

1003-7713/2005/01-001-3

快 报

# 碳纳米纤维负载 Pd-Pt 催化剂的萘加氢耐硫性能\*

唐天地, 陈久岭, 李永丹\*\*

(天津大学化工学院催化科学与工程系, 天津 300072)

关键词: 碳纳米纤维; Pd-Pt 催化剂; 萘加氢; 耐硫性

中图分类号: O643.3 文献标识码: A

## Study on Sulfur Tolerance of Pd-Pt Catalyst Supported on Carbon Nanofibers for Hydrogenation of Naphthalene to Tetralin\*

Tang Tiandi, Chen Jiuling, Li Yongdan\*\*

(Department of Catalysis Science and Technology, School of Chemical Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072)

**Abstract** Catalytically-grown carbon nanofibers of two different conformations, fishbone and parallel types of the arrangement of carbon layers, were employed as the support of Pd-Pt metal catalysts for the hydrogenation of naphthalene to tetralin. The sulfur tolerance of the catalyst system was investigated with the addition of 0.05% thiophene to the reactant of naphthalene in the process. The dispersion of Pd-Pt metal particles on the support was observed with a HREM and a pulsed hydrogen chemisorption method. The hydrogenation reaction of naphthalene was carried out in a CSTR at 250°C and with the hydrogen pressure of 6 MPa. The results showed that the Pd-Pt catalyst supported on the carbon nanofibers was active in the process. The Pd-Pt metal catalyst supported on the parallel carbon nanofibers showed a higher sulfur tolerance than that on the fishbone carbon nanofibers. The reason may be attributed to their different conformations of the carbon layers, which leads to the different interaction of carbon layers with the supported metal particles.

**Keywords** Carbon nanofibers, Pd-Pt catalyst, Naphthalene hydrogenation, Sulfur tolerance

通过催化加氢来降低柴油中芳烃含量是提高油品质量的一个重要过程. 贵金属催化剂, 如 Pd 或 Pt, 具有非常高的反应活性, 但易被原料油中的含硫有机化合物毒化<sup>[1]</sup>. 因此, 提高贵金属催化剂的耐硫性能是一个重要的课题. 已有的研究表明, 贵金属催化剂硫中毒的主要原因是硫在金属中心上产生强化学吸附, 因此, 调节金属中心和硫之间的电子相互作用可以改进催化剂的耐硫性能<sup>[2,3]</sup>.

催化生长的碳纳米纤维(CNF)是一种新型的碳材料, 其石墨层沿轴线方向闭合的特殊结构使它具有独特的物化性质, 如优良的定向电子传输能力, 其负载的贵金属催化剂在一些加氢反应中具有优良的活性和选择性<sup>[4,5]</sup>. CNF 具有的特殊碳层结构和电子特性可能会调节硫和金属催化剂之间的相互作用. 迄今为止, 还没有以 CNF 为载体负载贵金属催化剂用于芳烃加氢耐硫性能的研究. 本工作以两种

\* Project supported by the 973 program (199902240) and the National Natural Science Foundation of China (20006012 and 20425619) are gratefully acknowledged.

\*\* Corresponding author, Email: ydli@tju.edu.cn Received 30 November 2004; in final form 4 February 2005.

不同结构的 CNF 为载体,萘加氢为探针反应,研究了 CNF 负载的 Pd-Pt 催化剂的加氢耐硫性能.两种 CNF 分别为石墨层的取向与轴线呈一定的角度,称为 Fishbone-type 碳纳米纤维,简称 FC (见图 1a);石墨层的取向与轴线基本平行,称为 Parallel-type 碳纳米纤维,称为 PC (见图 1b).结果表明,FC 负载的贵金属催化剂具有更好的萘加氢活性,而 PC 负载的催化剂具有更好的耐硫性能.

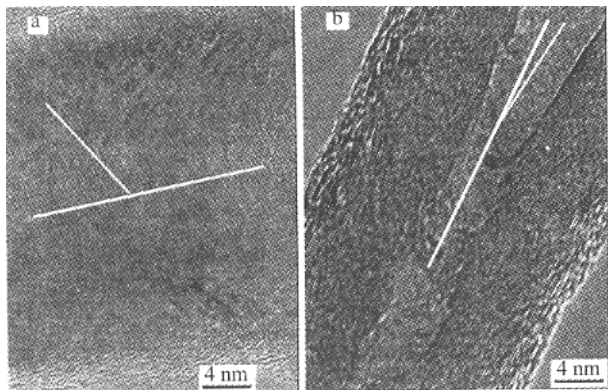


图 1 两种 CNF 的 HREM 图像

Fig. 1 HREM micrographs of the as grown CNFs

a FC; b PC

FC 和 PC 的制备分别是以  $\text{NiCu}/\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂在一个水平的固定床反应器中催化裂解甲烷获得<sup>[6,7]</sup>.在聚四氟衬里的高压釜中,用浓硝酸和浓硫酸的混合液(体积比为 5:4)对 CNF 进行预处理,对于 FC,分别在 90、120 和 150°C 下恒温处理 1 h;对于 PC,分别在 120、150 和 180°C 下恒温处理 1 h.以  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$  和  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$  为金属母体,采用等体积浸渍方法制备负载型 Pd-Pt 催化剂,其中 Pd 和 Pt 的原子比为 4:1.样品编号:如 120°C 处理的 FC 金属负载量(质量分数)为 1.72% 的催化剂记为 1.72% PdPt/FC120.金属颗粒在载体上的分散状况采用脉冲  $\text{H}_2$  化学吸附法在 Thermo Finnigan TPDRO 1100 程序升温仪上测定.活性测试在 Parr 4842 高压釜中进行,一次投放溶有 9 g 萘的 120 mL 十三烷溶剂和 300 mg 催化剂, $\text{H}_2$  的压力为 6 MPa,温度 250°C.耐硫实验中,以噻吩作为含硫化物,含量 0.05%.反应产物用 FID 检测.

图 2 和图 3 分别给出了两类 CNF 负载的 Pd-Pt 催化剂在未添加噻吩的反应物系以及加 0.05% 噻吩反应物系中萘加氢生成四氢萘的反应活性曲线.萘加氢成四氢萘可以视为准一级不可逆反应<sup>[8]</sup>.在

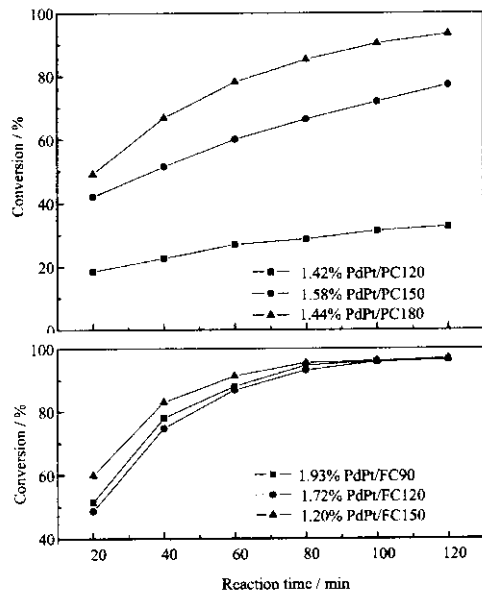


图 2 250°C 时萘的转化率随反应时间的变化曲线

Fig. 2 Conversion of naphthalene to tetralin at 250°C

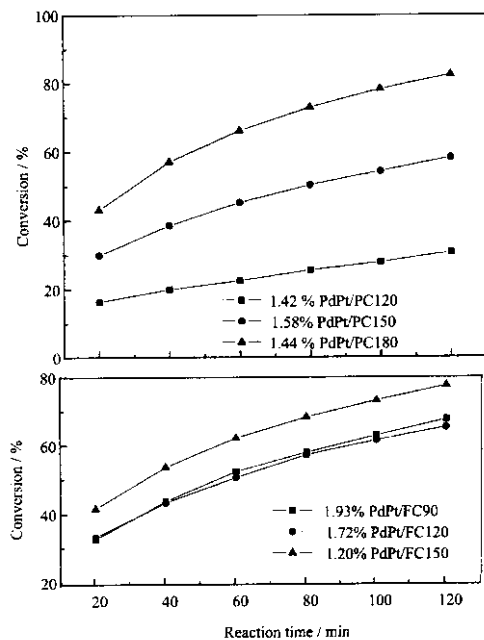


图 3 250°C 时 0.05% 噻吩存在下的萘加氢活性曲线

Fig. 3 Conversion of naphthalene to tetralin with 0.05% thiophen at 250°C

间歇反应釜中转化率与时间的关系符合方程:  $-\ln(1-x) = kt$ , 其中,  $x$  为萘的转化率;  $t$  为反应时间;  $k$  为速率常数.为了比较各个催化剂的活性,将获得的拟一级动力学  $k$  换算成以单位时间和单位金属原子质量为基准的速率常数  $k_c$  和  $k_s$ ,  $k_c$  为原料不含硫物系,  $k_s$  为原料含硫物系,结果列于表 1.结

合图 2 和图 3 的活性曲线以及表 1 的数据,可以发现:① CNF 负载的 Pd-Pt 催化剂对萘加氢反应有很高的催化剂活性;② 加入噻吩后,催化剂的  $k_s$  均比相应的  $k_c$  低,即反应活性下降;③ 催化剂的  $k_c$  和  $k_s$  均随相应的载体在酸中预处理温度的升高而升高,并且处理温度相同时,以 FC 为载体的催化剂的  $k_c$  和  $k_s$  要明显高于以 PC 为载体的催化剂;④ 相比较而言,以 FC 为载体的 Pd-Pt 催化剂在噻吩加入后,活性降低的程度明显比以 PC 为载体的催化剂更大,说明前者的耐硫性不如后者。

表 1 不同催化剂上萘加氢生成四氢萘的准一级反应速率常数及氢化学吸附

Table 1 The pseudo-first-order reaction constant and H/Metal atomic ratios of naphthalene hydrogenation to tetralin on Pd-Pt/CNF

Catalysts	$k_c$	$k_s$	H/M
1.93% PdPt/FC 90	45.9	9.80	0.50
1.72% PdPt/FC120	46.7	10.2	0.52
1.20% PdPt/FC150	72.2	20.5	0.73
1.42% PdPt/PC120	3.87	3.17	0.11
1.58% PdPt/PC150	13.9	8.68	0.19
1.44% PdPt/PC180	34.4	20.5	0.34

表 1 的  $H_2$  化学吸附数据表明,随着载体 CNF 预处理温度的升高,单位金属的吸氢量(H/M)明显增加,在预处理温度相同时,FC 负载催化剂的 H/M 要明显高于 PC 负载的催化剂。H/M 越高,说明金属颗粒在载体上的分散越均匀,金属中心和载体的相互作用越强<sup>[9]</sup>。图 4 为催化剂 1.93% PdPt/FC 90 的 HREM 图像,可以看出,所有的金属颗粒均在 8 nm 以下,说明其有很好的分散程度。用 F-T 红外光谱研究发现,经混酸在相同温度下处理,FC 表面更容易被氧化,其表面生成可以锚定金属离子的基团的量(主要为羧基基团)远高于 PC 表面,这导致 FC 表面金属颗粒和碳层作用更强烈,分散比 PC 表面更加均匀<sup>[10]</sup>。

计算表明,釜中一次投料时噻吩中硫原子数量与催化剂含 Pd-Pt 原子数量之比为 12~19,所以实验中虽然没有检测到产物中有硫化物存在,但是反应体系中所有的硫原子不可能全部吸附在金属表面而使其永久性中毒。事实上,在临氢情况下,当金属催化剂有较好的抗硫性能时,多数的噻吩应被加氢最终生成  $H_2S$  气体而脱去<sup>[11]</sup>,本工作中所用催化剂

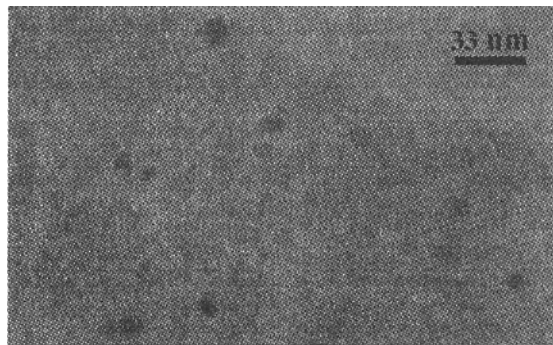


图 4 催化剂 1.93% PdPt/FC 90 的 HREM 图像

Fig. 4 HREM micrograph of the 1.93% PdPt/FC 90 catalyst

具有高的抗硫性能可能归于 CNF 的使用以及其与 Pd-Pt 活性组分的强烈相互作用所致,CNF 中碳层排布的不同导致了这种性能的不同,然而,由于硫在 Pd-Pt 颗粒表面的吸附强度远高于萘和氢,因此,噻吩的吸附加氢会使反应物分子在催化剂表面的吸附与活化受到严重阻碍,从而显著降低了萘加氢为四氢萘的速率,即催化剂的活性会明显降低,因此,金属中心上噻吩加氢产物  $H_2S$  的脱除速率可能会成为加氢反应的控制步骤。

## 参 考 文 献

- [1] Barbier J, Lamy-Pitara E, Marecot P, Boitiaux J P, Co-syns J, Verna F. *Advances in Catalysis*, Academic Press, Inc., 1990, **37**: 279
- [2] Lin S D, Song C S. *Catal. Today*, 1996, **31**: 93
- [3] Simon L J, van Ommen J G, Jentys A, Lercher J A. *J. Catal.*, 2001, **201**: 60
- [4] De Jong K P, Geus J W. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 2000, **42**: 481
- [5] Serp P, Corrias M, Kalck P. *Appl. Catal. A*, 2003, **253**: 337
- [6] Chen J L, Li Y D, Ma Y. M, Qin Y N, Chang L. *Carbon*, 2001, **39**: 1467
- [7] Piao Lingyu (朴玲钰). Thesis for the Doctorate of Tianjin University (天津大学博士论文), 2002
- [8] Corma A, Martinez A, Martinez-Soriay V. *J. Catal.*, 1997, **169**: 480
- [9] Wang Jun, Huang Limin, Chen Haiying, Li Quanzhi. *Catal. Lett.*, 1998, **55**: 157
- [10] Tang Tiandi, Chen Jiuling, Cao Lei, Liu Shaowen, Li Yongdan. The 13th International Congress on Catalysis, Paris, 2004. 1
- [11] Stanislaus A, Cooper B H. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 1994, **36**: 75