

有机氢化物可逆储氢循环中脱氢催化剂的研究进展

齐随涛 黄俊 陈昊 高子丰 伊春海 杨伯伦*

(西安交通大学化工学院化工系 西安 710049)

摘要 有机氢化物脱氢催化剂的研究是有机氢化物可逆储氢技术得以循环运用的关键。首先对若干不同有机氢化物储氢循环中的脱氢反应机理进行了分析,考察了采用密度泛函理论(DFT)结合研究实例对不同活性组分的脱氢性能进行分析预测的催化剂设计策略,讨论了不同单金属及双金属催化剂的脱氢性能,比较了不同活性金属种类及含量、不同的载体及其改性处理、不同的制备方法对催化剂电子性能、结构及其催化活性的影响。建议采用将 DFT 理论预测和表面科学实验、先进的催化剂合成方法三者有机结合,以完成优良脱氢催化剂的理性设计,从而获得具有良好催化活性的脱氢催化剂。

关键词 有机氢化物; 脱氢; 双金属催化剂; 载体; 制备方法

Development of Dehydrogenation Catalyst for Reversible Hydrogen Storage in Organic Hydrides

Qi, Suitao Huang, Jun Chen, Hao Gao, Zifeng Yi, Chunhai Yang, Bolun*

(Department of Chemical Engineering, School of Chemical Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049)

Abstract The research of dehydrogenation catalyst for organic hydrides is the key to the cycle of reversible hydrogen storage technology in organic hydrides. The mechanisms of dehydrogenation reaction of several different organic hydrides in the cycle process of hydrogen storage are analyzed. In order to predict the dehydrogenation performance of different active components, the design of catalyst by means of combining density functional theory (DFT) with experiment examples is investigated. And then the development of dehydrogenation catalyst for organic hydrides was reviewed from active components of the catalyst, the choices of corresponding support, preparation methods, structure-activity relationship and other aspects. The performance of dehydrogenation using different mono-metal and bimetallic alloy catalysts was discussed; the changes in the catalyst structure and the catalytic properties influenced by different carriers and modification of the carriers were compared; the relationship between preparation methods and internal structure-activity of catalysts was investigated. It is proposed that in order to get the dehydrogenation catalyst with good catalytic activity, the rational design of organic hydrides dehydrogenation catalyst for the reversible hydrogen storage should be the integration of DFT theoretical prediction, surface science experiments and advanced catalyst synthesis methods.

Keywords organic hydrides; dehydrogenation; bimetallic catalysts; support; preparation

1 引言

氢的储运是氢能使用的瓶颈问题之一。在众多的储氢方法中,有机氢化物储氢被认为是安全性好,效率高,可以实现大规模、长距离储存与输送的有效方法。该方法借助不饱和芳烃如苯、甲苯和萘等与其对应的有机氢化物如环己烷、甲基环己烷和十氢化萘之间的加氢-脱氢的可逆反应,在氢的产地通过不饱和芳烃的化学键合加氢实现氢的储存,在氢的使用地通过 C—H 键断裂脱氢实现氢的释放。该方法的储氢密度可达 6~8 wt%,所产氢气中无 CO 或 CO₂。此外,释放氢后的不饱和芳烃产物可以利用现有的储油和运输设备回收以被后续加

氢循环利用。Pradhan 等^[1]通过对能源输送与消耗的比值和 CO₂ 排放等方面的能量平衡计算,验证了有机氢化物储氢过程的优越性和可行性。

在整个有机氢化物储氢循环中,加氢技术较为成熟,如何实现脱氢过程生成芳烃而不是生成最终产物碳,则成为氢可逆循环得以实现的前提。环烷烃类的脱氢过程均为吸热反应,因此从动力学和热力学两方面来看,高温都有利于脱氢反应进行。但过高温度下发生的裂解、积碳等副反应则会导致催化剂的活性降低甚至失活,不利于储氢的可逆循环。此外,尽管近年来有关烃类重整催化剂的研究已取得很大进展,但由于催化重整过程中存在环化、异构化及裂化等不利于脱氢过程的副

* E-mail: blunyang@mail.xjtu.edu.cn

Received August 30, 2012; published December 3, 2012.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21006076), Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education of China (No. 20110201130002) and Fundamental Research Funds for the Central Universities (No. 2010jdhz09).

项目受国家自然科学基金(No. 21006076)、高等学校博士学科点专项科研基金资助课题(No. 20110201130002)和中央高校基本科研业务费专项基金(No. 2010jdhz09)资助。

反应, 故烃类重整催化剂不适合直接用于有机氢化物储氢的脱氢过程. 有机氢化物储氢的脱氢过程既需要有好的脱氢转化率, 更应有极高的生成对应芳烃的选择性. 因此有必要分析脱氢反应机理, 从环烷烃中 C—C 键和 C—H 键的可控断裂角度设计合理有效的催化剂, 在提高催化选择性的同时, 实现低温的脱氢活化. 本文结合这一领域的研究进展, 通过对若干液体有机氢化物脱氢反应机理的分析, 基于将密度泛函理论(DFT)的量子计算结果用于脱氢的催化剂的设计, 以及不同活性金属、不同载体、不同制备方法对催化剂结构及其脱氢催化性能的影响等进行剖析, 以期有机氢化物可逆储氢的大规模实现和相关碳氢化合物脱氢过程 C—C 键和 C—H 键的选择性可控断裂研究提供启迪.

2 有机氢化物脱氢机理

2.1 环己烷的脱氢机理

环己烷在常温常压下为液体, 稳定性好, 具有较高的储氢密度(质量密度为 7.2 wt%, 高于美国能源部(DOE)的储氢密度目标 6.5 wt%^[2]), 是一个优良的储氢载体. 目前已见报道的环己烷脱氢机理主要包括六重态(sextet)机理和双重态(doublet)机理. 两者主要不同之处在于脱氢过程中是否涉及中间产物的生成. 六重态机理认为环己烷分子平面吸附在催化剂表面, 六个氢原子同时被脱除生成苯, 没有中间体形成. 这个机理主要适用于立方和六方晶格、原子间距为 2.48 Å (Ni)到 2.77 Å (Pt)的金属催化剂上的环己烷的脱氢行为(图 1a). 该反应机理认为, 整个反应温度和活化能比较低, 反应进行完全. 双重态机理则认为环己烷分子通过两个断裂的 C—H 键侧面吸附在催化剂表面, 环己烷分子中的氢按照一定的顺序成对逐步被脱除(图 1b). 该机理认为, 脱氢需要一较高的温度范围, 所需活化能比较大, 产物中有不饱和烃. MacPherson^[3]考察了室温下环己烷在 Si(111)-(7×7)表面脱氢生成苯和环己烯的反应过程, 认为脱氢反应两种反应途径均存在, 一是直接脱氢生成苯, 一是脱氢先生成中间产物环己烯, 然后继续脱氢生

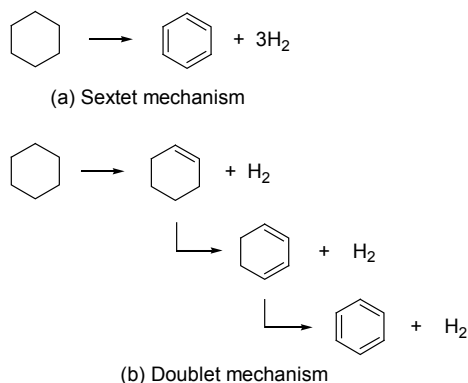


图 1 环己烷脱氢过程的反应机理

Figure 1 Reaction mechanism of cyclohexane dehydrogenation

成苯. 脱氢反应路径也和催化剂的表面几何结构有关. Tétényi 等^[4]考察了 Ni, Co, Ir, Rh, Pd 和 Pt 的表面脱氢反应, 也认为脱氢过程包括有无中间体环己烯的两条反应路径(图 2), 当活性金属原子直径较小时, 以生成环己烯中间体的反应路径为主.

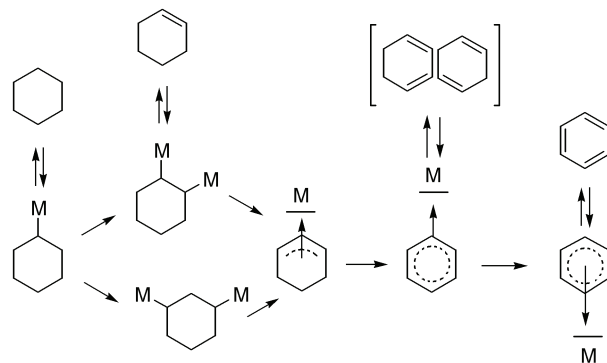
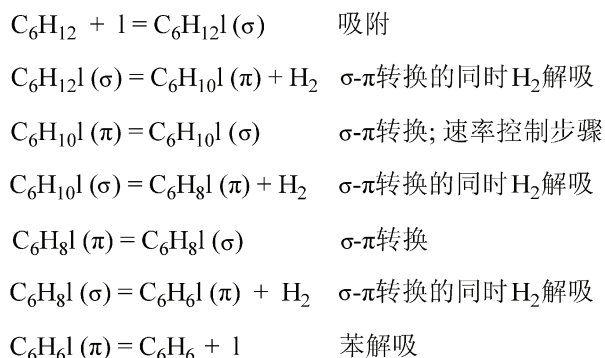


图 2 无中间体和有中间体的两种路径

Figure 2 Two reaction paths of cyclohexane dehydrogenation with intermediate cyclohexene or not

环己烷脱氢反应中, 存在的中间反应物分子的吸附方式对反应过程也有重要影响. Koel 等^[5]利用半经验价键理论计算了 Pt(111)表面环己烷的选择性脱氢. 他认为环己烷脱氢遵循氢原子逐一被脱除的分步连续脱氢机理. 环己烷分子首先以平面结构通过 Pt—H σ 键平行吸附于 Pt 表面, 随后氢原子被逐个脱除, 脱除 H 后的相应 C 与 Pt 表面形成 Pt—C σ 键. 中间过程形成了环己基($c\text{-C}_6\text{H}_{11}$)、环己烯基($c\text{-C}_6\text{H}_{10}$)、环己烯基($c\text{-C}_6\text{H}_9$)、环己二烯基($c\text{-C}_6\text{H}_8$)和环己二烯基($c\text{-C}_6\text{H}_7$), 最后在 Pt 表面形成苯(C_6H_6). 环己烯基($c\text{-C}_6\text{H}_9$)是一个稳定的中间体, 它的进一步脱氢或者产物苯的解吸可能是整个脱氢过程的速控步骤.

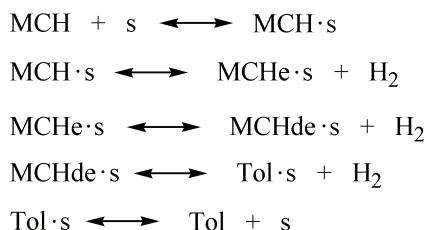
Ruiz-Vizcaya 等^[6]提出了环己烷脱氢的 σ 吸附机理. 环己烷经历环己烯和环己二烯中间体脱氢放出氢气, 其中环己烯 $\pi\text{-}\sigma$ 吸附类型的转换是反应的速率控制步骤. 首先环己烷以 σ 方式吸附在催化活性位上, 然后 σ 吸附的环己烷转化为 π 吸附的环己烯同时 H_2 解吸, π 吸附的环己烯转换为 σ 吸附, 接下来 σ 吸附的环己烯脱氢生成 π 吸附的环己二烯, 环己二烯再经历 $\pi\text{-}\sigma$ 吸附转换, 进一步脱氢形成 π 吸附的苯, 最后苯从催化活性位解吸.



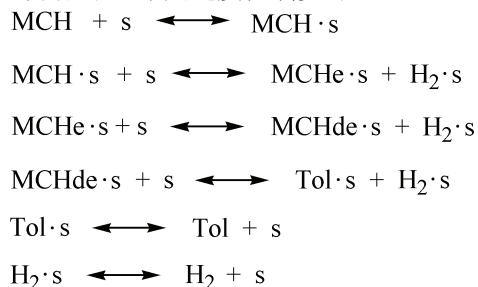
2.2 甲基环己烷的脱氢反应机理

与环己烷相比, 甲基环己烷的脱氢产物甲苯相对更安全, 同时其储氢密度(质量密度和体积密度分别为 6.1 wt%, 47.0 kg H₂/m³)也接近美国能源部(DOE)对储氢密度的要求. 甲基环己烷脱氢反应机理和环己烷有一定的相似性, 分子开始都以平行于金属表面的方式吸附于催化剂表面. Xu 等^[7]用高分辨电子能量损失谱(HREELS)、程序升温脱附(TPD)和 BPTDS(铋辐照热解质谱技术)研究了甲基环己烷在 Pt(111)上的脱氢反应机理. 认为甲基环己烷分子通过三个指向 Pt 表面的直立氢与 Pt 表面形成氢键从而吸附在 Pt 上, 分子的环平面几乎与 Pt 表面平行. 甲基环己烷分子中甲基的 C—H 键能最大, 亚甲基 C—H 键能次之, 次甲基 C—H 键能最弱. 随着温度的升高, 吸附的甲基环己烷分子中次甲基 C—H 首先断裂, 脱掉一个氢, 接着与表面形成氢键的另外两个环氢脱除, 形成一个中间体 *c*-C₆H₈-CH₃, 吸附在 Pt 表面, 随后从剩余的三个 CH₂-基团分别脱除一个相应的氢, 最后形成甲基苯.

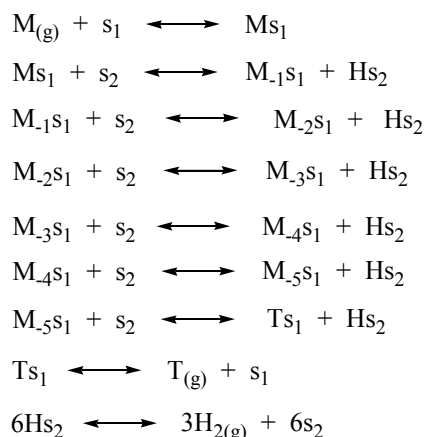
甲基环己烷脱氢机理也与中间物分子的吸附方式和位置有关. van Trimpont 等^[8]提出了甲基环己烷吸附的单活性位表面和双活性位表面脱氢机理. 单活性位表面脱氢机理认为甲基环己烷分子吸附在一个活性位 *s* 上, 脱氢形成甲基环己烯(MCHe)和气态氢分子, 然后进一步脱氢形成吸附的甲基环己二烯(MCHde), 最后脱氢形成甲基苯, 并从表面解离. Pt-Re/Al₂O₃ 表面上甲基环己烷脱氢主要按照单活性位表面反应机理进行, 其中甲基环己烷脱氢生成甲基环己烯是反应的速率控制步骤.



双活性位表面脱氢认为, 吸附态的甲基环己烷会在另一个空活性位上发生表面非均相反应形成一个吸附的贫氢物种甲基环己烯(MCHe)和一个吸附的氢分子, 随后进一步脱氢形成了甲基环己二烯(MCHde), 最后形成甲基苯, 并从表面解离. Pt/Al₂O₃ 催化甲基环己烷脱氢机理主要是双活性位表面反应机理, 反应中甲基环己二烯脱氢形成甲基苯是速度控制步骤.



此外, 还存在涉及中间产物分子和氢在不同活性位吸附的机理. Alhumaidan 等^[9]将 Pt 催化剂上芳烃加氢的 Horiuti-Polanyi 机理反向运用在甲基环己烷的脱氢反应中, 认为氢吸附活性位与甲基环己烷、甲基苯等吸附活性位不同, 被甲基环己烷高度覆盖的催化剂表面上存在非常有限的吸附 H 的活性位. 假设 *s*₁ 为甲基环己烷和甲基苯吸附位, *s*₂ 为只吸附 H 或 H₂ 的非竞争吸附位. 首先甲基环己烷分子(M)吸附在催化剂活性位 *s*₁ 上, 然后脱掉一个氢形成一个甲基环己烷基(M₁), 依次脱氢生成了中间物种甲基环己烯(M₂), 甲基环己烯基(M₃), 甲基环己二烯(M₄), 甲基环己二烯基(M₅), 最后生成甲苯(T), 甲苯和氢从各自吸附位解吸.



2.3 十氢化萘的脱氢反应机理

十氢化萘和萘为安全的大宗化学品. 作为储氢载体, 十氢化萘的质量储氢密度和体积储氢密度分别为 7.3 wt%, 64.7 kg H₂/m³, 其常温下也为液态, 便于储存和运输. 同时由于十氢化萘的沸点较高(194.6 °C/顺式), 储氢过程中液体的蒸发损失可以忽略. Ritchie 等^[10]认为十氢化萘脱氢过程大体上分为两个步骤, 十氢化萘首先脱除三个 H₂ 形成四氢化萘(反应 I), 接着再脱除两个 H₂ 生成萘(反应 II), 其中反应 II 比反应 I 快. 十氢化萘分子中, 次甲基 C—H 键最容易断裂, 顺式十氢化萘 9,10 位的两个氢和催化剂表面形成直立 σ 键吸附, 然后断裂形成 9,10-八氢化萘. 反式十氢化萘由于 9,10 位两个氢不在同一平面, 只脱掉其中的一个氢和共平面的一个亚甲基氢, 最后形成 1,9-八氢化萘, 过程中 9,10-八氢化萘会异构化为 1,9-八氢化萘^[11], 八氢化萘继续脱氢形成四氢化萘. 四氢化萘在催化剂 Ni/Al₂O₃ 表面存在三种不同的吸附方式, 吸附平衡时是以 π 键和 σ 键的方式吸附, 过渡态时为 π/σ 复合吸附方式. 垂直方式的 σ 键吸附会导致 H 从芳香环上断裂^[12]. 四氢化萘脱氢过程经历了二氢化萘中间体, 最终脱氢形成萘. 整个过程如图 3 所示.

综上所述, 在有机氢化物脱氢过程中, 不同反应物的脱氢机理与催化剂的种类及结构, 中间物分子的种类及吸附方式有关. 在储氢循环的脱氢环节中, 分析反应分子中不同 C—H 键断裂的难易程度以及脱氢过程的关

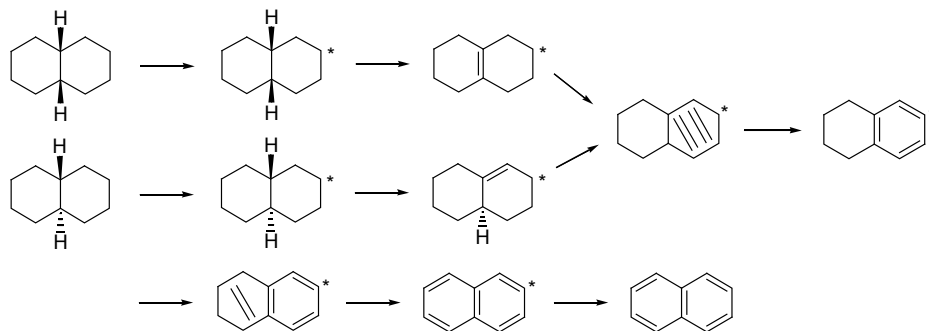


图3 十氢化萘脱氢过程

Figure 3 The reaction path of decalin dehydrogenation

键步骤尤为重要. 与此同时, 探讨如何抑制因 C—C 键断裂引起的氢解、异构化、裂解、全结焦等副反应以保证储氢介质的可循环性和催化剂的稳定性也不容忽视. 因此, 合理选择脱氢过程的催化剂活性组分和微观结构, 实现有机氢化物脱氢过程 C—H 键和 C—C 键的选择性断裂, 就成为整个储氢循环得以顺利实现的关键.

3 DFT 与实验结合设计脱氢催化剂实例分析

脱氢催化剂常用活性组分以金属居多, 其催化性能很大程度取决于金属活性组分的电子结构, 而电子结构会影响脱氢反应物在催化剂表面的吸附结合能, 进而影响脱氢活性. 因此, 采用密度泛函理论(DFT)模拟计算以寻求促进 C—H 键断裂的活性组分, 完成催化剂活性组分的理论筛选, 已成为目前脱氢催化剂设计的重要方法.

Tsuda 等^[13]基于密度泛函理论(DFT)进行了不同表面 H 物种吸附总能量计算, 考察了环己烷与不同过渡金属 M 之间的相互作用能量, 并基于此分析了不同过渡金属 M (M 为 Pt, Pd, Ni 和 Cu)上的环己烷脱氢过程. 他们假定环己烷分子的一个 H 原子吸附在 M 原子上形成 H—M 键, 接着对应的 C—H 键断裂, 同时脱氢后的环己烷分子从 M 原子上脱附. 计算结果表明金属 Pt 活性最高. 这是由于 Pt 原子 5d 轨道的空位吸引了 C—H 键的一个 σ 电子从而形成 H—Pt 键. 当 5d 轨道充满后, 5d 轨道的电子和 C_6H_{11} 的未成对电子之间的排斥作用又使得 C_6H_{11} 从 Pt 原子上分离, Pt 原子的存在使得 C—H 键的解离能大幅度减小. 此外, 第一个 C—H 键的断裂, 导致 C_6H_{11} 的结构从 sp^3 型- CH_2 变为 sp^2 型- CH , 促使环己烷分子中其它 C—H 的解离能也同时下降. 相对而言, 金属 Pd 原子的 4d 轨道处于充满状态, 没有空轨道吸引 C—H 的 σ 电子, 环己烷分子不容易接近 Pd 原子, 吸附能比较小. Cu 原子有一个完全充满的 3d 轨道和一个未成对的 4s 电子, 由于 4s 电子和 C—H 键 σ 电子之间的排斥力, 使得环己烷完全不能接近 Cu 原子, 因此 Cu 表面环己烷的吸附能更小. Ni 原子的 3d 轨道中有八个电子, 可以形成一个稳定的 C_6H_{12} -Ni 结构. 对环己烷有很

大的吸附能, 因此环己烷的 C—H 键断裂时也需要更多的能量. 由此可见, 环己烷脱氢本质上取决于活性金属的电子性质, 其决定了环己烷在活性组分上吸附的强弱, 较强或者较弱的吸附能都不利于环己烷分子 C—H 键断裂.

双金属催化剂由于其独特的催化性能在脱氢研究中备受关注. 研究发现, 第二金属的引入主要从两个方面改变表面化学性质^[14]. 第一, 导致表面单层金属原子之间的平均键长与母体金属不同的应变效应. 第二, 表面单层原子与基体金属原子之间的异金属键作用的配体效应, 这种效应会通过改变轨道重叠修改表面电子结构, 从而改变了表面的化学性质和催化活性. Ma 等^[15]用密度泛函理论(DFT)计算相关物种与催化剂表面的吸附能以及各基元反应的能垒, 进行了 Pt(111)、 $Pt_3Sn/Pt(111)$ 和 $Pt_2Sn/Pt(111)$ 不同表面上 1,3-环己二烯的脱氢行为预测. 研究表明 Sn 的加入减弱了吸附物种和合金之间的相互作用, 随着 Sn 浓度的增加, 1,3-环己二烯和中间物种与合金表面的吸附能减小. 1,3-环己二烯氢原子和金属表面的相互作用大小顺序为: $Pt(111) > Pt_3Sn/Pt(111) > Pt_2Sn/Pt(111)$. Pt(111)催化 1,3-环己二烯脱氢反应活性较高, 但是生成苯的选择性不高, 苯分解产生的焦化积炭容易使 Pt 中毒失活. 与 Pt(111)相比, $Pt_2Sn/Pt(111)$ 表面第一个 C—H 键断裂的活性较低, 但有利于第二个 C—H 键的断裂和抑制苯的进一步脱氢. Sn 的存在促进了生成苯和阻止苯的进一步脱氢, 增加了 1,3-环己二烯脱氢生成苯的选择性. Peck 等^[16]用 TPD, AES 和 LEED 研究了 1,3-环己二烯在 Pt(111)和 Sn/Pt(111)合金表面的吸附和脱氢反应, 证实了上述理论预测. 在 Pt(111)表面, 环己二烯不可逆脱氢形成苯, 进一步加热导致大部分苯脱氢形成含碳残留物, 但 Sn/Pt(111)表面生成气相苯的活化能比 Pt(111)低, 抑制了苯的分解, 增加了生成苯的选择性. 而且与 Pt(111)相比, 苯在 Sn/Pt(111)表面的脱附温度较低, 这是 Sn 的引入和共吸附 H 的位阻效应导致的结果.

双金属表面的应变和配体效应导致表面 d 带宽度改变. 进而影响 d 带中心偏离费米能级的程度, 其与双金属表面与吸附物之间的结合能有密切的联系, 可以通过

d 带中心偏离程度来预测脱氢活性. Mavrikakis 等^[17]运用 DFT 计算研究发现, 应变效应的确通过改变 d 带的平均能量从而改变双金属表面的化学性质. Chen 等^[18,19]通过 DFT 预测并结合实验验证了不同 Pt 基双金属催化剂上的环己烯加氢脱氢性能. DFT 预测认为, 理想的脱氢催化剂表面, 其 d 带中心偏离费米能级程度较小, 与氢和反应中间吸附物种如环己烯有着较大的表面吸附能. 相对于 Pt, 3d-Pt-Pt 双金属表面结构的 d 带中心较靠近费米能级, 对氢和环己烯有着较强的表面吸附能, 因此将有利于 C—H 键的断裂. 结合 Skoplyak 等在 Pt(111)、Pt-Ni-Pt(111)和 Ni-Pt-Pt(111)表面上甲醇、乙醇、乙二醇和甘油的重整脱氢实验结果发现, Ni-Pt-Pt(111)呈现最高转化率^[20], 与理论预测十分吻合. Qi 等^[21]通过密度泛函理论(DFT)计算不同活性金属表面 1,3-环己二烯的吸附能, 对不同 Pt-Ni 双金属以及对应单活性金属表面上 1,3-环己二烯的脱氢性能进行了预测, 其中 Ni-Pt-Pt(111)上 1,3-环己二烯和 H 的吸附能最高, 应该最有利于脱氢的进行. 通过与 γ -Al₂O₃ 负载 Pt-Ni/双金属催化剂上 1,3-环己二烯加氢和脱氢反应活性实验研究相比较, Ni-Pt-Pt 表面结构的确有利于脱氢反应的进行. 上述研究结果虽然不是有机氢化物的脱氢反应, 但足以证实储氢循环中理论预测和实验结合合理性设计双金属脱氢催化剂的可行性.

由此可见, 通过密度泛函理论(DFT)计算不同活性金属表面上有机氢化物(环己烷、甲基环己烷、十氢化萘等)、脱氢反应中间体、氢的表面吸附结合能, 并结合金属 d 带中心偏离费米能级的程度, 建立金属表面吸附结合能-d 能带轨道中心-催化性能之间的内在联系, 便可简单预测金属表面的催化活性, 进而有助于完成高活性高选择性活性金属的筛选.

4 有机氢化物脱氢催化剂实验开发进展

采用 DFT 计算进行理论预测, 为脱氢催化剂合成过程中活性组分的筛选提供了一定的理论依据. 但是, 活性组分的分散及分布状态则与催化剂的制备方法以及催化载体结构有关, 因此围绕脱氢活性组分的选择以及催化剂构效关系的研究也是近年来的研究热点.

4.1 不同活性组分的选择对脱氢性能的影响

贵金属尤其是 Pt, Pd 等作为活性组分被广泛用于有机氢化物的高选择性脱氢反应中. Sung 等^[22]采用浸渍法制备了石墨煤负载贵金属催化剂, 并用于催化联三环己烷(TCH)的脱氢反应. 研究发现, 5%Pt/石墨煤比 5%Pd/石墨煤的催化活性高. 随后进行的催化剂循环使用的研究表明, 与 1%Pd/氧化石墨煤相比, 1%Pt/氧化石墨煤的脱氢能力未见衰减, 更适合循环使用. XPS 表征发现, 循环使用后的 Pt 4f 的 XPS 谱强度无明显变化, 然而 Pd 3d 的 XPS 谱强度明显减弱, 这估计是 Pd 发生聚结的结果. Tien 等^[23]考察了固定床反应器中 Pt/ACF (ACF=

Activated Carbon Fiber)和 Pd/ACF 上环己烷以及四氢化萘的催化脱氢行为, 也发现 Pt 催化活性优于 Pd, Pd/ACFs 上四氢化萘脱氢速率逐渐降低, 进一步说明了 Pt 的稳定性好.

贵金属催化剂虽然有着好的催化活性和选择性, 但其昂贵的价格限制了其应用规模. 因此采用添加第二廉价金属制备双金属催化剂是近年来脱氢催化剂的研究重点. 双金属催化剂的优异性能使得在催化剂的成本降低的同时也有利于活性提高. Biniwale 等^[24]研究了 20 wt% Ni/ACC (ACC=Activated Carbon Cloth)催化剂上的环己烷脱氢, 发现产氢速率很低, 在成本增加不大情况下, 向其中加入少量 Pt 后, 催化剂的活性和选择性明显提高. 这可能是由于 Pt 的氢溢流效应有利于氢分子的形成和解吸. 除氢溢流外, 第二种金属的加入也有利于促进 C—H 键的断裂和芳香烃产物的解吸. Kariya^[25]发现在碳负载 Pt 催化剂中添加第二种金属比如 Mo, W, Re, Rh, Ir 和 Pd 可以提高脱氢效率. 双金属 Pt-Rh/CFF-1500S 催化活性比单金属 Pt/CFF-1500S 也有所增加^[26]. Biniwale 等^[24]采用浸渍法制备活性炭负载的 20wt%Ni-0.5wt%Pt 的双金属催化剂, 在脉冲反应器中进行环己烷脱氢制苯的研究. 在 300 °C, 双金属催化剂的析氢产率比 Pt 单金属催化剂高了 60 倍, 氢气的选择性提高到了 99.7%. 少量 Pt 的加入除了形成协同作用之外, 还形成了氢反向溢流效应, 使得 C—H 键的解离和氢的脱附更加容易, 同时 Pt 还能使 Ni 处在还原态, 维持反应的活性.

如前所述, 第二金属的加入会改变原来金属的电子性质进而改变催化活性. Ali 等^[27]采用浸渍法向含 0.35wt%Pt 的催化剂中分别加入第二组分金属 Ir, Rh, Re 和 U, 在脉冲微型反应器中进行环己烷脱氢实验. 结果表明当反应温度在 225~350 °C 时, 除金属 U 外其它第二金属组分的加入明显改善了催化剂的反应活性. 这可能是金属 U 的电负性低于金属 Pt, 导致了 Pt⁻和 U⁺的形成, 从而降低了催化剂反应活性. Kim 等^[28]研究了室温下硼氢化物还原法制备的炭负载 Pt-Ni, Pt-Ni/C 催化剂电化学氧化环己烷脱氢生成苯的反应. XRD 和 EXAFS 分析表明 PtNi 固溶合金相的形成改变了 Pt-Ni/C 催化剂的几何结构, 和纯 Pt 相比, Pt—Pt 键距变小. Ni 的添加导致 Pt 表面环己烷的吸附能力改变, 最终导致催化活性改变. XANES 分析发现 Ni 原子的电子转移到了邻近 Pt 原子上, Pt-Ni/C 催化剂上 Pt 原子未填满 d 轨道的电子变化影响了环己烷分子中 C—H 键的解离、苯和环己烷的吸附/脱附性能和氢气分子的形成. Kim 等^[29]还研究了 Pt-Rh/C 双金属催化剂对聚合物电解质燃料电池上电氧化环己烷脱氢的影响, 发现 Rh 的加入使得催化剂 Pt-Rh/C 的结构、电子和动力学特性都被改变, 环己烷脱氢速率增加.

双金属催化剂中, 第二种金属的加入量也会影响催化性能. Liu 等^[30]研究了 K 的加入量对 CNT (CNT=

Carbon Nano-Tube)和 AC (AC=Activated Carbon)负载 Co 催化剂催化活性的影响. 发现低浓度的 K 有助于 Co/AC 和 Co/CNT 二者活性的增加. 但是更高浓度的 K 会导致催化活性急剧下降. 这是由于脱氢过程中涉及到催化剂活性位上质子的解离, 高电子密度有助于质子的解离, 低浓度的 K 对催化活性的促进作用与其电子效应有关, 电子从 K 转移到活性位上从而增强了催化剂的活性. 然而, 较高浓度的 K 则可能覆盖活性位进而导致催化剂活性降低. 由于碳纳米管是良好的电子导体, 有助于电子从 K 转移到活性位上, 因此 Co/CNT 具有较好的活性.

4.2 制备方法对脱氢性能的影响

制备方法对催化剂结构性能的影响主要是由于活性组分在载体上的分散性不同、载体表面官能团不同等引起的. 脱氢催化剂金属组分的分散度是影响其催化活性的主要因素之一, 颗粒的分散度越高, 尺寸越小, 其反应活性越大. Rioux 等^[31]研究了硅胶负载铂单分散颗粒尺寸对环己烯脱氢反应的影响, 发现 Pt 颗粒越小, 催化脱氢反应活性越高, 反应表观活化能越低, 可以通过控制金属粒子的大小来控制反应的选择性. 不同的浸渍顺序也会影响双金属催化剂的催化效果. Lonergan 等^[32]研究浸渍顺序对 γ - Al_2O_3 负载的 Pt-Ni 双金属催化剂催化性能的影响. 研究发现, 共浸渍法制备的双金属催化剂的活性比顺序浸渍法制备的催化剂的活性高. 这是由于共浸渍制备的催化剂有较高的 Pt-Ni 配位数, 形成 Pt-Ni 合金的程度高, 从而提高了催化活性.

此外, 制备方法对于双金属物种相互作用的形成有着明显的影响. Plomp 等^[33]通过还原沉积沉淀法和浸渍法分别制备了双金属催化剂 Pt-Sn/CNF 和 Pt-Ga/CNF. 发现还原沉积沉淀法制备的催化剂中 Sn 和 Pt 之间有着较强的相互作用, 其对应的催化剂选择性增强. Del Angel 等^[34]分别用连续浸渍法和控制表面反应法制备 Pt-Sn/ γ - Al_2O_3 - La_2O_3 用于环己烷脱氢, 发现 Sn 的沉积方法对 Pt-Sn/ γ - Al_2O_3 -La 催化性能有一定的影响. 连续浸渍法制备的催化剂中 Pt-SnO- La_2O_3 多相相互作用, Pt 以 Pt^{2+} 形式稳定存在, Pt 金属性能的减少导致了脱氢活性有所降低. 控制表面反应法中, Sn 选择性沉积在 Pt 颗粒表面, 没有形成这种相互作用, Pt 仍以 Pt^0 存在, 催化剂的活性没有变化, Sn 的加入使得氢解反应温度降低, 结焦减少. Guo 等^[35]分别用微波辅助多元醇还原法和传统浸渍法制备了双金属催化剂 Pt-Fe/CNT 和 Pt-Co/CNT. 微波辐射能够在几秒钟内把助催化金属均匀加热到一个高的温度, 结晶时间较短, 成核更加均匀. 浸渍法制备的催化剂, 助催化金属主要分散在 CNT 表面, 阻碍了反应物的吸附, 助催化金属和 Pt 的活性位的分离减少了电子从助催化金属甚至从 CNT 向 Pt 转移, 这样低电子密度的 Pt 纳米粒子导致了差的催化选择性.

卤化处理也能显著改善催化剂的催化活性. Ali 等^[27]对金属 Pt 分别进行氟化处理和氯化处理, 结果表明催化剂活性明显提高. Gjervan 等^[36]通过对 Pt-Re/ Al_2O_3 催化剂氯化处理发现, 加入氯可以调节 Al_2O_3 的酸性, 减少异构化和裂解反应. 氯对 Re 在还原过程中的迁移有明显的抑制作用, 不利于 Pt-Re 合金的形成. 但氯的存在可使 Pt 更均匀地沉积在氧化铝上.

4.3 载体种类对脱氢催化剂的影响

脱氢催化剂常用的载体包括氧化铝、活性炭、碳纳米管、氧化镁和沸石等.

载体和活性金属之间的不同作用会导致不同的催化效果, 这可能与载体上金属的分散度和电子效应有关系. Tétényi 等^[37]研究了 Al_2O_3 和 NaY 负载 PtCo 双金属催化剂对环己烷脱氢的催化活性. 由于 NaY 载体上金属有更高的分散性, Pt-Co/NaY 催化剂上环己烷的转化率高于 Pt-Co/ Al_2O_3 . Riad 等^[38]制备了 Mo/ Al_2O_3 , Mo/Mg-Al-O 和 Mo/Cr-Al-O 催化剂用于催化环己烷脱氢. 在 400 °C, 与 Mo/ Al_2O_3 相比, Mo/Mg-Al-O, Mo/Cr-Al-O 催化剂表现出良好的催化活性(96.0%和 91.0%)和选择性(96.0%和 95.0%). Mo/Mg-Al-O 的高活性可能是由于载体的比表面积比较高, 催化剂微晶较小, 促进了有助于脱氢反应发生的 MoO_3 和 MgMoO_4 物种的高分散程度, 从而促使了苯以直立方式吸附, 降低了催化剂表面被占据的面积, 使更多的反应可以发生. 同时镁离子较低的电负性增强了表面生成的苯分子的脱附. Mo/Cr-Al-O 的高活性则是由于载体 Cr-Al-O 上存在好的脱氢活性物种 Mo^{6+} 和 Cr^{3+} .

碳是环烷烃脱氢催化剂中常选用的载体. 炭载体表面的含氧官能团对金属的分散度和催化反应性能起到至关重要的作用. Torres 等^[39]比较了用不同氧化剂 O_3 , H_2O_2 和 HNO_3 处理后的炭载体上 Pt 的分散情况, 其中 O_3 和 H_2O_2 氧化处理的炭载体表面引入了弱酸官能团, 更有利于 Pt 的高度分散. 碳纳米管由于其具有耐酸碱, 易控制的孔隙结构和表面化学性质, 易回收贵金属, 表面金属颗粒的高分散性等特点, 在加氢脱氢反应中表现出优秀的催化性能. Wang 等^[40]研究了多壁碳纳米管(MWNT)表面功能化对 Pt 颗粒大小及其催化活性的影响. 发现 Pt 的电子结构取决于 MWNT 表面功能基团, 硝酸处理过的多壁碳纳米管载体上 Pt 的分散度提高.

有机氢化物脱氢大多为结构敏感型反应, 载体的结构会影响催化剂的催化性能. 若能缩短产物苯在载体孔道中的停留时间, 使其快速脱附离开催化剂活性位, 便可有效避免积碳、结焦的形成, 有助于提高催化剂的稳定性. Du 等^[41]研究了孔状碳纳米颗粒、碳纳米管和传统碳材料(活性炭、炭黑)为载体制备的负载铂催化剂. 发现比表面积较小的孔状碳纳米颗粒负载铂催化剂的活性, 比具有较大比表面积的活性炭负载铂催化剂的活性

高. 孔状纳米碳载体的短孔道有助于产物苯的脱附, 从而改善了催化剂的催化性能.

将两种载体结合进行复合载体的开发研究, 也是脱氢催化剂载体改性的方法之一. 苏君雅等^[42]制备了新型 Al_2O_3 覆炭载体 (Carbon Covered Alumina, 简称 CCA), 研究发现 Ni/CCA 的脱氢活性和稳定性均优于 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$. CCA 把载体 Al_2O_3 的高金属相活性和高机械强度等优点和活性炭的高比表面积、抗积炭和强抗氮化物毒化能力结合起来. 炭以非结晶形式均匀分布于 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面, 使 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上的中强酸中心数目显著减少, 提高了活性组分的分散度, 改善了催化剂的抗结焦性能. Zhu 等^[43]采用 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 复合载体进行的环己烷脱氢研究发现其有助于催化剂的性能提高. TiO_2 的加入也可减少铝氧四面体结构单元在载体表面的分布, 从而调节 Al_2O_3 的酸性; 与此同时, Al_2O_3 高的机械强度也增强 TiO_2 的热稳定性, 改善微孔结构, 将此复合载体负载 Ni 用于环己烷脱氢实验得到了良好的催化效果. Escobar 等^[44]进行的 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 催化剂上催化环己烷脱氢研究也得到类似结论, 加入低浓度的 ($\approx 6 \text{ wt}\%$) TiO_2 促进了 Ni 的分散, 催化剂性能有所改善.

5 总结与展望

有机液体氢化物脱氢是一个强吸热过程, 为了能在温和条件下得到高的转化率以及产氢率, 这就需要从化学反应的本质进行催化剂的设计开发. 通过分析不同有机氢化物储氢循环中的脱氢反应机理, 发现有机氢化物脱氢的难易程度以及储氢能否可逆循环与催化剂的种类及结构, 中间物分子的种类及吸附方式有关, 上述因素会影响该过程中 C—H 键断裂的难易以及 C—H 键与 C—C 键间的可控断裂; 通过密度泛函理论 (DFT) 结合实验进行相关脱氢催化剂设计的例证证实了其用于有机氢化物催化剂设计开发的可行性. 在此基础上, 进一步从活性组分、制备方法以及载体三个方面对目前有机氢化物脱氢催化剂的合成研究进行了述评.

目前现有脱氢催化剂的不足主要表现在一是低温活性低, 二是高温稳定性差. 因此, 开发脱氢催化剂的关键在于强化脱氢活性中心的同时, 弱化催化剂的表面酸性中心, 设计有利于脱氢产物脱附的催化剂结构. 因此今后的研究应着重从以下方面进行: (1) 理性设计催化剂. 即采用“分析-制备-验证”的催化剂研制模式, 针对有机氢化物脱氢过程机理和活性金属的性质, 利用量子化学理论预测不同活性金属表面的催化活性, 进而结合表面实验加以验证. (2) 深入研究和提高催化剂制备过程的可控合成. 针对理论分析的结果, 通过化学手段实现脱氢催化剂结构的有序合成, 比如活性金属的分布, 载体的孔道结构等.

作者简介



齐随涛, 1975 年生, 博士, 西安交通大学化工学院副教授, 博士生导师. 1998 年在武汉工程大学获得学士学位, 2001 年在天津大学获得硕士学位, 2005 年在西安交通大学获得博士学位, 随后留校工作至今. 2009 年至 2010 年在美国特拉华大学 (University of Delaware) 陈经广教授课题组做访问学者. 主要研究领域为一碳资源及新型能源转化过程多相催化剂设计.

References

- [1] Pradhan, A. U.; Shukla, A.; Pande, J. V.; Karmarkar, S.; Biniwale, R. B. *Int. J. Hydrogen Energy* **2011**, *36*, 680.
- [2] Schulz, R.; Huot, J.; Liang, G.; Boily, S.; Lalande, G.; Denis, M. C.; Dodelet, J. P. *Mater. Sci. Eng. A* **1999**, *267*, 240.
- [3] MacPherson, C.; Leung, K. *Surf. Sci.* **1996**, *356*, L399.
- [4] Tétényi, P.; Paál, Z.; Dobrovolszky, M. Z. *Phys. Chem. Neue Folge* **1976**, *102*, 267.
- [5] Koel, B. E.; Blank, D. A.; Carter, E. A. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1998**, *131*, 39.
- [6] Ruiz-Vizcaya, M. E.; Novaro, O.; Ferreira, J. M.; Gomez, R. J. *Catal.* **1978**, *51*, 108.
- [7] Xu, C.; Koel, B. E.; Newton, M. A.; Frei, N. A.; Campbell, C. T. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 16670.
- [8] Van Trimpont, P. A.; Marin, G. B.; Froment, G. F. *Ind. Eng. Chem. Fundamen.* **1986**, *25*, 544.
- [9] Alhumaidan, F.; Cresswell, D.; Garforth, A. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2011**, *50*, 2509.
- [10] Ritchie, A. W.; Nixon, A. C. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1971**, *10*, 145.
- [11] Yu, J.; Eser, S. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1998**, *37*, 4601.
- [12] Rautanen, P. A.; Lylykangas, M. S.; Aittamaa, J. R.; Krause, A. O. I. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002**, *41*, 5966.
- [13] Tsuda, M.; Diño, W. A.; Nakanishi, H.; Kasai, H. *J. Phys. Soc. Jpn.* **2004**, *73*, 1281.
- [14] Kitchin, J. R.; Nørskov, J. K.; Barteau, M. A.; Chen, J. G. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *93*, 156801.
- [15] Ma, H. Y.; Wang, G. C. *J. Catal.* **2011**, *281*, 63.
- [16] Peck, J. W.; Koel, B. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2708.
- [17] Mavrikakis, M.; Hammer, B.; Nørskov, J. K. *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *81*, 2819.
- [18] Chen, J. G.; Qi, S. T.; Humbert, M. P.; Menning, C. A.; Zhu, Y. X. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2010**, *26*, 869. (陈经广, 齐随涛, Humbert, M. P., Menning, C. A., 朱月香, 物理化学学报, **2010**, *26*, 869.)
- [19] Chen, J. G.; Menning, C. A.; Zellner, M. B. *Surf. Sci. Rep.* **2008**, *63*, 201.
- [20] Skoplyak, O.; Barteau, M. A.; Chen, J. G. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 1686.
- [21] Qi, S. T.; Yu, W. T.; Lonergan, W. W.; Yang, B. L.; Chen, J. G. *Chin. J. Catal.* **2010**, *31*, 955. (齐随涛, 俞伟婷, Lonergan, W. W., 杨伯伦, 陈经广, 催化学报, **2010**, *31*, 955.)
- [22] Sung, J. S.; Choo, K. Y.; Kim, T. H.; Tarasov, A. L.; Tkachenko, O. P.; Kustov, L.; Kustov, L. M. *Int. J. Hydrogen Energy* **2008**, *33*, 2721.
- [23] Tien, P. D.; Satoh, T.; Miura, M.; Nomura, M. *Fuel Process. Technol.* **2008**, *89*, 415.
- [24] Biniwale, R. B.; Kariya, N.; Ichikawa, M. *Catal. Lett.* **2005**, *105*, 83.
- [25] Kariya, N.; Fukuoka, A.; Ichikawa, M. *Appl. Catal., A* **2002**, *233*, 91.
- [26] Kariya, N.; Fukuoka, A.; Utagawa, T.; Sakuramoto, M.; Goto, Y.; Ichikawa, M. *Appl. Catal., A* **2003**, *247*, 247.
- [27] Ali, L. I.; Ali, A. G. A.; Aboul-Fotouh, S.; Aboul-Gheit, A. K. *Appl.*

- Catal.*, **A** **1999**, 177, 99.
- [28] Kim, H. J.; Choi, S. M.; Nam, S. H.; Seo, M. H.; Kim, W. B. *Catal. Today* **2009**, 146, 9.
- [29] Kim, H. J.; Choi, S. M.; Nam, S. H.; Seo, M. H.; Kim, W. B. *Appl. Catal.*, **A** **2009**, 352, 145.
- [30] Liu, Z. J.; Xu, Z.; Yuan, Z. Y.; Lu, D.; Chen, W.; Zhou, W. *Catal. Lett.* **2001**, 72, 203.
- [31] Rioux, R. M.; Hsu, B. B.; Grass, M. E.; Song, H.; Somorjai, G. A. *Catal. Lett.* **2008**, 126, 10.
- [32] Lonergan, W. W.; Vlachos, D. G.; Chen, J. G. *J. Catal.* **2010**, 271, 239.
- [33] Plomp, A. J.; van Asten, D. M. P.; van der Eerden, A. M. J.; Mäki-Arvela, P.; Murzin, D. Y.; de Jong, K. P.; Bitter, J. H. *J. Catal.* **2009**, 263, 146.
- [34] Del Angel, G.; Bonilla, A.; Peña, Y.; Navarrete, J.; Fierro, J. L. G.; Acosta, D. R. *J. Catal.* **2003**, 219, 63.
- [35] Guo, Z.; Chen, Y.; Li, L.; Wang, X.; Haller, G. L.; Yang, Y. *J. Catal.* **2010**, 276, 314.
- [36] Gjervan, T.; Prestvik, R.; Tøtdal, B.; Lyman, C. E.; Holmen, A. *Catal. Today* **2001**, 65, 163.
- [37] Tétényi, P.; Galsán, V. *Appl. Catal.*, **A** **2002**, 229, 181.
- [38] Riad, M.; Mikhail, S. *Catal. Commun.* **2008**, 9, 1398.
- [39] Torres, G. C.; Jablonski, E. L.; Baronetti, G. T.; Castro, A. A.; De Miguel, S. R.; Scelza, O. A.; Blanco, M. D. *Appl. Catal.*, **A** **1997**, 161, 213.
- [40] Wang, X.; Li, N.; Webb, J. A.; Pfefferle, L. D.; Haller, G. L. *Appl. Catal.*, **B** **2010**, 101, 21.
- [41] Du, J.; Song, C.; Song, J.; Zhao, J.; Zhu, Z. *J. Fuel Chem. Technol.* **2009**, 37, 468.
- [42] Su, J.-Y.; Yan, W.; Yang, J.-T.; Sun, Z.-C. *J. China Univ. Petro. 1995*, 19, 103. (苏君雅, 阎炜, 杨继涛, 孙在春, 石油大学学报自然科学版, **1995**, 19, 103.)
- [43] Zhu, G.; Yang, B.; Wang, S. *Int. J. Hydrogen Energy* **2011**, 36, 13603.
- [44] Escobar, J.; De Los Reyes, J. A.; Viveros, T.; Barrera, M. C. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, 45, 5693.

(Cheng, B.; Fan, Y.)