

钽对铂重整催化剂改性作用的研究

张 宁, 宋丽丽, 李凤仪

(南昌大学 化学系, 江西 南昌 330047)

摘 要: 采用脉冲微反应技术研究了一系列 Pt-Ho 催化剂催化甲基环戊烷及环己烷的重整反应, 应用 Faraday 磁天平研究了催化剂的磁性, 用氢氧滴定法测定了催化剂上铂的分散度与平均粒径. 结果表明, 钽能改善活性组分铂的分散度, 降低铂的平均粒径, 从而增加铂催化剂的活性中心数, 提高了铂重整催化剂的活性, 进而增强了铂催化剂的抗硫稳定性. Pt-Ho 催化剂的活性与磁性有对应关系.

关 键 词: 铂钽催化剂; 改性; 活性; 磁性

中图分类号: O643.37

文献标识码: A

Pt/ γ -Al₂O₃ 是一种重要的烃转化催化剂, 它被广泛应用于石油重整工业生产. 但是它存在着活性不够高, 且对硫敏感, 抗硫稳定性差等缺点, 因此不断有研究致力于解决这些问题, 如采用不同的制备方法和预处理方法等^[1~3]. 目前采用添加第二组分的方法被广泛认为能提高和改善铂催化剂的活性、选择性和稳定性, 如锡、铈、铬等作第二组分可大大提高 Pt/ γ -Al₂O₃ 催化剂的性能^[4, 5]. 还有报道表明, 稀土对 Pt/ γ -Al₂O₃ 也具有显著的改性作用^[6, 7], 通过调变催化剂的金属功能和酸功能, 可增加催化活性、提高热稳定性和抗硫稳定性. 稀土钽对铂重整催化剂的影响, 尤其是将其催化活性和磁性进行关联从而达到揭示稀土对铂重整催化剂的作用的系统研究, 至今尚未见报道.

利用甲基环戊烷及环己烷的重整作探针反应, 通过 Faraday 磁天平测磁性、氢氧滴定法测催化剂上铂的分散度与平均粒径等表征手段, 研究了 Ho 对 Pt/ γ -Al₂O₃ 催化剂的改性作用, 并对催化剂的活性与磁性之间的关系进行了研究.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

以 γ -Al₂O₃ 为载体采用共浸法制备一系列含 Pt (0.5%)、Ho (0~0.5%) 的催化剂. 将 γ -Al₂O₃ (比表面积 247 m²/g, 比孔容 0.68 mL/g) 与一定量的

氯铂酸、氧化钽、盐酸充分混合后浸渍 24 h, 在红外灯下加热烘干, 然后样品置于马福炉在 773 K 焙烧 3 h 后待用. 每次活性评价前用 50~60 mL/min 氢气在 773 K 下先还原 2 h.

1.2 催化剂的评价

在脉冲微反应装置上进行, 催化剂用量 100 mg, 每次进样 1.0 μ L, 反应条件为: 氢烃体积比 800: 1, 常压, 583 K. 用二硫化碳为反应的毒物, 与环己烷的体积比例为 1: 200. 产物用色谱仪检测, 柱温 353 K, 固定相为角鲨烷. 催化剂的活性用芳构化产率与异构化的产率表示.

1.3 催化剂磁性的测定

催化剂的磁性的测定在 Faraday 磁天平上进行^[8]. 将催化剂置于一个特制的样品管中, 再将该样品管置于一杜瓦瓶中, 采用 Honda-Owen 公式校正铁磁性杂质的干扰^[9], 即可由 Weidemann 定律求得金属组分的磁性^[10].

1.4 铂分散度的测定

催化剂上铂分散度的测定采用氢氧滴定法. 将催化剂 500 mg 装入样品管中, 先在 773 K、50 mL/min 氢气中还原 2 h, 再降到室温, 然后用氩气吹扫 30 min, 通入氧气 40 min, 再用氩气吹扫 50 min, 最后通入 40 mL/min 氢气/氩气混合气 (氢气含量 0.1%) 进行滴定. 样品耗氢量 V 由样品的峰面积除以已知体积的标准氢脉冲峰面积得到. 铂分散度

D 和铂颗粒平均粒径 d 为: $D = (0.581 \times 10^{-2} \times V)/(W \times C_{Pt})$; $d = 8.527/D$; W : the samples weighth; C_{Pt} : percentage weighth of Pt on the catalyst.

2. 结果与讨论

2.1 钬对铂催化剂催化性能的影响

钬对铂催化剂催化甲基环戊烷转化反应的性能的影响见表 1.

表 1 钬含量与催化剂活性的关系

Table 1 Effect of Ho content on the activity of catalysts

Ho content (%)	Ya (%)	Yi (%)	Ya + Yi (%)
0	30.3	30.2	60.5
0.05	34.4	28.4	62.8
0.10	36.3	23.8	60.6
0.20	35.8	26.5	62.3
0.30	34.6	27.1	61.8
0.40	31.9	28.7	60.6
0.50	30.6	29.8	60.4

Ya: The yield of Aromatization
Yi: The yield of Isomerization

随着钬含量的增加, 芳构化与异构化的产率呈相反的变化趋势, 但二者的总和几乎不变. 这可能是由于钬改变了铂催化剂的活性中心. 当 Ho 含量低时, 它能增强催化脱氢环化反应的金属中心, 进而提高了芳构化产率. 当 Ho 含量超过 0.10% 时, 由于 Ho^{3+} 是 Lewis 酸, 所以随着 Ho 含量的增加, 起异构化作用的酸中心增加而金属中心减少, 导致异构化产率增加而芳构化产率降低, 但二者总和保持不变.

与其它稀土 Dy、Y、Sm 等^[11, 12]相比, 钬对铂催化剂活性的提高作用低于 Dy、Sm, 但高于或近似于其它稀土.

2.2 Ho 对 Pt 催化剂的抗毒性能的影响

选择二硫化碳为毒物、环己烷脱氢为探针方应, 研究了 Ho 对 Pt 催化剂的抗毒性能的影响, 结果见图 1. 由图 1 可见, Pt 和 Pt-Ho 催化剂的中毒曲线相似, 当少量的二硫化碳加入时, 催化剂的活性几乎不受影响, 由于二硫化碳首先中毒的是强吸附中心, 因此可以说明脱氢反应不在强吸附中心上进行, 因此二硫化碳的加入此时不影响催化剂活性; 随着二硫化碳的用量增加, 催化剂的活性逐渐降低, 直至完全消失. 中毒 Pt-Ho 催化剂所需的二硫化碳的量大于中毒 Pt 催化剂的量, 且 Pt-Ho 催化

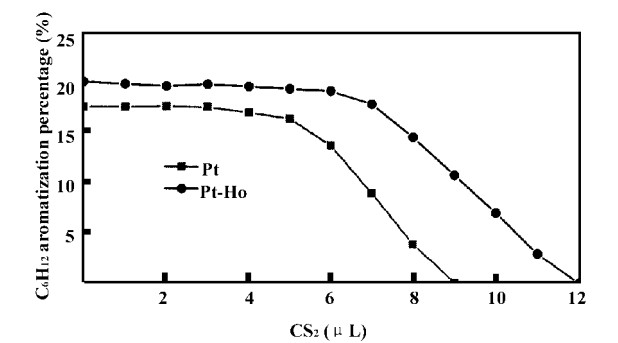


图 1 催化剂的抗毒性能

Fig. 1 Resistance to sulfur poisoning of catalysts
剂的活性的降低比 Pt 催化剂降低的更慢, 表明 Pt-Ho 催化剂的活性中心数目比 Pt 催化剂的更多, 因此需要更多的二硫化碳毒物.

为进一步考察 Pt-Ho 催化剂的活性中心数目比 Pt 催化剂更多的原因, 测定了不同钬含量催化剂上铂分散度和铂颗粒的平均粒径, 结果如表 2 所示.

表 2 钬含量与催化剂上铂分散度的关系

Table 2 Effect of Ho content on the Pt dispersion of the catalysts

Ho content (%)	Pt dispersion	Average crystallite size (Å)
0.0	0.444	19.2
0.1	0.512	16.7
0.2	0.501	16.9

从上表数据可以看出, 稀土钬的加入改善了活性组分铂在载体上的分散度, 使铂颗粒的平均粒径有所下降, 铂分散度有所上升. 这从一个方面说明了 Ho 能增加 Pt 催化剂的活性中心数目, 从而增加 Pt 催化剂的活性和抗毒能力.

2.3 Pt-Ho 催化剂的活性与磁性关系

改变催化剂中的钬含量, 测定 Pt-Ho 催化剂的环己烷脱氢芳构活性及磁性随钬含量的变化, 结果如图 2 所示. 由图 2 可见, 当 Ho 含量低于 0.1%

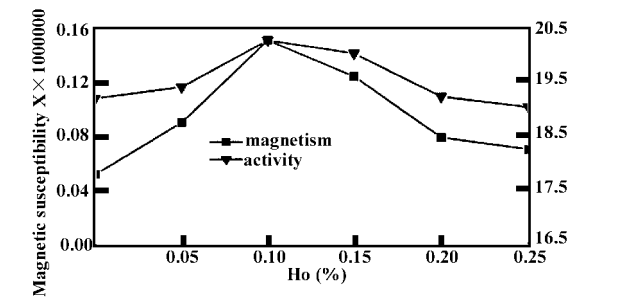


图 2 Pt-Ho 催化剂的活性与磁性

Fig. 2 The activity and magnetism of Pt-Ho catalysts
时, 随着 Ho 含量的增加, 催化剂的活性与磁性同时增加, 直至 Ho 含量为 0.1% 时, Pt-Ho 催化剂的

活性和磁性均达到最大值. 当 Ho 含量超过 0.1% 以后, 催化剂的活性及磁性均会降低. 这些现象表明 Pt-Ho 催化剂的活性与催化剂中金属组分的电子因素有关, 因为磁性取决于未成对的电子数. 磁性随 Ho 含量的不同而不同, 这可能是由于稀土钬与催化剂中的其它组分能形成不稳定的配合物, 从而使得未成对电子数目发生改变所致. 从以上结果看

表 3 不同制备阶段 Pt、Pt-Ho 催化剂的磁化率与活性

Table 3 The magnetic susceptibility and activity of catalysts at different preparing steps

Catalyst	before calcination		after calcination		after reduction	
	$\chi \times 10^6$	activity (%)	$\chi \times 10^6$	activity (%)	$\chi \times 10^6$	activity (%)
Pt	-0.041	-	-0.036	-	0.052	-
Pt-Ho	0.060	18.1	0.095	19.2	0.147	20.3

由表 3 可见, 不同制备阶段的 Pt 及 Pt-Ho 催化剂的磁性次序如下: $\chi_{\text{焙烧前}} < \chi_{\text{焙烧后}} < \chi_{\text{已还原}}$

其原因可能为样品在 773 K 焙烧后催化剂的结构发生变化, 金属间的相互作用不同, 导致了焙烧前后催化剂的磁化率的改变. 随后生成的金属氧化物在 773 K 下氢气中被还原, 金属氧化物被转化为分散的金属原子, 电子状态明显不同, 进而导致磁性的显著变化.

从表 3 还可以看出, 在不同制备阶段, Pt-Ho 催化剂的磁性顺序与其活性顺序相同, 然而却与 Pt-Re 催化剂的情况完全不同^[13], 原因有待进一步探讨.

3 结 论

与其它稀土相比, 钬对铂催化剂活性的提高作用低于 Dy、Sm, 但高于或近似于其它稀土. 钬对铂催化剂的催化性能及磁性有较大的影响, Pt-Ho 催化剂的活性与磁性的变化趋势基本相同, 说明, Pt-Ho 催化剂的活性与磁性密切相关. 稀土钬的加入改善了活性组分铂在载体上的分散度, 使铂颗粒的平均粒径有所下降, 这说明 Ho 能增加 Pt 催化剂的活性中心数目, 从而增加 Pt 催化剂的活性和抗毒能力.

参考文献:

[1] Sugimoto M, Katsuno H, Hayasaka T, et al. *Appl. Catal.* [J], 1993, **106**: 9
[2] Ostgard D J, Kustov L, Peoppelmeier K R, Sachtler W

来, Pt-Ho 催化剂的活性和磁性有着良好的对应关系, 为提高催化剂的活性, 可考虑从增加催化剂的磁性着手.

2.4 不同制备阶段的催化剂的磁化率及活性

在催化剂的制备过程中, 留取了不同制备阶段的 0.5% Pt 及 Pt-Ho (Pt 0.5%, Ho 0.10%) 催化剂样品, 测定了其表观磁化率与活性, 结果列于表 3.

M H. *J. Catal.* [J], 1992, **133**: 342
[3] Manninger I, Pal Z, Tesche B, et al. *J. Mol. Catal.* [J], 1991, **66**: 223
[4] Lieske H, Volter J. *J. Catal.* [J], 1984, **90**: 46
[5] Yang Xi-yao(杨锡尧), Liu Jia(刘 佳), Pang Li(庞礼). *Chin. J. Catal.* (催化学报) [J], 1987, **8**(3): 259
[6] Liu Liang-tan(刘良坦), Luo Lai-tao(罗来涛), Li Feng-yi(李凤仪). *J. Jiang-Xi Univ. Watolral Shi* (江西大学学报)(自然科学版) [J], 1984, **1**: 1
[7] Li Feng-yi, Liu Liang-tan, Luo Lai-tao. *Less-Common Metals* [J], 1986, **126**: 89
[8] Li Feng-yi(李凤仪), Lu Wei-qi(卢唯奇). *Analysis apparatus.* (分析仪器) [J], 1987, **4**(74): 9~13
[9] Hoferl J B, Anderson B B. *Experimental Methods in Catalysis Research* [M]. Academic, New York, 1968, 409
[10] Selwood P W. *Magnetochemistry*, Interscience [B]. New York, 1956, 149
[11] Li Feng-yi, Lu Wei-qi, Li Jian-hui. *Catal. Lett* [J], 1990, **41**: 245
[12] Cheng Shi-biao, Li Feng-yi, Luo Lai-tao. *React. Kinet. Catal. Lett.* [J], 1996, **57**(1): 119~125
[13] Zhu Guang-zhong(朱光中). *Dye Chem.* (染料化学) [J], 1989, **17**: 1

Modification of Holmium on Platinum Reforming Catalysts

ZHANG Ning, SONG Li-li, LI Feng-yi
(Chemistry Department of NanchangUniversity, Jiangxi, Nanchang 330047, China)

Abstract: The conversion of methylcyclopentane (MCP) and cyclohexane on a series of platinum-holmium catalysts has been investigated using a pulsed catalytic flow micro-reactor. The magnetic properties of these catalysts are studied using a Faraday magnetic balance. H₂-O₂ titration was utilized to investigate the changes of platinum dispersion and platinum particles. The results show that, when the holmium content is low, holmium can improve the platinum dispersion and decrease the size of platinum particles, which increase the number of active centers of platinum catalysts. It is shown that holmium may improve the aromatization activity and anti-poison stability of platinum reforming catalysts. Moreover, there is a correlation between the activity and the magnetic susceptibility of the platinum-holmium catalyst, which indicates that the activity of Pt-Ho catalyst is related to the electronic factor of metal components.

Key words: Pt-Ho catalyst; Modification; Activity; Magnetism

《分子催化》2005 年影响因子在国内化学类期刊中的排名

No.	期刊名称	影响因子	总被引频次	No.	期刊名称	影响因子	总被引频次
1	催化学报	0.990	1466(4)	19	中国科学 B 辑	0.500	1142(9)
2	燃料化学学报	0.982	863(16)	20	结构化学	0.498	367(26)
3	化学学报	0.893	2086(3)	21	感光科学与光化学	0.470	227(30)
4	物理化学学报	0.848	1380(7)	22	功能高分子学报	0.422	589(18)
5	有机化学	0.836	1065(12)	23	分析试验室	0.416	889(18)
6	高等学校化学学报	0.787	4063(1)	24	化学研究	0.351	152(33)
7	化学进展	0.777	524(19)	25	分析科学学报	0.344	501(20)
8	高分子学报	0.772	1423(5)	26	化学研究与应用	0.325	647(17)
9	无机化学学报	0.703	1150(8)	27	电化学	0.324	274(29)
10	煤炭转化	0.679	386(25)	28	化学试剂	0.314	466(22)
11	分析测试学报	0.672	898(14)	29	高分子通报	0.301	475(21)
12	分析化学	0.662	3085(2)	30	合成化学	0.269	324(27)
13	色谱	0.613	1099(10)	31	Chem Res Chin Univ	0.268	166(31)
14	应用化学	0.575	1408(6)	32	Chin J Polym Sci	0.268	166(31)
15	分子科学学报	0.573	152(33)	33	化学与粘合	0.258	281(28)
16	环境化学	0.546	982(13)	34	Chin Chem Lett	0.192	449(23)
17	化学通报	0.534	1099(10)	35	化学与生物工程	0.174	163(32)
18	分子催化	0.527	443(24)				

数据来源:中国科学技术信息研究所《2006 年版中国科技期刊引证报告(核心版)》。括号中的数字为总被引频次的排名。