

助剂形态对 Pt/ γ -Al₂O₃ 催化剂抗积炭性能的影响俞佳枫^{1,3}, 方 雯^{1,3}, 葛庆杰^{1,a}, 徐恒泳^{1,2,b}¹ 中国科学院大连化学物理研究所, 辽宁大连 116023² 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 116023³ 中国科学院研究生院, 北京 100049

摘要: 采用 CO 和 H₂ 脉冲吸附、程序升温还原、NH₃ 程序升温脱附及 X 射线衍射等手段对各金属氧化物改性的 Pt/Al₂O₃ 催化剂进行了表征, 研究了助剂形态对 Pt/Al₂O₃ 催化剂在非临氢条件下催化环己烷脱氢反应性能的影响。结果表明, 催化剂稳定性从高到低依次为 Zr-Pt/Al₂O₃ > Ca-Pt/Al₂O₃ > Ce-Pt/Al₂O₃ > Zn-Pt/Al₂O₃ > Ba-Pt/Al₂O₃。加入的助剂通过增加 Pt 分散度和促进氢溢流来增加催化剂的抗积炭性能, 因此助剂需具有较高的热稳定性和化学稳定性, 在催化剂的焙烧过程中以氧化物形态均匀分散在载体表面, 不能过度聚集、或与载体反应生成铝酸盐、或与活性金属反应形成合金。Ca 和 La 同时改性的催化剂性能不如单一助剂, 因为助剂间相互作用导致催化剂酸中心增强, 溢流氢能力减弱。

关键词: 金属氧化物; 铂; 氧化铝; 环己烷脱氢; 抗积炭

中图分类号: O643

文献标识码: A

收稿日期: 2011-03-24. 接受日期: 2011-04-01.

^a 通讯联系人. 电话: (0411)84379229; 传真: (0411)84379152; 电子信箱: geqj@dicp.ac.cn

^b 通讯联系人. 电话/传真: (0411)84581234; 电子信箱: xuhy@dicp.ac.cn

基金来源: 催化基础国家重点实验室自主研究课题 (R201008).

Effect of Oxide Phase of Promoters on Coke Resistance over Pt/ γ -Al₂O₃ CatalystYU Jiafeng^{1,3}, FANG Wen^{1,3}, GE Qingjie^{1,a}, XU Hengyong^{1,2,b}¹ Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, Liaoning, China² State Key Laboratory of Catalysis, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, Liaoning, China³ Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: The effects of different promoters on coke deposition over Pt/Al₂O₃ catalyst for hydrogen-free cyclohexane dehydrogenation were investigated by catalytic tests and a series of analytical techniques such as X-ray diffraction, CO and H₂ chemisorption, temperature-programmed desorption of NH₃, and temperature-programmed reduction. The stability of different promoters modified catalysts is in the order of Zr-Pt/Al₂O₃ > Ca-Pt/Al₂O₃ > Ce-Pt/Al₂O₃ > Zn-Pt/Al₂O₃ > Ba-Pt/Al₂O₃. The results clearly show that the addition of promoters to the Pt/Al₂O₃ catalyst could inhibit coke deposition by increasing Pt dispersion and promoting hydrogen spillover. That is attributed to the high thermodynamic and chemical stability of the metal oxide promoters. They must be highly dispersed and stable without reacting with Al₂O₃ in calcination or forming alloy with Pt in reduction. The catalytic property of Ca-La-Pt/Al₂O₃ is worse than either Ca-Pt/Al₂O₃ or La-Pt/Al₂O₃ because the acidity of catalyst is enhanced and the spillover hydrogen is reduced due to Ca-La strong interaction.

Key words: metal oxide; platinum; alumina; cyclohexane dehydrogenation; coke resistance

Received 24 March 2011. Accepted 1 April 2011.

^a Corresponding author. Tel: +86-411-84379229; Fax: +86-411-84379152; E-mail: geqj@dicp.ac.cn

^b Corresponding author. Tel/Fax: +86-411-84581234; E-mail: xuhy@dicp.ac.cn

This work was supported by State Key Laboratory of Catalysis (R201008).

作为一种高能量密度和清洁的绿色能源, 氢能正日益受到重视。但是真正的“氢经济”距离人们的

日常生活还比较远, 主要瓶颈在于大量廉价氢的获得和安全的存储与运输^[1]。而目前存在的问题是地

域性和季节性资源分布不均所导致的资源过剩或不足。在众多储氢技术中有机液体储氢技术最适用于氢气的季节性存储和跨地域的远距离输送。Newson 等^[2,3]的研究表明, 有机液态储氢材料最大优点是在长期的储氢过程中不需要消耗能量, 并容易实现氢-电转换, 更适合大规模、季节性 (100 天) 的能量储存。瑞士、挪威和加拿大等水电资源丰富国家目前正考虑利用有机氢载体储存夏季或夜间用电低峰期的过剩电能, 在冬季贫水期或用电高峰期以氢能的形式释放出来, 并通过燃料电池发电以调节用电的需求平衡^[3,4]。然而 Schlapbach^[5]指出, 较差的脱氢反应性能阻碍了有机液态储氢技术的发展, 而传统脱氢催化剂的主要问题是低温活性低和容易积炭失活, 因此发展高活性高稳定性的脱氢催化剂是这一技术应用的关键。在研究加氢-脱氢循环体系的催化剂性能时, 环己烷脱氢是常用的探针反应之一, 其最有效的催化剂是 Pt/Al₂O₃。人们对该催化剂进行了大量的改性^[6-11], 但仍未达到实际应用的要求。

对环己烷脱氢反应来说, 目前常用来抑制 Pt/Al₂O₃ 催化剂失活的方法有两种: (1) 采用脉冲间歇式反应器^[12-14], 它依靠反应物在高温催化剂表面瞬间汽化来促进脱氢产物的脱附, 但是间歇的产氢方式和产氢量抑制了它的实际应用; (2) 在原料气中添加 H₂ 或水等介质以消炭^[15], 这是由于脱氢产物苯在 H₂ 中比在惰性载气中更容易脱附^[16]。然而 H₂ 本身作为一种反应产物被添加到原料气中会阻碍反应向脱氢方向进行。因此我们致力于改性 Pt/Al₂O₃ 催化剂而不改变反应器结构和原料气组成以提高催化剂的抗积炭性能。本文研究了一系列金属氧化物改性的 Pt/Al₂O₃ 催化剂在非临氢环己烷脱氢反应中的抗积炭性能, 考察了助剂在载体上的形态与催化剂抗积炭性能之间的关系。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

采用常规浸渍法制备 Pt/ γ -Al₂O₃ 催化剂。先将 γ -Al₂O₃ ($A_{\text{BET}} = 200 \text{ m}^2/\text{g}$) 于 500 °C 焙烧 4 h, 再等体积浸渍于适量的 M 金属的硝酸盐溶液 (M: Li, Na, K, Ca, Ba, Ce, Zr, Zn 和 La), 室温放置 12 h, 于 70 °C 水浴蒸干, 120 °C 干燥 10 h 后, 以 3 °C/min 升温至 800 °C 保持 4 h, 即得金属氧化物改性的 γ -Al₂O₃ 载

体 (记为 M/Al)。然后将 M/Al 等体积浸渍于适量的 H₂PtCl₆ 水溶液中, 于 70 °C 水浴蒸干, 120 °C 干燥 10 h 后, 在 25% O₂-75% N₂ 混合气中以 3 °C/min 升温至 500 °C 焙烧 4 h, 得到 Pt 含量均为 0.5% 的 M-Pt/Al 催化剂。为了用 X 射线衍射检测氧化物助剂的种类, 同法制备了 10%M/Al 模型催化剂。

1.2 催化剂的表征

催化剂中 Pt 的分散度通过在 Micromeritics Autochem II 2910 型化学吸附仪上测定 CO 吸附量而算得。200 mg 样品预先在 500 °C 原位 H₂ (99.99%, 20 ml/min) 还原 1 h, 再切换至 Ar (99.99%, 20 ml/min), 同温吹扫 2 h。然后降至 50 °C, 将 1 ml 的 5% CO-95% He 混合气 (20 ml/min) 脉冲至反应器, 脉冲时间间隔为 4 min, 直至吸附饱和。用于计算氢溢流的 H₂ 脉冲吸附实验装置和实验过程同上, 脉冲吸附气体为 10% H₂-90% Ar 混合气 (20 ml/min)。

XRD 采用 Philips X'Pert Highscore 型粉末衍射仪, Cu K α 为靶源 ($\lambda = 0.1543 \text{ nm}$), 电压 40 kV, 电流 100 mA, 扫描范围 $2\theta = 10^\circ \sim 90^\circ$ 。

程序升温还原 (H₂-TPR) 测试在自建装置上进行, 80 mg 样品在脱氧的高纯 Ar (30 ml/min) 吹扫下升温至 300 °C, 并保持 30 min, 然后自然降至室温, 切换成 5% H₂-95% Ar 混合气 (30 ml/min), 待色谱基线稳定后, 以 10 °C/min 升温至 900 °C, 尾气经乙醇-干冰冷阱脱水后用 TCD 检测。

氨程序升温脱附 (NH₃-TPD) 在 Micromeritics Autochem II 2910 型化学吸附仪上测定。180 mg 催化剂样品先经高纯 Ar (30 ml/min) 在 500 °C 吹扫 30 min 后, 降温至 100 °C, 脉冲纯氨至吸附饱和, 然后用 Ar (30 ml/min) 吹扫至基线平衡, 以 10 °C/min 升温至 500 °C, 尾气用 TCD 检测。

1.3 催化剂的评价

未经特殊说明, 所有催化剂均在相同条件下进行环己烷脱氢反应评价, 该反应在固定床流动反应器装置上进行。300 mg 催化剂样品首先用纯 H₂ (100 ml/min) 在 550 °C 还原 1 h, 然后在 N₂ (30 ml/min) 中降至 300 °C 反应, 环己烷 (Alfa, 99%) 由高压恒流泵控制 LHSV = 0.07 mol/(h·g), 在经过 150 °C 的预热器汽化的过程中与载气 N₂ 混合, N₂ 与环己烷的摩尔比为 4, GHSV 为 7600 h⁻¹。当反应达稳态后, 尾气用岛津 GC14-C 型色谱仪在线分析, 指定

反应 1 h 后环己烷转化率为初始转化率。为了更好地描述催化剂失活速率, 本文建立了失活模型来计算失活速率常数 k_d , k_d 越大说明失活越快, 稳定性越差。 k_d 的计算公式为: $\ln[(1-x)/x] = k_d t + \ln[(1-x_0)/x_0]$, 其中 x_0 为初始反应转化率^[17]。

2 结果与讨论

2.1 单一金属氧化物改性的 Pt/Al₂O₃ 催化剂

为了考察金属氧化物助剂在催化剂制备过程中的热稳定性和化学稳定性, 本文采用 XRD 技术表征了催化剂上金属氧化物的状态。由于助剂含量低 (0.5%~2%), 超出了 XRD 的检测范围, 因此我们在相同条件下制备了 10% M/Al 模型催化剂, 并认为该催化剂中金属和载体间的相互作用以及金属氧化物颗粒度的变化趋势均与原催化剂相同。图 1 为各模型催化剂的 XRD 谱。表 1 列出了各助剂改性的 Pt/Al₂O₃ 催化剂上环己烷的初始和反应 50 h 后的活性、 k_d 、氢溢流量以及各催化剂上氧化物的状态。

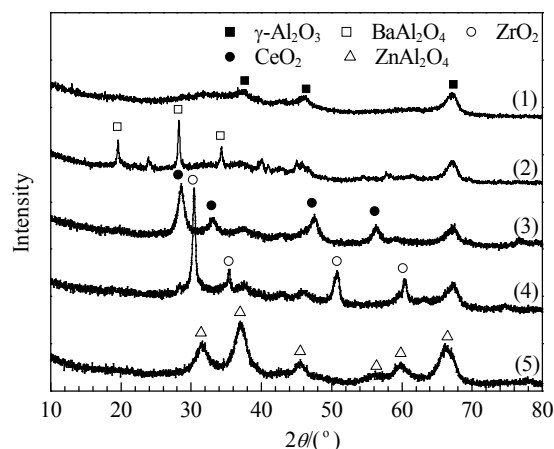


图 1 10% M/Al 模型催化剂的 XRD 谱

Fig. 1. XRD patterns of 10% M/Al model catalysts. (1) Ca-Pt/Al; (2) Ba-Pt/Al; (3) Ce-Pt/Al; (4) Zr-Pt/Al; (5) Zn-Pt/Al.

由图可见, 样品中均有 γ -Al₂O₃ 的特征峰, 在 10% Ca/Al 模型催化剂中未见任何 Ca 的氧化物特征峰, 这可能是因为形成的 CaO 颗粒较小, 分散较均匀。前期工作表明 30% Ca/Al 模型催化剂中 Ca 物种大多以 CaO 形式存在, 还有少部分和载体作用较强而生成的铝酸钙 (Ca₄Al₆O₁₃)^[18]。在 10% Ba/Al 模型催化剂上出现 BaAl₂O₄ 的特征峰, 表明形成的 BaO 稳定性比 CaO 低, 更容易进一步与 Al₂O₃ 发生反应形成铝酸盐。Ca 或 Ba 的加入可以明显提高 Pt/Al₂O₃ 催化剂的初始反应活性, 环己烷转化率从 76% 分别提高至 87% 和 81%, 但是由于形成了 BaAl₂O₄, 因而 Ba-Pt/Al 催化剂稳定性有所下降。10% Ce/Al 和 Zr/Al 模型催化剂上只出现了 CeO₂ 和 ZrO₂ 的特征峰, 说明 CeO₂ 和 ZrO₂ 较稳定, 不容易与载体发生反应。但是 CeO₂ 特征峰的半峰宽较宽, 说明 CeO₂ 的颗粒较小, 而 ZrO₂(111) 晶面的半峰宽较窄, 形成的颗粒较大, 更大程度地促进了 Pt 的分散, 因此 Zr-Pt/Al 催化剂的初活性较 Ce-Pt/Al 的高, 且在反应 50 h 后活性仍保持在 81%。这可归因于载体表面上形成了大小适中且稳定的 ZrO₂ 颗粒。由于 ZnO 和 ZnAl₂O₄ 的特征峰部分重叠, 因此在 10% Zn/Al 模型催化剂上出现 ZnAl₂O₄ 的特征峰, 但也不排除有部分 ZnO 的存在。可以看出, Zn 的加入显著降低了 Pt/Al₂O₃ 催化剂的初活性, 环己烷转化率从 76% 降至 54%, 这可能和 Zn 的还原性有关。综上所述, 助剂的添加均提高了 Pt/Al₂O₃ 催化剂的稳定性并促进氢溢流量, 1/ k_d 值从大到小的顺序为 Zr-Pt/Al > Ca-Pt/Al > Ce-Pt/Al > Zn-Pt/Al > Ba-Pt/Al。

采用 H₂-TPR 技术考察了各金属氧化物改性的 Pt/Al₂O₃ 催化剂在还原性气氛下的化学稳定性, 结果见图 2。可以看出, Pt/Al₂O₃ 催化剂在 230 °C 和 480 °C 处出现的是氧化态 Pt 的还原峰, 分别对应于

表 1 Ca, Ba, Ce, Zr 或 Zn 改性的 Pt/Al₂O₃ 催化剂上环己烷脱氢反应性能

Table 1 Catalytic performance of Pt/Al₂O₃ catalysts modified by Ca, Ba, Ce, Zr or Zn for cyclohexane dehydrogenation

Catalyst	Initial activity (%)	Final activity (%)	1/ k_d (50 h)	Spilt-over H ₂ per exposure Pt ^a	Oxide state ^b
Pt/Al	76	45	36	0.12	—
Ca-Pt/Al	87	79	125	0.52	amorphous
Ba-Pt/Al	81	65	59	0.56	BaAl ₂ O ₄
Ce-Pt/Al	77	66	91	0.48	CeO ₂
Zr-Pt/Al	84	81	526	0.54	ZrO ₂
Zn-Pt/Al	54	42	77	0.52	ZnAl ₂ O ₄ /ZnO

^aSpilt-over H₂ per exposed Pt = (H₂ uptake – CO uptake/2)/(total amount of Pt atoms per gram catalyst*Pt dispersion).

^bOxide state of 10% M/Al model catalysts calcined at 800 °C by XRD analysis.

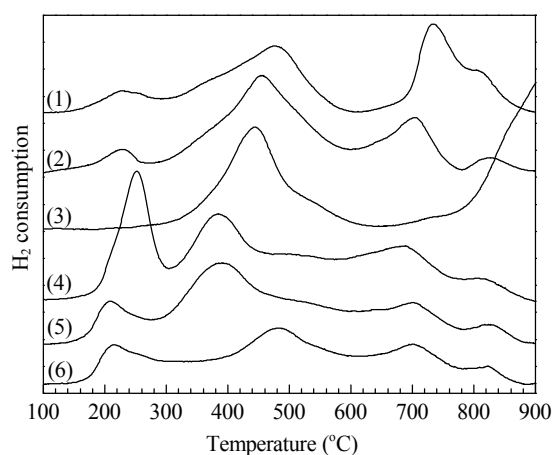


图 2 不同金属氧化物改性的 Pt/ Al_2O_3 催化剂的 H_2 -TPR 谱

Fig. 2. H_2 -TPR profiles of different metal oxides modified Pt/ Al_2O_3 catalysts. (1) Pt/ Al_2O_3 ; (2) Ca-Pt/Al; (3) Ba-Pt/Al; (4) Ce-Pt/Al; (5) Zr-Pt/Al; (6) Zn-Pt/Al.

与载体相互作用较弱和较强的氧化态 Pt 的还原^[19]; 而 600 °C 之后的两个峰归属于载体 Al_2O_3 上不同羟基的还原. Ca 的添加并没有改变氧化态 Pt 的还原性能, 只是降低了载体 Al_2O_3 上羟基的还原温度, 而 Ba 的添加导致催化剂上温度较低的 Pt 物种还原峰消失, 使其均在较高温度下被还原. 由此可见, Ba 增强了 Pt-Al 间相互作用, 并促使 Pt 更均匀地分散在载体上. 另外, Al_2O_3 上羟基的还原峰发生了很大的变化, 这可能是因为载体表面形成了 BaAl_2O_4 ^[20], 改变了载体的还原性能. 对于 Ce-Pt/Al 催化剂, Pt 物种的低温还原峰面积大幅度增加, 这是由于 Pt-Ce 之间的相互作用使表面 CeO_2 更容易被还原, 部分表面的 CeO_2 会在较低的温度下与氧化态 Pt 一同被还原^[21], 但是被还原的 Ce 并不与 Pt 发生相互作用形成合金, 因此并不影响 Pt 的反应活性. Zr 的添加明显降低了 Pt 物种还原温度, 大大减弱了 Pt-Al 之间的相互作用. 文献[22]报道, Pt/ZnO 催化剂在 400 °C 还原时就可以形成 Pt-Zn 合金. 在环己烷脱氢反应之前, 催化剂需经过 500 °C 高温下 H_2 还原 1 h, 这个还原过程很可能将小部分 ZnO 和氧化态 Pt 一同还原, 形成了 Pt-Zn 合金, 这也是 Zn-Pt/Al 催化剂反应活性较低的原因.

一般认为, 在脱氢反应中, Al_2O_3 载体酸性位上烃类裂解是 Pt/ Al_2O_3 催化剂积炭失活的主要原因, 而添加的助剂多为碱性金属氧化物, 因而可起到降

低载体酸性的作用, 但本文发现非碱性的金属氧化物 (如 ZrO_2) 也可起到很好的抗积炭作用. 因此我们认为, 助剂的抗积炭作用机理是其起到分隔 Pt 团簇的作用, 提高了 Pt 分散度, 减小了 Pt 颗粒大小, 抑制了副反应的发生, 还能增加氢溢流量并促进氢向载体溢流. 氢溢流一方面可以抑制积炭前驱体的产生; 另一方面, 溢流的氢可以降低积炭前驱体的 C/H 比, 使其更容易脱附, 并抑制积炭前驱体在载体酸性位上深度脱氢形成积炭^[23]. 综上所述, 要使金属氧化物起到抑制 Pt 的聚集和抗积炭的作用, 必须是以氧化物的形态存在, 而且具有适当的颗粒大小并均匀分散在载体表面, 这与我们前期工作结果^[18]一致. 更重要的是, 这种金属氧化物既要具有较高的热稳定性, 又要具有较高的化学稳定性, 在催化剂的焙烧过程中不能过度聚集或过度分散, 或与载体发生反应生成铝酸盐, 也不能在较低的温度下被还原或与活性金属反应形成合金.

除了考察助剂状态的影响外, 本文还考察了助剂碱性对抗积炭性能的影响. 我们用前述方法制备了碱金属助剂 (Li, Na 和 K) 改性的催化剂, 碱金属和 Pt 的原子比均为 5, 其催化环己烷脱氢反应结果见图 3. Li-Pt/Al 催化剂上初始环己烷转化率为 78%, 但仅在反应开始 3 h 内 Pt/ Al_2O_3 有失活现象, 之后反应 50 h 内催化剂活性都保持稳定. Na-Pt/Al 催化剂在 50 h 的反应过程中, 环己烷转化率由 68% 缓慢降至 53%. 而 K-Pt/Al 催化剂反应 8 h 后, 环己

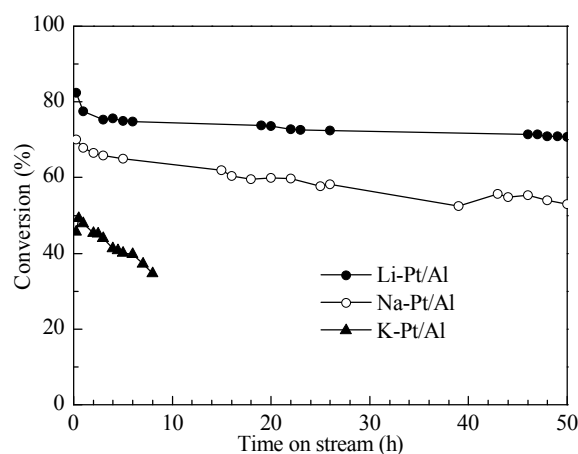


图 3 碱金属改性的 Pt/ Al_2O_3 催化剂的环己烷脱氢反应性能

Fig. 3. Catalytic performance of alkali metals modified Pt/ Al_2O_3 catalysts for cyclohexane dehydrogenation.

烷转化率由 48% 下降至 35%。另外本文还测定了 Li, Na, K 改性的 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上 Pt 分散度, 分别为 67%, 60% 和 46%。这可能是由于各助剂在载体表面的分布和形貌不同所致。由此可见, 碱性助剂并不一定提高催化剂的抗积炭性能, 助剂除了可降低催化剂酸性外, 还可能分散隔离了活性金属 Pt、降低 Pt-Al 之间相互作用以及改性载体表面^[18]。

2.2 双金属氧化物改性的 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂

本文选择常见的 Ca 和 La 氧化物为助剂, 考察它们对 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂性能的影响, 结果见图 4。可以看出, 添加单一助剂的 Ca-Pt/Al 和 La-Pt/Al 催化剂上环己烷脱氢反应性能几乎相同, 且无论初始活性和稳定性均高于 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂, 但是同时添加 Ca 和 La 助剂的 CaLa-Pt/Al 催化剂却表现出很低的活性和稳定性。

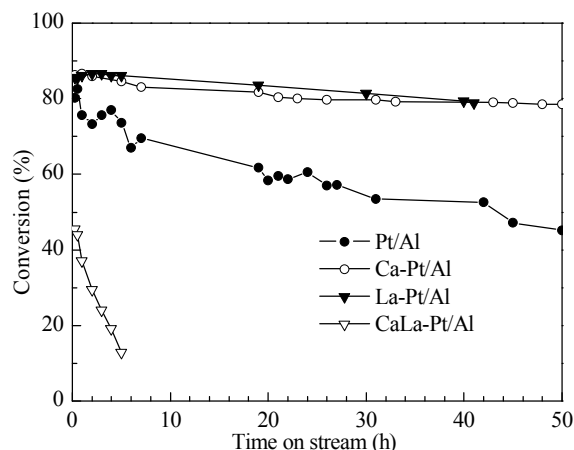


图 4 Ca 和 La 双金属氧化物改性的 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的环己烷脱氢反应性能

Fig. 4. Catalytic performance of Ca and La oxides modified $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts for cyclohexane dehydrogenation.

众所周知, CO 和 H_2 脉冲吸附是表征贵金属分散度的常用手段。对于 Pt 金属, 通常假定线性吸附的 CO 和暴露的 Pt 原子的比为 $\text{CO}:\text{Pt} = 1:1$, 而 H_2 在 Pt 原子上解离吸附, 原子比 $\text{H}:\text{Pt} = 1:1$ ^[24]。但是在本文研究的催化剂上, 同一催化剂上吸附的 H 原子量远大于 CO 分子的量, 这就说明催化剂上存在氢溢流现象^[25]。由前文可知, 氢溢流可以抑制积炭前驱体的产生和深度脱氢形成积炭。表 2 列出了几种催化剂上单位 Pt 活性位上氢溢流量, 即催化剂的氢溢流能力。可以看出, Ca-Pt/Al 和 La-Pt/Al 催化剂的氢溢流能力相同而且是 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的 5 倍, 而

表 2 Ca 和 La 双金属氧化物改性的 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上的环己烷脱氢反应性能

Table 2 Catalytic performance of Ca and La oxides modified $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts for cyclohexane dehydrogenation

Catalyst	Initial activity (%)	CO uptake ($\mu\text{mol/g}$)	H_2 uptake ($\mu\text{mol/g}$)	Spilt-over H_2 per exposed Pt
Pt/Al	77	9.7	6.0	0.12
Ca-Pt/Al	87	22.4	23.0	0.52
La-Pt/Al	86	17.1	17.1	0.50
CaLa-Pt/Al	37	19.9	14.4	0.23

CaLa-Pt/Al 催化剂的氢溢流能力明显降低, 因此催化剂稳定性下降。

另外, 我们采用 NH_3 -TPD 表征了这几种催化剂酸性的变化, 结果见图 5。由图可知, $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上在 165 °C, 280 °C 和 370 °C 出现 NH_3 的脱附峰, 分别对应载体上弱酸、中强酸和强酸中心。这些酸中心, 尤其是强酸中心容易引起反应物和产物的裂解和异构化等副反应, 造成催化剂的积炭失活。Ca 或 La 助剂的加入基本可以抑制催化剂的强酸位的形成, 并弱化酸中心的强度。但是当 Ca 和 La 同时添加到催化剂中时, 虽然抑制了催化剂的弱酸中心, 但是中强酸和强酸中心的酸强度反而有所增加。因此 CaLa-Pt/Al 催化剂的稳定性急剧下降, 甚至低于 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂。可见, Ca 和 La 之间存在着较强的相互作用, 阻碍了氢溢流并增强了载体酸性。

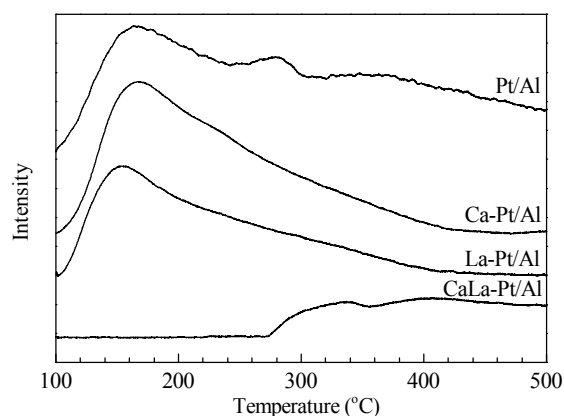


图 5 Ca 和 La 双金属氧化物改性的 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 NH_3 -TPD 谱

Fig. 5. NH_3 -TPD profiles of Ca and La oxides modified $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts.

3 结论

考察了不同助剂改性的 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上环己烷脱氢反应, 结果表明, 各催化剂稳定性高低顺序为

Zr-Pt/Al > Ca-Pt/Al > Ce-Pt/Al > Zn-Pt/Al > Ba-Pt/Al. 性能优异的金属氧化物助剂需具有较高的热稳定性和化学稳定性, 在催化剂的焙烧过程中以氧化物的形态存在并均匀分散在载体表面, 既不能过度聚集或过度分散, 也不能与载体反应生成铝酸盐, 更不能与活性金属反应形成合金. 助剂在载体上的分布、及其对载体的性质和表面形貌的改性均影响催化剂性能. 另外, Ca 和 La 双金属氧化物改性的 Pt/Al₂O₃ 催化剂性能不如单一助剂, 这是由于助剂间的相互作用导致催化剂上酸中心增强和溢流氢能力减弱.

参 考 文 献

- 1 Hodoshima S, Arai H, Saito Y. *Int J Hydrogen Energy*, 2003, **28**: 197
- 2 Newson E, Haueter T, Hottinger P, Von Roth F, Scherer G W H, Schucan T H. *Int J Hydrogen Energy*, 1998, **23**: 905
- 3 Scherer G W H, Newson E, Wokaun A. *Int J Hydrogen Energy*, 1999, **24**: 1157
- 4 Zheng W Q, Zhang J, Zhu B, Blume R, Zhang Y L, Schlichte K, Schlögl R, Schüth F, Su D S. *ChemSusChem*, 2010, **3**: 226
- 5 Schlapbach L. *Nature*, 2009, **460**: 809
- 6 何松波, 赖玉龙, 毕文君, 杨旭, 荣欣, 孙承林, 催化学报 (He S B, Lai Y L, Bi W J, Yang X, Rong X, Sun Ch L. *Chin J Catal*), 2010, **31**: 435
- 7 Sun P P, Siddiqi G, Chi M F, Bell A T. *J Catal*, 2010, **274**: 192
- 8 Siddiqi G, Sun P P, Galvita V, Bell A T. *J Catal*, 2010, **274**: 200
- 9 Tasbihi M, Feyzi F, Amlashi M A, Abdullah A Z, Mohamed A R. *Fuel Process Technol*, 2007, **88**: 883
- 10 Galvita V, Siddiqi G, Sun P P, Bell A T. *J Catal*, 2010, **271**: 209
- 11 李晓芸, 马丁, 包信和. 催化学报 (Li X Y, Ma D, Bao X H. *Chin J Catal*), 2008, **29**: 259
- 12 Kariya N, Fukuoka A, Utagawa T, Sakuramoto M, Goto Y, Ichikawa M. *Appl Catal A*, 2003, **247**: 247
- 13 Biniwale R B, Ichikawa M. *Chem Eng Sci*, 2007, **62**: 7370
- 14 Biniwale R B, Kariya N, Yamashiro H, Ichikawa M. *J Phys Chem B*, 2006, **110**: 3189
- 15 Park Y K, Ribeiro F H, Somorjai G A. *J Catal*, 1998, **178**: 66
- 16 Radwan A M, Kyotani T, Tomita A. *Appl Catal A*, 2000, **192**: 43
- 17 Salmones J, Wang J A, Galicia J A, Aguilar-Rios G. *J Mol Catal A*, 2002, **184**: 203
- 18 Yu J F, Ge Q J, Fang W, Xu H Y. *Appl Catal A*, 2011, **395**: 114
- 19 Yu C L, Ge Q J, Xu H Y, Li W Zh. *Catal Lett*, 2006, **112**: 197
- 20 Luo J Y, Meng M, Zha Y Q, Xie Y N, Hu T D, Zhang J, Liu T. *Appl Catal B*, 2008, **78**: 38
- 21 Yu C L, Ge Q J, Xu H Y, Li W Zh. *Appl Catal A*, 2006, **315**: 58
- 22 Wang D, Ammari F, Touroude R, Su D S, Schlögl R. *Catal Today*, 2009, **147**: 224
- 23 Pajonk G M. *Appl Catal A*, 2000, **202**: 157
- 24 Perrichon V, Retailleau L, Bazin P, Daturi M, Lavalley J C. *Appl Catal A*, 2004, **260**: 1
- 25 Conner W C, Falconer J L. *Chem Rev*, 1995, **95**: 759