

竞争吸附剂对Pt-SDB催化剂活性组分分布的影响

苏亚星, 胡石林, 刘亚明

中国原子能科学研究院, 北京

收稿日期: 2022年2月14日; 录用日期: 2022年3月1日; 发布日期: 2022年4月7日

摘要

为了探究竞争吸附剂对Pt-SDB催化剂活性组分Pt分布及催化活性的影响, 采用柠檬酸、酒石酸、草酸对4 mm粒径柱形聚苯乙烯-二乙烯基苯(SDB)进行浸渍, 然后负载铂制备Pt-SDB疏水催化剂。凭借亚甲基黄作为显色剂分析竞争吸附剂对活性组分分布的影响, 并通过水氢液相催化交换反应对催化剂活性进行测试。实验结果表明: 柠檬酸、酒石酸和草酸预浸渍SDB载体时的吸附机理相同, 都是先占据SDB载体的表层, 之后随着竞争吸附剂浓度的增大, 酸在载体内的钻进深度逐渐增大; 相同的酸浓度和预浸渍时间下, 柠檬酸于SDB载体内的钻进深度最大, 酒石酸钻进深度最小, 草酸居中; 不同浓度竞争吸附剂同样预浸渍30 min的情况下, 对柱形Pt-SDB疏水催化剂而言, 柠檬酸、酒石酸和草酸的较佳预浸渍浓度为0.3 mol/L, 分别对催化剂活性有不同程度的提升作用。

关键词

活性组分, Pt-SDB, 竞争吸附剂

Effects of Competitive Adsorbents on Distribution of Active Components in Pt-SDB Catalysts

Yaxing Su, Shilin Hu, Yaming Liu

China Institute of Atomic Energy, Beijing

Received: Feb. 14th, 2022; accepted: Mar. 1st, 2022; published: Apr. 7th, 2022

Abstract

In order to explore the effect of competing adsorbents on the Pt distribution and catalytic activity

文章引用: 苏亚星, 胡石林, 刘亚明. 竞争吸附剂对 Pt-SDB 催化剂活性组分分布的影响[J]. 核科学与技术, 2022, 10(2): 77-84. DOI: 10.12677/nst.2022.102008

of the active component Pt-SDB catalyst, citric acid, tartaric acid, and oxalic acid were used to impregnate 4 mm particle size cylindrical polystyrene-divinylbenzene (SDB), and then loaded with citric acid, tartaric acid, and oxalic acid. Pt-SDB hydrophobic catalyst prepared from platinum. The influence of competing adsorbents on the distribution of active components was analyzed by using methylene yellow as a color developer, and the catalyst activity was tested by the liquid-phase catalytic exchange reaction of water and hydrogen. The experimental results show that the adsorption mechanism of citric acid, tartaric acid and oxalic acid pre-impregnated with SDB carrier is the same, which occupies the surface layer of SDB support first, and then gradually increases the drilling depth of acid in the carrier with the increase of the concentration of competitive adsorbents; under the same acid concentration and pre-impregnation time, citric acid has the largest drilling depth in the SDB carrier, the drilling depth of tartaric acid is the smallest, and the oxalic acid is centered; under the same pre-impregnation of different concentrations of competitive adsorbents for 30 min, for the cylindrical Pt-SDB hydrophobic catalyst. The preferred pre-maceration concentrations of citric acid, tartaric acid and oxalic acid were 0.3 mol/L, which had different degrees of enhancement effect on catalyst activity.

Keywords

Active Component, Pt-SDB, Competing Adsorbent

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

用于氢同位素分离的疏水催化剂很多是负载型催化剂，并且其活性组分通常选择贵金属 Pt。研究发现载体的使用可以使贵金属的分散度更高，从而提高了贵金属的利用率。

活性组分在载体上的分布形式有均匀型和非均匀型这两种。其中，活性组分的浓度从载体中心到载体表层呈现有规律的变化这一现象叫作活性组分在载体上的非均匀分布。对球形催化剂而言，通常可分为蛋壳型、蛋白型和蛋黄型 3 种典型的形态[1]-[7]。最开始负载型催化剂活性组分的分布形式对其性能的影响并没有引起关注，直到 20 世纪 60 年代，才有学者开始研究催化剂内活性组分的非均匀分布与催化剂性能之间的关系[8]。到了 70 年代，非均匀型催化剂逐渐应用于工业反应器中，相应地，此类型催化剂的表现性能也随之被广泛且深入地进行了研究。研究发现，对于一定的反应类型和实验操作条件，在贵金属负载量相同的情况下，相比于均匀型催化剂，选择合适的活性组分的分布方式，催化剂颗粒的表现活性、选择性及抗中毒性都会有明显提升[9]，这也在实践中得到了证实。

通常使用浸渍法来制备 Pt-SDB 疏水催化剂，在整个疏水催化剂制备过程中，浸渍过程是很重要的一步，因为它很大程度上决定了活性组分铂的分布。通常用来制备 Pt-SDB 疏水催化剂的前驱体是氯铂酸溶液，当只用它浸渍 SDB 载体，铂的负载量较低、浸渍时间较短的情况，一般只能得到蛋壳型分布的催化剂，也就是铂组分集中分布在催化剂的表层[10]。但这种条件下制成的 Pt-SDB 疏水催化剂的催化效率一般比较低，而且当催化剂活性金属呈蛋壳型分布时也有一些缺点，如在高温还原的过程中会使得活性粒子聚集长大，分散度降低，造成活性金属利用率的降低；与此同时也不利于催化剂的二次修饰[11]。此外，活性组分呈蛋壳型分布，活性组分在制备过程中的老化、还原等程序以及活性测试时会有流失，从而造成催化剂催化效率下降和使用寿命缩短[12]；同时在运输和移动催化剂的过程中，强烈的震动和摩擦都有

可能损失一些贵金属组分[13]。为了得到催化效率更高的催化剂,通常会选用较高的金属粒子浓度以加大铂的负载量并延长浸渍时间,使得制得的催化剂形成均匀型分布;虽然此法能够提高催化剂活性,但由于催化剂在参与水氢液相反应时需要一定的时间,因而位于催化剂内部的那部分铂不能被充分利用,存在一部分铂不能被利用的问题。Pt-SDB 疏水催化剂采用贵金属 Pt 作为活性组分,由于其高昂的价格,提高 Pt 的使用率,降低 Pt 使用量是这类催化剂的研究重点之一,而合适的活性组分分布方式则可能有效提高 Pt 使用率。

通常为了改变活性组分在催化剂内的分布问题,需添加一些其他物质作为竞争吸附剂,浸渍时竞争吸附剂首先占据一定的吸附位,而活性组分占据其余的吸附位[14]。因此本文接下来将就研究竞争吸附剂影响柱形 Pt-SDB 疏水催化剂的活性组分铂分布的规律性。

本实验所用载体为自制的柱形 SDB,直径约为 4 mm。所用酸为柠檬酸、酒石酸、草酸四种,按习惯称之为竞争吸附剂。为了查明上述竞争吸附剂对活性组分分布的影响,本文考察了这些酸浸渍 SDB 载体的分布情况,并测试了添加竞争吸附剂所制备的 Pt-SDB 疏水催化剂的活性。

2. 实验部分

2.1. 实验原料与仪器

实验原料如表 1 所示,此外, SDB 载体,自制。

Table 1. Experimental raw materials

表 1. 实验原料

试剂名称	试剂纯度	厂家
无水乙醇	分析纯	北京化工厂
柠檬酸	分析纯	麦克林试剂
酒石酸	分析纯	麦克林试剂
草酸	分析纯	麦克林试剂
氯铂酸	分析纯	贵研铂业有限公司

实验仪器:

1200℃管式还原炉,天津中环实验电炉股份有限公司。

DZX-6210B 型真空干燥箱,上海福玛实验设备有限公司。

超声波清洗器,昆山市超声仪器有限公司。

活性测试装置,自制。

2.2. 竞争吸附剂分布测试

本文以二甲基黄为显色剂,利用它可以清楚到几种酸在 SDB 载体中的分布情况。实验进行如下:

称取 10 ml 柱形 SDB 载体放于烧杯内,加入等体积的不同浓度(0.1 mol/L, 0.2 mol/L, 0.3 mol/L, 0.5 mol/L, 0.7 mol/L)的竞争吸附剂溶液,室温下超声 5 min,静置 30 min 后除去溶液,洗涤,然后在 50℃温度下干燥一定时间。之后随意选择 10 粒载体,通过在砂纸上磨将其分成均匀的两部分,然后把 0.1%二甲基黄乙醇溶液涂在 SDB 载体磨面上,则可以明显地观察到有竞争吸附剂占据的位置呈现红色,没有吸附的部位显示黄色。

2.3. 催化剂制备

所用载体为粒径为 4 mm 的柱形 SDB 载体, 本文采用分步浸渍法制备 Pt-SDB 催化剂。即先用竞争吸附剂浸渍经过预处理的 SDB 载体一段时间, 再用氯铂酸的无水乙醇溶液浸渍, 通过超声波清洗器浸渍, 静置, 干燥后用氢气在管式还原炉中高温还原一定时间, 氮气保护冷却至室温取出来即得到铂负载量为 1% 的 Pt-SDB 催化剂[15]。

2.4. 活性测试

使用气-汽并流交换设备来对 Pt-SDB 疏水催化剂的催化效率进行测试, 参考图 1。氢气线速度为 0.1 m/s, 催化剂使用量为 5 ml, 在发生反应前, 装置通入 60℃ 的恒温水, 对催化柱以及填料柱进行加热, 氢气从水汽饱和器底部通入, 并将温度为 60℃ 的饱和轻重水水蒸汽带入催化柱, 在进行交换反应后得到水样和气样。在对水样密度和气样的氕丰度进行测量时, 分别用密度计和质谱仪来进行操作, 使用 η 来表示催化剂的活性:

$$\eta = \frac{y_i - y_0}{y^* - y_0} \quad (1)$$

$$y^* = \frac{x}{\alpha - (\alpha - 1)x} \quad (2)$$

其中: η 表示催化交换效率, α 表示的是分离系数, x 表示在发生同位素换位反应之前和之后气体冷凝液中氕原子百分含量; y_0 表示催化柱进口的氕原子百分含量、 y_i 表示催化柱出口的氕原子百分含量; y^* 为达平衡时催化柱进出口气体中的氕原子百分数。

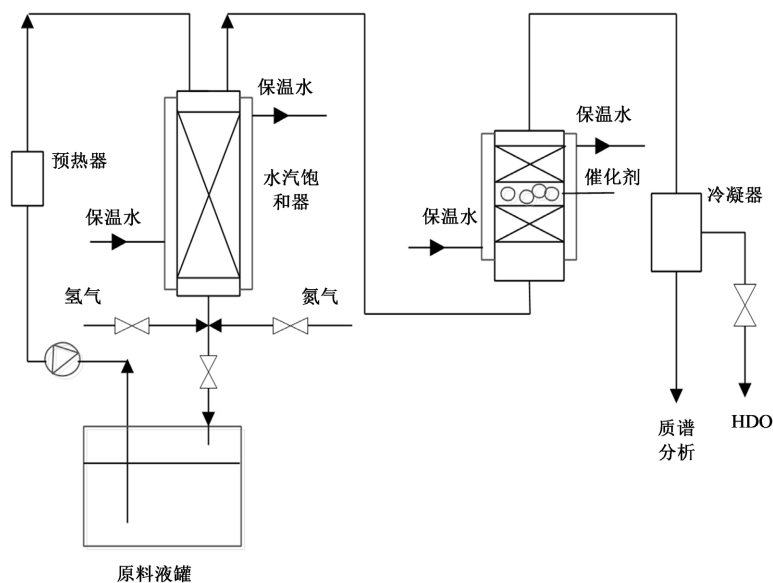


Figure 1. Flow sheet for measuring performance of Pt-SDB catalyst
图 1. 催化剂性能测试流程图

3. 结果与讨论

3.1. 竞争吸附剂对活性组分 Pt 分布的影响

图 2、图 3、图 4 分别为不同浓度柠檬酸、酒石酸和草酸作为竞争吸附剂预浸渍 SDB 载体后酸的分布图。图中, 被酸占据的区域显示红色, 未被酸占据的区域显示黄色。可以看出, 三种酸都从载体表层开始吸附,

随着酸浓度的增大,酸的钻进深度逐渐加大。不过在相同的预浸渍浓度和时间下,柠檬酸的吸附速度要比酒石酸和草酸大,即柠檬酸的钻进深度最大,草酸居中,酒石酸最小。因此再用氯铂酸浸渍时,有竞争吸附剂存在的位置只能吸附很少一部分氯铂酸,那么剩余的大部分浸渍溶液必定会穿过这一部位,而集中吸附在载体的内环带,从而使得活性组分铂呈现蛋白型或蛋黄型的分布。所以,以柠檬酸、酒石酸或草酸为竞争吸附剂,控制预浸渍浓度和时间,使草酸在 SDB 载体上呈壳层分布,再浸渍金属离子溶液,就可以使活性组分呈蛋白型分布。若酸吸附壳层足够宽,就可以使金属组分退缩至球心部分,从而形成蛋黄型分布。

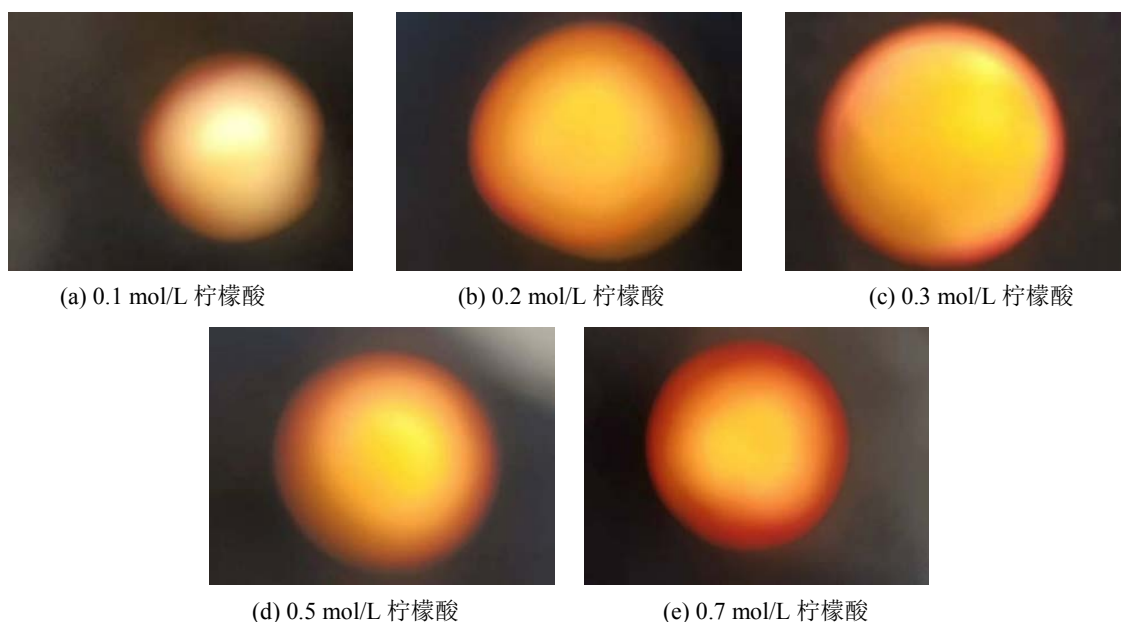


Figure 2. The effect of citric acid on the distribution of active components
图 2. 柠檬酸对活性组分分布的影响

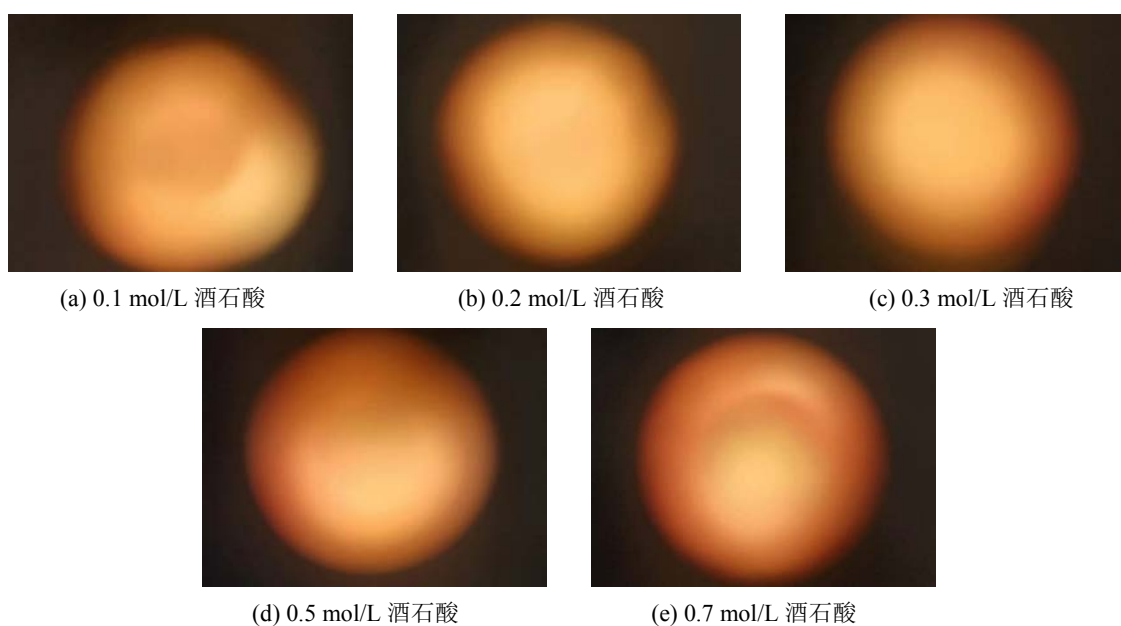


Figure 3. Effect of tartaric acid on distribution of active components
图 3. 酒石酸对活性组分分布的影响

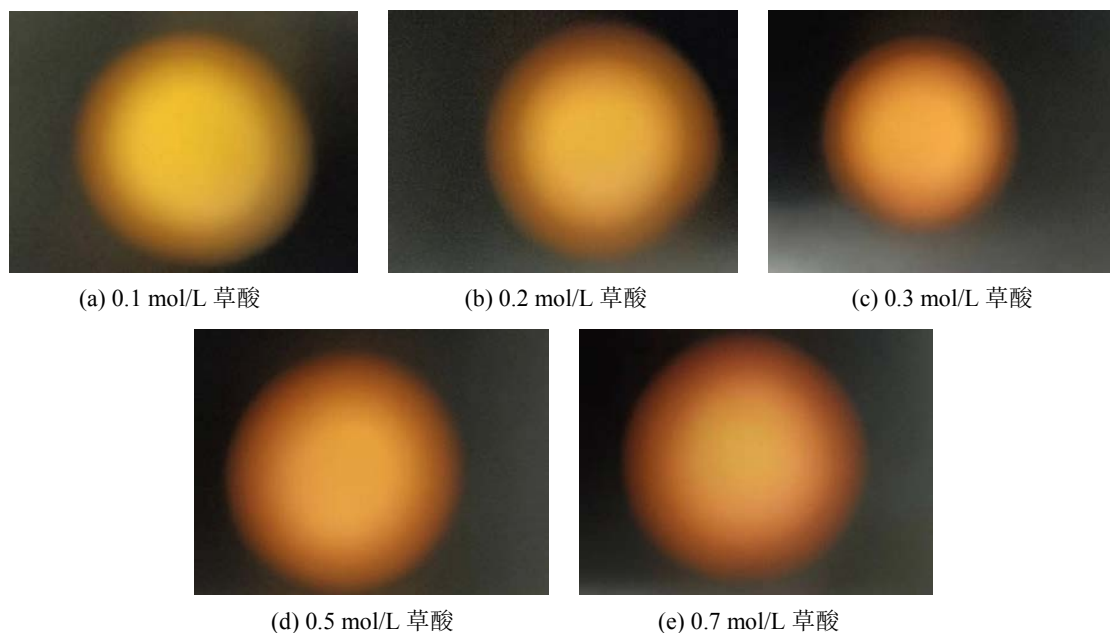
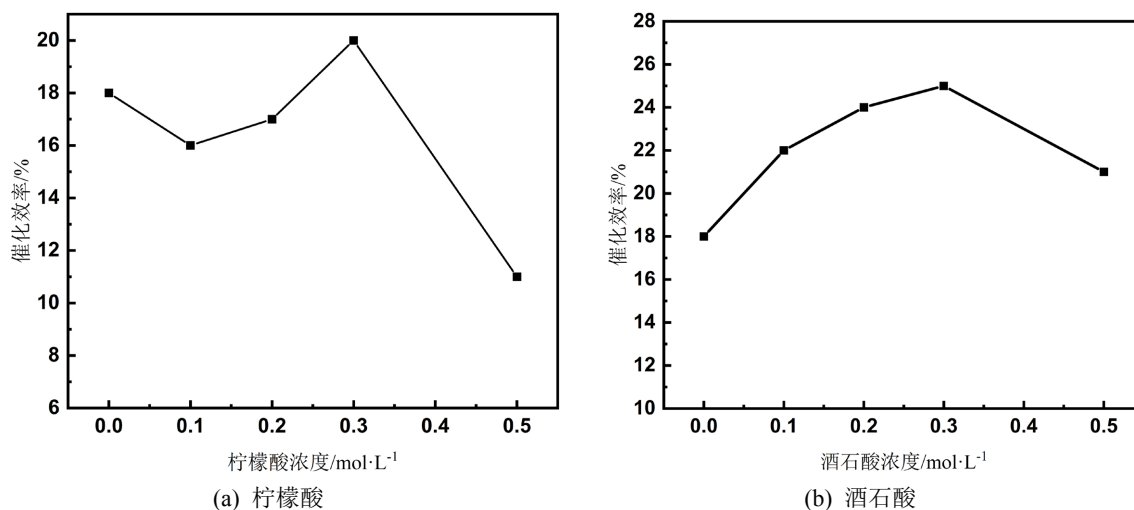


Figure 4. The effect of oxalic acid on the distribution of active components
图 4. 草酸对活性组分分布的影响

除此之外, 竞争吸附剂种类包括一元、二元和多元酸等, 当它们与载体表面吸附位相互作用时所需吸附位个数不同。如采用一元酸(如硝酸等)为竞争吸附剂时, 仅需要一个表面吸附位即可, 而多元酸则需多个吸附位。也就是说, 若竞争吸附剂为多元酸(如酒石酸等), 相比一元酸, 载体表面酸占据之外空出的可供氯铂酸吸附的位点更少, 活性组分容易呈蛋白或蛋黄型分布。因此可推测, 降低柠檬酸在分布区域内的浓度或者换用一元酸等方法, 换言之, 增加可使氯铂酸占据的空部吸附位点, 则可能获得加厚的蛋壳型分布。

3.2. 竞争吸附剂对 Pt-SDB 催化剂活性的影响

本文对添加柠檬酸等竞争吸附剂的柱形 Pt-SDB 疏水催化剂的催化交换效率进行了测试, 发现对柠檬酸、酒石酸和草酸而言, 其较佳的预浸渍浓度为 0.3 mol/L, 分别将催化剂效率从对照组的 18% 提升至 20%、25% 和 24%, 如图 5 所示。根据柠檬酸等竞争吸附剂与铂分布之间的规律, 综合其对 Pt-SDB 疏水催化剂



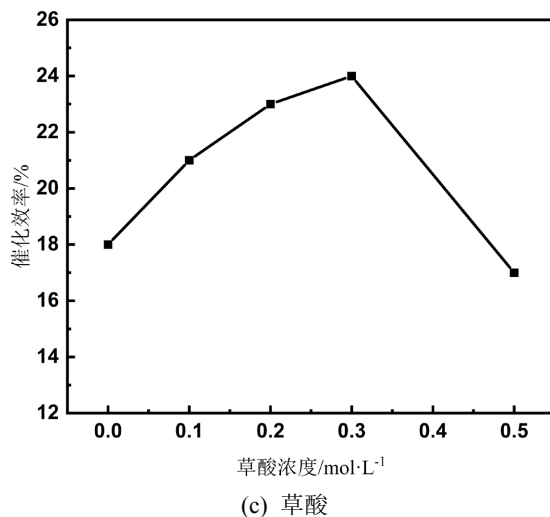


Figure 5. Effects of different concentrations of competitive adsorbents on the activity of Pt-SDB catalysts
图 5. 不同浓度竞争吸附剂对 Pt-SDB 催化剂活性的影响

活性影响的分析, 本文研究结果表明, 对 Pt-SDB 催化剂而言, 铂较佳的分布方式应为蛋白型。当竞争吸附剂浓度太小时, 铂组分呈蛋壳型分布, 如在高温还原的过程中会使得活性粒子聚集长大, 分散度降低, 造成 Pt 利用率的降低; 当竞争吸附剂浓度过大时, 金属组分集中分布于球心部分, 形成蛋黄型分布。而在水氢交换反应中, 气体扩散需要时间, 因此载体内部的铂粒子与反应物的反应通道较长, 比载体外层的铂粒子参与反应更慢, 相同时间内参与反应的活性位点减小, 造成催化活性减小[16]。

4. 结论

以不同浓度(0.1 mol/L, 0.2 mol/L, 0.3 mol/L, 0.5 mol/L, 0.7 mol/L)柠檬酸、马来酸、酒石酸和草酸作为竞争吸附剂, 预浸渍 SDB 载体相同时间, 以二甲基黄乙醇溶液为显色剂, 研究了竞争吸附剂对活性组分铂分布的影响, 并采用分浸法制备了添加不同竞争吸附剂的柱形 Pt-SDB 疏水催化剂, 发现:

1) 柠檬酸、马来酸、酒石酸和草酸预浸渍 SDB 载体时的吸附机理相同, 都是先占据 SDB 载体的表层, 之后随着竞争吸附剂浓度的增大, 酸在载体内的钻进深度逐渐增大。

2) 就不同竞争吸附剂的吸附速度而言, 柠檬酸最快, 草酸居中, 酒石酸最慢; 即相同的酸浓度和预浸渍时间下, 柠檬酸于 SDB 载体内的钻进深度最大, 酒石酸钻进深度最小。

3) 采用柠檬酸、马来酸、酒石酸和草酸作为竞争吸附剂, 并掌握预浸渍浓度和时间, 让竞争吸附剂于 SDB 载体的表层分布, 再浸渍氯铂酸溶液, 便可以使金属组分以蛋白型分布。当竞争吸附剂吸附深度足够深, 就可以使活性组分集中分布在球心部分, 从而得到蛋黄型分布。

4) 不同浓度竞争吸附剂预浸渍的情况下, 对柱形 Pt-SDB 疏水催化剂而言, 柠檬酸、酒石酸和草酸的较佳预浸渍浓度为 0.3 mol/L, 对催化剂活性有不同程度的提升作用。

5) 就竞争吸附剂对铂分布的影响研究, 综合竞争吸附剂对 Pt-SDB 疏水催化剂性能影响的分析, 本文研究结果表明, 对 Pt-SDB 催化剂而言, 铂较佳的分布方式应为蛋白型。

参考文献

- [1] 张嘉郁, 王建国, 庞礼. 浸渍法制备的 Pt-Al₂O₃ 催化剂——考察几种酸影响铂组份分布的规律[J]. 石油化工, 1981, 10(5): 305-309.
- [2] 方林霞, 井强山. 竞争吸附剂对负载型常温精脱硫剂上活性组分的分散作用与表征[J]. 许昌学院学报, 2003,

- 22(2): 31-34.
- [3] 史鸿鑫, 过中儒. 金属离子在 Al_2O_3 上的吸附机制与分布规律[J]. 浙江工学院学报, 1994, 65(4): 1-6.
- [4] 李北芦, 梁娟, 韩宝祥, 等. 催化剂金属组份在载体中分布的控制[J]. 催化学报, 1985, 6(1): 95-99.
- [5] 过中儒, 詹肇骥. H_2PdCl_4 和竞争吸附剂在 Al_2O_3 上吸附的研究[J]. 应用化学, 1987, 4(2): 31-35.
- [6] 张香兰, 黄裕栋, 张家赫, 等. 竞争吸附剂对载溴活性炭活性组分分布及脱汞性能的影响[J]. 矿业科学学报, 2018, 3(5): 492-499.
- [7] 靳彪, 马爱增, 王春明. 不同 Pt 分布的 Pt-Sn/ Al_2O_3 催化剂的制备与 TPT 表征[J]. 齐鲁石油化工, 2010, 38(1): 48-51.
- [8] Mi Chalko, E. (1966) Preparation of Catalyst for the Treatment of Combustible Waste Products. US Patent No. 3259589.
- [9] Dougherty, R.C., Verykios, X.E. (1986) Optimization of Catalytic Activity Distributions in Series and Parallel Reaction Schemes. *AIChE Journal*, **11**, 1858-1863. <https://doi.org/10.1002/aic.690321111>
- [10] 马春景, 卢立义, 李应成. 蛋壳型催化剂结构、制备方法及其催化性能影响因素分析[J]. 化学反应工程与工艺, 2008, 24(1): 82-88.
- [11] 黄星亮, 宋月芹, 沈师孔. Pd/ Al_2O_3 液相选择加氢催化剂抗硫性能研究[J]. 高等化学学报, 2002, 16(5): 575-579
- [12] 徐佩若, 徐争勇, 朱志华. 乙烯直接催化氧化合成醋酸 II-负载型 Pd-杂多酸催化剂制备条件的选择[J]. 华东理工大学学报, 2001, 27(3): 230-233.
- [13] 傅骐. 浅析双氧水生产用钨催化剂的合理使用[J]. 工业催化, 2002, 10(3): 39-41.
- [14] 李薇, 侯永江, 国洁, 等. 提高 Pt 在载体上分散度的研究进展[J]. 河北化工, 2012, 35(5): 53-56.
- [15] 李俊华. 憎水催化剂的研制及氢-水液相催化交换工艺研究[D]: [博士学位论文]. 北京: 中国原子能科学研究院, 2001.
- [16] Hu, S., Hou, J.W., Xiong, L.P., *et al.* (2011) Hydrophobic Pt with Different Carbon Substrates for the Interphase Hydrogen Isotope Separation. *Separation and Purification Technology*, **77**, 214-219. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2010.12.008>