师范大学化学与材料科学学院, 临汾 041004)

(<sup>2</sup> 辽宁石油化工大学石油化工学院, 抚顺 113001)

**摘要:** 以 CMK-3 介孔碳作为载体, 分别采用传统浸渍法、超声辅助浸渍法、载体硝酸处理法和表面活性剂辅助浸渍法备了 Pt/CMK-3、Pt/CMK-3-US、Pt/CMK-3-HNO<sub>3</sub> 和 Pt/CMK-3-CTAB 催化剂, 并通过表征和催化性能评价进行研究。表征方法包括 XRD、BET、SEM、TEM 和 H<sub>2</sub>-TPR, 结果表明 Pt/CMK-3 中 Pt 分散性最差, Pt/CMK-3-HNO<sub>3</sub> 和 Pt/CMK-3-CTAB 中 Pt 的分散度较好, 但是 HNO<sub>3</sub> 对介孔碳的孔道结构有破坏作用, 且 Pt/CMK-3-HNO<sub>3</sub> 和 Pt/CMK-3-CTAB 中的介孔碳的表面性质具有明显变化, 只有超声法可以在很好地保持 CMK-3 的孔道结构和表面性质的基础上提高铂的分散度, Pt 的粒径在 3 nm 左右。萘加氢催化性能评价结果表明 Pt/CMK-3-US 的催化加氢活性及产物选择性高于 Pt/CMK-3, 且明显高于 Pt/CMK-3-HNO<sub>3</sub> 和 Pt/CMK-3-CTAB。萘转化率可以达到 98%以上, 十氢萘选择性可以达到 95%以上。

**关键词:** 介孔碳; 铂催化剂; 超声处理; 分散度; 加氢脱萘

中图分类号: O643.32; O614.82<sup>6</sup>

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2017)04-0583-06

DOI: 10.11862/CJIC.2017.072

## Ultrasound Assisted Synthesis of Highly Dispersed Pt/CMK-3-US as Catalyst for Hydrogenation of Naphthalene

LI Jian<sup>1,2</sup> WU Hai-Shun<sup>1</sup> YANG Li-Na<sup>2</sup> YANG Xiao-Rong<sup>2</sup> MA Bo<sup>\*1</sup>

(<sup>1</sup>School of Chemistry and Materials Science, Shanxi Normal University, Linfen, Shanxi 041004, China)

(<sup>2</sup>School of Petrochemical Engineering, Liaoning Shihua University, Fushun, Liaoning 113001, China)

**Abstract:** With CMK-3 mesoporous carbon as support Pt/CMK-3, Pt/CMK-3-US, Pt/CMK-3-HNO<sub>3</sub> and Pt/CMK-3-CTAB were synthesized by traditional impregnation method, ultrasound assisted impregnation method, treating support with HNO<sub>3</sub> and surfactant assisted impregnation method respectively. Catalysts were characterized and their catalytic performances were evaluated. Characterizations including XRD, BET, SEM, TEM and H<sub>2</sub>-TPR results showed that the dispersion of Pt in Pt/CMK-3 is the worst, Pt can disperse well in Pt/CMK-3-HNO<sub>3</sub> and Pt/CMK-3-CTAB, however, HNO<sub>3</sub> may destroy the pore structure of CMK-3, and the surface properties of CMK-3 in Pt/CMK-3-HNO<sub>3</sub> and Pt/CMK-3-CTAB have obvious changes. Only the ultrasound assisted impregnation method can improve the dispersion of Pt based on the maintenance of the pore structure and surface properties of CMK-3, the particle size of Pt is about 3 nm. The catalytic activity and selectivity of Pt/CMK-3-US were higher than Pt/CMK-3, and much higher than Pt/CMK-3-HNO<sub>3</sub> and Pt/CMK-3-CTAB. Conversion of naphthalene is over 98% and the selectivity for dekalin is more than 95%.

**Keywords:** mesoporous carbon; Pt catalyst; ultrasonic assisted treatment; disperse; hydrogenation of naphthalene

收稿日期: 2016-09-30。收修改稿日期: 2016-12-19。

辽宁省教育厅项目(No.L2016018), 辽宁省高等学校杰出青年学者成长计划(No.LJQ2015062)资助。

\*通信联系人。E-mail:bomasx@163.com

## 0 引言

有序介孔碳材料作为一种新型碳材料倍受关注<sup>[1-2]</sup>,在许多方面得到广泛应用,近年来已有将其作为载体负载贵金属制备加氢催化剂的研究<sup>[3-4]</sup>。金属粒子的分散度对于加氢催化剂的活性和选择性很重要,已有研究者致力于提高铂粒子的分散度<sup>[5-6]</sup>,为了减小铂粒径促进其在碳载体中的分散,可以采用在合成过程中加入表面活性剂的方法<sup>[7-8]</sup>,有效阻止铂粒子的团聚,也可以对碳载体进行酸处理,含氧酸性基团的引入也有利于金属粒子的分散<sup>[9]</sup>。但是这两种方法会对载体的孔道结构或表面性质造成不同程度的影响。

超声处理作为一种物理辅助方法,在催化剂制备过程中无需添加其他助剂,Burakova 等<sup>[10]</sup>在合成碳纳米管(CNT)的过程中将催化剂 Ni/Mg 的种液采用超声处理,可形成更多的活性结晶核,生成的 CNTs 具有更均一的孔径分布以及更高的比表面积。Perkasa 等<sup>[11]</sup>采用一步法超声辅助还原法将金属 Ru 纳米粒子高度分散于介孔 TiO<sub>2</sub> 中,表征结果显示,Ru 纳米粒子的粒径较为均一,分散度较高,且载体 TiO<sub>2</sub> 的孔道结构得到保持。

本文以介孔碳材料 CMK-3 为载体,采用超声辅助方法利用超声的分散作用使金属铂在 CMK-3 介孔碳载体上均匀分散,同时保持了介孔碳的孔道结构和表面性质。将所得 Pt/CMK-3-US 催化剂用于柴油加氢脱萘反应,可以明显提高催化剂的活性及选择性,目标产物十氢萘的生成可以提高柴油的十六烷值,从而减少燃烧产物中 PM 的排放<sup>[12-13]</sup>。

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂制备

采用硬模板法<sup>[14]</sup>制备催化剂载体 CMK-3,称取一定质量的 CMK-3,按照 CMK-3 吸水率(吸水率已测)在硝酸溶液(浓硝酸和水体积比为 1:1)中浸渍时间 3 h,抽滤后 100 ℃下干燥 12 h 以上,得到催化剂载体 CMK-3-HNO<sub>3</sub>。

采用等体积浸渍的方法将 CMK-3 和 CMK-3-HNO<sub>3</sub> 样品加入到氯铂酸(H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O,分析纯)乙醇溶液中(以 2% 的 Pt 负载量计),充分搅拌,浸渍 12 h,80 ℃干燥 12 h,得到 Pt/CMK-3 和 Pt/CMK-3-HNO<sub>3</sub> 催化剂前驱体。采用以上方法,将 CMK-3 浸入到 H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> 乙醇溶液中,搅拌后在超声波作用下

中浸渍 2 h,其它处理方法相同,制得催化剂前驱体 Pt/CMK-3-US。将所得催化剂前驱体在 N<sub>2</sub> 气氛下焙烧,以 2 °C·min<sup>-1</sup> 的速度由室温升至 380 ℃,保持 2 h 后降温至 360 ℃,保持 2 h 后降温至 150 ℃,保持 2 h 后降至室温,制得催化剂 Pt/CMK-3、Pt/CMK-3-HNO<sub>3</sub> 和 Pt/CMK-3-US。

将 CMK-3 介孔碳加入到配制好的氯铂酸乙醇溶液(以铂的质量分数为 2.0% 计)中,再加入 30 mL 浓度为 80 mmol·L<sup>-1</sup> 的 CTAB 乙二醇溶液,室温下搅拌 2 h 后 140 ℃回流搅拌 3 h,抽滤,用去离子水、乙醇洗涤后,真空干燥 12 h,得到催化剂 Pt/CMK-3-CTAB<sup>[15]</sup>。

### 1.2 催化剂表征

X 射线衍射(XRD),德国布鲁克 D8 Advance 型,电压为 40 kV,管电流为 100 mA,Cu K $\alpha$  射线波长为 0.154 nm,扫描速度为 4°·min<sup>-1</sup>。N<sub>2</sub> 吸附-脱附,美国康塔 Autosorb-IQ2-MP 型;扫描电镜(SEM),日本日立 SU8010 型,加速电压 0.3~30 kV,放大倍数 20~8×10<sup>6</sup> 倍。透射电镜(TEM),FEI Tecnai 20 型,操作分析条件为高度真空,工作电压为 200 kV,步速 2 eV,工作距离 3~7 mm,能量 8200~9 200 eV。H<sub>2</sub> 脉冲化学吸附(H<sub>2</sub>-TPR),美国康塔 Chembet PULSAR TPR/TPD (p/n 02139-1) 型,载气流量 90 mL·min<sup>-1</sup>,电压 150 mV,加热速率为 20 °C·min<sup>-1</sup> 升温至 800 ℃。

### 1.3 催化剂活性评价及产物检测

催化剂性能的评价在高压固定床微型反应装置上进行。反应条件为反应温度 280 ℃,氢压 3 MPa,氢油比 300(V/V),质量空速(WHSV) 2 h<sup>-1</sup>。以 C<sub>10</sub>-C<sub>13</sub> 正构烷烃为溶剂,配制质量浓度为 5% 的萘溶液作为反应原料,产物通过 SP-1000 型气相色谱仪测定,色谱柱型号为 KB-PONA 毛细管色谱柱(规格为 50 m×0.25 mm×0.5 μm),采用 FID(氢火焰离子化)检测器,氮气充当载气,空气助燃,气体的入口压力均为 0.4 MPa,氢气压力为 0.3 MPa,汽化室及检测器温度均设定为 250 ℃,柱箱温度设定为程序升温:采用一阶升温,初始温度为 100 ℃保持 15 min,以 1 °C·min<sup>-1</sup> 的速度升温至 150 ℃,保持 15 min 左右,色谱数据工作站为浙大智达 N2000 型,物质含量的计算方法采用面积归一化法。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的表征

图 1 为催化剂的 XRD 图,图中所有催化剂在

$2\theta=1.1^\circ \sim 1.5^\circ$  均出现了一个明显的衍射峰,归属于介孔碳的(100)晶面,说明催化剂保留了介孔碳的有序介孔结构,其中 Pt/CMK-3-CTAB 的(100)晶面衍射峰要高于 CMK-3 介孔碳的衍射峰,这可能与催化剂中存在的 CTAB 的有序结构有关。在催化剂的广角 XRD 图中 Pt/CMK-3 在  $2\theta=40.0^\circ$ 、 $46.7^\circ$  和  $67.88^\circ$  出现了 Pt(111), (200) 和 (220) 晶面的衍射峰。选择不受碳载体干扰的 Pt(220) 晶面衍射峰<sup>[16]</sup>,根据 Scherrer 公式  $D=K\lambda/(B\cos\theta)$ <sup>[17]</sup>,计算得各催化剂中金属 Pt 粒子的尺寸列于表 1,结果表明各种处理方法均能有效控制 Pt 粒子的粒径,同时提高分散度。在金属还原过程中孔道内 Pt 粒子会发生聚集现象, $\text{HNO}_3$  对 CMK-3 的处理过程中,将一定数量的酸性基团引入到孔道内,而在 Pt 粒子聚集过程中这些酸性基团起到了“障碍”作用,一定程度上限制了 Pt 粒子的团聚。CMK-3-CTAB 中的 CTAB 在浸渍过程中能将  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  进行“包裹”,均匀分散于孔道内,这些被“包裹”的  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  在乙二醇还原的过程中依然能够均匀分散<sup>[17]</sup>。在 Pt 前驱体  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  浸渍过程中进行超声处理,能有效地促进  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  在孔道内的均匀分散,除金属铂外未引入酸性基团也没有表面活性剂的残留。

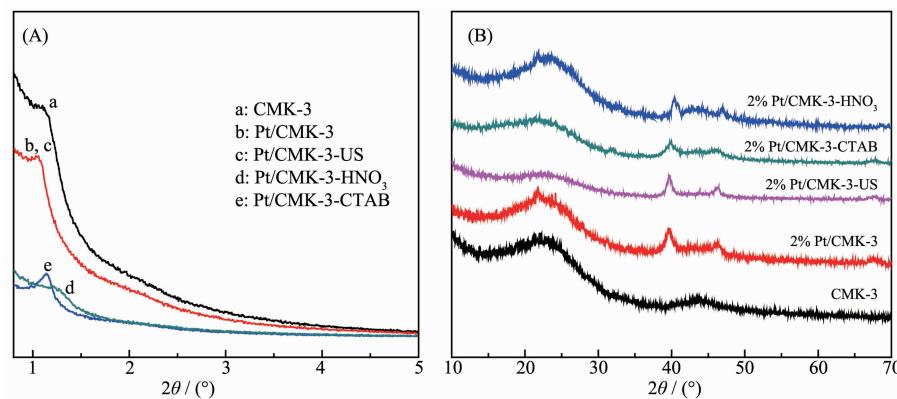


图 1 各催化剂小角(A)及广角(B)XRD 图

Fig.1 Small angle (A) and wide angle (B) XRD patterns of catalysts

表 1 各催化剂的结构及性质参数

Table 1 Structure and property parameters of catalysts

Samples	$S_{\text{bet}}$ / ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	$V_{\text{total}}$ / ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	Average pore diameter / nm	Pt particle diameter / nm	$n_{\text{H}_2}/w_{\text{Pt}}$ / ( $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ )
CMK-3	1 232	1.502	3.731	—	—
Pt/CMK-3	1 025	1.252	3.724	3.61	0.375
Pt/CMK-3-US	1 025	1.249	3.723	2.96	0.544
Pt/CMK-3-HNO <sub>3</sub>	1 045	1.067	3.720	2.93	0.609
Pt/CMK-3-CTAB	1 002	1.045	3.718	3.03	0.558

图 2 为催化剂的  $\text{N}_2$  吸附-脱附等温线和孔径分布图,由图可知不同催化剂的吸附等温线均属于 Langmuir IV型,且均出现了一个 H4型的滞后环,这是介孔碳材料的特征吸附现象,说明负载了金属 Pt 的 CMK-3 仍然具有明显的介孔结构,这与 XRD 表征结果一致。由孔径分布图可知,孔径分布主要集中在 3.7 nm 左右。催化剂的结构及性质参数如表 1 所示,各催化剂的比表面积及孔容较 CMK-3 均出现了一定程度的减小,孔径变化不大。与 Pt/CMK-3 相比,受硝酸对孔道的氧化破坏作用,Pt/CMK-3- $\text{HNO}_3$  的孔容略有减小,比表面积略有增加。Pt/CMK-3-CTAB 中由于表面活性剂 CTAB 在孔道内的堆积,使孔径、孔体积及比表面积都有所减小。

图 3 为催化剂 SEM 图,图中 Pt/CMK-3, Pt/CMK-3-US, Pt/CMK-3-CTAB 的外部形态较 CMK-3 无较大区别,均为“腰果”状颗粒,颗粒外表面未观察到铂粒子。经  $\text{HNO}_3$  处理的 Pt/CMK-3- $\text{HNO}_3$  虽保持了原有的形貌,但其外表面已被  $\text{HNO}_3$  部分腐蚀,与 Pt/CMK-3 相比表面有不光滑区域。

图 4 为催化剂的 TEM 图,Pt/CMK-3 中 Pt 粒子出现了部分团聚的现象,经过超声处理, $\text{HNO}_3$  及 CTAB 处理后的催化剂中金属粒子 Pt 的分散性均

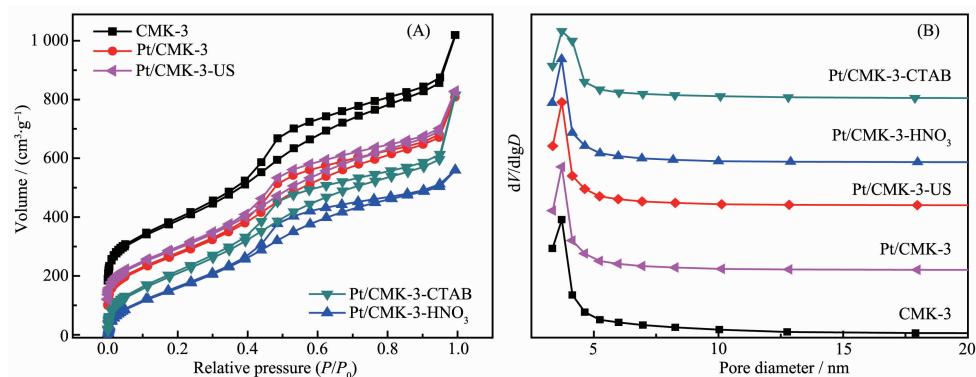
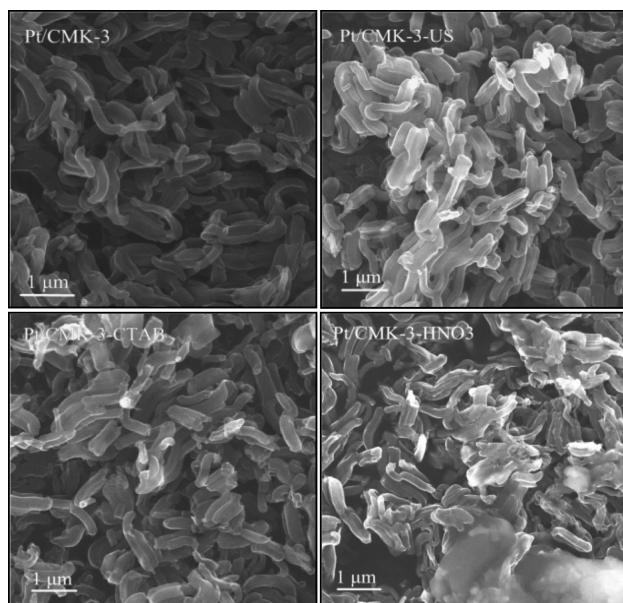
图2 各催化剂的  $N_2$  吸附-脱附等温线 (A) 及孔径分布曲线 (B)Fig.2  $N_2$  adsorption-desorption isotherms (A) and pore size distribution of catalysts (B)

图3 各催化剂的 SEM 图

Fig.3 SEM images of catalysts

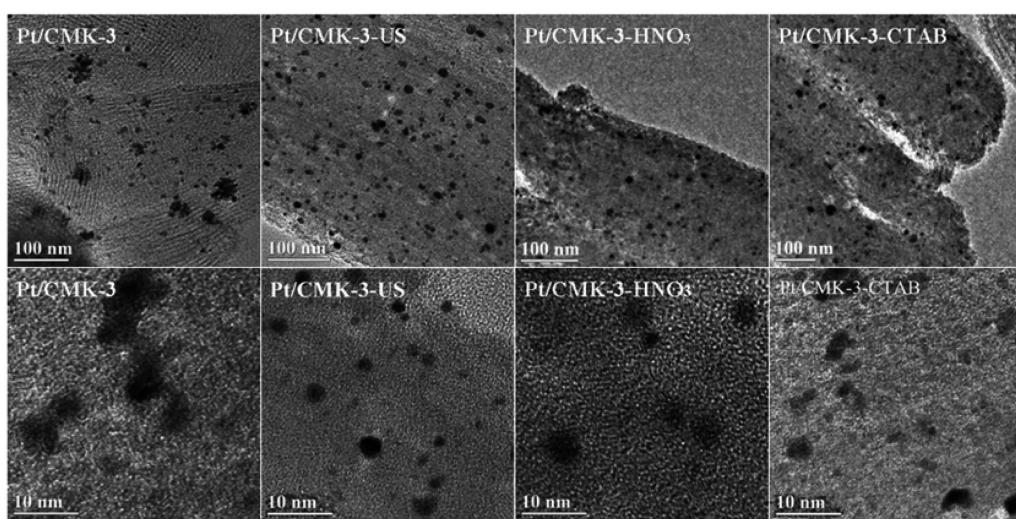


图4 各催化剂的 TEM 图

Fig.4 TEM images of catalysts

得到明显提高,Pt 的粒径明显减小,均在 3 nm 左右,与 XRD 结果一致。

图 5 中催化剂的 H<sub>2</sub>-TPR 曲线表明,Pt/CMK-3-HNO<sub>3</sub>、Pt/CMK-3-CTAB 均有 2 个活性金属还原峰,说明 Pt 金属颗粒有 2 种存在形式,HNO<sub>3</sub> 处理后 Pt 粒子被锚定在载体的 CMK-3 表面和酸性基团表面 2 种不同位置,CTAB 处理后的 Pt 粒子存在于无 CTAB 的和有 CTAB 的 2 种 CMK-3 表面上,因此各自对应 2 种不同的还原温度。而 Pt/CMK-3、Pt/CMK-3-US 只有 1 个还原峰,说明 Pt 仅有 1 种存在形式,与 Pt/CMK-3 的金属还原温度相比 Pt/CMK-3-US 的金属还原温度较高,说明经过超声处理后金属 Pt 与载体 CMK-3 的相互作用增强,颗粒较小。

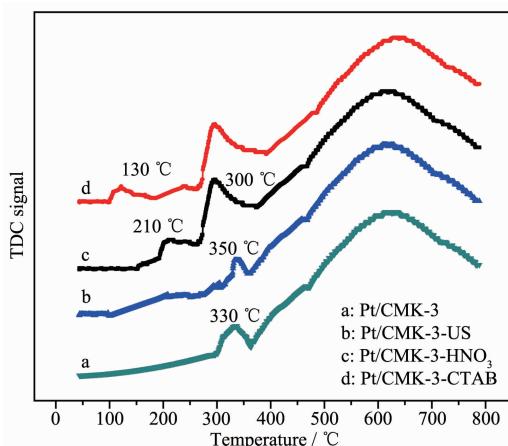


图 5 各催化剂 H<sub>2</sub>-TPR 曲线

Fig.5 H<sub>2</sub>-TPR profiles of catalysts

表 1 中 4 种催化剂的 H<sub>2</sub> 化学吸附数据表明,Pt/CMK-3-US、Pt/CMK-3-HNO<sub>3</sub> 和 Pt/CMK-3-CTAB 与 Pt/CMK-3 相比, $n_{H_2}/w_{Pt}$  值有明显的增加,因为 H<sub>2</sub> 吸附量随着 Pt 的比表面积增加而增加,而比表面积增大是由分散程度提高引起的<sup>[18]</sup>。由此,可以进一步说明经过处理后 Pt 粒子在 CMK-3 中分散得更加均匀,此结果与以上 XRD 和 TEM 分析结果一致。

## 2.2 催化剂性能评价

图 6、7、8 为各催化剂的催化性能评价结果,图 6 中 4 种催化剂的加氢活性都较高。以 Pt/CMK-3 为催化剂萘的转化率可达到 95% 左右,以 Pt/CMK-3-US 为催化剂,萘的转化率可达到 98% 左右,Pt/CMK-3-CTAB 与 Pt/CMK-3-HNO<sub>3</sub> 对萘的转化率在 70%~85% 之间。图 7 中 Pt/CMK-3-HNO<sub>3</sub> 对四氢萘的选择性最大,稳定时可达 50%;其次是 Pt/CMK-3-CTAB,达到 40%;Pt/CMK-3 与 Pt/CMK-3-US 的四氢

萘的选择性较小,均低于 15%。十氢萘选择性与四氢萘选择性呈相反趋势,图 8 中 Pt/CMK-3-HNO<sub>3</sub> 的十氢萘选择性最小,Pt/CMK-3-CTAB 略高,Pt/CMK-3 和 Pt/CMK-3-US 的十氢萘的选择性较高,说明萘在催化剂上的加氢反应较完全,萘在转化为四氢萘

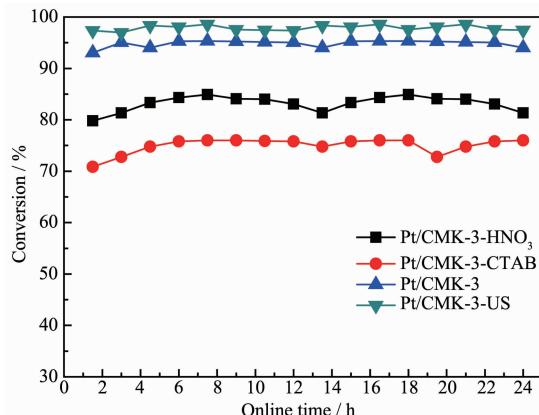


图 6 各催化剂上萘的转化率

Fig.6 Naphthalene conversion on catalysts

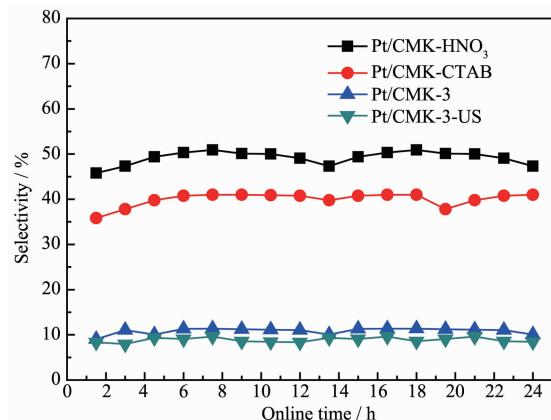


图 7 各催化剂上四氢萘的选择性

Fig.7 Tetralin selectivity on catalysts

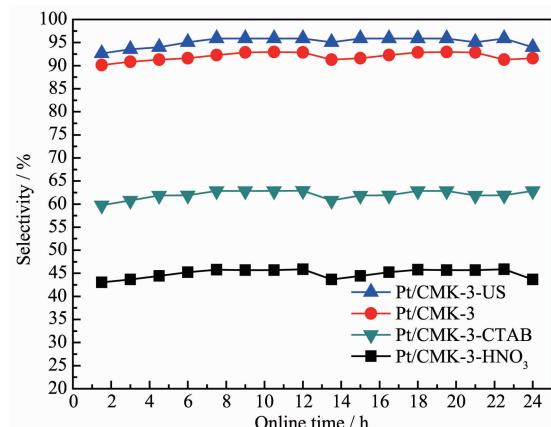


图 8 各催化剂上十氢萘的选择性

Fig.8 Dekalin selectivity on catalysts

后继续反应生成十氢萘,Pt/CMK-3-US的十氢萘选择性最高可达95%以上。

在HNO<sub>3</sub>对CMK-3的处理过程中,其孔道内部引入了一定量的酸性基团,而酸性基团在加氢反应中可引发开环及裂化等副反应,而这些反应不易控制,从而使反应产物较复杂,特别是在萘分子转化为四氢萘后,开环反应更易进行,酸性基团的存在同时会引起加氢产物的脱氢反应,致使部分四氢萘不能继续反应为十氢萘,从而导致萘的转化率较低,十氢萘的选择性较小,这一点在反应产物的气相色谱分析结果中得到了证实,产物中出现了一定量的低C数烃类。Pt/CMK-3-CTAB中CTAB的存在使得孔道内部分Pt粒子被覆盖,加氢反应的活性位数量减少,造成萘的转化率下降,四氢萘的加氢反应不能够继续进行,四氢萘的选择性较大。

### 3 结 论

超声处理、HNO<sub>3</sub>处理和CTAB改性可有效减小Pt金属粒子的粒径,提高分散度。超声处理方法不引入化学物质,在保持载体CMK-3结构和性质的前提下达到提高铂分散度的目的。萘的加氢反应中Pt/CMK-3-US催化剂的活性及选择性均高于Pt/CMK-3-HNO<sub>3</sub>和Pt/CMK-3-CTAB,萘的转化率可达98%,对十氢萘选择性可达95%以上。

### 参考文献:

- [1] Ryoo R, Joo S H, Kruk M, et al. *Adv. Mater.*, **2001**, *13*(9): 677-681
- [2] Liang C, Li Z, Dai S. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*(20): 3696-3717
- [3] Su F B, Lv L, Lee F Y, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*(46):14213-14223
- [4] Liu Z, Mi J, Yang Y, et al. *Mater. Lett.*, **2011**, *65*(23):3548-3551
- [5] Hui C L, Li X G, Hsing I M. *Electrochim. Acta*, **2005**, *51*(4): 711-719
- [6] Liu Z L, Ling X Y, Su X D, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, *108*(24):8234-8240
- [7] WANG Dao-Jun(王道军), WANG Tao(王涛), ZHOU Jian-Hua(周建华), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(无机化学学报)*, **2010**, *26*(2):305-312
- [8] Zhou J H, He J P, Ji Y J, et al. *Electrochim. Acta*, **2007**, *52*(14):4691-4695
- [9] XIE Qiang(解强), ZHANG Xiang-Lan(张香兰), CHEN Qing-Ru(陈清如), et al. *New Carbon Mater.(新型炭材料)*, **2003**, *18*(3):203-208
- [10]Burakova E A, Galunin E V, Rukhov A V, et al. *Res. Chem. Intermed.*, **2016**:1-11
- [11]Perkas N, Zhong Z, Chen L, et al. *Catal. Lett.*, **2005**, *103*(1): 9-14
- [12]Stanislaus A, Cooper B H. *Catal. Rev.*, **1994**, *36*(1):75-123
- [13]Cooper B H, Donnis B. *Appl. Catal. A: Gen.*, **1996**, *137*(2): 203-223
- [14]Ryoo R, Joo S H, Jun S. *J. Phys. Chem. B*, **1999**, *103*(37): 7743-7746
- [15]DANG Wang-Juan(党王娟), HE Jian-Ping(何建平), ZHOU Jian-Hua(周建华), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin.(物理化学学报)*, **2007**, *23*(7):1085-1089
- [16]LI Wen-Zhen(李文震), ZHOU Zhen-Hua(周振华), ZHOU Wei-Jiang(周卫江), et al. *Chin. J. Catal.(催化学报)*, **2003**, *24*(6):465-470
- [17]Radmilovic V, Gasteiger H A, Ross P N. *J. Catal.*, **1995**, *154*(1):98-106
- [18]CHEN Xiu(陈秀), HE Jian-Ping(何建平), DANG Wang-Juan(党王娟), et al. *New Carbon Mater.(新型炭材料)*, **2008**, *23*(3):281-288